

EDUARDO JORGE PILAU

**DESENVOLVIMENTO DE NOVAS METODOLOGIAS PARA A
ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO EM ÁGUAS E MATRIZES
SALINAS EMPREGANDO VOLTAMETRIA ADSORTIVA DE
REDISSOLUÇÃO CATÓDICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

UFSM
SANTA MARIA, RS - BRASIL
2005

T 543.39
P637 d

**DESENVOLVIMENTO DE NOVAS METODOLOGIAS PARA A
ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO EM ÁGUAS E MATRIZES SALINAS
EMPREGANDO VOLTAMETRIA ADSORTIVA DE REDISSOLUÇÃO
CATÓDICA**

por

* **Eduardo Jorge Pilau** /

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de
Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em
Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM,
RS), como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química.

Orientador: Leandro Machado de Carvalho

Santa Maria, RS, Brasil

2005

063086

UFSM
Biblioteca Central

00006425

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química**

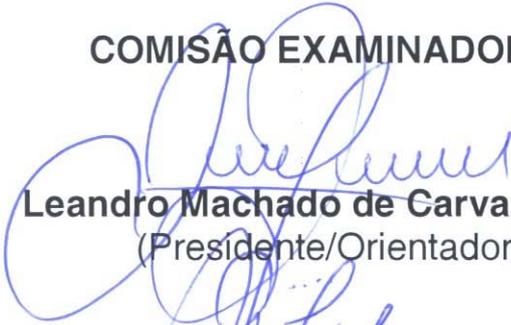
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**DESENVOLVIMENTO DE NOVAS METODOLOGIAS PARA A
ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO EM ÁGUAS E MATRIZES SALINAS
EMPREGANDO VOLTAMETRIA ADSORTIVA DE REDISSOLUÇÃO
CATÓDICA**

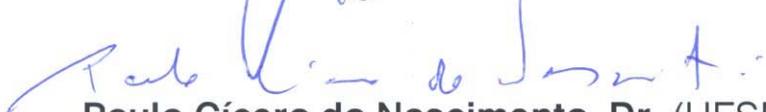
elaborada por
Eduardo Jorge Pilau

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:


Leandro Machado de Carvalho, Dr.
(Presidente/Orientador)


Pécio Augusto Martini Farias, Dr. (PUC, RJ)


Paulo Cícero do Nascimento, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 20 de janeiro de 2005.

DEDICO

A minha família

*Ao meu pai **Laercio Jorge Pilau** e a minha
mãe **Ivoni Maria Bortolini Pilau** pelo amor,
incentivo e conselhos ao longo de minha vida
e por sempre acreditarem em mim.*

Obrigado por tudo ! Amo vocês.

*Ao **Felipe**, meu irmão e grande amigo, pelo exemplo, amizade e por me apoiar de todas as formas. Te amo!*

*A minha namorada **Carla**,
pelo carinho, amor,
companheirismo e paciência.
Te amo!*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Leandro Machado de Carvalho, pelo apoio, confiança, paciência e estímulo demonstrados no decorrer deste trabalho. Agradeço também por sua amizade e pelo exemplo de pessoa e profissional que é.

Aos professores Dr. Paulo Cícero do Nascimento e Dra. Denise Bohrer agradeço imensamente pela oportunidade, e por terem me aberta as portas dos seus laboratórios.

Aos colegas e amigos Marieli Marques, Maurício Hilgemann, Sabrina Schirmer, Adrian Gustavo Ramirez, Emilene Becker, Denise Bertagnolli, Joselito Trevisan, Vânia Polli, Jean Karlo Mendonça, Cristiane Jost, Morgana Dessuy, Sandra Maria Ribeiro, Claudia Wilke, Fernanda Depoi, Zilda Vendrame e Raquel Stefanello, Raquel Facco pela amizade, conselhos, incentivo, apoio e pelos momentos alegres vividos durante o curso.

Aos amigos e familiares que não conviveram comigo durante esta etapa de minha vida, mas que sempre me apoiaram e acreditaram em mim.

A todos os funcionários e professores que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade oferecida de realizar o curso de graduação e mestrado.

À CAPES pela concessão da bolsa.

À Firma Metrohm AG (Herisau, Suíça) pelo financiamento deste projeto através da doação de equipamentos e acessórios.

“A Deus por ter me acompanhado e me dado forças. “

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS PARA A ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO EM ÁGUAS E MATRIZE SALINAS EMPREGANDO VOLTAMETRIA ADSORTIVA DE REDISSOLUÇÃO CATÓDICA

Autor: Eduardo Jorge Pilau

Orientador: Leandro Machado de Carvalho

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 20 de janeiro de 2005.

O presente trabalho aborda o desenvolvimento de metodologias para a especiação de arsênio em amostras de águas e matrizes salinas empregando a voltametria adsortiva de redissolução catódica (AdCSV). A determinação de As(III) por AdCSV foi investigada e otimizada empregando-se como ligante orgânico o dietilditiocarbamato de sódio (DDC) em meio ácido. Os principais parâmetros experimentais que influenciam a determinação de As(III) por AdCSV foram sistematicamente investigados. A reação entre As(III) e DDC possibilitou a determinação sensível de As(III) inorgânico, com limite de detecção de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e de quantificação de $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ e um desvio padrão de 1,6% para $\text{As(III)} = 20 \mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 5$). O método voltamétrico desenvolvido foi comparado com outros métodos de redissolução catódica existentes que empregam o ligante orgânico pirrolidina ditiocarbamato (PDC) e íons Cu(II) para a determinação de As(III).

Para a especiação entre As(III) e As(V), etapas de redução de As(V) para As(III) foram desenvolvidas empregando dois métodos diferentes: redução química com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e redução fotoquímica com radiação UV. A etapa de redução química empregando a mistura $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sob aquecimento a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ foi otimizada em relação ao tempo de aquecimento da solução e à concentração de

agente redutor. O meio redutor $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na concentração 2,5/0,25 mg mL^{-1} , respectivamente, se mostrou eficiente para a redução de As(V) após 45 minutos de aquecimento da solução.

A redução fotoquímica de As(V) sob irradiação com luz UV na presença de açúcares redutores como glicose e frutose foi também investigada para a determinação de As(V) reduzido por AdCSV na presença do ligante PDC. Os parâmetros experimentais tempo de irradiação e concentração de glicose foram sistematicamente investigados, sendo que a redução de As(V) para As(III) ocorre com ~100% de eficiência na presença de 60 mg L^{-1} de glicose adicionada à solução de As(V) irradiação por 90 minutos a 90 °C. Desta forma, arsênio total foi determinado como As(III) após a redução fotoquímica de misturas contendo de As(III) e As(v), possibilitando estudos de especiação. A redução fotoquímica possibilitou também a determinação das espécies orgânicas de arsênio MMA e DMA na forma de As(III) após irradiação UV na presença de glicose, sendo possível também a determinação de arsênio total (orgânico + inorgânico).

A metodologia desenvolvida empregando a determinação voltamétrica do complexo formado entre As(III) e DDC foi empregada na determinação e especiação de As(III) e As(V) em amostras de água de hemodiálise, água mineral, água do mar sintética e concentrado salino de hemodiálise. Devido à alta concentração salina de algumas amostras, a determinação voltamétrica de As(III) na presença de DDC, bem como a etapa de redução química de As(V) com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, foram novamente otimizadas em relação a parâmetros experimentais como tempo de pré-concentração do complexo no HMDE, tempo de redução e concentração de agente redutor nas amostras salinas. Ensaio de recuperação para As(III) e As(V) adicionados às amostras em diferentes concentrações foram realizados, com recuperações de arsênio total entre 82 e 105%, comprovando a aplicabilidade da metodologia desenvolvida para a especiação de arsênio em amostras reais de águas e matrizes com alta concentração salina.

ABSTRACT

Master Dissertation in Chemistry
Post-Graduate in Chemistry
Federal University of Santa Maria

DEVELOPMENT OF METHODOLOGIES FOR THE ARSENIC SPECIATION IN WATERS AND SALINE MATRICES BY ADSORPTIVE CATHODIC STRIPPING VOLTAMMETRY

Author: Eduardo Jorge Pilau

Advisor: Leandro Machado de Carvalho

Santa Maria, January 20, 2005.

The present work reports the development of methodologies for the arsenic speciation in waters and saline matrices by adsorptive cathodic stripping voltammetry (AdCSV). The determination of As(III) by AdCSV was investigated and optimized using the organic ligand sodium diethyldithiocarbamate (DDC) in acidic medium. The main experimental parameters that have influence on the As(III) determination by AdCSV were systematically investigated. The reaction between As(III) and DDC allowed the sensitive determination of inorganic As(III). The detection limit $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ and the quantification limit $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ were calculated for As(III), with a standard deviation of 1,6% for As(III) $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 5$). The voltammetric method was compared with other existing stripping voltammetric methods, which employ the ligand pyrrolidine dithiocarbamate (PDC) and Cu(II) ions for the As(III) determination.

For the As(III)/As(V) speciation, reduction steps of As(V) to As(III) were investigated using two different methods: chemical reduction with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and photochemical reduction with UV radiation. The chemical reduction step using the mixture $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ under heating at $80 \text{ }^\circ\text{C}$ was optimized regarding the heating time of the solution and concentration of reducing agent. The reducing agent

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in the concentration 2,5/0,25 mg mL⁻¹, respectively, was shown to be efficient for the As(V) reduction after 45 min heating of the solution.

The photochemical reduction of As(V) by UV irradiation in the presence of reducing sugars such as glucose and fructose was also investigated for the As(V) determination by AdCSV in the presence of PDC. The experimental parameters irradiation time and glucose concentration were systematically investigated. The reduction of As(V) to As(III) occurs with ~100% efficiency in the presence of 60 mg L⁻¹ glucose added to the As(V) solution irradiated for 90 min at 90 °C. This way, total arsenic was determined as As(III) after photochemical reduction of mixtures containing As(III) and As(v), which allowed arsenic speciation studies of inorganic arsenic. The photochemical reduction allowed also the determination of the arsenic organic species monometilarsenic acid (MMA) and dimethylarsenic acid (DMA) as As(III) after UV irradiation in the presence of glucose as well as the determination of total arsenic (organic + inorganic).

The methodology based on the voltammetric determination of the complex formed between As(III) and DDC was applied to the determination and speciation of As(III) and As(V) in samples of dialysis water, mineral water, model sea water and hemodialysis saline concentrates. In view of the high saline concentration of the samples, the voltammetric determination of As(III) in the presence of DDC, as well as the chemical reduction step of As(V) with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, were optimized regarding experimental parameters such as pre-concentration time of the complex at the HMDE, reduction time and concentration of reducing agent in the saline samples. Recovery experiments for As(III) e As(V) were carried out in spiked samples. The recovery results for total arsenic between 82 and 105% assure that the methodology can be applied for the arsenic speciation in real samples of waters and matrices with saline concentrations.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES	xv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Características e toxicologia do arsênio.....	3
2.2 Determinação de arsênio.....	6
2.3 Métodos voltamétricos e a determinação de arsênio inorgânico.....	9
2.4 Métodos voltamétricos empregando a formação de compostos intermetálicos.....	10
2.5 Métodos voltamétricos empregando a formação de complexos orgânicos.....	12
2.6 Determinação de arsênio na presença de dietilditilcarbamato (DDC).....	14
2.7 Especificação entre As(III) e As(V).....	16
2.8 Radiação Ultra-Violeta.....	20
2.8.1 Destruição da matéria orgânica por radiação UV.....	20
2.8.2 Oxidantes formados sob influência de radiação UV.....	21
2.8.3 Aplicação da fotooxidação UV na especificação de elementos.....	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 Instrumentação.....	25
3.2 Reagentes e soluções.....	25
3.3 Controle de contaminações externas.....	27
3.4 Medidas voltamétricas.....	27
3.4.1 Eletrólitos suporte.....	27
3.4.2 Estudo do efeito do potencial de pré-concentração.....	28
3.4.3 Estudo do efeito do tempo de pré-concentração.....	28
3.4.4 Estudo do efeito da concentração do ligante dietilditiocarbamato.....	28
3.4.5 Estudo do efeito do tempo de equilíbrio.....	28

3.4.6	Estudo do efeito da velocidade de varredura do potencial	29
3.4.7	Método voltamétrico otimizado para a determinação de As(III).....	29
3.4.8	Estudo dos interferentes.....	30
3.4.9	Estudo das condições de especiação.....	31
4.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	33
4.1	Comportamento voltamétrico de As(III) na presença do DDC.....	33
4.2	Otimização da determinação de As(III) na presença de DDC	38
4.2.1	Efeito do potencial e do tempo de pré-concentração	38
4.2.2	Efeito da concentração de DDC	41
4.2.3	Efeito da composição do eletrólito suporte	42
4.2.4	Efeito do tempo de equilíbrio	43
4.2.5	Efeito da velocidade de varredura de potenciais	44
4.2.6	Estudo dos interferentes	46
4.2.7	Faixa de determinação linear e limite de detecção e quantificação	52
4.3	Estudo comparativo da determinação de As(III) por AdCSV	53
4.4	Estudo da especiação de As(III) e As(V) com redução química.....	55
4.4.1	Estudo do tempo de aquecimento e concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na redução de As(V)	57
4.4.2	Determinação de As(III) e As(V) como As total após redução química.....	58
4.5	Estudo da especiação de As(III) e As(V) com radiação UV.....	61
4.5.1	Estudo do efeito do tempo de irradiação UV e da concentração de glicose	62
4.6	Redução fotoquímica das espécies orgânicas de arsênio.....	72
5.	APLICAÇÕES DAS METODOLOGIAS DESENVOLVIDAS NA DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO	74
5.1	Determinação voltamétrica de As(III) em matrizes salinas.....	76
5.1.1	Efeito do tempo de pré-concentração para a determinação de As(III) em matrizes salinas.....	76
5.1.2	Ensaio de recuperação em amostras de águas e matrizes salinas.....	80
5.2	Especiação de As(III) e As(V) em amostras de água e matrizes salinas empregando a etapa de redução química.....	82

6. CONCLUSÃO	89
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
8. BIBLIOGRAFIA	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do ligante Dietilditiocarbamato (DDC).....	15
Figura 2: Estrutura do complexo As(III)-DDC	16
Figura 3: Esquema representativo do digestor empregado para irradiação com luz UV	32
Figura 4: Comportamento voltamétrico de redissolução do DDC no eletrodo de mercúrio	34
Figura 5: Comportamento voltamétrico do As(III) na presença de DDC	35
Figura 6: Comportamento voltamétrico do As(III) na ausência e na presença de DDC.....	36
Figura 7: Voltamogramas cíclicos repetitivos de As(III) na presença de DDC	37
Figura 8: Dependência do sinal voltamétrico de As(III)-DDC em relação ao potencial de pré-concentração	39
Figura 9: Dependência do sinal voltamétrico de As(III)-DDC em relação ao tempo de pré-concentração.....	40
Figura 10: Efeito da concentração de DDC no sinal voltamétrico de As(III).....	41
Figura 11: Efeito da concentração de HCl na determinação de As(III).....	43
Figura 12: Dependência do sinal voltamétrico de As(III) em relação ao tempo de equilíbrio.....	44
Figura 13: Dependência do sinal de As(III) em relação a velocidade de varredura de potenciais.....	45
Figura 14: Recuperação do sinal de As(III) na presença de	

interferentes orgânicos.....	47
Figura 15: Sinal voltamétrico de As(III) na presença de Se(IV)	51
Figura 16: Sinais voltamétricos de As(III) na presença de DDC sob condições otimizadas.	52
Figura 17: Sinais voltamétricos de As(III) na presença de DDC e de PDC.....	54
Figura 18: Sinal voltamétrico de As(V) reduzido após aquecimento na presença de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	56
Figura 19: Efeito do tempo de aquecimento e da concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na redução do As(V)	57
Figura 20: Sinal voltamétrico de As(V) reduzido após irradiação UV na presença de glicose	62
Figura 21: Efeito do tempo de irradiação e da concentração de glicose na redução do As(V)	63
Figura 22: Eficiência da redução de As(V) em relação ao tempo de uso da lâmpada de Hg	70
Figura 23: Eficiência de redução do As(V) na presença de glicose em relação ao tempo de uso da lâmpada de Hg	71
Figura 24: Dependência do sinal voltamétrico de As(III)-DDC em relação ao tempo de pré-concentração nas matrizes salinas	77
Figura 25: Sinais voltamétricos de As(III) nas matrizes salinas	79
Figura 26: Eficiência da redução de As(V) na presença de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Recuperação do sinal de As(III) na presença de interferentes inorgânicos	48
Tabela 2: Recuperação do sinal do As(III) na presença de EDTA e de interferentes metálicos.	50
Tabela 3: Características analíticas dos métodos voltamétricos adsortivos empregando DDC e PDC.....	55
Tabela 4: Recuperações de As(III) e As(V) após aquecimento na presença de Na ₂ S ₂ O ₅ /Na ₂ S ₂ O ₃	59
Tabela 5: Recuperações de As(III) e As(V) após aquecimento na presença de Na ₂ S ₂ O ₅ /Na ₂ S ₂ O ₃	60
Tabela 6: Eficiência de redução de As(V) na presença de glicose	64
Tabela 7: Recuperações de As(III) e As(V) após a irradiação UV na presença de glicose	66
Tabela 8: Recuperação de As(III) e As(V) após a irradiação UV na presença de glicose	67
Tabela 9: Recuperações de As(III) e As(V) após irradiação UV por 90 minutos na presença de glicose	68
Tabela 10: Recuperações de As(III) e As(V) após irradiação UV por 90 minutos na presença de glicose	69
Tabela 11: Recuperações de DMA e MMA na forma de As(III) após irradiação UV na presença de glicose	73

Tabela 12: Composição de concentrados salinos para hemodiálise	75
Tabela 13: Composição salina majoritária da água do mar	75
Tabela 14: Ensaio de recuperação de As(III) em amostras de águas e matrizes salinas	81
Tabela 15: Eficiência de redução do As(V) com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ após 90 min em relação à concentração de cloreto na amostra	84
Tabela 16: Amostras utilizadas para o ensaio de especiação entre As(III) e As(V).....	86
Tabela 17: Recuperações de As(III) e As(V)	87

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
ASV	Voltametria de redissolução anódica
AdSV	Voltametria adsortiva de redissolução
AdCSV	Voltametria Adsortiva de redissolução catódica
AES	Espectrometria de emissão atômica
CSV	Voltametria de redissolução catódica
CV	Voltametria cíclica
CS	Concentrado salino
DMA	cido dimetilarsínico
DDC	Dietilditiocarbamato de sódio
DMTD	2,5 dimercapto-1,3,4-triazol
EDTA	cido etileno diamino tetraacético
HG-AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos
HMDE	Eletrodo de mercúrio de gota pendente
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de Quantificação
MMA	cido monometilarsnico
PDC	Pirrolidina dietilditiocarbamato de sódio
RSD	Desvio padrão relativo
UV/VIS	Espectrofotometria de absorção molecular
UV	Ultravioleta
WHO	Organização Mundial da Saúde

1. INTRODUÇÃO

O processo civilizatório humano concomitantemente ao aumento da atividade industrial tem gradualmente mobilizado muitos metais tóxicos da crosta terrestre, aumentando a possibilidade da exposição humana a elementos tóxicos. Elementos como arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio aumentam sua presença em certos ambientes naturais devido ao seu largo emprego industrial, estando presentes também em tecidos humanos em quantidades consideráveis. Estes elementos não desempenham funções biológicas essenciais e possuem elevada toxicidade, podendo atingir e prejudicar vários órgãos do corpo humano [1].

O arsênio é um metal tóxico que, por muitos séculos, teve seu uso associado a atividades criminais. O tópico de interesse hoje é a sua contribuição na poluição do meio ambiente, através das suas várias formas de utilização. As conseqüências em longo prazo da exposição às formas inorgânicas do arsênio são importantes porque estes compostos são identificados como carcinogênicos, podendo ser os precursores de diferentes formas de câncer como pulmonar e de pele [2-4].

A liberação de compostos de arsênio no meio ambiente está associada com uma variedade de processos industriais ligados, por exemplo, à produção de vidros, plásticos, produtos químicos e farmacêuticos, materiais semicondutores e eletrônicos, mineração e também, com o uso de pesticidas e herbicidas à base de arsênio [5,6]. Uma vez liberados no meio ambiente, compostos de arsênio atingem fontes de água potável como mananciais, rios e lençóis freáticos, podendo chegar também aos sistemas municipais de tratamento de água.

A determinação seletiva de arsênio tem despertado o interesse de muitos laboratórios analíticos no desenvolvimento de métodos para a determinação de arsênio inorgânico, orgânico e total em diferentes tipos de matrizes como águas, alimentos de origem marinha, sedimentos e materiais biológicos, dentre outros [7].

A determinação de arsênio nestas matrizes envolve geralmente o emprego de métodos espectroscópicos como a espectrometria molecular no UV, a espectrometria de absorção (AAS), emissão (AES) e fluorescência atômica (AFS), a espectrometria de emissão (ICP-AES) e de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), métodos de separação como a cromatografia iônica (IC) e a eletroforese capilar de zona (CZE) e métodos eletroquímicos como a voltametria (ASV e CSV) e a potenciometria de redissolução (PSA).

A voltametria ocupa uma posição importante entre os métodos eletroanalíticos na investigação de compostos de arsênio, sendo as principais vantagens desta técnica a possibilidade de se realizar determinações analíticas em matrizes com alta concentração salina, como águas marinhas e soluções salinas para hemodiálise, e os baixos limites de detecção alcançados (da ordem de $\mu\text{g/L}$). Adicionalmente, os métodos voltamétricos são rápidos, sensíveis e possuem um baixo custo de manutenção em relação a outros métodos analíticos.

O presente trabalho apresenta o desenvolvimento de novas metodologias para a determinação de As(III) por voltametria adsortiva de redissolução catódica (AdCSV) empregando ligantes orgânicos da classe dos ditiocarbamatos. Para a especiação de arsênio em relação aos seus estados de oxidação (+III) e (+V), novas técnicas de pré-tratamento de amostras envolvendo a redução de As(V) para As(III) foram desenvolvidas e otimizadas empregando os métodos voltamétricos estudados. As metodologias desenvolvidas foram empregadas na determinação e especiação de arsênio inorgânico em amostras de água de hemodiálise, água mineral, água do mar sintética e em concentrados salinos de hemodiálise.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Características e toxicologia do arsênio

Aproximadamente $5 \times 10^{-4}\%$ da crosta terrestre é composta por arsênio. Este elemento é encontrado em minérios que contém grupos sulfídricos ou ligado a metais que tenham sido obtidos destes. O arsênio se apresenta em quantidades traço em combinação com os elementos enxofre, oxigênio e ferro em rochas solidificadas, carvão, águas doces e marinhas, como também na fauna e na flora terrestre e marinha [2,8]

O arsênio existe na natureza numa variedade de formas químicas, incluindo espécies orgânicas e inorgânicas, como resultado de sua participação em complexos biológicos, processos químicos e algumas aplicações industriais, como a manufatura de certos vidros, materiais semicondutores e fotocondutores, entre outros[9-11]. Compostos contendo arsênio são utilizados no tratamento de determinadas doenças e, na agricultura, o arsênio encontra-se em herbicidas, inseticidas e desfolhantes [12]. Também a flora e a fauna marinha contém compostos de arsênio, pois este pode ser facilmente trocado pelo nitrogênio e pelo fósforo em vias metabólicas[13].

Os altos níveis de toxicidade de arsênio são bem conhecidos, pois compostos de arsênio são facilmente absorvidos, tanto oralmente quanto por inalação, sendo a extensão da absorção dependente da solubilidade do composto. No esquema 1 são apresentadas algumas espécies de arsênio de interesse em estudos de especiação.

Uma longa exposição a compostos inorgânicos de arsênio, através da água de beber, pode conduzir a várias doenças tais como: conjutivite, hiperqueratose, hiperpigmentação, doenças cardiovasculares, distúrbios no sistema nervoso central e vascular periférico, câncer de pele e gangrena nos membros. O efeito tóxico das espécies de arsênio depende, principalmente, de sua forma química. Arsênio em águas naturais pode ocorrer com As(III) (íon arsenito), As(V) (íon arseniato), íon monometilarsênico (MMA) e íon dimetilarsínico (DMA). Águas subterrâneas contêm arsênio como arsenito e arseniato. Em águas de mar, lagoas, lagos, e onde houver possibilidade de biometilação, arsenito e arseniato ocorrem junto com MMA e DMA [14].

A ordem decrescente de toxicidade dos compostos de arsênio, segundo Anderson et al.[14] e Burguera et al.[15], é a seguinte: arsina > arsenito > arseniato > ácidos alquil-arsênicos > compostos alquil-arsênicos > arsênio elementar. O arsênio trivalente (arsenito) é cerca de 60 vezes mais tóxico do que a forma oxidada pentavalente (arseniato). Os compostos inorgânicos são cerca de 100 vezes mais tóxicos do que as formas parcialmente metiladas MMA e DMA [16].

A Organização Mundial da Saúde (WHO) estipula como limite máximo de ingestão diária 2 μg de As por Kg de massa corpórea. Organismos marinhos são considerados os maiores bioacumuladores de As, dada a tendência deste elemento em ser trocado por nitrogênio e fósforo em vários compostos, produzindo arsenobetaína, arsenocolina e arseno-açúcares [3]. O consumo diário humano pode, então, chegar a 0,01 a 0,3 mg de As, dependendo da dieta. A concentração média de As em organismos humanos e fluidos corporais normais está entre 0,02 e 0,06 $\mu\text{g/g}$. Em indivíduos normais, ou seja, sem exposição tóxica crônica ou aguda ao As, a concentração presente no sangue é de cerca de 0,004 mg/Kg. No cabelo, as quantidades são geralmente maiores que 0,4 mg/Kg, sendo difícil, porém, distinguir entre As incorporado e depositado [1,3].

O arsênio tem sido um elemento de muito interesse sob o ponto de vista ambiental e da saúde humana, pois possui propriedades citogênicas, mutagênicas, comutagênicas, podendo causar, ainda, aberrações cromossômicas e danos aos genes [17]. A ingestão via alimentos ou água é a mais importante via de entrada deste elemento no organismo, onde a absorção se faz no estômago, intestino, seguida pela passagem ao fluxo sanguíneo. O As é então convertido pelo fígado às formas menos tóxicas, as quais são geralmente excretadas pela urina. Apenas a alta exposição pode levar à acumulação apreciável no organismo. Outras vias alternativas à entrada deste elemento no organismo são através de inalação e exposição dérmica.

A ingestão crônica de As está normalmente associada à exposição ocupacional e ao aumento da incidência do câncer de pulmão, pele, bexiga e outros órgãos internos [18]. As manifestações clínicas gerais do envenenamento crônico são, geralmente, sintomas como lesões na pele, melanoses, conjutivites e queratoses. O período de tempo entre o início da exposição e a ocorrência de câncer pulmonar é de 35 a 45 anos, sendo relatado um período de 20 anos em trabalhadores de minas de cobre [3].

A ingestão aguda, a qual associava-se a incidentes criminais e que pode causar a morte, causa sintomas como náuseas, vômitos, calor na garganta, sede violenta e dores abdominais que se produzem após 30 minutos da ingestão do elemento, principalmente como As_2O_3 .

