UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Departamento de Química Fundamental

**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE TRAÇOS
DE As e Pb POR POLAROGRAFIA DE
PULSO DIFERENCIAL E DE TRAÇOS
DE As POR BIAMPEROMETRIA**

GLENIRA DE MOURA LEITE

Dissertação de Mestrado

Prof. Dr. JAIM LICHTIG

Orientador

SÃO PAULO

1983

Aos meus pais pelo
carinho, dedicação e
amor.

Aos meus irmãos,
pela amizade e
afeição.

Ao Prof. Dr. Jaim Lichtig,
grande mestre, incentivador e ami-
go, pela confiança, orientação se-
gura e efetiva, o meu reconhecimen
to, a minha gratidão.

A G R A D E C I M E N T O S

À DEUS, pela vida, paz, saúde e felicidade.

Ao INSTITUTO DE QUÍMICA, na pessoa de seu Diretor Prof. Dr. JOSÉ M. RIVEROS, pela oportunidade.

À ESCOLA DE FARMÁCIA-BIOQUÍMICA, ODONTOLOGIA E ENFERMAGEM DE ALFENAS, na pessoa de seu Diretor Prof. VÍNIO BARBOSA TAMBURINI, pela confiança e apoio.

Ao Prof. Dr. EDUARDO DE ALMEIDA NEVES, pela acolhida e apoio.

Ao Prof. Dr. PAULO ROBERTO DE ÁVILA AGOSTINI, pelo estímulo e amizade.

Aos Profs. Dr. ROBERTO TOKORO, Dr. IVANO GUTZ e LÚCIO ANGNES, pelos auxílios e cooperações prestados na realização deste trabalho.

À NITA, THAIS e LÚCIO, pela amizade, companheirismo e discussões.

Aos demais PROFESSORES, PÓS-GRADUANDOS e FUNCIONÁRIOS da Química Analítica, pelo saudável convívio, coleguismo e colaboração.

Ao SEBASTIÃO MEIRA, pelo trabalho de datilografia.

À ROSALVA, CIDA e LÚCIA, pela convivência e amizade.

À CAPES, Coordenadoria de Aperfeiçoamento do Pessoal de Ensino Superior, pelo auxílio financeiro.

E À TODOS AQUELES QUE DIRETA OU IN DIRETAMENTE CONTRIBUÍRAM PARA A REALIZAÇÃO DESTE TRABALHO.

---ooo000ooo---

Í N D I C E

1. INTRODUÇÃO	1
2. DETERMINAÇÕES POR POLAROGRAFIA DE PULSO DIFERENCIAL	5
2.1. Determinação de arsênio e chumbo por polarografia de pulso diferencial	6
2.2. Experimentos iniciais	15
2.2.1. Escolha do eletrólito de suporte	16
2.2.2. Escolha da varredura, amplitude de pulso, tempo de gotejamento adequados	25
2.3. Limite de detecção	26
2.4. Precisão do método	30
2.5. Possíveis interferentes	33
2.6. Procedimento recomendado para determinação de As(III) e Pb(II)	33
2.7. Considerações finais	34
3. DETERMINAÇÕES POR "STRIPPING"	38
3.1. Considerações sobre a aplicação da técnica "Stripping" para análise de As(III) e Pb(II) ..	39
3.2. Estudos da dissolução anódica "Stripping" de As(III) e Pb(II)	41
3.3. Procedimento utilizado para determinação de As(III) e Pb(II) com eletrodo sólido recoberto de mercúrio	44
4. DETERMINAÇÕES BIAMPEROMÉTRICAS	46
4.1. Determinação de Arsênio por Biamperometria ...	47
4.2. O Processo da Biamperometria	48
4.3. Determinação de Arsênio (III)	51
4.4. Escolha da Diferença de Potencial	54

4.5. O Uso de Brometo de Potássio.....	54
4.6. Concentração Mínima Determinada	56
4.7. Procedimento Recomendado	56
4.8. Determinação de Arsênio (V)	58
4.9. Determinação Biamperométrica dos sistemas As(V) / As(III) e I_2/I^-	59
4.10. Determinações Efetuadas	61
4.11. Concentração Mínima Determinada	64
4.12. Procedimento Recomendado	66
4.13. Aumento da Sensibilidade do Método	66
4.14. Formação de I_2 no Branco	69
4.15. Possíveis Interferentes	69
4.15.1. Interferência de Ferro	69
4.15.2. Interferência de Cobre	70
4.16. Biamperometria, um Tratamento Matemático	71
5. DETERMINAÇÕES COULOMÉTRICAS	76
5.1. Determinação Coulométrica de As(III)	77
5.2. Experimentos Realizados para a Determinação de As(III)	83
5.3. Considerações	87
6. PARTE EXPERIMENTAL	88
6.1. Aparelhagem Utilizada	89
6.2. Reagentes e Soluções	92
CONSIDERAÇÕES FINAIS	94
RESUMO	98
ABSTRACT	99
GLOSSÁRIO	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a crescente deterioração do meio-ambiente tem sido a preocupação fundamental de muitos grupos pertencentes ao governo, a vida acadêmica e a muitas associações.

A poluição nos alimentos, devido aos despejos industriais, e a contaminação do ar têm sido aumentadas em particular pelos metais pesados como mercúrio, chumbo, cádmio, cobre e pelos resíduos de pesticidas, tais como arsênio. Em particular, ocorre o problema de acumulação de chumbo e arsênio em alimentos e principalmente em matrizes biológicas.

O controle dos poluentes depende fundamentalmente da elaboração de métodos analíticos sensíveis, rápidos e de fácil execução.

De maneira geral, a absorção atômica tem sido

a técnica usada para análise de traços sendo também utilizada para determinação de chumbo (01). Contudo, a absorção atômica é praticamente insensível a arsênio (02-03). Este tem sido determinado por fluorescência (04-05) mas esta técnica requer separação demorada e apresenta limite de detecção de 0 a 2 ppm. Verifica-se também que, assim como a espectrôscopia de emissão (06), a diluição isotópica (7) é insensível a arsênio.

Quanto ao chumbo, determinações em alimentos e bebidas podem ser feitas gravimétrica (08), colorimétrica (09), eletrolítica (10) e espectrograficamente (11).

O arsênio tem sido determinado usualmente pelo método de Gutzeit (12-13), o qual é trabalhoso, demorado e há elevada chance de perdas durante o processo. A reprodutibilidade não é boa e os resultados são tomados em comparação a padrões preparados nas mesmas condições de análise. O limite de detecção por esse método é de 50 ppb, mas razoável reprodutibilidade só é conseguida com valores bem acima deste.

A polarografia DC tem sido usada (14), assim como a técnica "Stripping" (15-16) e polarografia de onda quadrada (17), mas nenhuma destas técnicas têm mostrado aumento na sensibilidade do processo. Alguns autores na tentativa de determinação conjunta de As e Pb, empregaram técnicas de extração extremamente tediosas (18).

Alguns autores executaram exaustivo trabalho na determinação de arsênio por polarografia de pulso dife-

rencial mas, encontraram sérias interferências de chumbo (19-21).

Determinações de arsênio por técnica "Strip - ping" tem sido feitas em eletrodos sólidos (20-23), assim como a determinação polarográfica por oxidação anódica (24).

Neste trabalho foram efetuados estudos objetivando-se a determinação conjunta de arsênio e chumbo por polarografia de pulso diferencial e a determinação de arsênio (III) e (V) por biamperometria, visando-se a aplicação em matrizes biológicas.

2. DETERMINAÇÕES POR
POLAROGRAFIA DE PULSO
DIFERENCIAL

2.1. DETERMINAÇÃO CONJUNTA DE
ARSÊNIO E CHUMBO POR POLAROGRAFIA DE
PULSO DIFERENCIAL

A polarografia de pulso veio sanar a busca de um aumento de sensibilidade na polarografia clássica, graças aos avanços da eletrônica, nos fins da década de 60.

