

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESPECIAÇÃO DE COMPOSTOS DE ARSÊNIO EM
ÁGUAS E FLUIDOS BIOLÓGICOS EMPREGANDO
PRÉ-TRATAMENTO FOTOQUÍMICO E
MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Raquel Stefanello

Santa Maria, RS, Brasil

2007

**ESPECIAÇÃO DE COMPOSTOS DE ARSÊNIO EM ÁGUAS E
FLUIDOS BIOLÓGICOS EMPREGANDO PRÉ-TRATAMENTO
FOTOQUÍMICO E MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS**

por

Raquel Stefanello

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: Prof. Dr. Leandro Machado de Carvalho

Santa Maria, RS, Brasil

2007

**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

**ESPECIAÇÃO DE COMPOSTOS DE ARSÊNIO EM ÁGUAS E
FLUIDOS BIOLÓGICOS EMPREGANDO PRÉ-TRATAMENTO
FOTOQUÍMICO E MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS**

elaborada por
Raquel Stefanello

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

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

Lúcio Angnes, Dr. (USP – SP)

Marcelo Barcellos da Rosa, Dr. (CRS/INPE)

Santa Maria, 21 de dezembro de 2007.

Dedico este trabalho

*à minha família,
ao meu pai **Natal**, a minha mãe **Guiomar**,
pelo amor, pela vida, pelo incentivo,
pelo carinho e por acreditarem em mim;
aos meus irmãos **Kika, Marcelo e Volnei**,
e aos meus **sobrinhos**,
pela força, amizade e apoio,
aos meus padrinhos, **Jorge e Mariza**,
por terem me apoiado de todas as formas e
pelos momentos de descontração;
ao meu namorado, **Jobel**,
pelo carinho, amor, companheirismo,
apoio e paciência;
e aos maravilhosos e fiéis **amigos**
pela força e pelo apoio.*

Obrigada por tudo! Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Leandro Machado de Carvalho, o meu sincero agradecimento pela orientação, apoio, sabedoria, paciência e por todas as contribuições à minha formação pessoal e profissional.

Ao Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento e à Prof^a. Dr^a. Denise Bohrer do Nascimento pela amizade e pelo esclarecimento de dúvidas pertinentes ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcelo Barcellos pelo apoio, esclarecimento de dúvidas e pela colaboração neste trabalho.

Aos colegas e amigos Denise Bertagnolli, Simone NoreMBERG, Raquel Facco Stefanello, Júlia Garmatz, Cristiane Spengler, Cristiane Jost, Claudia Carvalho, Maurício Hilgemann, Vanessa Mörschbacher, Sandra Ribeiro, Daiane Dias, Marlei Veiga, Alexandre Schneider, Carine Ieggli, Juliane Froncheti, Lara Saccol, Alice Raabe, Daniele Correia, Guilherme Radis, Cibele Canabarro e Fabiane Stringhini, Luciana Del Fabro, Ana Paula Lima, Adriana Berggrav pelo incentivo, apoio, conselhos e pelos momentos de descontração vividos ao longo deste período em que trabalhamos juntos.

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 colaboraram indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

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

À CAPES pela concessão da bolsa.

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

“A Deus por ter me dado forças e ter me acompanhado!”

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

**ESPECIAÇÃO DE COMPOSTOS DE ARSÊNIO EM ÁGUAS E
FLUIDOS BIOLÓGICOS EMPREGANDO PRÉ-TRATAMENTO
FOTOQUÍMICO E MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS**

AUTORA: RAQUEL STEFANELLO

ORIENTADOR: LEANDRO MACHADO DE CARVALHO

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 21 de dezembro de 2007.

A presença de arsênio como contaminante em águas e fluidos biológicos tem sido estudada nos últimos anos devido à alta toxicidade deste elemento. Neste trabalho desenvolveu-se um método para a determinação seletiva das espécies de arsênio, baseado na determinação de As(III) direto nas amostras e de arsênio total após uma etapa de pré-tratamento fotoquímico. Para a determinação de As(III) na faixa de 1 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ utilizou-se três métodos voltamétricos diferentes, a voltametria adsortiva de redissolução catódica (AdCSV), a voltametria de redissolução catódica (CSV) e a voltametria de redissolução anódica (ASV), sendo que com a ASV, usando um eletrodo de ouro, observou-se uma maior reprodutibilidade e sensibilidade das medidas, com limite de detecção de 0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ e limite de quantificação de 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Para a especiação entre As(III) e As(V) utilizou-se um novo procedimento baseado no pré-tratamento fotoquímico para a redução de As(V) a As(III) empregando uma etapa de redução na presença de glicose como açúcar redutor. Com relação ao mecanismo proposto para o pré-tratamento fotoquímico pode-se afirmar que a redução As(V) a As(III) não ocorre por ação direta da glicose e nem mesmo pela ação direta da radiação UV, mas sim por processos indiretos induzidos pela decomposição da glicose sob ação da radiação UV.

Os parâmetros experimentais como tempo de irradiação e concentração de glicose foram sistematicamente investigados, sendo que a redução do As(V) para As(III) ocorre com aproximadamente 100% de eficiência na presença de glicose 60 mg L^{-1} adicionada à solução contendo As(V) e irradiada por 90 minutos a uma temperatura de 85 °C. Para soluções com um alto teor de matéria orgânica é preciso uma etapa prévia à etapa de redução, para que haja a decomposição da amostra eliminando a interferência matricial presente. Ensaios de recuperação para As(III) e

As(V) adicionados às amostras em diferentes concentrações foram realizados com recuperações para arsênio total acima de 80%, comprovando a aplicabilidade do procedimento envolvendo o pré-tratamento fotoquímico para especificação de arsênio em amostras de águas e fluidos biológicos.

Palavras-chave: especificação de arsênio; radiação UV; lâmpada de Hg de alta pressão; voltametria

ABSTRACT

Master Dissertation in Chemistry
Postgraduate in Chemistry
Federal University of Santa Maria

SPECIATION OF ARSENIC COMPOUNDS IN WATER AND BIOLOGICAL FLUIDS BY PHOTOCHEMICAL PRETREATMENT AND VOLTAMMETRIC METHODS

AUTHOR: RAQUEL STEFANELLO

ADVISOR: LEANDRO MACHADO DE CARVALHO

Date and Place of Defense: Santa Maria, December 21th, 2007.

The presence of arsenic as a contaminant in water and biological fluids has been studied in recent years due to the high toxicity of this element. In this work a method for the selective determination of arsenic species was developed, which is based on the determination of As(III) directly in the samples and on the determination of total arsenic after a photochemical pretreatment step. For the determination of As(III), different voltammetric methods have been used: the Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry (AdCSV), the Cathodic Stripping Voltammetry (CSV) and Anodic Stripping Voltammetry (ASV). Amongst the studied methods, the ASV, using a gold electrode, showed to be highly sensitive and reproducible, with a detection limit of $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ and quantification limit of $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ calculated for arsenic.

For the speciation between As(III) and As(V), a new procedure based on the photochemical pretreatment for the reduction of As(V) to As(III) in the presence of reducing sugars such as glucose was developed. Regarding the proposed mechanism for the photochemical pretreatment, it is suggested that reduction of As(V) to As(III) does not occur by direct action of glucose and even by the direct action of UV radiation. An indirect reduction process, which is induced by the glucose decomposition under UV irradiation, has been proposed.

The experimental parameters irradiation time and glucose concentration were systematically investigated. The reduction of As(V) to As(III) was achieved with about 100% efficiency in the presence of glucose 60 mg L^{-1} , which was added to the solution containing As(V) and then it was irradiated for 90 minutes at a temperature of $85 \text{ }^\circ\text{C}$. For the solutions with a high content of organic matter, a previous step prior to the reduction step was necessary for the sample decomposition and the

elimination of the matrix interference. Recovery experiments for As(III) and As(V) were carried out in spiked samples. The recovery results for total arsenic total were above 80%, confirming the applicability of the procedure involving the photochemical pretreatment for the arsenic speciation in samples of waters and biological fluids.

Keywords: arsenic speciation; UV radiation; high pressure Hg lamp; voltammetry

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Compostos de arsênio.....	21
FIGURA 2 – Processo de metabolização do arsênio.....	23
FIGURA 3 – Esquema do mecanismo de determinação de arsênio por voltametria de redissolução	29
FIGURA 4 – Estrutura química da glicose	40
FIGURA 5 – Comparação da relação entre energia luminosa e comprimento de onda de algumas espécies do ambiente marinho	43
FIGURA 6 – Faixa espectral de emissão dos principais tipos de lâmpadas	44
FIGURA 7 – Esquema representativo do digestor empregado para irradiação com lâmpada de mercúrio de alta pressão	60
FIGURA 8 – Esquema das etapas envolvidas no processo de especiação de arsênio	61
FIGURA 9 – Sinal voltamétrico de As(III) na presença do ligante PDC.	63
FIGURA 10 – Sinal voltamétrico de As(III) na presença dos íons Cu(II) e Se(IV)....	64
FIGURA 11 – Sinais voltamétricos do condicionamento da superfície do eletrodo de Au por voltametria cíclica	65
FIGURA 12 – Sinal voltamétrico de As(III) com eletrodo de Ouro	66
FIGURA 13 – Estudo do efeito do tempo de irradiação UV e da concentração de glicose na redução de As(V) 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ por AdCSV.....	70
FIGURA 14 – Estudo da eficiência do tempo de irradiação UV na redução de As(V) 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ na presença de glicose 60 mg L^{-1} empregando CSV, AdCSV e ASV.....	72

FIGURA 15 – Sinal voltamétrico de arsênio total como As(III) por AdCSV após a etapa de redução	72
FIGURA 16 – Sinal voltamétrico de arsênio total como As(III) por CSV após a etapa de redução	73
FIGURA 17 – Sinal voltamétrico de arsênio total como As(III) por ASV após a etapa de redução	73
FIGURA 18 – Estudo da eficiência do tempo de irradiação UV na redução de 5, 50 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(V) na presença de glicose 60 mg L^{-1} por ASV.....	74
FIGURA 19 – Estudo da 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.....	75
FIGURA 20 – Estudo da eficiência de redução do As(V) em função do tempo de irradiação empregando-se diferentes métodos voltamétricos, diferentes concentrações de As(V) e tempos diferentes de uso da lâmpada de Hg.....	76
FIGURA 21 – Estudo da eficiência de redução para 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de DMA, MMA e AsB na presença glicose 60 mg L^{-1} por ASV.....	77
FIGURA 22 – Estudo da eficiência de redução com oxidação UV e posterior redução	78
FIGURA 23 – Especificação de As(III), As(V) e DMA na faixa de 1 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ por ASV em água ultrapura	81
FIGURA 24 – Especificação de As(III), As(V) e DMA na faixa de 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ por ASV em água ultrapura	81
FIGURA 25 – Espectro dos subprodutos gerados pela fotólise da molécula de glicose 60 mg L^{-1} durante o tempo de irradiação	85
FIGURA 26 – Estudo da formação de subprodutos gerados pela degradação da molécula de glicose em $\lambda = 250 \text{ nm}$	86

FIGURA 27 – Recuperação do sinal de As(III) 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ por ASV na presença de interferentes orgânicos.....	89
FIGURA 28 – Sinais voltamétricos para Pb(II) 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, As(III) 25 $\mu\text{g L}^{-1}$, Cu(II) 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ e Hg(II) 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ por ASV.....	92
FIGURA 29 – Faixa linear para determinação de As total por ASV na faixa de concentração de 1 a 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III).....	93
FIGURA 30 – Faixa linear para determinação de As total por ASV na faixa de concentração de 10 a 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III).....	93
FIGURA 31 – Dependência do sinal voltamétrico de As(V) 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ após pré-tratamento fotoquímico em relação ao tempo de deposição nas amostras	96
FIGURA 32 – Sinal voltamétrico de arsênio total por ASV após pré-tratamento fotoquímico de uma amostra de água de hemodiálise	98
FIGURA 33 – Sinal voltamétrico de arsênio total por ASV após pré-tratamento fotoquímico de uma solução de ácido húmico.....	99
FIGURA 34 – Sinal voltamétrico de arsênio total por ASV após pré-tratamento fotoquímico de uma amostra de água modelo.....	100
FIGURA 35 – Sinal voltamétrico de arsênio total por ASV após pré-tratamento fotoquímico de uma amostra de urina.....	101
FIGURA 36 – Esquema representativo das condições otimizadas para o pré-tratamento fotoquímico e determinação de As total por ASV nas amostras estudadas envolvendo foto-oxidação e redução.....	103

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Valores experimentais de LD ₅₀ para espécies de arsênio.	23
TABELA 2 – Ensaio de recuperação de As(III) por ASV com o eletrodo de Ouro. 67	
TABELA 3 – Características analíticas dos métodos voltamétricos para a determinação de As(III)	68
TABELA 4 – Estudo da eficiência de redução de As(V) 50 µg L ⁻¹ por AdCSV com lâmpada de Hg de alta pressão para glicose 60 mg L ⁻¹	71
TABELA 5 – Composição das soluções empregadas para o ensaio de especificação de As(III), As(V) e DMA por ASV em água ultrapura.....	80
TABELA 6 – Recuperação do sinal de As(III) 50 µg L ⁻¹ na presença dos interferentes inorgânicos por ASV	90
TABELA 7 – Valores de LD e LQ para As(III) e As total em água ultrapura	94
TABELA 8 – Determinação e especificação de As(III) e As(V) nas amostras de água utilizadas para os ensaios de especificação.....	104
TABELA 9 – Determinação de arsênio total nas amostras de urina.....	105

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

Abs	Absorvância
AdCSV	Voltametria Adsorviva de Redissolução Catódica
AdSV	Voltametria Adsorviva de Redissolução
AsB	Arsenobetaina
AsC	Arsenocolina
ASV	Voltametria de Redissolução Anódica
CSV	Voltametria de Redissolução Catódica
DMA(V)	Dimetilarsenato
DMTD	2,5 Dimercapto – 1,3,4 – triazol
E°	Potencial Padrão de Redução
E_d	Potencial de deposição no eletrodo
EDTA	Ácido Etileno Diamino Tetraacético
ET-AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica
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
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MMA(V)	Monometilarsenato
NHE	Eletrodo padrão de hidrogênio
PDC	Pirrolidina Ditiocarbamato de sódio
RSD	Desvio padrão relativo
SCE	Eletrodo de Calomelano Saturado
SDDC	Dietil Ditiocarbamato de sódio
T_d	Tempo de deposição no eletrodo
UV	Ultravioleta
ε	Absortividade molar
λ	Comprimento de Onda (nm)
e⁻_{aq}	Elétron hidratado

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A – Tabela de Potenciais Padrão de Redução para As, Se, e^-_{aq} e glicose.....	120
ANEXO B – Programa do método para determinação de As(III) por AdCSV.....	121
ANEXO C – Programa do método para determinação de As(III) por CSV.....	122
ANEXO D – Programa do método para determinação de As(III) por ASV.....	123
ANEXO E – Programa do método para o condicionamento do eletrodo Au por voltametria cíclica.....	124

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Arsênio	20
2.2 Efeitos tóxicos do arsênio	24
2.3 Métodos analíticos para a determinação de arsênio	25
2.4 Determinação de metais por voltametria	28
2.5 Determinação de arsênio empregando métodos voltamétricos	29
2.5.1 Determinação de arsênio empregando a formação de compostos intermetálicos	30
2.5.2 Determinação de arsênio empregando a formação de complexos orgânicos ..	32
2.5.3 Determinação de arsênio empregando ASV com eletrodo de ouro	34
2.6 Especificação de arsênio	36
2.6.1 Especificação voltamétrica de arsênio empregando redução química	38
2.6.2 Especificação voltamétrica de arsênio empregando lâmpada de Hg de alta pressão	39
2.7 A glicose como açúcar redutor	40
2.8 Pré-tratamento de amostras usando lâmpada de Hg de alta pressão	41
2.8.1 Fontes de radiação UV	43
2.8.2 Espécies formadas sob influência da radiação UV	47
2.9 Determinação de elementos empregando lâmpada de Hg de alta pressão ..	51
3 MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 Instrumentação	53
3.2 Reagentes e Soluções	53
3.2.1 Reagentes para determinação de As(III) por AdCSV na presença de PDC	55
3.2.2 Reagentes para determinação de As(III) por CSV na presença de íons Cu(II) e Se(IV)	55
3.2.3 Reagentes para determinação de As(III) por ASV com eletrodo de ouro	55
3.3 Amostras	56
3.4 Purificação do peróxido de hidrogênio	56
3.5 Controle de contaminação externa	56
3.6 Procedimentos analíticos	57
3.6.1 Determinações voltamétricas de As(III)	57

3.6.2 Estudo dos interferentes.....	58
3.6.3 Estudo das condições para a especiação de As(III) e As(V)	59
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1 Determinação voltamétrica de As(III) por AdCSV na presença de ligantes orgânicos	62
4.2 Determinação voltamétrica de As(III) por CSV na presença de íons Cu(II) e Se(IV)	63
4.3 Determinação voltamétrica de As(III) por ASV com eletrodo de ouro.	64
4.4 Estudo comparativo dos métodos voltamétricos para a determinação de As(III)	67
4.5 Pré-tratamento fotoquímico das espécies de arsênio	69
4.5.1 Otimização do pré-tratamento fotoquímico das espécies de arsênio	69
4.5.2 Pré-tratamento fotoquímico das espécies orgânicas de arsênio	76
4.6 Especiação de arsênio com pré-tratamento fotoquímico sob condições otimizadas.....	79
4.7 Mecanismo proposto para o pré-tratamento fotoquímico das espécies de arsênio	82
4.8 Estudo dos interferentes na determinação de As(III) por ASV	89
4.9 Faixa linear para determinação de As total por ASV	92
4.10 Limite de detecção e quantificação para As(III) e As total na ASV.....	94
4.11 Aplicações analíticas	94
4.11.1 Efeito do tempo de deposição para a determinação de arsênio nas amostras estudadas.....	95
4.11.2 Determinação e especiação de arsênio em amostras de águas e fluidos biológicos empregando o pré-tratamento fotoquímico.	97
5 CONCLUSÕES	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
ANEXOS	119
ANEXO A – Tabela de Potenciais Padrão de Redução para As, Se, e^-_{aq} e glicose.	120
ANEXO B – Programa do método para a determinação de As(III) por AdCSV.	121
ANEXO C – Programa do método para a determinação de As(III) por CSV.	122
ANEXO D – Programa do método para a determinação de As(III) por ASV.....	123
ANEXO E – Programa do método para o condicionamento do eletrodo Au por voltametria cíclica.....	124

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a determinação de elementos tóxicos como arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio tem se tornado muito importante do ponto de vista ambiental e clínico, pois o aumento da atividade industrial tem gradualmente mobilizado muitos destes elementos da crosta terrestre aumentando sua concentração em muitos ambientes naturais [KLAASSEN *et al.*, 1996].

O arsênio, um metalóide abundantemente distribuído na natureza, é um elemento químico que por muito tempo teve seu uso associado a atividades criminais. O arsênio e seus compostos são potencialmente tóxicos, especialmente o arsênio inorgânico que é muito empregado na fabricação de inseticidas e produtos destinados à exterminação de ervas daninhas e ratos [GONTIJO & BITTENCOURT, 2005].

A liberação de compostos de arsênio no meio ambiente está associada com uma variedade de processos industriais, especialmente as fundições de chumbo, ouro, prata, cobre, zinco e cobalto. Outras fontes de exposição incluem a manufatura de vidros, esmaltes, tintas, tecidos e couros, produtos agrícolas como inseticidas, formicidas, herbicidas e preservativos de madeira. Uma vez liberados no meio ambiente, os compostos de arsênio atingem fontes de água potável como rios e lençóis freáticos, podendo chegar também aos sistemas municipais de tratamento de água [BURGUERA & BURGUERA, 1997; CARVALHO *et al.*, 2004]. As conseqüências, a longo prazo, da exposição às formas de arsênio são danosas porque estes compostos têm propriedades mutagênicas e carcinogênicas, podendo ser os precursores de diferentes formas de câncer como pulmonar e de pele [AKTER *et al.*, 2005].

A especiação e a determinação de compostos de arsênio tem se tornado objeto de estudo de vários grupos de pesquisa nos últimos anos, com uma atenção cada vez maior sendo dada aos riscos apresentados pela contaminação de arsênio em ambientes aquáticos naturais [PETERS *et al.*, 1999; FEENEY & KOUNAVES, 2002; MANDAL & SUZUKI, 2002; CARVALHO *et al.*, 2004]. Nestes ambientes, os compostos de arsênio podem ser encontrados nos estados de oxidação +3 e +5, formando as espécies inorgânicas arsenato [As^{5+}] e arsenito [As^{3+}] e orgânicas

monometilarsenato [MMA⁵⁺] e dimetilarsenato [DMA⁵⁺]. As águas subterrâneas contêm arsênio nas formas arsenito e arsenato, ao passo que em águas marinhas, lagoas e lagos as espécies inorgânicas ocorrem simultaneamente com as espécies orgânicas [CARVALHO *et al.*, 2004].

A determinação de compostos de arsênio nestas matrizes envolve geralmente a técnica de geração de hidretos, combinada com a espectrometria de absorção atômica, como sistema de detecção. A espectrometria de massas, a cromatografia, e a voltametria têm sido também, empregadas na determinação de espécies de arsênio [BARRA *et al.*, 2000].

A voltametria ocupa uma posição importante entre os métodos eletroanalíticos na investigação de compostos de arsênio, sendo as principais vantagens deste método: a) a possibilidade de se realizar determinações em matrizes com alta concentração salina, como águas marinhas, soluções salinas para hemodiálise e fluidos biológicos, e b) os baixos limites de detecção alcançados. Além destas vantagens, os métodos voltamétricos são rápidos, sensíveis e possuem um baixo custo de manutenção quando comparados a outros métodos de análise.

No presente trabalho, voltametria de redissolução catódica na presença de ligantes orgânicos e compostos intermetálicos e a voltametria de redissolução anódica empregando-se o eletrodo de ouro foram empregadas para a determinação de As(III). Para a especiação de arsênio, em relação aos seus estados de oxidação, uma nova técnica de pré-tratamento da amostra envolvendo a redução da espécie As(V) para As(III) foi desenvolvida e otimizada, empregando-se uma lâmpada de mercúrio de alta pressão na presença do açúcar redutor glicose.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

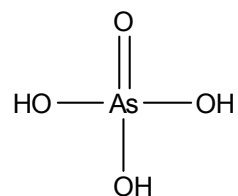
2.1 Arsênio

O arsênio é conhecido desde os tempos remotos assim como alguns de seus compostos, especialmente os sulfetos. Porém, foi isolado somente em 1250 por Albertus Magnus [AKTER *et al.*, 2005]. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*) o arsênio é um não-metal encontrado no grupo 15 da tabela periódica [IUPAC]. Aproximadamente $5 \times 10^{-4}\%$ da crosta terrestre é composta por arsênio sendo o 20º elemento em abundância, o 14º elemento em abundância na água do mar e o 12º elemento no corpo humano [JAIN & ALI, 2000; MANDAL & SUZUKI, 2002]. Sua presença é proveniente tanto de fontes naturais quanto antrópicas. As fontes naturais de arsênio abrangem os minerais e rochas que contêm o elemento, os solos e sedimentos formados a partir dessas rochas, além da atividade geotermal e vulcânica. As fontes antrópicas incluem atividades relacionadas à preservação de madeira, à utilização de pesticidas, aos rejeitos provenientes da mineração e também da queima de carvão, rico em arsênio [MATSCHULLAT *et al.*, 2000].

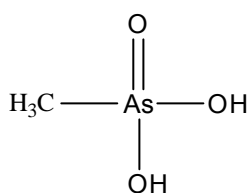
O arsênio pode ser encontrado na natureza em uma variedade de formas químicas, incluindo espécies orgânicas e inorgânicas em vários estados de oxidação. As formas químicas mais comuns são arsenato [As^{5+}], arsenito [As^{3+}], arsênio elementar [As^0] e a arsina [As^{3-}] e as formas orgânicas mais comuns são dimetilarsenato [DMA^{5+}], dimetilarsenito [DMA^{3+}], monometilarsenato [MMA^{5+}], monometilarsenito [MMA^{3+}], arsenobetaína [AsB] e arsenocolina [AsC]. As espécies com estados de oxidação 0 e -3 só existem em condições extremamente redutoras, enquanto que os estados +3 e +5 existem em ambientes oxigenados ou fracamente redutores [AKTER *et al.*, 2005]. Na Figura 1 estão representadas algumas estruturas químicas de alguns compostos inorgânicos e orgânicos de arsênio [BARRA *et al.*, 2000; AKTER *et al.*, 2005].



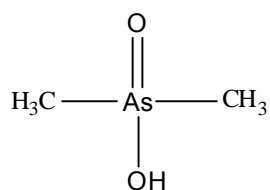
Ácido Arsenioso
As(III)



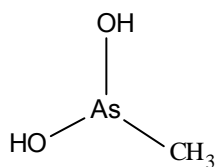
Ácido Arsênico
As(V)



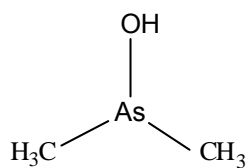
MMA (V)



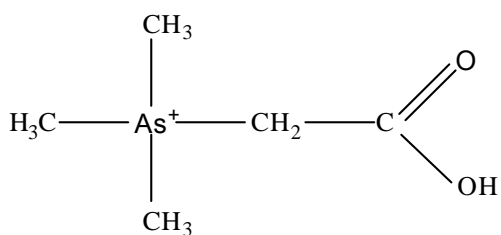
DMA (V)



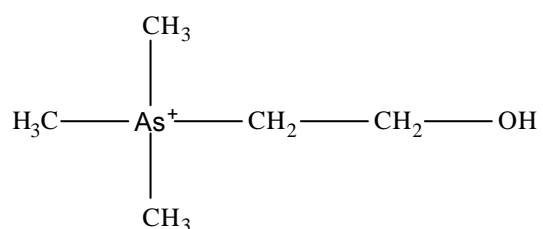
MMA(III)



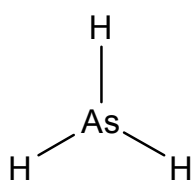
DMA (III)



Arsenobetaina
AsB



Arsenocolina
AsC



Arsina

Figura 1 – Compostos de arsênio.

O arsênio é potencialmente tóxico aos humanos, animais e plantas. A sua toxicidade depende de um número de fatores, sendo os mais importantes a forma química (inorgânica ou orgânica) e o estado de oxidação em que ele se apresenta [AKTER *et al.*, 2005]. Outros fatores como o estado físico do elemento, velocidade de absorção nas células, velocidade de eliminação, natureza dos substituintes, entre outros, também podem afetar o grau de toxicidade [MANDAL & SUZUKI, 2002]. Com relação à toxicidade dos compostos de arsênio, segundo Akter *et al.* [2005], sabe-se que, o arsênio inorgânico trivalente (arsenito) é muito mais tóxico (25 a 60 vezes) do que o arsênio inorgânico pentavalente (arsenato) e é mais tóxico (cerca de 100 vezes) do que as formas orgânicas metiladas [DMA(V) e MMA(V)]. Na água, o arsênio normalmente se apresenta na forma inorgânica arsenato [As(V)], mas após o consumo por humanos ou outros organismos, passa rapidamente por transformações bioquímicas que incluem a redução do arsenato a arsenito. Subseqüentemente, o As(III) é enzimaticamente metilado a arsênio orgânico como MMA(V) e DMA(V) [SAKURAI *et al.*, 2005].

Durante muito tempo, devido ao aparecimento de compostos metilados na urina em casos de intoxicações agudas com arsênio inorgânico, a metilação foi considerada um processo de detoxicação [AKTER *et al.*, 2005]. Entretanto recentes estudos têm sugerido que nem sempre a metilação do arsênio é um evento de detoxicação porque os metabólicos metilados como DMA(V), retém seu potencial citotóxico e carcinogênico tanto *in vivo* quanto *in vitro* [SAKURAI *et al.*, 2005; KUCHARSKI, 2006]. Além do que, durante o metabolismo do arsênio, são formados intermediários metilados (mono e dimetilados) que contém As(III), sendo estes, mais citotóxicos, mais genotóxicos e mais potentes inibidores de atividade de algumas enzimas do que o arsênio inorgânico no mesmo estado de oxidação [THOMAS *et al.*, 2001]. Por isso, é admissível descrever a metilação como uma via de ativação e não como um modo de detoxicação do arsênio. A Figura 2 ilustra o processo de metabolização do arsênio.

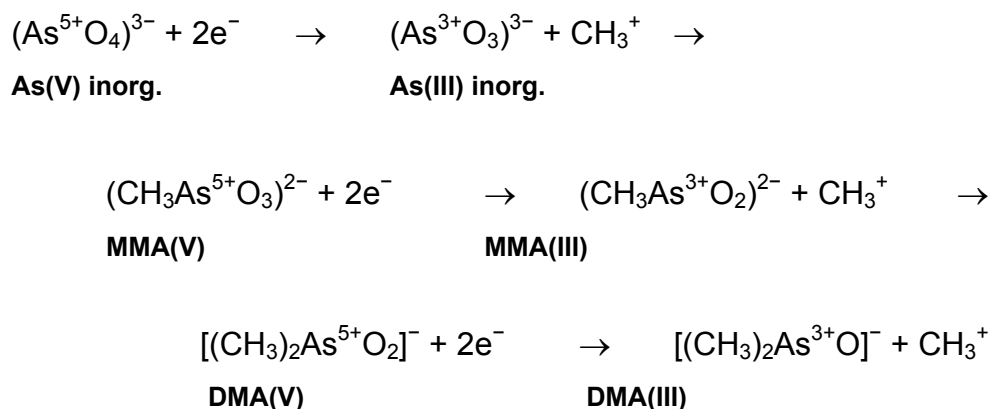


Figura 2 – Processo de metabolização do arsênio [THOMAS *et al.*, 2001].

O grau de toxicidade do arsênio corresponde a seguinte ordem decrescente: arsenitos inorgânicos > compostos trivalentes orgânicos > arsenatos inorgânicos > compostos pentavalentes orgânicos > arsênio elementar. As espécies arsenobetaina e arsenocolina são consideradas atóxicas [VEGA *et al.*, 2001; WOLTERS *et al.*, 2005]. Antigamente, a arsina (AsH_3) era considerada como o composto de arsênio mais tóxico devido a habilidade de diminuir a quantidade de células vermelhas no sangue de humanos. Contudo, a arsina é muito instável em altas temperaturas e rapidamente se decompõe na presença de luz e umidade [AKTER *et al.*, 2005]. A Tabela 1 mostra os valores do LD_{50} (Dose Letal para 50% da população) para algumas espécies de arsênio [LEERMAKERS *et al.*, 2006].

Tabela 1 – Valores experimentais de LD_{50} para espécies de arsênio.

Espécies de arsênio	LD_{50} (mg Kg^{-1})
As(III)	34,5
As(V)	100,0
MMA(V)	1800
DMA(V)	1200
AsC	>6500
AsB	>10000

2.2 Efeitos tóxicos do arsênio

O alto potencial de toxicidade do arsênio já é bem conhecido, pois muitas espécies químicas oriundas desse elemento são facilmente absorvidas, tanto após exposição oral quanto por inalação, sendo que a quantidade absorvida depende da solubilidade do composto [BARRA *et al.*, 2000].

Apesar de o arsênio, por muitos séculos, ter 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. A liberação de compostos de arsênio no meio ambiente está associada com uma variedade de processos industriais ligados especialmente a fundição de chumbo, ouro, prata, cobre, zinco e cobalto. Outras fontes de exposição incluem a manufatura de vidros, plásticos, esmaltes, tintas, tecidos, couros, produtos químicos e farmacêuticos. Os sais de arsênio são usados na preparação de produtos agrícolas como inseticidas, formicidas, herbicidas e preservativos de madeira. Possui também aplicações eletrônicas, onde o arsênio de alta pureza é usado na produção de semicondutores (GaAs e InAs). Uma vez liberados no meio ambiente, os compostos de arsênio atingem fontes de água potável como rios e lençóis freáticos, podendo chegar também aos sistemas de tratamento de água [CARVALHO *et al.*, 2004].

As conseqüências, em longo prazo, da exposição às formas de arsênio são importantes porque estes compostos têm propriedades mutagênicas e carcinogênicas causando aberrações cromossômicas e danos aos genes, e também podem ser considerados os precursores de diferentes formas de câncer como pulmonar e de pele [JAIN & ALI, 2000; AKTER *et al.*, 2005]. A ingestão via alimentos ou água é a mais importante via de entrada deste elemento no organismo, onde a absorção se faz no estômago e intestino, seguida pela passagem ao fluxo sanguíneo. O arsênio 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 de entrada do arsênio são através de inalação e exposição dérmica [AKTER *et al.*, 2005].

A ingestão crônica de arsênio está normalmente associada à exposição ocupacional e ao aumento da incidência do câncer de pulmão, pele, bexiga e outros órgãos internos [BASU *et al.*, 2001], sendo que o arsênio tem potencial para causar câncer de pele se for ingerido por um período muito longo. As manifestações clínicas

gerais do envenenamento crônico são sintomas como lesões na pele, gangrena nas extremidades, melanoses, conjuntivites e queratoses. O período 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 [MERIAN, 1991].

A ingestão aguda requer atenção médica imediata, pois os sintomas, como náuseas, vômitos, calor na garganta, sede e dores abdominais, se manifestam após trinta minutos da ingestão do elemento, que pode ser através de alimentos e água contaminados com As_2O_3 . A ingestão aguda de arsênio pode levar a morte do indivíduo [AKTER *et al.*, 2005].