2.2 Determinação de Arsênio

A especiação de compostos de arsênio tem se tornado objeto de estudo de vários pesquisadores nos últimos anos, com uma atenção cada vez maior sendo dada aos riscos apresentados pela contaminação de arsênio em ambientes aquáticos naturais [19-23]. Nestes ambientes os compostos de arsênio podem ser encontrados freqüentemente nos estados de oxidação +3 e +5, formando as

espécies inorgânicas arsenato $[\text{AsO}_4^{3-}]$ e arsenito $[\text{AsO}_3^{3-}]$ e orgânicas ácido dimetilarsínico – DMA $[(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})]$ e ácido monometilarsônico – MMA $[(\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2]$ [24-26]. Com relação à toxicidade das espécies de arsênio, sabe-se que os compostos inorgânicos são aproximadamente 100 vezes mais tóxicos do que as formas metiladas MMA e DMA [5,27]. O arsênio trivalente (arsenito) é 60 vezes mais tóxico do que a forma oxidada pentavalente (arsenato), sendo que ambas as formas têm comprovadamente efeitos carcinogênicos.

A liberação de compostos de arsênio no meio ambiente está associada com uma variedade de processos industriais ligados, por exemplo, à produção de vidros, plásticos, produtos químicos e farmacêuticos, materiais semicondutores e eletrônicos, mineração e também, com o uso de pesticidas e herbicidas à base de arsênio [5,12]. Uma vez liberados no meio ambiente, compostos de arsênio atingem fontes de água potável como mananciais rios e lençóis freáticos, podendo chegar também aos sistemas municipais de tratamento de água. Em águas naturais, os compostos de arsênio apresentam-se em concentrações que normalmente variam de 0,1 a 2 $\mu\text{g L}^{-1}$, podendo atingir valores de até 150 $\mu\text{g L}^{-1}$, dependendo da composição geoquímica e da atividade antropogênica associada à determinada região [28,29].

Devido ao fato da biodisponibilidade e os efeitos toxicológicos do arsênio dependerem significativamente de sua forma química, o conhecimento da sua especiação torna-se muito importante em diversas áreas. Entretanto métodos analíticos adequados que possibilitem a determinação seletiva da suas espécies devem ser empregados para este fim. Dentre os métodos de análise mais empregados nos últimos anos para a determinação de compostos de arsênio estão a espectrometria de absorção e emissão atômicas e a espectrometria de massa. A análise por ativação neutrônica (NAA) [30,31], a cromatografia iônica (IC) [32,33] e a espectroscopia de fluorescência atômica (AFS) [34,35] têm sido, também, freqüentemente empregadas na determinação de espécies de arsênio em diferentes matrizes.

A técnica analítica mais difundida na determinação de espécies de arsênio baseia-se na geração de hidretos combinada com a espectrometria de absorção atômica (AAS) como sistema de detecção. A geração de hidretos combinada com AAS está particularmente bem estabelecida na literatura, sendo mais adequada para a espectrometria de emissão atômica (AES), pois esta elimina as interferências na fase gasosa encontradas na espectrometria de absorção atômica [27]. A técnica de atomização eletrotérmica em forno de grafite (ET-AAS) tem sido muito empregada na determinação de arsênio total, com grande sensibilidade e precisão na medida [36,37]. Entretanto em matrizes complexas, onde a concentração de arsênio está abaixo do limite de detecção desta técnica (em torno de 1 a 2 $\mu\text{g L}^{-1}$), uma etapa de pré-concentração do arsênio se faz necessária, dificultando sua utilização em análises de rotina [27].

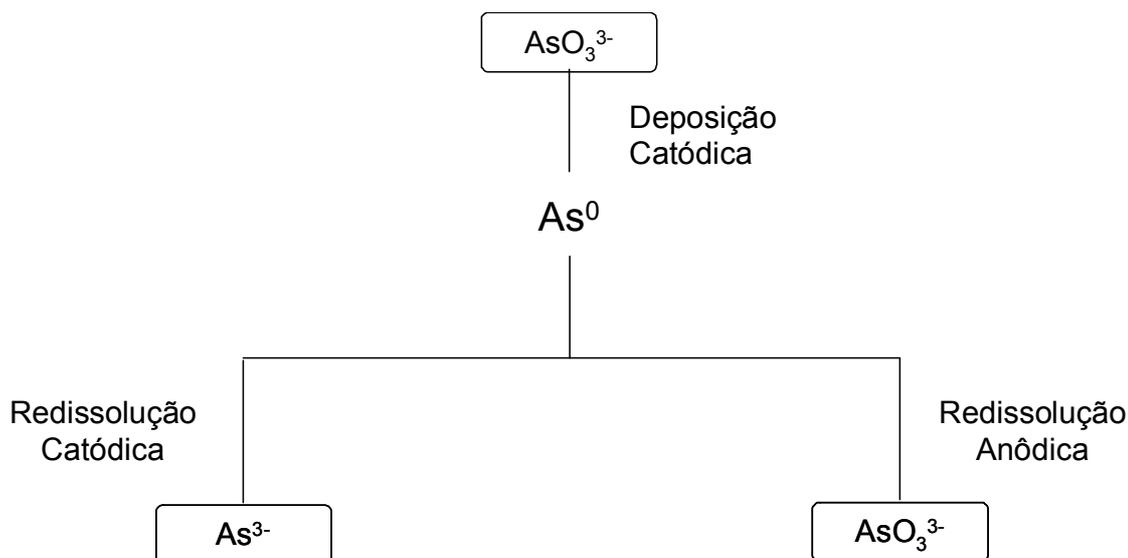
Comparativamente aos métodos analíticos descritos, a voltametria e a polarografia apresentam algumas vantagens, principalmente com relação à possibilidade de realizar determinações analíticas em matrizes com altas concentrações salinas (como águas marinhas e soluções salinas para hemodiálise) e aos baixos limites de detecção alcançados. Além disso, os métodos voltamétricos são vantajosos com relação ao custo da análise, principalmente no que se refere à aquisição e manutenção do equipamento, além do tempo necessário para a análise ser significativamente menor. Com relação aos métodos espectrocópicos de análise mais empregadas para a determinação de arsênio (AAS e ICP-MS), a voltametria e a polarografia apresentam uma vantagem adicional com relação à detecção seletiva de As(III) e As(V), baseada no comportamento eletroquímico diferenciado destas espécies. Devido ao fato de a espécie As(V) ser eletroquimicamente inativa e As(III) ser reduzido para espécie As^0 no eletrodo de trabalho, espécie As(III) pode ser determinada seletivamente na presença de As(V). Em uma etapa subsequente, a concentração de arsênio total [As(III) + As(V)] pode ser determinada após uma etapa de redução onde todo o As(V) é convertido a As(III), o que possibilita a determinação das espécies As(III) e As(V) pela diferença $\text{As}_{\text{total}} - \text{As(III)}$. Em alguns casos, a espécie As(V) pode ser determinada diretamente no eletrodo de trabalho sem a etapa prévia de redução

na presença de fenóis, como catecol e pirogalol [38,39] ou de compostos alifáticos poli-hidroxilados como D-manitol [40-42], os quais atuam como agentes ativadores para As(V) no eletrodo de mercúrio. Além da especiação de arsênio inorgânico, os métodos polarográficos possibilitam ainda na determinação seletiva de vários compostos orgânicos de arsênio de relevância clínica e ambiental.

2.3 Métodos voltamétricos e a determinação de arsênio inorgânico

Os métodos polarográficos de análise apresentam uma grande sensibilidade na determinação de arsênio inorgânico em matrizes aquosas. De especial interesse são, entretanto, os métodos voltamétricos que envolvem uma etapa de pré-concentração eletroquímica de arsênio, onde As(III) é primeiramente depositado no eletrodo de trabalho e posteriormente redissolvido em solução durante a varredura do potencial. Essas técnicas são conhecidas como voltametria de redissolução (catódica ou anódica) ou, ainda, como voltametria inversa. Na determinação de compostos de arsênio por voltametria, as técnicas mais empregadas são voltametria de redissolução anódica (ASV) e a voltametria de redissolução catódica (CSV) empregando, respectivamente, o eletrodo de ouro e o de mercúrio como eletrodos de trabalho [43].

O princípio da determinação de arsênio por voltametria de redissolução pode ser descrito esquematicamente pelos seguintes mecanismos:

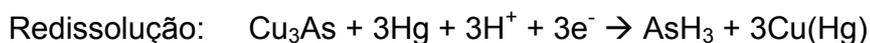
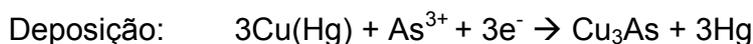


De acordo com o esquema apresentado, a espécie As(III) (na forma de íon arsenito) é reduzida para arsênio elementar (As^0) no eletrodo de trabalho, que pode ser então redissolvido catodicamente pela redução a As^{3-} , ou anodicamente pela oxidação a AsO_3^{3-} , durante a varredura do potencial.

2.4 Métodos voltamétricos empregando a formação de compostos intermetálicos

A Voltametria de redissolução catódica (CSV) (*Cathodic Stripping Voltammetry*) é a técnica mais empregada na determinação de arsênio inorgânico. A CSV convencional para arsênio empregando eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE), baseia-se na deposição de As(III) como As^0 no eletrodo, seguida da redução de As^0 para As^{3-} durante a varredura catódica do potencial. Entretanto, a baixa solubilidade do arsênio no mercúrio limita sua determinação por este método [44].

Como alternativa em relação a CSV convencional, a deposição de arsênio no eletrodo de mercúrio pode ser realizada na presença de íons Cu(II), com a formação de um composto intermetálico de maior solubilidade no mercúrio, que é reduzido para As^{3-} durante a varredura catódica do potencial [44].

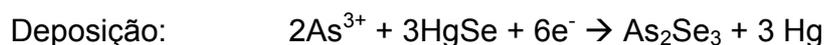


O sinal voltamétrico de redissolução catódica para o composto intermetálico formado entre As(III) e Cu(II) no HMDE tem sido muito empregado na determinação de arsênio inorgânico [29,44,45-48-52] com a vantagem de que a deposição de arsênio com íons Cu(II) no eletrodo de mercúrio não somente reduz a interferência de outros íons metálicos, como também aumenta consideravelmente a sensibilidade da medida voltamétrica. Limites de detecção alcançados por estes métodos, dependem do tempo de deposição de espécie no eletrodo de mercúrio e da concentração de cobre utilizada na medida.

A principal desvantagem da CSV envolvendo a deposição de um composto intermetálico no eletrodo de mercúrio, está relacionada com a possibilidade de formação de compostos intermetálicos com diferentes estequiometrias no eletrodo. Segundo os trabalhos de Sadana [49] e, mais recentemente, de Kowalska e Golimowski [46], um grande excesso de Cu(II) com relação a As(III) ou de As(III) com relação a Cu(II), presente na célula voltamétrica, pode conduzir à formação de outro composto intermetálico com estequiometria desconhecida, o que provoca o surgimento de um novo sinal voltamétrico e um conseqüente desvio da linearidade durante a medida.

Sendo assim, a otimização prévia da concentração de Cu(II) a ser adicionada à célula voltamétrica, bem como o tempo de deposição do composto intermetálico no eletrodo de mercúrio, deve ser sempre realizada. A etapa de otimização permite determinar a faixa de concentração para As(III), dentro da qual o sinal voltamétrico obtido corresponda a uma estequiometria definida para o composto intermetálico formado com Cu(II) [45]. Em decorrência disso, um conhecimento prévio sobre os níveis de concentração esperados para o arsênio em amostras reais a serem analisadas se faz necessário, embora isto não seja sempre possível.

Uma outra alternativa para a determinação de As(III) envolvendo a deposição de um composto intermetálico no eletrodo de mercúrio foi desenvolvida por Holak [53], baseada na determinação de As(III) na presença de Se(IV). Um mecanismo de reação similar ao descrito por Sadana [49] para a determinação de As(III) empregando Cu(II) é descrito neste método [53].



2.5 Métodos voltamétricos empregando a formação de complexos orgânicos

Alternativamente aos métodos mais convencionais para a determinação de As(III) por CSV, alguns trabalhos relatam a deposição adsortiva de As(III) no eletrodo de mercúrio na presença de ligantes orgânicos.

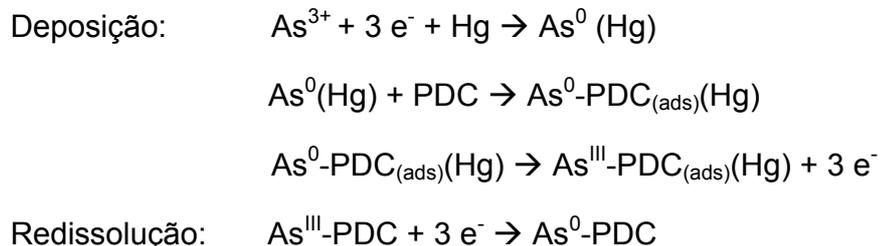
Na voltametria adsortiva de redissolução (AdSV), a etapa de deposição é feita pela adsorção da espécie eletroativa na superfície do eletrodo. O ligante orgânico é adicionado à solução contendo o íon metálico a ser analisado e o complexo formado (metal-ligante) será acumulado na superfície do eletrodo. Dessa maneira a etapa de pré-concentração não depende da solubilidade do metal no mercúrio, como no caso da voltametria de redissolução convencional, mas sim da adsorção do complexo formado, possibilitando a determinação de espécies pouco solúveis no mercúrio.

Na voltametria adsortiva de redissolução também há a possibilidade do ligante sofrer redução ou oxidação no processo de redissolução do complexo adsorvido, se o ligante usado for uma espécie eletroativa. Assim, o seu sinal também poderá ser usado para a determinação do metal.

Poucos trabalhos foram publicados até o presente momento envolvendo a determinação de arsênio por AdSV. O trabalho mais relevante foi desenvolvido por Zima e van den Berg [54]. Neste método, o As(III) é determinado na presença do

ligante pirrolidina ditiocarbamato (PDC) em meio ácido após uma etapa de deposição adsorptiva do complexo As(III)-PDC no eletrodo. Este método possibilita a especiação entre As(III) e As(V), uma vez que o ligante PDC complexa seletivamente o As(III) presente na amostra.

De acordo com o mecanismo proposto pelos autores, durante a etapa de deposição o As(III) é reduzido para As^0 no eletrodo de mercúrio (HMDE) ao mesmo tempo em que o ligante PDC é depositado por adsorção em sua superfície. Quando um potencial mais positivo é aplicado ao eletrodo por alguns segundos, o As^0 é re-oxidado a As(III) e forma um complexo com PDC na superfície do eletrodo. Durante a etapa de redissolução, o As(III) no complexo As(III)-PDC é reduzido para As^0 pela varredura catódica do potencial. Além da formação do complexo na superfície do eletrodo de mercúrio, os autores propõem ainda a formação de um complexo entre As(III) e PDC também em solução, uma vez que a adição do ligante estabiliza o As(III) presente no meio ácido [54].



Outro método para a determinação de arsênio por AdSV foi desenvolvido por Chiang e colaboradores [55] onde o As(III) é determinado na presença do ligante DMTD (2,5 dimercapto-1,3,4-triazol).

Neste método, o complexo As(III)-DMTD é adsorvido na superfície do eletrodo de mercúrio em meio ácido e determinado em um potencial de $-0,48V$ (vs.SCE) durante a varredura catódica do potencial. Entretanto, nenhuma informação a respeito do mecanismo envolvido nas etapas de deposição e redissolução do complexo é descrita neste trabalho. A principal desvantagem

deste método é que o ligante DMTD é solúvel apenas em meio orgânico, dificultando a determinação de As(III) em solução aquosa.

2.6 Determinação de arsênio na presença de dietilditiocarbamato (DDC)

O dietilditiocarbamato (DDC, figura 1) foi empregado neste trabalho por se tratar de um ligante amplamente citado na literatura na determinação de metais como platina, paládio, ródio, prata, cádmio, cobalto, cobre, níquel, chumbo, gálio, zinco manganês e arsênio em matrizes biológicas e ambientais [56-58], utilizando técnicas como espectrometria de absorção atômica (AAS) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

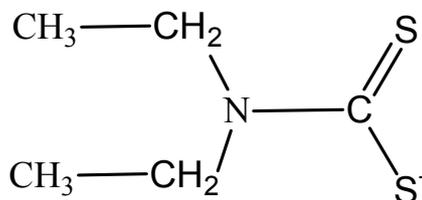


Figura 1: Estrutura do ligante dietilditiocarbamato (DDC)

O complexo formado entre o DDC e As(III) é solúvel em água, possuindo uma estequiometria de 1:3 (metal:ligante) em meio ácido, sendo que sob essas condições o mesmo não forma complexo com As(V) [59], possibilitando assim, a especiação de arsênio inorgânico. A figura 2 mostra a estrutura do complexo As-DDC:

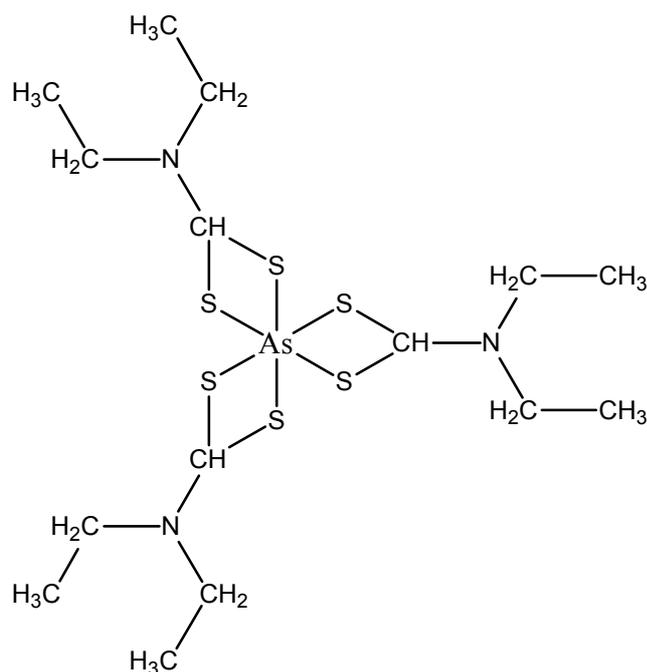


Figura 2: Estrutura do complexo As(III)-DDC

O DDC é relativamente instável sob condições muito ácidas, possuindo um tempo de meia vida de somente 0,3 s em pH 2.0 [59], formando dietilamina e dissulfeto de carbono (CS₂) como produtos de decomposição [60]. Entretanto, sob essas condições, a formação do complexo As(III) e DDC é significativamente mais rápida do que a decomposição do ligante, possuindo o complexo uma estabilidade maior do que o ligante neste meio [60].

A reação entre As(III) e DDC tem sido empregada na determinação de arsênio em amostras de água do mar, água de chuva, água potável e urina empregando AAS e ICP-MS [61,62] e espectrometria UV/VIS [63].

A determinação por AAS envolve geralmente uma reação entre o As(III) e o DDC em meio ácido, seguido da extração do complexo por extração líquido-líquido ou extração em fase sólida [62]. A determinação de As(III) por espectrofotometria no UV/VIS envolve geralmente a extração do As(III) em fase sólida impregnada com DDC. Após a retenção do complexo formado, este é extraído e

posteriormente determinado em comprimento de onda adequado [63]. A extração líquido-líquido do complexo As-DDC empregando solventes como clorofórmio é também associada à determinação espectrofotométrica de arsênio [63].

2.7 Especificação entre As(III) e As(V)

A especificação é a determinação da concentração das diferentes formas químicas de um elemento que juntas constituem a concentração total do elemento na amostra. Antigamente, a determinação da concentração total de um dado elemento parecia ser o suficiente para todas as considerações clínicas e ambientais. Embora ainda seja muito útil, a determinação das espécies químicas nas quais o elemento está distribuído é essencial em muitos casos [7].

As propriedades físicas, químicas e biológicas de um elemento são dependentes da forma química em que o elemento se apresenta [12]. Como exemplo, a medida da concentração total de arsênio, não indica os verdadeiros níveis de cada espécie individualmente, sendo que a toxicidade, o transporte e a biodisponibilidade, dependem fortemente das formas químicas na qual o arsênio está presente em uma determinada matriz [13].

A determinação seletiva de arsênio tem despertado o interesse de muitos pesquisadores e vários métodos vêm sendo desenvolvidos para a determinação de arsênio inorgânico, orgânico e total em diferentes tipos de matrizes como águas, alimentos de origem marinha, sedimentos e materiais biológicos, dentre outros [12].

Sendo a espécie As(V) eletroquimicamente inativa, dentro da faixa de potenciais normalmente utilizada com a maioria dos eletrólitos aquosos nas determinações voltamétricas, uma etapa de pré-tratamento da amostra envolvendo a redução desta espécie se faz necessária antes de sua medida voltamétrica ou polarográfica. Após a redução seletiva de As(V) para As(III), a concentração total de arsênio pode ser determinada e a concentração da espécie

As(V) calculada indiretamente. A determinação voltamétrica direta da espécie As(V), torna-se possível somente quando potenciais bastante negativos são aplicados a eletrodos de ouro, sob condições extremamente ácidas [64].

Vários procedimentos para a redução de As(V) inorgânico como etapa preliminar à sua determinação voltamétrica são descritas na literatura, os quais empregam diferentes meios redutores, ou ainda, a combinação de alguns destes.

Entretanto, alguns meios redutores interferem de maneira significativa durante a medida voltamétrica de As(III), o que impossibilita a aplicação analítica em muitos casos. Portanto, a etapa de pré-tratamento da amostra envolvendo a redução da espécie de As(V) para As(III), associada à eliminação da interferência o meio redutor durante a medida, consiste na etapa determinante e mais importante na quantificação e especificação de arsênio inorgânico por voltametria e polarografia.

Na determinação total por ASV empregando o eletrodo de ouro, os meios redutores mais empregados são SO₂ (gasoso) [65-67], Na₂SO₃ [68], e L-cisteína [69]. Quando SO₂ e Na₂SO₃ são empregados como redutores, é necessário um aquecimento da solução a 80°C por aproximadamente 30 minutos para que a redução seja eficiente. Algumas vantagens com relação ao emprego da L-cisteína na redução de As(V) são descritas na literatura [69]. Além da redução se processar quantitativamente após um aquecimento brando da solução durante 10 minutos, a L-cisteína presente em excesso não provoca interferências no sinal voltamétrico de As(III) durante a ASV [69]. Quando soluções contendo KI ou hidrazina são empregadas como meio redutor em determinações empregando o eletrodo de ouro, são registradas interferências durante a determinação de As(III) [68-70]

Em determinações voltamétricas e polarográficas de arsênio total empregando o eletrodo de mercúrio, os meio redutores mais empregados são SO₂ (gasoso) [54], KI [45], KI/ácido ascórbico [29,46-48], N₂H₄.H₂SO₄/NaBr [53], N₂H₄.H₂SO₄/HBr [71], N₂H₄.HCl/HBr [49], NaSO₃ [50,72], NaHSO₃ [49,73-75], Na₂S₂O₃ [51] e NH₂OH/HCl [76].

Destes meios redutores, SO_2 , Na_2SO_3 e NaHSO_3 são empregados sob aquecimento a 80°C por 30 minutos para que a reação se complete quantitativamente. Da mesma forma, quando sais de hidrazina em meio ácido são empregados como redutores, a solução deve ser aquecida a 80°C por um período de 30 a 45 minutos para que a reação seja efetivada [49,53]. Quando a mistura KI/ácido ascórbico é empregada como meio redutor, a redução de As(V) ocorre a temperatura ambiente, em tempos de reação que dependem das concentrações dos componentes na mistura.

Além dos procedimentos envolvendo a redução química de As(V) antes da medida voltamétrica, a irradiação da amostra com luz UV pode ser empregada para promover a oxidação fotoquímica de As(III) para As(V) em solução. Desta forma, arsênio total pode ser determinado como As(V) na presença de fenóis, como catecol e pirogallol [38,39] ou de compostos alifáticos poli-hidroxiados como D-manitol [39-41], os quais atuam como agentes ativadores para As(V) no eletrodo de mercúrio. Apesar da irradiação ultravioleta ser empregada, em princípio, para promover unicamente a oxidação de As(III) para As(V) na amostra, a possibilidade de se realizar uma redução fotoquímica de As(V) para As(III) sob condições redutoras não foi relatada na literatura até o presente momento. Sabe-se, contudo, que a radiação ultravioleta pode promover a redução de Se(VI) para Se(IV) em meio alcalino [54,77-79]. O mecanismo da reação de redução fotoquímica de Se(VI) para Se(IV) tem sido descrito na literatura como similar à redução fotoquímica de nitrato [77], a qual envolve a eliminação de um átomo de oxigênio pela redução do nitrato [77].

2.8 Radiação Ultra-violeta (UV)

As voltametrias de redissolução catódica e anódica vêm sendo amplamente utilizadas no estudo de especiação química de metais-traço em águas de diversos tipos de ecossistemas naturais, por serem técnicas de grande sensibilidade e seletividade. Entretanto, a matéria orgânica presente nas águas naturais interfere na determinação da concentração de metais por voltametria principalmente de duas maneiras: 1) pela formação de fortes complexos com metais, os quais não são detectados durante a análise da amostra, levando a quantificação apenas na fração eletroquimicamente lábil; e 2) competindo com o metal pela superfície do eletrodo, diminuindo assim a intensidade do sinal do analito ou provocando o aparecimento de sinais interferentes. Assim, a destruição dos complexos orgânicos torna-se uma etapa fundamental na análise de metais por voltametria [80].

Por esta razão, a preparação adequada da amostra, em particular a eliminação da matéria orgânica, é de grande importância.

2.8.1 Destruição da matéria orgânica por radiação UV

A destruição da matéria orgânica pela radiação UV é bem conhecida. Água e ar são comumente desinfetados usando lâmpadas de mercúrio. Elas também têm sido usadas na esterilização de vários objetos, água em indústrias de cosméticos, indústrias eletrônicas, piscinas, etc.

O mecanismo de decomposição da matéria orgânica por radiação UV tem sido descrito para muitos compostos orgânicos, por exemplo: DDT (1,1(4,4'-diclorofenil) 2,2,2- tricloroetano), HCB (hexaclorobenzeno), PCP (pentaclorofenol) e outros que decompõem depois da absorção da radiação de 180-250 nm.

Processos de fotooxidação UV, similares ao que ocorre na natureza, também são usados na decomposição industrial de substâncias tóxicas, em tratamentos de águas residuais urbanas e industriais e na produção de água ultrapura para análise de traços.