O conceito de polarografia de pulso foi desenvolvido originariamente na Inglaterra por G.C. BARKER como uma continuação de seus trabalhos em polarografia de onda quadrada. Diversas publicações de BARKER e colaboradores discutem o conceito de polarografia de pulso (25-26).

A maior vantagem da polarografia com pulso vem a ser o rendimento no sinal medido, isto é, a relação i_F/i_C (i_F = corrente faradaica, i_C = corrente capacitiva) que é maior do que na polarografia convencional. Em polarografia com pulso normal, pulsos com amplitudes crescentes são

aplicados no eletrodo a partir de um potencial selecionado (figura 1). Assim o potencial é mantido no valor inicial selecionado, exceto durante a duração do pulso (26-30). Conseqüentemente, a onda polarográfica registrada, neste caso, possui o mesmo contorno que a onda obtida por polarografia clássica (D.C.). (Ver figura 3). No caso de polarografia de pulso diferencial, a uma rampa linear de potencial são aplicados pulsos de mesma amplitude, que se repetem após o mesmo intervalo de tempo (figura 2). A corrente registrada vem a ser a diferença entre as correntes medidas antes e após a aplicação do pulso (figura 2). Um polarograma típico efetuado por polarografia de pulso diferencial, num dado eletrólito de suporte é apresentado na figura 4. A corrente é sempre registrada perto do fim do pulso, nas polarografias de pulso normal e diferencial a fim de minimizar contribuições da corrente capacitiva (31)

Em um polarograma de pulso diferencial, como o da figura 4, existe o potencial de pico E_p , característico de uma espécie em um dado eletrólito de suporte, semelhante ao que ocorre na polarografia clássica em relação ao potencial de meia onda. A altura do pico à linha base, i_p , é proporcional à concentração da espécie na solução em análise. O potencial de pico E_p está relacionado com o potencial de meia onda $E_{1/2}$ através da expressão:

$$E_p = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2}$$

onde: ΔE é o valor do pulso aplicado (30).

FIGURA 1 -

Representação esquemática da curva tempo. Potencial para polarografia de Pulso Normal.

FIGURA 2 -

Representação esquemática da curva tempo. Potencial para polarografia de Pulso Diferencial

ΔE = pulso

$t_1 - t_2$ = duração do pulso

δt = intervalo de tempo em que a corrente é medida

FIGURA 3

COMPARAÇÃO DE UM POLAROGRAMA DE CORRENTE DIRETA (A) COM UM POLAROGRAMA DE PULSO NORMAL (B) OBTIDOS EM UMA MESMA SOLUÇÃO

FIGURA 4

POLAROGRAMA TÍPICO EFETUADO POR POLAROGRAFIA DE PULSO DIFERENCIAL

De acordo com OSTERYOUNG (30), ao se aplicar um pulso ΔE , obter-se-á uma variação de corrente Δi que obedece a expressão:

$$\Delta i = \frac{n^2 F^2}{4 RT} AC \Delta E \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

onde:

n = é o número de elétrons que participam do processo

F = valor de Faraday (96500 coulombs)

R = constante dos gases

T = temperatura em graus absoluto

A = área do eletrodo em cm^2

C = concentração da espécie

D = coeficiente de difusão cm^2/s

t = tempo em segundos

ΔE = amplitude de pulso

equação válida para pulsos até 50 mV.

Com pulsos acima de 50 mV, a corrente é dada pela equação de COTTRELL (30,32).

Quanto à sensibilidade, enquanto a polarografia clássica atinge $10^{-4}M$, a polarografia de pulso (normal e diferencial) podem atingir limites de 10^{-6} a $10^{-7}M$, devido principalmente ao fator i_F/i_C , sendo também fatores importantes os valores de pulso e o tempo de gotejamento. Contudo, para uma análise múltipla, os problemas encontrados na polarografia clássica são fundamentalmente os mes-

mos que na polarografia de pulso normal. Assim, é necessário que haja uma diferença relativamente grande (200 - 250 mV) entre os $E_{1/2}$ de duas espécies a fim de que possam ser determinadas por polarografia de pulso normal, o que limita o seu uso nas determinações. Por outro lado, na polarografia de pulso diferencial, uma diferença de apenas 50 - 70 mV entre os E_p de duas espécies, pode ser suficiente para a análise conjunta de ambas. Nessas condições, tem-se que usar varreduras pequenas de potencial, caso contrário pode ocorrer sobreposição das ondas. A razão da escolha da polarografia de pulso diferencial na resolução do problema estudado, pode ser facilmente verificado nas figuras 5 e 6, onde se percebe que por polarografia de pulso normal, não ocorre separação nítida das ondas de As (III) e Pb (II), assim como por polarografia clássica. A onda obtida por polarografia de pulso diferencial sofre influência do tipo de matriz usada, sendo que as ondas são tão pouco nítidas ou deformadas quanto mais irreversível for o processo eletroquímico, sendo ideal quando o processo for reversível ou quase reversível. Contudo, isso não impede de se ter uma reta no gráfico de i_p versus C e as aplicações analíticas são efetuadas sempre pelo método da adição de padrão, quando se minimiza o efeito da matriz (27,30).

Quanto aos valores de pulso, aconselha-se o uso de 50 mV, sendo que valores maiores que 70 mV podem eventualmente ocasionar problemas de corrente capacitiva residual (27,30), além de se obter baixa resolução nos po-

F I G U R A 5

POLAROGRAFIA DE CORRENTE DIRETA DE As(III)
 E Pb(II) EM $\text{NaCl } 2,0\text{M}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 2,0\text{M}$
 $[\text{As(III)}]$ E $[\text{Pb(II)}] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$. VARREDURA 2 mV/s
 TEMPO DE GOTEJAMENTO 1 s . AMPLITUDE DE PULSO =
 50 mV . TEMPERATURA $25,0 \pm (0,1)^\circ \text{C}$

FIGURA 6

POLAROGRAFIA DE PULSO NORMAL DE As(III)
 E Pb(II) EM $\text{NaCl } 2,0\text{M}$ E $\text{H}_2\text{SO}_4 2,0\text{M}$
 $[\text{As(III)}]$ E $[\text{Pb(II)}] = 5,0 \times 10^{-4}\text{M}$. VARREDURA 2 mV/s .
 TEMPO DE GOTEJAMENTO 1s . AMPLITUDE DE PULSO =
 50 mV . TEMPERATURA $25,0 \pm (0,1)^\circ\text{C}$

larogramas. Com relação ao tempo de gotejamento, em geral usa-se 1 seg ou 2 seg, sendo que com este último alcança-se maior sensibilidade; contudo nem sempre as ondas obtidas com 2 seg têm boa resolução.

2.2. EXPERIMENTOS INICIAIS

Confirmou-se experimentalmente que arsênio (V) é eletroinativo (19,21). Para sua determinação polarográfica há necessidade de uma redução a arsênio (III), eletroativo. Os agentes redutores sugeridos para esse propósito incluem hidreto de lítio e alumínio (33), íon cuproso, sais de hidrazina, solução ácida de iodeto (19,21,34) e íons sulfito em meio ácido (34). Sabe-se ainda que As (III) se reduz catódicamente, em eletrodo gotejante de mercúrio, dando duas ondas (número de oxidação + 3 a 0 e 0 a - 3) (14-19), sendo a segunda onda correspondente à formação de arsina AsH_3 . Portanto os presentes estudos foram efetuados com As (III) em polarografia de pulso diferencial, uma vez que por polarografia de corrente direta ou polarografia de pulso normal não se consegue separação nítida das ondas de As(III) e Pb(II), como pode ser visto atrás nas figuras nºs 5 e 6.

2.2.1. ESCOLHA DO ELETRÓLITO DE SUPORTE

No tratamento inicial de uma matriz biológica, busca-se a sua mineralização, pela fervura da mesma com H_2SO_4 concentrado e HNO_3 concentrado, principalmente (35-36). Alguns autores adicionam $HClO_4$ à mistura (37).

