

## ESPECIAÇÃO ANALÍTICA DE COMPOSTOS DE ARSÊNIO EMPREGANDO MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS E POLAROGRÁFICOS: UMA REVISÃO COMPARATIVA DE SUAS PRINCIPAIS VANTAGENS E APLICAÇÕES

Leandro Machado de Carvalho\*, Paulo Cícero do Nascimento e Denise Bohrer

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, CP 5051, 97110-970 Santa Maria - RS

Mauro Scharf e Marcos Rivail da Silva

Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau, CP 1507, 89010-971 Blumenau - SC

Recebido em 6/1/03; aceito em 5/8/03

SPECIATION ANALYSIS OF ARSENIC COMPOUNDS BY VOLTAMMETRIC AND POLAROGRAPHIC METHODS: A COMPARATIVE REVIEW OF THEIR MAIN ADVANTAGES AND APPLICATIONS. This paper provides a review on voltammetric and polarographic methods for the speciation analysis of inorganic and organic arsenic compounds in different matrices. A discussion on the main advantages of electroanalytical methods in comparison with other analytical methods employed for arsenic speciation is presented. The mechanistic aspects of the most relevant techniques employing cathodic and anodic stripping voltammetry as well as polarographic methods published in the last twenty five years are summarized and discussed. The bibliographic references cited in this work were selected from the Web of Science (published by the ISI) and the main journals of analytical chemistry.

Keywords: arsenic speciation; voltammetry; polarography.

### INTRODUÇÃO

A especiação analítica consiste na identificação e quantificação de diferentes espécies que, juntas, correspondem à concentração total de um determinado elemento. Devido ao fato de a toxicidade de um elemento depender, dentre outras coisas, do seu estado de oxidação e da forma como está ligado, a especiação proporciona uma maior e mais ampla obtenção de informações quando comparada à sua simples análise como um todo.

A especiação de compostos de arsênio tem se tornado objeto de estudo de vários pesquisadores nos últimos anos, com uma atenção cada vez maior sendo dada aos riscos apresentados pela contaminação de arsênio em ambientes aquáticos naturais<sup>1-5</sup>. Nestes ambientes, os compostos de arsênio podem ser encontrados freqüentemente nos estados de oxidação +3 e +5, formando as espécies inorgânicas arsenato [AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>] e arsenito [AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>] e orgânicas ácido dimetilarsínico - DMA [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsO(OH)] e ácido monometilarsínico - MMA [CH<sub>3</sub>AsO(OH)<sub>2</sub>]<sup>6-8</sup>. Águas subterrâneas contêm arsênio nas formas arsenito e arsenato, ao passo que em águas marinhas, lagoas e lagos, as espécies arsenito e arsenato ocorrem conjuntamente com as espécies orgânicas MMA e DMA<sup>9</sup>. Com relação à toxicidade das espécies de arsênio, sabe-se que os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos do que as formas metiladas MMA e DMA. O arsênio trivalente (arsenito) é 60 vezes mais tóxico do que a forma oxidada pentavalente (arsenato), sendo que ambas as formas têm comprovadamente efeitos carcinogênicos<sup>10,11</sup>.

A liberação de compostos de arsênio no meio ambiente está associada com uma variedade de processos industriais ligados, por exemplo, à produção de vidros, plásticos, produtos químicos e farmacêuticos, materiais semicondutores e eletrônicos, mineração e, também, com o uso de pesticidas e herbicidas à base de arsênio<sup>11,12</sup>. Uma vez liberados no meio ambiente, compostos de arsênio atingem fontes de água potável como mananciais, rios e lençóis freáticos, podendo chegar também aos sistemas municipais de tratamento de água.

Em águas naturais, os compostos de arsênio apresentam-se em concentrações que normalmente variam de 0,1 a 2 µg L<sup>-1</sup>, podendo atingir valores de até 150 µg L<sup>-1</sup>, dependendo da composição geoquímica e da atividade antropogênica associada a determinada região<sup>13,14</sup>.

Devido ao fato de a biodisponibilidade e os efeitos toxicológicos do arsênio dependerem significativamente de sua forma química, o conhecimento da sua especiação torna-se muito importante em diversas áreas. Entretanto, métodos analíticos adequados que possibilitem a determinação seletiva das suas espécies devem ser empregados para este fim. Dentre os métodos de análise mais empregados nos últimos anos para a determinação de compostos de arsênio estão a espectrometria de absorção e emissão atômicas e a espectrometria de massa. A análise por ativação neutrônica (NAA)<sup>15,16</sup>, a cromatografia iônica (IC)<sup>17,18</sup> e a espectroscopia de fluorescência atômica (AFS)<sup>19,20</sup> têm sido, também, freqüentemente empregadas na determinação de espécies de arsênio em diferentes matrizes.

A técnica analítica mais difundida na determinação de espécies de arsênio baseia-se na geração de hidretos, combinada com a espectrometria de absorção atômica (AAS) como sistema de detecção. A geração de hidretos combinada com AAS está particularmente bem estabelecida na literatura, sendo mais adequada para a espectrometria de emissão atômica (AES), pois esta elimina as interferências na fase gasosa encontradas na espectrometria de absorção atômica<sup>10</sup>. A técnica de atomização eletrotérmica em forno de grafite (ET-AAS) tem sido muito empregada na determinação de arsênio total, com grande sensibilidade e precisão na medida<sup>21,22</sup>. Entretanto, em matrizes complexas onde a concentração de arsênio está abaixo do limite de detecção desta técnica (em torno de 1 a 2 µg L<sup>-1</sup>), uma etapa de pré-concentração do arsênio se faz necessária, dificultando sua utilização em análises de rotina<sup>10</sup>.

Em estudos envolvendo especiação, 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<sup>1,23-30</sup>. A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) tem sido também empregada na determinação de arsênio total numa grande variedade de ma-

\*e-mail: leandrocarvalho@smail.ufsm.br

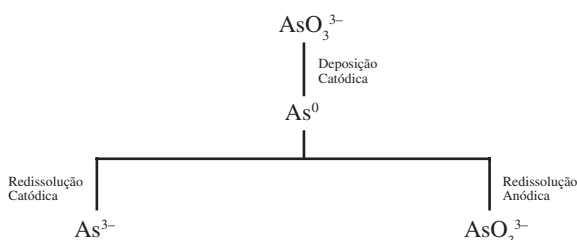
trizes aquosas<sup>1,28-30</sup>. Os baixos limites de detecção da técnica, associados à seletividade da medida têm expandido a sua aplicação. Entretanto, a determinação direta de traços de arsênio em matrizes contendo altas concentrações de íon cloreto é dificultada pela interferência isobárica de <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl na detecção de <sup>75</sup>As. Assim, etapas de separação envolvendo, por exemplo, processos de troca iônica, extração com solventes orgânicos e geração de hidretos antes da detecção são necessárias para a determinação de arsênio total em matrizes complexas<sup>30</sup>.