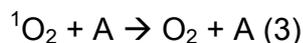
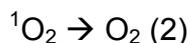
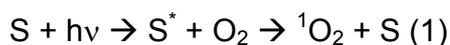
Cerca de 40 e 80% da matéria orgânica presente em amostras de águas naturais é formada por compostos húmicos, que são macromoléculas de estrutura complexa e composição elementar variável. Grupos cromóforos com ácidos carboxílicos e estruturas aromáticas são abundantes nos compostos húmicos, que absorvem fortemente a luz ultravioleta e podem atuar como fotossensibilizadores [81]. Os fotossensibilizadores são moléculas que quando excitadas transferem sua energia de excitação para outras moléculas presentes em solução, podendo formar espécies altamente reativas como radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), íon superóxido (O_2^-) e elétron hidratado (e^-_{hid}). Estas novas espécies podem fotooxidar os próprios fotossensibilizadores, como também outros compostos orgânicos presentes em solução. Portanto, na presença de uma fonte contínua e intensa de radiação ultravioleta a fotodegradação da matéria orgânica pode ser bastante rápida e eficiente [82].

2.8.2 Oxidantes formados sob influência da radiação UV

Oxigênio singlete

A ação da radiação UV sobre moléculas de oxigênio muda seu estado de energia do estado fundamental O_2 (tripleto) para o estado excitado $^1\text{O}_2$ (singleto), que é gerado provavelmente e comprimentos de onda (λ) igual a 366 nm. Este processo ocorre na presença de fotossensibilizadores.

Kutsky [83] foi o primeiro a propor um mecanismo de oxidação no ambiente natural: a energia da luz solar absorvida pelos fotossensibilizadores, é então transferida para as moléculas de O_2 e as moléculas mudam seu estado de energia para $^1\text{O}_2$. Os átomos de $^1\text{O}_2$ formados reagem com a água e as substâncias orgânicas presentes formando peróxidos e radicais. Haag e Holgne [84] propuseram a seguinte descrição química dos possíveis processos que ocorrem durante a absorção de energia UV:



onde, S e S* são fotossensibilizadores no estado fundamental e excitado, respectivamente, e A é o composto acceptor de energia (agente trapping). A reação (1) mostra como os fotossensibilizadores participam no processo, a reação (2) mostra a extinção física de moléculas de oxigênio excitado pela água, e reação (3) mostra a extinção física de moléculas de oxigênio por um acceptor orgânico, por exemplo, furfuril álcool sendo que a reação (4) mostra a reação química com A.

O 1O_2 é altamente reativo; seu tempo de meia vida é de cerca de 2 μ s e seu estado regular de concentração [1O_2] é cerca de 10^{-12} mol L⁻¹. Merkel e col. [85] mostraram que há uma relação linear entre esta concentração e a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), confirmando o mecanismo proposto para a formação de 1O_2 .

Radicais superóxidos e radicais alquilperóxido

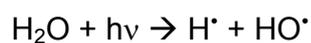
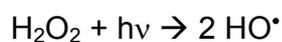
O primeiro produto da redução de uma molécula de O₂ é um íon superóxido (O₂⁻), que é instável em soluções aquosas e rapidamente decompõe a H₂O₂ e O₂ [86]. Alguns autores sugerem um possível mecanismo para a formação deste íon. É conhecido que ácidos húmicos contêm quinonas e semi-quinonas, que se tornam excitadas quando absorvem radiação UV. Estas então reagem com moléculas de O₂ a íons O₂⁻. Estes íons podem participar na decomposição de alguns poluentes, por exemplo, na decloração fotoquímica do metóxicloro.

O radical alquilperóxido RO₂[·] representa um tipo de radical formado em solução aquosa contendo matéria orgânica durante a irradiação ultravioleta.

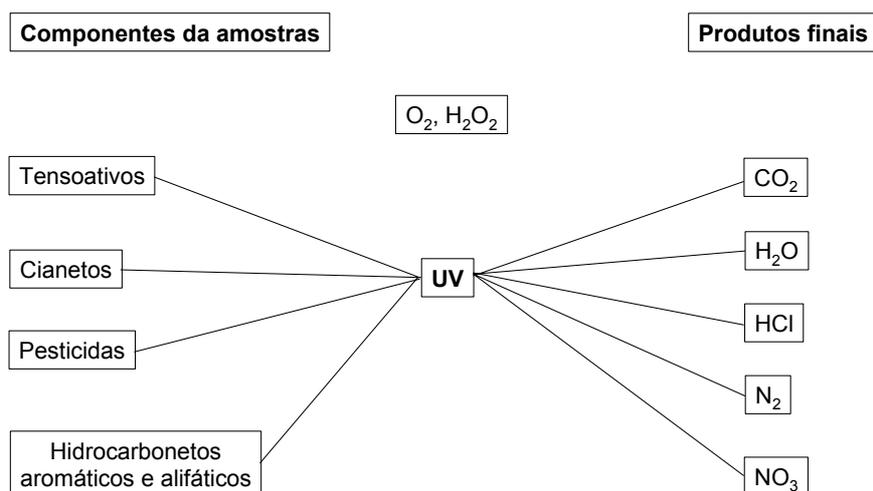
Radicais hidroxilas e peróxidos

A formação de radicais $\cdot\text{OH}$ e sua subsequente reação com a matéria orgânica é uma das formas naturais de biodegradação. Os processos de mineralização usados em laboratórios também têm feito uso de radicais hidroxila de alta reatividade, que foram gerados durante a irradiação UV a partir de H_2O e do H_2O_2 adicionados à solução da amostra [87].

Formação do radical



Os radicais $\text{OH}\cdot$ formados, possuem um alto potencial de oxidação (+2,8V) e podem com isso provocar a oxidação de um grande número moléculas orgânicas. O esquema abaixo ilustra algumas classes que podem ser decompostas pela ação da luz UV e seus produtos de decomposição finais em solução [87].



Esquema 1: Classes de compostos que sofrem decomposição pela radiação UV.

O radical hidroxila pode reagir através de três mecanismos distintos: 1) abstração de hidrogênio; 2) transferência de elétrons; 3) adição radicalar. Os radicais secundários formados durante estas reações podem novamente reagir com outros compostos [88].

A influência da adição de H_2O_2 sobre a eficiência da digestão UV de muitos compostos orgânicos em solução foram estudados. Um método de decomposição freqüentemente usado consiste em acidificar (pH 2) amostras mineralizadas contendo H_2O_2 e a posterior fotooxidação. Inicialmente, este método foi usado para a determinação de carbono orgânico dissolvido em que o CO_2 formado foi medido usando espectroscopia infravermelho (IR). O resultado demonstrou que a decomposição de substâncias orgânicas é quantitativa.

2.8.3 Aplicação da fotooxidação UV na especiação de elementos

Um outro campo de aplicação da radiação UV é a especiação de elementos. A especiação pode ser definida como a determinação de diferentes formas físico-químicas de um elemento, que junto compreendem sua concentração total. Conhecendo apenas a concentração total de um metal, não pode dizer muito a respeito de sua biodisponibilidade e sua circulação no ambiente. É bem sabido, que metais pesados são mais tóxicos para a vida aquática ocorrendo na forma de íons livres (hidratados), ao passo que metais fortemente complexados organicamente ou metais associados com partículas coloidais são muito menos perigosos para o ambiente. Os aspectos biológicos da pesquisa em especiação é a razão pela qual muitos estudos ocupam-se com águas naturais, especialmente água do mar.

A determinação voltamétrica de um metal em amostras de águas acidificadas e filtradas fornece a concentração de íons livres e complexos inorgânicos, enquanto a determinação de um metal numa amostra previamente irradiada (UV), fornece sua concentração total (as substâncias orgânicas são oxidadas e o metal ligado é liberado).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Instrumentação

-Polarógrafo:

693 VA Processor (Metrohm),

694 VA Stand (Metrohm).

Eletrodo de referência – Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹

Contra eletrodo – Platina

Eletrodo de trabalho – HMDE (eletrodo de mercúrio de gota pendente)

- Espectrômetro de absorção atômica Varian SpectrAA 200, equipado com sistema gerador de hidretos VGA 77

- pHmetro digital (digimed – DM 20)

- Balança Analítica Sartorius com quatro casas de precisão

- Sistema de purificação de água Milli-Q Millipore (resistividade 18,2 MΩ.cm⁻¹).

- Digestor UV 705 (Metrohm)

3.2 Reagentes e Soluções

Água purificada em um sistema Milli-Q (resistividade de 18,2 MΩcm⁻¹) e reagentes de qualidade foram utilizados no preparo das soluções.

As soluções analíticas de As (III) e As(V) foram obtidas a partir de soluções estoque de 1000 mg L⁻¹, preparadas pela dissolução das quantidades apropriadas de As₂O₃ (Across) e Na₂HAsO₄.7H₂O (Vetec) em água ultrapura. O As(III) foi

dissolvido em 1 mL NaOH 0,1 mol L⁻¹ e imediatamente acidificado com 2 mL HCl e diluído a 100 mL com água ultrapura.

As soluções analíticas de MMA e DMA foram obtidas a partir de soluções estoque de 1000 mg L⁻¹, preparadas pela dissolução das quantidades apropriadas dos respectivos sais.

A solução estoque de dietilditiocarbamato de sódio (Acros) 8,87 x 10⁻³ mol L⁻¹ foi preparada pela dissolução do sal em água. A solução de trabalho 1 x 10⁻³ mol L⁻¹ foi preparada diariamente pela diluição da solução estoque.

A solução estoque de pirrolidina dietilditiocarbamato (Acros) 5 x 10⁻² mol L⁻¹ foi preparada pela dissolução do sal em água. A solução de trabalho de 2 x 10⁻³ mol L⁻¹ foi preparada diariamente pela diluição da solução estoque.

A solução de EDTA 0,1 mol L⁻¹ foi preparada pela dissolução do sal dissódico em água.

As soluções padrão estoque dos metais Pb⁺², Cu⁺², Mn⁺², Ni⁺², Cr⁺³, Cr⁺⁶, Cd⁺², Al⁺³, Co⁺², Fe⁺², Fe⁺³, Zn⁺², Tl⁺¹, Ca⁺², Sr⁺², Ba⁺², Se⁺⁴, na concentração de 1000 mg L⁻¹ foram preparadas pela dissolução dos respectivos sais em HNO₃ 0,1 M. Soluções de trabalho 10 mg L⁻¹ dos metais foram preparadas por diluição da solução estoque antes do uso.

As soluções de glicose e frutose 1 g L⁻¹ foram preparadas pela dissolução dos reagentes em água.

O agente redutor Na₂S₂O₅/Na₂S₂O₃ foi preparado pela dissolução de 1,4 g de metabissulfito e 0,14 g de tiosulfato de sódio em 20 mL de água, seguido pela adição de 5 mL de H₂SO₄ 10% (v/v) e 0,2 g de ácido ascórbico.

A solução de NaBH₄ 1% (m/v) foi preparada diariamente pela dissolução do sal em hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹

A solução tampão de ácido cítrico pH 5,2 foi preparada a partir de soluções de ácido cítrico 0,5 mol L⁻¹, as quais tiveram seus pHs ajustados com solução de hidróxido de sódio.

3.3 Controle de contaminações externas

A fim de evitar contaminações, o material plástico utilizado (polietileno) foi deixado por pelo menos 48 horas em solução de HNO_3 10% em etanol (v/v) e a vidraria em uma solução de solução de HNO_3 1 % (v/v) por no mínimo 24 horas, lavados com água ultrapura em abundância antes de serem utilizados.

3.4 Medidas voltamétricas

Para a otimização dos parâmetros a seguir, empregou-se a voltametria de pulso diferencial, utilizando as seguintes condições:

- Tamanho de gota: $0,6 \text{ mm}^2$
- Amplitude de pulso: -50 mV
- Velocidade de varredura: 100 mV/s
- Velocidade de rotação (rpm) da agitação na pré-concentração: 2000 rpm

3.4.1 Eletrólito suporte

Para a escolha do eletrólito suporte ideal foram testadas substâncias de grau analítico. Os eletrólitos suporte utilizados foram soluções de H_2SO_4 , HNO_3 , HCl em concentrações de 0,01 a 0,1 M (pH 2,0) e H_3BO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ / NaOH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 9,0).

O tampão borato pH 9,0 foi preparado pela dissolução de 6,183 g de H_3BO_3 em 500 mL de água. O pH foi ajustado a 9,0 pela adição de 2 g de NaOH sob forte agitação magnética. O volume final foi aferido a 1000 mL.

3.4.2 Estudo do efeito do potencial de pré-concentração

Para estudar o efeito do potencial de pré-concentração na determinação de As(III) utilizou-se uma concentração de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ do analito e foram variados os potenciais de pré-concentração de 0 V à -0,90V, no tempo de pré-concentração de 60 s.

3.4.3 Estudo do efeito do tempo de pré-concentração

Para estudar o efeito do tempo de pré-concentração na determinação de As(III) foram investigados os tempos de pré-concentração de 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480 e 540 s, utilizando-se como potencial de deposição de -0,45 V e concentrações de As(III) de 10, 25, 50 e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ do analito.

3.4.4 Estudo do efeito da concentração do ligante Dietilditiocarbamato (DDC)

Para estudar o efeito da concentração do ligante DDC na determinação de As(III) utilizaram-se concentrações de 1,33, 2,66, 4,0, 6,6, 9,3 e $13,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ de ligantes para diferentes concentrações de arsênio. ($1, 5$ e $10 \mu\text{g L}^{-1}$), buscando obter o máximo de sensibilidade para a determinação.

3.4.5 Estudo do efeito do tempo de equilíbrio

Para estudar o efeito do tempo de equilíbrio antes da etapa de redissolução para a determinação de As(III), tempos de 0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 s foram investigados, utilizando-se um potencial de pré-concentração de -0,45 V e um tempo de pré-concentração de 60 s e uma concentração de As(III) de $5 \mu\text{g L}^{-1}$.

3.4.6 Estudo do efeito da velocidade de varredura do potencial

Para estudar o efeito da velocidade de varredura do potencial na determinação de As(III) foram investigados velocidades entre 10 e 100 mV/s, utilizando-se um potencial de deposição de -0,45 V, com tempo de pré-concentração de 60 s e uma concentração de As(III) de $5 \mu\text{g L}^{-1}$.

3.4.7 Método voltamétrico otimizado para a determinação de As(III)

Para a determinação do As(III) sob condições otimizadas, adotou-se o procedimento que consistiu em adicionar 10 mL de água ultra pura, 10 μL de HCl concentrado (37%), 40 μL de DDC $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e 1 mL de EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte à célula voltamétrica. O desaeramento da solução foi feito por borbulhamento de nitrogênio durante 5 minutos.

Os voltamogramas foram obtidos utilizando-se o potencial de pré-concentração -0,45V (vs.Ag/AgCL), o tempo de pré-concentração ideal de 60s, para a concentrações de 10 a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ou 300s para concentrações inferiores a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III). Na etapa de redissolução utilizou-se o intervalo de potenciais de -0,40 à -1,0V com velocidade de varredura de 100 mV/s.

As determinações de As(III) em água pura e em amostras reais foram realizadas pelo método da adição padrão ($n=3$) para a faixa de concentração de 10 a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e pelo método da calibração com padrão externo para a faixa de concentração de 1 a $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

3.4.8 Estudo dos interferentes

Soluções de 10 mg L^{-1} dos metais Pb^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3} , Cr^{+6} , Cd^{+2} , Al^{+3} , Co^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Zn^{+2} , Tl^{+1} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Se^{+4} , foram preparadas pela diluição adequada da solução padrão estoque.

Soluções de 10 mg L^{-1} dos ânions Cl^- , NO_3^- e SO_3^- foram preparadas pela diluição adequada da solução padrão estoque.

A solução estoque do surfactante Triton X-100 (Merck) 0,2% (v/v) foi preparada por diluição do padrão Merck em 100 mL de água. A solução estoque de ácido húmico 1000 mg L^{-1} foi preparada pela dissolução apropriada do sólido (Aldrich) em 100 mL de água.

Para verificar a interferência de espécies orgânicas e inorgânicas na determinação de As(III), adicionou-se à célula voltamétrica 10 mL do eletrólito suporte (HCl 0,01 M, DDC $4 \mu\text{mol L}^{-1}$) e As(III) na concentração de $30 \mu\text{g L}^{-1}$. Em seguida o sistema foi desaerado com nitrogênio para posterior adições dos possíveis interferentes em concentrações de 10 a $500 \mu\text{g L}^{-1}$. A influência dos interferentes na determinação de As(III) foi avaliada com base na diminuição ou aumento da corrente de pico obtida em -0,85 V.

Para eliminar a interferência dos metais foram adicionados à célula voltamétrica contendo o eletrólito suporte 1 mL da solução de EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.4.9 Estudo das condições de especiação de As(III) e As(V)

Para o estudo das condições para a especiação de As(III) e As(V) utilizando o agente redutor químico, formado por $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e ácido ascórbico em meio ácido de H_2SO_4 , fez-se o uso de um banho de água termostaticado para o aquecimento das soluções a 80°C .

A solução estoque de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na concentração 1,4/0,14 mg mL^{-1} , respectivamente foi utilizada para a obtenção de agente redutor nas concentrações de 1/0,1; 2/0,2; 2,5/0,25; 3/0,3; 4/0,4; 6/0,6 e 8/0,8 nas respectivas

soluções (10 mL) contendo As(V) e As(III) em diferentes concentrações. As soluções foram aquecidas em tempos de 15 a 90 minutos para as reações de redução. A temperatura durante todo o processo de aquecimento foi mantida em 80°C, onde se obteve a maior eficiência do processo.

Para estudar as condições para a especiação de As(III) e As(V) utilizando a radiação UV, empregou-se um Digestor UV Metrohn, baseado no sistema em batelada. Soluções de 1000 mg L⁻¹ de glicose e frutose foram preparadas por dissolução do reagente em água ultrapura.

Glicose em concentrações de 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mg L⁻¹ foram utilizadas em 10 mL solução contendo As(V) e/ou As(III) em diferentes concentrações. As soluções foram irradiadas com luz UV em tempos de 45 a 150 minutos. A temperatura durante todo o processo de irradiação UV foi mantida em 90°C, onde se obtém a maior eficiência do processo e se evita a perda de amostra por evaporação. O sistema de refrigeração do digestor UV é composto por um ventilador situado na parte inferior do digestor e um sistema de resfriamento a base de circulação de água, que circula através das paredes do bloco de alumínio que envolve o sistema (figura 3).

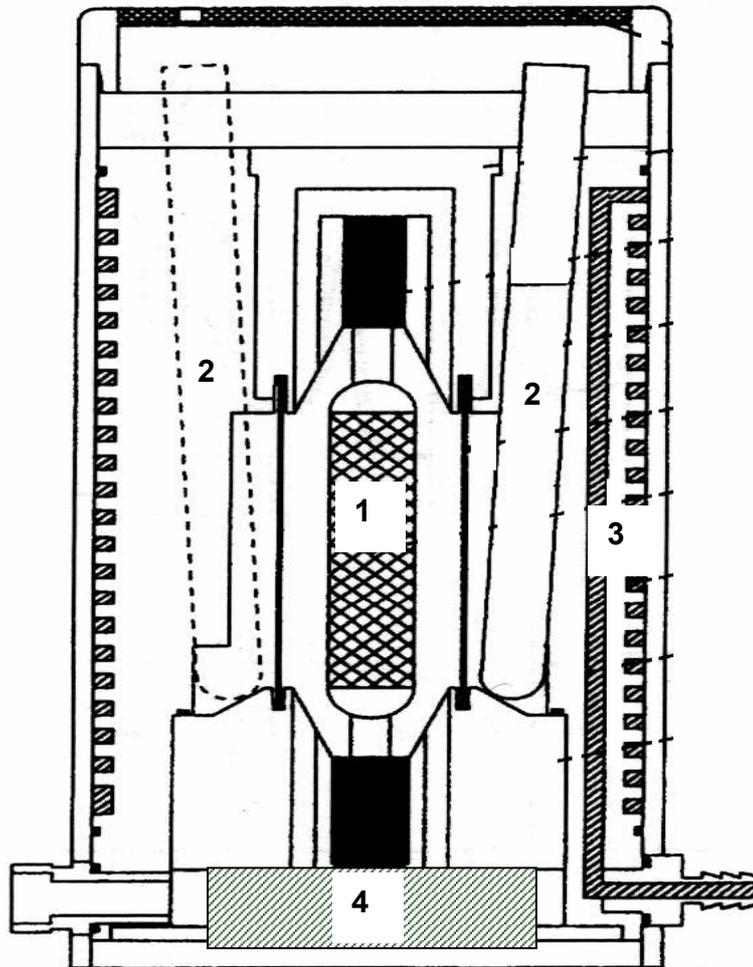


Figura 3: Esquema representativo do digestor empregado para irradiação com luz UV; (1) Lâmpada de mercúrio de alta pressão (500 W); (2) Tubos de quartzo com capacidade para 12 mL de amostra; (3) Paredes por onde circula a água para refrigeração do sistema; (4) Ventilador para refrigeração.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Comportamento voltamétrico de As(III) na presença do DDC

Estudos por voltametria cíclica foram realizados primeiramente para investigar o comportamento eletroquímico do arsênio e do DDC no eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE). Os ensaios voltamétricos foram realizados em meio ácido e em meio alcalino nos eletrólitos suporte HCl 0,01 mol L⁻¹ e tampão borato pH 9,0. (H₃BO₃ 0,1 mol L⁻¹/ NaOH 0,05 mol L⁻¹).

As figuras 4(a) e 4(b) ilustram o comportamento voltamétrico de redissolução do DDC no eletrodo de mercúrio em meio alcalino e em meio ácido na faixa de potenciais de -0,45 a -1,0 V. Como pode se observar, o sinal de redução do DDC no HMDE ocorre em um potencial entre -0,60 e -0,65 V durante a varredura catódica de potenciais em tampão borato. Um pequeno sinal voltamétrico durante a varredura anódica de potenciais pode ser observado, indicando um processo reversível no eletrodo de mercúrio. O comportamento voltamétrico do DDC em meio ácido de HCl 0,01 mol L⁻¹ pH = 2 mostra a ausência de sinais voltamétricos durante a varredura catódica e anódica de potenciais devido à degradação do ligante DDC no meio ácido. Este comportamento está de acordo com dados previamente descritos na literatura, os quais relatam a rápida degradação do DDC em pH abaixo de 3,0 [59]

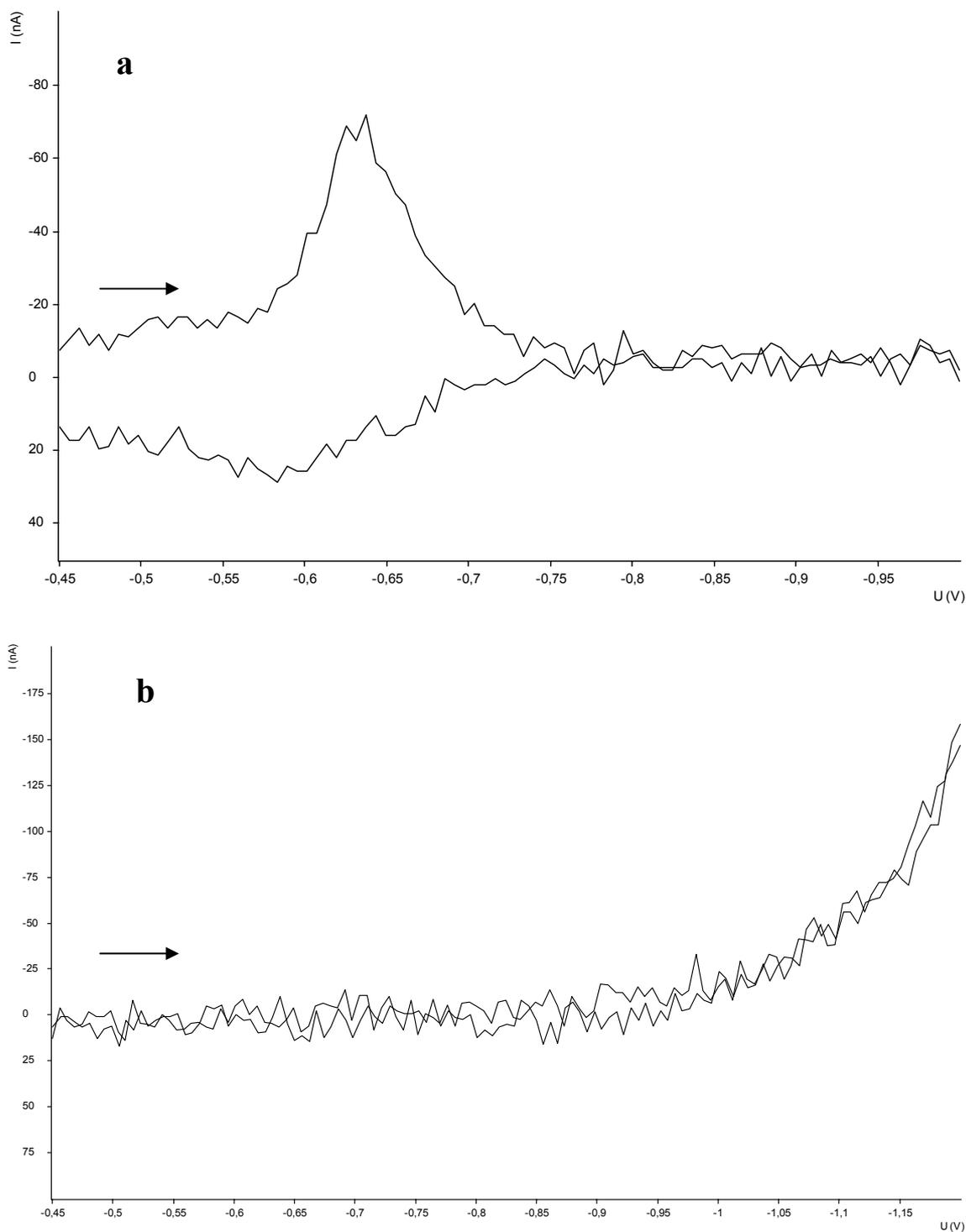


Figura 4: Comportamento voltamétrico de redissolução do DDC no eletrodo de mercúrio em (a) meio alcalino de tampão borato (pH = 9,0) e (b) meio ácido de HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 2,0); $E_{\text{pre}} = -0,45 \text{ V}$, $T_{\text{pre}} = 60 \text{ s}$, $V = 100 \text{ mV/s}$

Quando As(III) é adicionado a uma solução contendo DDC em meio de HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (figura 5), pode-se observar um sinal voltamétrico que evidencia a formação de um complexo entre As(III) e DDC que se deposita no HMDE. Este resultado também está de acordo com dados descritos na literatura [59,61-63] que indicam a formação do complexo As(III)-DDC em meio ácido.