A Organização Mundial de Saúde (WHO, do inglês *World Health Organization*) [WHO] estipula como limite máximo de ingestão diária 2 μg de As por Kg de massa corpórea. A concentração máxima permitida pela atual legislação brasileira em água potável é 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio. Os organismos marinhos são considerados os maiores bioacumuladores de arsênio, dada a tendência de este elemento ser trocado por nitrogênio e fósforo em vários compostos, produzindo arsenobetaína, arsenocolina. O consumo diário pode, então, chegar a 0,01 a 0,3 mg de As, dependendo da dieta. A concentração média de arsênio em organismos humanos e fluidos corporais está entre 0,02 e 0,06 mg Kg^{-1} . No sangue de indivíduos normais, ou seja, sem exposição crônica ou aguda, a concentração encontrada é de 0,004 mg Kg^{-1} e no cabelo as quantidades são geralmente maiores que 0,4 mg Kg^{-1} , sendo difícil distinguir entre arsênio incorporado e depositado [MERIAN, 1991; KLAASSEN *et al.*, 1996].

2.3 Métodos analíticos para a determinação de arsênio

A determinação seletiva de arsênio tem despertado grande interesse em muitos laboratórios analíticos e uma variedade de procedimentos tem sido publicada para a determinação de arsênio inorgânico, orgânico e total em águas, sedimentos e material biológico, pois o aumento da atividade industrial vem gradualmente mobilizando da crosta terrestre aumentando sua concentração principalmente nos ambientes aquáticos naturais. Nestes ambientes o arsênio pode ser encontrado nos estados de oxidação +3 e +5, formando as espécies inorgânicas, arsenato e arsenito, e as espécies orgânicas, dimetilarsenato [DMA^{5+}] e monometilarsenato

[MMA⁵⁺] [CARVALHO *et al.*, 2004]. 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 [CULLEN & REIMER, 1989; BARRA & SANTOS, 2001].

Devido ao fato de a biodisponibilidade e os efeitos toxicológicos do arsênio depender significativamente de sua forma química, a sua especiação torna-se muito importante, necessitando de métodos adequados para a determinação das espécies de arsênio. Dentre os métodos de análise para determinação dos compostos de arsênio mais empregados nos últimos anos estão a espectrometria de absorção e emissão atômicas e a espectrometria de massas. A espectrometria de emissão e absorção em chama não apresenta sensibilidade suficiente e por isso, não é muito utilizada [BARRA *et al.*, 2000]. A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET-AAS, do inglês *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric*) tem sido bastante usada para análise de arsênio em diferentes tipos de amostras, devido a sua sensibilidade, precisão e exatidão na medida [MOREDA-PIÑEIRO *et al.*, 1997]. Entretanto, para matrizes mais complexas, como por exemplo, água do mar, onde a concentração de arsênio está abaixo do limite de detecção da técnica, em torno de 1 a 2 $\mu\text{g L}^{-1}$, um procedimento de pré-concentração se faz necessário, dificultando o uso desta técnica em análises de rotina [BARRA *et al.*, 2000].

A espectrometria de absorção atômica como sistema de detecção combinada com geração de hidretos (HG-AAS, do inglês *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometric*), tem sido a técnica analítica mais difundida na determinação de arsênio em diferentes tipos de amostras [MANNING & MARTENS, 1997; BARRA *et al.*, 2000].

Outras técnicas instrumentais também têm sido amplamente aplicadas, pois fornecem meios para a determinação em amostras com pequenas concentrações. A cromatografia líquida e a cromatografia gasosa são técnicas muito usadas em estudos envolvendo a determinação dos compostos de arsênio. A combinação do poder de separação da cromatografia com as técnicas de espectrometria atômica e espectrometria de massa tem sido muito empregada na determinação de arsênio em amostras reais [HOWARD & SALON, 1996; MANNING & MARTENS, 1997; SUTTON *et al.*, 1997; YAN *et al.*, 1998; PETERS *et al.*, 1999; MANDAL *et al.*, 2004;

JITMANEE *et al.*, 2005]. A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric*) também tem sido empregada na determinação de arsênio total numa grande variedade de matrizes aquosas [HOWARD & SALON, 1996; SUTTON *et al.*, 1997; YAN *et al.*, 1998; PETERS *et al.*, 1999; MANDAL *et al.*, 2004]. Os baixos limites de detecção da técnica, associado à seletividade da medida têm expandido a sua aplicação.

A eletroforese capilar oferece alta eficiência de separação dos compostos de arsênio, pois é baseada na relação carga/raio e análise rápida. Porém, esta técnica está limitada à aplicação em soluções padrão ou matrizes simples [AKTER *et al.*, 2005].

Comparativamente aos métodos analíticos descritos, a voltametria e a polarografia apresentam algumas vantagens, principalmente com relação à possibilidade de realizar determinações em matrizes com altas concentrações salinas, como águas marinhas, 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 espectroscópicos de análise mais empregados para a determinação de arsênio (HG-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 [GREULACH & HENZE, 1995; LI & SMART, 1996] e o As(III) ser reduzido para a espécie As⁰ no eletrodo de trabalho, a espécie As(III) pode ser determinada seletivamente na presença de As(V). Em uma etapa subsequente, a concentração total de arsênio [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 entre o arsênio total e o 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 [CHAKRABORTI *et al.*, 1984; FERRI *et al.*, 1989] ou na presença de compostos alifáticos como D-manitol [GREULACH & HENZE, 1995; HENZE *et al.*, 1997], os quais atuam como agentes ativadores para As(V) no eletrodo de mercúrio ou então aplicando-se um potencial muito negativo em um

eletrodo de fibra de platina com filme de ouro em solução de ácido clorídrico [HUILIANG *et al.*, 1988; FEENEY & KOUNAVES, 2002; SONG & SWAIN, 2007]. Além da especiação de arsênio inorgânico, os métodos voltamétricos possibilitam ainda a determinação seletiva de vários compostos orgânicos de arsênio de relevância clínica e ambiental.

2.4 Determinação de metais por voltametria

A voltametria engloba os métodos eletroanalíticos onde se estuda a relação entre a corrente e o potencial durante a eletrólise de uma espécie química de interesse. Para a obtenção das medidas de corrente, utiliza-se um sistema potenciostático de três eletrodos: 1) um eletrodo de trabalho no qual ocorre preferencialmente a eletrólise que se está investigando; 2) um eletrodo de referência que é usado para medir o potencial do eletrodo de trabalho e 3) um eletrodo auxiliar que, juntamente com o eletrodo de trabalho, permite a passagem da corrente da eletrólise [VOGEL, 1992]. Os eletrodos são posicionados na cela voltamétrica e imersos em um eletrólito suporte contendo o analito. O eletrólito suporte é uma solução inerte no domínio de eletroatividade, sendo que geralmente a sua concentração é elevada em relação à concentração do analito e tem por finalidade minimizar a corrente de migração. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente e a curva obtida é chamada de voltamograma [HARRIS, 2001].

Com relação aos eletrodos de trabalho, existem diferentes tipos, variando desde o material empregado na sua construção, até sua morfologia e dimensões. Um eletrodo bastante usado em voltametria é o eletrodo de mercúrio empregado como eletrodo de gota pendente (HMDE, do inglês *Hanging Mercury Drop Electrode*). Ainda, pode ser usado na forma de filme de mercúrio sendo que, o filme é depositado eletroquimicamente em superfícies sólidas, como platina e carbono vítreo. O emprego do eletrodo de mercúrio é restrito à região catódica e, dependendo do eletrólito, pode ser empregado entre +0,3 V a -2,3 V vs. eletrodo de calomelano saturado (SCE, do inglês *Saturated Calomel Electrode*). Nessa região de potencial ocorrem as reações eletródicas da maioria dos íons metálicos e de um grande número de espécies orgânicas, o que vem a justificar o seu amplo emprego

como eletrodo de trabalho nas últimas décadas em diversas aplicações. Entre os eletrodos sólidos, o de platina é um dos mais importantes. Ele pode ser empregado na região de potencial de +1,1 V a -0,5 V vs. SCE, dependendo do eletrólito suporte empregado. A platina permite avaliar espécies eletroativas que sofrem redução ou oxidação na região anódica. Outro eletrodo sólido importante que atua na região anódica é o de ouro, que pode ser utilizado em intervalos de potencial de +1,5 V a -0,8 V vs. SCE. Os eletrodos de carbono vítreo permitem a determinação de espécies eletroativas no domínio de eletroatividade de +1,5 V à -1,1 V vs. SCE [SCHOLZ, 2002].

2.5 Determinação de arsênio empregando métodos voltamétricos

Os métodos voltamétricos de análise apresentam uma grande sensibilidade na determinação de arsênio inorgânico em matrizes aquosas. De especial interesse estão os métodos voltamétricos de redissolução anódica ou catódica devido a grande sensibilidade alcançada, pois envolve uma etapa de pré-concentração eletroquímica de arsênio com potencial constante e controlado, onde As(III) é depositado no eletrodo de trabalho. Esta etapa é seguida por uma etapa de repouso e uma de determinação, sendo que esta última consiste na redissolução de volta à solução da espécie anteriormente eletrodepositada [CARVALHO *et al.*, 2004].

O princípio da determinação de arsênio por voltametria de redissolução pode ser descrito esquematicamente pelos seguintes mecanismos [CARVALHO *et al.*, 2004]:

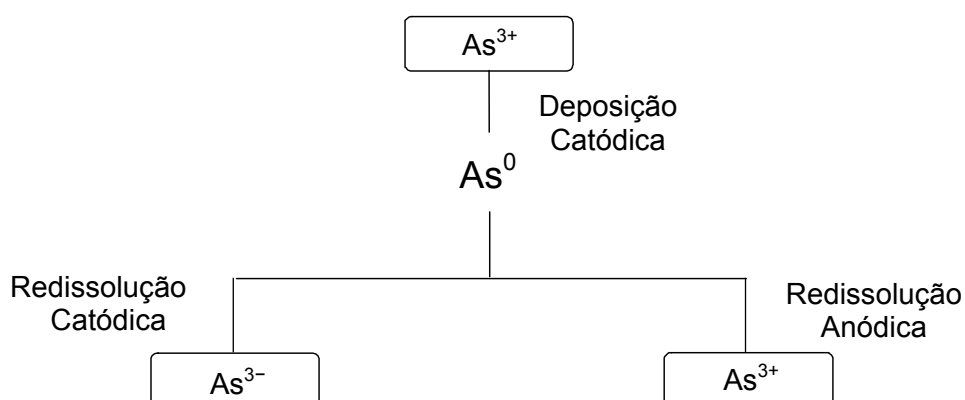


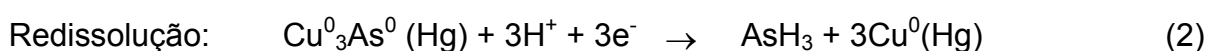
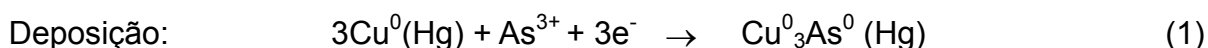
Figura 3 – Esquema do mecanismo de determinação de arsênio por voltametria de redissolução.

De acordo com o esquema apresentado na Figura 3, o As^{3+} é reduzido para arsênio elementar no eletrodo de trabalho. Com a varredura do potencial, o As^0 pode ser então redissolvido catodicamente pela redução a As^{3-} , ou anodicamente pela oxidação a As^{3+} .

Existem diversas técnicas voltamétricas para a determinação de As(III): a voltametria de pulso normal (NPV), a voltametria de pulso diferencial (DPV) e a voltametria de onda quadrada (SWV). A escolha de uma delas depende do analito e da concentração do mesmo, entre outros fatores.

2.5.1 Determinação de arsênio empregando a formação de compostos intermetálicos

Devido à baixa solubilidade do As(III) no mercúrio, a pré-concentração desta espécie sobre o HMDE é pouco favorecida [WANG, 1985]. Como alternativa, a deposição de arsênio no eletrodo de mercúrio (Reação 1) pode ser realizada na presença dos 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 (Reação 2) [HENZE *et al.*, 1980], conforme mostram as reações abaixo:

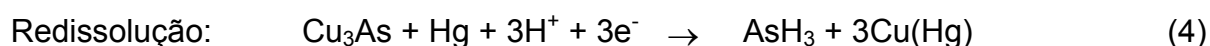
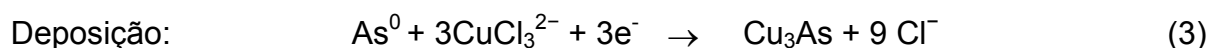


O sinal voltamétrico de redissolução catódica para o composto intermetálico formado entre As(III) e Cu(II) no HMDE tem sido muito empregado na determinação de arsênio inorgânico [HENZE *et al.*, 1980; SADANA, 1983; LI & SMART, 1996; BARRA & SANTOS, 2001; KOWASLKA *et al.*, 2001; FERREIRA & BARROS, 2002; PROFUMO *et al.*, 2005] 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.

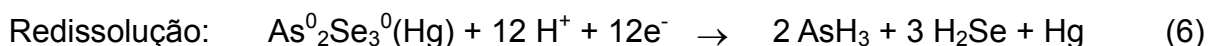
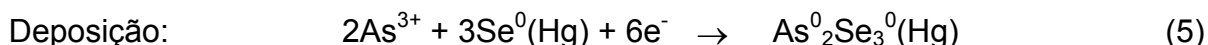
Dos trabalhos citados, onde são usados HMDE, todos descrevem a

importância da presença dos íons Cu(II) para a determinação de arsênio. Porém, a deposição de um composto intermetálico no eletrodo de mercúrio tem a desvantagem de que pode ocorrer a formação de compostos intermetálicos com diferentes estequiometrias no eletrodo. Segundo os trabalhos de Sadana [1983] e de Kowalska & Golimowski [1998], 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 outros compostos intermetálicos com estequiometria desconhecida, o que provoca o surgimento de novos sinais voltamétricos 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 o cobre. 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 nem sempre seja possível.

Outro mecanismo que pode explicar o comportamento eletroquímico do arsênio na presença de cobre no eletrodo de mercúrio foi proposto por LI & SMART [1996] (Reações 3 e 4). Porém este mecanismo também não esclarece completamente o processo eletroquímico envolvido sendo que, na etapa de deposição ter-se-ia que garantir que todo o arsênio presente em solução estivesse reduzido à sua forma elementar previamente a deposição no eletrodo de mercúrio.



Uma alternativa para a determinação de As(III) envolvendo a deposição de um composto intermetálico no eletrodo de mercúrio foi desenvolvida por Holak [1980], baseada na determinação de As(III) na presença de Se(IV), sendo que as etapas de deposição (Reação 5) e redissolução (Reação 6) são apresentadas a seguir:



Portanto, sabe-se que Cu(II) e Se(IV), quando adicionados ao eletrólito suporte, possibilitam a formação de um complexo intermetálico com arsênio no mercúrio, o que permite a determinação quantitativa de As(III) por voltametria de redissolução catódica. Nos métodos desenvolvidos por He *et al.* [2004; 2007] a combinação de Cu(II) e Se(IV) foi utilizada para a determinação de As(III) por CSV. Apesar de o mecanismo de reação ainda ser desconhecido é possível afirmar que o composto intermetálico $\text{Cu}_x\text{As}_y\text{Se}_z$ se forme no eletrodo de mercúrio durante a etapa de deposição aumentando a sensibilidade do sinal voltamétrico para As(III).

2.5.2 Determinação de arsênio empregando a formação de complexos orgânicos

Alternativamente aos métodos para a determinação de As(III) por CSV convencional, alguns trabalhos [CHIANG *et al.*, 1989; ZIMA & VAN DEN BERG, 1994; CARVALHO *et al.*, 2006] relatam a deposição adsortiva de As(III) no eletrodo de mercúrio na presença de ligantes orgânicos.

A voltametria adsortiva (AdSV, do inglês *Adsorptive Stripping Voltammetry*) é baseada na deposição por adsorção de um complexo formado entre o analito e um ligante orgânico eletroquimicamente ativo na superfície do eletrodo [HENZE, 2001]. 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.

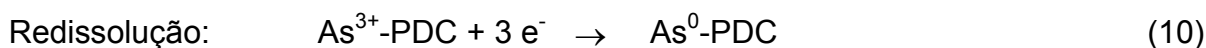
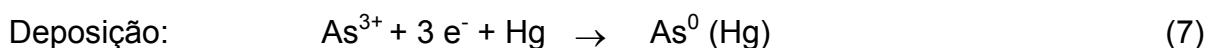
A deposição adsortiva de uma espécie no eletrodo de mercúrio é uma alternativa valiosa ao processo de eletrólise convencional, por possibilitar a determinação de espécies que, devido à grande irreversibilidade da reação ou a não formação de amálgama no eletrodo de mercúrio, não podem ser determinadas por voltametria. Dentro desta classe de espécies consideradas de difícil determinação

voltamétrica está inserido o arsênio.

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. Na voltametria adsortiva de redissolução catódica (AdCSV, do inglês *Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry*), o complexo adsorvido no eletrodo durante a etapa de deposição é redissolvido catodicamente durante a varredura de potenciais [ZIMA & VAN DEN BERG, 1994; HENZE, 2001].

Poucos trabalhos foram publicados até o presente momento envolvendo a determinação de arsênio por AdSV. No trabalho desenvolvido por Zima & van den Berg [1994] o As(III) é determinado na presença do ligante pirrolidina ditiocarbamato (PDC, do inglês *pyrrolidine dithiocarbamate*) em meio ácido após uma etapa de deposição adsortiva do complexo As(III)-PDC no eletrodo. Este método possibilita a especificação 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) (Reação 7) ao mesmo tempo em que o ligante PDC é depositado por adsorção em sua superfície (Reação 8). 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 (Reação 9). Durante a etapa de redissolução, o As(III) no complexo As(III)-PDC é reduzido para As^0 pela varredura catódica do potencial (Reação 10). 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 em meio ácido.



Carvalho *et al.* [2006] desenvolveram um método para a determinação de

As(III) na presença de dietilditiocarbamato de sódio (SDDC, do inglês *sodium diethyl dithiocarbamate*) em meio ácido. Neste método, a determinação de As(III) por AdCSV utilizando o eletrodo de mercúrio é possível na presença do ligante orgânico SDDC em um potencial de $-0,83$ V após uma etapa de pré-concentração adsortiva do complexo formado em $-0,45$ V. O método proposto tem a vantagem de poder determinar traços de arsênio em amostras de águas e matrizes com alta concentração salina, como concentrados salinos de hemodiálise e água do mar sem a interferência do meio.

Outro método para a determinação de arsênio por AdSV foi desenvolvido por Chiang *et al.* [1989] 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 $-0,48$ V 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.

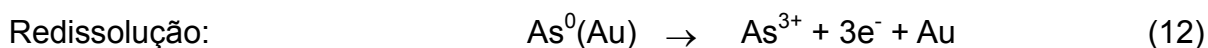
2.5.3 Determinação de arsênio empregando ASV com eletrodo de ouro

A voltametria de redissolução anódica (ASV) é muito utilizada na determinação de metais pesados, uma vez que vários deles podem ser depositados no eletrodo de trabalho. Nesta técnica a etapa de pré-concentração consiste de uma eletrodeposição com potencial constante e controlado da espécie eletroativa sobre um eletrodo estacionário. Esta etapa é seguida por uma etapa de repouso e etapa de redissolução da espécie anteriormente eletrodepositada.

Em geral, as técnicas voltamétricas de redissolução anódica para arsênio são realizadas empregando-se um eletrodo de ouro sólido [BODEWIG *et al.*, 1982; GRÜNDLER & FLECHSIG, 1998; KOPANICA & NOVOTNY, 1998; FEENEY & KOUNAVES, 2000] ou um filme de ouro [SUN *et al.*, 1997; HUANG & DASGUPTA, 1999] depositado por eletrólise sobre um eletrodo de carbono ou platina como eletrodo de trabalho.

Na ASV convencional para arsênio empregando o eletrodo de ouro, a

determinação baseia-se na deposição de As(III) no eletrodo (Reação 11) seguido da oxidação de As^0 para As(III) durante a varredura anódica do potencial (Reação 12) [BODEWIG *et al.*, 1982].



O sinal voltamétrico de redissolução anódica para o As(III) tem sido freqüentemente empregado na determinação de baixas concentrações de arsênio [BODEWIG *et al.*, 1982; GRÜNDLER & FLECHSIG, 1998; HUANG & DASGUPTA, 1999; FEENEY & KOUNAVES, 2002], com limites de detecção da ordem de $\mu g L^{-1}$ dependendo do tempo de deposição da espécie no eletrodo de ouro.

A determinação de As(III) por ASV empregando o eletrodo de ouro tem sido pouco abordada na literatura nos últimos anos. Em trabalho publicado por Kopanica & Novotny [1998], a determinação de As(III) empregando um disco de ouro foi sistematicamente investigada com relação aos parâmetros experimentais que podem influenciar e melhorar a reprodutibilidade da medida em eletrodos sólidos. Na maioria das vezes, a determinação de As(III) por ASV é realizada empregando-se um filme de ouro depositado por eletrólise sobre eletrodos de carbono-vítreo, grafite ou pasta de carbono como eletrodo de trabalho [FERRI *et al.*, 1989; SUN *et al.*, 1997; BILLING *et al.*, 2002].

No trabalho publicado por Huang & Dasgupta [1999], um sistema desenvolvido para medidas de campo foi empregado para a especiação de arsênio inorgânico. Neste método, um filme de ouro depositado por eletrólise sobre um eletrodo de platina é empregado como eletrodo de trabalho e as medidas são realizadas em fluxo. O método possibilita a especiação entre As(III) e As(V) pela deposição seletiva das espécies no eletrodo de ouro em diferentes potenciais [-0,2V para As(III) e -1,6V para As(V)] em meio fortemente ácido, sem a necessidade da redução prévia de As(V) para As(III).

Um método alternativo para a determinação direta de As(V) por ASV foi desenvolvido por Gründler & Flechsig [1998]. Neste método, a determinação de As(V) é realizada em um fio de ouro aquecido a uma temperatura de 60 °C na presença de íons Au(III). O emprego do eletrodo de ouro nesta temperatura

possibilita a determinação direta de As(V), sem a necessidade de redução prévia para As(III). O efeito positivo do aumento de temperatura do eletrodo na determinação de As(V) é atribuído a um aumento na velocidade de reação (redução) no eletrodo de ouro, bem como a um aumento no transporte de massa (difusão) até a superfície do eletrodo.

A deposição eletrolítica de As^0 em técnicas de redissolução anódica envolve também a formação de hidrogênio e o correspondente recobrimento da superfície do eletrodo de trabalho [LI & SMART, 1996; FEENEY & KOUNAVES, 2002]. Quando eletrodos de platina são empregados na ASV, uma onda anódica produzida pela oxidação do filme de hidrogênio interfere na determinação de As(III) em soluções muito diluídas. Uma das vantagens do emprego do eletrodo de ouro reside no fato de que a sobrevoltagem para o hidrogênio neste eletrodo é maior do que no de platina. Adicionalmente à adsorção de hidrogênio, medidas voltamétricas empregando metais nobres como eletrodos de trabalho, apresentam complicações causadas pela formação de filmes de óxidos em sua superfície. A formação destes filmes pode alterar a cinética da reação no eletrodo, sendo que uma etapa de pré-tratamento da superfície se faz necessária para assegurar medidas mais reproduzíveis [SCHOLZ, 2002].

A principal vantagem do emprego da ASV com relação à CSV para a especificação de arsênio refere-se à possibilidade de desenvolvimento de métodos que podem ser empregados para medidas de campo, permitindo a determinação e o monitoramento de arsênio no meio ambiente em tempo real. No entanto, o efeito de memória e a baixa reprodutibilidade nas medidas são, ainda, as principais desvantagens associadas aos métodos voltamétricos que empregam a ASV.

2.6 Especificação de arsênio

Os elementos podem ocorrer na natureza em diferentes estados de oxidação e numa grande variedade de espécies. As propriedades físicas, químicas e biológicas de um elemento são dependentes da forma química em que o elemento se apresenta. 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 [BURGUERA & BURGUERA, 1993].

O termo especiação consiste em identificar e quantificar a distribuição de diferentes formas e espécies de um elemento que juntas constituem a concentração total do elemento na amostra. Pode ser classificada de duas maneiras: a especiação física e a especiação química. A especiação física distingue o metal entre as frações dissolvida e particulada, enquanto que a especiação química avalia a distinção entre diferentes estados de oxidação [BARRA *et al.*, 2000; CARVALHO *et al.*, 2004]. Antigamente, a determinação da concentração total de um dado elemento parecia ser o suficiente para todas as considerações clínicas e ambientais. Porém, a determinação das espécies químicas na qual o elemento está distribuído é essencial em muitos casos [VAN LOON & BAREFOOT, 1992].

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 [BURGUERA & BURGUERA, 1993].

Uma ampla variedade de métodos analíticos tem sido utilizada na determinação dos compostos inorgânicos de arsênio tais como As(III) e As(V). A polarografia, a voltametria cíclica e as voltametrias de redissolução, catódica e anódica, são técnicas que possibilitam a detecção seletiva do arsenito e arsenato, devido ao comportamento eletroquímico diferenciado destas espécies [CARVALHO *et al.*, 2004].

Como já descrito anteriormente, o As(V) é eletroquimicamente inativo, dentro de uma faixa de potenciais normalmente utilizada nas determinações voltamétricas, portanto, uma etapa de pré-tratamento da amostra envolvendo a redução desta espécie se faz necessária antes de sua medida voltamétrica. Após a redução 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 [GREULACH & HENZE, 1995; HUANG & DASGUPTA, 1999].

A literatura descreve uma série de procedimentos para a redução de arsenato a arsenito como etapa preliminar à sua determinação voltamétrica os quais

empregam diferentes meios redutores, ou ainda, a combinação de alguns destes. Contudo, alguns meios redutores causam interferências significativas na determinação voltamétrica do arsênio, 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 por voltametria.

2.6.1 Especificação voltamétrica de arsênio empregando redução química

Para a determinação de arsênio inorgânico total, faz-se a redução do As(V) a As(III) e determina-se o arsênio total como As(III). Na etapa de redução podem ser utilizados diferentes meios redutores, ou a combinação de alguns destes.

Na determinação total por ASV empregando o eletrodo de ouro, os meios redutores mais empregados são SO₂ (gasoso) [BODEWIG *et al.*, 1982; SUN *et al.*, 1997], Na₂SO₃ [FORSBERG *et al.*, 1975], e L-cisteína [CHADIN *et al.*, 2000]. 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. Quando a L-cisteína é empregada na redução de As(V) além de a redução se processar quantitativamente após um aquecimento brando da solução durante 10 minutos, o seu excesso não provoca interferências no sinal voltamétrico de As(III) durante a ASV [CHADIN *et al.*, 2000]. Quando soluções contendo iodeto de potássio (KI) ou hidrazina são empregadas como meio redutor em determinações empregando o eletrodo de ouro, são registradas interferências durante a determinação de As(III) [FORSBERG *et al.*, 1975; CHADIN *et al.*, 2000]

Em determinações voltamétricas e polarográficas de arsênio total empregando o eletrodo de mercúrio, os meio redutores mais empregados são SO₂ (gasoso) [ZIMA & VAN DEN BERG, 1994], KI [EGUIARTE *et al.*, 1996], KI/ácido ascórbico [BARRA & SANTOS, 2001; KOWALSKA *et al.*, 2001; JITMANEE *et al.*, 2005], N₂H₄.H₂SO₄/NaBr [HOLAK, 1980], N₂H₄.HCl/HBr [SADANA, 1983], NaSO₃ [HENZE, 1981], NaHSO₃ [HENRY & THORPE, 1980], Na₂S₂O₃ [FERREIRA & BARROS, 2002] e Na₂S₂O₅/Na₂S₂O₃ [HE *et al.*, 2004; PILAU, 2005; CARVALHO *et al.*, *in press*].

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 [HOLAK, 1980; SADANA, 1983]. Quando a mistura KI/ácido ascórbico é empregada como meio redutor, a redução de As(V) ocorre à temperatura ambiente, em tempos de reação que dependem das concentrações dos componentes na mistura.

O meio redutor contendo a mistura metabissulfito de sódio / tiosulfato de sódio $2,5/0,25 \text{ mg mL}^{-1}$ descrito recentemente na literatura [PILAU, 2005; CARVALHO *et al.*, *in press*], foi utilizado para a redução química de As(V) sob aquecimento a 80°C por 45 minutos para amostras de águas e 90 minutos para amostras salinas. A determinação do arsênio total como As(III) foi por AdCSV na presença do ligante orgânico SDDC [CARVALHO *et al.*, 2006].

2.6.2 Especificação voltamétrica de arsênio empregando lâmpada de Hg de alta pressão

Além dos procedimentos envolvendo a redução química de As(V) antes da medida voltamétrica, a irradiação da amostra com lâmpada de Hg de alta pressão 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 [CHAKRABORTI *et al.*, 1984; FERRI *et al.*, 1989] ou de compostos alifáticos poli-hidroxilados como D-manitol [FERRI *et al.*, 1989; GREULACH & HENZE, 1995], os quais atuam como agentes ativadores para As(V) no eletrodo de mercúrio.

Apesar de a radiação UV 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 indireta de As(V) para As(III) sob condições redutoras não foi relatada na literatura até o presente momento. Sabe-se, contudo, que a radiação UV pode promover a redução de Se(VI) para Se(IV) [MATTSSON *et al.*, 1995; PAPOFF *et al.*, 1998; CARVALHO *et al.*, 1999; OCHSENKÜHN-PETROPOULOU & TSOPELAS, 2002]. O mecanismo para a redução fotoquímica de

Se(VI) para Se(IV) foi descrito pela presença de substâncias que atuam como doadoras de elétrons, como as substâncias húmicas [MATTSSON *et al.*, 1995]. Dessa forma, o pré-tratamento cumpre duas funções, a de destruir a matéria orgânica e a conversão do selênio para uma forma adequada à determinação voltamétrica. Para aumentar a eficiência de redução são adicionados à solução, redutores orgânicos que podem ser glicose ou frutose.

2.7 A glicose como açúcar redutor

Os monossacarídeos são compostos simples que contêm um ou mais grupos hidroxila na molécula. Os açúcares redutores (monossacarídeos) como glicose, frutose, ribose, possuem grupos aldeídos e cetonas livres na cadeia e são chamados redutores por atuarem como agentes redutores. Açúcares não redutores (dissacarídeos) como a sacarose, maltose e lactose, possuem esses grupamentos interligados e tornam-se redutores a partir do momento em que sofrem hidrólise. A Figura 4 mostra a estrutura química da glicose [NELSON & COX, 2002].

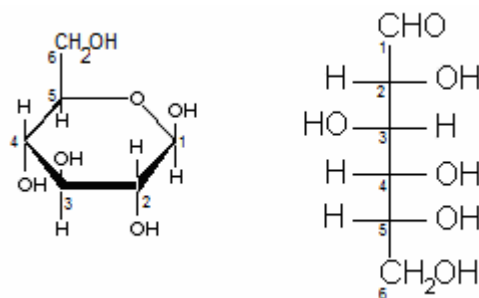


Figura 4 – Estrutura química da glicose.

A glicose consiste em um poli-hidroxi-aldeído com capacidade redutora, sendo classificada como uma aldo-hexose, por apresentar em seu anel o grupamento funcional –CHO [OLIVEIRA, 2005].

A molécula de glicose pode existir na forma de cadeia aberta (acíclica) e anel (cíclica) (Figura 4). O anel se forma quando o carbono que tem a função aldeído se une com uma hidroxila da mesma estrutura, de modo a formar um anel com seis

lados [RIEGEL, 2002]. Na estrutura resultante, a hidroxila ligada ao carbono 1 pode ficar situada abaixo ou acima do plano do anel, sendo que as formas correspondentes são designadas de α e β , respectivamente. As formas α , β e aberta mantêm-se em equilíbrio nas soluções, havendo grande predomínio das formas cíclicas sobre a forma aberta, que aparece em pequena proporção, menos do que 1%. [MARZZOCO & TORRES, 1999].

2.8 Pré-tratamento de amostras usando lâmpada de Hg de alta pressão

A expressão pré-tratamento indica o conjunto de procedimentos necessários para converter física e quimicamente uma amostra em uma forma que permita efetuar, dentre as limitações impostas pela natureza e a morfologia da mesma, a determinação dos analitos e realizar sua quantificação o quanto mais precisa e exata [CAVICCHIOLI & GUTZ, 2003].

Os objetivos da etapa de pré-tratamento das amostras são: 1) dissolver a amostra sólida; 2) destruir os interferentes da matriz; 3) separar o analito dos componentes da matriz e 4) transformar quimicamente a matriz na forma adequada para a análise [DUNEMANN & MEINERLING, 1992]. A preparação de amostras deve proporcionar a obtenção do melhor resultado, no menor tempo, com a mínima contaminação, baixo consumo de reagentes e geração de poucos resíduos e efluentes. A exigência da eliminação de interferentes depende de muitos fatores, mas principalmente, do tipo de técnica de detecção. As técnicas voltamétricas são particularmente vulneráveis à presença de material orgânico dissolvido e por isso necessitam de uma etapa de pré-tratamento da amostra objetivando a destruição dos interferentes presentes na matriz [CAVICCHIOLI & GUTZ, 2003].

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 a intensidade do sinal do analito, provocando o aparecimento de sinais interferentes, ou até bloqueando a superfície do eletrodo.

Comparado com os métodos de digestão úmida, o uso de uma fonte de

radiação para decomposição da matéria orgânica minimiza os riscos de contaminação de amostras com baixas concentrações de metais traços [CAMPOS *et al.*, 2001].