Comparativamente aos métodos analíticos descritos, a voltametria e a polarografia apresentam algumas vantagens, principalmente com relação à possibilidade de realizar determinações analíticas em matrizes com alta concentração salina (como águas marinhas e soluções salinas para hemodiálise) e aos baixos limites de detecção alcançados. Além disso, os métodos voltamétricos são vantajosos com relação ao custo da análise, principalmente no que se refere à aquisição e manutenção do equipamento, além do tempo necessário para a análise ser significativamente menor. Com relação aos métodos espectroscópicos de análise mais empregados para a determinação de arsênio (AAS e ICP-MS), a voltametria e a polarografia apresentam uma vantagem adicional com relação à detecção seletiva de As(III) e As(V), baseada no comportamento eletroquímico diferenciado destas espécies. Devido ao fato de a espécie As(V) ser eletroquimicamente inativa e As(III) ser reduzido para As<sup>0</sup> no eletrodo de trabalho, a espécie As(III) pode ser determinada seletivamente na presença de As(V). Em uma etapa subsequente, a concentração de arsênio total [As(III) + As(V)] pode ser determinada após uma etapa de redução onde todo o As(V) é convertido a As(III), o que possibilita a determinação das espécies As(III) e As(V) pela diferença As<sub>total</sub> - As(III). Em alguns casos, a espécie As(V) pode ser determinada diretamente no eletrodo de trabalho sem a etapa prévia de redução, dependendo da composição do eletrólito suporte empregado na medida. Além da especiação de arsênio inorgânico, os métodos polarográficos possibilitam ainda a determinação seletiva de vários compostos orgânicos de arsênio de relevância clínica e ambiental.

## MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS E A ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO INORGÂNICO

Os métodos polarográficos de análise apresentam uma grande sensibilidade na determinação de arsênio inorgânico em matrizes aquosas. De especial interesse são, entretanto, os métodos voltamétricos que envolvem uma etapa de pré-concentração eletroquímica de arsênio, onde As(III) é primeiramente depositado no eletrodo de trabalho e posteriormente redissolvido em solução durante a varredura do potencial. Essas técnicas são conhecidas como voltametria de redissolução (catódica ou anódica) ou, ainda, como voltametria inversa. Na determinação de compostos de arsênio por voltametria, as técnicas mais empregadas são a voltametria de redissolução anódica (ASV) e a voltametria de redissolução catódica (CSV) empregando, respectivamente, o eletrodo de ouro e o de mercúrio como eletrodos de trabalho<sup>31</sup>.

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



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

### Etapa de redução As(V) → As(III)

Sendo a espécie As(V) eletroquimicamente inativa, dentro da faixa de potenciais normalmente utilizada com a maioria dos eletrólitos aquosos, uma etapa de pré-tratamento da amostra envolvendo a redução desta espécie se faz necessária antes de sua medida voltamétrica ou polarográfica. Após a redução seletiva de As(V) para As(III), a concentração total de arsênio pode ser determinada e a concentração da espécie As(V) calculada indiretamente. A determinação voltamétrica direta da espécie As(V) torna-se possível somente quando potenciais bastante negativos são aplicados a eletrodos de ouro, sob condições extremamente ácidas<sup>32</sup>.

Vários procedimentos para a redução de As(V) inorgânico como etapa preliminar à sua determinação voltamétrica são descritos na literatura, os quais empregam diferentes meios redutores, ou ainda, a combinação de alguns destes. Entretanto, alguns meios redutores interferem de maneira significativa durante a medida voltamétrica de As(III), o que impossibilita a aplicação analítica em muitos casos. Portanto, a etapa de pré-tratamento da amostra envolvendo a redução da espécie As(V) para As(III), associada à eliminação da interferência do meio redutor durante a medida, consiste na etapa determinante e mais importante na quantificação e especiação de arsênio inorgânico por voltametria e polarografia.

Na determinação de arsênio total por ASV empregando o eletrodo de ouro, os meios redutores mais empregados são SO<sub>2</sub> (gasoso)<sup>33-35</sup>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>36</sup> e L-cisteína<sup>37</sup>. Quando SO<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> são empregados como redutores, é necessário um aquecimento da solução a 80 °C por aproximadamente 30 min para que a redução seja eficiente. Algumas vantagens com relação ao emprego da L-cisteína na redução de As(V) são descritas na literatura<sup>37</sup>. Além da redução se processar quantitativamente após um aquecimento brando da solução durante 10 min, a L-cisteína presente em excesso não provoca interferências no sinal voltamétrico de As(III) durante a ASV<sup>37</sup>. Quando soluções contendo KI ou hidrazina são empregadas como meio redutor em determinações empregando o eletrodo de ouro, são registradas interferências durante a determinação de As(III)<sup>36-38</sup>.

Em determinações voltamétricas e polarográficas de arsênio total empregando o eletrodo de mercúrio, os meios redutores mais empregados são SO<sub>2</sub> (gasoso)<sup>39</sup>, KI<sup>40</sup>, KI/ácido ascórbico<sup>14,41-43</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaBr<sup>44</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HBr<sup>45</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·HCl/HBr<sup>46</sup>, NaSO<sub>3</sub><sup>47,48</sup>, NaHSO<sub>3</sub><sup>49-52</sup>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>53</sup> e NH<sub>2</sub>OH/HCl<sup>54</sup>. Destes meios redutores, SO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> e NaHSO<sub>3</sub> são empregados sob aquecimento a 80 °C por 30 min 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 min para que a redução seja efetiva<sup>44,46</sup>. 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. Alguns trabalhos publicados recentemente relatam a otimização deste meio redutor em determinações voltamétricas de As(V)<sup>14,41-43</sup>, com tempos de reação de aproximadamente 10 min para que a reação se complete. Já quando Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é empregado para a redução, a reação se processa rapidamente à temperatura ambiente e sem interferências do meio redutor durante a CSV para As(III)<sup>53</sup>.

Os meios redutores mais empregados na etapa de redução As(V) → As(III) antes da determinação de arsênio total são apresentados

nas Tabelas 1 e 2, associados aos diferentes métodos voltamétricos (ASV e CSV) e polarográficos empregados para a especiação de arsênio inorgânico.

Além dos procedimentos envolvendo a redução química de As(V) antes da medida voltamétrica, a irradiação da amostra com luz UV pode ser empregada para promover a oxidação fotoquímica de As(III)

**Tabela 1.** Sumário dos principais métodos voltamétricos (CSV e ASV) empregados para a especiação de compostos inorgânicos de arsênio em diferentes matrizes