Assim, no final do tratamento resta apenas H_2SO_4 . Por esta razão, o estudo foi iniciado pelo uso de H_2SO_4 como eletrólito de suporte.

Inicialmente, visaram-se as ondas de ácido arsenioso e do complexo $[Pb(SO_4)_2]^{2-}$. Ocorre que, para a análise de ambos, observou-se que o ácido sulfúrico teria que estar presente em concentrações bem acima da máxima recomendada para polarografia de pulso diferencial (0,1 M) pois, somente em concentrações elevadas de H_2SO_4 ocorre o aparecimento da onda do As(III), infelizmente na mesma região em que aparece a onda do Pb(II).

Mesmo em H_2SO_4 2,00 M é impossível conseguir as ondas de arsênio(III) e chumbo(II) por polarografia de pulso diferencial; conseguiu-se apenas duas ondas, a de Pb(II) sobreposta à de AsH_3 (figura 7). Procurou-se, assim, separar as duas ondas, pela formação de outras espécies eletroativas. Fez-se então a separação das ondas de As(III) e Pb(II) com a adição de Cl^- na solução, com formação de $AsCl_3$ e clorocomplexos de Pb(II). As reações envolvidas são:

FIGURA 7

POLAROGRAFIA DE PULSO DIFERENCIAL DE $As(III)$
E $Pb(II)$ EM H_2SO_4 2,0M

$[As(III)]$ E $[Pb(II)] = 5,0 \times 10^{-4}$ M. VARREDURA 2 mV/s.

TEMPO DE GOTEJAMENTO 1s. AMPLITUDE DE PULSO =
50 mV. TEMPERATURA $2,5 \pm (0,1)^\circ C$.

Como se vê na figura 8, tem-se uma separação nítida de As(III) e Pb(II). A onda do arsênio(III) foi deslocada para potenciais menos negativos, permanecendo a onda do Pb(II) praticamente no mesmo potencial em que conseguiu ser obtida ao se utilizar apenas H_2SO_4 como eletrólito de suporte (figura 7).

Deste modo o eletrólito de suporte tem que ser constituído de H^+ e Cl^- (reações 1 e 2). Efetuou-se, portanto, um estudo sistemático variando-se as concentrações de H^+ e Cl^- , assim como as amplitudes de pulso. As soluções contendo H^+ e Cl^- foram preparados com:

- a) H_2SO_4 e NaCl
- b) H_2SO_4 e HCl
- c) HCl

Como era previsto, quanto maiores as concentrações de H^+ e Cl^- , tanto mais os equilíbrios das reações 1 e 2 se deslocam à direita com formação de AsCl_3 . Isto resulta em um deslocamento do E_p do AsCl_3 para valores me-

FIGURA 8

POLAROGRAFIA PULSO DIFERENCIAL As(III) E Pb(II)
 EM NaCl 2,0M E H₂SO₄ 2,0M
 $[As(III)]$ E $[Pb(II)] = 5,0 \times 10^{-4} M$. VARREDURA 2 mV/s. TEMPO
 DE GOTEJAMENTO = 1s. AMPLITUDE DE PULSO = 50 mV.
 TEMPERATURA $25,0 \pm (0,1)^{\circ}C$

nos negativos, melhorando-se a separação entre As(III) e Pb(II). Ver tabela I.

Verificou-se que o E_p do chumbo(II) depende apenas da concentração de Cl^- , sendo que após certa concentração deste, novos incrementos de Cl^- praticamente não alteram a posição do E_p do chumbo. Na tabela I encontram-se resultados desse estudo. Daí, provavelmente, ter-se predominantemente, a formação de $PbCl_4^-$.

Pode-se observar também, pela tabela II, que o $AsCl_5$ é inativo polarograficamente, no eletrólito de suporte estudado.

Pode-se ver nas figuras 9-10-11-12 o efeito do aumento da concentração de Cl^- na solução.

As melhores condições para a separação das ondas de $AsCl_3$ e clorocomplexo de Pb(II) foram conseguidas com:

a) H_2SO_4 2,0 M + NaCl 2,0 M

b) H_2SO_4 2,0 M + HCl 2,0 M

c) HCl 3,0 M

O polarograma da fig. 8 (pg. 19) foi tomado como referência para as observações da tabela I.

TABELA I

Polarografia de Pulso Diferencial de As(III) e Pb(II)

As(III) e Pb(II) = $5,0 \times 10^{-4}$ M, varredura 2mV/s, tempo de gotejamento 1s, amplitude de pulso 50 mV, temperatura $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Sendo 1º Ep de AsCl_3 , 2º de Pb^{2+} e 3º de AsH_3 .

SUBST.	REAGENTE	Ep (mV)	SENSIBILIDADE A/mm	OBSERVAÇÕES
AsCl_3 + Pb^{2+}	H_2SO_4 - 1,0 M NaCl - 2,0 M	0,300 0,450 0,600	$2,5 \times 10^{-7}$	Deslocamento do Ep do AsCl_3 para E mais negativo.
	H_2SO_4 - 2,0 M NaCl - 2,0 M	0,260 0,470 0,600	$2,5 \times 10^{-7}$	Ondas bem nítidas e definidas
	H_2SO_4 - 3,0 M NaCl - 2,0 M	0,170 0,520 0,610	$2,5 \times 10^{-7}$	O Ep do AsCl_3 deslocou-se para E
	H_2SO_4 - 4,0 M NaCl - 2,0 M	0,150 0,520 0,580	$4,0 \times 10^{-7}$	mais positivos.
	H_2SO_4 - 2,0 M NaCl - 1,0 M	0,310 0,450 0,610	$4,0 \times 10^{-7}$	Deslocamento do Ep AsCl_3 para E mais negativo. Fig. 11
	H_2SO_4 - 2,0 M NaCl - 3,0 M	0,170 0,500 0,590	$4,0 \times 10^{-7}$	O Ep do AsCl_3 deslocou-se para E mais positivo e o Ep da 2a. onda para junto da onda do AsH_3 . Figs.: 10, 9 e 12.
	H_2SO_4 - 2,0 M NaCl - 4,0 M	0,140 0,520 0,580	$4,0 \times 10^{-7}$	
	H_2SO_4 - 3,0 M NaCl - 3,0 M	0,190 0,560 0,610	$4,0 \times 10^{-7}$	

TABELA I - continuação

SUBST.	REAGENTE	E _p (mV) (-)	SENSIBILIDADE	OBSERVAÇÕES
AsCl ₃ + Pb ²⁺	H ₂ SO ₄ - 1,0 M HCl - 2,0 M	0,300 0,460 0,600	2,5 x 10 ⁻⁷	Deslocamento do E _p do AsCl ₃ para E mais negativo.
	H ₂ SO ₄ - 2,0 M HCl - 2,0 M	0,230 0,470 0,590	2,5 x 10 ⁻⁷	Ondas nítidas e definidas.
	H ₂ SO ₄ - 3,0 M HCl - 2,0 M	0,190 0,530 0,620	2,5 x 10 ⁻⁷	O E _p do AsCl ₃ deslocou-se para E mais positivo.
	H ₂ SO ₄ - 4,0 M HCl - 2,0 M	0,180 0,550 0,600	2,5 x 10 ⁻⁷	
	H ₂ SO ₄ - 2,0 M HCl - 1,0 M	0,300 0,420 0,590	2,5 x 10 ⁻⁷	Deslocamento do E _p do AsCl ₃ para E mais negativo.
	H ₂ SO ₄ - 2,0 M HCl - 3,0 M	0,180 0,540 0,620	4,0 x 10 ⁻⁷	O E _p do AsCl ₃ deslocou-se para E mais positivos e o E _p da 2 ^a onda para junto da onda do AsH ₃ .
	H ₂ SO ₄ - 2,0 M HCl - 4,0 M	0,160 0,550 0,600	4,0 x 10 ⁻⁷	
	H ₂ SO ₄ - 3,0 M HCl - 3,0 M	0,170 0,550 0,600	4,0 x 10 ⁻⁷	
	HCl - 1,0 M	0,420 0,640	4,0 x 10 ⁻⁷	Desaparecimento da 1 ^a onda.
	HCl 2,0 M	0,350 0,450 0,620	2,5 x 10 ⁻⁷	E _p do AsCl ₃ deslocou-se para E mais negativo.
	HCl 3,0 M	0,300 0,480 0,600	2,5 x 10 ⁻⁷	Ondas nítidas e definidas.
	HCl 4,0 M	0,190 0,500 0,590	2,5 x 10 ⁻⁷	E _p do AsCl ₃ deslocou-se para E mais positivo e o E _p da 2 ^a onda para junto da onda do AsH ₃ .