A decomposição 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, entre outros [KLÖPFFER & KOHL, 1991]. Processos de foto-oxidação, 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.

As reações fotoquímicas são geralmente de tipo radicalar e baseiam-se na formação de espécies altamente reativas como radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), íon superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) e elétron hidratado (e^-_{aq}). Os agentes oxidantes altamente reativos são capazes de romper ligações de caráter covalente e induzir a mineralização completa dos compostos orgânicos presentes na amostra [SODRÉ *et al.*, 2004].

Em geral, uma reação fotoquímica é governada por duas leis fundamentais:

- 1) somente a luz que é absorvida pode efetuar a mudança em um sistema químico;
- 2) somente uma molécula é ativada para cada fóton absorvido em um sistema.

A primeira lei induz que a luz deve ser absorvida para que sua energia possa depois ser transferida para uma molécula. Em fotoquímica ambiental, a absorção de fótons é determinada pela sobreposição do espectro de radiação solar e o espectro de absorção do composto de interesse [WHITEHEAD & MORA, 2000].

A Figura 5 mostra uma comparação da relação entre energia luminosa e comprimento de onda de algumas espécies do ambiente marinho, que de acordo com sua energia, são formadas em determinados comprimentos de onda na região UV. As energias de muitas espécies em material orgânico marinho, muitas vezes, equivalem às energias na região UV [WHITEHEAD & MORA, 2000].

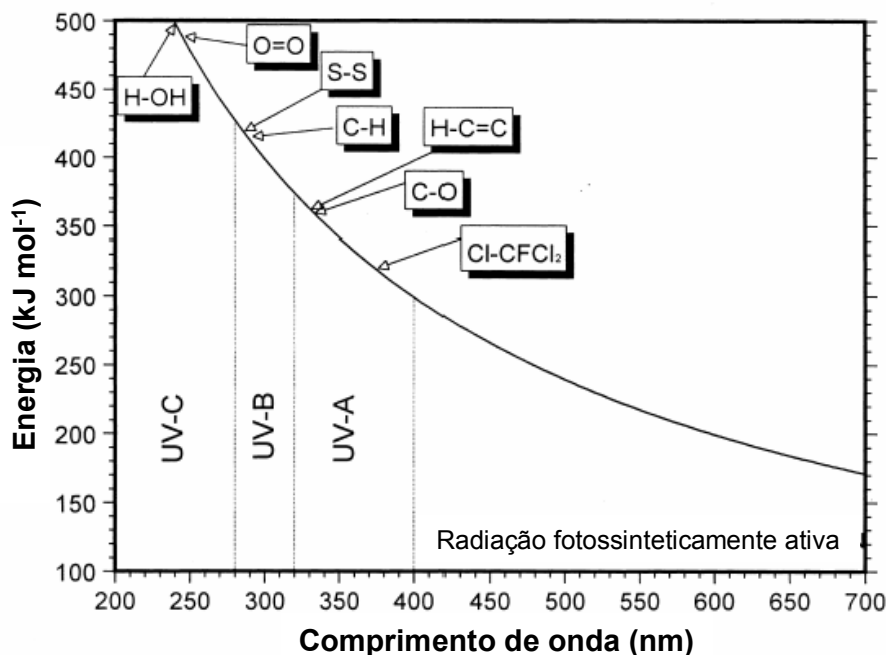


Figura 5: Comparação da relação entre energia luminosa e comprimento de onda de algumas espécies do ambiente marinho [WHITEHEAD & MORA, 2000].

2.8.1 Fontes de radiação UV

A radiação ultravioleta cobre a região do espectro eletromagnético entre 400 e 100 nm, sendo o sol a fonte natural que emite esta radiação. O Comitê Internacional de Iluminação [CIA] recomenda a classificação em UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280 nm) e UV-C (280-100 nm), sendo que, freqüentemente, se refere à primeira faixa como ultravioleta próximo e à última, como ultravioleta extremo ou de vácuo. A denominação de ultravioleta de vácuo deve-se à necessidade de, ao se operar em baixos comprimentos de onda, remover o O₂ atmosférico que absorve radiação em $\lambda < 200$ nm [CAVICCHIOLI & GUTZ, 2003].

Na prática, [CAVICCHIOLI & GUTZ, 2003] o aproveitamento do espectro ultravioleta é limitado pelos três tipos de fontes disponíveis comercialmente: lâmpadas de deutério, flash-xenônio e vapor de mercúrio (Figura 6). Entre elas, as de vapor de mercúrio são as mais usadas em aplicações de laboratório e industriais, devido ao custo relativamente baixo e à facilidade de funcionamento. As lâmpadas incandescentes e fluorescentes não emitem radiação na faixa de comprimentos de onda que abrangem a região do ultravioleta.

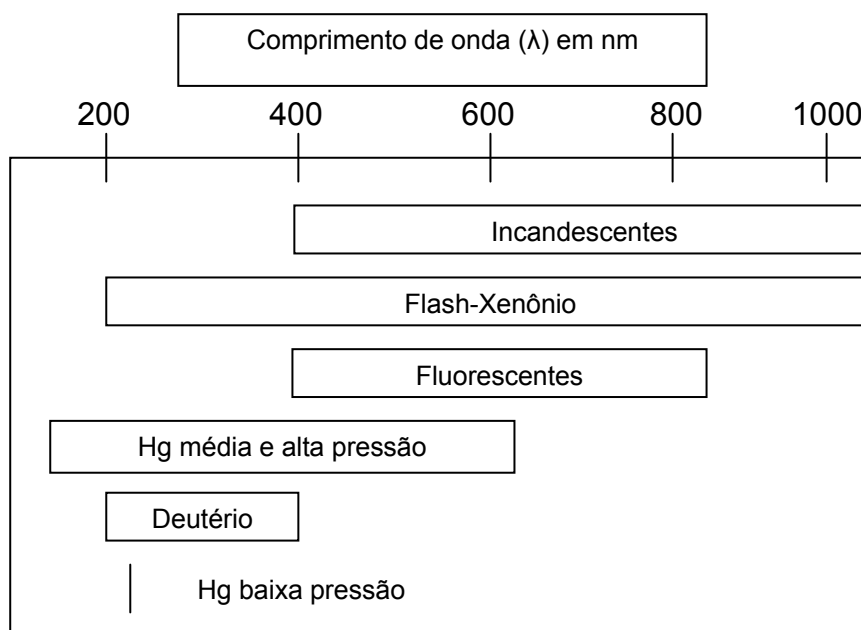


Figura 6 – Faixa espectral de emissão dos principais tipos de lâmpadas [CAVICCHIOLI & GUTZ, 2001].

Além de vapores de mercúrio, as lâmpadas de mercúrio contêm gás nobre, geralmente argônio (Ar). Embora esse não participe diretamente na geração do fóton ele contribui para o aumento do número de correntes transportadoras de elétrons e íons. Numa colisão elástica entre um elétron e um átomo uma parte da energia do elétron é transmitida para o átomo causando sua excitação e iniciando os processos ocorridos na lâmpada. Este pode ser descrito através das seguintes equações [PHILLIPS, 1983]:

→ durante a ignição na lâmpada:



→ durante o funcionamento da lâmpada:



Quando os elétrons não transferem energia suficiente para a reação ocorrer num único passo, o processo de ionização acontece num passo discreto.

→ nas lâmpadas com maior pressão de vapor:



O espectro de emissão depende fortemente da pressão dos gases no interior do bulbo havendo, por este motivo, há distinção entre lâmpadas de mercúrio de baixa pressão (0,1-1 Pa), média pressão (cerca de 0,1 MPa) e alta pressão (cerca de 10 MPa) [KLÖPFFER & KOHL, 1991].

Lâmpadas de baixa pressão

As lâmpadas de baixa pressão são essencialmente monocromáticas com $\lambda = 253 \text{ nm}$, sendo que uma outra linha gerada em 189 nm é, em lâmpadas convencionais, filtrada pelas paredes do bulbo e pelo O_2 atmosférico.

Sua eficiência de conversão da potência em radiação UV é melhor do que as lâmpadas de média e alta pressão que, apesar de apresentarem potência nominal aproximadamente uma ordem de grandeza maior, converte em luz UV somente cerca de 30% da potência elétrica consumida. No entanto, para compensar a baixa intensidade luminosa das lâmpadas de baixa pressão, torna-se conveniente a construção de bulbos compridos, às vezes enrolados em forma de espiral, de maneira a se obter um maior fluxo luminoso total. Por este motivo, as lâmpadas de Hg têm aproximadamente 1 m de comprimento e 15 – 40 mm de diâmetro [CAVICCHIOLI & GUTZ, 2003]. No final de cada lâmpada há um eletrodo de tungstênio embutido. O gás armazenado no bulbo da lâmpada contém uma mistura de vapores de Hg (0,1 – 1 Pa) e um gás nobre (Ar sob pressão de 100 Pa). Uma gota de Hg é introduzida na lâmpada e a maior parte permanece líquida durante a operação da lâmpada. Os vapores de Hg formados permanecem em equilíbrio com o líquido [GOLIMOWSKI & GOLIMOWSKA, 1996].

As lâmpadas de baixa pressão operam em baixas temperaturas, cerca de

40 °C e têm um tempo de operação longo de 5000 – 10000 horas, embora, o uso freqüente da lâmpada o torne menor. Sua potência máxima é de 60 W [CAVICCHIOLI & GUTZ, 2003].

Um tipo especial de lâmpada de baixa pressão é a chamada lâmpada de luz negra fluorescente. As paredes dentro da lâmpada são revestidas com substância fluorescente, por exemplo, fósforo (P), que absorve a radiação de 254 nm e emite a radiação em torno de 365 nm. O material de vidro usado para as paredes não transmite a radiação de comprimentos de onda menores, mas permite a radiação de comprimentos de onda maiores passar através dele. Este tipo de lâmpada é freqüentemente aplicado para oxidação fotocatalítica de substâncias orgânicas em soluções com TiO₂ como catalisador [GOLIMOWSKI & GOLIMOWSKA, 1996].

Lâmpadas de média e alta pressão

As fontes de média e alta pressão apresentam um espectro de emissão caracterizado por linhas mais alargadas e um fundo contínuo que cobre toda a região UV, inclusive a faixa do ultravioleta próximo (UV-A) e têm incursão na região visível, emitindo também uma grande quantidade de calor que, em equipamentos analíticos, pode ser utilizado para aquecer as amostras tratadas [CAVICCHIOLI & GUTZ, 2003]. Estas lâmpadas são mais curtas e menores que as lâmpadas de baixa pressão com igual poder. Elas têm 10 – 150 cm de comprimento e 10 – 40 mm de diâmetro. Lâmpadas mais curtas também são produzidas e são usadas para aplicações especiais [GOLIMOWSKI & GOLIMOWSKA, 1996].

As lâmpadas de média e alta pressão operam em altas temperaturas, alcançando valores de até 600 – 800 °C, porém tem um tempo de operação menor do que as lâmpadas de baixa pressão (500 – 1000 horas) [CAVICCHIOLI & GUTZ, 2003].

O plasma à temperatura de operação da lâmpada contém certo número de átomos excitados. As transições destes níveis somam-se à energia irradiada. O espectro da lâmpada de média pressão é mais rico que o espectro da lâmpada de baixa pressão. Além das linhas de emissão única, também contém uma emissão contínua, especialmente na faixa UV-C. A relação entre a energia consumida pela lâmpada e suas contribuições para cada faixa UV são as seguintes: UV-C = 16%;

UV-B = 7%; UV-A = 7%. A soma destas frações se dá somente em 30% da potência da lâmpada. 15% são convertidos em radiação visível e 35% em radiação térmica (radiação das paredes da lâmpada). O restante (20%) é perdido no processo de condução de calor nos eletrodos [GOLIMOWSKI & GOLIMOWSKA, 1996].

Cabe registrar a possibilidade de se utilizar, como fontes de UV, lâmpadas de mercúrio do tipo usado em larga escala para iluminação pública, facilmente disponível no comércio a um custo relativamente baixo [CAMPOS *et al.*, 2001; CAVICCHIOLI & GUTZ, 2001; CARVALHO *et al.*, *in press*]. Para isto, é necessário remover o invólucro externo de vidro, expondo o núcleo interno da lâmpada, constituído precisamente por uma lâmpada de mercúrio (médio-alta pressão) num invólucro de quartzo.

2.8.2 Espécies formadas sob influência da radiação UV

Oxigênio singlete

O oxigênio pode dar origem a diversas espécies reativas, que incluem radicais livres e espécies não radicalares. Quando o oxigênio no estado fundamental absorve energia, forma uma espécie eletronicamente excitada chamada oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$).

Kautsky [1939] foi o primeiro a propor um mecanismo de oxidação no ambiente natural: a energia da luz solar absorvida pelos fotossensibilizadores é 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.

O $^1\text{O}_2$ é altamente reativo e seu tempo de meia vida é cerca de 2 μs e seu estado regular de concentração [$^1\text{O}_2$] é cerca de 10^{-12} mol L^{-1} . Merkel & Kearns [1972] mostraram que há uma relação linear entre esta concentração e a concentração de carbono orgânico dissolvido (DOC), confirmando o mecanismo proposto para a formação de $^1\text{O}_2$. Os autores também investigaram a influência do pH na velocidade da reação do $^1\text{O}_2$ com um acceptor A (a reação de oxidação do furfuril álcool). Na faixa de pH específica para águas naturais eles não encontraram nenhuma dependência entre o pH e a velocidade de fotooxidação, mas para

soluções básicas ($\text{pH} > 8$) a velocidade da fotooxidação diminui. Todos estes dados indicam que o $^1\text{O}_2$ é um importante produto intermediário da decomposição de substâncias orgânicas provenientes de fontes naturais e de ambientes poluídos.

Radicais superóxidos

O primeiro produto da redução de uma molécula de O_2 é um íon superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), que é instável em soluções aquosas e rapidamente se decompõe a H_2O_2 e O_2 [BAXTER & CAREY, 1983]. Alguns autores sugerem um possível mecanismo para a formação deste íon. Sabe-se que ácidos húmicos contêm quinonas e semi-quinonas, que se tornam excitadas quando absorvem radiação UV. Estas então reagem com moléculas de O_2 a íons $\text{O}_2^{\cdot-}$. Estes íons podem participar na decomposição de alguns poluentes, por exemplo, na decloração fotoquímica do metóxi-cloro.

Radicais alquilperóxido

O radical alquilperóxido RO_2^{\cdot} representa um tipo de radical formado em solução aquosa contendo matéria orgânica durante a irradiação ultravioleta. A foto-oxidação do isopropilbenzeno e piridina em soluções aquosas, por exemplo, fornece produtos característicos de reações com radicais alquilperóxidos (RO_2^{\cdot}) e hidroxilas ($^{\cdot}\text{OH}$). A concentração RO_2^{\cdot} e $^{\cdot}\text{OH}$ formados pode ser estimada em média de 10^{-9} e 10^{-17} mol L^{-1} respectivamente. Essa concentração de RO_2^{\cdot} é suficiente para que o processo oxidação continue em outras classes de substâncias químicas reativas presente no meio [MILL *et al.*, 1980].

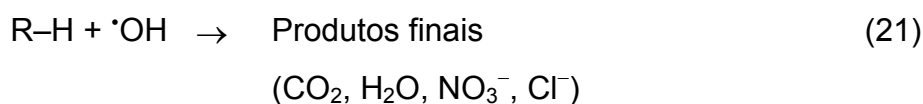
Radicais hidroxilas e peróxidos

A formação de radicais $^{\cdot}\text{OH}$ e sua subsequente reação com a matéria orgânica é uma das formas naturais de biodegradação.

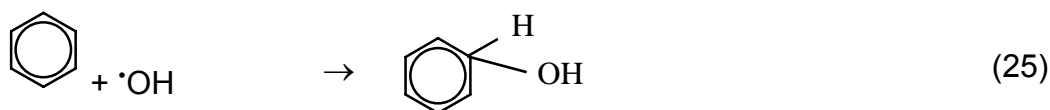
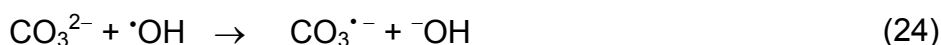
A formação de peróxido de hidrogênio pode acontecer em sistema aquático através da interação da radiação ultravioleta do sol e de carbono orgânico dissolvido

(DOC) neste sistema. Quando a radiação UV é absorvida por DOC, forma um superóxido que reage com si mesmo e produz peróxido de hidrogênio [SCULLY *et al.*, 1996].

Os processos de mineralização usados em laboratórios têm feito uso de um método direto para geração de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) de alta reatividade através da fotoclivagem do peróxido de hidrogênio por meio de irradiação UV. A adição de H_2O_2 em solução pode funcionar como uma fonte de oxigênio molecular e de radicais hidroxila, que são produzidos a partir da decomposição fotoquímica do H_2O_2 [MILL *et al.*, 1980; SCULLY *et al.*, 1996; SONA *et al.*, 2006; PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO]. A fotólise do H_2O_2 e da H_2O pela radiação UV gera os radicais hidroxila (Reação 19 e 20) que agem degradando a matéria orgânica e formando compostos minerais mais simples (Reação 21) como possíveis produtos finais de degradação [CALVOSA *et al.*, 1991; ACHTERBERG *et al.*, 2001]. Quando o H_2O_2 está em excesso pode ocorrer uma reação paralela, que diminui a razão de degradação da matéria orgânica (Reação 22) formando o radical menos reativo hidroperóxil ($\text{HO}_2\cdot$). Isso ocorre porque o H_2O_2 em excesso reage com os radicais hidroxilas [KLÖPFFER & KOHL, 1991; ARAÚJO & YOKOYAMA, 2006].



Os radicais $\cdot\text{OH}$ formados possuem um alto potencial de oxidação (+2,8 V) e podem, com isso, provocar a oxidação de um grande número de moléculas orgânicas [KLÖPFFER & KOHL, 1991; ARAÚJO & YOKOYAMA, 2006; PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO]. Esta reação pode ocorrer através de três mecanismos distintos: abstração de hidrogênio (Reação 23), transferência de elétrons (Reação 24) e adição radicalar (Reação 25). Os radicais secundários formados durante estas reações podem novamente reagir com outros compostos [CALVOSA *et al.*, 1991].



O H_2O_2 é o mais simples dos peróxidos, sendo um importante precursor em síntese química [PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO]. É composto apenas de átomos de hidrogênio e oxigênio e sob condições apropriadas pode produzir compostos desejáveis ambientalmente, tais como água e íons hidroxila. A maioria dessas aplicações focalizam a destruição de contaminantes orgânicos em água usando radiação UV (artificial) ou iluminação solar [HISLOP & BOLTON, 1999].

A influência da adição de H_2O_2 sobre a eficiência da mineralização UV tem sido estudada para muitos compostos em solução [SODRÉ *et al.*, 2004]. Um método de decomposição freqüentemente usado consiste em acidificar (pH 2) amostras mineralizadas contendo H_2O_2 para posterior foto-oxidação.

Elétron hidratado (e^-_{aq})

Desde a sua descoberta por Hart e Anbar cerca de 50 anos atrás, o elétron hidratado recebeu um interesse permanente de físicos, químicos e biólogos [LAKHNO, 2007]. Basicamente, o elétron hidratado é um excesso de elétrons circundado por moléculas de água que desempenham um papel essencial numa série de características físicas, químicas e processos biológicos. Normalmente, o tempo de vida de elétrons em solução é relativamente curto (10^{-12} s) [SAWYER *et al.*, 1995].

Os elétrons hidratados são freqüentemente propostos para reações que ocorrem na água sob ação da radiação fotoquímica. Quando a água é exposta à radiação ultravioleta na região do UV-C ($\lambda = 167$ nm, $\epsilon_{\text{max}} = 7000$) [SILVERSTEIN *et al.*, 1994], ela absorve energia e, as espécies resultantes, quimicamente reativas, podem interagir com substâncias dissolvidas. A água é ionizada formando o elétron hidratado e H_2O^+ (Reação 26 e 27). O próton H_2O^+ pode reagir com a água formando H_3O^+ e radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (Reação 28) [SAWYER *et al.*, 1995].



O elétron hidratado pode reagir com solutos, como prótons solvatados, ou moléculas de oxigênio formando, respectivamente, átomos de hidrogênio e íons superóxido (O_2^-).

2.9 Determinação de elementos empregando lâmpada de Hg de alta pressão

Para a determinação voltamétrica dos metais de interesse em amostras complexas, onde as espécies podem estar ligadas a compostos orgânicos, uma etapa de pré-tratamento da amostra envolvendo a liberação do metal para a sua posterior determinação por voltametria de redissolução se faz necessária.

As condições de digestão usando lâmpada de Hg de alta pressão dependem do elemento a se determinar, o método de determinação a ser utilizado e o tipo de amostra [GOLIMOWSKI & GOLIMOWSKA, 1996; CAVICCHIOLI & GUTZ, 2001]. A determinação de metais requer amostras homogêneas, para as quais a digestão com radiação UV, como uma etapa preliminar na análise de metais, pode satisfazer esta exigência. Para quase todos os metais o processo de mineralização é feito usualmente em meio ácido para evitar a precipitação de sais.

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 fornece sua concentração total (as substâncias orgânicas são oxidadas e o metal ligado é liberado).

Em resumo, durante a irradiação da amostra com uma fonte de radiação UV (lâmpadas de Hg de alta pressão), ocorrem reações fotoquímicas geralmente do tipo radicalar e baseiam-se na formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), um agente oxidante altamente reativo capaz de romper ligações de caráter covalente e induzir a mineralização completa dos compostos orgânicos presentes na amostra e a subsequente liberação do metal na solução [MILL *et al.*, 1980; VAN DEN BERG,

1988].

Comparativamente a outros métodos de decomposição de amostras, a irradiação com lâmpada de Hg de alta pressão consiste em um método extremamente eficiente e que reduz a um mínimo a possibilidade de contaminação da amostra, devido ao baixo consumo de reagentes. Dependendo da potência da fonte de radiação UV empregada no processo, o uso de agentes oxidantes convencionais e de meios agressivos contendo misturas ácidas pode ser completamente suprimido [VAN DEN BERG, 1988; ACHTERBERG *et al.*, 2001].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Instrumentação

Processador: ► 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)

► Eletrodo de trabalho – eletrodo sólido de ouro (Au)

Balança Analítica Sartorius com quatro casas decimais de precisão;

Digestor UV Metrohm (Modelo UV 705) com lâmpada de mercúrio de alta pressão (500 watts) com tubos de quartzo;

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

3.2 Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água destilada, deionizada e purificada em um sistema Milli-Q (resistividade de 18,2 MΩ cm⁻¹) e todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Os ácidos utilizados HCl 37% (m/v) (Merck) e H₂SO₄ 98% (m/v) (Merck) e também H₂O₂ 30% PA (Merck) foram de grau analítico.

A solução padrão estoque de As(III) 1 g L⁻¹ foi preparada mensalmente pela dissolução de 0,0330 g do sal As₂O₃ (Acros Organics) em 250 µL de NaOH 25% e imediatamente acidificada com 500 µL de HCl concentrado e diluído em um balão volumétrico de 25 mL com água ultrapura.

A solução padrão estoque de As(V) 1 g L^{-1} foi preparada pela dissolução de 0,1041 g do sal $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) em um balão volumétrico de 25 mL com água ultrapura. As soluções de trabalho de As(V) 1 mg L^{-1} e 10 mg L^{-1} foram preparadas diariamente pela diluição de 25 μL e 250 μL , respectivamente, da solução estoque em 25 mL de água ultrapura.

A solução padrão estoque de dimetilarsenato de sódio, DMA(V) 1 g L^{-1} foi preparada pela dissolução de 0,1067 g do sal $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{Na}$ (Acros Organics) em um balão volumétrico de 50 mL com água ultrapura. As soluções de trabalho de DMA 1 mg L^{-1} e 10 mg L^{-1} foram preparadas pela diluição de 25 μL e 250 μL , respectivamente, da solução estoque em 25 mL de água ultrapura.

A solução padrão estoque de monometilarsenato de sódio, MMA(V) 1 g L^{-1} foi preparada pela dissolução de 0,1074 g do sal $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{Na}$ (Chem Service) em um balão volumétrico de 50 mL com água ultrapura. As soluções de trabalho de MMA 10 mg L^{-1} foram preparadas pela diluição de 250 μL da solução estoque em 25 mL de água ultrapura.

A solução de trabalho de arsenobetaina, AsB 10 mg L^{-1} foi preparada pela diluição de 100 μL de um padrão certificado de AsB 1 g L^{-1} (Sigma - Aldrich) em um balão volumétrico de 10 mL com água ultrapura.

A solução estoque de Se(IV) 1 g L^{-1} foi preparada pela dissolução de 0,1665 g do sal $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics) em um balão volumétrico de 50 mL com água ultrapura.

A solução estoque de Cu(II) 1 g L^{-1} foi preparada pela dissolução de 0,1965 g do sal $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Reagen) em um balão volumétrico de 50 mL com água ultrapura.

A solução de glicose 1 g L^{-1} foi preparada pela dissolução de 0,0250 g do sal $\text{C}_2\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Merck) em 25 mL de água ultrapura.

As soluções padrão estoque dos metais Se^{4+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , V^{5+} , Ni^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, Co^{2+} , Sn^{2+} e Ag^+ na concentração de 1 g L^{-1} foram preparadas pela dissolução dos respectivos sais em HNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. As soluções de trabalho de 10 mg L^{-1} dos metais foram preparadas por diluição das soluções estoques antes do uso.

A solução estoque de PDC $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada diariamente pela dissolução de 0,2050 g do sal $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$ (Acros Organics) em 25 mL de água ultrapura.

3.2.1 Reagentes para determinação de As(III) por AdCSV na presença de PDC

A solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada pela adição de $85 \text{ }\mu\text{L}$ de HCl concentrado diretamente na célula voltamétrica com 10 mL de amostra.

A solução de trabalho de PDC $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ foi preparada diariamente pela diluição de $40 \text{ }\mu\text{L}$ da solução estoque em 10 mL de água ultrapura.

As soluções de trabalho de As(III) 1 mg L^{-1} e 10 mg L^{-1} foram preparadas diariamente pela diluição de $25 \text{ }\mu\text{L}$ e $250 \text{ }\mu\text{L}$, respectivamente, da solução estoque em 25 mL de água ultrapura.

3.2.2 Reagentes para determinação de As(III) por CSV na presença de íons Cu(II) e Se(IV)

A solução de HCl 1 mol L^{-1} foi preparada pela adição de $850 \text{ }\mu\text{L}$ de HCl concentrado diretamente na célula voltamétrica com 10 mL de amostra.

A solução de trabalho de Se(IV) 1 mg L^{-1} foi preparada pela diluição de $25 \text{ }\mu\text{L}$ da solução estoque em 25 mL de água ultrapura.

A solução de trabalho de Cu(II) 1 g L^{-1} foi preparada a partir do sal $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

As soluções de trabalho de As(III) 1 mg L^{-1} e 10 mg L^{-1} foram preparadas diariamente pela diluição de $25 \text{ }\mu\text{L}$ e $250 \text{ }\mu\text{L}$, respectivamente, da solução estoque em 25 mL de água ultrapura.

3.2.3 Reagentes para determinação de As(III) por ASV com eletrodo de ouro

A solução de HCl 1 mol L^{-1} foi preparada pela adição de $850 \text{ }\mu\text{L}$ de HCl concentrado diretamente na célula voltamétrica com 10 mL de amostra.

A solução de ácido ascórbico 1% (m/v) foi preparada pela dissolução de $0,1 \text{ g}$ do sal em 10 mL de água ultrapura.

As soluções de trabalho de As(III) 1 mg L^{-1} e 10 mg L^{-1} foram preparadas diariamente pela diluição de $25 \text{ }\mu\text{L}$ e $250 \text{ }\mu\text{L}$, respectivamente, da solução estoque em 25 mL de água ultrapura.

3.3 Amostras

A amostra de água modelo, contendo Triton X-100 (Merck), EDTA (Merck) e ácido pícrico (Aldrich) na concentração de 10 mg L^{-1} (cada), foi preparada pela dissolução dos reagentes em água.

A amostra de água modelo contendo ácido húmico (Aldrich) na concentração 10 mg L^{-1} foi preparada pela dissolução do reagente em água.

A urina foi coletada pelo próprio analista no dia da análise. As amostras de urina foram armazenadas sob refrigeração ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) e utilizadas ao longo de 1 dia de trabalho.

A água de hemodiálise foi coletada no setor de nefrologia do Hospital Universitário em Santa Maria (RS). As amostras foram armazenadas sob refrigeração ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) e utilizadas por um período máximo de um mês.

3.4 Purificação do peróxido de hidrogênio

O H_2O_2 P.A. apresenta uma elevada contaminação de alguns metais, principalmente ferro, zinco, cádmio, chumbo e cobre. Assim, fez-se necessário a purificação do mesmo empregando-se uma resina catiônica na forma Na^+ .

Para a purificação do peróxido de hidrogênio, pesou-se 5 g da resina Dowex 50 x 4 (50–100 mesh) (Fluka), a qual foi acondicionada em uma coluna de vidro, com 300 mL de solução de cloreto de sódio 1 mol L^{-1} (Merck), numa vazão de 2 mL min^{-1} , com a finalidade de substituir os íons H^+ por Na^+ . O pH do eluato em torno de 5,5 indicou o término da troca iônica.

Após, eluiu-se 200 mL de peróxido de hidrogênio pela resina, com a finalidade de substituir os íons dos metais contaminantes pelos íons Na^+ . O peróxido foi armazenado em frasco âmbar.

3.5 Controle de contaminação externa

Para garantir superfícies livres de contaminação, fez-se o uso de material plástico para armazenar as soluções utilizadas neste estudo. Os recipientes foram

deixados em contato com uma solução 10% de HNO_3 em etanol 96° INPM (v/v) por, no mínimo, 48 horas, sendo posteriormente lavados abundantemente com água ultrapura.

Os recipientes de vidro foram deixados em contato com uma solução detergente Extran 1% por, no mínimo, 24 horas e após lavados com água ultrapura para garantir uma superfície livre de contaminação orgânica e, para uma descontaminação mais eficiente, a vidraria foi deixada em solução de 1% HNO_3 em água (v/v) por, no mínimo, 24 horas, sendo posteriormente lavadas com água ultrapura em abundância.

3.6 Procedimentos analíticos

3.6.1 Determinações voltamétricas de As(III)

Todas as determinações voltamétricas foram realizadas em Processador 693 VA Processor (Metrohm) em conjunto com 694 VA Stand (Metrohm). As determinações de arsênio que utilizam o ligante orgânico PDC e os íons Cu(II) e Se(VI) por CSV foram realizadas com o eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE) como eletrodo de trabalho. As determinações por ASV foram realizadas empregando o eletrodo de ouro (Au) como eletrodo de trabalho.

Para a determinação do As(III) utilizando o ligante PDC adotou-se o procedimento (Anexo B) que consistiu em adicionar à célula voltamétrica 10 mL de água ultrapura, 85 μL de ácido clorídrico concentrado (37%) e 10 μL de PDC 0,2 mmol L^{-1} [1 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III)] ou 25 μL de PDC 0,2 mmol L^{-1} [10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III)] como eletrólito suporte. O desaeramento da solução foi feito por borbulhamento de nitrogênio durante cinco minutos. O tempo de deposição do As(III) no eletrodo de Hg foi de 60 segundos para as concentrações de 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ ou 300 segundos para concentrações inferiores a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) utilizando-se o potencial de deposição de -0,45 V (vs. Ag/AgCl). A agitação e a purga de nitrogênio foram paradas por 5 segundos e após um potencial de 0 V foi aplicado por 5 segundos para que o As^0 seja re-oxidado a As(III) formando um complexo com PDC na superfície do eletrodo. O tamanho de gota usado foi de 0,6 mm^2 (tamanho 9) e a amplitude de pulso de 50 mV. Na etapa de redissolução utilizou-se varredura

catódica dos potenciais no intervalo de $-0,40$ a $-1,00$ V com uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

Para a determinação de As(III) na presença de íons Se(IV) e Cu(II) adotou-se o procedimento (Anexo C) que consistiu em adicionar à célula voltamétrica 10 mL de água ultrapura, 850 μL de ácido clorídrico concentrado, 46 μL de Cu(II) 1 g L^{-1} e 74 μL de Se(IV) 1 mg L^{-1} como eletrólito suporte. O desaeramento da solução foi feito por borbulhamento de nitrogênio durante cinco minutos. O tempo de deposição do As(III) no eletrodo de Hg foi de 60 segundos para as concentrações de 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ e também para as concentrações inferiores a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) utilizando-se o potencial de deposição de $-0,44$ V (vs. Ag/AgCl). O tamanho de gota usado foi de $0,6 \text{ mm}^2$ (tamanho 9) e a amplitude de pulso de -50 mV. Na etapa de redissolução utilizou-se varredura catódica dos potenciais no intervalo de $-0,40$ a $-0,90$ V com uma velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} .

Para a determinação de As(III) usando o eletrodo de ouro adotou-se o procedimento (Anexo D) que consistiu em adicionar à célula voltamétrica 10 mL de água ultrapura, 850 μL de ácido clorídrico concentrado e 100 μL de ácido ascórbico 1% (m/v) como eletrólito suporte. O ácido ascórbico foi utilizado para evitar a oxidação do As(III) a As(V) devido ao meio ácido. O desaeramento da solução foi feito por borbulhamento de nitrogênio durante cinco minutos. Antes da deposição do As(III) no eletrodo, foi aplicado um potencial de limpeza de 0,70 V por 30 segundos para garantir a reprodutibilidade das medidas. O tempo de deposição do As(III) no eletrodo de Au foi de 30 segundos para as concentrações de 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ ou 300 segundos para concentrações inferiores a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) utilizando-se o potencial de deposição de $-0,30$ V (vs. Ag/AgCl). A amplitude de pulso utilizada foi de 50 mV. Na etapa de redissolução utilizou-se varredura anódica dos potenciais no intervalo de $-0,30$ a $0,35$ V com uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

3.6.2 Estudo dos interferentes

Soluções de 10 mg L^{-1} dos metais Se^{4+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , V^{5+} , Ni^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, Co^{2+} , Sn^{2+} e Ag^+ foram preparadas pela diluição adequada da solução padrão estoque 1 g L^{-1} .