Espécies de Arsênio	Técnica Voltamétrica	Eletrólito suporte	Meio redutor	Matriz	Ref.
As(III)	SWCSV	HCl 2 mol L <sup>-1</sup> / Cu(II) 0,8 mmol L <sup>-1</sup>	---	Águas naturais	63
As(III)	DPCSV	HCl 1 mol L <sup>-1</sup> / Cu(II) 2 mmol L <sup>-1</sup>	---	Solução padrão	47, 62
As(V)	DPCSV	NaClO <sub>4</sub> 2 mol L <sup>-1</sup> / NaCl 0,3 mol L <sup>-1</sup> / D-Manitol 0,5 mol L <sup>-1</sup> / Cu(II) 2 mmol L <sup>-1</sup>	---	Águas minerais, Sedimentos	56
As total	DPCSV	HCl 1 mol L <sup>-1</sup> / Cu(II) 5 mg L <sup>-1</sup>	KI/Ácido ascórbico/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Aditivo alimentar, Plantas	41, 42
As total	DPCSV	HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> / Lumatom / Se(IV)	NH <sub>2</sub> OH.HCl/HCl	Amostras biológicas	54
As total	DPCSV	HCl 3,8 mol L <sup>-1</sup> / NaHCO <sub>3</sub> 0,24 mol L <sup>-1</sup> / Cu(II) 10 mg L <sup>-1</sup>	KI	Solos	40
As total	DPCSV	NaNO <sub>3</sub> 0,05 mol L <sup>-1</sup> / DMTD 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> / Metanol	---	Amostras biológicas	66
As(III), As(V)	DPCSV	HCl 0,75 mol L <sup>-1</sup> / Cu(II) 5 mg L <sup>-1</sup>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .HCl/HBr	Água potável	46
As(III), As(V)	DPCSV	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> / Se(IV) 50 µg L <sup>-1</sup>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NaBr	Plantas	44
As(III), As(V), As total	DPCSV	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,4 mol L <sup>-1</sup> / D-Manitol 0,22 mol L <sup>-1</sup> / Cu(II) 10 mg L <sup>-1</sup> / Se(IV) 70 µg L <sup>-1</sup>	---	Águas naturais, Solos	43, 58
As(III), As(V), As total	SWCSV	HCl 1 mol L <sup>-1</sup> / Cu(II) 45 mg L <sup>-1</sup>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Águas naturais	53
As(III), As(V), As total	SWCSV	HCl 1 mol L <sup>-1</sup> / Cu(II) 5 mg L <sup>-1</sup>	KI/ Ácido ascórbico	Águas naturais	14
As(III), As(V), As total	DPCSV	HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> / PDC 0,5 µmol L <sup>-1</sup>	SO <sub>2</sub> (gasoso)	Água do mar	39
As(III)	SWASV	HCl 2 mol L <sup>-1</sup>	---	Águas naturais	68
As(III)	DPASV	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 mol L <sup>-1</sup> / HCl 0,2 mol L <sup>-1</sup>	---	Ouro (metal)	74
As(III)	DPASV	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> / HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>	---	Águas naturais	67
As(III), As(V)	DPASV	HCl 1 mol L <sup>-1</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub>	Solução padrão	36
As(III)	LSASV	HClO <sub>4</sub> 2 mol L <sup>-1</sup> / Cu(II) 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup>	---	Água do mar	80
As(III)	ASV	HCl 0,2 mol L <sup>-1</sup>	---	Solução padrão	71
As(V)	ASV	AuCl <sub>3</sub> 2,5 x 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup>	---	Solução padrão	69
As total	LSASV	HCl 7 mol L <sup>-1</sup>	HCl/CuCl <sub>2</sub>	Material de referência	76
As(III), As(V)	ASV	HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>	---	Águas naturais	72
As(III), As(V)	DPASV	HCl 2 mol L <sup>-1</sup>	SO <sub>2</sub> (gasoso)	Água do mar	35
As(III), As(V)	DPASV	HCl 0,3 mol L <sup>-1</sup> / HNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	KI/Ácido ascórbico	Ferro, Aço	75
As(III), As(V), As total	DPASV	HClO <sub>4</sub> 0,9 mol L <sup>-1</sup> /	Cisteína	Solução padrão	37
As(III), As(V), As total	DPASV	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> / HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>	SO <sub>2</sub> (gasoso)	Águas naturais	33, 34
As(III), As(V), As total	ASV	HCl 4,5 mol L <sup>-1</sup>	---	Água potável	32

As(III) – arsenito, As(V) – arsenato, DPCSV – Voltametria de pulso diferencial de redissolução catódica, SWCSV – Voltametria de onda quadrada de redissolução catódica, DPASV – Voltametria de pulso diferencial de redissolução anódica, SWASV – Voltametria de onda quadrada de redissolução anódica, ASV – Voltametria de redissolução anódica, LSASV – Voltametria de varredura linear de redissolução anódica, PDC – Pirrolidina ditiocarbamato, DMTD – 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol

**Tabela 2.** Sumário dos principais métodos polarográficos empregados para a especificação de compostos inorgânicos e orgânicos de arsênio

Espécies de Arsênio	Técnica Polarográfica	Eletrólito suporte	Meio redutor	Ref.
As(III)	DPP	HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup>	---	82
As(III)	DPP	HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup>	---	83
As(III)	DPP	Piridina 0,13 mol L <sup>-1</sup> (pH 6,0)	---	89
As(III)	DPP	EDTA 0,1 mol L <sup>-1</sup> / Acetato 1 mol L <sup>-1</sup>	---	84
As(III)	DPP	HCl 1,5 mol L <sup>-1</sup> / KBr 0,01 mol L <sup>-1</sup>	---	88
As(III), As(V)	DPP	HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	87
As(III), As(V)	DPP	HCl 1,25 mol L <sup>-1</sup> / KNO <sub>3</sub> 0,05 mol L <sup>-1</sup>	HBr/N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45
As(III), As(V)	DPP	HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup>	NaHSO <sub>3</sub>	85
As(III), As(V)	DPP	HCl 1,5 mol L <sup>-1</sup> / NaBr 0,012 mol L <sup>-1</sup>	HBr/N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	86
As(III), As(V), As total	DPP	HClO <sub>4</sub> / HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup>	NaHSO <sub>3</sub>	50, 51
As(III), As(V), As total	DPP	HClO <sub>4</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup>	NaHSO <sub>3</sub>	52
Ácido monometilarsônico	DPP	Perclorato de guanidina 0,05 mol L <sup>-1</sup>	---	93
	DPP	HCl / KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>	---	96
	CV	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	---	95
Ácidos etilarsônico, propilarsônicobutilarsônico, pentilarsônico, hexilarsônico, heptilarsônico e octilarsônico	DPP	HCl / KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>	---	96
Ácido fenilarsônico	DPP	HCl / KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>	---	97
	DCP	HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>	---	98
Ácidos benzilarsônico e 2-feniletilarsônico	DPP	HCl / KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>	---	97
Óxido fenilarsínico	DCP	HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>	---	99
	DPP	Tampão acetato (pH 4,0)	---	101
Óxido trifenilarsínico	DCP	HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> / Triton X-100 0,01 %	---	100
	DPP	Tampão acetato (pH 4,0)	---	101
Óxido trimetilarsínico	DPP	Tampão acetato (pH 4,0)	---	103
Arsenazo	DPP	Tampão acetato (pH 4,0)	---	101
Ácido dimetilarsínico	DPP	Tampão Briton-Robinson (pH 4,0)	---	93
	DPP	Perclorato de guanidina 0,05 mol L <sup>-1</sup>	93	
	DPP	HCl / KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>	---	97
Ácidos dietilarsínico, dipropilarsínico, dibutilarsínico e di-ciclohexilarsínico	DPP	HCl / KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>	---	97
Ácido difenilarsínico	DPP	HCl / KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>	---	97
	DCP	HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> / Triton X-100 0,01 %	---	102
Ácidos dibenzilarsínico e di-2-feniletilarsínico	DPP	HCl / KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>	---	97

As(III) – arsenito; As(V) – arsenato; DPP – Polarografia de Pulso Diferencial; DCP – Polarografia de Corrente Direta; CV – Voltametria Cíclica

para As(V) em solução. Desta forma, arsênio total pode ser determinado como As(V) na presença de fenóis, como catecol e pirogalol<sup>49,55</sup> ou de compostos alifáticos poli-hidroxilados como D-manitol<sup>56-58</sup>, os quais atuam como agentes ativadores para As(V) no eletrodo de mercúrio. Apesar da radiação ultravioleta ser empregada, em princípio, para promover a oxidação de As(III) para As(V) na amostra, a possibilidade de se realizar uma redução fotoquímica de As(V) para As(III) sob condições redutoras não foi relatada na literatura até o presente momento. Sabe-se, contudo, que a radiação ultravioleta pode promover a redução de espécies como Se(VI) em meio alcalino<sup>39,59-61</sup>.