TABELA II

Polarografia de Pulso Diferencial de As(V) e Pb(II). As(V) e Pb(II) = $5,0 \times 10^{-4}$ M, varredura de 2 mV/s, tempo de gotejamento 1 s, amplitude de pulso 50 mV, temperatura 25,0 ($\pm 0,1$) °C.

SUBSTÂNCIA	REAGENTE	Ep (mV)	SENSIBILIDADE A/mm	OBSERVAÇÃO
AsCl ₅	HCl + = 2,0 M H ₂ SO ₄	0,465	$2,5 \times 10^{-7}$	Aparecimento apenas da onda de chumbo
+ Pb ²⁺	NaCl + = 2,0 M H ₂ SO ₄	0,470

FIGURA 9

PPD DE $As(III)$ E $Pb(II)$ EM $NaCl$ 4,0M
 E H_2SO_4 2,0M.
 $[As(III)]$ E $[Pb(II)] = 5,0 \times 10^{-4} M$. VARRE-
 DURA $2mV/s$. TEMPO DE GOTEJAMENTO
 1s. ΔE 50mV. TEMPERATURA $25,0 \pm (0,1)^\circ C$

FIGURA 10

PPD DE $As(III)$ E $Pb(II)$ EM $NaCl$ 3,0M
 E H_2SO_4 3,0M
 $[As(III)]$ E $[Pb(II)] = 5,0 \times 10^{-4}$ VARRE-
 DURA $2mV/s$. TEMPO DE GOTEJAMENTO
 1s. ΔE 50mV. TEMPERATURA $25,0 \pm (0,1)^\circ C$

E VS ECS, (mV)

FIGURA II

PPD DE As(III) E Pb(II) EM NaCl 1,0M
 E H_2SO_4 2,0M. $[\text{As(III)}]$ E $[\text{Pb(II)}] =$
 $5,0 \times 10^{-4}$ M. VARREDURA 2mV/s. TEMPO DE
 GOTEJAMENTO 1s. ΔE 50V. TEMP. (25 $\pm$ 0,1) $^\circ\text{C}$

E VS ECS, (mV)

FIGURA 12

PPD DE As(III) E Pb(II) EM NaCl 3,0M
 E H_2SO_4 2,0M. $[\text{As(III)}]$ E $[\text{Pb(II)}] =$
 $5,0 \times 10^{-4}$ M. VARREDURA 2mV/s. TEMPO DE
 GOTEJAMENTO 1s. ΔE 50V. TEMP. (25,0 $\pm$ 0,1) $^\circ\text{C}$

2.2.2. ESCOLHA DA VARREDURA, AMPLITUDE
DE PULSO, TEMPO DE GOTEJAMEN-
TO ADEQUADOS:

VARREDURA: Pelo fato de haver uma certa proximidade dos potenciais de pico (E_p) de arsênio(III) e chumbo(II), a varredura de trabalho foi fixada em 2 mV/s, confirmada após ensaios sistemáticos. Varreduras maiores apresentaram uma aproximação das ondas de arsênio(III) e chumbo e mesmo certo recobrimento delas entre si (6 mV/s), além de, nessas varreduras elevadas, não haver boa definição dos polarogramas.

TEMPO DE GOTEJAMENTO: Verificou-se que o tempo de gotejamento de 1 segundo forneceu boa definição nos polarogramas, com perda de sensibilidade em relação ao que se obteve com tempo de gotejamento de 2 segundos. Usando-se 2 segundos de tempo de gotejamento, a sensibilidade é maior, contudo, os polarogramas não são tão bem definidos.

AMPLITUDE DE PULSO: Estudos sistemáticos indicaram ser de 50 mV uma boa amplitude de pulso em relação a sensibilidade e definição do polarograma. Para amplitudes maiores, a definição não é boa. Para escolha da amplitude de pulso adequada fez-se um estudo sistemático com os seguintes valores: 5, 10, 20, 30, 50 e 100 mV.

As condições mais favoráveis para obtenção dos

polarogramas foram as seguintes:

- .amplitude de pulso = 50 mV
- .tempo de gotejamento = 1 seg
- .varredura = 2 mV/s

Na figura 8 tem-se um polarograma da mistura AsCl_3 e clorocomplexos de Pb(II) onde se observa a separação nítida das ondas nas melhores condições de trabalho.

2.3. LIMITE DE DETECÇÃO

Efetuuou-se um estudo com polarografia de pulso diferencial, a fim de se saber os limites de concentração de As(III) e Pb(II) possíveis de serem determinados, podendo-se determinar conjuntamente 75 ppb de As(III) e 100 ppb de Pb(II) .

Na tabela III tem-se os valores de corrente obtidos por polarografia de pulso diferencial para a mistura As(III) e Pb(II) em eletrólito de suporte H_2SO_4 2,0 M e NaCl 2,0 M. Cada valor é média de 12 medidas.

Nas figuras 13 e 14 tem-se as retas-padrões correspondentes a As(III) e Pb(II) . Os dados tratados pelo método dos mínimos quadrados fornecem, praticamente, a mesma reta.

TABELA III

Determinação conjunta por PPD de As(III) e Pb(II) em H_2SO_4 2,00 M e NaCl 2,00 M. Valores de I_p para 75 - 750 ppb de As(III) e 100 - 1400 ppb de Pb(II). Varredura 2 mV/s. Amplitude de pulso 50 mV, tempo de gotejamento 1 s, temperatura $25,0 \pm (0,1)^\circ\text{C}$.

C em ppb	As(III) Pb(II) 75 100	As(III) Pb(II) 112 140	As(III) Pb(II) 150 200	As(III) Pb(II) 375 400	As(III) Pb(II) 525 1000	As(III) Pb(II) 750 1400
$I_p \times 10^{-2}$ (μA)	1,50 18,20	3,70 32,00	4,20 41,00	11,40 68,00	16,20 196,00	23,40 264,00

FIGURA 13 -

Curva de calibração de 75 - 750 ppb de As(III) em H_2SO_4 2,0 M e NaCl 2,0 M. Varredura 2 mV/s, amplitude de pulso 50 mV, tempo de gotejamento 1 s, temperatura $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

FIGURA 14 -

Curva de calibração de 100 - 1400 ppb de $Pb(II)$ em H_2SO_4 2,00 M e NaCl 2,00 M. Varredura 2 mV/s, amplitude de pulso 50 mV, tempo de gotejamento 1 s, temperatura $(25,0 \pm 0,1)^\circ C$.

2.4. PRECISÃO DO MÉTODO

Fez-se a determinação de 12 soluções contendo 75 ppb de AsCl_3 e 100 ppb de Pb(II) . O mesmo foi feito para soluções contendo as concentrações máximas utilizadas para a determinação das retas-padrões, ou seja, para 12 soluções contendo 750 ppb de AsCl_3 e 1400 ppb de Pb(II) . Os resultados encontram-se nas tabelas IV e V.