Soluções de 10 mg L^{-1} de DMA, MMA e AsB foram preparadas pela diluição

adequada da solução padrão estoque 1 g L^{-1} .

Para verificar a interferência de espécies orgânicas e inorgânicas na determinação de As(III) utilizou-se a voltametria de redissolução anódica com eletrodo de Au, adicionando-se à célula voltamétrica 10 mL de água ultrapura, 850 μL de ácido clorídrico concentrado (37%), 100 μL de ácido ascórbico 1% e As(III) na concentração de $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Em seguida a solução foi desaerada por 5 minutos, os potenciais de limpeza e de deposição foram aplicados e foram feitas adições dos interferentes em concentrações de 20 a $150 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. A influência dos interferentes na determinação de As(III) foi avaliada com base na diminuição ou aumento da corrente de pico do sinal voltamétrico do As(III) em 0,10 V.

3.6.3 Estudo das condições para a especificação de As(III) e As(V)

Para estudar as condições para a especificação de As(III) e As(V) utilizando pré-tratamento fotoquímico, empregou-se digestor UV 705 (Metrohm) com lâmpada de mercúrio (500 W) de alta pressão. A solução de glicose 1 g L^{-1} foi preparada pela dissolução do reagente em água ultrapura.

Glicose em concentrações de 40, 50, 60, 70, 80 e 100 mg L^{-1} foram adicionadas em 10 mL de soluções contendo arsênio inorgânico e/ou arsênio orgânico em diferentes concentrações. As soluções foram irradiadas com uma lâmpada de mercúrio de alta pressão em tempos de 45 a 150 minutos. A temperatura durante todo o processo de irradiação foi mantida em $85 \text{ } ^\circ\text{C} \pm 3$, onde se obtém a maior eficiência do processo e se evita a perda da amostra por evaporação.

O sistema de refrigeração do digestor UV 705 (Metrohm) 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. Os tubos de quartzo utilizados foram obtidos comercialmente (Metrohm) com capacidade máxima para 12 mL de amostra (Figura 7).

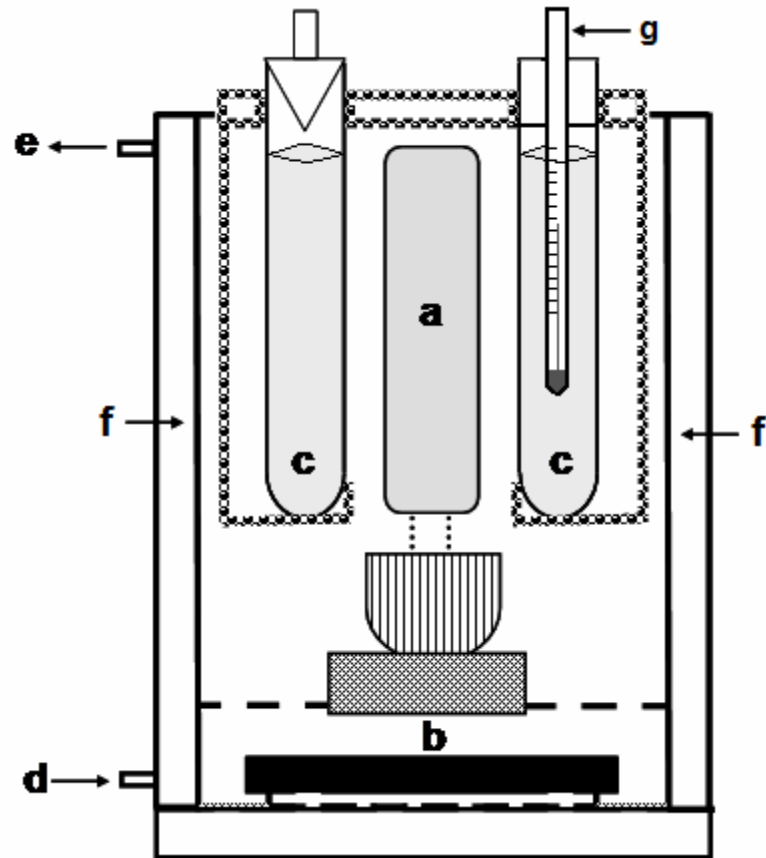


Figura 7 – Esquema representativo do digestor empregado para irradiação com lâmpada de mercúrio de alta pressão; **(a)** Lâmpada de mercúrio; **(b)** Ventilador para refrigeração; **(c)** Tubos de quartzo; **(d)** Entrada de água; **(e)** Saída de água; **(f)** Canal de circulação de água para o resfriamento do sistema; **(g)** Termômetro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Vários métodos para a determinação seletiva das espécies de arsênio em diferentes tipos de matrizes estão descritos na literatura [KARTHIKEYAN *et al.*, 1999; FERREIRA & BARROS, 2002; WROBEL *et al.*, 2002; SOUNDERAJAN *et al.*, 2007]. A espécie a ser determinada usando métodos voltamétricos é o As(III) devido a espécie As(V) ser eletroquimicamente inativa dentro da faixa normalmente utilizada com a maioria dos eletrólitos. Por isso, uma etapa de pré-tratamento se faz necessária antes da medida voltamétrica para que ocorra a redução do As(V) a As(III). O meio redutor a ser empregado para a redução do As(V) pode interferir de maneira significativa na medida voltamétrica do As(III) impossibilitando a especiação de arsênio. Portanto, a etapa de pré-tratamento da amostra consiste na etapa determinante e mais importante na quantificação e especiação de arsênio por voltametria. O princípio para a especiação de arsênio por voltametria pode ser descrito esquematicamente pelas etapas mostradas na Figura 8.

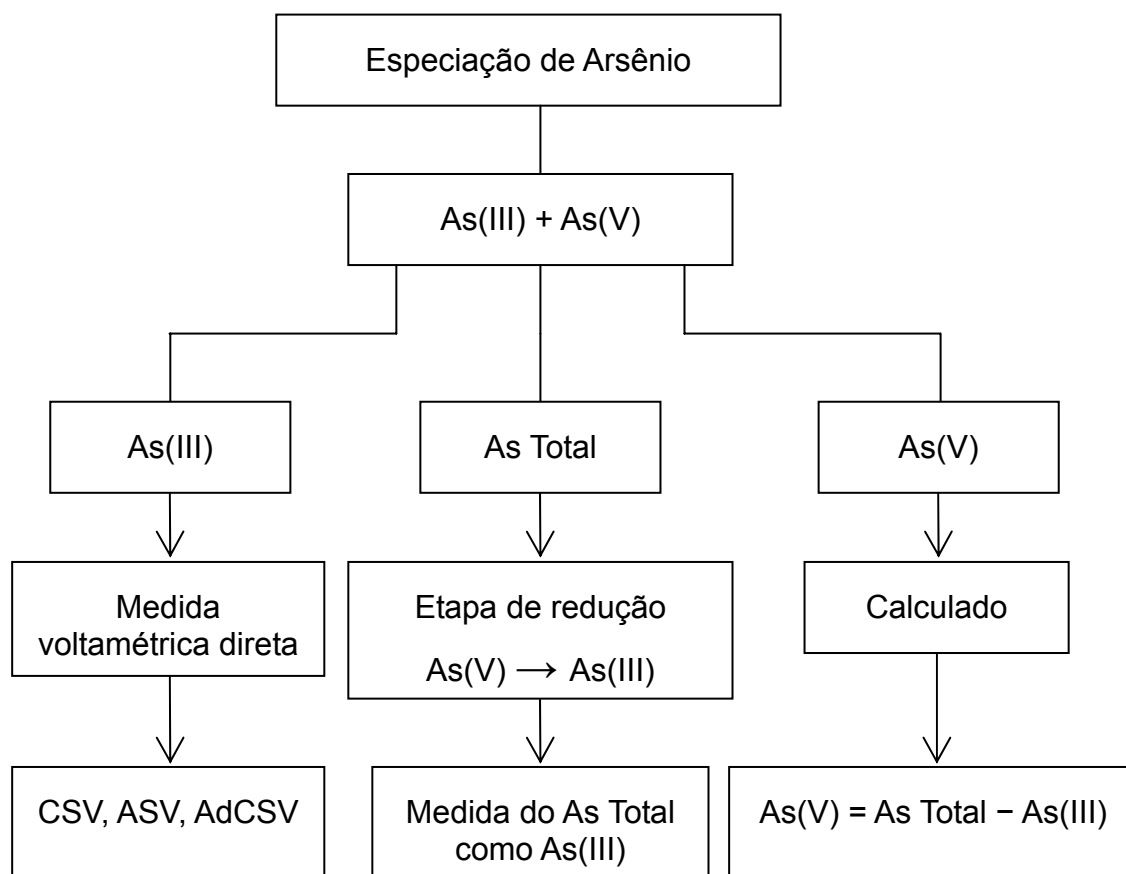


Figura 8 – Esquema das etapas envolvidas no processo de especiação de arsênio.

Neste trabalho, a determinação de As(III) foi estudada comparativamente por três métodos voltamétricos diferentes, sendo estes a Voltametria Adsorptiva de Redissolução Catódica (AdCSV) na presença de um ligante orgânico, a Voltametria de Redissolução Catódica (CSV) na presença de íons Cu(II) e Se(IV) pela formação de um complexo intermetálico e a Voltametria de Redissolução Anódica (ASV) empregando o eletrodo de ouro.

4.1 Determinação voltamétrica de As(III) por AdCSV na presença de ligantes orgânicos

Na voltametria adsorptiva de redissolução (AdSV), a etapa de deposição é feita pela adsorção da espécie eletroativa na superfície do eletrodo de Hg. O ligante orgânico é adicionado à solução, que contém a espécie a ser analisada, sendo que o complexo formado (metal – ligante) será acumulado na superfície do eletrodo. Neste trabalho, o ligante pirrolidina ditiocarbamato de sódio (PDC) foi estudado para a determinação de As(III) [ZIMA & VAN DEN BERG, 1994].

Para as determinações de As(III) na presença de PDC, diferentes concentrações de ligante foram utilizadas (0,2 a 2 $\mu\text{mol L}^{-1}$), dependendo das concentrações de As(III) presente na célula voltamétrica na faixa de 1 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (0,013 a 1,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Para baixas concentrações de As(III), uma concentração de PDC de 0,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ é necessária devido à redução do PDC livre, o que dá origem a um sinal voltamétrico próximo ao sinal voltamétrico do complexo As(III)–PDC.

Para avaliar se o método pode ser aplicado para as determinações de arsênio, curvas analíticas para diferentes faixas de concentração foram primeiramente confeccionadas. As curvas analíticas apresentaram para a faixa de 1 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) um coeficiente de correlação linear de 0,9680 e para a faixa de 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) um coeficiente de 0,9950. A Figura 9 mostra os voltamogramas obtidos com adições crescentes de As(III) à célula voltamétrica.

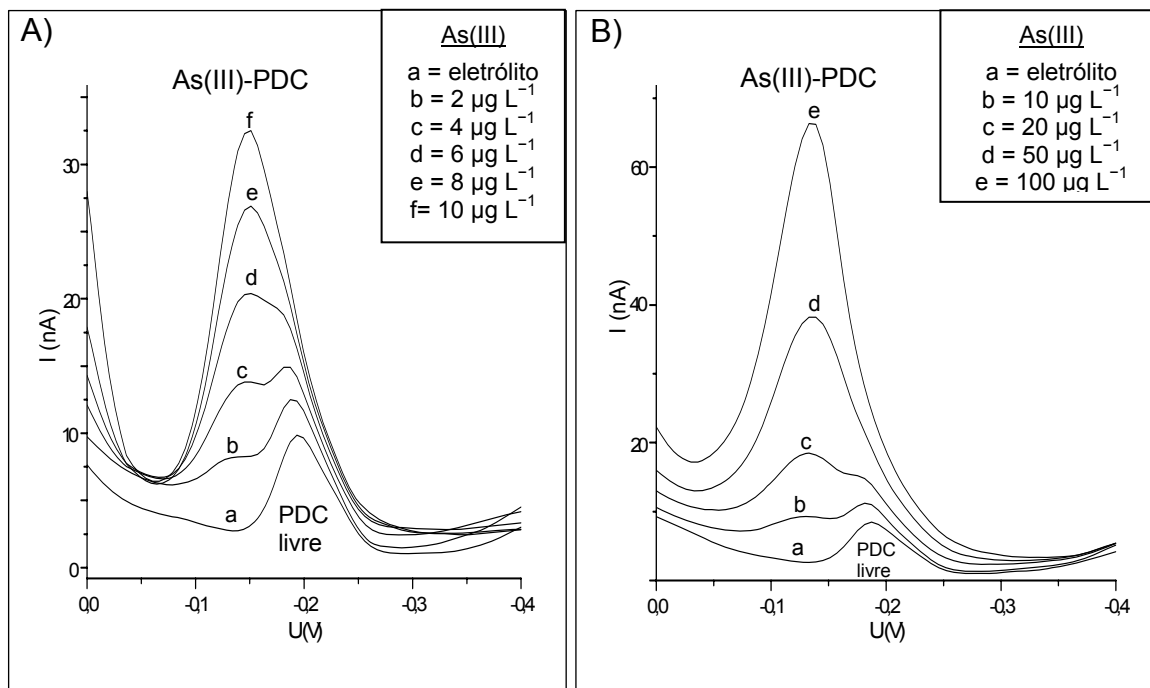


Figura 9 – Sinal voltamétrico de As(III) na presença do ligante PDC. A) As(III) 1 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, Eletrólito: HCl 0,1 mol L^{-1} , PDC = 0,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$; $E_d = -0,30\text{ V}$, $T_d = 300\text{ s}$. B) As(III) 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, Eletrólito: HCl 0,1 mol L^{-1} , PDC = 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$, $E_d = -0,30\text{ V}$, $T_d = 60\text{ s}$.

4.2 Determinação voltamétrica de As(III) por CSV na presença de íons Cu(II) e Se(IV)

A espécie eletroativa medida por voltametria de redissolução catódica (CSV) é o As(III). Contudo, este não pode ser diretamente depositado no eletrodo de mercúrio devido à sua baixa solubilidade, o que limita a sua determinação por este método. Como alternativa em relação à CSV convencional, a deposição de arsênio no eletrodo de mercúrio pode ser realizada na presença de Cu(II) ou Se(IV), formando um composto intermetálico do tipo Cu_xAs_y ou As_2Se_3 de maior solubilidade no Hg [HOLAK, 1980; FERREIRA & BARROS, 2002; PROFUMO *et al.*, 2005].

Sendo assim, uma combinação dos íons Cu(II) e Se(IV) [HE *et al.*, 2007] foi usada para determinar As(III) por Voltametria de Redissolução Catódica, na qual o composto intermetálico $\text{Cu}_x\text{As}_y\text{Se}_z$ foi depositado no eletrodo de mercúrio. Essa combinação foi usada para aumentar a sensibilidade do método e melhorar a forma do sinal voltamétrico. Ensaios de recuperação para As(III) foram realizados para se verificar a reprodutibilidade e eficiência do método.

O sinal voltamétrico referente ao As(III) a partir do composto $\text{Cu}_x\text{As}_y\text{Se}_z$ foi observado no potencial de $-0,72$ V. As recuperações de As(III) foram de 88 a 103% para concentrações entre 25 e $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Para avaliar a aplicabilidade do método foram obtidas curvas analíticas para As(III) em água ultrapura. Estas apresentaram bons coeficientes de correlação linear para a faixa de concentração de 1 a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,9960$) e 10 a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,9930$). A Figura 10 mostra os voltamogramas obtidos com adições crescentes de As(III) à célula voltamétrica contendo Cu(II) e Se(IV) na faixa de concentração de As(III) 1 a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e de 10 a $100 \mu\text{g L}^{-1}$.

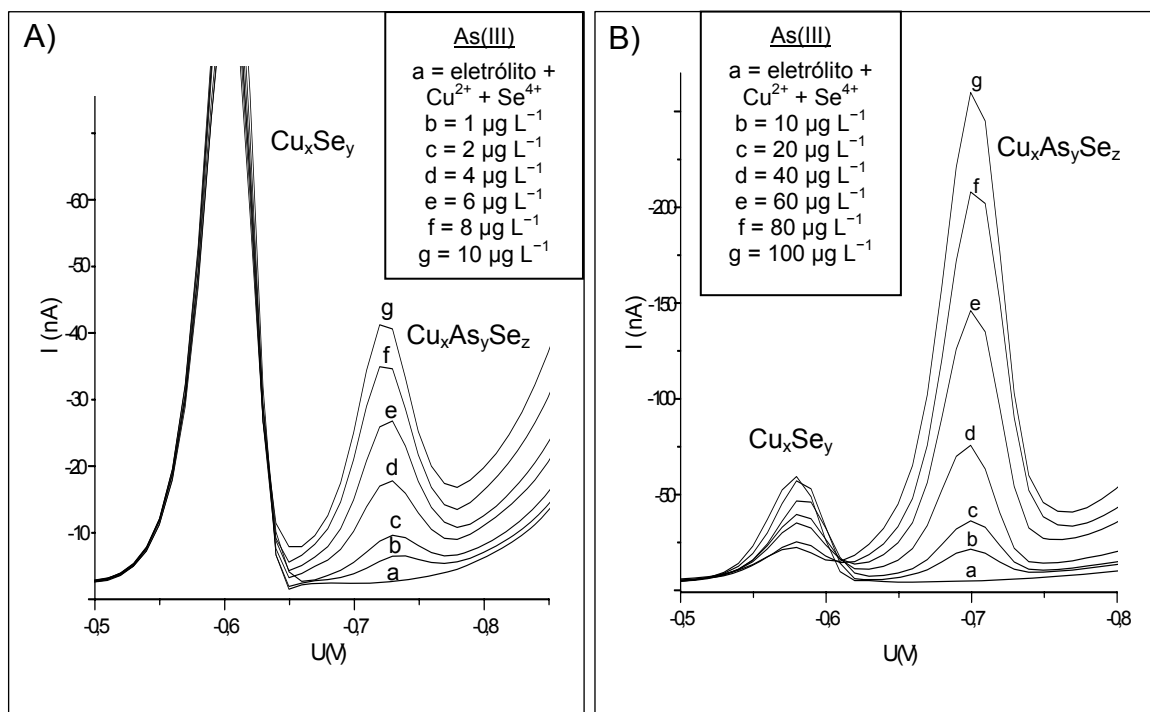


Figura 10 – Sinal voltamétrico de As(III) na presença dos íons Cu(II) e Se(IV). A) As(III) 1 a $10 \mu\text{g L}^{-1}$; B) As(III) 10 a $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Eletrólito: HCl 1 mol L^{-1} , Cu(II) $4,6 \text{ mg L}^{-1}$, Se(IV) $7,4 \mu\text{g L}^{-1}$; $E_d = 0,44$ V, $T_d = 60\text{s}$.

4.3 Determinação voltamétrica de As(III) por ASV com eletrodo de ouro.

A determinação de arsênio por voltametria de redissolução anódica (ASV) foi estudada empregando-se um eletrodo de ouro como eletrodo de trabalho [KOPANICA & NOVOTNY, 1998]. Na ASV utilizando-se um eletrodo sólido, para se garantir a boa reprodutibilidade do método, é necessário inicialmente um

procedimento de pré-tratamento da superfície do eletrodo (Anexo E). Assim, realizou-se semanalmente um polimento da superfície do ouro com alumina, seguido da lavagem do eletrodo com álcool etílico e água e, ainda, o mergulho do eletrodo em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por alguns minutos (para eliminar qualquer resíduo da alumina que tenha permanecido na superfície do Au). Após o polimento e a cada medida, foi realizada a ativação eletroquímica da superfície do eletrodo por voltametria cíclica em 10 mL de H_2SO_4 1 mol L^{-1} como eletrólito suporte. Para isto, polarizou-se o eletrodo entre os potenciais de 0 e $+1,80 \text{ V}$ com uma velocidade de varredura de 500 mV s^{-1} sendo que, foram aplicados 50 ciclos de varredura para garantir a limpeza e a regeneração da superfície do eletrodo de ouro (Figura 11 A). Como se observa na Figura 11 B, após aproximadamente 10 ciclos os sinais se estabilizam e permanecem constantes durante os ciclos restantes. Este comportamento serve como verificação da ativação da superfície do eletrodo.

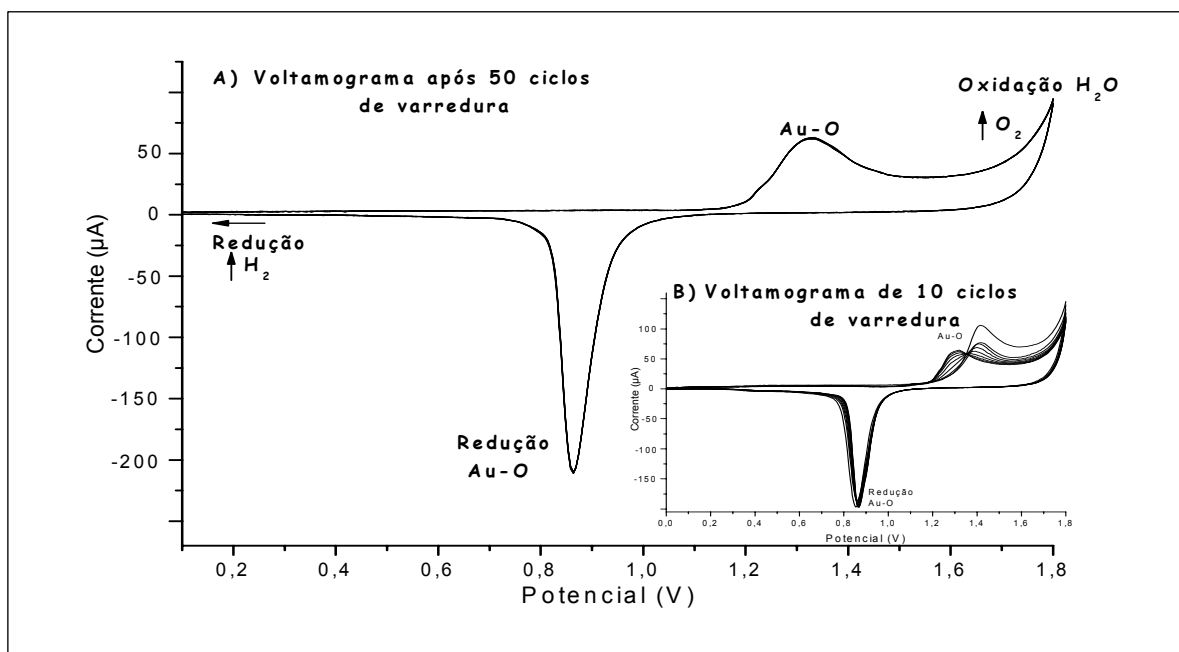


Figura 11 – Sinais voltamétricos do condicionamento da superfície do eletrodo de Au por voltametria cíclica. Eletrólito: H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

Após o condicionamento da superfície do eletrodo de Au, ensaios de recuperação para a determinação voltamétrica de As(III) foram realizados. Para a confecção das curvas analíticas foram realizadas sucessivas adições de As(III) à célula voltamétrica (Figura 12). As curvas analíticas apresentaram bons coeficientes de correlação linear para a faixa de concentração de 1 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,9977$) e 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,9993$).

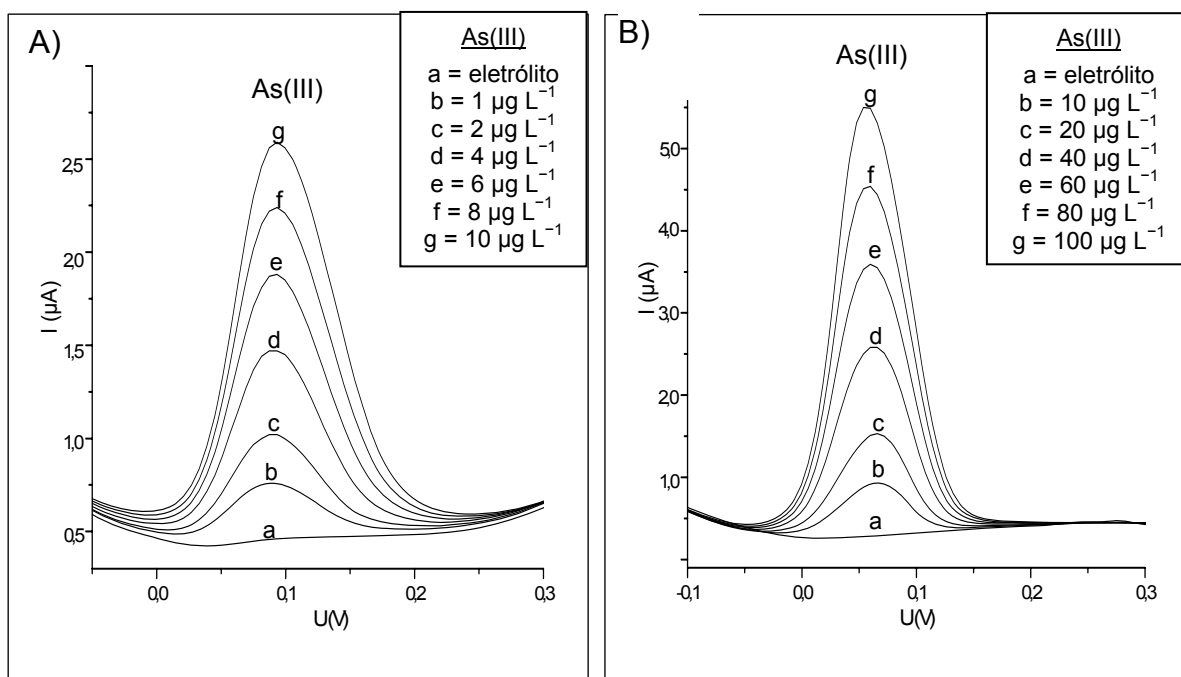


Figura 12 – Sinal voltamétrico de As(III) com eletrodo de Ouro. A) As(III) 1 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, $T_d = 300$ s; B) As(III) 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, $T_d = 30$ s. Eletrólito: HCl 1 mol L^{-1} , Ácido Ascórbico 0,001% (m/v); $E_d = -0,30$ V.

Ensaio de recuperação foram realizados para avaliar a reprodutibilidade do método. Soluções contendo o eletrólito suporte (HCl + ácido ascórbico) foram fortificadas com concentrações de As(III) entre 1 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. A Tabela 2 mostra as recuperações obtidas para diferentes concentrações de As(III) por ASV.

Tabela 2 – Ensaio de recuperação de As(III) por ASV com o eletrodo de Ouro.

As(III) adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	As(III) determinado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)	Tempo de deposição (s)
1	0,98	98,0	300
3	2,88	96,0	300
5	4,90	98,0	300
10	9,84	98,4	30
20	17,70	98,5	30
25	23,10	92,4	30
50	51,90	103,8	30

4.4 Estudo comparativo dos métodos voltamétricos para a determinação de As(III)

Os estudos sistemáticos realizados por AdCSV, CSV, ASV neste trabalho permitem uma avaliação comparativa de algumas características dos métodos:

✓ A determinação voltamétrica de As(III) utilizando os três métodos voltamétricos independentes é possível na faixa de concentração de 1 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III).

✓ Na determinação de arsênio por voltametria adsortiva de redissolução catódica o ligante orgânico PDC apresenta um sinal voltamétrico próximo ao do complexo As(III)-PDC, dificultando a interpretação do sinal para concentrações de As(III) entre 10 e 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ na presença de PDC 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Para determinação de As(III) entre 1 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ na presença de PDC 0,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ também houve esta dificuldade de interpretação do sinal voltamétrico.

✓ Quando o As(III) é determinado por CSV na presença dos íons Cu(II) e Se(IV), o sinal voltamétrico se torna fortemente dependente da concentração de Cu(II) e Se(IV) adicionado à amostra e também da concentração de As(III) presente, podendo conduzir à formação de outros compostos intermetálicos com estequiometria desconhecida, o que pode provocar o surgimento de novos sinais voltamétricos e um conseqüente desvio da linearidade durante a medida e da reprodutibilidade dos ensaios.

✓ No método analítico para determinação de arsênio usando a ASV com eletrodo de ouro, observa-se uma maior reprodutibilidade e sensibilidade das medidas sem a interferência de outro sinal voltamétrico. Por este motivo, na maioria dos ensaios descritos a seguir, utilizou-se a voltametria de redissolução anódica com o eletrodo de ouro para as determinações de As(III).

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

Tabela 3 – Características analíticas dos métodos voltamétricos para a determinação de As(III).

Método voltamétrico	Eletrólito suporte	Etapa de deposição do As(III)		LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Faixa linear
		E_d^a	T_d^b		
AdCSV	HCl 0,1 mol L ⁻¹	-0,30 V	300 s	0,35	2-10 $\mu\text{g L}^{-1}$
	PDC 0,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0 V	5 s		
	HCl 0,1 mol L ⁻¹	-0,30 V	60 s	3,0	10-100 $\mu\text{g L}^{-1}$
	PDC 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0 V	5 s		
CSV	HCl 1 mol L ⁻¹	-0,44 V	60 s	0,1	1-10 $\mu\text{g L}^{-1}$
	Cu(II) 46 mg L ⁻¹ Se(IV) 74 $\mu\text{g L}^{-1}$				
	HCl 1 mol L ⁻¹	-0,44 V	60 s	1,0	10-100 $\mu\text{g L}^{-1}$
	Cu(II) 46 mg L ⁻¹ Se(IV) 74 $\mu\text{g L}^{-1}$				
ASV	HCl 1 mol L ⁻¹	0,70 V	30 s	0,1	1-15 $\mu\text{g L}^{-1}$
	ácido ascórbico 0,001%	-0,30 V	300 s		
	HCl 1 mol L ⁻¹	0,70 V	30 s	1,0	10-300 $\mu\text{g L}^{-1}$
	ácido ascórbico 0,001%	-0,30 V	30 s		

^a E_d = Potencial de deposição no eletrodo.

^b T_d = Tempo de deposição no eletrodo.

4.5 Pré-tratamento fotoquímico das espécies de arsênio

Sendo o As(V) a espécie eletroquimicamente inativa [CHAKRABORTI *et al.*, 1984; GREULACH & HENZE, 1995], dentro da faixa de potenciais normalmente utilizada na CSV e ASV, uma etapa de pré-tratamento da amostra envolvendo a redução desta espécie se faz necessária antes da medida voltamétrica. Vários procedimentos para a redução de As(V) como etapa preliminar à sua determinação são descritas na literatura, os quais empregam diferentes meios redutores, ou ainda, a combinação de alguns destes. A fim de se reduzir o As(V) inorgânico ou orgânico para As(III), empregou-se um procedimento envolvendo o pré-tratamento fotoquímico do As(V) com auxílio de uma lâmpada de mercúrio de alta pressão. Apesar de a radiação ultravioleta ser empregada, em princípio, para promover a oxidação de As(III) para As(V) na amostra [GREULACH & HENZE, 1995], esta etapa de pré-tratamento pode ser usada como ferramenta para promover a redução de As(V) para As(III) sob condições redutoras.

A glicose e a frutose são monossacarídeos com propriedades redutoras, já previamente utilizadas em associação com a radiação UV para a especiação de Se(IV) e Se(VI) [MATTSSON *et al.*, 1995]. Partindo-se do princípio que a glicose aumenta a eficiência de redução para o selênio sob ação da radiação UV, a glicose foi estudada neste trabalho como um potencial agente redutor para As(V) durante a irradiação da amostra. Primeiramente, observou-se que a presença de glicose na solução de As(V) irradiada com uma lâmpada de Hg provoca a inversão do mecanismo de reação fotoquímica para o arsênio, o qual é normalmente oxidado de As(III) para As(V) sob ação da radiação UV [GREULACH & HENZE, 1995]. Esse fato possivelmente acontece devido à decomposição fotoquímica da glicose que irá liberar elétrons e outros radicais em solução, os quais são os prováveis responsáveis pela redução do As(V) para As(III), como será discutido no capítulo 4.7.

4.5.1 Otimização do pré-tratamento fotoquímico das espécies de arsênio

Para o estudo da eficiência de redução do As(V) com lâmpada de Hg de alta pressão na presença de glicose, utilizaram-se três métodos voltamétricos com mecanismos eletroquímicos distintos para a determinação de As(III).

Primeiramente, o tempo de irradiação na presença de diferentes concentrações de glicose foi estudado para a avaliação da eficiência de redução fotoquímica de As(V). Ensaios utilizando-se tempos de 45 a 120 minutos foram realizados mantendo-se o sistema de digestão a uma temperatura de $85\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3$, sendo que as amostras (10 mL de água + As(V) $50\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) eram retiradas do digestor UV em intervalos de 30 minutos de irradiação e medidas por AdCSV na presença de PDC. A Figura 13 mostra a eficiência de redução de As(V) em relação ao tempo de irradiação UV utilizando-se glicose nas concentrações de 40 a 100 mg L^{-1} na solução irradiada.