### Determinação de arsênio utilizando CSV

A CSV é a técnica voltamétrica mais empregada na determinação de arsênio inorgânico. A CSV convencional para arsênio empregando o eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE) baseia-se na deposição de As(III) como As<sup>0</sup> no eletrodo, seguido da redução de As<sup>0</sup> para As<sup>3-</sup> durante a varredura catódica do potencial. Entretanto, a baixa solubilidade do arsênio no mercúrio limita sua determinação por este método<sup>62</sup>. Como alternativa, a deposição de arsênio no eletrodo de mercúrio pode ser realizada na presença de íons Cu(II), com a formação de um composto intermetálico de maior solubilidade.

de no mercúrio, que é reduzido para  $\text{As}^{3-}$  durante a varredura catódica do potencial (Tabela 3).

O sinal voltamétrico de redissolução catódica para o composto intermetálico formado entre  $\text{As(III)}$  e  $\text{Cu(II)}$  no HMDE tem sido muito empregado na determinação de arsênio inorgânico<sup>14,40-43,46,47,53,62,63</sup>, com a vantagem de que a deposição de arsênio com íons  $\text{Cu(II)}$  no eletrodo de mercúrio não somente reduz interferências de outros íons metálicos, como também aumenta consideravelmente a sensibilidade da medida voltamétrica. Limites de detecção da ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  e  $\mu\text{g L}^{-1}$  para  $\text{As(III)}$  podem ser alcançados por estes métodos, dependendo do tempo de deposição da espécie no eletrodo de mercúrio e da concentração de cobre utilizada na medida.

A principal desvantagem da CSV envolvendo a deposição de um composto intermetálico no eletrodo de mercúrio, está relacionada com a possibilidade de formação de compostos intermetálicos com diferentes estequiometrias no eletrodo. Segundo os trabalhos de Sadana<sup>46</sup> e, mais recentemente, de Kowalska e Golimowski<sup>41</sup>, um grande excesso de  $\text{Cu(II)}$  com relação a  $\text{As(III)}$  ou de  $\text{As(III)}$  com relação a  $\text{Cu(II)}$  presente na célula voltamétrica pode conduzir à formação de outro composto intermetálico com estequiometria desconhecida, o que provoca o surgimento de um novo sinal voltamétrico e um conseqüente desvio de linearidade durante a medida. Sendo assim, uma otimização prévia da concentração de  $\text{Cu(II)}$  a ser adicionada à célula voltamétrica, bem como do 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  $\text{As(III)}$ , dentro da qual o sinal voltamétrico obtido corresponda a uma estequiometria definida para o composto intermetálico formado com  $\text{Cu(II)}$ <sup>40</sup>. Em decorrência disso, um conhecimento prévio sobre os níveis de concentração esperados para o arsênio em amostras reais a serem analisadas se faz necessário, embora isto não seja sempre possível.

Uma outra alternativa para a determinação de  $\text{As(III)}$  envolvendo a deposição de um composto intermetálico no eletrodo de mercúrio foi desenvolvida por Holak<sup>44</sup>, baseada na determinação de  $\text{As(III)}$  na presença de  $\text{Se(IV)}$ . Um mecanismo de reação similar ao descrito por Sadana<sup>46</sup> para a determinação de  $\text{As(III)}$  empregando  $\text{Cu(II)}$  é descrito para este método (Tabela 3).

No método desenvolvido por Henze e colaboradores<sup>56,58</sup> para a determinação direta de  $\text{As(V)}$  na presença de manitol, a determinação de arsênio é também realizada na presença de  $\text{Cu(II)}$ <sup>56</sup> ou de  $\text{Cu(II)}$  e  $\text{Se(IV)}$ <sup>58</sup>, envolvendo a formação de um composto intermetálico no eletrodo. Apesar do mecanismo de reação, neste caso, ser ainda desconhecido, é possível que  $\text{As(V)}$  seja complexado pelo manitol e reduzido subseqüentemente para  $\text{As(III)}$  no eletrodo de mercúrio formando um composto intermetálico com  $\text{Cu(II)}$  e/ou  $\text{Se(IV)}$  que é, posteriormente, reduzido para  $\text{As}^{3-}$  durante a varredura do potencial<sup>58</sup>. Comparativamente aos métodos que envolvem a reação direta de  $\text{As(III)}$  com  $\text{Cu(II)}$  ou  $\text{Se(IV)}$  no eletrodo de mercúrio, este método apresenta uma sensibilidade inferior e um consumo de reagentes relativamente alto, principalmente com relação ao uso do manitol.

Alternativamente aos métodos mais convencionais para a determinação de  $\text{As(III)}$  por CSV, alguns trabalhos relatam a deposição adsortiva de  $\text{As(III)}$  no eletrodo de mercúrio na presença de ligantes orgânicos. Na voltametria adsortiva de redissolução catódica (AdCSV), o complexo adsorvido no eletrodo durante a etapa de deposição é redissolvido catodicamente durante a varredura do potencial<sup>64,65</sup>. No entanto, poucos trabalhos foram publicados até o momento envolvendo a determinação de arsênio por AdCSV. O trabalho mais relevante foi desenvolvido por Zima e van den Berg<sup>39</sup>. Neste método, o  $\text{As(III)}$  é determinado na presença do ligante pirrolidina ditiocarbamato (PDC) em meio ácido após uma etapa de deposição adsortiva do complexo  $\text{As(III)-PDC}$  no eletrodo. Este método possi-

**Tabela 3.** Reações eletroquímicas envolvendo a determinação de  $\text{As(III)}$  inorgânico por CSV, ASV e DPP

	Mecanismo de reação no eletrodo	Potencial (V x Ag/AgCl)	Ref.
<b>CSV</b>			
Deposição:	$3\text{Cu(Hg)} + \text{As}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_3\text{As} + 3\text{Hg}$	- 0,55	62
Redissolução:	$\text{Cu}_3\text{As} + 3\text{Hg} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{AsH}_3 + 3\text{Cu(Hg)}$	- 0,77	
Deposição:	$3\text{Cu(Hg)} + 2\text{As}^{3+} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_3\text{As}_2 + 3\text{Hg}$	- 0,60	46
Redissolução:	$\text{Cu}_3\text{As}_2 + 3\text{Hg} + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow 2\text{AsH}_3 + 3\text{Cu(Hg)} + 3\text{H}_2$	- 0,77	
Deposição:	$\text{As}^0 + 3\text{CuCl}_3^{2-} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_3\text{As} + 9\text{Cl}^-$	- 0,40	63
Redissolução:	$\text{Cu}_3\text{As} + 3\text{H}^+ + \text{Hg} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{AsH}_3 + 3\text{Cu(Hg)}$	- 0,80	
Deposição:	$2\text{As}^{3+} + 3\text{HgSe} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + 3\text{Hg}$	- 0,50	44
Redissolução:	$\text{As}_2\text{Se}_3 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow 2\text{AsH}_3 + 3\text{H}_2\text{Se}$	- 0,72	
Deposição:	$\text{As}^{3+} + 3\text{e}^- + \text{Hg} \rightarrow \text{As}^0(\text{Hg})$	- 0,30	39
	$\text{As}^0(\text{Hg}) + \text{PDC} \rightarrow \text{As}^0\text{-PDC}_{(\text{ads})}(\text{Hg})$	- 0,30	
	$\text{As}^0\text{-PDC}_{(\text{ads})}(\text{Hg}) \rightarrow \text{As}^{\text{III}}\text{-PDC}_{(\text{ads})}(\text{Hg}) + 3\text{e}^-$	0,00	
Redissolução:	$\text{As}^{\text{III}}\text{-PDC} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{As}^0\text{-PDC}$	- 0,16	
<b>ASV</b>			
Deposição:	$\text{As}^{3+} + 3\text{e}^- + \text{Au} \rightarrow \text{As}^0(\text{Au})$	- 0,30	67
Redissolução:	$\text{As}^0(\text{Au}) \rightarrow \text{As}^{3+} + 3\text{e}^- + \text{Au}$	+ 0,15	
<b>DPP</b>			
	$\text{As}^{3+} + 3\text{e}^- + \text{Hg} \rightarrow \text{As}^0(\text{Hg})$	- 0,60	82

