

DISTRIBUIÇÃO E COMPORTAMENTO DO ARSÉNIO EM AMBIENTES NATURAIS

Aurora Futuro Silva*, António Fiúza

Universidade de Porto, Faculdade de Engenharia, Departamento Eng^a de Minas, Portugal

*Email: afuturo@fe.up.pt

RESUMO

O arsénio é um elemento vestigial da crosta terrestre, sendo o 20º elemento mais abundante com uma concentração de 1,5 a 2 mg/kg (Reimann and Caritat, 1998). Encontra-se na natureza tanto na forma elementar como na forma de composto, sendo esta última a mais abundante. Do ponto de vista químico, é um metalóide, isto é, um elemento de propriedades intermédias entre as dos metais e as dos não-metais. Pode apresentar-se com vários números de oxidação: -3, 0, +3 e +5, sendo os mais importantes o As(III), presente em ambientes redutores e o As(V) em ambientes oxidantes.

Dado o seu carácter nitidamente calcófilo, os minerais característicos deste elemento são a arsenopirite (FeAsS) e o realgar (AsS). Mas pode ainda aparecer em menor extensão na forma de óxidos (p.e. arsenolite As₂O₃), arsenetos (p.e. a nickelite NiAs), entre outros. Está também presente na rede cristalina de vários minerais, substituindo outros elementos (p.e substituição do Al³⁺ nos aluminossilicatos e do Fe³⁺ nos óxidos). Os possíveis minerais hospedeiros são os feldspatos, a magnetite, a pirite, a galena, a blenda e a apatite).

As associações naturais do arsénio são para com o ouro (Au-As) e a prata nos filões hidrotermais, o cobre, o níquel, o cobalto, o ferro e a prata em jazigos de sulfuretos maciços de cobre, o urânio em depósitos de urânio (As-U); o cobre, o vanádio, o urânio e a prata em depósitos sedimentares e ainda em rochas ricas em fosfatos, onde pode mesmo atingir valores da ordem de 1000 mg/kg.

O arsénio é um componente normal do *bedrock*, tendo sido originariamente introduzido nas rochas ígneas, tanto nos minerais hospedeiros, mas principalmente associado a diversos tipos de mineralizações. O valor médio neste tipo de rochas é de 1,5 mg/kg. A concentração de As nas rochas sedimentares é tipicamente na ordem dos 5-10 mg/kg. Destas, as rochas quartzosas (p.e. arenitos), são as que apresentam valores menores, cerca de 4 mg/kg, enquanto as argilosas (p.e. argilitos), podem apresentar concentrações muitíssimo mais elevadas, até aos 900 mg/kg. Nas rochas metamórficas as concentrações tendem a reflectir as das rochas que lhes deram origem, podendo a concentração variar entre 4 e 18 mg/kg (p.e. nos xistos).

Numerosos processos geológicos alteram o *bedrock* e libertando, e voltando a depositar os seus componentes, incluindo o arsénio. Esses processos, normalmente de baixa temperatura, contribuem, para a dispersão do arsénio para locais onde é mais susceptível à dissolução e transporte, tais como nas fracturas do *bedrock* e nos solos de cobertura. A mobilidade do As ocorre em ambientes oxidantes, sendo muito baixa em ambientes redutores. Este elemento é removido com facilidade da água, dispersando-se nos sedimentos. Por isso, está presente em todos os solos e sedimentos não consolidados. A concentração média natural do arsénio em solos não contaminados varia entre 0,1 a 170 mg/kg. As concentrações mais baixas encontram-se nos solos resultantes da meteorização do granito, enquanto as concentrações mais elevadas se encontram em solos aluvionares ricos em matéria orgânica. Valores mais elevados nos solos superficiais e em sedimentos argilosos, comparados com as rochas originais, pode reflectir fontes externas do elemento, como por exemplo do uso de pesticidas na agricultura.