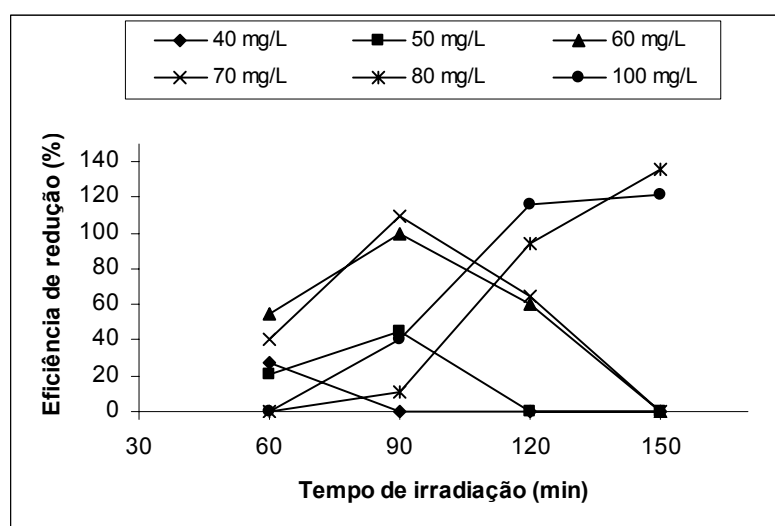


Figura 13 – Estudo do efeito do tempo de irradiação UV e da concentração de glicose na redução de As(V) $50\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ por AdCSV. Eletrólito: HCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$, PDC $0,5\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$; $E_d = -0,3\text{ V}$, $T_d = 60\text{ s}$.

Pode-se observar na Figura 13 que a presença de glicose em concentrações de 60 e 70 mg L^{-1} resultou nos melhores resultados de recuperação. A concentração de 60 mg L^{-1} de glicose na solução durante a irradiação UV provocou 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 não foram satisfatórios porque se situaram abaixo dos 100%. Isto ocorreu, provavelmente, pela rápida degradação da glicose durante a irradiação, não promovendo assim a redução eficiente do As(V). Já em concentrações elevadas de glicose, 80 e 100 mg L^{-1} , os melhores tempos de irradiação se situaram acima dos

90 minutos, obtendo-se valores de recuperação para As(III) próximo a 100% para glicose 100 mg L^{-1} em um tempo de irradiação de 120 minutos.

Após estes ensaios preliminares mostrados na Figura 13, os tempos de irradiação foram investigados novamente para soluções de As(V) $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ contendo glicose na concentração de 60 mg L^{-1} e a solução irradiada foi medida por AdCSV na presença de PDC. Para isto, o comportamento da redução do As(V) foi investigado em intervalos de 15 minutos de irradiação. Os resultados de otimização mostrados na Tabela 4 foram obtidos após irradiação das respectivas soluções em dias diferentes, totalizando 5 replicatas para cada tempo de irradiação investigado. Como se observa, a máxima eficiência de redução se situa no intervalo compreendido entre 75 e 105 minutos de irradiação para glicose 60 mg L^{-1} , sendo que para 90 minutos, as recuperações do As(V) reduzido ficaram em torno de 100%.

Tabela 4 – Estudo da eficiência de redução de As(V) $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ por AdCSV com lâmpada de Hg de alta pressão para glicose 60 mg L^{-1} ($n=5$).

Tempo de irradiação	Eficiência de redução do As(V)
(min)	(%)
60	$63,1 \pm 6,2$
75	$93,9 \pm 10,3$
90	$101,3 \pm 2,6$
105	$92,0 \pm 6,9$
120	$66,9 \pm 6,5$

Com base nestes resultados, 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 radiação UV.

Ainda com relação ao estudo do efeito do tempo de irradiação, outros ensaios comparativos foram realizados para comprovar a eficiência da foto-redução das espécies de arsênio. A Figura 14 mostra a eficiência de redução de As(V) em relação ao tempo de irradiação, com uma concentração de glicose de 60 mg L^{-1} em uma solução fortificada com As(V) $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, utilizando-se três métodos voltamétricos independentes (CSV, AdCSV e ASV) para a determinação de As(III).

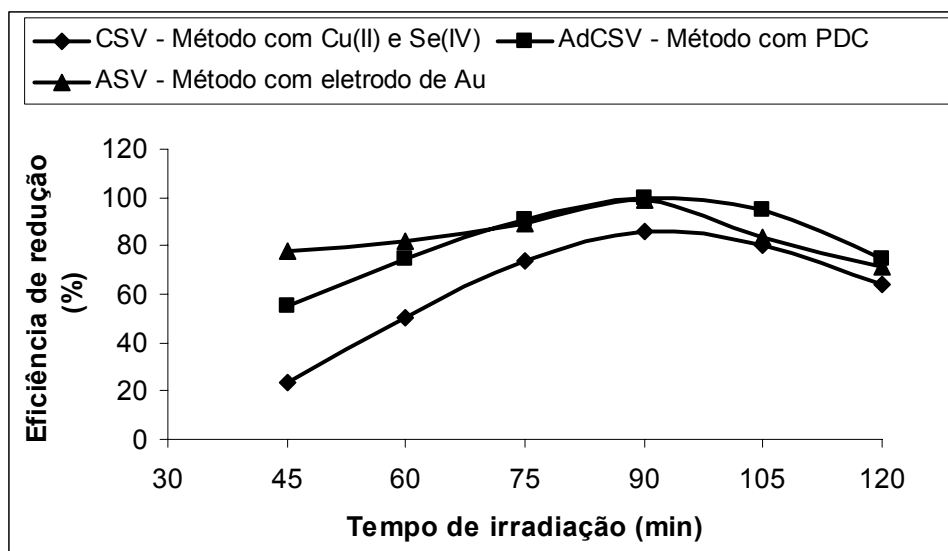


Figura 14 – Estudo da eficiência do tempo de irradiação UV na redução de As(V) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ na presença de glicose 60 mg L^{-1} empregando CSV, AdCSV e ASV.

Na Figura 14, pode-se observar que a máxima eficiência de redução de As(V) situa-se sempre entre 75 e 90 minutos de irradiação UV para glicose 60 mg L^{-1} , independentemente do método voltamétrico utilizado. Com a CSV na presença de Cu(II) e Se(IV) os valores obtidos não foram satisfatórios porque a eficiência de redução não ultrapassou 80%.

As Figuras 15, 16 e 17 mostram o comportamento voltamétrico do arsênio por AdCSV, CSV e ASV quando 10 mL de água é fortificada com As(V) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e irradiada com glicose 60 mg L^{-1} em um tempo de 90 minutos.

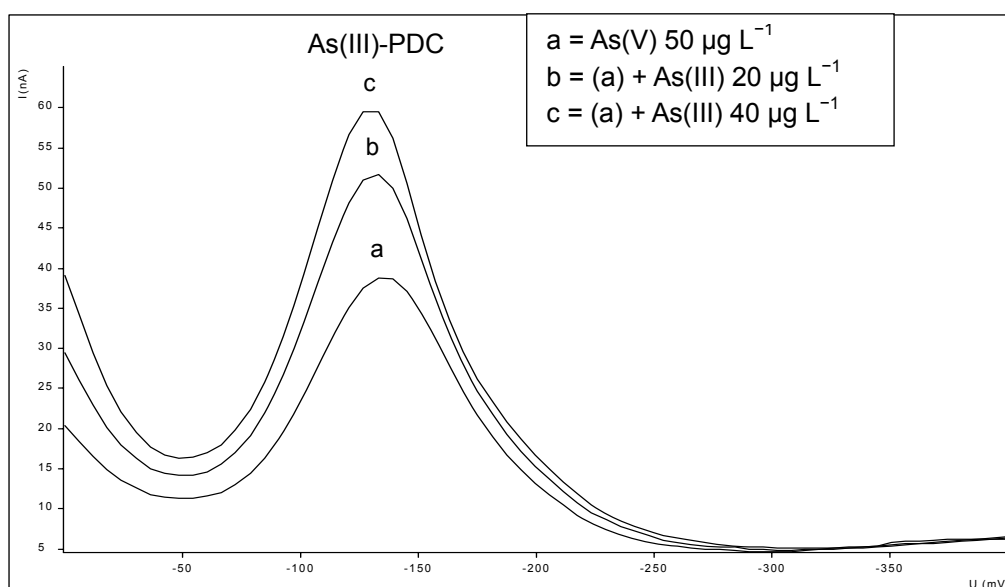


Figura 15 – Sinal voltamétrico de arsênio total como As(III) por AdCSV após a etapa de redução. Eletrólito: HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, PDC = $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $E_d = -0,30 \text{ V}$, $T_d = 60 \text{ s}$.

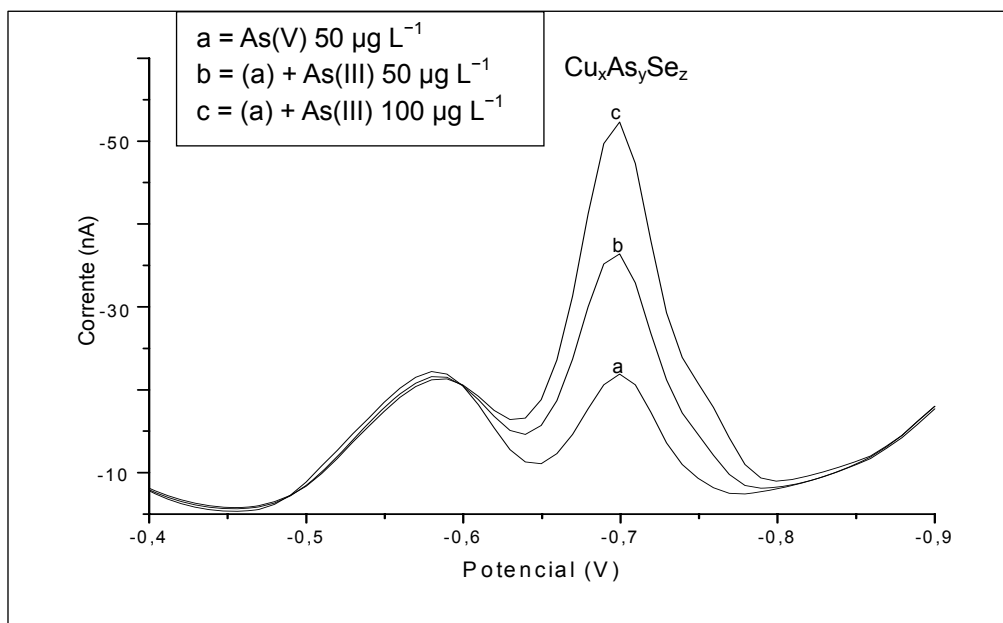


Figura 16 – Sinal voltamétrico de arsênio total como As(III) por CSV após a etapa de redução. Eletrólito: HCl 1 mol L⁻¹, Cu(II) 4,6 mg L⁻¹, Se(IV) 7,4 µg L⁻¹; E_d = 0,44V, T_d = 60s.

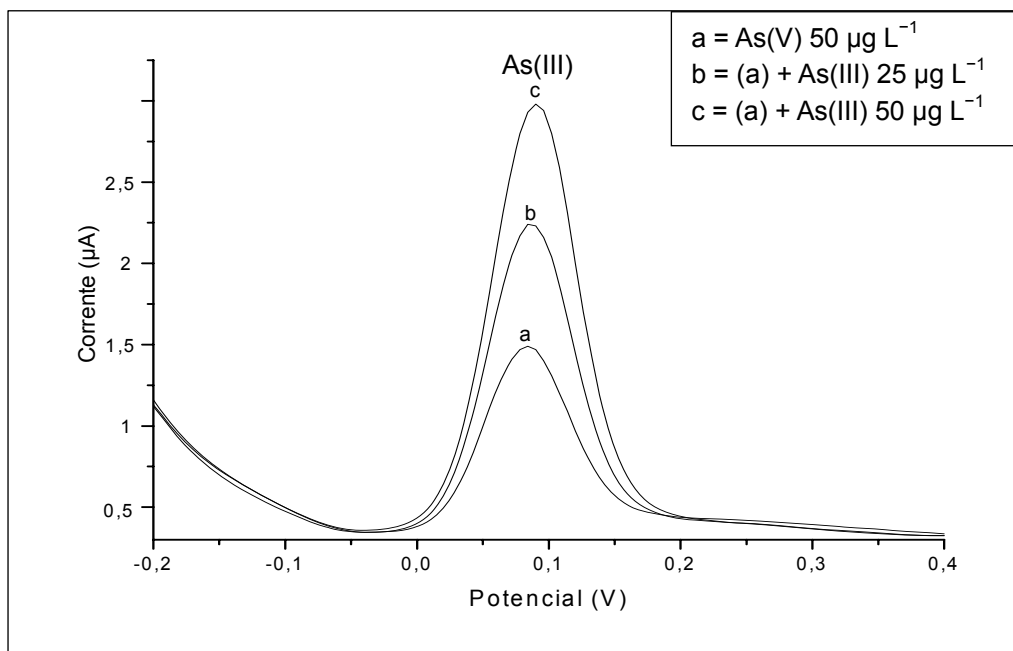


Figura 17 – Sinal voltamétrico de arsênio total como As(III) por ASV após a etapa de redução. Eletrólito: HCl 1 mol L⁻¹, Ácido Ascórbico 0,001% (m/v); E_d = -0,30 V, T_d = 30s.

A Figura 18 mostra a eficiência de redução para diferentes concentrações de As(V). Para isto, soluções foram fortificadas com As(V) $5 \mu\text{g L}^{-1}$, As(V) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e As(V) $100 \mu\text{g L}^{-1}$ na presença de glicose 60 mg L^{-1} e foram comparadas utilizando-se a ASV para a determinação do arsênio.

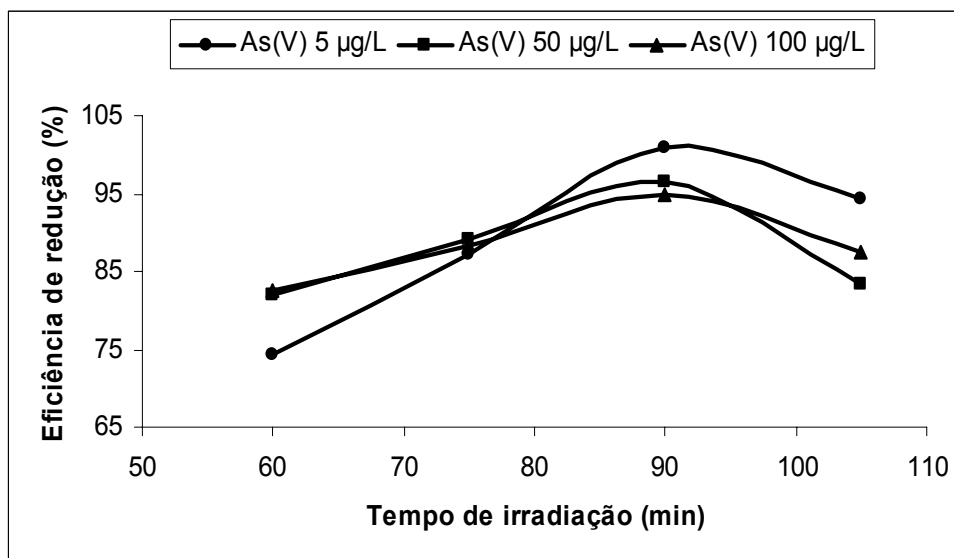


Figura 18 – Estudo da eficiência do tempo de irradiação UV na redução de 5, 50 e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(V) na presença de glicose 60 mg L^{-1} por ASV. Eletrólito: HCl 1 mol L^{-1} , Ácido Ascórbico 0,001% (m/v); $E_d = -0,30 \text{ V}$, $T_d = 30 \text{ s}$ para 50 e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de As e $T_d = 300 \text{ s}$ para $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de As.

Como visto na Figura 18, a mesma faixa de tempo de irradiação foi observada para as diferentes concentrações de As(V), o que indica que a cinética de redução fotoquímica de As(V) independe de sua concentração nesta faixa estudada.

A Figura 19 mostra a eficiência de redução utilizando-se lâmpadas de Hg com diferentes tempos de uso (0 a 400 horas). Este ensaio foi realizado para monitorar a eficiência da redução do As(V) em função do tempo de vida útil da lâmpada de Hg, que é de aproximadamente 500 horas, segundo o fabricante. Nos ensaios, soluções fortificadas com As(V) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ na presença de glicose 60 mg L^{-1} foram irradiadas de 60 a 120 minutos, com o objetivo de verificar se o tempo de irradiação otimizado se mantinha entre 75 e 90 minutos.

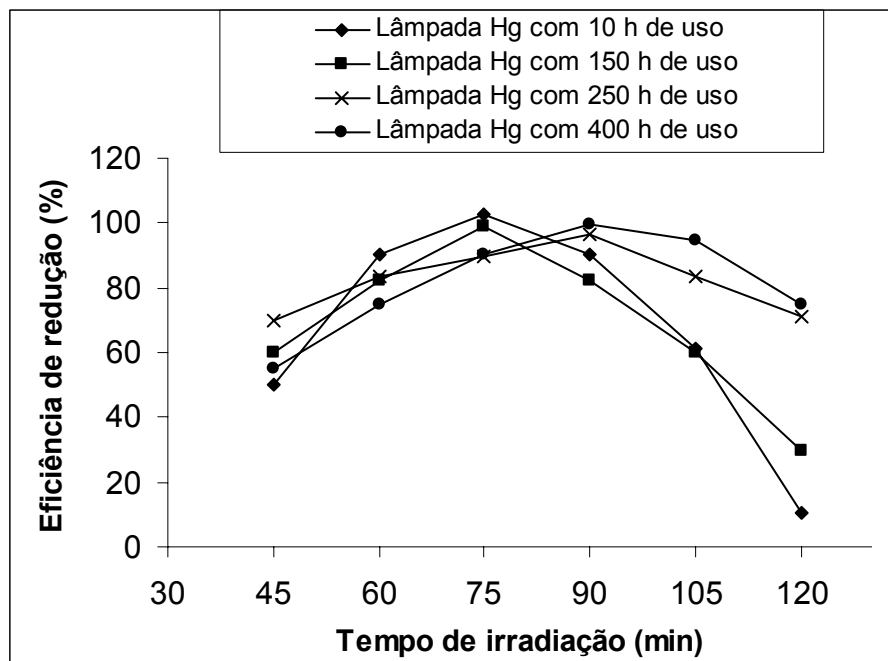


Figura 19 – Estudo da eficiência de redução do As(V) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ na presença de glicose 60 mg L^{-1} em relação ao tempo de uso da lâmpada de Hg. Lâmpadas de 10 e 150 horas – AdCSV. Lâmpadas de 250 e 400 horas – ASV.

Pode-se verificar na Figura 19, que a eficiência de redução manteve-se novamente em torno de 95% para uma janela de tempo situada entre 75 e 90 minutos de irradiação, independentemente do tempo de uso da lâmpada de Hg. Pode-se observar, ainda, que para lâmpadas mais novas (10 e 150 horas), a eficiência máxima de redução fica mais próxima do tempo de irradiação de 75 minutos, ao passo que para lâmpadas usadas (250 e 400 horas) este tempo fica em torno de 90 minutos. Assim, pode-se concluir com estes ensaios que a eficiência de redução de As(V) para As(III) é, de certa forma, dependente do tempo de vida da lâmpada de Hg.

Além de todos os ensaios já descritos, a reprodutibilidade e a robustez do método para a redução do As(V) foi avaliada plotando-se em um gráfico todos os valores de eficiência de redução dos ensaios realizados em função do tempo de irradiação. A Figura 20 mostra os valores médios de eficiência de redução, com os respectivos desvios padrão, obtidos pela sobreposição de todos os resultados de recuperação de As(V) empregando diferentes métodos voltamétricos (CSV, AdCSV e ASV), diferentes concentrações de As(V) (5 , 50 e $100 \mu\text{g L}^{-1}$) e diferentes tempos de uso da lâmpada de Hg (0 a 400 horas).

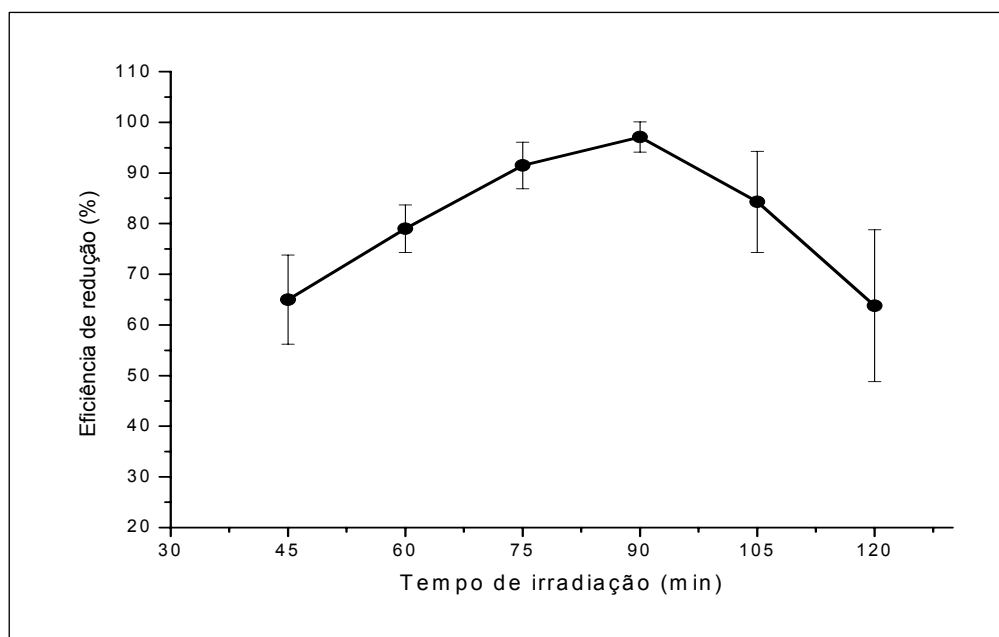


Figura 20 – Estudo da eficiência de redução do As(V) em função do tempo de irradiação empregando-se diferentes métodos voltamétricos (AdCSV, CSV e ASV), diferentes concentrações de As(V) (5, 50 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$) e tempos diferentes de uso da lâmpada de Hg (0 a 400 horas).

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 90 e 102% para tempos de irradiação entre 75 e 90 minutos e um tempo de uso da lâmpada UV de até 400 horas. Apesar de nos últimos ensaios realizados a lâmpada já ter ultrapassado a metade de sua vida útil, as recuperações para As(V) continuaram sendo satisfatórias, o que do ponto de vista analítico é de grande relevância para a aplicabilidade do novo método de redução de As(V) desenvolvido.

4.5.2 Pré-tratamento fotoquímico das espécies orgânicas de arsênio

As espécies orgânicas de arsênio dimetilarsenato de sódio (DMA), monometilarsenato de sódio (MMA) e arsenobetaina (AsB) foram também estudadas no processo de redução fotoquímica na presença de glicose. Ensaios realizados com as espécies orgânicas DMA, MMA e AsB mostraram que estas substâncias, quando adicionadas diretamente à célula voltamétrica, sem uma etapa de redução

fotoquímica, não apresentam sinais voltamétricos no eletrodo de ouro, o que viabiliza, em tese, a especiação entre As(III) e arsênio orgânico. Sendo assim, soluções contendo DMA, MMA e AsB foram submetidas à irradiação UV na presença de glicose.

Primeiramente, o tempo de irradiação UV na presença de glicose foi investigado para as três espécies de arsênio orgânico. A Figura 21 mostra os ensaios de recuperação para DMA $50 \mu\text{g L}^{-1}$, MMA $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e AsB $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em 10 mL de água na presença de glicose 60 mg L^{-1} em função do tempo de irradiação UV.

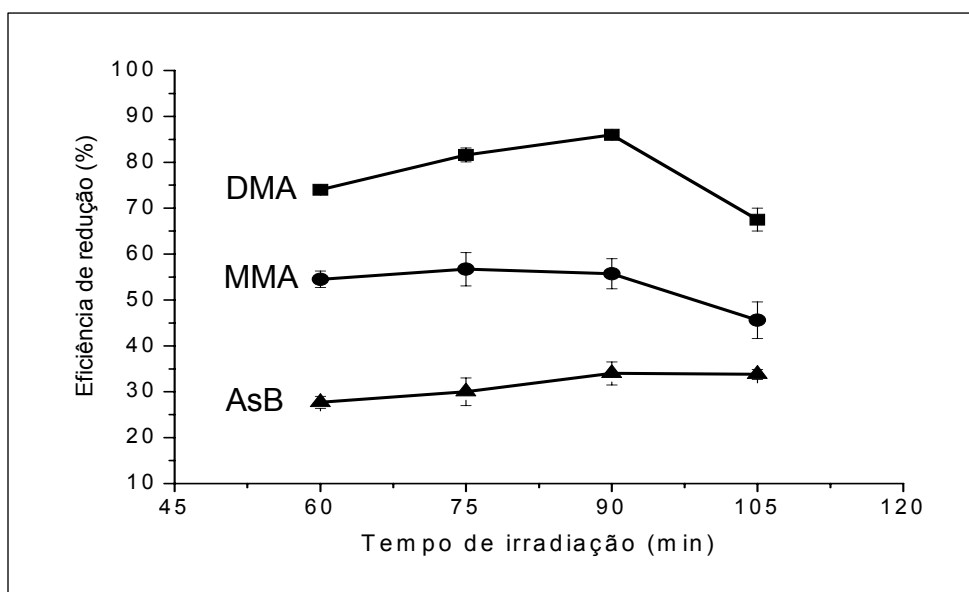


Figura 21 – Estudo da eficiência de redução para $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de DMA, MMA e AsB na presença glicose 60 mg L^{-1} por ASV. Eletrólito: HCl 1 mol L^{-1} , Ácido Ascórbico 0,001% (m/v); $E_d = -0,3 \text{ V}$, $T_d = 30 \text{ s}$.

Pode-se observar na Figura 21 que os ensaios de recuperação para a espécie orgânica DMA foram satisfatórios em um tempo de irradiação de 90 minutos, com recuperações em torno de 85%. Já para as espécies MMA e AsB, o tempo de irradiação de 90 minutos também foi o mais eficiente, porém as recuperações de ambas as espécies não foram satisfatórias (30 a 60%).

Para aumentar a eficiência de recuperação das espécies orgânicas MMA, DMA e AsB, tentou-se primeiramente a decomposição prévia das espécies por foto-oxidação. Para isto, a oxidação por 2 horas com a radiação UV da lâmpada de mercúrio e também a oxidação por 2 horas com a adição de $50 \mu\text{L}$ de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% (m/v) nos 10 mL da solução contendo DMA, MMA e AsB

(Figura 22) foram testadas como alternativas. Após estas etapas, a redução fotoquímica com a adição de glicose foi realizada com tempos de irradiação de 75 e 90 minutos.

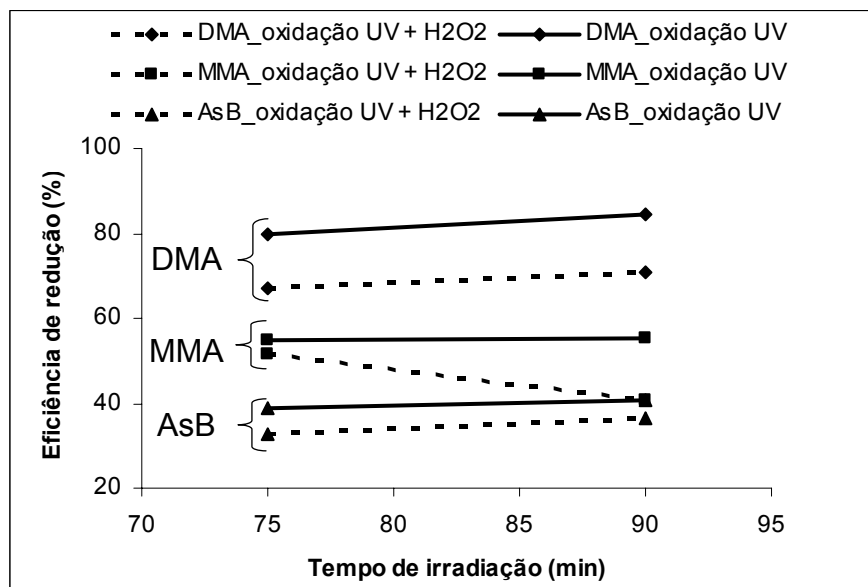


Figura 22 – Estudo da eficiência de redução com oxidação UV e posterior redução. Método: ASV. Eletrólito: HCl 1 mol L⁻¹, Ácido Ascórbico 0,001% (m/v); E_d = -0,30 V, T_d = 30 s.

Como se observa para as espécies DMA, MMA a oxidação UV com a lâmpada de Hg não altera significativamente os resultados encontrados somente com a etapa de redução fotoquímica. No entanto, quando se adiciona H₂O₂ à solução a eficiência de redução do DMA e MMA diminui de 15 a 25%. Isto se deve, provavelmente, ao fato de o meio ter se tornado mais oxidante e também pela rápida degradação da glicose na presença de radicais [•]OH formados pela decomposição do H₂O₂, dificultando, por conseqüência, o processo de redução. Já para a espécie AsB, a adição de H₂O₂ à solução não altera significativamente a eficiência de redução, mas a oxidação UV aumenta em torno de 30% a eficiência de redução, provavelmente porque os radicais [•]OH ajudam na quebra da molécula de AsB, liberando o As(V) na solução para posterior redução com glicose. Porém, o ambiente oxidante ainda compete com o ambiente redutor, não levando a resultados satisfatórios.

Sabe-se que os compostos orgânicos de arsênio presentes em sistemas biológicos são muito menos tóxicos (cerca de 100 vezes) do que os compostos de

arsênio inorgânico. A arsenobetaína (AsB), por exemplo, principal derivado de arsênio encontrado em organismos marinhos é essencialmente não tóxica e é excretada na urina, sem modificação, com tempo de residência curto (6 a 24 horas no máximo). Se o As é ingerido nas formas menos tóxicas MMA(V) e DMA(V), ou nas formas não tóxicas AsB e arsenocolina (AsC) nenhum processo de metilação ou desmetilação ocorre e estas formas são excretadas sem aparente mudança na sua estrutura [BARRA *et al.*, 2000]. Portanto, estes fatos reforçam o interesse prioritário deste trabalho no desenvolvimento de métodos para a determinação seletiva das espécies inorgânicas de arsênio [As(III) e As(V)].

4.6 Especificação de arsênio com pré-tratamento fotoquímico sob condições otimizadas

Com base nos resultados obtidos nos capítulos anteriores, ensaios de especificação de arsênio em 10 mL de água foram realizados pela adição de uma concentração conhecida de As(III) e As(V) como arsênio inorgânico e de DMA como modelo de composto orgânico de arsênio. Para a determinação da espécie As(III), a solução foi adicionada diretamente à célula voltamétrica e determinada por ASV. Para determinação do As total, glicose 60 mg L^{-1} foi adicionada à solução e esta foi irradiada por 90 minutos seguido da determinação de As total como As(III) por ASV. A Tabela 5 mostra a composição das soluções em água ultrapura em termos de As(III), As(V) e DMA adicionados nos ensaios de especificação.

Tabela 5 – Composição das soluções empregadas para o ensaio de especiação de As(III), As(V) e DMA por ASV em água ultrapura.

Amostra	Composição
A1	As(III) 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ + As(V) 1 $\mu\text{g L}^{-1}$
A2	As(III) 4 $\mu\text{g L}^{-1}$ + As(V) 1 $\mu\text{g L}^{-1}$
A3	As(III) 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ + As(V) 4 $\mu\text{g L}^{-1}$
A4	As(III) 3 $\mu\text{g L}^{-1}$ + As(V) 3 $\mu\text{g L}^{-1}$
A5	As(III) 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ + As(V) 5 $\mu\text{g L}^{-1}$
A6	As(III) 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ + DMA 1 $\mu\text{g L}^{-1}$
A7	As(III) 4 $\mu\text{g L}^{-1}$ + DMA 1 $\mu\text{g L}^{-1}$
A8	As(III) 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ + DMA 4 $\mu\text{g L}^{-1}$
A9	As(III) 3 $\mu\text{g L}^{-1}$ + DMA 3 $\mu\text{g L}^{-1}$
A10	As(III) 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ + DMA 5 $\mu\text{g L}^{-1}$
A11	As(III) 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ + As(V) 10 $\mu\text{g L}^{-1}$
A12	As(III) 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ + As(V) 30 $\mu\text{g L}^{-1}$
A13	As(III) 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ + As(V) 50 $\mu\text{g L}^{-1}$
A14	As(III) 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ + As(V) 40 $\mu\text{g L}^{-1}$
A15	As(III) 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ + As(V) 10 $\mu\text{g L}^{-1}$
A16	As(III) 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ + As(V) 25 $\mu\text{g L}^{-1}$
A17	As(III) 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ + DMA 10 $\mu\text{g L}^{-1}$
A18	As(III) 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ + DMA 30 $\mu\text{g L}^{-1}$
A19	As(III) 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ + DMA 50 $\mu\text{g L}^{-1}$
A20	As(III) 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ + DMA 40 $\mu\text{g L}^{-1}$
A21	As(III) 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ + DMA 10 $\mu\text{g L}^{-1}$
A22	As(III) 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ + DMA 25 $\mu\text{g L}^{-1}$

As Figuras 23 e 24 mostram os resultados obtidos para os ensaios de especiação de As(III), As(V) e DMA nas faixas de 1 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 23) e 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 24) em água ultrapura.