CSV – Voltametria de redissolução catódica, ASV – Voltametria de redissolução anódica, DPP – Polarografia de pulso diferencial, PDC – Pirrolidina ditiocarbamato, ads – Adsorvido

bilita a especiação entre As(III) e As(V), uma vez que o ligante PDC complexa seletivamente o As(III) presente na amostra. De acordo com o mecanismo proposto pelos autores (ver Tabela 3), durante a etapa de deposição o As(III) é reduzido para As<sup>0</sup> no eletrodo de mercúrio (HMDE) ao mesmo tempo em que o ligante PDC é depositado por adsorção em sua superfície. Quando um potencial mais positivo é aplicado ao eletrodo por alguns segundos, o As<sup>0</sup> é re-oxidado a As(III) e forma um complexo com PDC na superfície do eletrodo. Durante a etapa de redissolução, o As(III) no complexo As(III)-PDC é reduzido para As<sup>0</sup> pela varredura catódica do potencial. Além da formação do complexo na superfície do eletrodo de mercúrio, os autores propõem ainda a formação de um complexo entre As(III) e PDC também em solução, uma vez que a adição do ligante estabiliza o As(III) presente no meio ácido.

Um outro método para a determinação de arsênio por AdCSV foi desenvolvido por Chiang e colaboradores<sup>66</sup>, onde o As(III) é determinado na presença do ligante DMTD (2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol). 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 (*vs.* SCE) durante a varredura catódica do potencial. Entretanto, nenhuma informação a respeito do mecanismo envolvido nas etapas de deposição e redissolução do complexo formado é descrita neste trabalho.

A CSV para As(III) tem se limitado ao uso do HMDE como eletrodo de trabalho, não havendo referências na literatura sobre determinações de arsênio empregando eletrodos de mercúrio na forma de filme depositado sobre um eletrodo suporte. A principal vantagem no emprego da CSV para a especiação de arsênio inorgânico, em comparação à ASV em eletrodos sólidos, está relacionada com a grande sensibilidade e melhor reprodutibilidade obtidas na medida. Entretanto, o emprego do eletrodo de mercúrio é um fator limitante no desenvolvimento e aplicação de métodos para medidas de campo, o que, por outro lado, tem sido freqüentemente relatado para a ASV.

Dentre as técnicas voltamétricas mais empregadas na determinação de As(III) durante a etapa de redissolução na CSV estão a voltametria de pulso diferencial (DPCSV) e a voltametria de onda quadrada (SWCSV). Em trabalhos mais recentes<sup>14,53,63</sup>, observa-se um emprego freqüente da voltametria de onda quadrada, onde limites de detecção e tempos de análise menores podem ser alcançados. A Tabela 1 apresenta um sumário dos principais métodos voltamétricos desenvolvidos para a especiação de arsênio inorgânico empregando a CSV.

### Determinação de arsênio por ASV

Em geral, as técnicas voltamétricas de redissolução anódica para arsênio são realizadas empregando-se um eletrodo de ouro sólido<sup>33,34,36,67-69</sup> ou um filme de ouro<sup>32,35,37,70-73</sup> depositado por eletrólise sobre um eletrodo de carbono ou platina como eletrodos de trabalho. Entretanto, problemas freqüentes relacionados à ASV em eletrodos sólidos, como efeitos de memória e baixa reprodutibilidade e precisão na medida, limitam sua aplicação em análises de rotina<sup>63</sup>. A deposição eletrolítica de um filme de ouro sobre a superfície de um eletrodo suporte tem sido muito empregada em determinações de arsênio, com o objetivo de contornar algumas das dificuldades experimentais associadas a eletrodos sólidos.

Na ASV convencional para arsênio empregando o eletrodo de ouro, a determinação baseia-se na deposição de As(III) no eletrodo seguido da oxidação de As<sup>0</sup> para As(III) durante a varredura anódica do potencial<sup>33</sup> (Tabela 3). O sinal voltamétrico de redissolução anódica para o As(III) tem sido freqüentemente empregado na determinação de baixas concentrações de arsênio<sup>2,32,33,36,69,70</sup>, com limites de detecção

da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  dependendo do tempo de deposição da espécie no eletrodo de ouro.

A determinação de As(III) por ASV empregando o eletrodo de ouro sólido tem sido pouco abordada na literatura nos últimos anos. Em trabalho publicado por Kopanica e Novotny<sup>67</sup>, 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<sup>35,37,55,71-76</sup>. Nos trabalhos publicados mais recentemente por Feeney e Kounaves<sup>2,68</sup>, um ultramicroeletrodo de ouro (Au-UME) foi desenvolvido e aplicado na determinação de traços de As(III). O sistema desenvolvido para medidas de campo, contendo o ultramicroeletrodo obtido pela deposição de uma monocamada de ouro sobre um "chip" de silício (SiO<sub>2</sub>) conectado a um potenciostato/galvanostato, possibilita a determinação rápida de arsênio em tempo real e com boa reprodutibilidade na medida. Entretanto, a especiação de arsênio não é abordada neste trabalho. Já no trabalho publicado por Huang e Dasgupta<sup>32</sup>, um sistema desenvolvido também 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 (-0,2 V para As(III) e -1,6 V para As(V), *vs.* Ag/AgCl) 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 e Flechsig<sup>69</sup>. 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<sup>0</sup> em técnicas de redissolução anódica envolve também a formação de hidrogênio e o correspondente recobrimento da superfície do eletrodo de trabalho<sup>2,63</sup>. 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 eletrodo 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 reprodutíveis<sup>36</sup>. Estes aspectos constituem algumas das limitações associadas a eletrodos de ouro e de platina em determinações de arsênio por voltametria de redissolução anódica<sup>35,77</sup>.

De acordo com a literatura, na ASV para arsênio empregando carbono vítreo como eletrodo de trabalho o As(III) é incompletamente reduzido. Entretanto, a redução de As(III) neste eletrodo é completa quando realizada na presença de Cu(II) ou Hg(II)<sup>31</sup>. Nestas condições, o As(III) é reduzido e reage subsequentemente com Cu(II) ou Hg(II) formando arsenetos<sup>78,79</sup>. Alternativamente, filmes de Cu ou Hg podem ser depositados *in situ* sobre o eletrodo de carbono

vítreo antes da redução de As(III)<sup>80</sup>. Em eletrodos de grafite pirolítico, a deposição de Cu(II) pode ser também empregada para a modificação da superfície do eletrodo como etapa preliminar à deposição de As(III)<sup>81</sup>. Técnicas voltamétricas de redissolução anódica para arsênio utilizando o eletrodo de mercúrio são impraticáveis do ponto de vista analítico, devido à interferência causada pela onda de oxidação do mercúrio durante a varredura anódica do potencial<sup>62</sup>.