Para medidas de As(III) e Pb(II) em H_2SO_4 2,0 M e NaCl 2,0 M obtidas diretamente em um único polarograma, foi verificado que a relação entre As(III) e Pb(II) e vice-versa, tem que ser no máximo de 3:1. Em casos de relação 5:1, deve-se efetuar dois (2) polarogramas com diferentes sensibilidades. Com relações acima de 5:1, o componente em menor concentração é determinado com precisão menor. Quando a relação atinge 10:1, torna-se difícil a determinação do componente em menor concentração. Nestes casos, como ocorre recobrimento das ondas, segundo OSTERYOUNG (30), pode-se medir a altura total da única onda obtida e, a seguir, adiciona-se Ce(IV) , que oxida As(III) a As(V) , eletroinativo; o excesso de Ce(IV) é reduzido pela gota de mercúrio a Ce(III) , sendo este eletroinativo. A seguir, repete-se o polarograma medindo-se apenas a onda de Pb(II) .

TABELA IV

Valores de $I_p \cdot 10^{-2}$ (μA) para As(III) e Pb(II) obtidos em H_2SO_4 2,00 M e NaCl 2,00 M, com varredura 2 mV/s, amplitude de pulso 50 mV, tempo de gotejamento 1 s, temperatura $(25,0 \pm 0,1)^\circ C$.

As(III) 75ppb	Pb(II) 100ppb
1,44	18,00
1,44	19,00
1,56	18,50
1,36	18,00
1,52	18,50
1,36	17,80
1,56	18,20
1,40	18,20
1,52	18,70
1,60	18,30
1,32	18,30
1,60	18,00
Média 1,473	18,291
Desvio padrão 0,099	0,339
Erro padrão 0,028	0,097
95% limite *2,20 x 0,028= de confiança= 0,063 Média $\pm$ 0,063	*2,20 x 0,097= 0,221 Média $\pm$ 0,221

*2,20 valor tabelado (38,39) para 12 amostras.

TABELA V

Valores de $I_p \cdot 10^{-2}$ (μA) para As(III) e Pb(II) obtidos em H_2SO_4 2,00 M e NaCl 2,00 M com varredura de 2 mV/s, amplitude de pulso 50 mV tempo de gotejamento 1 s, temperatura $(25,0 \pm 0,1)^\circ C$.

As(III) 750ppb	Pb(II) 1400ppb
23,70	26,40
24,20	25,80
23,00	26,80
22,00	26,60
22,50	25,80
22,00	26,80
23,50	26,20
23,70	26,40
22,50	26,70
23,20	26,90
23,50	26,80
24,70	25,80
Média 23,20	26,41
Desvio padrão 0,84	0,41
Erro padrão 0,243	0,119
95% limite 2,20 x 0,243=0,54 de confiança Média $\pm$ 0,54	2,20 x 0,119=0,26 Média $\pm$ 0,26

2.5. POSSÍVEIS INTERFERENTES

Dentre os metais comuns, eletroativos nas condições dos experimentos, cobre (II) e ferro (III) são os mais comuns normalmente presentes em matrizes biológicas (40-41). O ferro (III) é reduzido pela gota de mercúrio a ferro (II) e a eletroredução deste se dá a $-1,3$ V (42), não interferindo no processo. O Cu(II), nos eletrólitos de suporte considerados, apresenta onda polarográfica entre $+0,1$ V e $-0,05$ V, não interferindo, portanto, com as determinações conjuntas de As(III) e Pb(II).

2.6. PROCEDIMENTO RECOMENDADO PARA DETERMINAÇÃO DE As(III) e Pb(II)

A solução sulfúrica contendo As(III) e Pb (II) é transferida a um balão volumétrico de 10,00 ml (ou 25,00 ml), misturada com solução de NaCl de concentração conveniente a fim de resultar, por diluição, em 2,0 M. A seguir transfere-se a mesma à célula polarográfica desaeira-se com nitrogênio purificado. Efetua-se a varredura de 2 mV/s de $-0,10$ a $-0,70$ V, com tempo de gotejamento igual a 1 segundo, temperatura mantida em $25,00 (^{\pm} 0,10)^{\circ}\text{C}$.

NOTA: Utilizou-se água bidestilada para o preparo de soluções. Os balões e as pipetas foram condicionados, isto é, foram deixados em contato com as diversas soluções das espécies utilizadas. Após 2 dias, os mesmos

foram lavados com água bidestilada e novamente preenchidos com as respectivas soluções. Isto foi repetido várias vezes durante um mês e os balões e as pipetas foram unicamente usados para o preparo das soluções nas respectivas concentrações estudadas.

O uso de H_2SO_4 e HCl "SUPRA-PUR" MERCK melhorou consideravelmente a conformação das ondas pela eliminação de possíveis contaminantes a nível de traços.

2.7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

1) Verifica-se que a segunda onda do arsênio (AsH_3) desaparece quando a concentração de AsCl_3 é baixa (menor que 1×10^{-5} M). Portanto, é impossível determinar-se arsênio, pela redução do mesmo a arsina, na faixa de concentração utilizada neste trabalho.

2) Pela tabela nº I, verifica-se que o deslocamento da primeira onda do arsênio para valores menos negativos dependem da concentração de H_2SO_4 quando se fixa a concentração de Cl^- . Contudo, aconselha-se o máximo de H_2SO_4 2,0 M, a fim de não se introduzir maior quantidade de traços de espécies existentes no próprio H_2SO_4 , sendo esta concentração, ao mesmo tempo, a mínima necessária para uma boa resolução da onda do arsênio (III).

3) Igualmente o aumento da concentração de Cl^- , fixando-se a concentração de H_2SO_4 , segundo a tabela nº I, desloca o E_p do AsCl_3 para valores menos negativos,

não interferindo na altura da onda. Quando se tem apenas HCl, o aumento deste desloca o Ep do AsCl_3 também para valores mais negativos.

4) O aumento da concentração de Cl^- desloca o Ep do Pb(II) para valores mais negativos, como era de se esperar.

Portanto, o uso de eletrólito de suporte recomendado $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ ou $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ deverá estar nas concentrações mínimas necessárias, 2,0 M cada. Contudo, esta concentração não é crítica, podendo haver concentrações maiores. Deve-se, no entanto, evitar maiores concentrações pois, com isso, introduzem-se mais traços, possivelmente interferentes, dos próprios reagentes.

O eletrólito de suporte H_2SO_4 2,0 M + NaCl (HCl) 2,0 M (em suas concentrações mínimas necessárias) apresenta inconvenientes, no sentido que essas concentrações dos reagentes introduzem na solução traços inerentes aos mesmos, o que provoca o aparecimento de pequeníssimas ondas e, às vezes, deformações na onda principal. Note-se que na polarografia de pulso diferencial é recomendado o uso de eletrólitos de suporte em concentrações (0,01 a 0,10 M), por essas razões. Mas, foi necessário o uso das concentrações estabelecidas a fim de se conseguir o objetivo almejado, isto é, a separação nítida das ondas de As(III) e Pb(II). A separação de As(III) e Pb(II) só pode ser efetuada por polarografia de pulso diferencial pois,

com polarografia D.C. ou polarografia de pulso normal não se consegue separações nítidas das duas ondas. (Figuras páginas 13, 14).

5) No tratamento final das matrizes biológicas, é muito provável que o arsênio se encontre com número de oxidação +5. Daí, ser necessário inicialmente, a redução do mesmo a +3, com, por exemplo, íons sulfito ou cuprosos (19) os mais recomendados no caso de se objetivar a determinação conjunta de arsênio e chumbo.