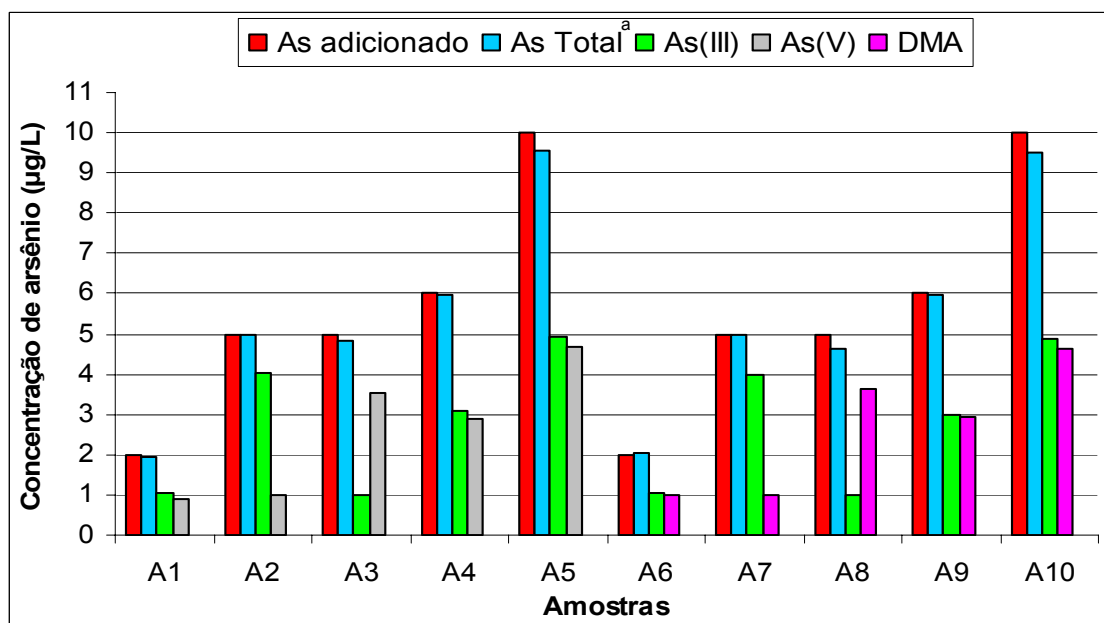


Figura 23 – Especiação de As(III), As(V) e DMA na faixa de 1 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ por ASV em água ultrapura. Eletrólito: HCl 1 mol L^{-1} , Ácido Ascórbico 0,001% (m/v); $E_d = -0,30 \text{ V}$, $T_d = 300 \text{ s}$.

^a Arsênio total encontrado após o pré-tratamento fotoquímico

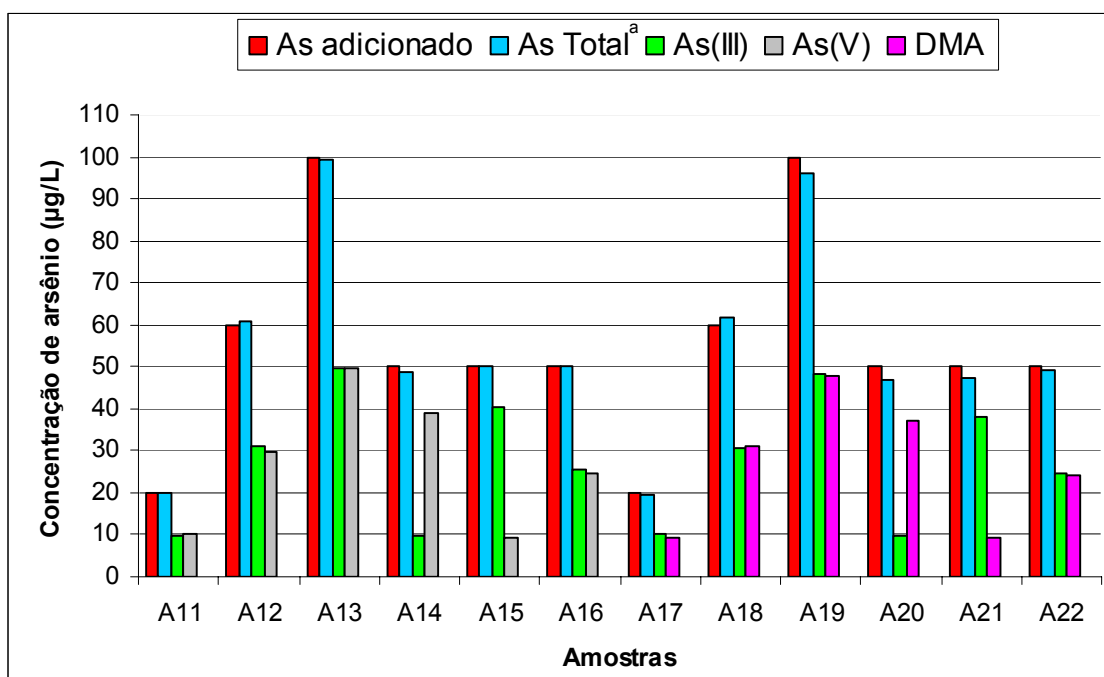


Figura 24 – Especiação de As(III), As(V) e DMA na faixa de 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ por ASV em água ultrapura. Eletrólito: HCl 1 mol L^{-1} , Ácido Ascórbico 0,001% (m/v); $E_d = -0,30 \text{ V}$, $T_d = 30 \text{ s}$.

^a Arsênio total encontrado após o pré-tratamento fotoquímico

Como se verifica nas Figuras 23 e 24, as recuperações de As(III), As(V) e DMA adicionados à água foram satisfatórios nas faixas de concentração de 1 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, com praticamente 100% de recuperação para As(III), na presença de As(V) e DMA, e para a recuperação de arsênio total após a etapa de redução fotoquímica. Cabe lembrar aqui que o cálculo da concentração de As(V) e DMA é obtido pela subtração da concentração encontrada para As(III) da concentração encontrada para arsênio total. Pode-se observar que, tanto para As(V) quanto para DMA, os resultados calculados foram satisfatórios, com recuperações em torno de 100%.

4.7 Mecanismo proposto para o pré-tratamento fotoquímico das espécies de arsênio

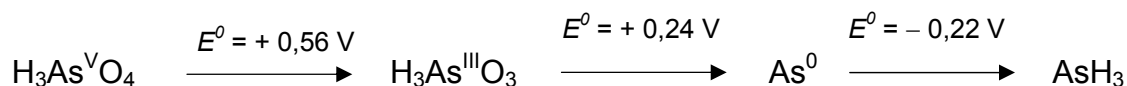
Mattsson *et al.*, [1995] desenvolveram um método para a determinação de Se total em amostras de água por CSV. O Se(IV) é a espécie eletroquimicamente ativa e, por isso, o método requer a presença de selênio no estado de oxidação (IV) para ser depositado no eletrodo de mercúrio como Cu_2Se . O Se(VI) é reduzido fotoquimicamente para Se(IV) em meio ácido e na presença de H_2O_2 com rendimentos de 75 a 90%. Como evidenciado pelos autores, é necessário ter espécies que atuem como doadoras de elétrons que, em amostras naturais, podem ser as próprias substâncias húmicas. Se o conteúdo de redutor orgânico for insuficiente, é possível aumentar a eficiência de redução promovendo a reação mediante a adição de um agente redutor, como a glicose. Cabe salientar que, não foi elucidado pelos autores o mecanismo de redução para as espécies de selênio.

Para as espécies de arsênio, observa-se normalmente um mecanismo inverso ao das espécies de selênio na fotólise, onde as espécies de Se(VI) se reduzem sob ação da radiação UV enquanto as espécies de As(III) sofrem oxidação [GREULACH & HENZE, 1995]. Entretanto, observou-se neste trabalho que a presença de glicose na solução de As(V) irradiada promove a inversão do mecanismo de reação fotoquímica para o arsênio, o que foi comprovado nos ensaios de otimização para a redução de As(V) na presença de glicose 60 mg L^{-1} em função do tempo de irradiação.

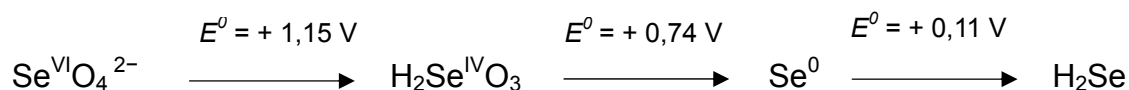
Muito provavelmente, a explicação para estes fenômenos está relacionada

com os valores de potenciais padrão (E^0) das semi-reações envolvidas e com a formação de espécies redutoras durante o pré-tratamento fotoquímico, como o elétron hidratado e o radical H^\bullet . O Anexo A [BARD *et al.*, 1985; HARRIS, 2001; TABELA PERIÓDICA] lista os E^0 para as espécies envolvidas nos processos redox (As, Se, e^-_{aq} e glicose) aqui estudados.

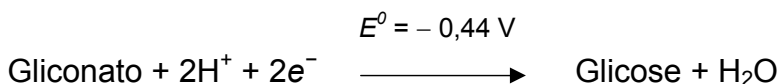
As etapas de redução do As(V) apresentam os seguintes E^0 em meio ácido:



Já para o selênio, as etapas de redução do Se(VI) apresentam os seguintes E^0 em meio ácido:

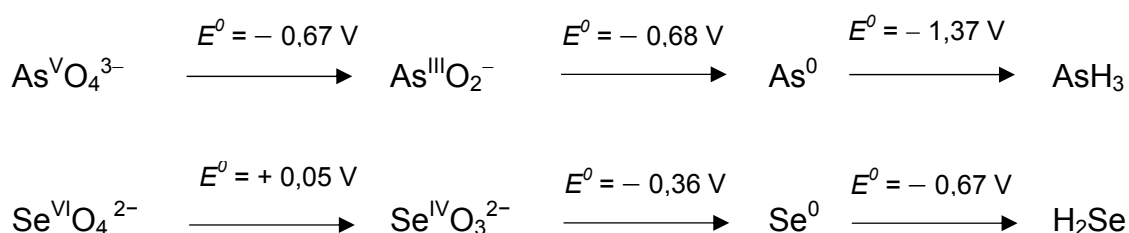


Para a glicose, o processo redox em solução envolve o seguinte mecanismo:



Com base nas reações acima e nos seus potenciais padrão de redução, pode-se afirmar que a glicose exerce uma ação redutora sobre as espécies As(V) e Se(VI) em meio ácido, sendo a conversão Se(VI) \rightarrow Se(IV) mais favorável do que a conversão As(V) \rightarrow As(III). Entretanto, esses processos redox não são facilmente observados em solução, mesmo sob aquecimento das soluções a 80 °C durante algumas horas.

Se considerarmos agora os processos redox para As(V) e Se(VI) em meio básico, observamos uma ação redutora ainda menor da glicose sobre as espécies, de acordo com as reações descritas a seguir:



De forma análoga aos processos redox envolvendo glicose como agente redutor, a ação direta da radiação UV (na ausência de redutores ou oxidantes) sobre as espécies de Se e As provoca a conversão $\text{Se(VI)} \rightarrow \text{Se(IV)}$ em solução [CARVALHO *et al.*, 1999], mas não é capaz de provocar a conversão $\text{As(V)} \rightarrow \text{As(III)}$. Este fato pode estar diretamente ligado à favorabilidade de cada reação previsto pelos seus E^0 , o que explica a fácil redução do Se(VI) e a oxidação do As(III) na presença da radiação UV.

Os processos redox envolvendo Se(VI) e As(V) na presença de glicose em meio ácido e básico (na ausência de radiação UV) e seus respectivos E^0 mostram que a redução de Se(VI) é muito mais favorecida. Da mesma forma, como verificado experimentalmente neste trabalho, a redução fotoquímica direta é observada apenas para a espécie Se(VI). De maneira conclusiva, pode-se afirmar que a redução $\text{As(V)} \rightarrow \text{As(III)}$ não ocorre por ação direta da glicose e nem mesmo pela ação direta da radiação UV emitida pela lâmpada de Hg de alta pressão. Portanto, a redução da espécie As(V) se dá, aqui, por processos indiretos induzidos pela decomposição da glicose sob ação da radiação UV.

De acordo com a literatura, espécies altamente redutoras são geradas em solução aquosa quando submetidas à radiação UV. Quando a radiação interage com moléculas de água é desencadeada uma série de fenômenos físico-químicos que geram os radicais livres ionizados e energeticamente excitados, os quais irão degradar os compostos orgânicos presentes no meio. A seqüência de eventos possíveis devido à interação da radiação UV com a água pode ser representada pelas seguintes reações [BUTLER *et al.*, 1984]:

1) Moléculas de água são ionizadas



2) O próton H_2O^+ reage com outra molécula de água



3) O elétron e^- forma o elétron hidratado



Esses elétrons livres podem também ser gerados através de moléculas que atuem como doadoras de elétrons, como a glicose. A molécula de glicose é composta apenas por átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio, sendo que os grupamentos hidroxilas e aldeídos estão ligados aos átomos de carbono. Com a fotólise da molécula de glicose ocorre a quebra destes grupos liberando-os para a solução, sendo que estes absorvem na região ultravioleta do espectro, abaixo de 350 nm [GOTTWALD & HEINRICH, 1998]. A Figura 25 mostra a formação dos possíveis subprodutos da fotodegradação da glicose ao longo do tempo (0 – 120 minutos) de irradiação. Este resultado é compatível com o comportamento previsto pela Figura 5 (página 43).

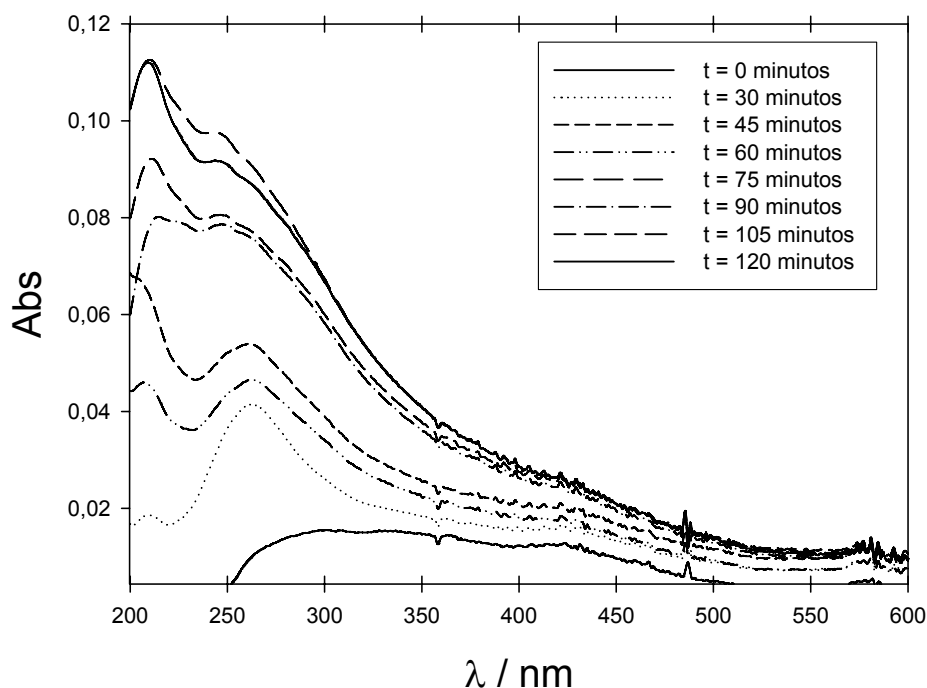


Figura 25 – Espectro dos subprodutos gerados pela fotólise da molécula de glicose 60 mg L^{-1} durante o tempo de irradiação (0 a 120 minutos); Branco: água ultrapura.

Considerando o comprimento de onda de 250 nm (escolhido por ser próximo ao λ de maior energia da lâmpada de Hg de alta pressão) e dividindo-se a absorvância final pela inicial para este comprimento de onda, obtêm-se uma escala relativa de formação de espécies/grupamentos livres em solução (carregados de elétrons) ao do processo de fotodegradação da glicose (Figura 26).

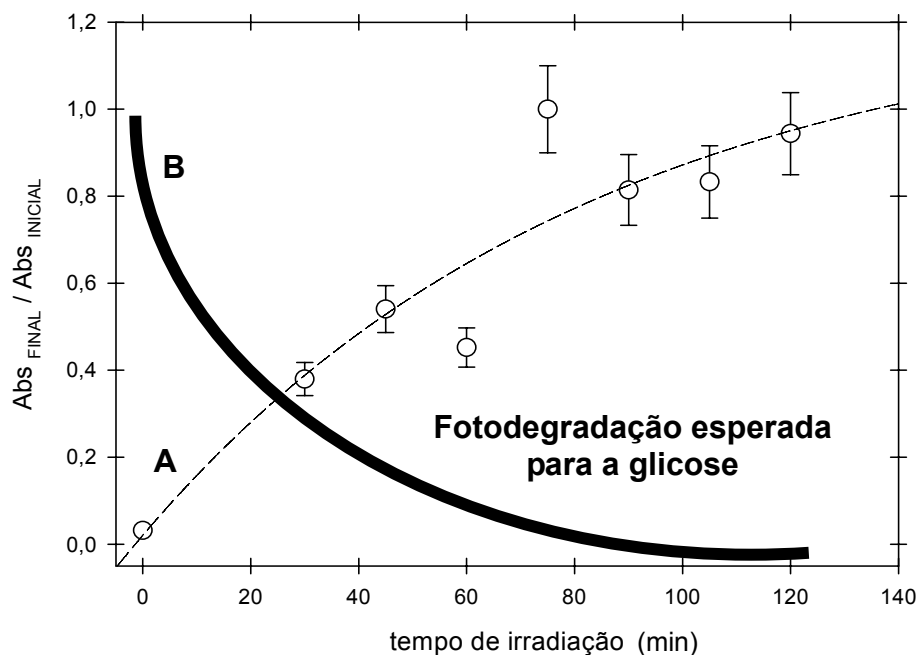


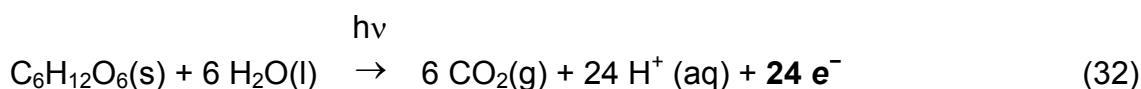
Figura 26 – Curva A – Estudo da formação de subprodutos gerados pela degradação da molécula de glicose em $\lambda = 250$ nm. Curva B – Esquema do perfil esperado para a fotodegradação da glicose.

Como se observa na Figura 26 (Curva A) existe um aumento da absorvância dos grupamentos livres em solução, sendo um indicativo da degradação da glicose. Como a glicose é uma aldose que apresenta 6 carbonos em sua estrutura, além de várias hidroxilas que podem ser fotolisadas e liberadas para solução, cadeias carbônicas com 5, 4, 3 e até 2 carbonos podem ser formadas ao longo da fotólise. Com a presença de grupamentos como hidroxila e aldeído, pode haver a formação de carboxilas e cetonas, devido a fotólise de outros intermediários, que apresentam números de oxidação mais altos. Uma vez formados e liberados esses grupamentos e espécies intermediárias repletos de elétrons devido a quebra de inúmeras ligações π e σ da glicose, com energias muito inferiores à liberada pela lâmpada, o aparecimento de bandas entre 200 a 400nm é teoricamente esperado [SILVERSTEIN *et al.*, 1994; GOTTWALD & HEINRICH, 1998]. Estas espécies/grupamentos possuem elétrons em sua estrutura que são passíveis de serem doados ao As(V) para a redução até As(III).

Portanto, para este gráfico (Figura 26 – Curva A), é mostrada a formação, ao longo do tempo, dos possíveis subprodutos da fotodegradação da glicose; ou seja, temos aqui uma relação inversa de um decaimento exponencial, o qual seria o perfil

esperado para a fotodecomposição da glicose, como mostra a Figura 26 – Curva B, que esquematiza teoricamente como seria esse processo.

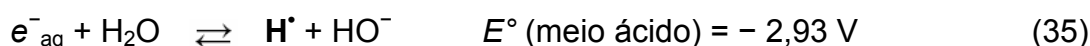
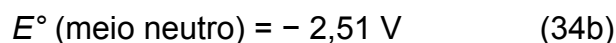
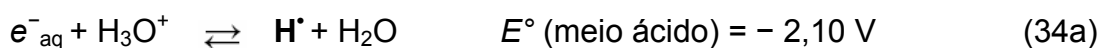
Sabe-se, pela literatura, que os radicais hidroxila e também os radicais peróxido são fortes agentes oxidantes enquanto o elétron hidratado é um poderoso agente redutor. Portanto, é possível postular de que a redução do As(V) para As(III) deve ocorrer primeiramente pela foto-oxidação da molécula de glicose, que ao se degradar libera na solução os elétrons livres (Reação 32) [ATKINS & PAULA, 2003].



Em meios aquosos sob ação da radiação UV [SAWYER *et al.*, 1995], os elétrons livres tornam-se hidratados em uma fração de segundos (10^{-12} s) transformando-se em nucleófilos e espécies redutoras com um alto potencial de redução (Reação 33).



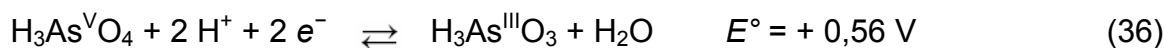
O ácido conjugado do elétron hidratado é o radical hidrogênio (H^\bullet), que também é um poderoso redutor tanto em meio ácido como neutro [SAWYER *et al.*, 1995], cujos potenciais padrão em água estão descritos abaixo (Reações 34 e 35).



Como se observa nas Reações 33, 34 e 35, os elétrons livres gerados pela degradação da molécula de glicose sob ação da radiação UV podem reagir com as moléculas de água presentes em solução, formando o elétron hidratado que possui um alto potencial de redução. Este, por sua vez, reage com moléculas de água

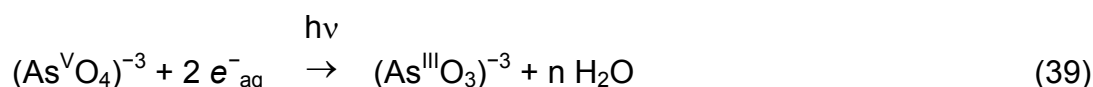
formando o radical H^\bullet que também possui um alto potencial de redução.

Observando-se agora comparativamente as semi-reações de oxi-redução para o arsênio, para o elétron hidratado e para o radical H^\bullet e seus respectivos potenciais padrão de redução, têm-se o seguinte:



Portanto, a espécie que se reduz mais facilmente é o As(V), por possuir o maior potencial padrão de redução, enquanto que a tendência do elétron hidratado é de se oxidar, liberando as moléculas de água que estão ao seu redor.

Baseado nestes conceitos e nos resultados obtidos experimentalmente, a reação global de oxi-redução proposta para o sistema em estudo é a seguinte:



Observa-se na reação que os elétrons hidratados irão reagir para a espécie de arsênio deficiente de elétrons, o As(V), reduzindo-o até As(III) somente sob ação da radiação UV. Conclui-se, então, que cada molécula de glicose sofre degradação sob ação da radiação UV liberando no meio reacional: elétrons livres e outros subprodutos. Estes elétrons, também sob ação da luz UV, na presença de água, tornam-se elétrons hidratados com alto poder de redução ($E^\circ = -3,00 \text{ V}$). Estes, por sua vez, irão fluir para as espécies de As(V), reduzindo-as até As(III), espécie esta observada voltametricamente. Outra possibilidade é a formação do radical H^\bullet pela reação do elétron hidratado com a água, o qual também apresenta um alto potencial de redução ($E^\circ = -2,93 \text{ V}$) contribuindo assim para a redução do As(V) a As(III). Pode-se postular, ainda, que a própria glicose exerce uma ação redutora sobre as espécies As(V) em meio ácido, sendo a conversão $As(V) \rightarrow As(III)$ menos favorável do que a conversão $Se(VI) \rightarrow Se(IV)$.

4.8 Estudo dos interferentes na determinação de As(III) por ASV

A influência de espécies orgânicas e de outros íons inorgânicos na determinação de As(III) pela voltametria utilizando eletrodo de ouro foi estudada para avaliar a aplicabilidade do método em amostras reais. Os possíveis interferentes incluem elementos orgânicos e elementos eletroativos com potenciais de oxidação próximos ao do arsênio que podem competir com o As(III) pela superfície do eletrodo de ouro.

A possível interferência das espécies orgânicas e inorgânicas foi investigada pela adição de quantidades crescentes dessa substância à célula voltamétrica na presença de uma concentração fixa de As(III).

As espécies orgânicas investigadas foram o ácido ascórbico e as espécies orgânicas de arsênio, o dimetilarsenato de sódio (DMA), o monometilarsenato de sódio (MMA) e a arsenobetaina (AsB), que podem existir em conjunto com o As(III) em determinados meios. A Figura 27 ilustra os ensaios de recuperação do sinal de As(III) na presença dos interferentes orgânicos testados.

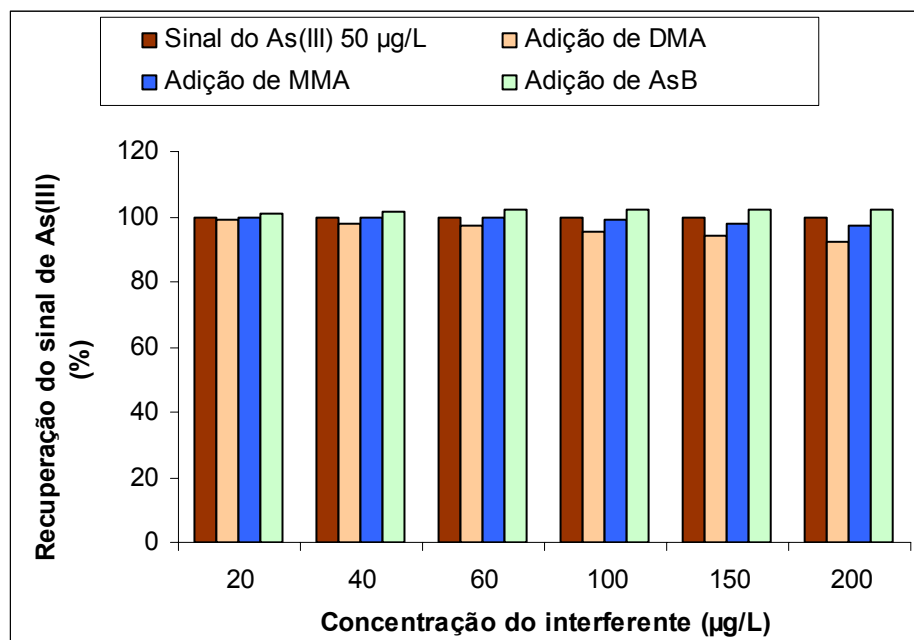


Figura 27 – Recuperação do sinal de As(III) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ por ASV na presença de interferentes orgânicos. Eletrólito: HCl 1 mol L^{-1} , Ácido Ascórbico $0,001\%$ (m/v); $E_d = -0,30 \text{ V}$, $T_d = 30 \text{ s}$.

Observa-se que as espécies orgânicas DMA, MMA e AsB não interferem no sinal de As(III) de forma significativa em concentrações até $200 \mu\text{g L}^{-1}$, não

causando diminuição do sinal voltamétrico para As(III). O Ácido ascórbico foi testado em concentração até 0,0025% e observou-se que o sinal de As(III) não sofreu deformação. Conclui-se então que, a determinação voltamétrica de As(III) pode ser realizada na presença destes compostos orgânicos sem nenhuma interferência.

As espécies inorgânicas investigadas foram os íons com potenciais de deposição e de oxidação próximo ao do As(III) na ASV [VAN DEN BERG, 1991] e foram Se^{4+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , V^{5+} , Ni^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, Co^{2+} , Sn^{2+} , Ag^+ . A Tabela 6 ilustra os ensaios de recuperação de As(III) na presença de diferentes concentrações dos interferentes inorgânicos testados.

Tabela 6 – Recuperação do sinal de As(III) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ na presença dos interferentes inorgânicos por ASV.

Interferente	Recuperação do sinal de As(III) (%)				
	Concentração dos interferentes ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
	20	40	60	100	150
Se^{4+}	102,30	95,92	73,12	38,57	21,89
Bi^{3+}	100,26	100,20	100,05	99,51	98,44
Sb^{3+}	99,60	99,20	98,23	--	--
Sb^{5+}	97,72	96,60	95,00	92,82	91,65
Cu^{2+}	98,30	96,31	94,10	87,80	78,56
Pb^{2+}	95,30	91,33	86,87	81,82	76,56
Hg^{2+}	100,80	101,74	102,18	100,49	93,38
V^{5+}	102,23	104,66	106,08	106,45	106,93
Ni^{2+}	101,51	103,13	104,99	105,61	105,88
$\text{Fe}^{2+/3+}$	100,59	101,18	101,89	102,29	103,59
Co^{2+}	102,57	101,89	102,96	103,60	104,18
Sn^{2+}	101,20	101,96	102,72	103,61	103,37
Ag^+	95,75	89,93	84,00	76,39	70,52

De acordo com a Tabela 6, observa-se que os íons Se^{4+} e Sb^{3+} são os que mais interferem no sinal de As(III) . A interferência do antimônio é devido ao seu potencial de oxidação (+ 0,15 V) ser próximo ao do potencial do sinal voltamétrico do As(III) (+ 0,05 V) no eletrodo de Au. Em concentrações até $60 \mu\text{g L}^{-1}$ de Sb(III) o As(III) ainda pode ser determinado com segurança, porém em concentrações superiores o sinal do antimônio começa a sobrepor o sinal do arsênio, dificultando a sua medida por ASV. O selênio também não causa interferência significativa em concentrações até $60 \mu\text{g L}^{-1}$, mas em concentrações superiores há um decréscimo no sinal de As(III) . A interferência não se justifica pelo potencial de oxidação, já que o seu potencial (+ 0,40 V) é afastado do potencial de oxidação do As (+ 0,05 V), mas sim porque o As(III) presente em solução forma compostos intermetálicos com o selênio, com diferentes estequiometrias [HE *et al.*, 2007], interferindo na medida voltamétrica de As(III) . O Bi(III) não interfere significativamente no sinal do As(III) em concentrações até $250 \mu\text{g L}^{-1}$, porém este íon pode causar efeito de memória no eletrodo de ouro e deformar o sinal voltamétrico do arsênio se presente em altas concentrações. Para removê-lo com eficiência é necessário fazer o polimento da superfície do eletrodo de Au e ainda fazer o condicionamento eletroquímico com potenciais entre 0 e + 2,3 V em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} . A espécie de As(V) , como era de se esperar, não interfere na medida voltamétrica de As(III) , pois é eletroquimicamente inativo.

Os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} produziram novos sinais voltamétricos, na ASV dentro da janela de potenciais estudada, em potenciais diferentes do As(III) , gerando a possibilidade de uma análise simultânea dessas espécies por ASV (Figura 28).

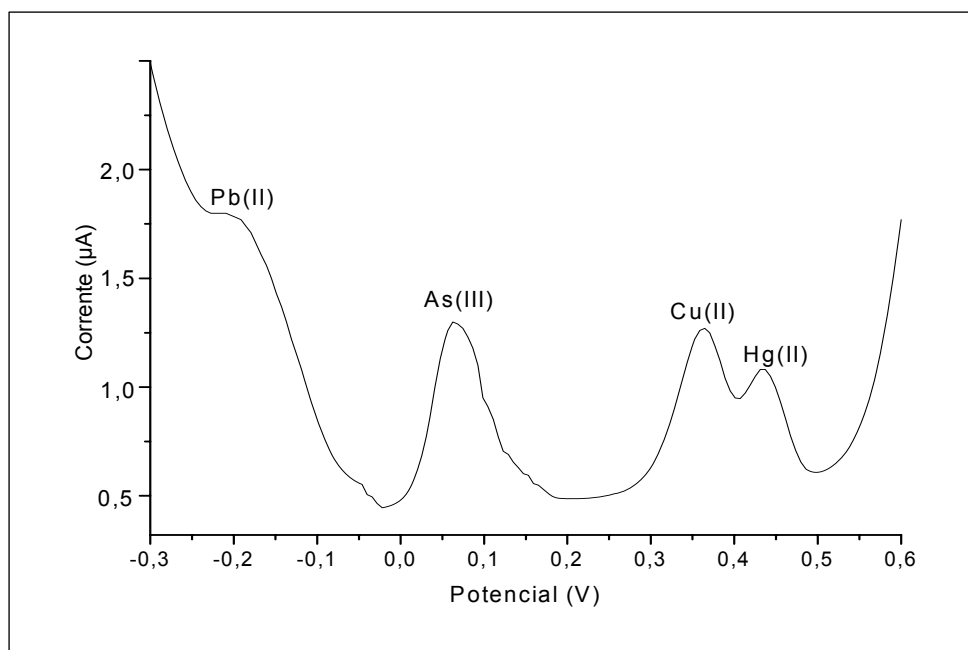


Figura 28 – Sinais voltamétricos para Pb(II) $100 \mu\text{g L}^{-1}$, As(III) $25 \mu\text{g L}^{-1}$, Cu(II) $25 \mu\text{g L}^{-1}$ e Hg(II) $25 \mu\text{g L}^{-1}$ por ASV. Eletrólito: HCl 1 mol L^{-1} , Ácido Ascórbico $0,001\%$ (m/v); $E_d = -0,30 \text{ V}$, $T_d = 30 \text{ s}$.

Na presença de As(III) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ é possível se determinar Pb^{2+} em concentrações superiores a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ com recuperações acima de 90%, Cu^{2+} $20 \mu\text{g L}^{-1}$ com uma recuperação de 105% e Hg^{2+} $20 \mu\text{g L}^{-1}$ com uma recuperação de 99,6%. Porém, a determinação simultânea destas espécies não foi investigada sistematicamente neste trabalho.