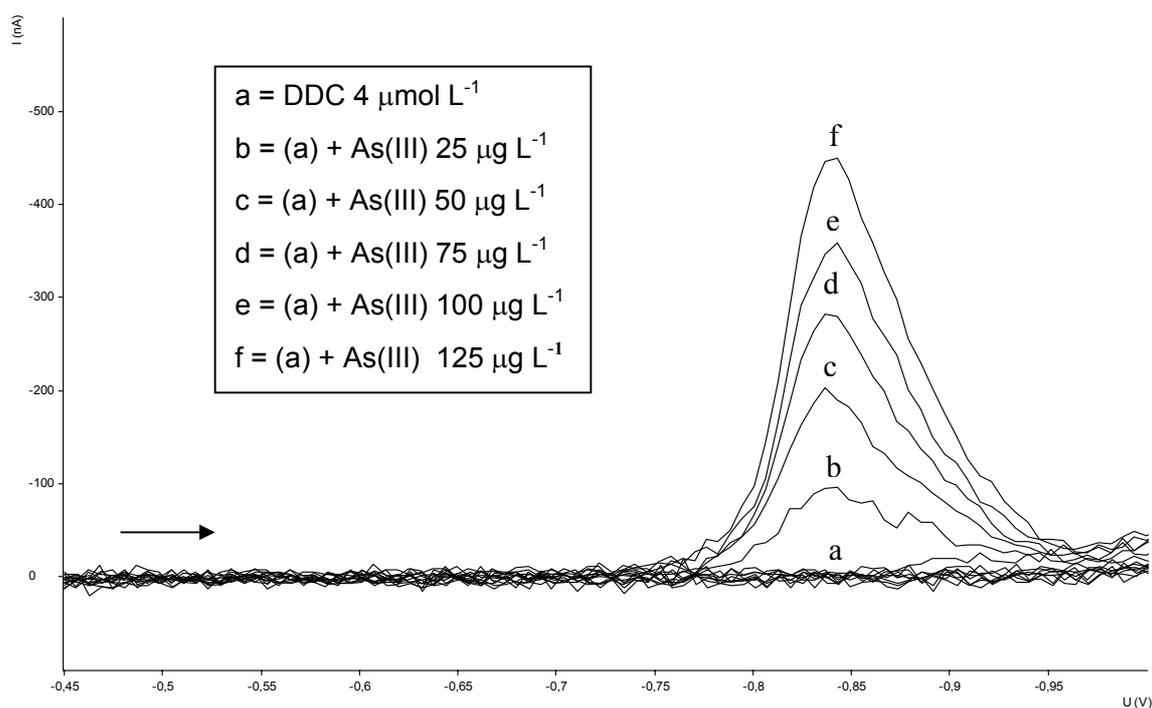


Figura 5: Comportamento voltamétrico do As(III) na presença de DDC $4 \mu\text{mol L}^{-1}$. Eletrólito = HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $E_{\text{pre}} = -0,45\text{V}$, $T_{\text{pre}} = 60\text{s}$, $V = 100 \text{ mV/s}$.

Na figura 5 observa-se o sinal voltamétrico do complexo As(III)-DDC próximo a $-0,85\text{V}$ durante a varredura catódica de potenciais. Este fato indica que a reação do As(III) na presença de DDC no eletrodo de mercúrio é irreversível, sugerindo que o complexo forma uma espécie que pode ser adsorvida na superfície deste eletrodo e redissolvida catodicamente. Velocidades crescentes de varredura de potenciais entre 100 a 1000 mV/s [87] levam a um deslocamento do

potencial no sentido catódico (de -0,85V para -1,2 V), indicando um aumento da irreversibilidade da reação do As(III)-DDC no eletrodo de mercúrio.

Quando a determinação de As(III) em meio de HCl 0,01 mol L⁻¹ é realizada na ausência de DDC, nenhum sinal voltamétrico é observado para As(III), nas concentrações utilizadas, devido a baixa solubilidade do arsênio no mercúrio. Entretanto, com a adição de DDC à solução já contendo As(III) observa-se o sinal do complexo As(III)-DDC (figura 6). Como o DDC se decompõe rapidamente em meio ácido [60], o complexo formado com As(III) pode envolver, ainda, os subprodutos formados em solução, a dietilamina e o dissulfeto de carbono (CS₂). Independentemente do tipo de composto formado entre As(III) e DDC em meio ácido, o sinal voltamétrico obtido ilustra a utilidade analítica da reação para a determinação de As(III), como mostrado na figura 6.

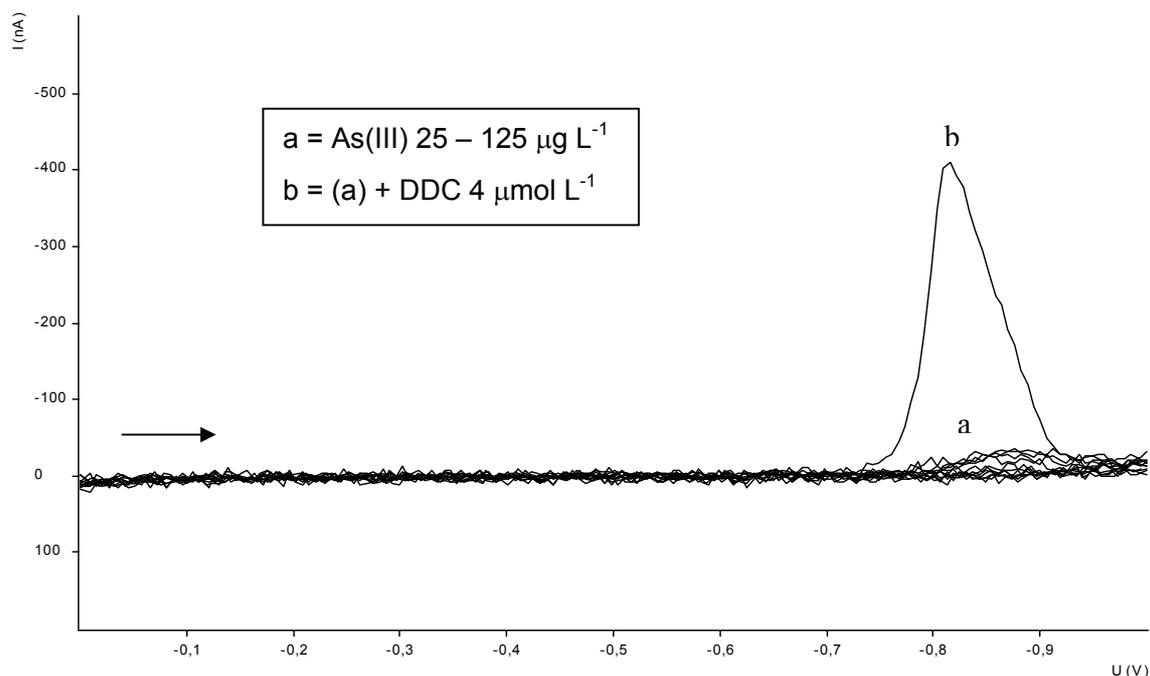


Figura 6: Comportamento voltamétrico do As(III) na (a) ausência e na (b) presença de DDC. Eletrólito = HCl 0,01 M , $E_{pre} = -0,45V$, $T_{pre} = 60s$, $V = 100$ mv/s.

Para investigar o comportamento adsorptivo do complexo no HMDE, voltamogramas cíclicos repetitivos na mesma gota de mercúrio foram realizados para uma concentração fixa de DDC e As(III), utilizando o intervalo de potenciais de -0,45 a -1,0 V. Neste experimento, pôde-se observar que o pico catódico para As(III) e DDC desaparece a partir do segundo ciclo de varredura (figura 7) indicando que o complexo formado se adsorve fortemente na superfície do eletrodo de mercúrio durante a etapa de pré-concentração em -0,45 V e é desorvido na etapa de redissolução.

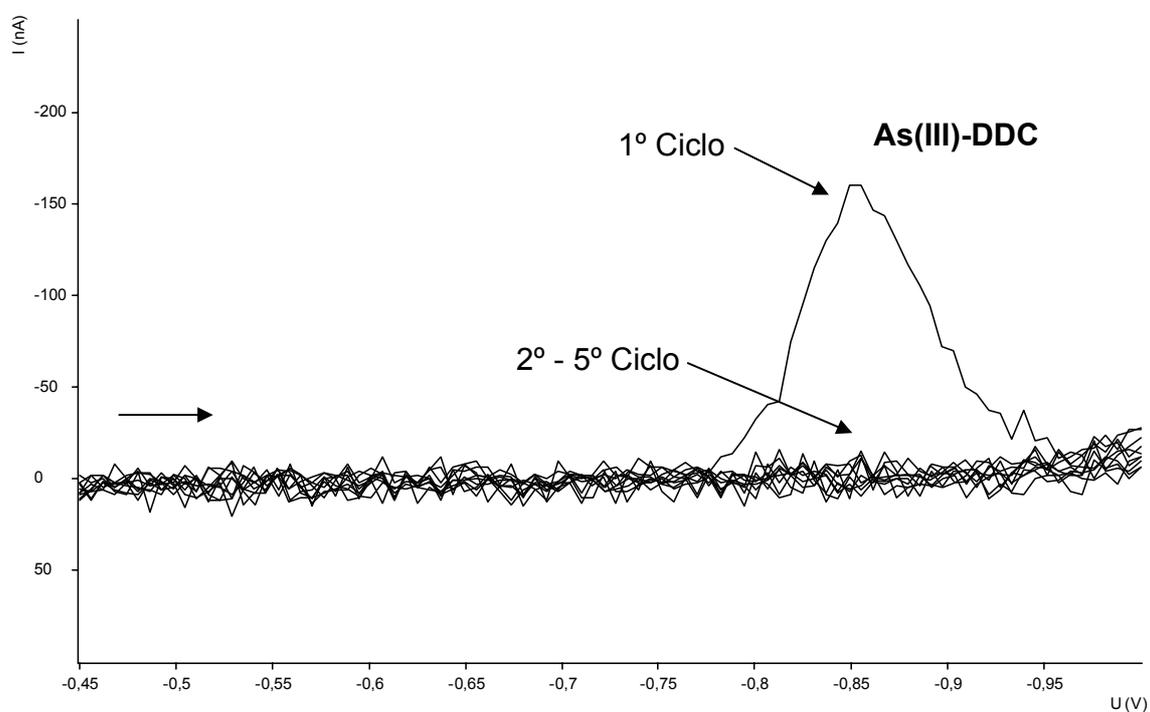


Figura 7: Voltamogramas cíclicos repetitivos ($n=5$) de As(III) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ na presença de DDC $4 \mu\text{mol L}^{-1}$. Eletrólito: HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $E_{\text{pre}} = -0,45 \text{ V}$, $T_{\text{pre}} = 60 \text{ s}$, $V = 100 \text{ mV/s}$.

Para a determinação de As(III) por voltametria adsortiva de redissolução catódica (AdCSV) na presença de DDC, a etapa de adsorção do analito na superfície do eletrodo de mercúrio é fundamental para se obter uma boa relação entre concentração do analito e sinal voltamétrico, que permita a determinação sensível de As(III) em uma ampla faixa de concentração. Os parâmetros experimentais descritos a seguir têm influência na determinação voltamétrica de As(III) e foram investigados sistematicamente, considerando suas influências sobre o sinal voltamétrico obtido para o complexo formado entre As(III) e DDC em meio ácido.

4.2 Otimização da determinação de As(III) na presença de DDC

4.2.1 Efeito do potencial e do tempo de pré-concentração

O comportamento adsortivo do complexo As(III)-DDC tem grande influência na sensibilidade da medida voltamétrica. Sabe-se que a sensibilidade na voltametria adsortiva de redissolução depende fundamentalmente do potencial e do tempo de adsorção da espécie na superfície do eletrodo. A figura 8 mostra a dependência do sinal voltamétrico de As(III)-DDC em relação ao potencial de pré-concentração no eletrodo de mercúrio.

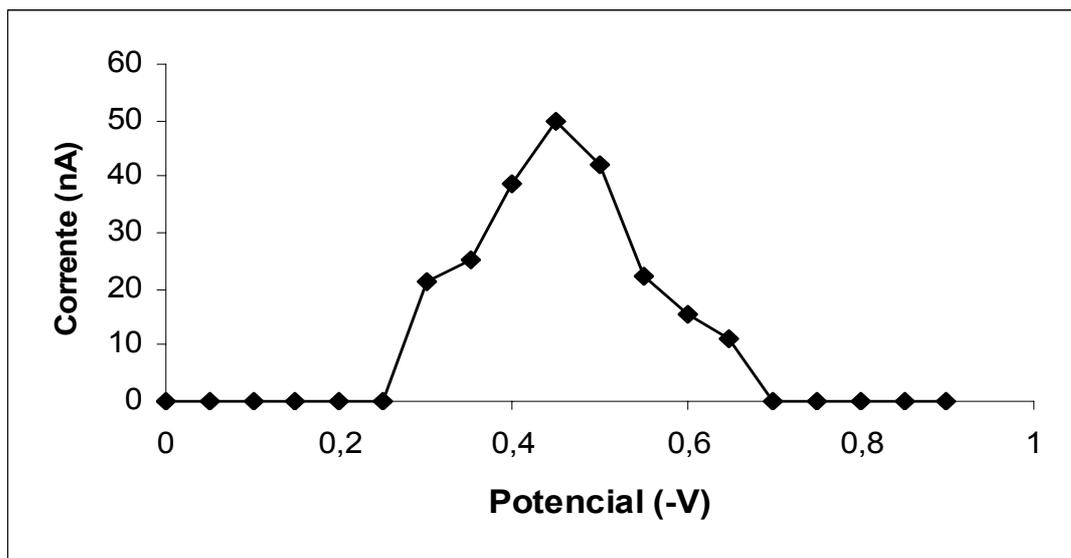


Figura 8: Dependência do sinal voltamétrico de As(III)-DDC em relação ao potencial de pré-concentração. Eletrólito: HCl 0,01 mol L⁻¹, T_{pre} = 60 s, DDC = 4 μmol L⁻¹, As(III) = 25 μg L⁻¹.

Como pode se observar, os potenciais de pré-concentração ótimos para a deposição adsortiva do complexo estão entre -0,4 e -0,5 V, com um sinal máximo de corrente em -0,45V. Sendo assim, o potencial de -0,45 V foi escolhido para a pré-concentração adsortiva do complexo As(III)-DDC no HMDE em ensaios subseqüentes para a otimização do método.

O tempo de pré-concentração também tem grande influência na sensibilidade da medida por voltametria adsortiva de redissolução. Assim, diferentes tempos de pré-concentração do As(III)-DDC foram escolhidos para avaliar o comportamento do sinal voltamétrico frente a diferentes concentrações de As(III). A figura 9 mostra a dependência do sinal voltamétrico do complexo As(III)-DDC em relação ao tempo de pré-concentração no eletrodo de mercúrio.

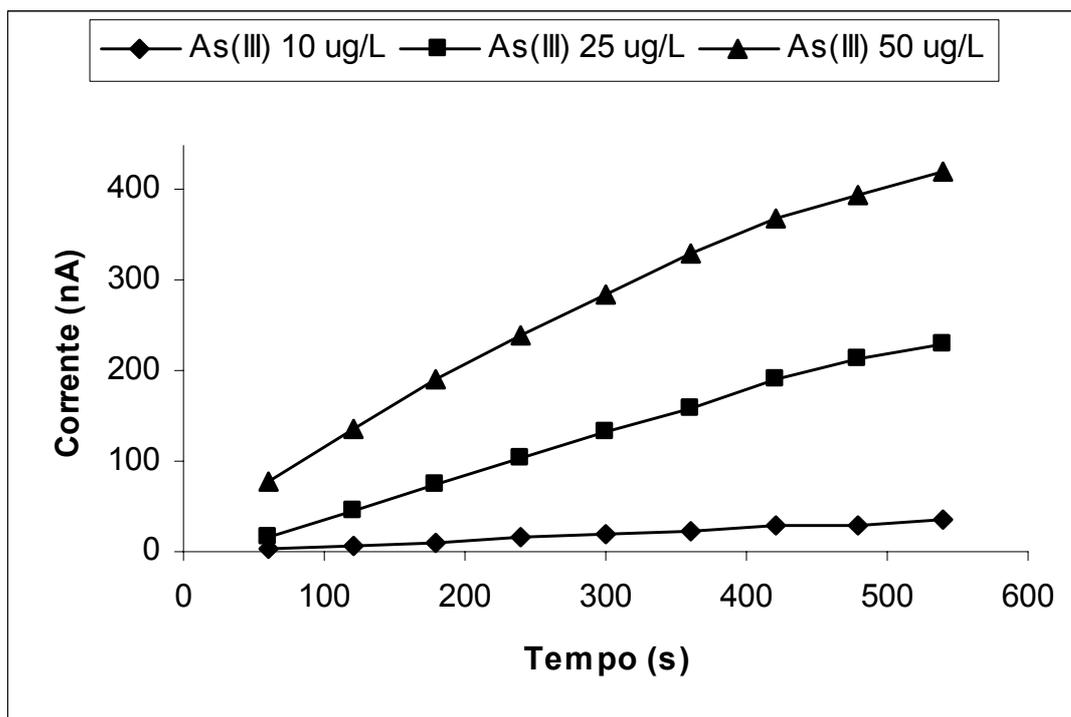


Figura 9: Dependência do sinal voltamétrico de As(III)-DDC em relação ao tempo de pré-concentração. Eletrólito: HCl 0,01 mol L⁻¹, E_{pre} = -0,45 V, DDC = 4 µmo L⁻¹, V = 100 mV/s

Como é de se esperar, a região onde a corrente aumenta linearmente com o tempo depende da concentração de As(III). Esta região compreende um intervalo de tempo de 0 a 540 s ($r = 0,998$) para concentrações de As(III) até 10 µg L⁻¹, de 0 a 300s ($r = 0,992$) para concentrações de As(III) de 25 e 50 µg L⁻¹ e de 0 a 100 s ($r = 0,994$) para concentrações de As(III) até de 100 µg L⁻¹ de As(III). Sendo assim, tempos de pré-concentração de 300 s para concentrações de As(III) menores que 10 µg L⁻¹ e de 60 s para concentrações de As(III) de 10 a 500 µg L⁻¹ foram consideradas ótimas para a determinação de As(III) e empregadas em estudos subsequentes.

4.2.2 Efeito da concentração de DDC

A concentração do ligante DDC tem influencia significativa na formação e deposição do complexo com As(III) na superfície do eletrodo. Assim, diferentes concentrações de DDC na faixa de 1,33 a 13,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foram utilizadas para avaliar a sensibilidade do sinal voltamétrico para concentrações de arsênio de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. A figura 10 ilustra a dependência do sinal voltamétrico de As(III) em relação à concentração de DDC presente na célula voltamétrica.

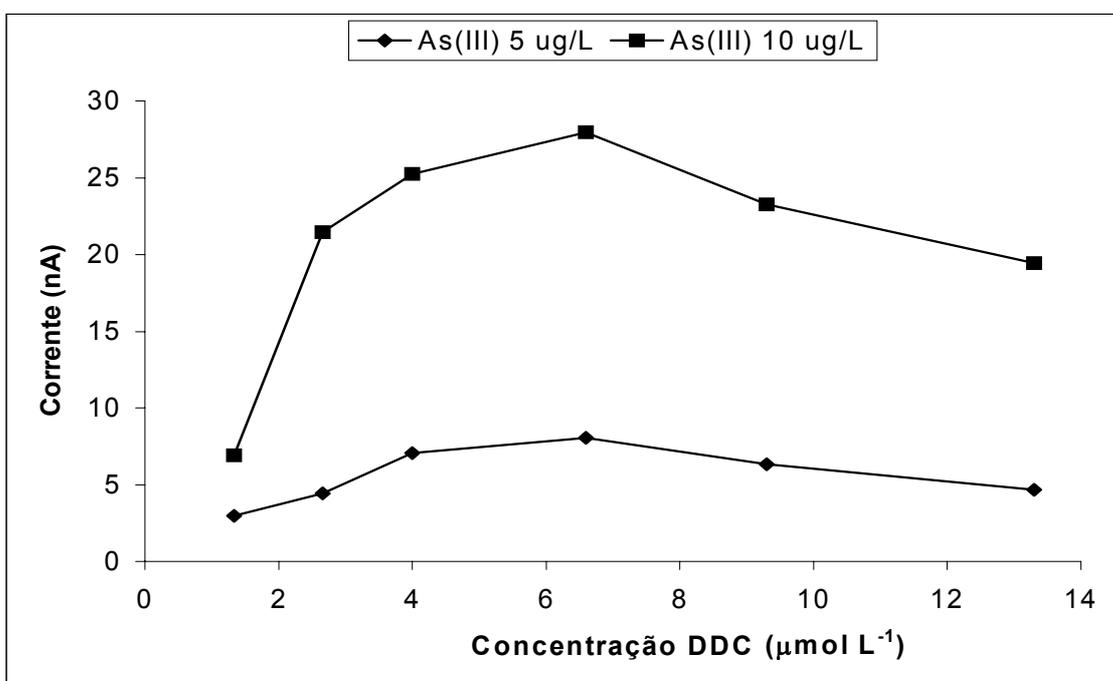


Figura 10: Efeito da concentração de DDC no sinal voltamétrico de As(III). Eletrólito: HCl 0,01 mol L^{-1} , $E_{\text{pre}} = -0,45 \text{ V}$, $t_{\text{pre}} = 120 \text{ s}$, $V = 100 \text{ mV/s}$

Os valores de corrente de pico para as concentrações de arsênio utilizadas mostram que concentrações de DDC entre 4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 6,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ levam a um máximo de sensibilidade para o sinal voltamétrico de As(III). O mesmo

comportamento visto na figura 10 foi observado para uma concentração de As(III) de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ na presença de DDC. Pode-se observar, também, que um excesso de DDC em relação a As(III) aumenta a sensibilidade da medida, sem interferência no sinal obtido para o complexo em $-0,85 \text{ V}$. Além disso, um excesso de DDC leva à formação de um sinal voltamétrico mais simétrico e mais definido para baixas concentrações de As(III). Com base nestes resultados, a concentração de DDC de $4 \mu\text{mol L}^{-1}$ foi escolhida para a determinação de As(III) em estudos subseqüentes.

4.2.3 Efeito da composição do eletrólito suporte

Para a escolha do eletrólito suporte ideal, soluções de H_2SO_4 , HNO_3 e HCl foram testadas em concentrações na faixa de $0,01$ a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os melhores resultados foram obtidos quando se utilizou HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, o que pode ser observado através do gráfico mostrado na figura 11 que ilustra a perda de sensibilidade do sinal voltamétrico de As(III)-DDC em concentrações de HCl maiores que $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} < 2,0$). Resultados semelhantes foram obtidos utilizando-se HNO_3 e H_2SO_4 como eletrólito suporte, não havendo diferenças de sensibilidade e forma do sinal de As(III)-DDC em soluções destes ácidos como eletrólito suporte.

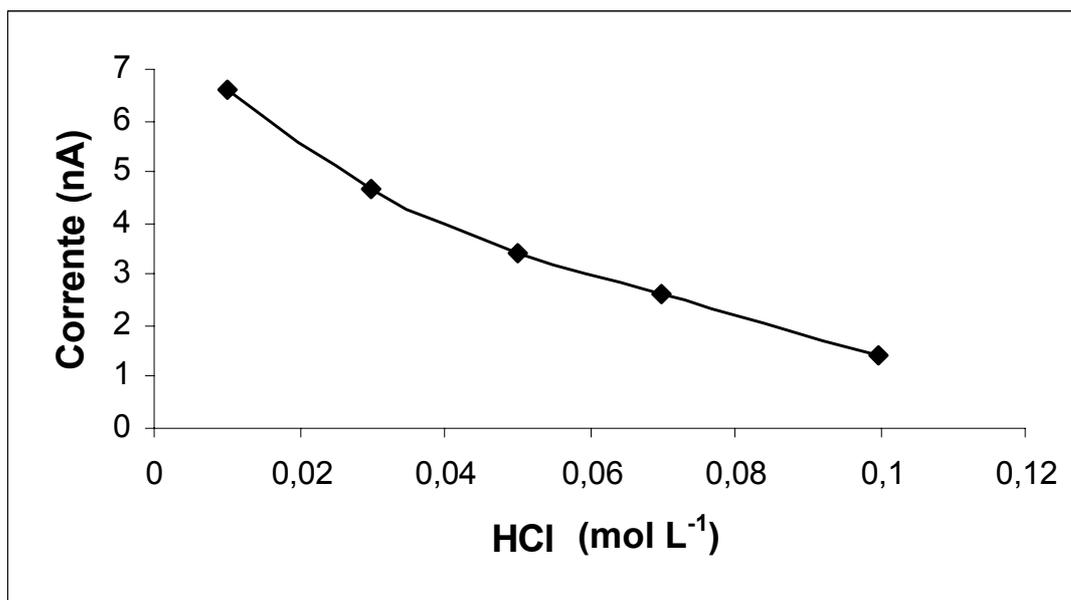


Figura 11: Efeito da concentração de HCl na determinação de As(III) $20 \mu\text{g L}^{-1}$.

$E_{\text{pre}} = -0,45 \text{ V}$, DDC $4 \mu\text{mol L}^{-1}$, $T_{\text{pre}} = 60 \text{ s}$; $V = 100 \text{ mV/s}$

4.2.4 Efeito do tempo de equilíbrio (repouso)

Após a deposição de um metal na superfície do eletrodo, a solução deve ser mantida em repouso por alguns segundos para que a sua concentração seja homogênea na superfície e também para a eliminação da convecção durante a medida voltamétrica na etapa de redissolução. Para este estudo foram utilizados tempos de equilíbrio de 5 a 30 s antes da etapa de redissolução catódica. Como pode ser observado na figura 12, o tempo de equilíbrio ótimo para a determinação de As(III) situa-se entre 10 e 20 s, com uma maior sensibilidade para o sinal voltamétrico obtido em $-0,85 \text{ V}$. Sendo assim, um tempo de equilíbrio de 15 s antes da etapa de redissolução foi escolhido para a determinação de As(III) na presença de DDC em estudos subseqüentes.

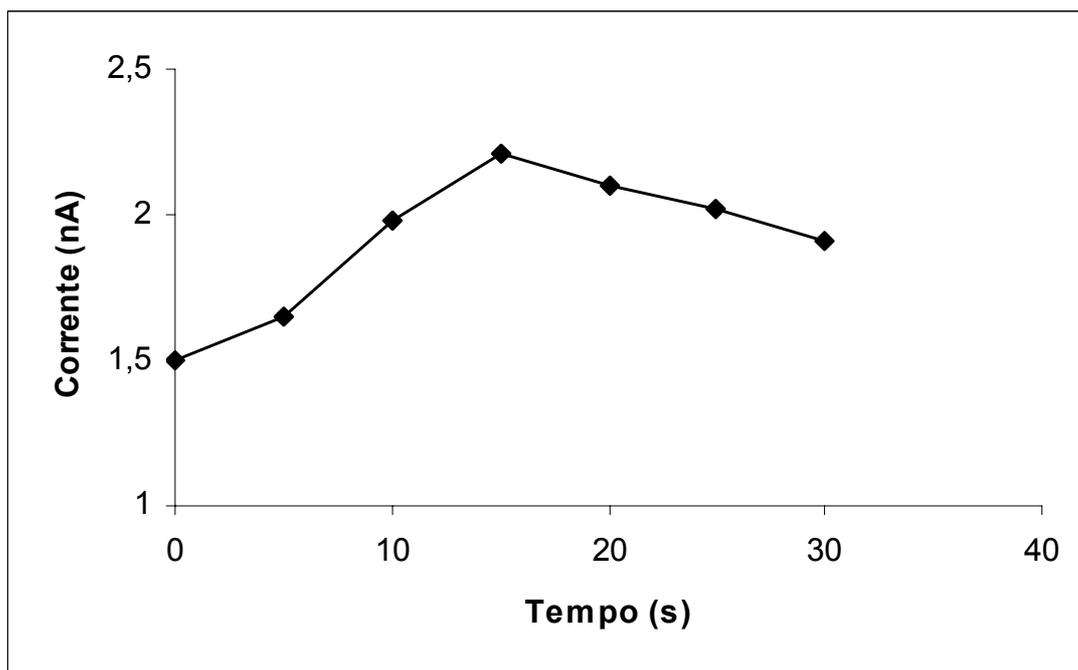


Figura 12: Dependência do sinal voltamétrico de As(III) em relação ao tempo de equilíbrio. Eletrólito HCl 0,01 mol L⁻¹; E_{pre} = -0,45 V; T_{pre} = 60s; V = 100 mV/s; As(III) = 25 µg L⁻¹.