As técnicas voltamétricas mais empregadas na determinação de As(III) durante a etapa de redissolução na ASV são, da mesma forma que na CSV, a voltametria de pulso diferencial (DPASV) e a voltametria de onda quadrada (SWASV). Na Tabela 1 são apresentados sumariamente os principais métodos voltamétricos desenvolvidos para a especiação de arsênio inorgânico empregando a ASV.

A principal vantagem do emprego da ASV com relação à CSV para a especiação de arsênio inorgânico 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.

## MÉTODOS POLAROGRÁFICOS E A ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO INORGÂNICO E ORGÂNICO

A determinação polarográfica de arsênio inorgânico baseia-se na redução de As<sup>3+</sup> para As<sup>0</sup> no eletrodo de mercúrio durante a varredura catódica do potencial, como descrito na Tabela 3. Comparativamente aos métodos voltamétricos, um número significativamente menor de trabalhos foram publicados até o momento envolvendo a especiação de arsênio inorgânico por polarografia<sup>48-52,82-92</sup>. A polarografia de pulso diferencial (DPP) é a técnica polarográfica mais empregada nestes trabalhos, com limites de detecção geralmente acima dos alcançados na CSV e ASV. Além de apresentarem uma menor sensibilidade na medida, os métodos polarográficos exigem um consumo de mercúrio significativamente maior em comparação aos métodos voltamétricos que empregam o HMDE como eletrodo de trabalho.

Os métodos polarográficos têm sido mais freqüentemente empregados para a determinação e especiação de compostos orgânicos de arsênio<sup>93-103</sup>. As espécies orgânicas mais investigadas são os ácidos monometilarsônico (MMA) e dimetilarsínico (DMA), por serem os mais freqüentemente encontrados em ambientes aquáticos naturais.

Nos métodos desenvolvidos por Elton e Geiger Jr.<sup>93,94</sup>, a determinação dos ácidos MMA e DMA é baseada na redução das espécies no eletrodo de mercúrio em potenciais entre -1,36 e -1,72 V (vs. SCE), dependendo da composição do eletrólito suporte empregado. Limites de detecção da ordem de mg L<sup>-1</sup> para MMA e DMA são alcançados por estes métodos, onde as espécies orgânicas podem ser determinadas seletivamente na presença das espécies inorgânicas arsenito e arsenato. Quando o tampão de Britton-Robinson é empregado como eletrólito suporte, a especiação entre MMA e DMA também é possível, sem interferência das espécies inorgânicas. Já no método proposto por Henry e Thorpe<sup>51</sup>, as espécies MMA e DMA são determinadas como As(III) inorgânico após uma etapa de digestão, onde ambas as espécies são convertidas a As(V) em meio ácido e reduzidas posteriormente para As(III). Como vantagem, limites de detecção da ordem de µg L<sup>-1</sup> para MMA e DMA, os quais são determinados como As(III) inorgânico, são alcançados por este método. A determinação das espécies MMA e DMA foi relatada também por Spini e colaboradores<sup>95</sup>. Neste método, a determinação é realizada após uma etapa de redução/adsorção das espécies no eletrodo

seguido da varredura anódica do potencial na etapa de redissolução. Devido à proximidade entre os sinais voltamétricos obtidos (entre -0,2 e -0,05 V vs. SCE), a especiação entre MMA e DMA não é possível por este método.

Além das espécies MMA e DMA, uma série de outros compostos orgânicos de arsênio podem ser determinados por polarografia. A determinação polarográfica de diferentes ácidos orgânicos de arsênio foi estudada nos trabalhos de Bess e colaboradores<sup>96,97</sup>. De acordo estes métodos, os ácidos metilarsônico, etilarsônico, propilarsônico, butilarsônico, pentilarsônico, hexilarsônico, heptilarsônico, octilarsônico, dietilarsínico, dipropilarsínico, dibutilarsínico e diciclohexilarsínico apresentam sinais de redução no eletrodo de mercúrio em potenciais entre -0,84 e -1,33 V (vs. SCE) no eletrólito suporte empregado (Tabela 2). Já para os compostos aromáticos ácido fenilarsônico, benzilarsônico, 2-feniletilarsônico, difenilarsínico, dibenzilarsínico e di-2-feniletilarsínico, sinais de redução entre -0,67 e -0,88 V (vs. SCE) foram observados no mesmo eletrólito suporte. Limites de detecção da ordem de mg L<sup>-1</sup> são alcançados por este método, sendo que a especiação entre alguns destes ácidos orgânicos também é possível. Entretanto, este aspecto não foi explorado sistematicamente pelos autores neste trabalho.

Um estudo sistemático sobre o comportamento polarográfico de vários compostos orgânicos de arsênio foi realizado na série de trabalhos publicada por Watson e Svehla<sup>98-101</sup>. No primeiro trabalho<sup>98</sup>, 12 ácidos fenilarsônicos hidroxi-, amino-, metil-, cloro- e nitro-substituídos foram investigados. Sinais de redução para os ácidos fenilarsônicos em potenciais entre -0,94 e -1,1 V (vs. SCE) foram observados, dependendo do tipo de substituinte ligado ao anel aromático. Todos os ácidos orgânicos apresentam sinais de redução bem definidos no eletrólito empregado (Tabela 2), sendo que a pequena diferença observada entre os seus potenciais de redução impossibilita a especiação entre eles. A determinação polarográfica dos óxidos fenilarsínico e trifenilarsínico foi investigada nos dois trabalhos subsequentes<sup>99,100</sup>. De acordo com este método, o óxido fenilarsínico apresenta dois sinais de redução entre -0,1 e -0,6 V (vs. SCE) no eletrodo de mercúrio, o que possibilita a sua especiação com relação ao ácido fenilarsônico, uma vez que seus potenciais de redução diferem em aproximadamente 0,4 V. Já para o óxido trifenilarsínico, um único sinal de redução entre -0,7 e -0,9 V (vs. SCE) foi observado. A determinação destes óxidos foi também estudada em trabalho publicado por Jan e Smyth<sup>102</sup>. Neste método, dois sinais polarográficos distintos entre -0,4 e -1,2 V (vs. SCE) são observados para cada espécie no eletrólito empregado, o que possibilita a especiação entre eles e entre arsênio orgânico e inorgânico. Além destas espécies, a determinação seletiva de arsenazo (ácido 3-acetamido-4-hidroxi-fenilarsônico) na presença dos óxidos fenil e trifenilarsínico e também das espécies inorgânicas arsenito e arsenato é relatada neste trabalho. Limites de detecção entre 10<sup>-8</sup> e 10<sup>-9</sup> mol L<sup>-1</sup> para as espécies orgânicas estudadas são alcançados por este método.