4.9 Faixa linear para determinação de As total por ASV

Com base nos resultados obtidos para a determinação de As total em amostras de água utilizando ASV com eletrodo de ouro, curvas analíticas foram obtidas para avaliar a aplicabilidade do método em água após a etapa de foto-redução com irradiação UV. As curvas analíticas para determinação de As total apresentaram bons coeficientes de correlação para faixas de concentração de 1 a $15 \mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,9995$) e 10 a $300 \mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,9966$). As Figuras 29 e 30 mostram os voltamogramas obtidos com adições crescentes de As(III) à célula voltamétrica contendo água e glicose 60 mg L^{-1} submetida à irradiação UV por 90 minutos sob condições otimizadas .

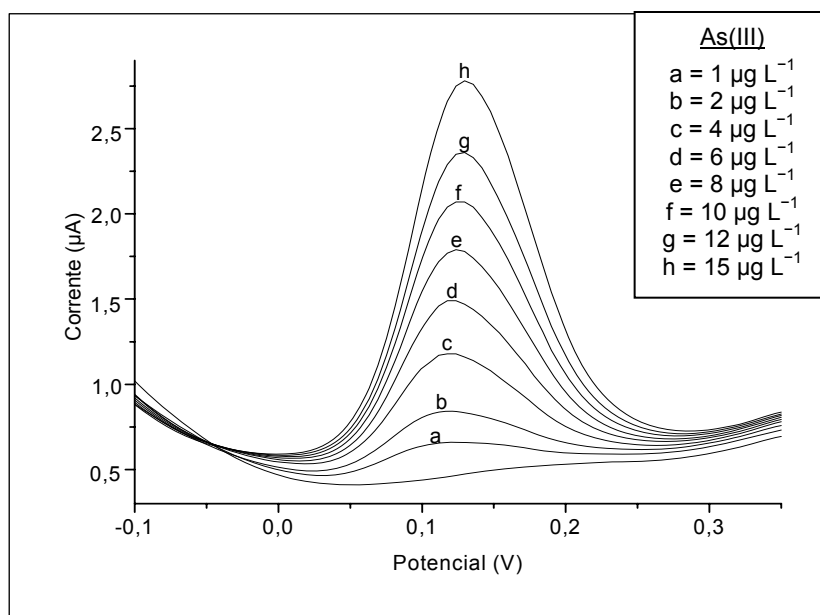


Figura 29 – Faixa linear para determinação de As total por ASV na faixa de concentração de 1 a $15 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III). Eletrólito: HCl 1 mol L^{-1} , Ácido Ascórbico 0,001% (m/v); $E_d = -0,30 \text{ V}$, $T_d = 300 \text{ s}$.

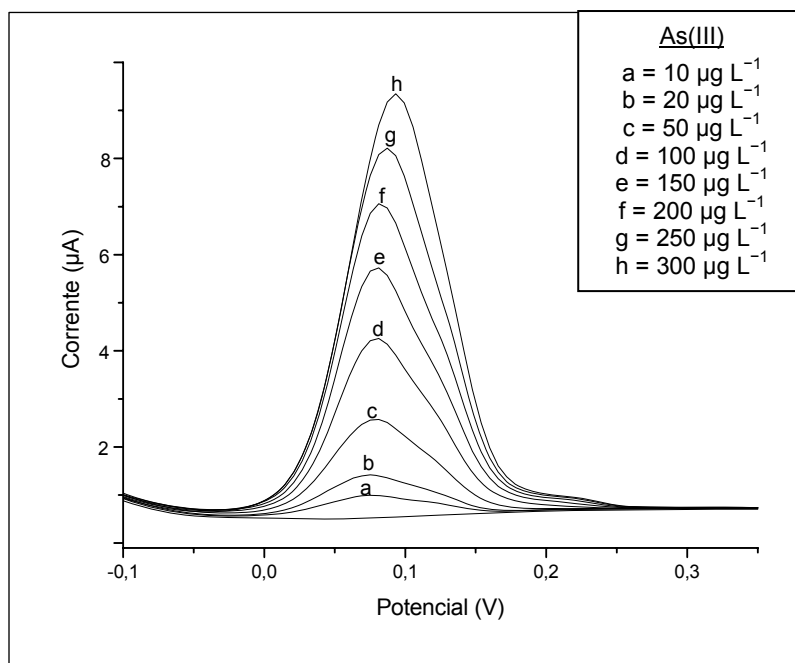


Figura 30 – Faixa linear para determinação de As total por ASV na faixa de concentração de 10 a $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III). Eletrólito: HCl 1 mol L^{-1} , Ácido Ascórbico 0,001% (m/v); $E_d = -0,30 \text{ V}$, $T_d = 30 \text{ s}$.

4.10 Limite de detecção e quantificação para As(III) e As total na ASV

O limite de detecção (LD) para As(III) e para As total foi calculado pela equação da curva analítica e três vezes o desvio padrão do branco ($3\sigma_B/b$) após 10 medidas da corrente das amostras não irradiadas e irradiadas. O limite de quantificação (LQ) foi calculado a partir de $10\sigma_B/b$. Para o cálculo do LD e LQ, curvas analíticas foram confeccionadas em concentrações de 1 a 4 $\mu\text{g L}^{-1}$ e de 10 a 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III). Os resultados podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de LD e LQ para As(III) e As total em água ultrapura.

Tempo de deposição no Au	As(III)		As total	
	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
300 s	0,1	0,3	0,2	0,5
30 s	1,1	3,0	1,2	4,0

4.11 Aplicações analíticas

Para a aplicação do método envolvendo a determinação de As(III) e As total por ASV e pré-tratamento fotoquímico das espécies de arsênio usando a radiação ultravioleta, amostras de água de hemodiálise, solução de ácido húmico, água modelo (ácido pícrico, EDTA, Triton X-100) e urina foram fortificadas com espécies de arsênio e os ensaios de especiação foram realizados. Para a determinação de arsênio total e As(III) nestas amostras, os parâmetros como potencial e tempo de deposição e as condições para o pré-tratamento fotoquímico das espécies de arsênio foram novamente estudados.

Com relação às amostras estudadas e sua relevância, sabe-se que a contaminação de fluidos de hemodiálise pode ocorrer através da água ou dos concentrados salinos usados no preparo destes fluidos. A concentração máxima permitida para arsênio em água de hemodiálise é de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ [ANVISA], sendo que

para concentrados salinos não existe ainda um limite de concentração estabelecido por lei em relação à presença de contaminantes inorgânicos.

O uso de amostras de água modelo neste trabalho objetiva simular uma água contaminada por compostos orgânicos para representar diferentes possibilidades de interferências na análise voltamétrica [CARVALHO *et al.*, 1999]. O uso da amostra de água modelo contendo ácido húmico na concentração de 10 mg L^{-1} , representa uma amostra de água contaminada com um agente complexante natural para espécies metálicas e não-metálicas [CAMPOS *et al.*, 2001]. Uma segunda água modelo foi usada contendo na sua composição Triton X-100, EDTA e ácido pícrico, na concentração de 10 mg L^{-1} cada. Esta representa uma amostra de água altamente contaminada com uma espécie tensoativa (Triton X-100), um agente complexante (EDTA) e uma espécie eletroquimicamente ativa (ácido pícrico), simulando assim 3 tipos de interferências possíveis na determinação voltamétrica de metais [KOLB *et al.*, 1992].

A determinação de arsênio em amostras de interesse biológico (urina, sangue, etc.) tem atraído à atenção de muitos analistas. Nas amostras de urina, a presença de arsênio é um indicador de exposição recente. Isto ocorre geralmente nas proximidades de antigas minas e depósitos de rejeitos de minérios muito ricos em metais e arsênio. A composição química da urina humana é principalmente água (96%, em média), mas também uréia, cloreto de sódio, alguns traços de amônio, ácido úrico e outras substâncias juntamente eliminadas. A concentração de As na urina depende da dieta alimentar e das condições biológicas de cada paciente [FIGUEREDO *et al.*, 2004].

4.11.1 Efeito do tempo de deposição para a determinação de arsênio nas amostras estudadas

Para a determinação de As total e As(III) nas amostras estudadas, parâmetros como potencial e tempo de deposição no eletrodo de ouro foram novamente estudados devido à presença de matéria orgânica nas amostras. O primeiro parâmetro estudado foi o tempo de deposição, sendo que o potencial de deposição otimizado de $-0,30 \text{ V}$ manteve-se inalterado nas amostras. Em todas as amostras

estudadas, para concentrações de arsênio [As(III) ou As total] superior a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ o tempo de deposição manteve-se o mesmo para o otimizado em água ultrapura. Já para as concentrações entre $2,5$ e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ o tempo de deposição foi novamente otimizado e, como pode ser observado na Figura 31, em tempos maiores do que 240 segundos começa a ocorrer um decréscimo do sinal de corrente das amostras de água modelo e urina devido à saturação da superfície do eletrodo.

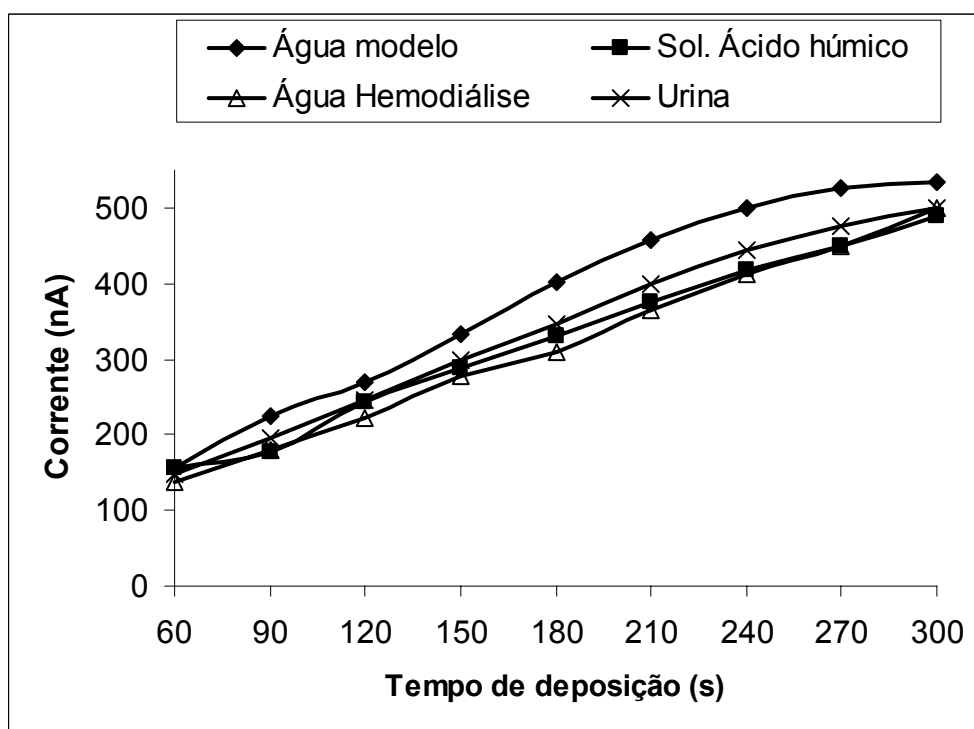


Figura 31 – Dependência do sinal voltamétrico de As(V) $5 \mu\text{g L}^{-1}$ após pré-tratamento fotoquímico em relação ao tempo de deposição nas amostras estudadas. Eletrólito: HCl 1 mol L^{-1} , Ácido Ascórbico $0,001\%$ (m/v); $E_d = -0,30 \text{ V}$.

Sendo assim, para determinações de arsênio [As(III) ou As total], nas amostras estudadas, devem ser utilizados tempos de deposição de 30s para concentrações entre 10 e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e de 180s para concentrações entre $2,5$ e $10 \mu\text{g L}^{-1}$, visto que este tempo ainda se encontra numa região linear para todas as amostras, como mostrado no gráfico da Figura 31.

4.11.2 Determinação e especiação de arsênio em amostras de águas e fluidos biológicos empregando o pré-tratamento fotoquímico.

Para os ensaios de especiação de arsênio empregando o pré-tratamento fotoquímico nas amostras, alguns parâmetros analíticos foram novamente investigados. Para as amostras de água de hemodiálise os parâmetros empregados foram os mesmos otimizados para a água ultrapura, consistindo de uma única etapa de redução fotoquímica, a qual envolve, além da redução $\text{As(V)} \rightarrow \text{As(III)}$, a decomposição da matéria orgânica presente nas amostras. Já para a solução de ácido húmico, a solução de água modelo, (EDTA, ácido pícrico e Triton-X) e para as amostras de urina essa etapa única não foi o suficiente para a decomposição da matéria orgânica, necessitando-se de uma etapa prévia de foto-oxidação. Nestes ensaios, o tempo de foto-oxidação, o tempo de redução e a concentração da glicose foram novamente estudados. Cabe salientar que não foi detectada nenhuma espécie de arsênio nas amostras estudadas em concentrações acima dos limites de quantificação (LQ) calculados para As(III) e As total.

Para as amostras de água de hemodiálise a etapa de pré-tratamento fotoquímico consistiu de uma única etapa de redução nas quais as amostras fortificadas com as espécies de arsênio na presença de glicose 60 mg L^{-1} foram irradiadas por um tempo de 90 minutos e após a determinação do arsênio total foi realizada por ASV, sendo que as recuperações ficaram em torno de 95%. A Figura 32 mostra o sinal voltamétrico de arsênio total após a etapa de redução de 10 mL de água de hemodiálise fortificada com As(III) $2,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e As(V) $2,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. A determinação direta de As(III) por ASV na amostra de água de hemodiálise foi possível sem a interferência da matriz, com recuperações em torno de 100%.

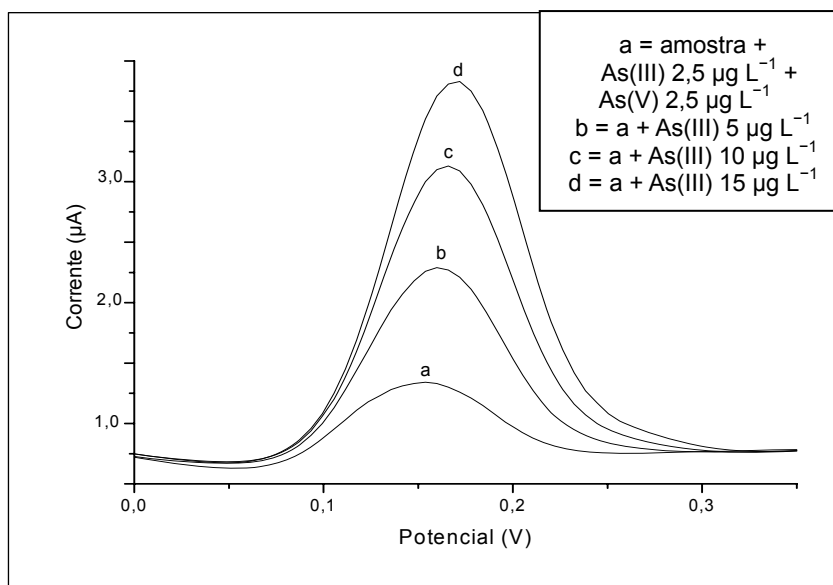


Figura 32 – Sinal voltamétrico de arsênio total por ASV após pré-tratamento fotoquímico de uma amostra de água de hemodiálise. Eletrólito: HCl 1 mol L^{-1} , Ácido Ascórbico 0,001% (m/v); $E_d = -0,30\text{V}$, $T_d = 180 \text{ s}$.

Para as amostras de água modelo, solução de ácido húmico e urina foram estudadas etapas de foto-oxidação, onde as amostras foram decompostas de 2 a 6 horas, e uma etapa de redução onde foram estudados maiores concentrações do agente redutor (glicose 60 e 100 mg L^{-1}) e um tempo de redução maior (90 e 120 minutos), devido à presença dos radicais oxidantes gerados na degradação da amostra na etapa de foto-oxidação.

A amostra de ácido húmico foi decomposta somente com ação direta da radiação UV e um tempo de irradiação de 2 horas foi suficiente para as amostras ficarem límpidas. Então, após 2 horas de foto-oxidação, foi testada a concentração ideal de glicose a ser empregada e o tempo de redução para amostras fortificadas com As(V) $50 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que para glicose na concentração de 60 mg L^{-1} nos tempos de 90 e 120 minutos a recuperação do arsênio total ficou em torno de 80% . Testou-se então a concentração de glicose 100 mg L^{-1} novamente nos tempos de 90 e 120 minutos, sendo que o tempo de 120 minutos foi escolhido por apresentar melhores recuperações (em torno de 100%) em relação ao tempo de 90 minutos (recuperações em torno de 85%). Este resultado é compatível com o comportamento previsto pelo gráfico da Figura 13 (página 70). A Figura 33 mostra o sinal voltamétrico de arsênio total após as etapas de foto-oxidação e redução de 10 mL de

uma solução de ácido húmico 10 mg L^{-1} fortificada com $\text{As(III)} 2,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $\text{As(V)} 2,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. A determinação direta de As(III) por ASV na solução de ácido húmico foi possível sem a interferência da matriz, com recuperações de 95%.

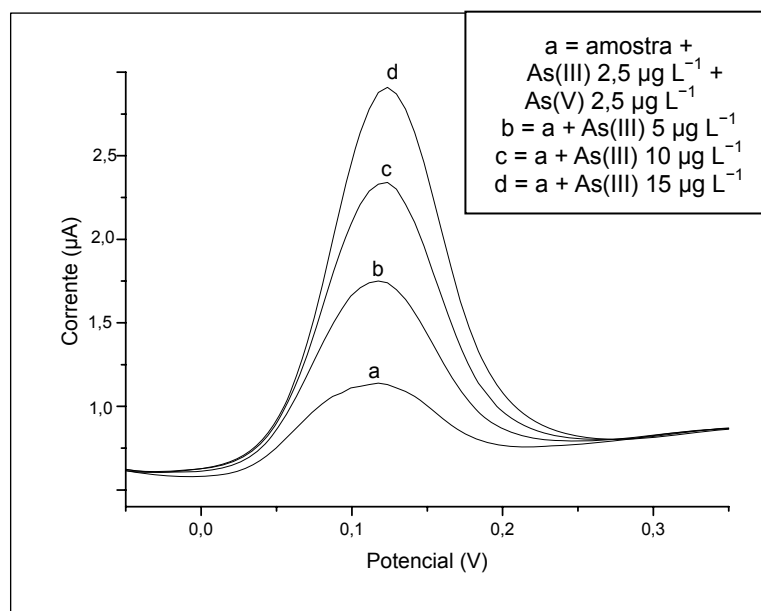


Figura 33 – Sinal voltamétrico de arsênio total por ASV após pré-tratamento fotoquímico de uma solução de ácido húmico. Eletrólito: $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, Ácido Ascórbico 0,001% (m/v); $E_d = -0,30 \text{ V}$, $T_d = 180 \text{ s}$.

A amostra de água modelo também foi decomposta somente com a ação direta da radiação UV e um tempo de 2 horas foi suficiente para as amostras, inicialmente amareladas, ficarem incolores. Após as 2 horas de foto-oxidação, foram testadas as mesmas condições de redução usadas para a amostra de ácido húmico, ou seja, glicose 100 mg L^{-1} e um tempo de redução de 120 minutos, sendo que as recuperações para arsênio total das amostras fortificadas com $\text{As(V)} 50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ficaram em torno de 100%. A Figura 34 mostra o sinal voltamétrico de arsênio total após as etapas de foto-oxidação e redução de 10 mL de uma amostra de água modelo contendo EDTA, ácido pícrico e Triton-X, fortificada com $\text{As(III)} 2,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $\text{As(V)} 2,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

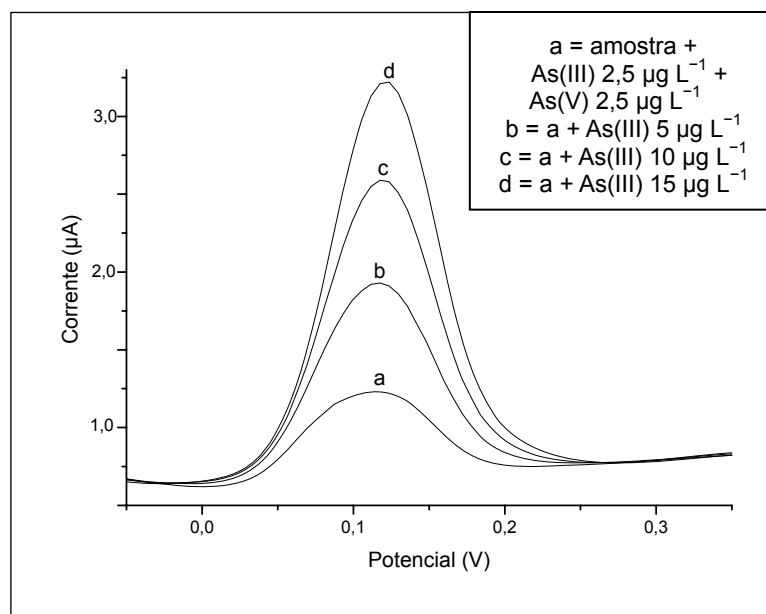


Figura 34 – Sinal voltamétrico de arsênio total por ASV após pré-tratamento fotoquímico de uma amostra de água modelo. Eletrólito: HCl 1 mol L⁻¹, Ácido Ascórbico 0,001% (m/v); E_d = -0,30 V, T_d = 180 s.

A determinação direta de As(III) na solução de água modelo, representada por EDTA, um agente complexante, por ácido pícrico, uma espécie orgânica voltametricamente ativa, e por Triton-X, um surfactante, não foi eficiente, pois se obteve recuperações entre 70 e 85% para o As(III) adicionado à amostra. Isto se deve ao fato de as espécies orgânicas presentes na amostra competirem com o As(III) pela superfície do eletrodo de ouro inviabilizando a determinação direta de As(III) e a especiação entre as espécies neste tipo de amostra.

A urina humana, por ser uma matriz biológica complexa, torna a determinação de arsênio difícil de ser realizada sem uma etapa de decomposição. Primeiramente testou-se a decomposição das amostras de urina somente com a ação direta da radiação UV por um tempo de 2, 4 e 6 horas. Pôde-se observar que mesmo após 6 horas de irradiação UV, as amostras ainda apresentaram coloração amarelada e continham um precipitado de coloração laranja, evidenciando a degradação incompleta das substâncias orgânicas na urina e a presença de subprodutos. Então, testou-se a adição de 50 µL de H₂O₂ 30% (m/v) e 10 µL de H₂SO₄ concentrado no início da etapa de foto-oxidação, sendo as amostras irradiadas novamente por períodos de 2, 4 e 6 horas. Após o tempo decorrido de 6 horas, as amostras de urina

ainda apresentaram um precipitado de cor laranja, evidenciando novamente uma mineralização incompleta. Para resolver este problema, optou-se em aumentar a concentração de radicais $\cdot\text{OH}$ no meio, efetuando adições repetidas de H_2O_2 durante o processo de irradiação (50 μL de H_2O_2 30%) a cada hora de irradiação UV. Com este processo, o tempo de irradiação de 2 horas já foi suficiente para eliminar a cor e a suspensão na amostra de urina. Para tempos de irradiação acima de 2 horas, as amostras de urina se apresentaram completamente límpidas. Após a etapa de foto-oxidação, as amostras foram retiradas do digestor, resfriadas a 25 °C e o pH da amostra foi ajustado a $6,5 \pm 0,5$ (inicialmente em pH 2), ou seja, fracamente ácido. Logo após, glicose 100 mg L^{-1} foi adicionada à solução e os tubos foram novamente colocados no digestor para a etapa de redução por um tempo de 2 horas. Este procedimento se mostrou eficiente, sendo que as recuperações para arsênio total ficaram em torno de 95%. A Figura 35 mostra o sinal voltamétrico de arsênio total após as etapas de foto-oxidação e redução de 10 mL de uma amostra de urina fortificada com As(III) 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ e As(V) 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$.

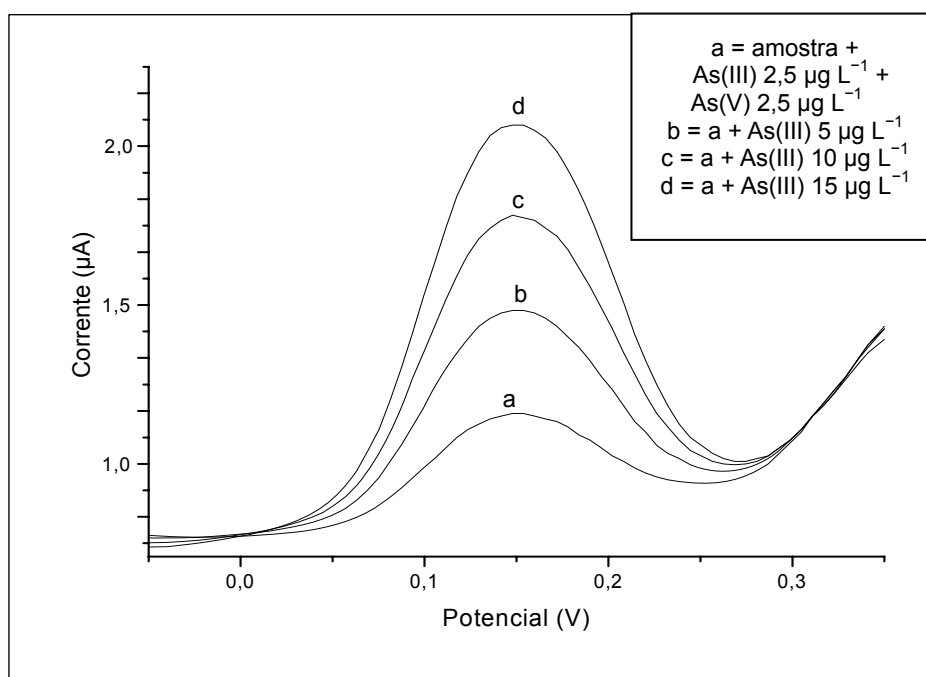


Figura 35 – Sinal voltamétrico de arsênio total por ASV após pré-tratamento fotoquímico de uma amostra de urina. Eletrólito: HCl 1 mol L^{-1} , Ácido Ascórbico 0,001% (m/v); $E_d = -0,30$ V, $T_d = 180$ s.

A determinação direta de As(III) na amostra de urina evidenciou a formação de uma grande quantidade de espuma durante o borbulhamento de N₂, indicando a presença de grandes quantidades de compostos orgânicos dissolvidos [82]. Portanto, a determinação de As(III) não foi possível sem a etapa de pré-tratamento fotoquímico, o que impede a especiação entre As(III) e As(V). Entretanto, a espécie As(III) normalmente é ausente em amostras de urina, uma vez que as formas metiladas MMA e DMA são as formas nas quais o arsênio é eliminado.

Em vista dos resultados observados pode-se chegar a um resumo das etapas de foto-oxidação (onde a amostra é decomposta) e as etapas de redução, onde o As(V) se reduz a As(III), para todas as amostras estudadas neste trabalho. A Figura 36 mostra as novas condições otimizadas para cada amostra envolvendo o pré-tratamento fotoquímico.

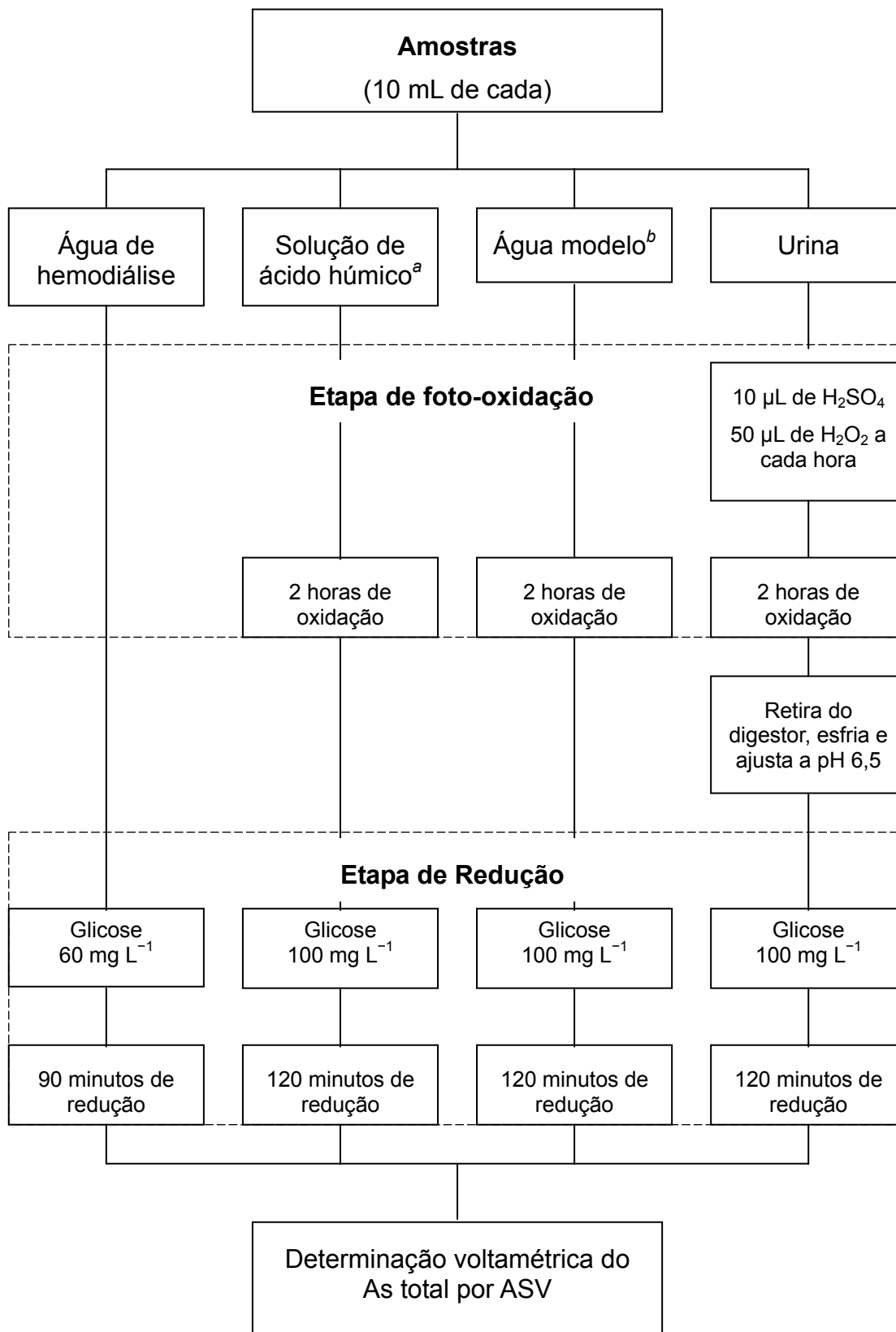


Figura 36 – Esquema representativo das condições otimizadas para o pré-tratamento fotoquímico e determinação de As total por ASV nas amostras estudadas envolvendo foto-oxidação e redução.

^a Solução de ácido húmico 10 mg L⁻¹.

^b Triton X-100, EDTA e ácido pícrico na concentração de 10 mg L⁻¹.

A Tabela 8 mostra a composição empregada para as amostras de água de hemodiálise, solução de ácido húmico e água modelo e os resultados obtidos para a especiação de arsênio sob condições otimizadas.

Tabela 8 – Determinação e especiação de As(III) e As(V) nas amostras de água utilizadas para os ensaios de especiação.

Amostras	As adicionado na amostra ($\mu\text{g L}^{-1}$)		As total determinado por ASV ^a		As(III) determinado por ASV ^a	As(V) calculado
	As(III)	As(V)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	($\mu\text{g L}^{-1}$)
Água de hemodiálise	2,5	2,5	4,82	96,4	2,44	2,38
	5	10	14,42	96,1	4,98	9,44
	10	5	14,63	97,6	9,88	4,75
	10	10	19,6	98,0	10,10	9,50
	25	25	49,44	98,9	24,9	24,54
Solução de ácido húmico 10 mg L ⁻¹	2,5	2,5	4,83	96,6	2,40	2,43
	5	10	14,77	98,5	5,02	9,75
	10	5	14,90	99,3	9,99	4,91
	10	10	19,72	98,6	9,61	10,11
	25	25	48,83	97,7	24,61	24,22
Água modelo ^b	2,5	2,5	4,94	98,8	2,07	2,87
	5	10	15,55	103,6	4,17	11,38
	10	5	14,63	97,5	7,74	6,89
	10	10	19,17	95,8	7,27	11,9
	25	25	49,44	98,9	19,69	29,75

^a RSD ($n = 3$): 2-8%

^b Triton X-100, EDTA e ácido pícrico na concentração de 10 mg L⁻¹.

Como se verifica na Tabela 8, as recuperações para arsênio total foram satisfatórias com recuperações entre 95,8% e 103,6% para todas as amostras estudadas após a etapa de pré-tratamento fotoquímico. Ainda os resultados mostram que as recuperações de As(III) e As(V) adicionados nas amostras de água de hemodiálise e na solução de ácido húmico foram satisfatórios com recuperações

entre 96 e 101% para As(III) e 95 e 101% para As(V). Para a amostra de água modelo (Triton X-100, EDTA e ácido pícrico) os resultados mostram que a eficiência de recuperação para As(III) não ultrapassou 85%. Esta recuperação mais baixa nas amostras de água modelo deve-se ao fato de os compostos orgânicos presentes na amostra competirem com o As(III) pela superfície do eletrodo de ouro.