4.2.5 Efeito da velocidade de varredura de potenciais

Variações na velocidade de varredura de potenciais entre 10 e 100 mV/s, durante a etapa de redissolução catódica do analito mostraram ter grande influência na altura e na forma do sinal voltamétrico obtido para As(III) na presença de DDC. Como pode se observar na figura 13, o sinal de corrente aumenta linearmente ($r = 0,992$), com a raiz quadrada da velocidade de varredura, como previsto pela equação de Randles-Sevcich [89]. O máximo de sensibilidade foi obtido para uma velocidade de varredura de 100 mV/s. Além disso, picos voltamétricos mais simétricos foram obtidos em velocidades de varredura mais altas, facilitando o processamento do sinal obtido.

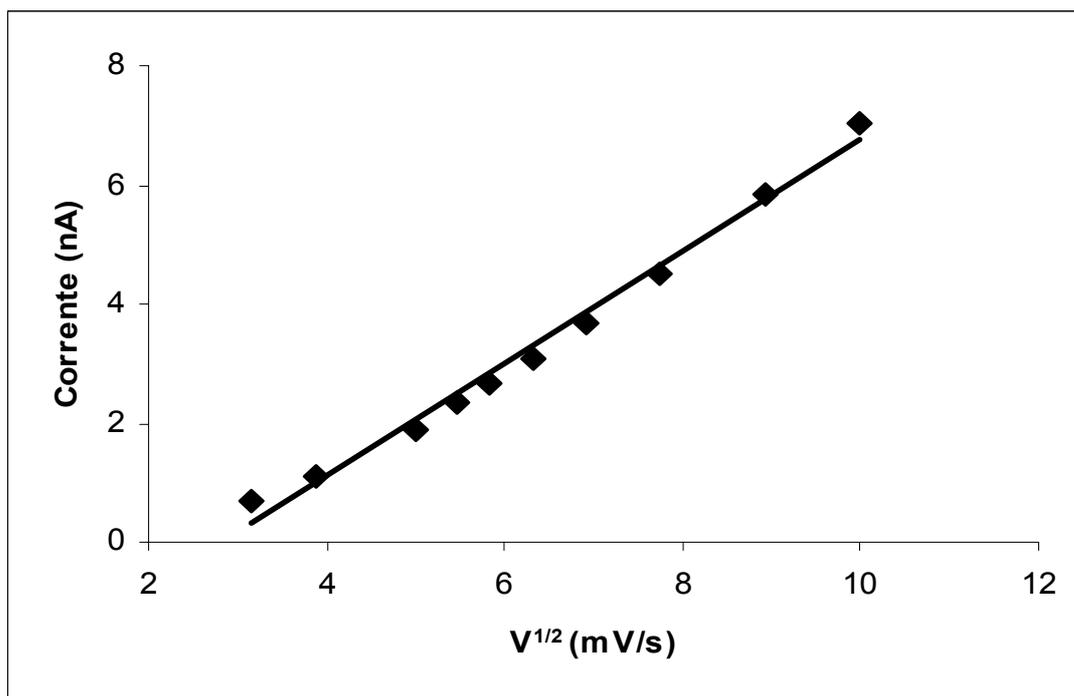


Figura 13: Dependência do sinal de As(III) em relação a velocidade de varredura de potenciais. Eletrólito: HCl 0,01 mol L⁻¹, $E_{pre} = -0,45V$, $T_{pre} = 60s$, $V = 100$ mV/s, DDC 4 μ mol L⁻¹, As(III) = 5 μ g L⁻¹

Com relação ao perfil dos potenciais aplicados ao eletrodo de trabalho, varreduras no modo pulso diferencial com amplitude de pulso de 50 mV mostraram-se mais adequadas à determinação de As(III) na presença de DDC.

4.2.6 Estudo dos Interferentes

A influência de espécies orgânicas e inorgânicas na determinação de As(III) por AdCSV foi estudada para avaliar a aplicabilidade do método em amostras reais. Os possíveis interferentes incluem compostos orgânicos, que podem competir com o As(III)-DDC pela superfície do eletrodo, e elementos eletroativos com potenciais de redução próximos ao do complexo As(III)-DDC.

A possível interferência de espécies orgânicas e inorgânicas foi investigada pela adição de quantidades crescentes dessas substâncias à célula voltamétrica, na presença de uma concentração fixa de As(III) e DDC.

As espécies orgânicas investigadas foram o tensoativo Triton X -100, ácido húmico e as espécies orgânicas de arsênio ácido dimetilarsínico (DMA) e o ácido monometilarsênico (MMA), que podem existir conjuntamente com o As(III) em determinados meios, sendo que ambas as espécies não apresentam sinal voltamétrico na presença do ligante DDC. O tensoativo Triton X-100 e o ácido húmico representam a classe de compostos que possuem forte atração pela superfície do mercúrio e que podem também se adsorver no HMDE durante a etapa de pré-concentração adsortiva do analito.

A figura 14 ilustra os ensaios de recuperação de As(III) na presença dos interferentes orgânicos testados.

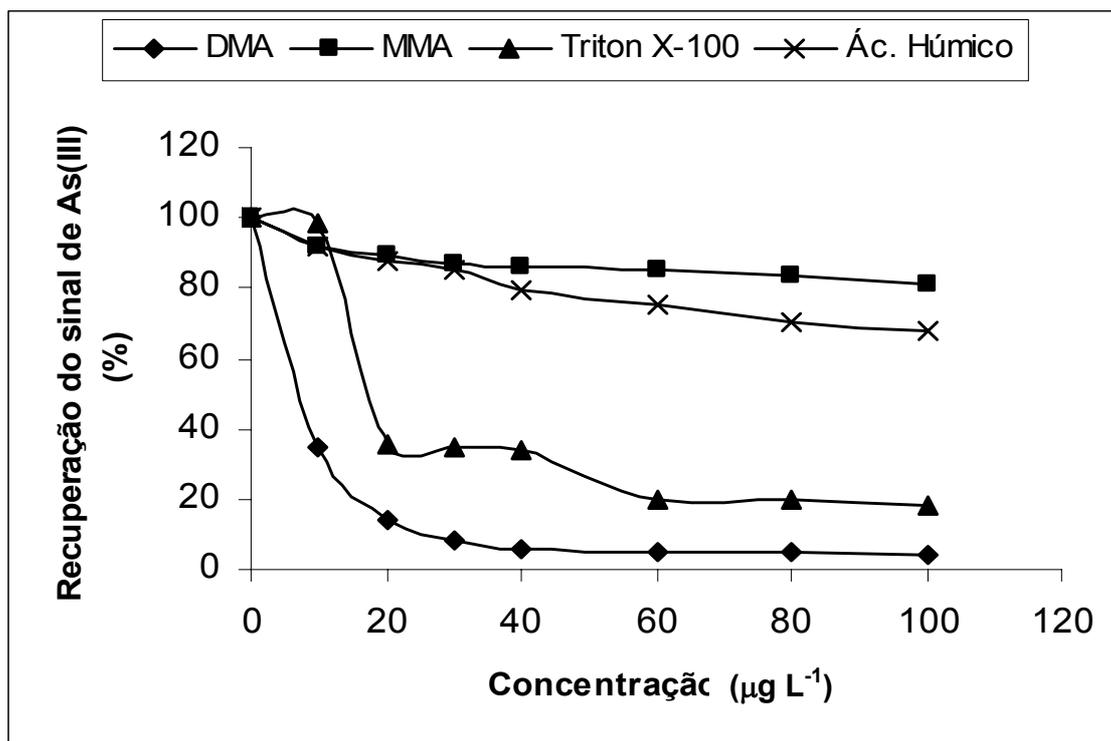


Figura 14: Recuperação do sinal de As(III) $30 \mu\text{g L}^{-1}$ na presença de interferentes orgânicos. Eletrólito = HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $E_{\text{pre}} = -0,45\text{V}$, $T_{\text{pre}} = 60 \text{ s}$, $V = 100 \text{ mV/s}$, DDC = $4 \mu\text{mol L}^{-1}$

Na figura 14, observa-se que a interferência do DMA e do Triton X-100 são significativas em concentrações maiores que $20 \mu\text{g L}^{-1}$, causando uma diminuição de 60 a 80% no sinal voltamétrico de As(III), sendo esta interferência causada pela competição entre o complexo As(III)-DDC e os interferentes pela superfície do eletrodo. No caso do Triton X-100 e do ácido húmico, ambos se adsorvem no HMDE durante a etapa de deposição do complexo As(III)-DDC, deformando o sinal voltamétrico do complexo. Entretanto, esta interferência pode ser eliminada pela utilização de técnicas de irradiação da amostra com luz UV para a degradação dos compostos. A concentração máxima das espécies orgânicas utilizadas nos ensaios foi de $500 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que nesta concentração o sinal do complexo As(III)-DDC fica totalmente deformado o que dificulta o seu processamento. As espécies inorgânicas investigadas foram os íons metálicos

Pb⁺², Cu⁺², Mn⁺², Ni⁺², Cr⁺³, Cr⁺⁶, Cd⁺², Al⁺³, Co⁺², Fe⁺², Fe⁺³, Zn⁺², Tl⁺¹, Ca⁺², Sr⁺², Ba⁺², Se⁺⁴ e os ânions SO₃²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ e PO₄³⁻. A tabela 1 ilustra os ensaios de recuperação de As(III) na presença de diferentes concentrações dos interferentes inorgânicos testados.

Tabela 1: Recuperação do sinal de As(III) 30 µg L⁻¹ na presença de interferentes.

Interferente	Recuperação do sinal As(III) (%) ^a			
	Concentração dos interferentes (µg L ⁻¹)			
	10	60	100	500
Co ⁺²	47,82	4,04	0	0
Pb ⁺²	4,34	2,94	2,06	0
Cd ⁺²	83,26	44,82	29,06	10,89
Ni ⁺²	87,08	48,58	32,92	0
Cu ⁺²	84,50	56,02	40,29	0
Tl ⁺¹	96,77	77,32	67,54	25,81
Fe ⁺²	98,01	75,94	72,08	29,22
Fe ⁺³	94,53	73,04	63,24	27,25
Cr ⁺³	97,77	84,58	76,95	48,16
Cr ⁺⁶	96,34	76,81	60,47	20,09
Ca ⁺²	91,93	77,55	72,36	53,99
Ba ⁺²	93,53	84,48	78,43	65,23
Mn ⁺²	94,70	82,75	72,90	61,20
Al ⁺³	94,78	89,70	81,29	72,37
Zn ⁺²	90,96	85,48	75,78	55,88
SO ₃ ²⁻	94,26	94,20	90,0	77,07
NO ₃ ⁻	94,12	77,44	67,77	54,30
PO ₄ ³⁻	97,13	95,40	93,07	86,56
Cl ⁻	99,20	93,60	90,0	83,94

^a RSD ($n = 3$): 2-5%

De acordo com a tabela 1, observa-se que os íons metálicos Pb⁺², Cu⁺², Co⁺², Cd⁺², Ni⁺² são os que mais interferem no sinal de As(III), porque estes metais possuem potencial de redução próximos aos potenciais onde o complexo

se adsorve e é posteriormente reduzido, competindo, desta forma, com o analito pela superfície do eletrodo. As interferências de Pb^{+2} e Co^{+2} foram as mais significativas, sendo que na presença de $10 \mu g L^{-1}$ de Pb^{+2} e de $60 \mu g L^{-1}$ de Co^{+2} ocorre o desaparecimento quase total do sinal do complexo. Metais como Tl^{+} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , Cr^{+6} , Ca^{+2} , Ba^{+2} e Al^{+3} não interferem de modo significativo no sinal do complexo, devido ao fato de seus potenciais de redução serem diferentes em relação ao do complexo no eletrólito utilizado. Apesar de Ba^{+2} e Ca^{+2} serem metais que também formam complexos com o DDC, estes não interferem de forma significativa no sinal de As(III). Como era de se esperar para o As(V) que é eletroquimicamente inativo, não há interferência na medida voltamétrica.

Entre os ânions testados, o NO_3^{-} foi o que apresentou uma maior interferência na determinação de As(III). Por outro lado, SO_3^{2-} , PO_4^{3-} e Cl^{-} não causaram interferências significativas na determinação de As(III) na presença de DDC.

Visando minimizar ou mesmo eliminar a possível interferência dos íons metálicos, a adição de EDTA à célula voltamétrica foi investigada. Como mostra a tabela 2, a interferência destes íons em concentrações de até $100 \mu g L^{-1}$ pode ser minimizada pela adição deste agente complexante na concentração $0,01 mol L^{-1}$. Cabe salientar, ainda, que a presença de EDTA nesta concentração não provoca nenhuma interferência no sinal de As(III).

Tabela 2: Recuperação do sinal do As(III) 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ na presença de EDTA 0,01 M e de interferentes metálicos.

Interferente	Recuperação do sinal de As(III) (%) ^a			
	Concentração dos interferentes ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
	10	60	100	500
Co ⁺²	99,72	98,00	95,97	88,28
Pb ⁺²	96,18	65,02	52,45	20,39
Cd ⁺²	95,99	82,74	80,14	79,15
Ni ⁺²	97,65	91,04	89,76	69,09
Cu ⁺²	63,46	27,41	18,25	1,0
Tl ⁺¹	96,44	86,87	85,78	48,77
Fe ⁺²	97,27	96,09	93,57	73,13
Fe ⁺³	96,00	92,46	89,40	67,64
Cr ⁺³	96,52	83,10	76,95	56,00
Cr ⁺⁶	91,08	71,13	60,56	30,75
Ca ⁺²	98,21	93,38	89,85	80,05
Ba ⁺²	97,77	96,79	96,38	85,87
Mn ⁺²	98,60	90,91	90,11	84,70
Al ⁺³	98,36	95,07	93,38	78,26
Zn ⁺²	97,28	86,20	79,75	65,70

^a RSD ($n = 3$): 1-5%

Com relação à interferência do Cu⁺², sabe-se que este forma compostos intermetálicos com As(III) [29,44,45,48-52], causando uma interferência significativa no sinal de As(III) mesmo na presença de EDTA.

Em relação ao interferente Se(IV), mesmo utilizando-se EDTA como agente complexante no eletrólito suporte, este continuou causando interferência na determinação de As(III). Um novo sinal voltamétrico ao lado do sinal do complexo As(III)-DDC foi observado, mesmo em concentrações abaixo da concentração de As(III), como mostra a figura 15. A adição de Se(IV) em concentrações de 10 a 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ provoca um aumento de 5 a 20 % no sinal de As(III). A fim de investigar a interferência mútua destas espécies, determinações de As(III) e Se(IV) foram

realizadas mantendo-se a concentração de um elemento fixa e fazendo-se variações na concentração do outro. Os ensaios de recuperação foram satisfatórios, com recuperações em torno de 80 ± 3 para ambas as espécies em solução. Porém, a determinação simultânea de Se(IV) e As(III) não foi investigada sistematicamente neste trabalho.

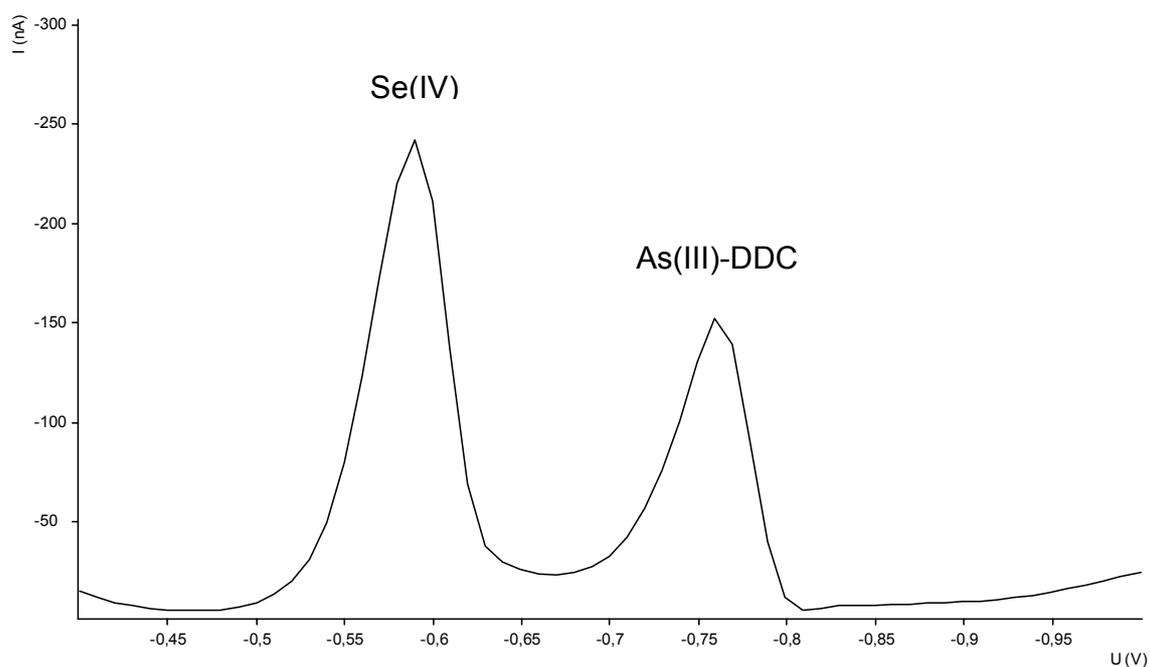


Figura 15: Sinal voltamétrico de As(III) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ na presença de Se(IV) $20 \mu\text{g L}^{-1}$.
Eletrólito: HCL $0,01 \text{ M}$, $E_{\text{pre}} = -0,45 \text{ V}$, $T_{\text{pre}} = 60 \text{ s}$, DDC = $4 \mu\text{mol L}^{-1}$, $V = 100 \text{ mV/s}$

4.2.7 Faixa de determinação linear e limites de detecção e quantificação

Com base nos resultados obtidos nas etapas de otimização da determinação de As(III) na presença de DDC, curvas analíticas foram obtidas para avaliar a aplicabilidade do método desenvolvido. As curvas analíticas apresentaram bons coeficientes de correlação linear para a faixa de concentração de 1 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,994$) e 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,999$). A figura 16 mostra os voltamogramas obtidos com adições crescentes de As(III) à célula voltamétrica contendo DDC nas faixas de concentração de 1 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ e de 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III). A faixa de determinação linear para As(III) se estende até 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,997$) para um tempo de pré-concentração de 30 s.

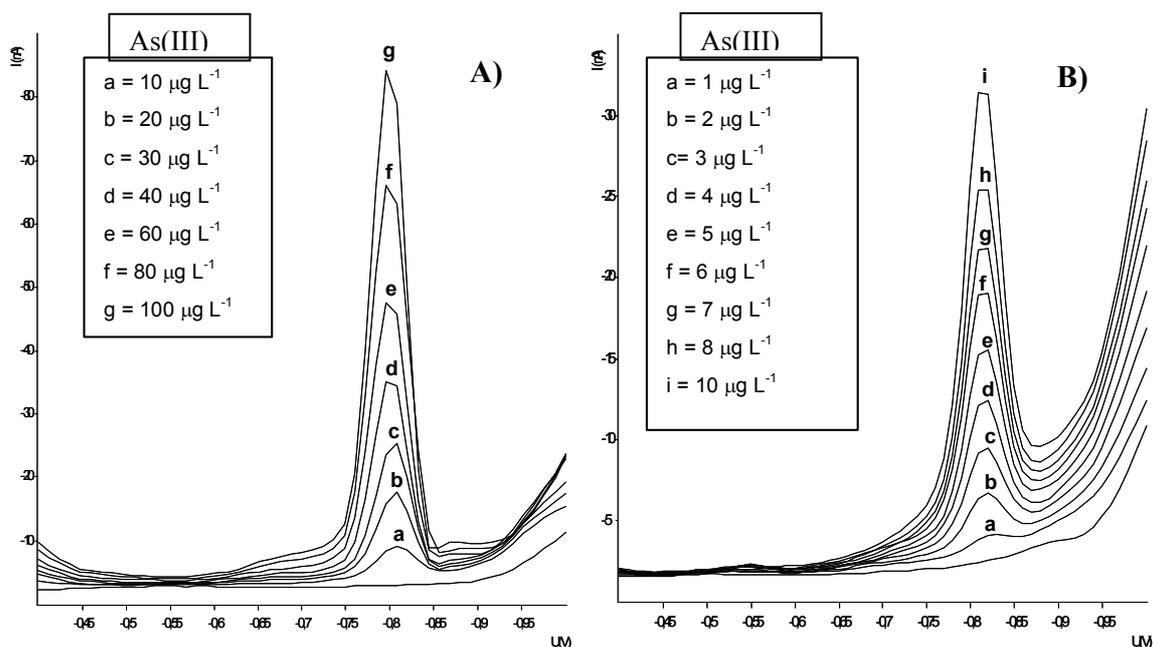


Figura 16: Sinais voltamétricos de As(III) na presença de DDC sob condições otimizadas. **A)** As(III) 10-100 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($T_{\text{pre}} = 60 \text{ s}$); **B)** As(III) 1-10 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($T_{\text{pre}} = 300 \text{ s}$). $E_{\text{pre}} = -0,45V$, Eletrólito = HCl 0,01 M, DDC = 4 $\mu\text{mol L}^{-1}$, EDTA = 0,01 mol L^{-1} , $V = 100 \text{ mV/s}$

Um desvio padrão relativo de 1,6% foi calculado para cinco medidas de As(III) $20 \mu\text{g L}^{-1}$. O limite de detecção (LD) calculado foi de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, de acordo com $3\sigma_B/b$ após 5 medidas da corrente do branco em $-0,85 \text{ V}$. O limite de quantificação (LQ) de $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ foi calculado a partir de $10\sigma_B/b$ [90]. Para o cálculo do LD e LQ, curvas analíticas foram confeccionadas em concentrações de 1,0 a $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III). Tanto o LD como o LQ foram obtidos para um tempo de pré-concentração de 300 s.

4.3 Estudo comparativo da determinação de As(III) por AdCSV na presença de DDC, PDC e íons Cu(II)

Os estudos sistemáticos realizados por AdCSV neste trabalho empregando o ligante orgânico dietilditiocarbamato (DDC) permitem uma avaliação comparativa entre algumas características analíticas do método desenvolvido e dos métodos existentes para a determinação de As(III) empregando o ligante pirrolidina ditiocarbamato (PDC) [54] e íons Cu(II) [29,44,45-48-52]. Algumas características importantes podem ser apontadas:

1º) para medidas de As(III) utilizando o DDC como ligante orgânico, faz-se o uso de apenas uma concentração fixa de $4 \mu\text{mol L}^{-1}$ do ligante para a determinação de As(III) em concentrações de 1 a $500 \mu\text{g L}^{-1}$. Para a determinação de As(III) na presença de PDC como ligante orgânico, diferentes concentrações de ligante são necessárias ($0,2$ a $2 \mu\text{mol L}^{-1}$) dependendo das concentrações de As(III) a serem determinadas na faixa de 1 a $100 \mu\text{g L}^{-1}$;

2º) quando As(III) é determinado na presença de íons Cu(II), o sinal voltamétrico é fortemente dependente da concentração de Cu(II) adicionado à amostra e também de As(III) presente na amostra, podendo haver a formação de diferentes sinais voltamétricos devido à formação de compostos intermetálicos com diferentes estequiometrias no HMDE. Além disso, a formação destes compostos intermetálicos com As(III) dependem também do potencial de pré-

concentração aplicado ao HMDE. Por outro lado, quando DDC é empregado na determinação de As(III), apenas um sinal voltamétrico é obtido em uma ampla faixa de concentração de arsênio, onde apenas o tempo de pré-concentração no HMDE deve ser escolhido;

3º) o sinal voltamétrico de As(III) na presença de DDC não sofre nenhuma interferência do excesso de ligante presente na célula voltamétrica, obtendo-se um sinal simétrico bem definido no potencial de $-0,85$ V (figura 17a). Quando o PDC é utilizado como ligante orgânico para a determinação de As(III), este apresenta um sinal voltamétrico próximo ao do sinal do complexo As(III)-PDC (figura 17b), dificultando a interpretação do sinal para concentrações de As(III) entre 1 e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ na presença de PDC $0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$. Mesmo para concentrações de As(III) entre 10 e $30 \mu\text{g L}^{-1}$, a interpretação do sinal é dificultada pela presença de um excesso de PDC na solução.

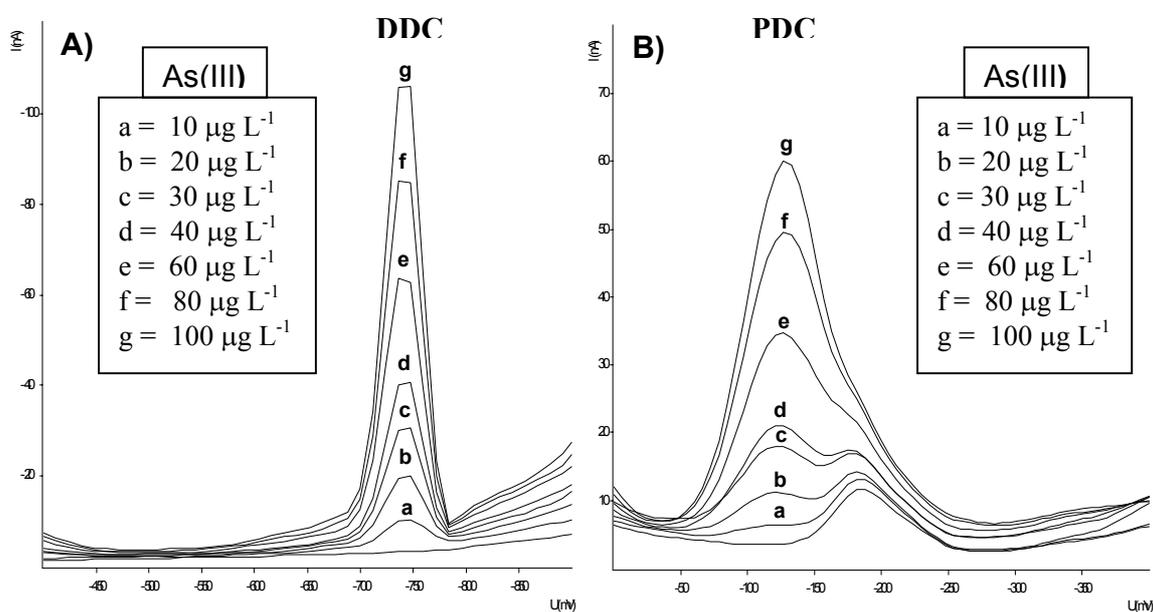


Figura 17: Sinais voltamétricos de AS(III) na presença de DDC e de PDC. **A)** DDC = $4 \mu\text{mol L}^{-1}$, $E_{\text{pre}} = -0,45\text{V}$, $T_{\text{pre}} = 60\text{s}$, $V = 100 \text{ mV/s}$. **B)** PDC = $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $E_{\text{pre}} = -0,3\text{V}$, $T_{\text{pre}} = 60\text{s}$, $V = 20 \text{ mV/s}$.