As águas naturais contêm arsénio na forma de arseniato As(V) e, se a água for anaeróbia, na forma de arsenito As(III). As espécies metiladas (monometilarsénico – MMA e dimetilarsénico – DMA), que são formas orgânicas de arsénio apenas estão presentes na água se existirem circunstâncias especiais, tais como a poluição por herbicidas com arsénio e se existir uma elevada actividade biológica. O As(V) aparece como H_3AsO_4 e os correspondentes produtos de dissociação, enquanto o As(III) aparece como H_3AsO_3 e correspondentes produtos derivados, que dependem do pH ($H_4AsO_3^+$, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ e AsO_3^{3-}). O estado de oxidação do arsénio e portanto a sua mobilidade são controladas pelas condições redox (potencial redox, Eh) e pelo pH. Para pH's próximos na neutralidade, que são os valores mais vulgares para as águas subterrâneas, estão presentes os oxianíons, $H_2AsO_4^-$ ou $HAsO_4^{2-}$, enquanto o arsenito permanece na forma não alterada de H_3AsO_3 até ao pH ser elevado para 9. As concentrações de arsénio em águas superficiais limpas e na água subterrânea estão tipicamente no intervalo de 1 – 10 $\mu\text{g/L}$. As concentrações elevadas de arsénio ($> 1000 \mu\text{g/L}$) de origem natural na água subterrânea têm sido encontradas em muitas áreas tais como Taiwan, Índia, Bengladesh, em vários países da América Latina, e da Europa. Em Portugal valores elevados têm também sido encontrados, especialmente na zona norte e centro.

O As(III) é mais móvel e mais tóxico que o As(V). Os compostos de arsénio podem originar efeitos agudos e crónicos em indivíduos, populações e comunidades em concentrações que podem variar desde algumas microgramas até aos miligramas por litro, dependendo da espécie, do tempo de exposição e da espécie considerada., Estes efeitos incluem a morte, a inibição do crescimento, a fotossíntese e a reprodução e efeitos comportamentais. Se os níveis de arsénio forem muito elevados só as espécies resistentes estarão presentes (WHO, 2001).

A consciencialização das problemáticas ambientais geradas pelo As, tem estado na base de muitos estudos e investigação um pouco por todo o mundo. Mas, muitos desses estudos têm sido feitos isoladamente, por isso nos últimos anos têm surgido várias redes com o objectivo de agrupar os inúmeros dados que têm vindo a ser recolhidos. Um exemplo é a da rede é a criada entre Portugal, Espanha e países da América Latina (IberoArsen).

Nesse contexto foi elaborada uma base de dados georreferenciada com a concentração de arsénio na água no norte e centro de Portugal. Partindo dos ficheiros iniciais de dados, contendo a análise química das águas, e sua localização, em formato de folha de cálculo Excel, a utilização de técnicas de geoprocessamento permitiu a apresentação dessa informação geograficamente referenciada. Assim foi criada uma base de dados espaciais e não-espaciais editada em dois programas de informação geográfica diferentes: ArcGIS e Google Earth. Com a representação espacial no ArcGIS é assim possível a construção de mapas de distribuição geográfica e hidrogeológica de As nas águas portuguesas, com a consequente identificação de aquíferos contaminados em As. Com a representação espacial no Google Earth é possível a sua difusão à comunidade em geral (Machado, 2010).

REFERÊNCIAS

- Machado, V.C.P., Representação Espacial de Dados de Contaminação por Arsénio, Faculdade Engenharia da Universidade do Porto, Porto 2010.
- Plant, J.A, Kinniburgh, D.G., Smedley, P.L., Fordyce, F.M, and Klinck, B.A., Arsenic and Selenium, pg. 17-66. In Environmental Geochemistry (ed. B.S. Lollar) Vol 9, Elsevier 2005
- Reimann C. and Caritat P., Chemical Elements in the Environment, Springer 1998.
- WHO, Environmental Health criteria 224: Arsenic and arsenic compounds, 2nd Edition World Health Organization, Geneve, 2001.