A determinação polarográfica do ácido difenilarsínico foi estudada no quarto trabalho da série publicada por Watson<sup>101</sup>. Um único sinal de redução para este composto foi observado em -0,85 V (vs. SCE) no eletrólito suporte empregado (Tabela 2). Dependendo do pH do eletrólito, é possível fazer-se a especiação entre os ácidos difenilarsínico, fenilarsônico e o óxido trifenilarsínico, bem como entre estes e as espécies inorgânicas arsenito e arsenato.

O comportamento polarográfico do óxido trimetilarsínico foi investigado sistematicamente em trabalho mais recente publicado por Greschonig<sup>103</sup>. De acordo com o método, o óxido apresenta um único sinal de redução entre -1,1 e -1,5 V (vs. Ag/AgCl) no eletrólito suporte empregado (Tabela 2), o que possibilita a especiação entre este e as espécies orgânicas MMA e DMA e inorgânicas arsenito e arsenato, com um limite de detecção da ordem de µg L<sup>-1</sup>.

Dentre os métodos polarográficos descritos até o momento para a especificação de compostos orgânicos de arsênio, poucos abordam de maneira sistemática a possibilidade de se realizar a especificação de arsênio em misturas complexas. As aplicações analíticas limitam-se, geralmente, a amostras sintéticas ou soluções padrão. Além disso, as possíveis interferências de cada espécie orgânica na determinação polarográfica de outras que podem ocorrer simultaneamente, não foi ainda suficientemente explorada na maioria dos trabalhos. Contudo, por ser de extrema importância no contexto da especificação de arsênio orgânico, este aspecto necessita ainda de um estudo mais sistemático do ponto de vista analítico.

A Tabela 2 apresenta um sumário dos principais trabalhos envolvendo a especificação de compostos inorgânicos e orgânicos de arsênio por polarografia.

## CONCLUSÕES

A especificação de compostos de arsênio tem sido abordada, com frequência, na literatura das últimas duas décadas. Métodos eletroanalíticos que empregam a voltametria e a polarografia apresentam algumas vantagens com relação a outros métodos de análise, porque possibilitam a determinação seletiva de espécies inorgânicas e orgânicas de arsênio, com grande sensibilidade na medida. Além destas vantagens, os custos envolvidos na análise eletroquímica são significativamente menores quando comparados a outros métodos de análise.

Com relação aos compostos de arsênio mais estudados por voltametria e polarografia, uma atenção maior tem sido dada às espécies inorgânicas arsenito e arsenato em estudos envolvendo especificação, devido à maior toxicidade destas espécies com relação às espécies orgânicas. A CSV e a ASV empregando, respectivamente, o eletrodo de mercúrio e o eletrodo de ouro, têm sido as técnicas voltamétricas mais utilizadas na especificação de arsênio inorgânico. Dentre as principais aplicações, as espécies inorgânicas de arsênio têm sido determinadas com mais frequência em amostras de águas naturais, solos, plantas e amostras biológicas. Em estudos envolvendo a especificação de compostos orgânicos de arsênio, a polarografia de pulso diferencial tem sido a técnica mais empregada. Entretanto, poucos trabalhos abordam este aspecto de maneira sistemática com relação à interferência mútua das espécies orgânicas durante a determinação polarográfica, além de as aplicações serem limitadas geralmente a amostras sintéticas.

Esta revisão não é exaustiva, mas resume os métodos voltamétricos e polarográficos mais relevantes desenvolvidos nos últimos vinte e cinco anos, de acordo com as publicações mais importantes que poderiam interessar aos químicos analíticos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES pelos auxílios e bolsas concedidas.

## REFERÊNCIAS

- Peters, S. C.; Blum, J. D.; Klaue, B.; Karagas, M. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 1328.
- Feeney, R.; Kounaves, S. P.; *Talanta* **2002**, *58*, 23.
- Rasul, S. B.; Munir, A. K. M.; Hossain, Z. A.; Khan, A. H.; Alauddin, M.; Hussam, A.; *Talanta* **2002**, *58*, 33.
- Mandal, B. K.; Suzuki, K. T.; *Talanta* **2002**, *58*, 201.
- Anawar, H. M.; Akai, J.; Mostofa, K. M. G.; Safiullah, S.; Tareq, S. M.; *Environ. Int.* **2002**, *27*, 597.
- Cabon, J. Y.; Cabon, N.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, *418*, 19.
- Quináia, S. P.; Rollemberg, M. C. E.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 37.
- Jain, C. K.; Ali, I.; *Water Res.* **2000**, *34*, 4304.
- Anderson, R. K.; Thompson, M.; Culbard, E.; *Analyst* **1986**, *111*, 1143.
- Barra, C. M.; Santelli, R. E.; Abrão, J. J.; de la Guardia, M.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 58.
- Angerer, J.; Schaller, K. H.; *Analyses of Hazardous Substances in Biological Materials*, VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, 1991, vol. 3.
- Burguera, M.; Burguera, J. L.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, *8*, 229.
- Cullen, W. R.; Reiner, K. J.; *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 713.
- Barra, C. M.; dos Santos, M. M. C.; *Electroanalysis* **2001**, *13*, 1098.
- Sun, Y. C.; Yang, J. Y.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *395*, 293.
- Bertin, L. M.; Cohen, I. M.; Resnizky, S. M.; Gomez, C. D.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1993**, *170*, 225.
- Nakazato, T.; Taniguchi, T.; Tao, H.; Taminaga, M.; Miyazaki, A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, *15*, 1546.
- Li, Z. L.; Mou, S.; Ni, Z.; Riviello, J. M.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *307*, 79.
- Woller, A.; Mester, Z.; Fador, P.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, *10*, 609.
- Mester, Z.; Fador, P.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, *12*, 363.
- Moreda-Piñeiro, J.; Cervera, M. L.; de la Guardia, M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, *12*, 1377.
- Kalähne, R.; Henrion, G.; Hulanicki, A.; Garbos, S.; Walcerz, M.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1997**, *52*, 1509.
- Le, X. C.; Cullen, W. R.; Reimer, K. J.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *285*, 227.
- Howard, A. G.; Salon, C.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *333*, 89.
- Harrison, R. M.; Rapsomanikis, S.; *Environmental Analysis using Chromatography Interfaced with Atomic Spectroscopy*, Wiley: Chichester, 1989.
- Ebdon, L.; Hill, S.; Ward, R.; *Analyst* **1986**, *111*, 1113.
- Ebdon, L.; Hill, S.; Ward, R.; *Analyst* **1987**, *112*, 1.
- Byrdy, F. A.; Caruso, J. A.; *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 528A.
- Sutton, K.; Sutton, R. M. C.; Caruso, J. A.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *789*, 85.
- Yan, X. P.; Kerrich, R.; Hendry, M. J.; *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 4736.
- Greschonig, H.; Irgolic, K. J.; *Appl. Organomet. Chem.* **1992**, *6*, 565.
- Huang, H.; Dasgupta, P. K.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *380*, 27.
- Bodewig, F. G.; Valenta, P.; Nürnberg, H. W.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1982**, *311*, 187.
- Esteban, M.; Ariño, C.; Ruisánchez, I.; Larrechi, M. S.; Rius, F. X.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *285*, 193.
- Sun, Y.-C.; Mierzwa, J.; Yang, M.-H.; *Talanta* **1997**, *44*, 1379.
- Forsberg, G.; O'Laughlin, J. W.; Megargle, R. G.; Koirtjohann, S. R.; *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 1586.
- Chadim, P.; Svancara, I.; Pihlar, B.; Vytras, K.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2000**, *65*, 1035.
- Arce, M. J.; Barbera, R.; Farre, R.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1989**, *37*, 125.
- Zima, J.; van den Berg, C. M. G.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *289*, 291.
- Eguiarte, I.; Alonso, R. M.; Jimenez, R. M.; *Analyst* **1996**, *121*, 1835.
- Kowalska, J.; Golimowski, J.; *Electroanalysis* **1998**, *10*, 857.
- Kowalska, J.; Stryjewska, E.; Szymanski, P.; Golimowski, J.; *Electroanalysis* **1999**, *11*, 1.
- Kowalska, J.; Golimowski, J.; Kazimierska, E.; *Electroanalysis* **2001**, *13*, 872.
- Holak, W.; *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 2189.
- Lakhani, R.; Patwardhan, A. A.; *J. Indian Chem. Soc.* **1985**, *62*, 82.
- Sadana, R. S.; *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 304.
- Henze, G.; *Mikrochim. Acta* **1981**, *2*, 343.
- Hamilton, T. W.; Ellis, J.; Florence, T. M.; *Anal. Chim. Acta* **1980**, *119*, 225.
- Chakraborti, D.; Nichols, R. L.; Irgolic, K. L.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1984**, *319*, 248.
- Henry, F. T.; Kirch, T. O.; Thorpe, T. M.; *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 215.
- Henry, F. T.; Thorpe, T. M.; *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 80.
- Arce, M. J.; Barbera, R.; Farre, R.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1989**, *37*, 125.
- Ferreira, M. A.; Barros, A. A.; *Anal. Chim. Acta* **2002**, *459*, 151.
- Othman, M. R. B.; Hill, J. O.; Magee, R. J.; *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *168*, 219.
- Ferri, T.; Morabito, R.; Petronio, B. M.; Pitti, E.; *Talanta* **1989**, *36*, 1259.
- Greulach, U.; Henze, G.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *306*, 217.
- Svancara, I.; Konvalina, J.; Schachl, K.; Kalcher, K.; Vytras, K.; *Electroanalysis* **1998**, *10*, 435.
- Henze, G.; Wagner, W.; Sander, S.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, *358*, 741.
- Carvalho, L. M. de; Schwedt, G.; Henze, G.; Sander, S.; *Analyst* **1999**, *124*, 1803.
- Carvalho, L. M. de; *Tese de Doutorado*, Technische Universität Clausthal, Alesmanha, 2001.