A tabela 3 apresenta um comparativo das características analíticas de cada método voltamétrico para a determinação de As(III) por AdCSV.

Tabela 3: Características analíticas dos métodos voltamétricos adsorptivos para a determinação de As(III) empregando DDC e PDC.

Ligante Orgânico	Concentração de Ligante	E_{pre}	T_{pre}	Eletrólito Suporte	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Faixa Linear ($r = 0,99$)
DDC	$4 \mu\text{mol L}^{-1}$	- 0,45 V	300 s	HCl 0,01 M	0,5	1-10 $\mu\text{g L}^{-1}$
	$4 \mu\text{mol L}^{-1}$	- 0,45 V	60 s	HCl 0,01 M		10-500 $\mu\text{g L}^{-1}$
PDC	$0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$	- 0,30 V	300 s	HCl 0,1 M	0,2	1-10 $\mu\text{g L}^{-1}$
		0 V	5 s			
	$1 \mu\text{mol L}^{-1}$	- 0,30 V	60 s	HCl 0,1 M	-	10-100 $\mu\text{g L}^{-1}$
		0 V	5 s			

4.4 Estudo da especiação de As(III) e As(V) com redução química

Para a redução química de As(V) e sua determinação voltamétrica como As(III), diferentes redutores descritos na literatura foram testados inicialmente. Os redutores NaHSO_3 , Ácido ascórbico/KI, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ foram testados primeiramente nas condições e concentrações descritas em trabalhos prévios [29,49,51,73]. Porém, estes meios redutores descritos não se mostraram eficientes para a redução de As(V) nas condições descritas pelos autores. A ineficiência da redução observada pode estar associada também à

incompatibilidade do meio redutor com a medida voltamétrica do complexo As(III)-DDC na faixa de potenciais utilizada (-0,45 a -1,0 V), aspecto este inerente a quase todos os métodos voltamétricos empregados para a especificação de arsênio.

O meio redutor contendo a mistura metabissulfito de sódio/tiosulfato de sódio descrito recentemente na literatura [91], mostrou-se compatível com a medida voltamétrica do complexo As(III)-DDC. Entretanto, a redução de As(V) à temperatura ambiente não se mostrou eficiente (recuperações < 10%), sendo necessário o aquecimento da solução para se obter uma eficiência de redução satisfatória. A figura 18 ilustra o sinal voltamétrico característico de As(V) após redução para As(III) com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sob aquecimento a 80°C. Sendo assim, a etapa de redução do As(V) foi otimizada em relação ao tempo de aquecimento da solução a 80°C e à concentração do meio redutor.

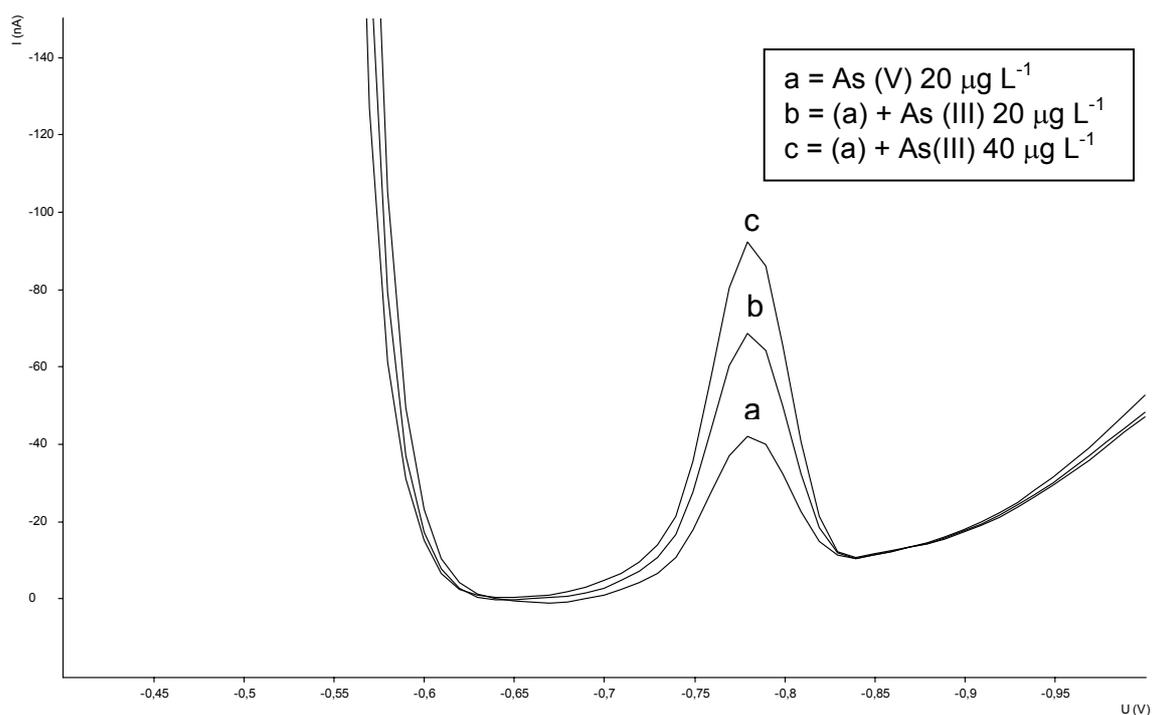


Figura 18: Sinal voltamétrico de As(V) 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ reduzido após aquecimento a 80 °C na presença de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (2,5/0,25 mg/mL). Eletrólito: HCl 0,01 mol L^{-1} , $E_{\text{pre}} = -0,45$ V, $T_{\text{pre}} = 60$ s, $V = 100$ mV/s

4.4.1 Efeito do tempo de aquecimento e concentração de metabissulfito e tiosulfato de sódio na redução As(V) → As(III)

O tempo de aquecimento da solução de As(V) na presença de diferentes concentrações da mistura $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ foram os primeiros parâmetros otimizados na redução do As(V). Ensaios foram realizados utilizando tempos de aquecimento entre 15 e 90 minutos e a concentração de As(V) como As(III) reduzido era determinada pelo método da adição do padrão, sob condições otimizadas descritas anteriormente. A figura 19 mostra a eficiência de redução do As (V) utilizando concentrações da mistura $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de 1,0/0,1 mg mL⁻¹ a 8,0/0,8 mg mL⁻¹, respectivamente.

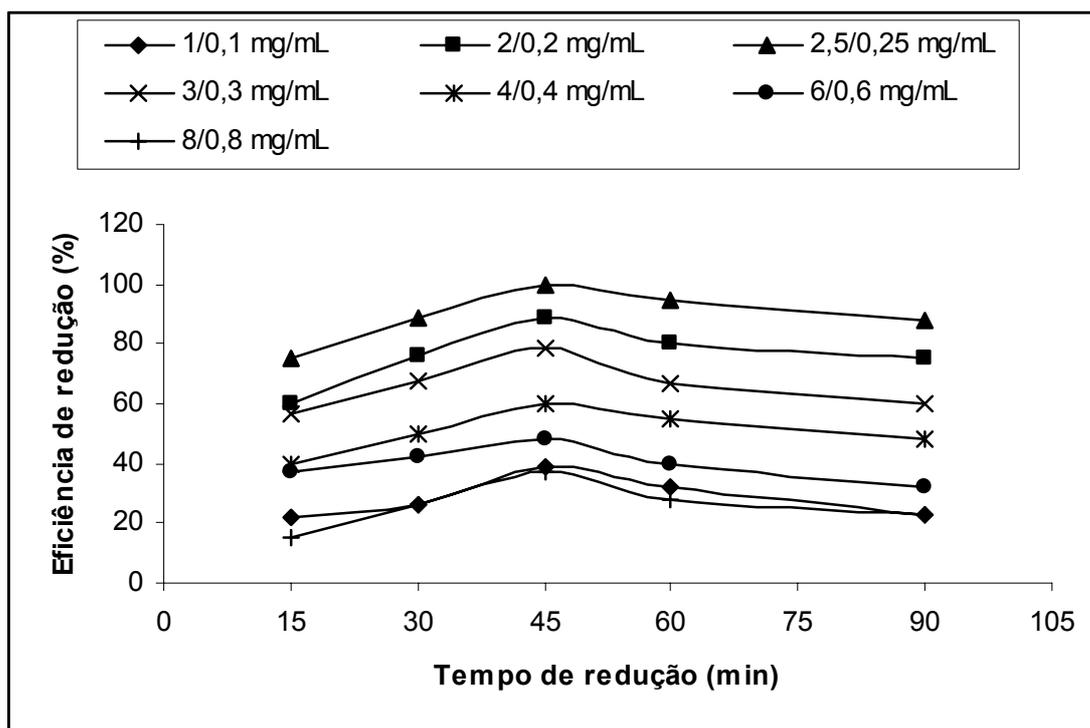


Figura 19: Efeito do tempo de aquecimento a 80 °C e da concentração da mistura de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na redução do As(V) 20 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Como pode-se observar, as concentrações de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de 2/0,2 e 2,5/0,25 mg mL^{-1} provocam a redução de As(V) para As(III) com praticamente 100% de eficiência, após um tempo de aquecimento de 45 minutos. Para concentrações inferiores da mistura (1/0,1 mg mL^{-1}) os valores obtidos situaram-se abaixo de 40%, provavelmente pelo fato de a concentração do redutor não ser suficiente para promover a total redução do As(V) em solução. Já em concentrações mais elevadas de agente redutor (4/0,4 a 8/0,8 mg/mL) observaram-se recuperações de As(V) abaixo dos 60%. Além disso, a deterioração do sinal de As(III) na presença de concentrações muito elevadas do agente redutor foi também observada.

Com base nestes estudos, pôde-se observar que com a concentração de 2,5/0,25 mg mL^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ após 45 minutos de aquecimento a 80 °C a eficiência da redução do AS(V) foi próxima de 100%, sendo que esta concentração do agente redutor foi utilizada para ensaios subseqüentes.

4.4.2 Determinação de As(III) e As(V) como As total após redução química

No estudo da especiação entre As(III) e As(V), ensaios foram realizados inicialmente utilizando soluções modelo com diferentes concentrações de As(V). O comportamento do As(III) frente ao aquecimento da solução na presença de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ também foi estudado nesta etapa.

Os ensaios foram realizados empregando concentrações de 10 a 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(V) e uma concentração fixa de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) em solução contendo 2,5/0,25 mg mL^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ durante 45 minutos de aquecimento. Conforme mostra a tabela abaixo, as recuperações obtidas para diferentes concentrações de As(V) foram satisfatórias e, apesar do As(III) estar em meio redutor sob aquecimento, este manteve-se em solução não sofrendo redução para estados de oxidação inferiores durante o processo.

Tabela 4: Recuperações de As(III) e As(V) após aquecimento por 45 minutos (80°C) na presença de 2,5/0,25 mg mL⁻¹ de Na₂S₂O₅/Na₂S₂O₃.

Arsênio adicionado (µg L ⁻¹)	As(III) determinado^a (µg L ⁻¹)	Recuperação (%)
As(V)		
10	8,90	89,0
20	18,58	93,0
25	24,37	97,4
40	41,71	104,2
60	60,50	100,8
As(III)		
20	20,20	101,0

^a RSD (*n* = 3): 2-6%

Após a obtenção destes resultados, ensaios de recuperação foram realizados para misturas contendo As(III) e As(V) em diferentes concentrações. A tabela 6 mostra os resultados obtidos para a redução de As(V) na presença de As(III) nas mesmas condições descritas anteriormente.

Tabela 5: Recuperações de As(III) e As(V) após aquecimento por 45 minutos (80°C) na presença de 2,5/0,25 mg mL⁻¹ de Na₂S₂O₅/Na₂S₂O₃.

Arsênio adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)		As(III) determinado ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^a	Recuperação As total (%)
As(III)	As(V)		
5	5	10,55	105,5
10	5	14,36	95,7
5	10	13,54	90,2
15	15	27,25	90,8
20	10	31,60	105,3
5	20	24,11	96,4
10	30	40,60	101,5
30	5	35,50	101,4
15	30	43,23	96,0
20	15	36,50	104,2

^a RSD ($n = 3$): 1-5%

Os resultados descritos na tabela 5 ilustram a grande eficiência do meio redutor $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para a redução de As(V) para As(III) e a determinação voltamétrica do arsênio total. Após esta etapa, a concentração de As(V) pode ser obtida pela diferença [$\text{As}_{\text{total}} - \text{As(III)}$]. Portanto, o uso deste meio redutor permite a especiação de arsênio inorgânico por voltametria adsortiva de redissolução catódica na presença de DDC.

4.5. Estudo da especiação de As(III) e As(V) com redução fotoquímica empregando radiação UV

A glicose e a frutose são monossacarídeos com propriedades redutoras, já previamente utilizadas em associação com a radiação UV para a especiação de Se(VI) e Se(IV) [92]. Devido ao fato de açúcares redutores aumentarem a eficiência de redução de Se(VI) para Se(IV) [92], estudou-se a influência dos açúcares na redução de As(V) sob ação da radiação UV. Num primeiro momento, observou-se que a presença de glicose ou frutose na solução de As(V) irradiada com luz UV provoca a inversão do mecanismo de reação fotoquímica para o arsênio, normalmente oxidado de As(III) para As(V) sob ação da luz UV (mecanismo inverso ao do selênio, que é reduzido sob ação da luz UV). A redução do As(V) para As(III) na presença de glicose ocorre pela decomposição fotoquímica da glicose que gera subprodutos (radicais livres) com caráter redutor [92]. Este fato foi comprovado pelo simples aquecimento (sem irradiação) da solução de As(V) a 90°C na presença de glicose e frutose, onde não se observou o sinal voltamétrico de As(III) correspondente reação de redução.

Para o estudo da eficiência de redução do As(V) com radiação UV na presença de glicose e frutose utilizou-se o método voltamétrico desenvolvido por Zima e van den Berg [54] para a determinação do As(III), devido a interferência observada na determinação de As(III) com DDC após irradiação UV na presença dos açúcares redutores. Portanto, a redução fotoquímica de As(V) é incompatível com a determinação de As(III) na presença de DDC na faixa de potenciais de -0,45 a -1,0 V. Entretanto, a determinação de As(III) na presença de PDC após a redução fotoquímica é possível na faixa de potenciais de 0 a -0,4 V, sem interferência do meio redutor.

O voltamograma a seguir (figura 20) mostra o sinal voltamétrico obtido para As(V) após redução para As(III) com irradiação UV na presença de glicose.

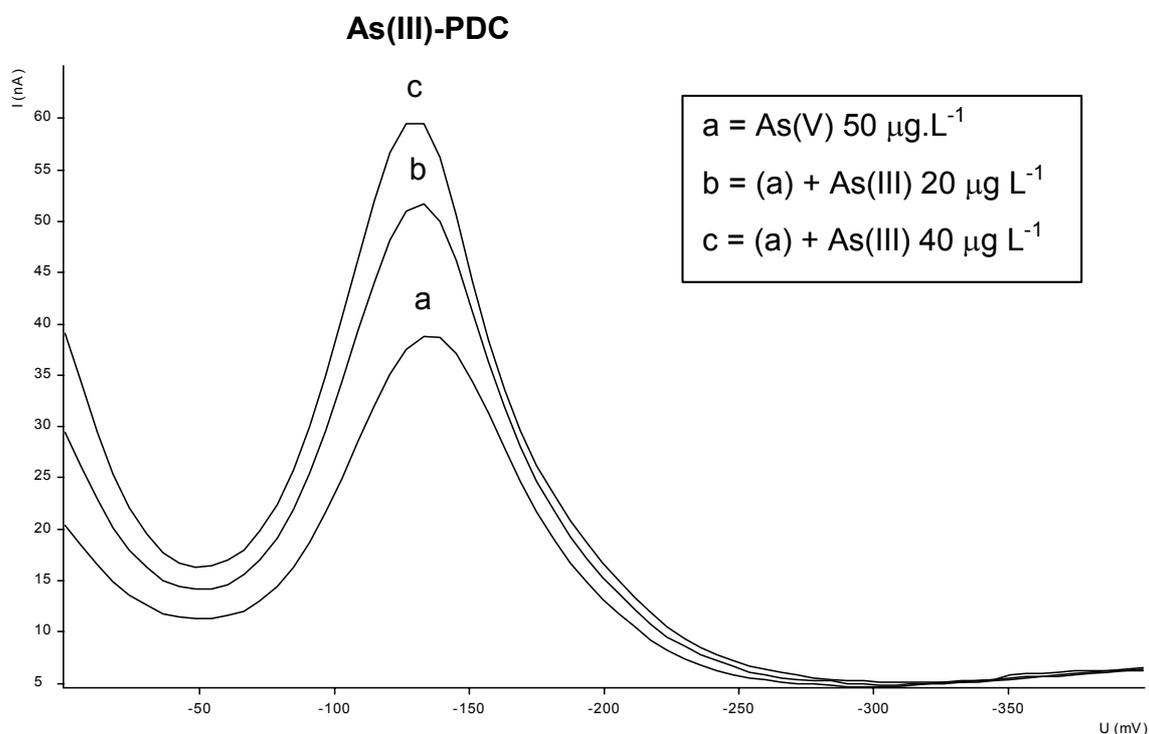


Figura 20: Sinal voltamétrico de As(V) reduzido após irradiação UV na presença de 60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de glicose após 90 minutos de irradiação UV a 90°C . Eletrólito: HCl 0,1 M, $E_{\text{pre}} = -0,3\text{ V}$, $T_{\text{pre}} = 60\text{ s}$, $V = 20\text{ mV/s}$

4.5.1 Estudo do efeito do tempo de irradiação UV e da concentração de glicose

O tempo de irradiação UV na presença de diferentes concentrações de glicose foram os primeiros parâmetros a serem estudados para a avaliação da eficiência de redução fotoquímica do As(V). Ensaio utilizando tempos de irradiação de 45 a 150 min foram realizados mantendo-se o sistema de irradiação UV a uma temperatura constante de 90°C , onde as amostras eram retiradas do digestor UV em intervalos de 30 minutos de irradiação.

A figura 21 mostra a eficiência de redução de As(V) em relação ao tempo de irradiação UV utilizando concentrações de glicose de 40 a 100 mg L⁻¹ na solução de As(V) irradiada.

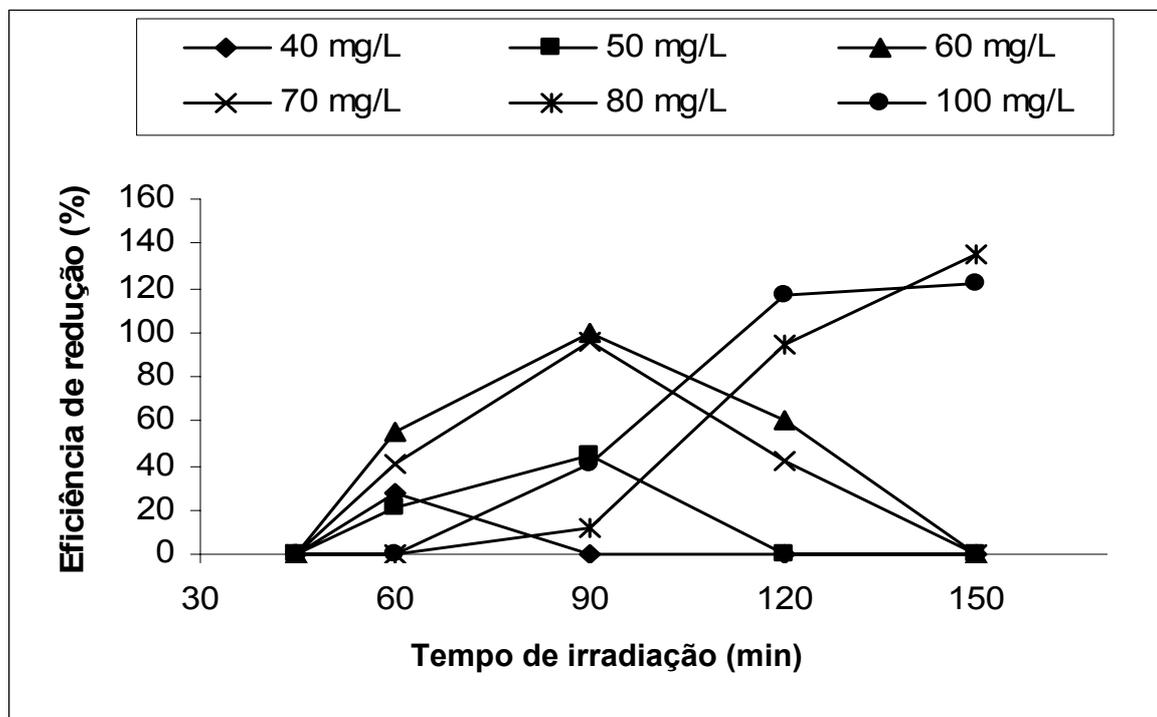


Figura 21: Efeito do tempo de irradiação UV e da concentração de glicose na redução do As(V) 50 µg L⁻¹. Eletrólito: HCl 0,1 M, $E_{pre} = -0,3V$, $T_{pre} = 60$ s, $PDC = 0,5$ µmol L⁻¹

Pode-se observar na figura 21 que a presença de glicose em concentrações de 60 e 70 mg L⁻¹ na solução durante a irradiação UV provocam a redução de As(V) para As(III) com praticamente 100% de eficiência, após um tempo de irradiação de 90 minutos. Para concentrações inferiores (40 e 50 mg L⁻¹) os valores obtidos se situaram abaixo dos 100%, provavelmente pela rápida degradação da glicose durante a irradiação, não promovendo a redução do As(V) para As(III). Já em concentrações elevadas de glicose (80 a 100 mg L⁻¹) os melhores tempos de irradiação se situaram acima dos 90 minutos, obtendo-se valores de recuperação para As(III) acima de 100%, provavelmente pela decomposição incompleta da glicose e sua interferência na medida voltamétrica.

Após os ensaios preliminares realizados (figura 21), tempos de irradiação entre 60 e 120 minutos foram investigados novamente para soluções de As(V) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo glicose nas concentrações de 60 e 70 mg L^{-1} . As soluções foram medidas a cada 15 minutos de irradiação para cada concentração de glicose. Os resultados de otimização mostrados na tabela 6 foram obtidos após irradiação das respectivas soluções em dias diferentes, totalizando 5 repetições para cada tempo de irradiação investigado. Como pode-se observar, a máxima eficiência da redução do As(V) se situa no intervalo de 75 a 105 minutos de irradiação para as concentrações de 60 e 70 mg L^{-1} , sendo que para a concentração de 70 mg L^{-1} as recuperações de As(V) reduzido situaram-se acima de 100% em alguns casos. A concentração de 60 mg L^{-1} de glicose foi escolhida em ensaios subseqüentes para a otimização da eficiência de redução de As(V), por apresentar os melhores resultados durante todos os ensaios iniciais para a redução de As(V) para As(III) utilizando a radiação UV. O comportamento do As(V) na presença de frutose foi idêntico ao do As(V) na presença de glicose, não havendo diferença em relação à concentração do açúcar e ao tempo de irradiação UV. Portanto, a redução fotoquímica do As(V) pode ser realizada tanto na presença de glicose como de frutose.

Tabela 6: Eficiência de redução de As(V) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ com radiação UV para concentrações de 60 e 70 mg L^{-1} de glicose ($n = 5$).

Tempo de irradiação (min)	Eficiência de redução do As(V) (%)	
	glicose 60 mg L^{-1}	glicose 70 mg L^{-1}
60	$63,1 \pm 6,2$	$51,4 \pm 6,2$
75	$93,9 \pm 10,3$	$61,6 \pm 4,6$
90	$101,3 \pm 2,6$	$110,1 \pm 9,4$
105	$92,0 \pm 6,9$	$130,9 \pm 5,6$
120	$66,9 \pm 6,5$	$65,0 \pm 10,0$

Como pode se observar na tabela 6, a máxima eficiência de redução de As(V) situa-se entre 75 e 105 minutos de irradiação UV para a concentração de 60 mg L⁻¹ de glicose. Adições de 10 e 50 µL de H₂O₂ 30%, HCl de 0,05 a 1 mol L⁻¹ e NaOH de 0,001 a 0,1 mol L⁻¹ à solução irradiada provocaram um decréscimo na eficiência de redução do As(V) em soluções contendo As(V) 50 µg L⁻¹ e glicose 60 mg L⁻¹. Isto se deve, provavelmente, ao fato de o meio ter se tornado mais oxidante do que redutor no caso da adição de H₂O₂ e pela degradação rápida da glicose na presença de HCl. No caso da adição de NaOH à reação de redução, uma interferência significativa durante as medidas voltamétricas foi observada, não sendo possível a obtenção do sinal voltamétrico para o As(III) após a etapa de redução UV.

No estudo da aplicabilidade da radiação UV para a especiação entre As(III) e As(V), ensaios foram realizados inicialmente utilizando-se soluções modelo com diferentes concentrações de As(V). O comportamento do As(III) frente a irradiação UV na presença de glicose foi também investigado. Conforme mostra a tabela 7, as recuperações obtidas para diferentes concentrações de As(V) foram satisfatórios e apesar do As(III) estar em meio redutor sob irradiação UV, este manteve-se estável em solução não sofrendo redução para estados de oxidação inferiores durante o processo.

Tabela 7: Recuperações de As(III) e As(V) após irradiação UV a 90 °C na presença de 60 mg L⁻¹ de glicose

Arsênio adicionado	As(III) determinado (µg L ⁻¹) ^a		Recuperação (%)	
	90 min de irradiação UV	105 min de irradiação UV		
As(V)				
15	14,50	13,45	96,6	89,6
25	24,50	29,40	98,0	117,6
50	51,20	55,0	102,4	110
100	102,75	94,64	102,7	94,64
As(III)				
50	49,89	48,50	99,7	97,0

^a RSD ($n = 3$): 3-6%

Após a obtenção dos resultados descritos, ensaios de recuperação para misturas de As(III) e As(V) foram realizados em soluções contendo diferentes concentrações das espécies. Num primeiro estudo, soluções contendo As(III) e As(V) numa relação 1:1 foram estudadas durante o processo de redução na presença de 60 mg L⁻¹ glicose, utilizando-se tempos de 90 e 105 minutos de irradiação UV. A tabela 8 mostra os resultados obtidos para a redução de As(V) na presença de As(III).