6)

A relação entre a corrente e a concentração, que fornece a reta-padrão, geralmente é efetuada tomando-se como corrente, a perpendicular baixada do topo de cada onda à linha que une as bases da onda. Nos casos estudados, vistos acima, seriam as linhas baixadas dos topos (D e E) a AB e BC. Contudo, como recomendação não se deve focalizar apenas essas medidas, pois dependendo das ondas que precedem ou vem após, nem sempre esse método gráfico, dá resultados. Recomenda-se como medida, além da mencionada acima, as AF e CG. Assim verifica-se qual (ou quais) des

ses métodos de medida fornece a reta i versus C . No caso em estudo, foi AF versus C para arsênio e a altura baixada de E à BC para chumbo os meios escolhidos.

7) O método polarográfico desenvolvido pode ser facilmente utilizado na determinação de $As(III)$ e $Pb(II)$ em urina, suco gástrico e tecidos. Em geral, a concentração, comum de arsênio em urina para pessoas não expostas diretamente a contaminação é de 150 ppb (43).

A análise rotineira de intoxicação é efetuada em urina, sendo o método polarográfico, desenvolvido, uma opção preferível, ao método de Gutzeit(12-13) e ao de dietil ditiocarbamato de prata (44).

3. DETERMINAÇÕES POR "STRIPPING"

3.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE A APLICAÇÃO
DA TÉCNICA "STRIPPING" PARA ANÁL
LISE DE As(III) e Pb(II)

O número de trabalhos analíticos usando a técnica "Stripping" (varredura com dissolução anódica e catódica) tem aumentado nos últimos anos (45-48) assim como o número de livros sobre eletroquímica (49-50) que dedicam capítulos inteiros a essa técnica. Três livros sobre a técnica "Stripping" já foram editados (51-53).

A técnica "Stripping" é executada em dois estágios. No primeiro, as espécies a serem analisadas são preconcentradas na superfície de um eletrodo. Na segunda, as espécies preconcentradas são removidas para a solução através de varredura de potencial conveniente. A preconcentração é realizada pela aplicação de um potencial controlado correspondente à corrente limite da espécie. Se

as espécies a serem depositadas são cátions, em geral o potencial de deposição é mais negativo que os potenciais de redução dos mesmos correspondentes à corrente limite; se as espécies a serem analisadas são ânions, em geral o potencial para a preconcentração é mais positivo que os potenciais anódicos das ondas dos mesmos correspondentes à corrente limite. Com relação à segunda fase, no caso de preconcentração de cátions, a varredura é efetuada no sentido dos potenciais negativo para positivo e vice-versa no caso de ânions.

As espécies a serem depositadas são transportadas à superfície do eletrodo a velocidades pré-determinadas, estabelecidas pelos parâmetros hidrodinâmicos do sistema: a concentração das espécies na solução, os coeficientes de difusão dessas espécies, a natureza dos eletrólitos, a área do eletrodo, o tempo de eletrólise na preconcentração e, principalmente, a natureza do transporte de massa. Assim, pelo controle dos parâmetros na execução da análise, principalmente, tempo de deposição, pode-se obter fácil reprodutibilidade. Com relação ao transporte de massa, o mais simples vem a ser agitação mecânica usando-se agitador magnético ou utilizando-se o próprio eletrodo, acoplado a um motor.

A varredura, na segunda fase, pode ser efetuada pelo método da rampa linear (clássico) ou através dos métodos modernos, como polarografia de pulso diferencial. Na redissolução anódica ou catódica, obtém-se uma figura

semelhante à figura 15, quer se use rampa linear ou polarografia de pulso diferencial. As correntes resultantes e as posições dos picos são características das concentrações e das espécies, respectivamente, em solução.

Dos tipos de varredura experimentados na avaliação do "Stripping", ao que tudo indica, atualmente, apenas o pulso diferencial parece ter sido amplamente aceito em substituição à varredura de rampa linear. Algumas outras formas de ondas foram testadas mas, até o presente, não foram devidamente aceitas para uso analítico. A varredura com rampa linear fornece limite de detecção até $10^{-6} - 10^{-7}$ M, ao passo que a varredura usando-se polarografia de pulso diferencial, fornece limite de $10^{-8} - 10^{-10}$ M, pois neste último caso a interferência da corrente capacitiva é minimizada.

O aumento da deposição da espécie em solução para a superfície do eletrodo pode ser feita por três métodos principais: a) rotação de um eletrodo em uma solução estacionária; b) vibração da solução por ultra-som e c) movimentação da solução.

3.2. ESTUDOS DA DISSOLUÇÃO ANÓDICA

"STRIPPING" DE As (III) e Pb (II)

A idéia era a de se tentar determinar As (III) e Pb (II), conjuntamente por "Stripping" no eletrólito de suporte já estudado anteriormente.

FIGURA 15

"Stripping" de íons Cd^{++} pré-concentrados em Hg, em KCl 0,1M.

Estudos de determinações foram efetuados usando-se eletrodo sólido de platina e eletrodo de mercúrio (eletrodo de carbono vítreo recoberto com filme de mercúrio eletrodepositado).

Os eletrodos de gota pendente de mercúrio ainda são largamente usados nos processos "Stripping" (54), embora sérias limitações são apontadas desde 1969 (55). As principais limitações são: baixas sensibilidade e resolução, devido à difusão dos metais para dentro da gota. Os eletrodos sólidos, por outro lado, ultrapassaram as dificuldades acima mencionadas mas, ao mesmo tempo, introduziram outras, como possível modificação de superfície entre as determinações. Mas, apesar das novas dificuldades, os eletrodos sólidos mostraram-se mais sensíveis para análises. Alguns eletrodos sólidos empregados até o momento são carbono vítreo (56-57), pasta de carvão (58-59), grafite (60-61), grafite impregnado de cêra (62-64), níquel amalgamado (65-68), eletrodo de platina com filme de mercúrio (62-64) e carbeto de boro (69).

Inicialmente tentou-se a determinação de As (III) e Pb(II) em eletrodo sólido de platina. A determinação apenas de As em eletrodo de platina já consta da literatura (34).

Estudos de "Stripping" de soluções de As(III) e de Pb(II) foram efetuados usando-se o eletrólito de suporte estudado anteriormente. Assim, em H_2SO_4 2,0 M e

NaCl 2,0 M, com um eletrodo de platina giratório (600rpm), efetuou-se a deposição de As(III) e Pb(II) a -0,20 V, (a elevada acidez impediu o uso de um potencial mais negativo), durante 5 minutos. A seguir, a varredura foi efetuada no sentido anódico, com o uso de polarografia de pulso diferencial. Os polarogramas de As(III) e Pb(II) apresentaram E_p extremamente próximos, em torno de +0,30 V, o que indicou a impossibilidade de se determinar as duas espécies conjuntamente, por "Stripping" em eletrodo de platina giratório.

A seguir, tentou-se o uso de eletrodo sólido recoberto de filme de mercúrio.

3.3. PROCEDIMENTO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DE As(III) e Pb(II) COM ELETRODO SÓLIDO RECOBERTO DE MERCÚRIO

Utilizou-se um eletrodo de carbono vítreo de 3mm de diâmetro (TOKAY Co.) e, sob rotação do mesmo (600 rpm) efetuou-se uma prévia deposição de mercúrio por eletrólise da solução contendo HgCl_2 0,01 M e NaCl 0,10 M em um potencial de -1,00 V durante 10 minutos. A seguir, rapidamente o mesmo foi lavado e introduzido na solução-problema contendo As(III) 1×10^{-6} M e Pb(II) 1×10^{-7} M em H_2SO_4 2,0 M + NaCl 2,0 M. Sob rotação constante, depositaram-se As e Pb, no eletrodo de mercúrio assim preparado, a -1,00 V durante 5 minutos e, a seguir, efetuou-se a varredura no sentido anódico. Obteve-se apenas uma onda em tor-

no de $-0,38$ V.

Variou-se o tempo de deposição do mercúrio de 1 a 10 minutos a fim de se tentar obter filmes de várias espessuras, em $-1,00$ V e $-0,20$ V mas, os resultados foram os mesmos, isto é, uma única onda foi registrada. Ao que tudo indica, o arsênio deve aparecer em região de potenciais positivos, o que seria mascarado pela dissolução de mercúrio. Alguns autores falam da combinação de mercúrio com arsênio, o que deslocaria a onda de dissolução do arsênio para regiões positivas.