61. Koschinsky, A.; Seifert, R.; Halbach, P.; Bau, M.; Brasse, S.; Carvalho, L. M. de; Fonseca, N. M.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, *66*, 1409.
62. Henze, G.; Joshi, A. P.; Neeb, R.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1980**, *300*, 267.
63. Li, H.; Smart, R. B.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *325*, 25.
64. Henze, G.; *Polarographie und Voltammetrie: Grundlagen und analytische Praxis*, Springer: Berlin, 2001, p. 184.
65. van den Berg, C. M. G.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, *250*, 265.
66. Chiang, L.; James, B. D.; Magee, R. J.; *Mikrochim. Acta* **1989**, *II*, 149.
67. Kapanica, M.; Novotný, L.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *368*, 211.
68. Feeney, R.; Kounaves, S. P.; *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 2222.
69. Gründler, P.; Flechsig, G.-U.; *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 3451.
70. Svintsova, L. D.; Kaplin, A. A.; Varta'yan, S. V.; *Zhurnal Analiticheskoi Khimii* **1991**, *46*, 896.
71. Vasil'ev, A. M.; Temerdashev, Z. A.; Tsyupko, T. G.; *J. Anal. Chem.* **1999**, *54*, 642.
72. Viltchinskaia, E. A.; Zeigman, L. L.; Garcia, D. M.; Santos, P. F.; *Electroanalysis* **1997**, *9*, 633.
73. Tanaka, T.; Sato, T.; *Bunseki Kagaku* **2000**, *49*, 345.
74. Billing, C.; Groot, D. R.; van Staden, J. F.; *Anal. Chim. Acta* **2002**, *453*, 201.
75. Tanaka, T.; Sato, T.; Ishiyama, T.; *Tetsu to Hagane* **1999**, *85*, 129.
76. Davis, P. H.; Dulude, G. R.; Griffin, R. M.; Matson, W. R.; Zink, E. W.; *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 137.
77. Wang, J.; *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation, and Applications*, Wiley-VHC: Deerfield Beach, 1985.
78. Kamenev, A. I.; Mustafa, I.; Agasyan, P. K.; *Zhurnal Analiticheskoi Khimii* **1984**, *39*, 1242.
79. Mustafa, I.; Kamenev, A. I.; Agasyan, P. K.; *Zhurnal Analiticheskoi Khimii* **1985**, *40*, 1475.
80. Jaya, S.; Rao, T. P.; Rao, G. P.; *Talanta* **1987**, *34*, 574.
81. Kamenev, A. I.; Orlov, S. E.; Lyakhov, A. B.; *J. Anal. Chem.* **2001**, *56*, 850.
82. Meyers, D. J.; Osteryoung, J.; *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 267.
83. Reed, M. A.; Stolzberg, R. J.; *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 393.
84. Somer, G.; Özyörük, G.; Green, M. E.; *Analyst* **1985**, *110*, 151.
85. Lakhani, R.; Joshi, A. P.; *J. Indian Chem. Soc.* **1984**, *61*, 241.
86. Ramirez, E.; Alpizar, J.; Esteva, A. M.; *Revista Cubana de Quimica* **1988**, *4*, 9.
87. Elkhatib, E. A.; Bennett, O. L.; Wright, R. J.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1983**, *47*, 836.
88. Lexa, J.; Stulik, K.; *Talanta* **1982**, *29*, 1089.
89. Dubey, R. K.; Puri, B. K.; Hussain, M. F.; *Anal. Lett.* **1997**, *30*, 163.
90. Sharma, P.; Rawat, C.; Vyas, S.; *J. Indian Chem. Soc.* **1999**, *76*, 114.
91. Sharma, P.; *Anal. Sci.* **1995**, *11*, 261.
92. Polak, J.; *Chem. Listy* **1984**, *78*, 88.
93. Elton, R. K.; Geiger Jr., W. E.; *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 712.
94. Elton, R. K.; Geiger Jr., W. E.; *Anal. Lett.* **1976**, *9*, 665.
95. Spini, G.; Profumo, A.; Soldi, T.; *Anal. Chim. Acta* **1985**, *176*, 291.
96. Bess, R. C.; Irgolic, K. J.; Flannery, J. E.; Ridgway, T. H.; *Anal. Lett.* **1976**, *9*, 1091.
97. Bess, R. C.; Irgolic, K. J.; Flannery, J. E.; Ridgway, T. H.; *Anal. Lett.* **1977**, *10*, 415.
98. Watson, A.; Svehla, G.; *Analyst* **1975**, *100*, 489.
99. Watson, A.; Svehla, G.; *Analyst* **1975**, *100*, 573.
100. Watson, A.; Svehla, G.; *Analyst* **1975**, *100*, 584.
101. Watson, A.; *Analyst* **1975**, *103*, 332.
102. Jan, M. R.; Smyth, W. F.; *Analyst* **1984**, *109*, 1483.
103. Greschonig, H.; *Electroanalysis* **1998**, *10*, 1288.