Tabela 8: Recuperação de As(III) e As(V) após irradiação UV na presença de 60 mg L⁻¹ de glicose

Arsênio adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)		As(III) determinado ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Recuperação As total (%)	
		90 min irradiação UV	105 min irradiação UV		
As(III)	As(V)				
10	10	20	18,46	100	92,3
20	20	39,57	41,23	99,0	103,0
30	30	61,20	58,33	102,0	97,2
40	40	79,20	80,94	99,0	101,1

^a RSD ($n = 3$): 3-10%

Variações nas concentrações de As(III) e As(V) foram realizadas em ensaios posteriores, utilizando-se 60 mg L⁻¹ de glicose e 90 minutos de irradiação UV, obtendo-se recuperações que situaram-se entre 92 e 104%, como pode ser observado na tabela 9.

Tabela 9: Recuperações de As(III) e As(V) após irradiação UV por 90 minutos na presença de 60 mg L⁻¹ de glicose.

Arsênio adicionado (µg L ⁻¹)		As(III) determinado ^a (µg L ⁻¹)	Recuperação As total (%)
As(III)	As(V)		
10	5	14,66	97,73
10	10	19,82	99,10
10	20	31,30	104,30
20	5	25,78	103,10
20	10	29,10	97,00
20	20	39,13	97,82
30	5	34,77	99,34
30	10	37,00	92,50
30	20	48,60	97,20

^a RSD ($n = 3$): 5-10%

Pode-se observar em ambos os ensaios (tabelas 8 e 9) que todo o As(V) presente na solução foi reduzido para As(III), sendo que o As(III) adicionado realmente manteve-se estável em solução, como observado nos estudos preliminares. Ensaios subseqüentes foram realizados utilizando-se grandes variações nas concentrações de As(III) e As(V) nas misturas. Como pode ser observado na tabela 10, os resultados de recuperação para arsênio total encontram-se entre 90 e 108% para as misturas estudadas.

Tabela 10: Recuperações de As(III) e As(V) após irradiação UV por 90 minutos na presença de 60 mg L⁻¹ de glicose.

Arsênio adicionado (µg L ⁻¹)		As(III) determinado ^a (µg L ⁻¹)	Recuperação As total (%)
As(III)	As(V)		
10	20	27,85	92,8
5	35	36,78	91,95
20	60	75,0	93,75
65	5	70,71	101,0
35	15	52,0	104,0
70	10	78,75	98,4
55	5	65,0	108,3
10	70	76,0	95,0
20	30	45,0	90,0
30	20	47,1	94,2

^a RSD ($n = 3$): 5-10%

Cabe salientar que durante todo o estudo da redução do As(V) com radiação UV na presença de glicose utilizou-se como referência um tubo contendo 50 µg L⁻¹ de As(V) e 60 mg L⁻¹ de glicose. Esta solução foi utilizada para monitorar a eficiência da redução do As(V) em relação ao tempo de vida útil da lâmpada de Hg, que é de aproximadamente 500 horas segundo o fabricante.

Como mostra a figura 22, a eficiência de redução do As(V) pela ação da radiação UV manteve-se entre 97 e 105% no período de 100 a 315 horas de uso da lâmpada de Hg.

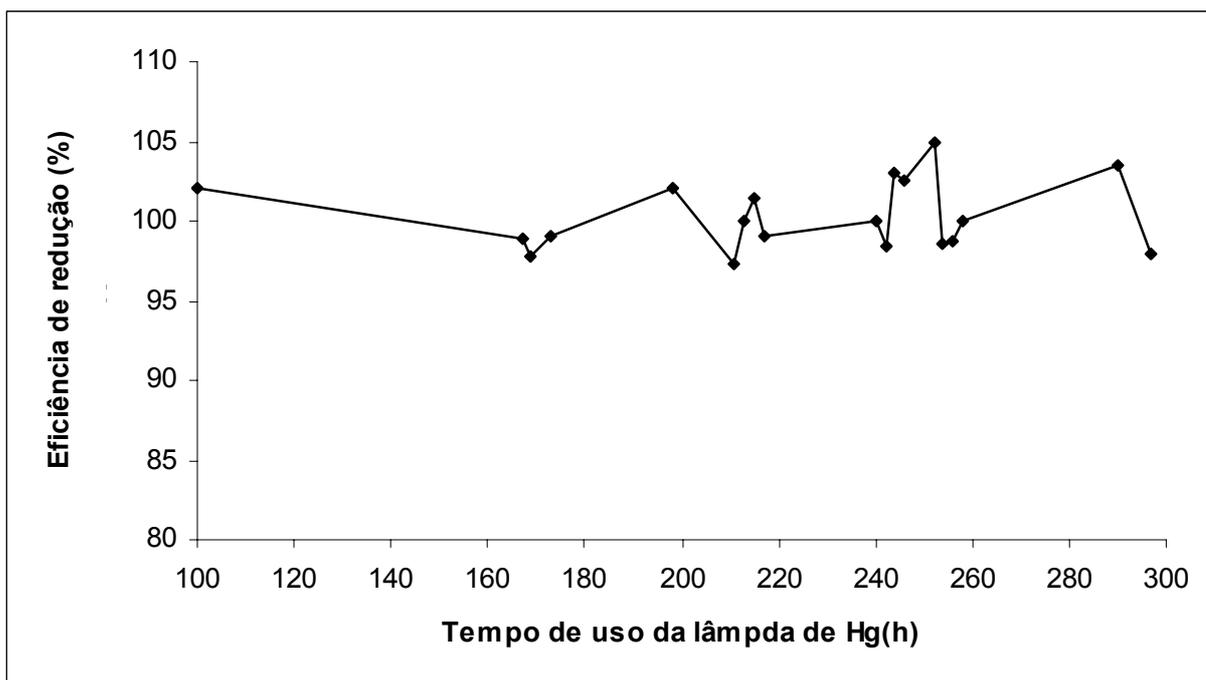


Figura 22: Eficiência de redução do As(V) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em relação ao tempo de uso da lâmpada de Hg. Eletrólito: HCl 0,1 M, $E_{\text{pre}} = -0,3\text{V}$, $t_{\text{pre}} = 60 \text{ s}$, PDC = $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$

A reprodutibilidade do método foi novamente testada em ensaio subsequente, utilizando-se uma lâmpada de Hg nova, já que nos experimentos anteriores a lâmpada utilizada já havia sido utilizada por 100 horas quando do início dos estudos. Num primeiro ensaio, soluções contendo As(V) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ na presença de 60 mg L^{-1} de glicose foram irradiadas de 30 a 120 minutos para verificar se o tempo de irradiação para se obter 100% de eficiência mantinha-se na mesma janela de tempo entre 90 e 105 minutos. A eficiência de redução manteve-se novamente em torno de 100%, porém em um tempo mais curto de irradiação (75 minutos). Mesmo assim, a janela de tempo onde a eficiência de redução manteve seu melhor rendimento não variou de forma significativa. Se os resultados de eficiência de redução em relação ao tempo de irradiação obtidos para a lâmpada usada e a lâmpada nova forem sobrepostos (figura 23), fica evidente o menor tempo para se atingir 100% de redução utilizando-se a lâmpada nova.

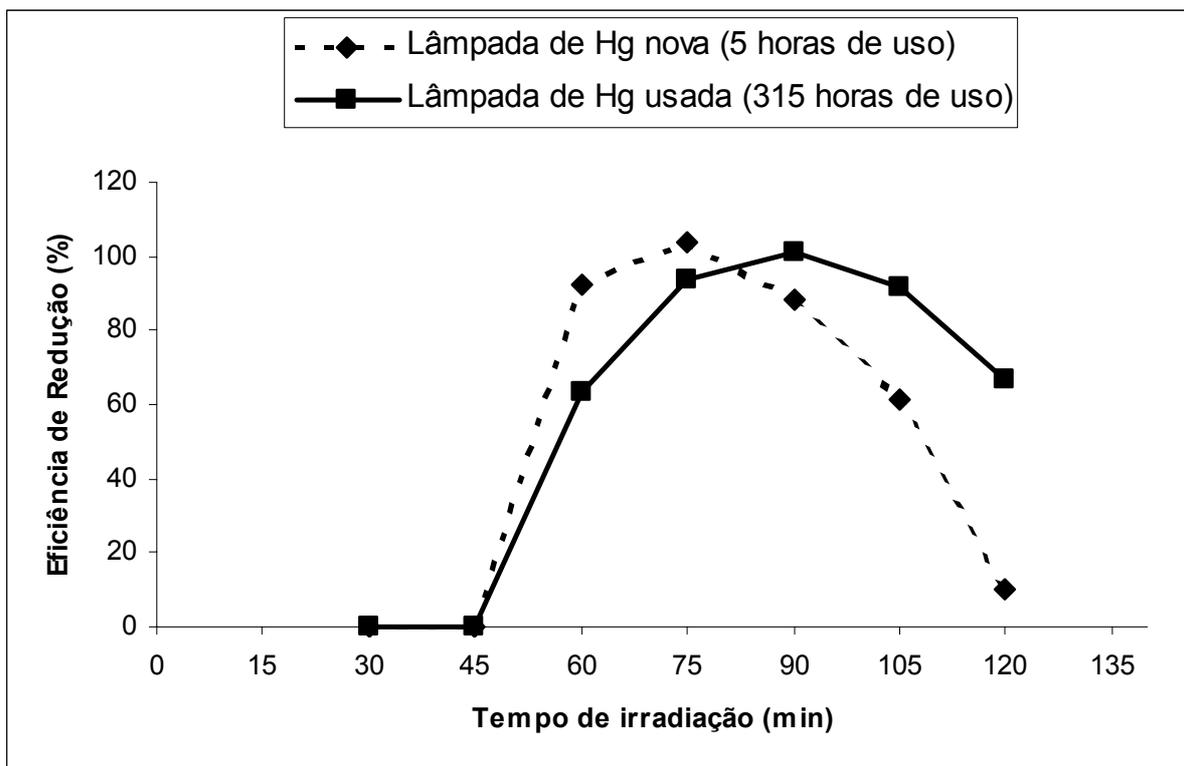


Figura 23: Eficiência de redução do As(V) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ na presença de glicose 60 mg L^{-1} em relação ao tempo de uso da lâmpada de Hg. Eletrólito: HCl $0,1 \text{ M}$, $E_{\text{pre-}} = -0,3 \text{ V}$, $T_{\text{pre}} = 60 \text{ s}$, PDC = $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Na figura 23 pode-se observar que em ambos os ensaios utilizando uma lâmpada de Hg nova e outra usada, a eficiência da redução atingiu valores sempre próximos de 100%. Analisando-se estes resultados de maneira conclusiva, pode-se dizer que as recuperações obtidas em quase todos os ensaios realizados no processo de redução fotoquímica do As(V) mantiveram-se entre 85 e 105% para tempos de irradiação entre 75 e 90 minutos e um tempo de uso da lâmpada UV de até 315 horas. Apesar de nos últimos ensaios realizados a lâmpada já ter ultrapassado a metade de sua vida útil, as recuperações continuaram sendo satisfatórias. Entretanto, fica evidenciado com estes ensaios que a eficiência de redução $\text{As(V)} \rightarrow \text{As(III)}$ é dependente do tempo de vida da lâmpada de Hg (500 W). Sendo assim, o uso de uma solução de controle contendo uma concentração

fixa de As(V) é aconselhável em estudos de especiação, a fim de monitorar a eficiência da lâmpada e assegurar a completa conversão de As(V) para As(III) em solução.

4.6 Redução fotoquímica das espécies orgânicas de arsênio MMA e DMA.

As espécies orgânicas ácido dimetilarsínico (DMA) e ácido monometilarsônico (MMA) foram também estudadas no processo de redução fotoquímica na presença de glicose para a especiação de compostos de arsênio. Ensaio realizado com as espécies orgânicas MMA e DMA mostraram que estas substâncias quando adicionadas diretamente à célula voltamétrica sem uma etapa de redução prévia, não apresentam sinal voltamétrico na presença de PDC. Sendo assim, soluções contendo MMA e DMA em uma concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e uma mistura destes, foram irradiadas por 90 minutos na presença de 60 mg L^{-1} de glicose. Os resultados na tabela 11 mostram que ambas as espécies são decompostas pela ação da luz UV e reduzidas para As(III) em solução. Portanto, as mesmas condições para a redução de As(V) podem ser empregadas também para a decomposição e a redução das espécies MMA e DMA. Isto permite a determinação de arsênio total em misturas contendo arsênio inorgânico e orgânico, o que é de grande relevância em muitas aplicações analíticas.

Tabela 11: Recuperações de DMA e MMA na forma de As(III) após irradiação UV por 90 minutos na presença de 60 mg L⁻¹ de glicose.

Arsênio adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)				As(III) determinado ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação As total (%)
As(III)	As(V)	DMA	MMA		
-	-	50	-	48,5	97,7
-	-	-	50	51,2	102,4
-	-	10	10	15,0	75,0
-	-	15	15	26,5	88,3
-	-	25	25	48,9	97,0
5	5	5	5	19,5	97,5
10	10	10	10	38,8	97,0

^a RSD ($n = 3$): 5-10%

Os dados na tabela 11 ilustram a possibilidade da determinação de arsênio total (inorgânico + orgânico) em diferentes misturas contendo arsenito, arsenato, MMA e DMA.

Ensaio comparativos empregando a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS) para a determinação de arsênio total inorgânico evidenciaram a permanência de todo o arsênio orgânico (MMA + DMA) em solução na forma de arsênio inorgânico após a irradiação UV na presença de glicose. As recuperações de arsênio total orgânico em determinações por HG-AAS situaram-se entre 83 e 100% para concentrações de MMA e DMA entre 15 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, individualmente e em misturas.

5. APLICAÇÕES DAS METODOLOGIAS DESENVOLVIDAS NA DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO

Para a aplicação das metodologias desenvolvidas para a especiação de arsênio, amostras de água mineral, água de diálise, água do mar e de concentrado salino (CS) para hemodiálise foram contaminadas artificialmente com espécies de arsênio e ensaios de recuperação foram realizados.

A água do mar não poluída contém arsênio em concentrações que variam normalmente de 0,2 a 2 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo que em ambientes marinhos vulcanicamente ativos (fontes hidrotermais) a concentração de arsênio pode variar de 2 a 40 $\mu\text{g L}^{-1}$. Estudos de especiação de arsênio têm sido conduzidos nestas matrizes para a obtenção de informações principalmente a respeito da toxicidade e da biodisponibilidade do arsênio neste ambientes.

A contaminação de fluidos de hemodiálise pode ocorrer através da água utilizada no preparo dos mesmos ou através dos concentrados salinos utilizados no seu preparo. A concentração máxima permitida para arsênio em água de hemodiálise está fixada em 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ [93], sendo que para os concentrados salinos não existem ainda limites fixados por lei em relação à presença de contaminantes inorgânicos. Entretanto, sabe-se que a contaminação por espécies de arsênio nestes fluidos é possível, por ser este um elemento contaminante de vários sais empregados na formulação dos concentrados e, possivelmente, da própria água de abastecimento utilizada pelas indústrias farmacêuticas.

As tabelas 12 e 13 apresentam a composição das matrizes salinas estudadas neste trabalho.

Tabela 12: Composição de concentrados salinos para hemodiálise

Constituintes	Concentração	
	(g L ⁻¹)	(mol L ⁻¹)
NaCl	211,3	3,61
KCl	3,92	0,05
CaCl ₂ .2H ₂ O	9,01	0,06
MgCl ₂ .6H ₂ O	3,93	0,02
Ácido acético	10,7	0,18

Tabela 13: Composição salina majoritária da água do mar [94]

Constituintes	Concentração	
	(g L ⁻¹)	(mol L ⁻¹)
Na ⁺	11,04	0,480
K ⁺	0,39	0,010
Ca ²⁺	0,40	0,010
Mg ²⁺	1,31	0,054
Cl ⁻	19,85	0,560
SO ₄ ²⁻	2,69	0,028
HCO ₃ ⁻	0,12	0,002

A água do mar possui uma salinidade média de 3,5% (expressa em termos de concentração de cloreto), sendo seu componente majoritário o NaCl que se apresenta numa concentração de $\sim 0,6 \text{ mol L}^{-1}$ [94]. Já nos CS de hemodiálise, a concentração molar de cloreto chega a ser 7 vezes maior ($\sim 4,0 \text{ mol L}^{-1}$) que na água do mar. Devido à grande similaridade destas matrizes em termos de composição salina, o método voltamétrico desenvolvido foi empregado de forma comparativa para a especiação de As(III) e As(V) inorgânico.

5.1 Determinação voltamétrica de As(III) em matrizes salinas

Para a determinação de As(III) em soluções salinas, parâmetros como potencial e tempo de pré-concentração e as condições para a redução química de As(V) foram novamente estudados devido à alta concentração salina das amostras. O primeiro parâmetro estudado foi o tempo de pré-concentração do complexo As(III)-DDC, sendo que o potencial de pré-concentração otimizado de $-0,45 \text{ V}$ manteve-se inalterado nos meios salinos.

A redução química de As(V) também foi outro parâmetro em relação ao qual todo um novo estudo de otimização se fez necessário, pois a alta concentração de cloreto nessas matrizes mostrou ter uma influência significativa na eficiência de redução.

5.1.1 Efeito do tempo de pré-concentração para a determinação de As(III) em matrizes salinas

Diferentes tempos de pré-concentração no HMDE foram utilizados para avaliar o perfil do sinal de As(III) $25 \mu\text{g L}^{-1}$ em amostras de água do mar sintética (NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$) e de concentrados salinos para hemodiálise. Como pode ser observado na figura 24, em tempos de pré-concentração maiores que 120 s ocorre o decréscimo do sinal de corrente no CS, devido à rápida saturação da superfície

do eletrodo na presença dos sais em alta concentração. Já para a água do mar, os valores de corrente variaram linearmente com o tempo até um tempo de 300 s de pré-concentração no HMDE.

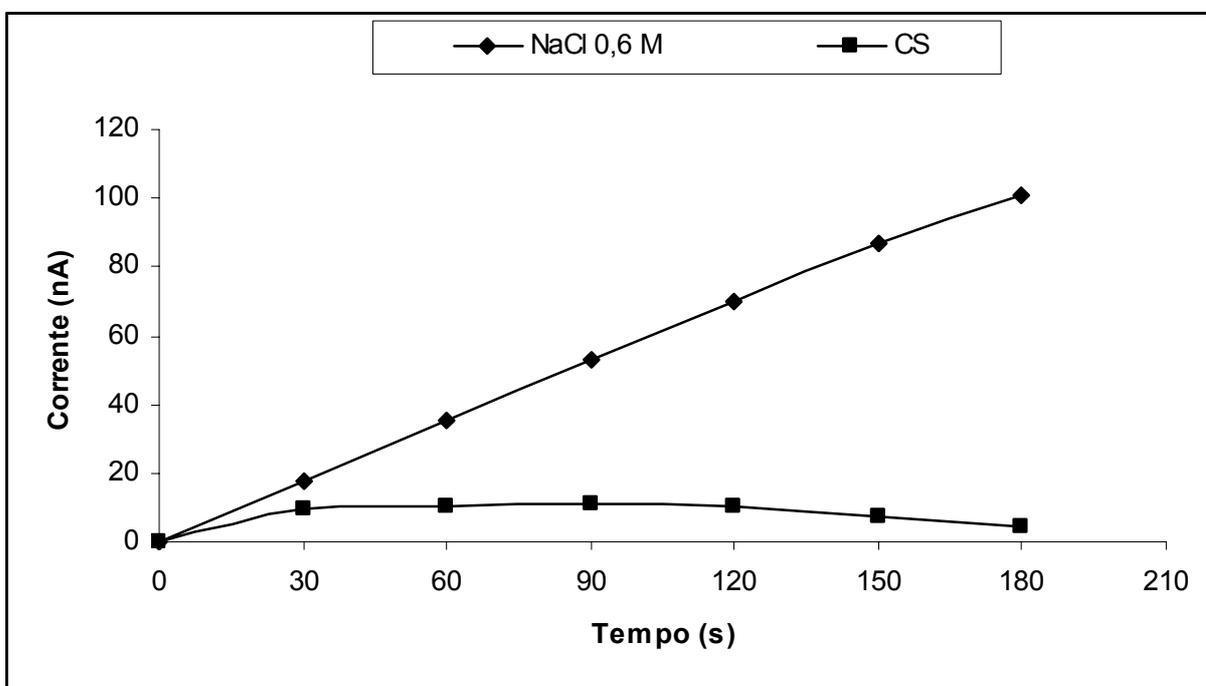


Figura 24: Dependência do sinal voltamétrico de As(III) $25 \mu\text{g L}^{-1}$ em relação ao tempo de pré-concentração nas matrizes salinas. Eletrólito: HCl $0,01\text{M}$, $E_{\text{pre}} = -0,45\text{V}$, DDC = $4 \mu\text{mol L}^{-1}$, $V = 100 \text{mV/s}$

Sendo assim, para determinações de As(III) em amostras de água do mar (NaCl $0,6\text{M}$) tempos de pré-concentração de 60 s para concentrações entre 10 e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e de 300 s para concentrações entre 1 e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) devem ser utilizados. Já para determinações de As(III) no CS de hemodiálise, um tempo único de pré-concentração de 60 s pode ser utilizado para a determinação de As(III) em concentrações de 4 a $100 \mu\text{g L}^{-1}$, uma vez que em tempos de pré-concentração acima de 120 s observou-se a saturação da superfície do eletrodo.

Com base nestes resultados para a determinação de As(III) na presença de DDC em água do mar e nos concentrados salinos, curvas analíticas foram obtidas

para avaliar a aplicabilidade do método desenvolvido neste tipo de matriz. As curvas analíticas apresentaram bons coeficientes de correlação para faixas de concentração de 1 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,998$) e de 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,999$) em amostras de água do mar. Em amostras de CS, as curvas analíticas obtidas também apresentaram bons coeficientes de correlação para as faixas de concentração de As(III) de 4 a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,990$) e de 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,992$). A figura 25 mostra os voltamogramas obtidos com adições crescentes de As(III) à célula voltamétrica contendo as amostras de água do mar sintética e do concentrado salino de hemodiálise. Como pode se observar, a determinação de As(III) nestas matrizes é possível sem interferência do meio salino. Os sinais voltamétricos entre $-0,5$ e $-0,7$ V, próximos ao do complexo As(III)-DDC, foram mais pronunciados nas matrizes salinas do que em água pura, mas ainda assim sem interferência na determinação de As(III). O sinal voltamétrico do As(III)-DDC se mostrou mais sensível em NaCl 0,6 mol L^{-1} do que em água pura, sendo possível a identificação do sinal voltamétrico para As(III) na concentração de 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ neste meio. Já para o CS (não-diluído) não foi possível a determinação do sinal voltamétrico para o As(III)-DDC em concentrações menores que 3,5 $\mu\text{g L}^{-1}$.

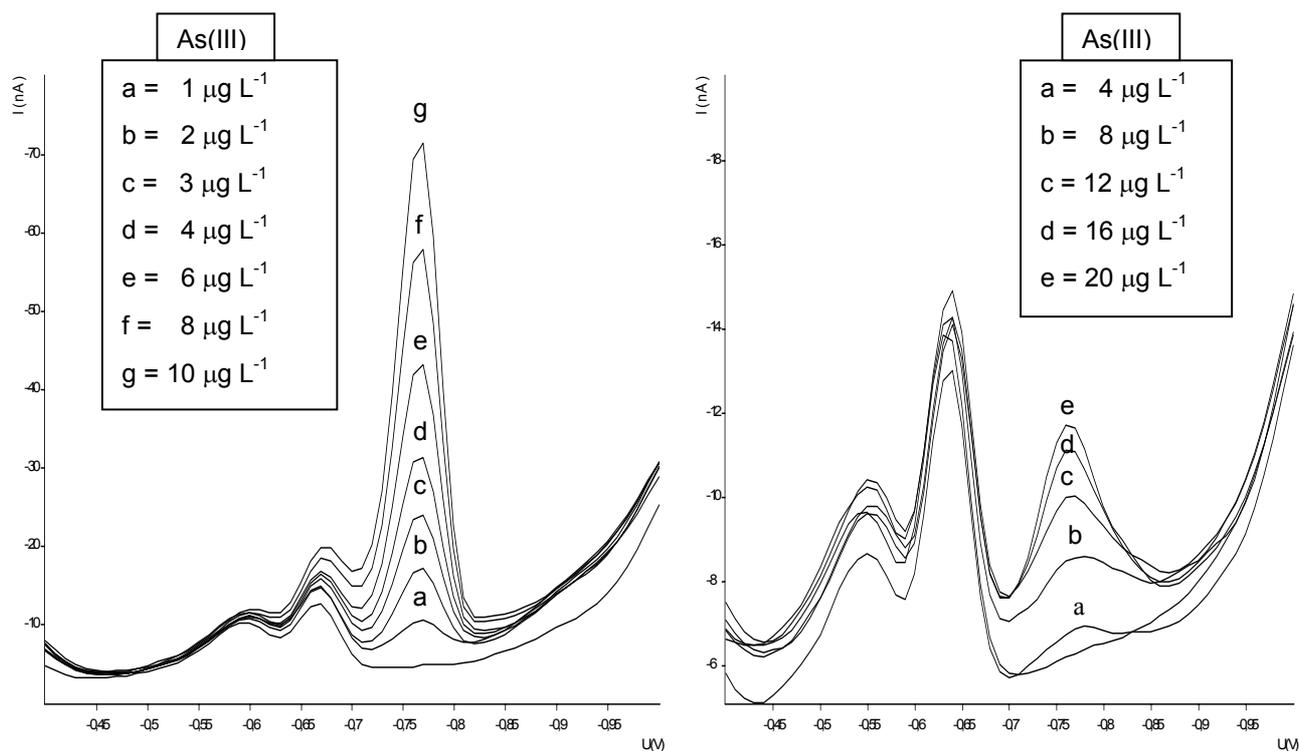


Figura 25: Sinais voltamétricos de As(III) na presença de DDC em: **A)** Água do mar sintética ($\text{NaCl } 0,6 \text{ mol L}^{-1}$) para um $T_{\text{pre}} = 300 \text{ s}$ e **B)** Concentrado salino de hemodiálise para um $T_{\text{pre}} = 60 \text{ s}$; $E_{\text{pre}} = -0,45\text{V}$, Eletrólito = $\text{HCl } 0,01 \text{ M}$, $\text{DDC} = 4 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{EDTA} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$; $V = 100 \text{ mV/s}$.

Desvios padrão relativos de 1,3% e 1,7% foram calculados para cinco medidas de As(III) $20 \mu\text{g L}^{-1}$ na água do mar ($\text{NaCl } 0,6\text{M}$) e no concentrado salino, respectivamente. O limite de detecção de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para As(III) em água do mar sintética foi calculado de acordo com $3\sigma_{\text{B}}/b$ e o limite de quantificação de $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ foi calculado a partir de $10 \sigma_{\text{B}1}/b$. Para o concentrado salino o limite de detecção calculado foi de $3,2 \mu\text{g L}^{-1}$ e o limite de quantificação de $4,2 \mu\text{g L}^{-1}$, da mesma forma.

5.1.2 Ensaio de recuperação em amostras de águas e de matrizes salinas

Ensaio de recuperação para a espécie As(III) foram realizadas em amostras de água e nas matrizes salinas estudadas anteriormente. A presença de As(III) nas amostras de água mineral, água de diálise, água do mar sintética e concentrado salino não foi detectada em concentrações acima dos respectivos LQ.