Estudo análogo foi efetuado usando-se HCl $3,0$ M como eletrólito de suporte, obtendo-se praticamente os mesmos resultados.

Estes resultados mostraram a impossibilidade de se determinar arsênio (III) e chumbo (II) em mistura por "Stripping" em eletrodo sólido ou em filme de mercúrio.

4. DETERMINAÇÕES BIAMPEROMÉTRICAS

4.1. DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO POR BIAMPEROMETRIA

Em 1897 SALOMON (70, 71) foi o primeiro a utilizar a amperometria com dois eletrodos indicadores aplicados à argentometria e, logo a seguir, NERNST e MERRIAM (72), aplicaram o mesmo método à acidimetria. Após um período de esquecimento, em 1926, FAULK e BAWDEN (73), aplicaram o método para a iodometria. A expressão usada "Dead-stop" deve sua origem ao trabalho destes últimos autores. Contudo, a divulgação do método foi efetuada a partir de 1943, quando WERNIMONT e HOPKINSON (74) introduziram o uso de método para dosagem de água segundo K. FISCHER (75). Foi DELAHAY (76) quem primeiro tentou explicar o fenômeno baseado nas curvas voltamétricas. Mais tarde, CHARLOT (77) e KIES (78) contribuíram para a explicação de forma simples. Desde então, a biamperometria tem sido usada apenas esporadicamente nas titulações; o próprio LINGANE (79) contribuiu

para isso ao enfatizar que a "reprodutibilidade da medida de corrente na biamperometria não é tão boa como na amperometria".

Contudo, passou despercebido pelos autores o fato de que, embora possa não haver reprodutibilidade nas medidas de correntes com duas amostras idênticas, a precisão analítica na determinação de espécie presente pode ser muito boa, especialmente em micro-escala quando as condições experimentais podem favorecer a interpretação da relação gráfica entre corrente e concentração, como retas. Outro fato decorrente e igualmente despercebido é a possibilidade de se usar a biamperometria para análise de traços, através do método da adição de padrão. A seguir serão apresentadas explicações sobre esses itens.

4.2. O PROCESSO DA BIAMPEROMETRIA

Vamos imaginar que tenhamos uma solução contendo apenas I^- e que mergulhamos um par de eletrodos inertes (Pt) na solução. Entre os eletrodos aplicamos uma diferença de potencial suficiente para oxidar I^- no ânodo e ao mesmo tempo tempo, reduzir I_2 no cátodo. Essa diferença de potencial é conseguida pela análise de voltamogramas de I^- e I_2 em eletrodos de platina. Contudo, não há necessidade de se trabalhar na região de corrente limite, apenas uma pequena diferença de potencial suficiente para efetuar as eletrólises catódica e anódica. A solução é man

tida sob agitação, a fim de se aumentar a corrente de medi-
da, pela convecção. No caso de I_2/I^- , uma diferença de po-
tencial de 10 mV é suficiente, usando-se eletrodos de Pt.
Vamos imaginar que I^- esteja sendo titulado com MnO_4^-/H^+

De início não há I_2 e assim o circuito está
aberto, pois a corrente só aparece quando ambos, I^- e I_2
são eletrolizados. Portanto, com a aplicação de 10 mV en-
tre os eletrodos de início não há passagem de corrente. A
medida que adicionamos MnO_4^- , o I^- se oxida a I_2 e, assim,
o circuito se fecha, aparecendo uma corrente. Podemos ver
isso claramente na Figura 16 .

À medida que se adiciona MnO_4^- , forma-se cada
vez mais I_2 e, assim, em função das concentrações de I^- e
 I_2 a corrente aumenta até atingir um valor máximo. A cor-
rente passa a ser dependente da espécie que está em me-
nor concentração, I_2 , daí ela aumenta à medida que a con-
centração de I_2 aumenta. Após atingir o valor máximo, onde
as concentrações de I^- e I_2 são mais ou menos iguais, ao
se continuar a titulação, a corrente decai pois, dependen-
do da espécie em menor concentração, após esse ponto máxi-
mo a corrente passa a depender apenas da concentração de
 I^- , que, agora começa a ficar em proporção menor. E, assim,
a corrente diminui até praticamente zero. Após, o ponto fi-
nal, indicado pela intersecção, o excesso de MnO_4^- / Mn^{++} é
responsável pela corrente registrada, com formação de MnO_2
em ambos eletrodos, irreversivelmente.

FIGURA 16

Curva de titulação Biamperométrica com dois eletrodos idênticos de platina de uma titulação de I^- com MnO_4^- .

4.3. DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO (III)

Sabe-se que o sistema $\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}$ possui $E^0 = 0,559 \text{ V (80)}$ e que o par $\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-$ $E^0 = 1,44 \text{ V (80)}$. Assim, imaginou-se a possibilidade de se titular As(III) com BrO_3^- por biamperometria, a nível de traços, aproveitando-se o fato de KBrO_3 ser estável em soluções bastante diluídas, com a adicional vantagem de ser padrão primário.

A idéia de se determinar As(III) em nível de traços, baseada no fato de que a corrente é função da convecção da solução, foi confirmada. Assim, soluções de As(III) contendo 75 ppb podem ser tituladas facilmente com BrO_3^- $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, utilizando-se aparelhagem simples.

Aplicando-se uma diferença de potencial de 100 mV entre dois eletrodos de platina mergulhados em solução de As(III) em meio ácido e contendo excesso de íons Br^- , não há passagem de corrente, obviamente, pois o sistema $\text{As(V)} / \text{As(III)}$ é irreversível e, essa diferença de potencial não é suficiente para executar uma possível redução de As(V) e oxidar As(III) . Do mesmo modo, na solução não existe algo para formar com Br^- um sistema reversível, sob essa diferença de potencial. Contudo, ao se adicionar BrO_3^- a essa solução, As(III) se oxida a As(V) mas, ainda não se observa a passagem de corrente elétrica. Quando todo o As(III) é oxidado a As(V) pelo BrO_3^- , a primeira gota de BrO_3^- , em excesso, que cai na solução, reage com o Br^- , formando Br_2 . Agora, ocorre a formação do sistema $\text{Br}_2 /$

Br^- , que sob 100 mV, permite a passagem de corrente elétrica, assim: Br_2 é reduzido no cátodo e Br^- é oxidado no ânodo, sendo essa corrente amplificada pela agitação da solução. Através da figura 17 pode-se verificar o processo descrito acima (titulação de As(III) com BrO_3^-). No ponto de intersecção entre as duas retas encontradas, temos o ponto final (p.f.).

Observou-se que retas podem ser obtidas se:

- Um dos componentes do sistema reversível (que fornece a corrente) estiver em grande excesso, ou seja, mantiver uma relação de no mínimo 200 vezes maior que a espécie em menor concentração.
- Se for efetuada a correção de volume nas medidas de corrente obtidas usando o fator $\frac{V_i + V_o}{V_o}$, (V_o = volume inicial da solução - V_i = volume adicionado à solução).

As semi-equações envolvidas são:

As reações efetuadas:

FIGURA 17

Titulação Biamperométrica de As (III) com KBrO_3 em meio ácido contendo excesso de KBr.

Titulação de $1,0 \times 10^{-6}$ M (75 ppb) de As(III) em H_2SO_4 0,5 M e 1,00 g de KBr com KBrO_3 $1,0 \times 10^{-5}$ M.