A Tabela 9 mostra a composição empregada e os resultados obtidos para a determinação de arsênio sob condições otimizadas para a amostra de urina

Tabela 9 – Determinação de arsênio total nas amostras de urina.

Amostra	Arsênio adicionado nas amostras ($\mu\text{g L}^{-1}$)			As total determinado por ASV ^a	
	As(III)	As(V)	DMA	($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)
Urina	2,5	2,5	--	4,90	98,0
	5	10	--	14,12	94,1
	10	5	--	14,58	97,2
	10	10	--	19,82	99,1
	25	25	--	48,17	96,3
	10	10	10	24,90	83,0
	5	5	5	13,50	90,0
	--	5	5	8,73	87,3
	--	--	5	4,34	86,8

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

Como se verifica na Tabela 9, as recuperações para arsênio total na amostra de urina, após a etapa de pré-tratamento fotoquímico, são satisfatórias, com recuperações entre 94 e 99,1% quando foram adicionadas as espécies inorgânicas de arsênio. Quando é adicionada à amostra a espécie DMA, as recuperações ficam mais baixas entre 83 e 90%. Mesmo essas recuperações sendo inferiores, pode-se dizer que a redução do DMA acontece, e como o arsênio é eliminado do organismo pela urina na forma metilada, DMA, a determinação de arsênio total nesta forma é relevante. Os ensaios realizados mostram também que o arsênio total pode ser determinado na urina independentemente da sua forma (inorgânica ou orgânica), o que possibilita o emprego da metodologia para a determinação de As total em amostras de urina e o diagnóstico de exposição recente a compostos de arsênio.

5 CONCLUSÕES

1) A determinação de As(III) empregando-se a AdCSV na presença de PDC, a CSV na presença de íons Cu(II) e Se(IV) e a ASV com eletrodo de ouro é possível na faixa de concentração de 1 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III). Entretanto, a determinação de arsênio por ASV com eletrodo de ouro apresenta uma maior reprodutibilidade e sensibilidade nas medidas sem a interferência de espécies coadjuvantes presentes no eletrólito suporte.

2) A redução fotoquímica indireta de As(V) sob ação da lâmpada de Hg de alta pressão na presença de glicose 60 mg L^{-1} possibilita a determinação de arsênio total como As(III) na faixa de concentração de 1 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ utilizando-se três métodos voltamétricos independentes (AdCSV, CSV e ASV).

3) A redução fotoquímica indireta para as espécies orgânicas de arsênio foi eficiente em água ultrapura somente para a espécie DMA, com recuperações em torno de 85% com 90 minutos de irradiação na presença de glicose 60 mg L^{-1} . Entretanto, esta é a forma metilada de arsênio mais freqüentemente encontrada na urina.

4) A especiação de As(III), As(V) e DMA em água ultrapura foi satisfatória para faixas de concentração de 1 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, com praticamente 100% de recuperação para As(III), na presença de As(V) e DMA, e para arsênio total após a etapa de pré-tratamento fotoquímico.

5) A especiação de As(III) e As(V) nas amostras de água também foi satisfatória com recuperações acima de 95% para arsênio total após a etapa de pré-tratamento fotoquímico, acima de 95% para As(III) nas amostras de água de hemodiálise e solução de ácido húmico e acima de 70% para As(III) nas amostras de água modelo. A determinação de arsênio total na amostra de urina também foi satisfatória com recuperações acima de 80% após a etapa de pré-tratamento fotoquímico.

6) Para as amostras com um alto teor de matéria orgânica, ou seja, solução de ácido húmico, água modelo e urina, é preciso uma etapa prévia à etapa de redução, onde ocorre a decomposição da amostra pela foto-oxidação eliminando a

interferência matricial presente.

7) Com relação ao mecanismo proposto para a redução de As(V) pode-se concluir que os elétrons hidratados, com alto potencial de redução ($E^\circ = -3,00$ V), formados pela degradação da molécula de glicose sob ação da radiação UV, irão reagir com as espécies de As(V), reduzindo-as até As(III), espécie esta observada voltametricamente. Outra possibilidade que pode contribuir para a redução do As(V) é a formação do radical H^\bullet pela reação do elétron hidratado com a água, o qual também apresenta um alto potencial de redução ($E^\circ = -2,93$ V). Pode-se postular, ainda, que a própria glicose exerce uma ação redutora sobre as espécies As(V) em meio ácido, sendo a conversão $As(V) \rightarrow As(III)$ menos favorável do que a conversão $Se(VI) \rightarrow Se(IV)$.

8) O pré-tratamento fotoquímico proposto cumpre duas funções: a decomposição da matéria orgânica presente nas amostras e a conversão do arsênio pentavalente na presença de glicose para a forma trivalente adequada à determinação voltamétrica.

9) Dentre os métodos existentes para a determinação voltamétrica de As(III), o método desenvolvido e descrito neste trabalho é o primeiro a descrever o pré-tratamento da amostra em uma única etapa, a qual é capaz de promover a decomposição da amostra e a redução de As(V) para As(III) com a radiação UV. Neste sentido, o trabalho é vantajoso em relação aos existentes e abre uma nova possibilidade dentro do contexto da análise de especiação de compostos de arsênio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHTERBERG, E.P.; BRAUNGARDT, C.B.; SANDFORD, R.C.; WORSFOLD, P.J. UV digestion of seawater samples prior to the determination of copper using flow injection with chemiluminescence detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 440, p. 27-36, 2001.

AKTER, K.F.; OWENS, G.; DAVEY, D.E.; NAIDU, R. Arsenic Speciation and Toxicity in Biological Systems. **Reviews of Environmental Contamination & Toxicology**, v. 184, p. 97-149, 2005.

ANVISA, Resolução RDC n. 154 de 15 de junho de 2004, Brasília, 2004.

ARAÚJO, F.F.; YOKOYAMA, L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.

ATKINS, P.; de PAULA, J. **Físico – Química**, 7. ed., v. 1, Rio de Janeiro, RJ, Ed, LTC, 2003, cap. 10, p. 262-289.

BARD, A.J.; PARSONS, R.; JORDAN, J. **Standard Potentials in Aqueous Solution**, Dekker, New York, 1985, cap. 6 e 7.

BARRA, C.M.; SANTELLI, R.E.; ABRÃO, J.J.; GUARDIA, M. Especificação de arsênio – Uma revisão. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 58-70, 2000.

BARRA, C.M.; dos SANTOS, M.M.C. Speciation of Inorganic Arsenic in Natural Waters by Square-Wave Cathodic Stripping Voltammetry **Electroanalysis**, v.13, p.1098-1104, 2001.

BASU, A.; MAHATA, J.; GUPTA S.; GIRI A.K. Genetic toxicology of a paradoxical human carcinogen, arsenic: a review. **Mutation Research/Reviews in Mutation Research**, v. 488, n. 2, p. 171-194, 2001.

BAXTER, R.M.; CAREY, J.H. Evidence for photochemical generation of superoxide ion in humic waters. **Nature**, v. 306, p. 575, 1983.

BILLING, C.; GROOT, D.R.; VAN STADEN, J.F. Determination of arsenic in gold samples using matrix exchange differential pulse stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 453, p. 201-208, 2002.

BODEWIG, F.G.; VALENTA, P.; NÜRNBERG, H.W. Trace determination of As(III) and As(V) in natural waters by differential pulse anodic stripping voltammetry. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 311, p. 187, 1982.

BURGUERA, M.; BURGUERA, J.L. Flow injection–electrothermal atomic absorption spectrometry for arsenic speciation using the Fleitmann reaction. **Journal Analytical Atomic Spectrometric**, v. 8, p. 229, 1993.

BURGUERA, M.; BURGUERA, J.L. Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples. **Talanta**, v. 44, p. 1581-1604, 1997.

BUTLER, J.; LAND, E.J.; SWALLOW, A.J. Chemical mechanisms of the effects of high energy radiation on biological systems. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 24, p. 273-282, 1984.

CALVOSA, L.; MONTEVERDI, A.; RINDOME, B.; RIVA, G. Ozone oxidation of compounds resistant to biological degradation. **Water Research**, v. 25, n. 8, p. 985-993, 1991.

CAMPOS, M.; MELLO, L.C.; ZANETTE, D.R.; SIERRA, M.S.; BENDO, A. Construção e otimização de um reator de baixo custo para a fotodegradação da matéria orgânica em águas naturais e sua aplicação no estudo da especiação do cobre por voltametria. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 257-261, 2001.

CARVALHO, L.M.; SCHWEDT, G.; HENZE, SANDER, S. Redoxspeciation of selenium in water samples by cathodic stripping voltammetry using an automated flow system. **Analyst**, v.124, p. 1803-1809, 1999.

CARVALHO, L.M.; NASCIMENTO, P.C.; BOHRER, D.; SCHARF, M.; SILVA, M.R. Especiação analítica de compostos de arsênio empregando métodos voltamétricos e polarográficos. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 261-269, 2004.

CARVALHO, L.M.; NASCIMENTO, P.C.; BOHRER, D.; PILAU, E.; STEFANELLO, R.; LAUER, M. Voltammetric behavior of Arsenic(III) in the presence of sodium diethyl dithiocarbamate and its determination in water and highly saline samples by adsorptive stripping voltammetry. **Electroanalysis**, v. 18, n. 11, p. 1081-1089, 2006.

CARVALHO, L.M.; NASCIMENTO, P.C.; BOHRER, D.; PILAU, E.; STEFANELLO, R. Redoxspeciation of inorganic arsenic in water and saline samples by adsorptive cathodic stripping voltammetry in the presence of sodium diethyl dithiocarbamate. **Electroanalysis**, *in press*.

CARVALHO, L.M.; SPENGLER, C.; GARMATZ, J.C.; NASCIMENTO, P.C.; BOHRER, D.; DEL-FABRO, L.; RADIS, G.; BOLLI, A.A. Determinação voltamétrica de metais em águas e fluidos biológicos empregando mineralização de amostras com radiação ultravioleta. **Química Nova**, *In press*.

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I.R. In-line TiO₂-assisted photodigestion of organic matter in aqueous solution for voltammetric flow analysis of heavy metals in water samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 445, p. 127, 2001.

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ I.R. O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 913-921, 2003.

CHADIN, P.; SVANCARA, I.; PIHLAR, B.; VYTRAS, K. Gold-plated carbon paste electrodes for anodic stripping determination of arsenic. **Collection of Czechoslovak Chemical Communication**, v. 65, p. 1035, 2000.

CHAKRABORTI, D.; NICHOLS, R.L.; IRGOLIC, K.L. Determination of arsenite and arsenate by differential pulse polarography. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 319, p. 248-251, 1984.

CHIANG, J.; JAMES, B.D.; MAGEE, R.J. Adsorptive stripping voltammetry of some trace elements in biological samples, II: Nickel, arsenic, aluminium and selenium. **Mikrochimica Acta**, v. 98, p. 149, 1989.

CIA, Comitê Internacional da Iluminação, Áustria, Disponível em: <<http://www.cie.co.at/>>. Acesso em: 10 nov. 2007.

CULLEN, W.R.; REIMER, K.J. Arsenic Speciation in the Environment. **Chemical Reviews**, v. 89, n. 4, p. 713-764, 1989.

DUNEMANN, L.; MEINERLING, M. Comparison of different microwave-based digestion techniques in view of their application to fat-rich foods. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 342, p. 714, 1992.

EGUIARTE, I.; ALONSO, R.M.; JIMENEZ, R.M. Determination of total arsenic in soils

by differential-pulse cathodic stripping voltammetry. **Analyst**, v. 121, p. 1835, 1996.

FEENEY, R.; KOUNAVES, S.P. On-site analysis of arsenic in groundwater using a microfabricated gold ultramicroelectrode array. **Analytical Chemistry**, v. 72, p. 2222-2228, 2000.

FEENEY, R.; KOUNAVES, S.P. Voltammetric measurement of arsenic in natural waters. **Talanta**, v. 58, p. 23-31, 2002.

FERREIRA, M.A.; BARROS, A.A. Determination of As(III) and arsenic(V) in natural waters by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 459, p. 151-159, 2002.

FERRI, T.; MORABITO, R.; PETRONIO, B.M.; PITTI, E. Differential pulse polarographic determination of arsenic, selenium and tellurium at μg levels. **Talanta**, v. 36, p. 1259-1263, 1989.

FIGUEREDO, B.; CAPITANI, E.M. de; GITAHY, L.C. Exposição humana à contaminação por chumbo e arsênio - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004, Disponível em: <http://www.anppas.org.br/encontro_anual/encontro2>. Acesso em: 11 out. 2007.

FORSBERG, G.; O'LAUGHLIN, J.W.; MEGARGLE, R.G.; KOIRTYOHANN, S.R. Determination of arsenic by anodic stripping voltammetry and differential pulse anodic stripping voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 47, p. 1586, 1975.

GOLIMOWSKI, J.; GOLIMOWSKA, K. UV-photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 325, p. 111-133, 1996.

GONTIJO, B.; BITTENCOURT, F. Arsênio – Uma revisão histórica. **Anais Brasileiro de Dermatologia**, v. 80, n. 1 p. 81-85, 2005.

GOTTWALD, W.; HEINRICH, K.H. **UV/VIS-Spektroskopie für Anwender**, Frankfurt, Alemanha, 1998, cap. 3, p. 45.

GREULACH, U.; HENZE, G. Analysis of arsenic(V) by cathodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 306, p. 217-223, 1995.

GRÜNDLER, P.; FLECHSIG, G.-U. Deposition and stripping at heated microelectrodes. Arsenic(V) at a gold electrode. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 23, p. 3451-3458, 1998.

HARRIS, D.C. **Química Analítica Quantitativa**, 5. ed., Rio de Janeiro, RJ, Ed. LTC, 2001.

HE, Y.; ZHENG, Y.; RAMNARAIN, M.; LOCKE, D.C. Differential pulse cathodic stripping voltammetric speciation of trace level inorganic arsenic compounds in natural water samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 511, p. 55-61, 2004.

HE, Y.; ZHENG, Y.; LOCKE, D.C. Cathodic stripping voltammetric analysis of arsenic species in environmental water samples. **Microchemical Journal**, v. 85, p. 265-269, 2007.

HENRY, F.T.; THORPE, T.M. Determination of Arsenic(III), Arsenic(V), Monomethylarsonate and Dimethylarsinate by differential pulse polarography after separation by ion exchange Chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 52, p. 80, 1980.

HENZE, G.; JOSHI, A.P. NEEB, R. Bestimmung von Arsen im sub-ppb-Bereich durch Differential-Pulse-Cathodic-Stripping-Voltammetrie. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 300, p. 267, 1980.

HENZE, G. Determination of toxic elements by cathodic-stripping-voltammetry. **Mikrochimica Acta**, v. 76, p. 343, 1981.

HENZE, G.; WAGNER, W.; SANDER, S. Speciation of arsenic(V) and arsenic(III) by cathodic stripping voltammetry in fresh water samples. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 358, p. 741, 1997.

HENZE, G. **Polarographie und voltammetrie: grundlagen und analytische Praxis**, Ed. Springer, Berlin, 2001.

HISLOP K.A.; BOLTON, J.R. The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-vis/Ferrioxalate/H₂O₂ system. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 18, p. 3119-3126, 1999.

HOLAK, W. Determination of arsenic by cathodic stripping voltammetry with a hanging mercury drop electrode. **Analytical Chemistry**, v. 52, p. 2189, 1980.

HOWARD, A.G.; SALON, C. Cysteine enhancement of the cryogenic trap hydride AAS determination of dissolved arsenic species. **Analytica Chimica Acta**, v. 333, p. 89-96, 1996.

HUANG, H.; DASGUPTA, P.K. A field-deployable instrument for the measurement and speciation of arsenic in potable water. **Analytica Chimica Acta**, v. 380, p. 27-37, 1999.

HUILIANG, H.; JAGNER, D.; RENMAN, L. Flow potentiometric and constant-current stripping analysis for arsenic(V) without prior chemical reduction to arsenic(III). **Analytica Chimica Acta**, v. 207, p. 37-46, 1988.

IUPAC, International Union Of Pure And Applied Chemistry. Disponível em: <<http://www.iupac.org>>. Acesso em: 10 nov. 2007.

JAIN, C.K.; ALI, I. Arsenic: Occurrence, Toxicity and Speciation techniques. **Water Research**, v. 34, p. 4304-4312, 2000.

JITMANEE, K.; OSHIMA, M.; MOTOMIZU, S. Speciation of arsenic(III) and arsenic(V) by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry coupled with preconcentration system. **Talanta**, v. 66, p. 529-533, 2005.

KARTHIKEYAN, S.; RAO, T.P.; IYER, C.S.P. Determination of arsenic in sea water by sorbent extraction with hydride generation atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 49, n. 3, p. 523-530, 1999.

KAUTSKY, H. Quenching of luminescence by oxygen. **Transactions of the Faraday Society**, v. 35, p. 216, 1939.

KLAASSEN, C.; CASARETT; DOULL'S, **Toxicology – The Basic Science of Poison**, 5. ed. USA, 1996.

KLÖPFER, W.; KOHL, E.G. Bimolecular $\cdot\text{OH}$ rate constants of organic compounds in solution. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 22, p. 67-78, 1991.

KOLB, M.; RACH, P.; SCHÄFER, J.; WILD, A. Investigations of oxidative UV photolysis. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 342, p. 341, 1992.

KOPANICA, M.; NOVOTNY, L. Determination of traces of arsenic(III) by anodic

stripping voltammetry in solutions, natural waters and biological material. **Analytica Chimica Acta**, v. 368, p. 211-218, 1998.

KOWALSKA, J.; GOLIMOWSKI, J. Voltammetric determination of arsenic in zinc oxide used as a feed additive. **Electroanalysis**, v. 10, p. 857, 1998.

KOWALSKA, J.; GOLIMOWSKI, J.; KAZIMIERSKA, E. Determination of total and mobile arsenic content in soils. **Electroanalysis**, v. 13, p. 872, 2001.

KUCHARSKI, J.V.L. **A Toxicidade do Arsênio em espécies aquáticas**, Dissertação (Mestrado em Fisiologia Animal Comparada) – Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2006.

LAKHNO, V.D. Dynamical polaron theory of the hydrated electron. **Chemical Physics Letters**, v. 437, p. 198-202, 2007.

LEERMAKERS, M.; BAEYENS, M. de G.; SMEDTS, B.; MEERT, C.; BISSCHOP, H.C. de; MORABITO, R.; QUEVAUVILLER, P. Toxic arsenic compounds in environmental samples. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 1-10, 2006.

LI, H.; SMART, R.B. Determination of sub-nanomolar concentration of arsenic(III) in natural waters by square wave cathodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 325, p. 25-32, 1996.

MANDAL, B.K.; SUZUKI, K.T. Arsenic around the world: a review. **Talanta**, v. 58, n. 1, p. 201-235, 2002.

MANDAL, B.K.; OGRA, Y.; ANZAI, K.; SUZUKI, K.T. Speciation of arsenic in biological samples. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 198, p. 307-318, 2004.

MANNING, B.A.; MARTENS, D.A. Speciation of Arsenic(III) and Arsenic(V) in Sediment Extracts by High-Performance Liquid Chromatography-Hydride Generation Atomic Absorption Spectrophotometry. **Environmental Science & Technology**, v. 31, p. 171-177, 1997.

MARZZOCO, A.; TORRES, B.B. **Bioquímica Básica**, 2. ed., Rio de Janeiro, RJ, Ed. Guanabara Koogan S.A., 1999, cap. 6, p. 91-94.

MATSCHULLAT, J.; BORBA, R.P.; DESCHAMPS, E.; FIGUEIREDO, R.; GABRIO, T.; SCHENK, M. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. **Applied Geochemistry**, v.15, p.181, 2000.

MATTSSON, G.; NYHOLM, L.; OLIN, A.; ORNEMARK, U. Determination of selenium in freshwaters by cathodic stripping voltammetry after UV irradiation. **Talanta**, v. 42, n. 6, p. 817-825, 1995.

MERIAN E. **Metals and their compounds in the environment occurrence, analysis and biological relevance**, v. 3, Germany, 1991, cap. II.3.

MERKEL, P.B.; KEARNS, D.R. Radiationless decay of singlet molecular oxygen in solution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 94, n. 21, p. 7244-7253, 1972.

MILL, T.; HENDRY, D.G.; RICHARDSON, H. Free-radical oxidants in natural waters. **Science**, v. 207, p. 886-887, 1980.

MOREDA-PIÑEIRO, J.; CERVERA, M.L.; de la GUARDIA, M. Direct determination of Arsenic in sea-water by continuous-flow Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry. **Journal Analytical Atomic Spectrometric**, v. 12, p. 1377-1380, 1997.

NELSON, D.L.; COX, M.M. **Lehninger Princípios de Bioquímica**, 3. ed., São Paulo, SP, 2002, cap. 9, p. 225-249.

OCHSENKÜHN-PETROPOULOU, M.; TSOPELAS, F. Speciation analysis of selenium using voltammetric techniques. **Analytica Chimica Acta**, v. 467, p. 167-178, 2002.

OLIVEIRA, M.C.B.M. **Propriedades de equilíbrio de sistemas aquosos com ácidos policarboxílicos, açúcares e sucos de frutas**, Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

PAPOFF, P.; BOCCI, F.; LANZA, F. Speciation of selenium in natural waters and snow by DPCSV at the hanging mercury drop electrode. **Microchemical Journal**, v. 59, p. 50-76, 1998.

PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO. Disponível em: <<http://www.h2o2.com>>. Acesso em: 10 nov. 2007.

PETERS, S.C.; BLUM, J.D.; KLAUE, B.; KARAGAS, M.R. Arsenic Occurrence in New Hampshire Drinking Water. **Environmental Science & Technology**, v. 33, p. 1328-1333, 1999.

PHILLIPS, R. **Sources and Applications of Ultraviolet Radiation Academic Press**, London, p. 179-196, 1983.

PILAU, E.J. **Desenvolvimento de novas metodologias para a Especificação de Arsênio em águas e matrizes salinas empregando Voltametria Adsorbtiva de Redissolução Catódica**, Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

PROFUMO, A.; MERLI, D.; PESAVENTO, M. Voltammetric determination of As(III) and total inorganic As in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 539, p. 245-250, 2005.

RIEGEL, R.E. **Bioquímica**, 3. ed., São Leopoldo, RS, Ed. Unisinos, 2002, cap. 5, p. 93-101.

SADANA, R.S. Determination of arsenic in the presence of copper by differential pulse cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. **Analytical Chemistry**, v. 55, p. 304, 1983.

SAKURAI T.; OCHIAI M.; KOJIMA C.; OHTA T.; SAKURAI M.H.; TAKADA N.O.; QU W.; WAALKES M.P.; HIMENO S.; FUJIWARA K. Preventive mechanism of cellular glutathione in monomethylarsonic acid-induced cytolethality. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 206, p. 54-65, 2005.

SAWYER, D.T.; SOBKOWIAK, A.; ROBERTS JR, J.L. **Electrochemistry for Chemists**, 2. ed., New York, 1995, cap. 1, p. 1-23.

SCHOLZ, F. **Electroanalytical Methods: Guide to Experimental and Applications**, 1. ed., Germany, Ed. Springer, 2002.

SCULLY, N.M.; MCQUEEN, D.J.; LEAN, D.S.; COOPER, W.J. Hydrogen peroxide formation. **Limnology and Oceanography**, v. 41, n. 3, p. 540-548, 1996.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 5. ed., Rio de Janeiro, RJ, Ed. LTC, 1994, cap. 7, p. 263-270.

SODRÉ, F.F.; PERALTA-ZAMORA, P.G.; GRASSI, M.T. Digestão fotoquímica, assistida por microondas, de águas naturais: aplicação em estudos de partição e especiação do cobre. **Química Nova**, v. 27, p. 695, 2004.

SONA, M.; BAUS, C.; BRAUCH, H.J. UV irradiation versus combined UV/hydrogen peroxide and UV/ozone treatment for the removal of persistent organic pollutants from water. **Internacional Conference Ozone and UV**, p. 69-76, 2006.

SONG, Y.; SWAIN, G.M. Development of a method for total inorganic arsenic analysis using anodic stripping voltammetry and a Au-coated, Diamond thin-film electrode. **Analytical Chemistry**, v. 79, p. 2412-2420, 2007.

SOUNDERAJAN, S.; UDAS, A.C.; VENKATARAMANI, B. Characterization of arsenic (V) and arsenic (III) in water samples using ammonium molybdate and estimation by graphite furnace atomic absorption spectroscopy. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 1, p. 238-242, 2007.

SUN, Y.-C.; MIERZWA, J.; YANG, M.-H. New method of gold-film electrode preparation for anodic stripping voltammetric determination of arsenic (III and V) in seawater. **Talanta**, v. 44, p. 1379-1387, 1997.

SUTTON, K.; SUTTON, R.M.; CARUSO, J.A. Inductively coupled plasma mass spectrometric detection for chromatography and capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 789, p. 85, 1997.

TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS. Disponível em: <<http://feirade ciencias.com>>. Acesso em: 24 out. 2007.

THOMAS, D.J.; STYBLO, M.; LIN, S. The Cellular Metabolism and Systemic Toxicity of Arsenic. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 176, p. 127-144, 2001.

VAN DEN BERG, C.M.G.; **In Chemical Oceanography**; J.P. Riley Ed., Academic Press, London, p. 198, 1988.

VAN DEN BERG, C.M.G. Potentials and potentialities of cathodic stripping voltammetry of trace elements in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 250, p. 265-276, 1991.

VAN LOON, J.C.; BAREFOOT, R.R. Overview of analytical methods for elemental speciation. **Analyst**, v. 117, p. 563, 1992.

VEGA, L.; STYBLO, M.; PATTERSON, R.; CULLEN, W.; WANG, C.; GERMOLEC, D. Differential Effects of Trivalent and Pentavalent Arsenicals on Cell Proliferation and Cytokine Secretion in Normal Human Epidermal Keratinocytes. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 172, n. 3, p. 225-232, 2001.

VOGEL, A. **Análise Química Quantitativa**, 5. ed., Rio de Janeiro, RJ, Ed. LTC, 1992.

WANG, J. **Stripping analysis – principles, instrumentation and applications**, Florida, VCH Publishers, 1985.

WHITEHEAD, R.F.; MORA, S. Marine photochemistry and UV radiation. **Environmental Science and Technology**, n. 14, p. 37-60, 2000.

WHO, World Health Organization, Disponível em: <<http://www.who.int>>. Acesso em: 05 out. 2007.

WOLTERS, M.; CHARLET, L.; VAN DER WEIJDEN, C.H.; VAN DER LINDE, P.R.; RICKARD, D. Arsenic mobility in the ambient sulfidic environment: Sorption of arsenic(V) and arsenic(III) onto disordered mackinawite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, n. 14, p. 3483-3492, 2005.

WROBEL, K.; PARKER, B.; KANNAMKUMARATH, S.S; CARUSO, J.A. Determination of As(III), As(V), monomethylarsonic acid, dimethylarsinic acid and arsenobetaine by HPLC–ICP–MS. **Talanta**, v. 58, n. 5, p. 899-907, 2002.

YAN, X. P.; KERRICH, R.; HENDRY, M. J. Determination of (Ultra)trace Amounts of Arsenic(III) and Arsenic(V) in Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 70, p. 4736-4742, 1998.

ZIMA, J.; VAN DEN BERG, C.M.G. Determination of arsenic in sea water by cathodic stripping voltammetry in the presence of pyrrolidine dithiocarbamate. **Analytica Chimica Acta**, v. 289, p. 291-298, 1994.

Anexos

ANEXO A – Tabela de Potenciais Padrão de Redução para As, Se, e^-_{aq} e glicose.

Meio	Espécie/reações	E^0 (V) x NHE
Arsênio		
Ácido	$H_3AsO_4 + 2 H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	+ 0,56
	$H_3AsO_3 + 3 H^+ + 3e^- \rightleftharpoons As^0 + 3H_2O$	+0,24
	$As^0 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons AsH_3$	-0,22
Básico	$(AsO_4)^{3-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons (AsO_2)^- + 4OH^-$	-0,67
	$(AsO_2)^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons As^0 + 4OH^-$	-0,68
	$As^0 + 3H_2O + 3e^- \rightleftharpoons AsH_3$	-1,37
Selênio		
Ácido	$(SeO_4)^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	+1,15
	$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Se^0 + 3H_2O$	+0,74
	$Se^0 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Se_{(g)}$	0,11
Básico	$(SeO_4)^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons (SeO_3)^{2-} + 2OH^-$	0,05
	$(SeO_3)^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Se^0 + 6OH^-$	-0,36
	$Se^0 + 2e^- \rightleftharpoons Se^{2-}$	-0,67
Elétron		
Ácido	$e^-_{aq} + H_3O^+ \rightleftharpoons H^+ + H_2O$	- 2,10
	$e^-_{aq} + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HO^-$	- 2,93
Neutro	$e^-_{aq} + H_3O^+ \rightleftharpoons H^+ + H_2O$	- 2,51
	$e^- + n H_2O \rightleftharpoons e^-_{aq}$	-3,00
Glicose		
Neutro	$Gliconato + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Glicose + H_2O$	-0,44*

* E^0 = Potencial formal (V)Fonte: [BARD *et al.*, 1985; HARRIS, 2001; TABELA PERIÓDICA]

ANEXO B – Programa do método para a determinação de As(III) por AdCSV.

Meth.spec

===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.C101)

=====

Method: As-PDC .mth OPERATION SEQUENCE

Title : Determinação de As c/ PDC

	Instructions	t/s	Main parameters	Auxiliary parameters
1	SMPL/M		V.fraction 10.000 mL	V.total 10.1 mL
2	DOS/M		V.added 0.100 mL	
3	PURGE			
4	STIR	300.0	Rot.speed 2000 /min	
5	(ADD			
6	PURGE			
7	STIR	10.0	Rot.speed 2000 /min	
8	OPURGE			
9	(REP			
10	SEGMENT		Segm.name As_ASV	
11	REP)0			
12	ADD>M		Soln.name As_Std	V.add 0.050 mL
13	ADD)3			
14	END			

Method: As-PDC SEGMENT
As_ASV

	Instructions	t/s	Main parameters	Auxiliary parameters
1	STIR	5.0	Rot.speed 2000 /min	
2	HMDE		Drop size 9	Meas.cell normal
3	DPMODE		U.ampl 50 mV	t.meas 20.0 ms
			t.step 0.30 s	t.pulse 40.0 ms
4	MEAS	60.0	U.meas -450 mV	
5	OSTIR	5.0		
6	MEAS	5.0	U.meas 0 mV	
7	SWEEP	21.0	U.start -400 mV	U.step 6 mV
			U.end -1000 mV	Sweep rate 20 mV/s
8	OMEAS		U.standby mV	
9	END			

ANEXO C – Programa do método para a determinação de As(III) por CSV.

Meth.spec

===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.C101)

=====

Method: As-Se-Cu.mth OPERATION SEQUENCE

Title : Determinação de As c/ Cu+Se

	Instructions	t/s	Main parameters	Auxiliary parameters
1	SMPL/M		V.fraction 10.000 mL	V.total 11.0 mL
2	DOS/M		V.added 1.000 mL	
3	PURGE			
4	STIR	300.0	Rot.speed 2000 /min	
5	(ADD			
6	PURGE			
7	STIR	10.0	Rot.speed 2000 /min	
8	OPURGE			
9	(REP			
10	SEGMENT		Segm.name As_ASV	
11	REP)0			
12	ADD>M		Soln.name As_Std	V.add 0.030 mL
13	ADD)3			
14	END			

Method: As-Se-Cu SEGMENT

As_ASV

	Instructions	t/s	Main parameters	Auxiliary parameters
1	STIR	5.0	Rot.speed 2000 /min	
2	HMDE		Drop size 9	Meas.cell normal
3	DPMODE		U.ampl -50 mV	t.meas 16.7 ms
			t.step 0.40 s	t.pulse 33.3 ms
4	MEAS	60.0	U.meas -440 mV	
5	OSTIR	15.0		
6	SWEEP	21.6	U.start -400 mV	U.step 10 mV
			U.end -900 mV	Sweep rate 25 mV/s
7	OMEAS		U.standby mV	
8	END			

ANEXO D – Programa do método para a determinação de As(III) por ASV.

Meth.spec

===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.C101)

=====

Method: As-AuRDE.mth OPERATION SEQUENCE

Title : Determinação de As c/ Au-RDE

	Instructions	t/s	Main parameters	Auxiliary parameters	
1	SMPL/M		V.fraction 10.000 mL	V.total	11.0 mL
2	DOS/M		V.added 1.00 mL		
3	PURGE				
4	STIR	300.0	Rot.speed 2000 /min		
5	(ADD				
6	PURGE				
7	STIR	10.0	Rot.speed 2000 /min		
8	OPURGE				
9	(REP				
10	SEGMENT		Segm.name As_ASV		
11	REP)0				
12	ADD>M		Soln.name As_Std	V.add	0.025 mL
13	ADD)3				
14	END				

Method: As-AuRDE SEGMENT

As_ASV

	Instructions	t/s	Main parameters	Auxiliary parameters	
1	STIR	5.0	Rot.speed 2000 /min		
2	RDE		Rot.speed 2000 /min		
3	DPMODE		U.ampl 50 mV	t.meas 20.0 ms	
			t.step 0.30 s	t.pulse 40.0 ms	
4	MEAS	30.0	U.meas 700 mV		
5	MEAS	30.0	U.meas -300 mV		
6	OSTIR	20.0			
7	SWEEP	23.4	U.start -300 mV	U.step 6 mV	
			U.end 350 mV	Sweep rate 20 mV/s	
8	OMEAS		U.standby mV		
9	END				