Na tabela 14 estão apresentados os resultados obtidos na aplicação da metodologia para a determinação de As(III) em amostras de água e em matrizes salinas. Apesar de As(III) não ter sido detectado nas amostras estudadas, as recuperações para amostras contaminadas artificialmente situaram-se entre 91 e 101 %, confirmando a aplicabilidade do método desenvolvido para a determinação de As(III) como contaminante nestas matrizes.

Tabela 14: Ensaio de recuperação de As(III) em amostras de águas e matrizes salinas ($n = 3$).

Amostra	As(III) adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	As(III) detectada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Água pura	1	1,0	100
	3	3,0	100
	5	4,9	98,0
	10	9,7	97,0
Água mineral	2	1,95	97,5
	5	4,92	98,4
	10	9,1	91,0
	20	19,5	97,5
Água do mar	2	1,87	93,5
	4	3,9	97,5
	6	5,94	99,0
	20	20	100
CS	5	4,87	97,4
	7	7,1	101,4
	10	9,3	93,0
	20	19,8	99,0

5.2 Especificação de As(III) e As(V) em amostras de águas e matrizes salinas empregando a etapa de redução química

Para os ensaios de especificação de arsênio empregando o agente redutor $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sob aquecimento a $80\text{ }^\circ\text{C}$, os parâmetros concentração do redutor e tempo de aquecimento foram novamente otimizados. Para amostras de água de diálise e água mineral os parâmetros empregados durante o processo de redução foram os mesmos descritos na secção 4.4.1. Já para as amostras salinas de água do mar e de concentrado salino, o processo de redução teve que ser novamente otimizado devido à alta concentração salina do meio.

Num primeiro ensaio, a concentração do redutor e o tempo de aquecimento da solução de 15 a 120 min foram estudados. A figura 26 ilustra os resultados obtidos para os ensaios de recuperação de As(V) como As(III) em duas amostras de água do mar sintética (NaCl 0,6M). Pode-se observar que na amostra de água do mar não-diluída nenhuma das concentrações da mistura $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilizadas em diferentes tempos de aquecimento foram suficientes para se obter 100% de eficiência de redução para As(V). Além disso, concentrações do agente redutor acima de $4/0,4\text{ mg mL}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ causaram uma interferência no sinal do As(III). Após estas observações, ensaios utilizando diluições da solução de água do mar foram realizados. Diluições de 2 e 4 vezes da água do mar sintética foram utilizadas para concentrações de agente redutor entre $2/0,2$ e $3/0,3\text{ mg mL}^{-1}$.

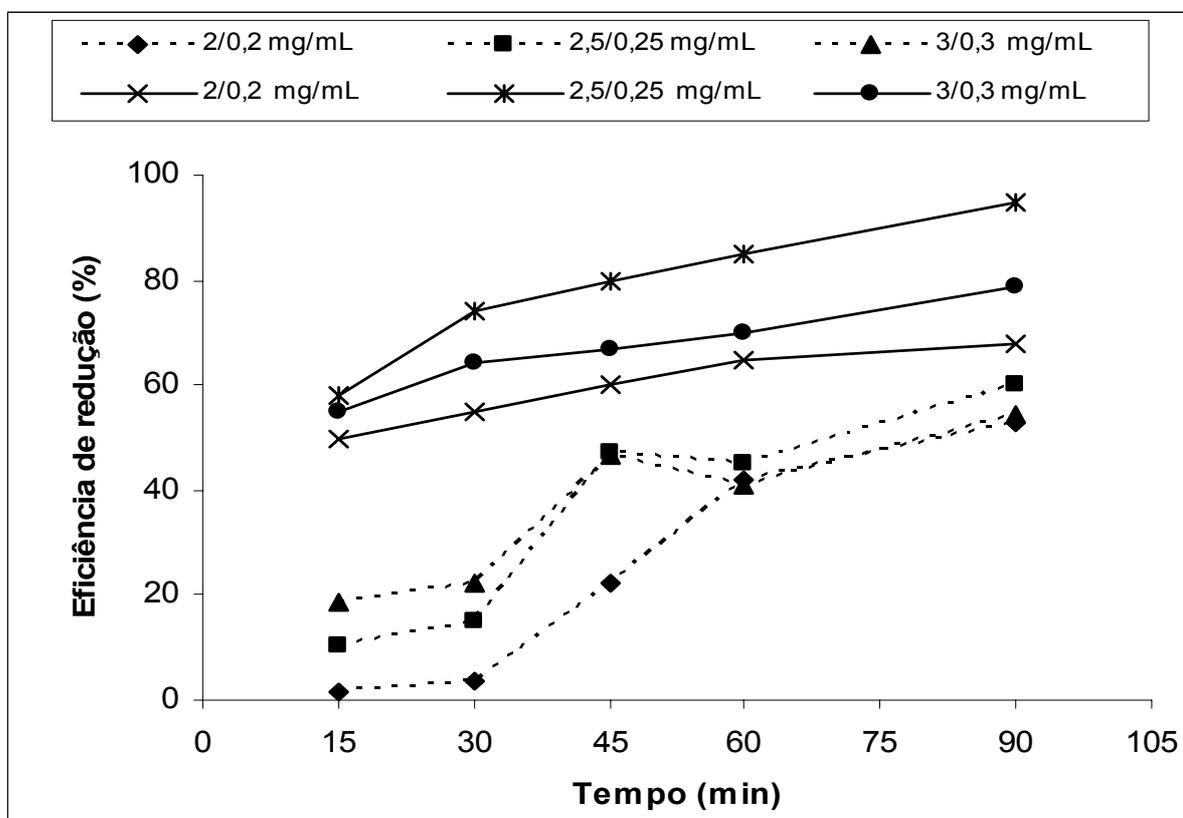


Figura 26: Eficiência da redução de As(V) $20 \mu\text{g L}^{-1}$ na presença de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em diferentes concentrações. Eletrólito: $\text{HCl } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $E_{\text{pre}} = -0,45 \text{ V}$, $T_{\text{pre}} = 60 \text{ s}$, $\text{DDC} = 4 \mu\text{mol L}^{-1}$.

— Amostra de água do mar sintética diluída 4x ($\text{NaCl } 0,15 \text{ mol L}^{-1}$)

..... Amostra de água do mar sintética não diluída ($\text{NaCl } 0,6 \text{ mol L}^{-1}$)

Como se pode verificar na figura 26, a eficiência da redução foi de praticamente 100% quando a amostra de água do mar sintética foi diluída 4x, utilizando-se $2,5/0,25 \text{ mg mL}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e 90 min de aquecimento a 80°C . Portanto a medida que a concentração de cloreto na amostra é reduzida, a eficiência de redução de As(V) aumenta. O mesmo resultado foi observado com a redução química em amostra do concentrado salino contendo As(V) $20 \mu\text{g L}^{-1}$, onde a eficiência de redução também atingiu os 100% somente após uma diluição

de no mínimo 10x da amostra, após um tempo de redução de 90 minutos a 80°C e uma concentração de redutor de 2,5/0,25 mg mL⁻¹.

Em vista dos resultados observados, verificou-se que a eficiência de redução de As(V) em matrizes salinas é fortemente dependente da concentração de cloreto da amostra. A tabela 15 ilustra a dependência da eficiência de redução de As(V) em relação à concentração de cloreto nas amostras de água do mar sintética e de concentrado salino.

Tabela 15: Eficiência de redução de As(V) 20 µg L⁻¹ em relação à concentração de cloreto na amostra com 2,5/0,25 mg mL⁻¹ de Na₂S₂O₅/Na₂S₂O₃ após 90 min a 80°C.

Concentração de cloreto na amostra (mol L ⁻¹)	Eficiência de redução (%)
4,0 ^a	14
0,6 ^b	45
0,4 ^c	80
0,3 ^d	83
0,15 ^e	95

^a Concentrado salino não-diluído ; ^b Água do mar sintética não diluída

^c Concentrado salino diluído 10x ; ^d Água do mar sintética diluída 2x

^e Água do mar sintética diluída 4x

Para amostras de água mineral e águas de diálise contaminadas com As(V), os parâmetros para redução química não foram alterados em relação a otimização realizada no início do trabalho em água pura: concentração de Na₂S₂O₅/Na₂S₂O₃ de 2,5/0,25 mg mL⁻¹ e tempo de 45 minutos sob aquecimento a 80°C.

Para os ensaios de especificação entre As(III) e As(V) nas amostras de água mineral, água de diálise, água do mar sintética e de concentrado salino, soluções contendo diferentes concentrações de As(III) e As(V) foram preparadas, como mostra a tabela 16.

A tabela 17 mostra os resultados obtidos para o ensaio de especificação entre As(III) e As(V) para as amostras descritas na tabela 16.

Tabela 16: Amostras utilizadas para o ensaio de especiação entre As(III) e As(V)

Amostra	Composição
1	Água de hemodiálise + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III) + 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(V)
2	Água de hemodiálise + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III) + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(V)
3	Água de hemodiálise + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III) + 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(V)
4	Água de hemodiálise + 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III) + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(V)
5	Água mineral + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III) + 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(V)
6	Água mineral + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III) + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(V)
7	Água mineral + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III) + 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(V)
8	Água mineral + 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III) + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(V)
9	NaCl 0,15 M + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III) + 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(V)
10	NaCl 0,15 M + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III) + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(V)
11	NaCl 0,15 M + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III) + 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(V)
12	NaCl 0,15 M + 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III) + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(V)
13	CS (1:10) + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III) + 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(V)
14	CS (1:10) + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III) + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(V)
15	CS (1:10) + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III) + 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(V)
16	CS (1:10) + 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III) + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(V)

Tabela 17: Recuperações de As(III) e As(V) nas amostras descritas na tabela 16.

Amostras	As total detectado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	As(III) detectado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	As(V) calculado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação As total (%)
1	13,2	8,5	4,7	88,0
2	18,1	8,4	9,7	90,5
3	27,8	10,0	17,8	92,8
4	27,2	18,3	8,7	90,9
5	13,5	8,3	5,2	90,0
6	17,6	8,1	9,5	88,0
7	30,2	7,6	22,33	100,7
8	27,0	15,3	11,7	90,0
9	12,0	7,2	4,8	80,0
10	17,4	8,0	9,4	87,0
11	30,0	8,2	21,8	100,0
12	31,4	18,0	13,4	104,6
13	13,0	8,2	4,8	86,6
14	17,7	7,8	9,9	88,5
15	24,8	7,5	17,3	82,6
16	26,5	17,8	8,7	88,3

Os resultados da tabela 17 mostram que as recuperações de As(III) e As(V) adicionados às amostras de água de diálise, água mineral e água do mar sintética foram satisfatórios, sendo que as recuperações para As total situam-se entre 88 e 100% com desvios padrão relativos (RSD) entre 3 e 10% para todas as medidas realizadas (n=3). Já em amostras de CS, as recuperações para As total situam-se entre 82 e 89% (RSD entre 2 e 8% para n=3), o que está de acordo com os resultados mostrados na tabela 15 onde a eficiência de redução no CS (1:10) nunca ultrapassa os 90% de eficiência. Esta menor eficiência de redução nas amostras de CS diluído deve-se, muito provavelmente, à maior complexidade da amostra em termos de composição salina.

6. CONCLUSÕES

As seguintes considerações podem ser escritas de maneira conclusiva a respeito do trabalho desenvolvido:

1. A determinação de As(III) por voltametria de redissolução catódica utilizando o eletrodo de mercúrio (HMDE) é possível na presença do ligante orgânico dietilditiocarbamato (DDC) em um potencial de $-0,83$ V, após uma etapa de pré-concentração adsortiva do complexo formado em $-0,45$ V;

2. O método voltamétrico desenvolvido possibilita a determinação de As(III) na presença de interferentes inorgânicos comuns como Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} pela adição de EDTA $0,01$ mol L^{-1} ao eletrólito suporte;

3. O método desenvolvido possibilita a determinação sensível de As(III) em amostras reais de águas e matrizes com alta concentração salina, sem interferência do meio salino. Os limites de quantificação de $0,4$ a $4,2$ $\mu g L^{-1}$ calculados para As(III) nas amostras estudadas demonstram a aplicabilidade do método para a determinação de arsênio como contaminante em quantidades traço nestas matrizes.

4. O método voltamétrico desenvolvido é vantajoso em relação a outros métodos voltamétricos existentes, principalmente em relação à:

- ausência de interferência do excesso de ligante adicionado à solução no sinal de As(III),

- ampla faixa de determinação linear para As(III) (de 1 a 500 $\mu g L^{-1}$) obtida com uma única concentração de DDC.

5. A etapa de redução química empregando a mistura $Na_2S_2O_5/Na_2S_2O_3$ $2,5/0,25$ mg mL^{-1} sob aquecimento a 80 °C por 45 min possibilita a redução eficiente de As(V) e a determinação de arsênio total como As(III) por AdCSV na presença do ligante DDC.

6. A metodologia desenvolvida empregando a determinação voltamétrica de As(III) na presença de DDC possibilita a determinação e a especiação de As(III) e As(V) em amostras de água de hemodiálise, água mineral, água do mar sintética e concentrado salino de hemodiálise. A alta concentração salina das amostras de água do mar e concentrado salino modificam algumas condições da determinação voltamétrica de As(III) por AdCSV (tempo de pré-concentração), como também da redução química de As(V) com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (tempo de redução e concentração de agente redutor).

7. A redução fotoquímica de As(V) sob irradiação com luz UV na presença de glicose ou frutose na concentração 60 mg L^{-1} possibilita a determinação de arsênio total como As(III) por AdCSV na presença do ligante PDC. A determinação de As(III) não é possível na presença de DDC devido à interferência do meio após a irradiação UV (subprodutos da glicose). A redução fotoquímica possibilita também a determinação das espécies orgânicas de arsênio MMA e DMA na forma de As(III) após irradiação UV na presença de glicose, sendo possível também a determinação de arsênio total (orgânico + inorgânico) tanto por AdCSV como por HG-AAS.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a conclusão do trabalho apresentado nesta dissertação, alguns temas de investigação podem ser sugeridos para trabalhos futuros:

1. Otimização da decomposição/redução fotoquímica das espécies orgânicas MMA e DMA na presença de glicose, com vistas à determinação destas espécies individualmente e em misturas por HG-AAS.

2. Estudo da possibilidade de especiação entre arsênio inorgânico (arsenito/arsenato) e orgânico(MMA/DMA) empregando o pré-tratamento da amostra com radiação UV na presença e na ausência de açúcares redutores.

3. Aplicação da metodologia desenvolvida empregando a determinação voltamétrica de As(III) na presença de DDC associada a redução química com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para a especiação entre arsênio inorgânico e orgânico, bem como para a especiação de arsênio inorgânico em matrizes com alta concentração de contaminantes orgânicos.

8. BIBLIOGRAFIA

- 1- KLAASSEN, C. CASARETT AND DOULL'S, *TOXICOLOGY – The Basic Science of Poisons*, 5^a Ed., USA, 1996
- 2- JAIN, C.K. ALI, I. *Arsenic, occurrence, toxicology and especiation techniques*, Water Research, 34(17): 4304-4312, 2000.
- 3- MERIAN, E. *Metals and their compounds in the environment occurrence, analysis and biological relevance*, Germany, 1991.
- 4- FARMACOPÉIA AMERICANA, *United States Pharmacopeia (USP)*, 23p. 1781.
- 5- ANGERER, J., SCHALLER, K. H., *Analyses of Hazardous Substances in Biological Materials*, VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, 1991, vol. 3.
- 6- BURGUERA, M., BURGUERA, J., *Chem. Rev.* 1989, 98, 713.
- 7- VAN LOON, J. C.; BAREFOOT, R. R., *Analyst* 1992, 117, 563.
- 8- FISCHER, J. E. *Nutrição Parenteral*. Ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1978.
- 9- HOWARD, A. G.; HUNT, L. E., *Anal. Chem.* 1993, 65, 2995.
- 10- STOCKWELL, P. B.; CORNS, W. I., *Analyst* 1994, 119, 1641.
- 11- STUMMEYER, J. HARAZIN, B.; WIPPERMANN, T., *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996, 354, 344.
- 12- BURGUERA, M., BURGUERA, J. L., *Anal. At. Spectrom.* 1993, 8, 229.
- 13- PACEY, G. E., FORD, J. O., *Talanta* 1981, 28, 933.
- 14- ANDERSON, R. K., THOMPSON, M., CULBARD, E., *Analyst* 1986, 111, 1143.

- 15- BURGUERA, M., BURGUERA, J. L., BRUNETTO, M. R., de la GUARDIA M., SALVADOR, A., *Anal. Chim. Acta* 1991, 261, 105.
- 16- CHATTERJEE, A., DAS, D., MANDAL, B. K., CHOWDHURY, T. R., SAMANTA, G.; CHAKABRORTI, D., *Analyst* 1995, 120, 643.
- 17- FARMACOPÉIA BRITÂNICA, *British Pharmacopeia*, A 200, 1993.
- 18- BASU, A., MAHATA, J., GUPTA, S., GIRI, A. K. *Genetic toxicology of a paradoxal human carcinogenic, arsenic: a review*, *Mutation Research*, 488: 171-194, 2001.
- 19- PETERS, S. C., BLUM, J. D.; KLAUE, B., KARAGAS, M. R., *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33, 1328.
- 20- FEENEY, R., KOUNAVES, S. P., *Talanta* 2002, 58, 33.
- 21- RASUL, S. B., MUNIR, A. K. M., HOSSAIN, Z. A., KHAN, A. H., ALAUDDIN, M., HUSSAN, A., *Talanta* 2002, 58, 33.
- 22- MANDAL, B. K., SUZUKI, K. T., *Talanta* 2002, 58, 201.
- 23- ANAWAR, H. M., AKAI, J., MOSTOFA, K. M. G., SAFIULLAH, S., TAREQ, S. M., *Environ. Int.* 2002, 27, 597.
- 24- CABON, J. Y., CABON, N., *Anal. Chim. Acta* 2000, 418, 19.
- 25- QUINÁIA, S. P., ROLLEMBERG, M. C. E., *J. Braz. Chem. Soc.* 2001, 12, 37.
- 26- JAIN, C. K., ALI, I., *Water Res.* 2000, 34, 4303.
- 27- BARRA, C. M., SANTELLI, R. E., ABRÃO, J. J., de la GUARDIA, M., *Quim. Nova* 2000, 21, 58.
- 28- CULLEN, W. R., REINER, K. J., *Chem. Rev.* 1989, 89, 713.
- 29- BARRA, C. M., dos SANTOS, M. M. C., *Electroanalysis* 2001, 13, 1098.
- 30- SUN, Y. C., YANG, J. Y., *Anal. Chim. Acta* 1999, 395, 293.
- 31- BERTIN, L. M., COHEN, I. M., RESNIZKI, S. M., GOMEZ, C. D., *J. Radioanal. Nucl. Chem* 1993, 170, 225.

- 32- NAKAZATO, T., TANIGUCHI, T., TAO, H., TAMINAGA, M., MIYAZAKI, A., *J. Anal. At. Spectrom.* 2000, 15, 1546.
- 33- LI, Z. L., MOU, S., NI, Z., RIVIELLO, J. M., *Anal. Chim. Acta* 1995, 10, 609.
- 34- WOLLER, A., MESTER, Z., FADOR, P., *J. Anal. At. Spectrom.* 1995, 10, 600.
- 35- MESTER, Z., FADOR, P. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1997, 12, 363.
- 36- MOREDA-PIÑEIRO, J., CERVERA, M. L., de la GUARDIA, M., *J. Anal. At. Spectrom.* 1997, 12, 1377.
- 37- KALÄHNE, R., HENRION, G., HULANICKI, A., GARBOS, S., WALCERZ, M., *Spectrochim. Acta, Part B* 1997, 52, 1509.
- 38- CHAKRABORTI, D., NICHOLS, R. L., IRGOLIC, K. L., *Fresenius J. Anal. Chem.* 1984, 319, 248.
- 39- FERRI, T., MORABITO, R., PETRONIO, B. M., PITTI, E., *Talanta* 1989, 36, 1259.
- 40- GREULACH, U., HENZE, G., *Anal. Chim. Acta* 1995, 306, 217.
- 41- SVANCARA, I., KONVALINA, J., SCHACHL, K., KALCHER, K., VYTRAS, K., *Electroanalysis* 1998, 10, 435.
- 42- HENZE, G., WAGNER, W., SANDER, S., *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997, 358, 741.
- 43- GRESCHONIG, H., IRGOLIC, K. J., *Appl. Organomet. Chem.* 1992, 6, 565.
- 44- HENZE, G., JOSHI, A. P., NEEB, R., *Fresenius J. Anal. Chem.* 1980, 300, 267.
- 45- EGUIARTE, I., ALONSO, R. M., JIMENEZ, R. M., *Analyst* 1996, 121, 1835.
- 46- KOWALSKA, J., GOLIMOWSKI, J. *Electroanalysis* 1998, 10, 857.

- 47- KOWALSKA, J., STRYJEWSKA, E., SZYMANSKI, P., GOLIMOWSKI, J., *Electroanalysis* 1999, 11, 1
- 48- KOWALSKA, J., GOLIMOWSKI, J., KAZIMIERSKA, E., *Electroanalysis* 2001, 13, 872.
- 49- SADANA, R. S., *Anal. Chem.* 1983, 55, 304.
- 50- HENZE, G., *Mikrochim. Acta* 1981, 2, 343.
- 51- FERREIRA, M. A., BARROS, A. A., *Anal. Chim. Acta* 2002, 459, 151.
- 52- LI, H., SMART, R. B., *anal. Chim. Acta* 1996, 325, 25.
- 53- HOLAK, W., *Anal. Chem.* 1980, 52, 2189.
- 54- ZIMA, J., van den BERG, C. M. G., *Anal. Chim. Acta* 1994, 289, 291.
- 55- CHIANG, J., JAMES, B. D., MAGEE, R. J., *Mikrochim. Acta* 1989, II, 149.
- 56- FAN, Z., JIANG, Z., YANG, F. HU, B., *Anal. Chim. Acta* 2004, 510, 45.
- 57- GONZÁLEZ, M. J. G., RENEDO, O. D., LOMILLO, M. A. A., MARTÍNEZ, M. J. A., *Talanta* 2004, 62, 457.
- 58- ARBAB-ZAVAR, M. H., HASHEMI, M., *Talanta* 2000, 52, 1007.
- 59- WELZ, B.; SPERLING, M.; *Atomic Absorption Spectrometry, 3^a Ed., Wiley-VCH, 1999.*
- 60- GRAJE, S.S., JAIN, V.K., *Coord. Chem. Rev.* 2003, 236, 35.
- 61- OKINA, M., YOSHIDA, K., KURODA, K., WANIBUCHI, H., FUKUSHIMA, S., ENDO, G., *J. Chrom. B* 2004, 799, 209.
- 62- DADFARNIA, S., HAJI SHABANI, A. M., GOHARI, M., *Talanta* (article in press).
- 63- HOWARD, A. G., ARBAB-ZAVAR, M. H., *Analyst* 1980, 105, 338.
- 64- HUANG, H., DASGUPTA, P. K., *Anal. Chim. Acta* 1999, 380, 27.
- 65- BODEWIG, F. G.; VALENTA, P.; NÜRNBERG, H. W.; *Fresenius J. Anal. Chem.* 1982, 311, 187.

- 66- ESTEBAN, M.; ARIÑO, C.; RUISÁNCHEZ, I.; LARRECHI, M. S.; RIUS, F. X.; *Anal. Chim. Acta* 1994, 285, 193.
- 67- SUN, Y. C.; MIERZWA, J.; YANG, M. H.; *Talanta* 1997, 44, 1379.
- 68- FOSBERG, G.; O'LAUGHLIN, J. W.; MEGARGLE, R. G.; KOIRTYOHANN, S. R.; *Anal. Chem.* 1975, 47, 1586.
- 69- CHADIN, P. SVANCARA, I.; PIHLAR, B.; VYTRAS, K.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* 2000, 65, 1035.
- 70- ARCE, M. J. BARBERA, R. FARRE, R.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1989, 37, 125.
- 71- LAKHANI, R.; PATWARDHAN, A. A.; *J. Indian Chem. Soc.* 1985, 62, 82.
- 72- HAMILTON, T. W.; ELLIS, J.; FLORENCE, T. M.; *Anal. Chim. Acta* 1980, 119, 225.
- 73- HENRY, F. T.; KIRCH, T. O.; THORPE, T. M.; *Anal. Chem.* 1979 51, 215.
- 74- HENRY, F. T.; THORPE, T. M.; *Anal. Chem.* 1980, 52, 80.
- 75- ARCE, M. J.; BARBERA, R.; FARRE, R.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1989, 37, 125.
- 76- OTHMAN, M. R. B.; HILL, J. O.; MAGEE, R. J.; *J. Electroanal. Chem.* 1984, 168, 219.
- 77- CARVALHO, L. M. de; SCHWEDT, G.; HENZE, SANDER, S.; *Analyst* 1999, 124, 1803.
- 78- CARVALHO, L. M. De; *Tese de Doutorado*, Technische Universität Clausthal, Alemanha, 2001.
- 79- KOSCHINSKY, A.; SEIFERT, R.; HALBACH, P.; BAU, M.; BRASSE, S.; CARVALHO, L. M. de; FONSECA, N. M.; *Geochim. Cosmochim. Acta* 2002, 66, 1409.
- 80- van den BERG, C. M. G.; *in Chemical Oceanography*; J.P. Rilley Ed., Academic Press, London, 1988 (9), 198.

- 81- VASCONCELOS, M. T. S. D.; LEAL, M. F. C.; *Anal. Chim. Acta*, 1997 (353), 189
- 82- ACHTERBERG, E. P.; van den BERG, C. M. G.; *Anal. Chim. Acta*, 1994 (291), 213.
- 83- H.KAUTSKY, *Trans. Faraday Soc.*, 1939 (35), 216.
- 84- HAAG, W. R.; HOLGNE, J.; *Environ. Sci. Technol.*, 1986 (20), 341.
- 85- MERKEI, P. B.; REARNS, D. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1972 (94), 7244.
- 86- BAXTER, R. M., CAREY, J. H., *Nature* 1983, 306, 575.
- 87- S. SANDER, *Thesis*, Department of Chemistry, University of Kaiserslautern, Germany 1995.
- 88- CALVOSA, L., MONTEVERDI, A., RINDOME, B., RIVA, G., *Wat. Res.* 1991, 25, 985.
- 89- HENZE, G., *Polarographie und Voltammetrie: Grundlagen und analytische Praxis* Springer, 2001
- 90- HASEBE, K., OSTERYOUNG, J., *Anal. Chem.* 1975, 47, 2412.
- 91- HE, Y., ZHENG, Y., RAMNARAIN, M., LOCKE, D. C., *Anal. Chim. Acta* 2004, 511, 55.
- 92- MATTSSON, G., NYHOLM, L., OLIN, Å., ÖRNEMARK, U., *Talanta* 1995, 42, 817.
- 93- PORTARIA DO MINISTÉRIO DA SAÚDE N° 83/GN 2000
- 94- HUBER, C., KLIMANT, I., KRAUSE, C., WERNER, T., MAYR, T., WOLFBEIS, O. S., *Fersenius j. anal. Chem.* 2000, 268, 196.