4.4. ESCOLHA DA DIFERENÇA DE POTENCIAL

Um estudo sistemático foi efetuado com soluções contendo H_2SO_4 0,5 M e As (III) 1×10^{-5} M (750 ppb), titulado com BrO_3^- 1×10^{-4} M. Tomou-se 50,00 ml desta solução em um bequer de 150,00 ml. Mergulharam-se 2 eletrodos de platina com cerca de 1cm^2 de área cada, e, através de um polarógrafo Sargente Welch (III), aplicou-se a diferença de potencial e, através do mesmo polarógrafo, mediram-se as correntes.

Foram testadas as diferenças de potencial de 10, 30 e 100 mV. Na tabela VI tem-se os valores de correntes encontrados nas titulações efetuadas. Como se observa, maior sensibilidade se consegue, obviamente, pela aplicação de 100 mV entre os eletrodos. Não se tentou uma maior diferença de potencial pois os íons H^+ poderiam interferir nos processos de eletrólise.

4.5. O USO DE BROMETO DE POTÁSSIO

A adição de KBr na solução em análise, foi feita de maneira a representar um excesso grande de Br^- em solução, o que facilita as reações envolvidas.

Considerou-se mais adequada a colocação de 1,00g de KBr na solução o que possibilita um excesso de Br^- em relação à oxidação de pequeníssima fração do mesmo a Br_2 , o que torna a corrente resultante, dependente de

TABELA VI

Valores de corrente (corrigida) obtidos em diferentes potenciais numa solução de: As(III) $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ em H_2SO_4 0,5M com lg de KBr titulada com KBrO_3 $1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Vol(ml) de NaBrO_3 adicionados	10 mV	30 mV	100 mV
	Sensibilidade 5 mm i ($\mu \text{ A}$)	Sensib. 10 mm i ($\mu \text{ A}$)	Sensib. 20 mm i ($\mu \text{ A}$)
0	-	-	-
0,5	1,22	1,42	2,02
1,0	4,49	3,06	4,28
1,5	7,83	4,53	6,69
2,0	9,88	6,44	8,95
2,5	11,97	8,29	11,97
3,0	14,31	9,96	14,63
3,5	16,59	11,34	16,59
4,0	18,58	12,63	19,00
4,5	20,28	13,63	20,71
5,0	22,11	15,18	22,11
5,5	25,31	16,53	23,97
6,0	27,33	17,69	26,32
6,5	28,93	18,98	28,82
7,0	30,55	20,40	30,32
7,5	32,20	21,85	31,05
8,0	33,64	18,56	33,06
8,5	35,10	19,66	33,64
9,0	36,58	21,00	34,81
9,5	38,56	21,90	35,10
10,0	40,32	22,32	36,00

Br_2 apenas, obtendo-se uma reta, conseqüentemente, após a correção das correntes medidas.

4.6. CONCENTRAÇÃO MÍNIMA DETERMINADA

Soluções contendo $1,0 \times 10^{-6}$ M (75 ppb) de As(III) em H_2SO_4 0,5 M e 1,00 g de KBr podem ser determinadas por titulação biamperométrica, usando-se 100 mV entre os eletrodos, com BrO_3^- $1,0 \times 10^{-5}$ M como titulante.

Assim, 12 amostras contendo 75 ppb de As (III) foram determinadas. Os dados encontram-se na tabela VII.

4.7. PROCEDIMENTO RECOMENDADO

Em um bequer de 100 ml, adicionam-se cerca de 30,00 ml de solução problema, 10,00 ml de solução de H_2SO_4 2,0 M. Mergulharam-se os dois eletrodos de platina de 1cm^2 cada e o agitador magnético sob agitação, constante, o galvanômetro é zerado e se adiciona a solução de BrO_3^- de 1,00 em 1,00 ml à solução. Se o nível a ser determinado de As(III) for $1,0 \times 10^{-6}$ M deve-se usar BrO_3^- $1,0 \times 10^{-5}$ M. Se o nível de As(III) for $1,0 \times 10^{-5}$ M, o BrO_3^- deve ser $1,0 \times 10^{-4}$ M, etc. Após o aparecimento de corrente, deve-se obter 5 ou mais valores adicionais a serem colocados no gráfico.

Uma análise assim efetuada leva de 3 a 4 minutos apenas para ser executada.

TABELA VII

Valores obtidos na determinação de 75,0 ppb de As(III) pelo método da Biamperometria.

CONCENTRAÇÃO DE As (III) EM ppb	
75,5	
74,8	
75,4	
74,5	
76,2	
74,5	
74,8	
75,5	
76,2	
75,2	
73,7	
75,2	
MÉDIA	75,12
DESVIO PADRÃO	0,72
ERRO PADRÃO	0,207
95% LIMITE DE CONFIANÇA	$*2,20 \times 0,207 = 0,45$
MÉDIA $\pm$	0,45
DIFERENÇA PORCEN- TUAL EM RELAÇÃO AO VALOR REAL	0,16%

*2,20 Valor tabelado (38,30) para 12 amostras.

4.8. DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO (V)

Em uma matriz biológica, o arsênio pode se encontrar com o número de oxidação (V) após o tratamento da amostra para mineralização da mesma.

Assim, elaborou-se um método de análise de As(V) por biamperometria, baseado em trabalhos realizados neste Instituto (81, 82, 83). Tratam da determinação por biamperometria com adição de padrão, técnica essa que torna a biamperometria mais abrangente e aplicável a traços.

A idéia fundamental vem a ser a possibilidade de se conseguir transformar as curvas de uma titulação biamperométrica em retas (figura 16). Assim, retomando o exemplo da página 48, I^-/I_2 , a corrente depende da espécie que está em menor concentração, (na primeira metade de I_2 e na segunda metade de I^-), obtendo-se curvas no gráfico (figura 16). Foi verificado nos trabalhos em andamento citados, que com relação ao par redox, a espécie que estiver em maior concentração numa relação de no mínimo 200 vezes maior que a outra espécie, as correntes obtidas e corrigidas do fator $\frac{V_i + V_o}{V_o}$, formará uma reta em função da espécie em menor concentração (V_i = volume adicionado, V_o = volume inicial da solução).

Foi também verificado que as áreas dos eletrodos não podem ser excessivamente grandes, pois eletrodos com áreas maiores do que 1cm^2 , não fornecem valores que repre

sentam retas.

A elevada concentração de uma das espécies garante uma condição ideal de eletrólito de suporte, permitindo, praticamente, a existência desprezível de corrente de migração, o exemplo efetuado anteriormente na titulação de As (III) com KBrO_3 , usando-se 1,00g de KBr mostra essa condição.

Acrescentando-se a isso o fato de se conseguir uma amplificação de correntes baixas por convecção, tem-se um método simples, sensível e abrangente para se determinar traços.

4.9. DETERMINAÇÃO BIAMPEROMÉTRICA DOS SISTEMAS As(V)/As(III) E I_2/I^-

Os sistemas $\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}$ e I_2/I^- possuem $E^\circ = 0,559 \text{ V}$ e $E^\circ = 0,535 \text{ V}$, respectivamente (80).

Como se observa, a fim de se conseguir uma oxidação de I^- por As(V), é necessário que a solução esteja suficientemente ácida e que haja, se possível, uma elevada concentração de I^- . Isto tudo pode ser observado pelas semi-reações abaixo:

Assim, pelo aumento da concentração de H^+ , o potencial do sistema AsO_4^{3-} / AsO_3^{3-} aumenta e, usando-se uma elevada concentração de I^- , o potencial do sistema I_2 / I^- diminui, havendo a possibilidade da reação abaixo ocorrer quantitativamente:

Portanto, tendo-se uma solução de As(V) em meio fortemente ácido e adicionando-se elevada concentração de I^- , a reação ocorre com formação de quantidades proporcionais de I_2 . Como há concentração elevada de I^- , pode-se utilizar o método da biamperometria para determinar o aumento crescente de I_2 na solução, pois a corrente medida será diretamente proporcional à concentração de I_2 que estará se formando.

A diminuição da concentração de I^- da solução, (que se transforma em I_2) é desprezível em relação à elevada concentração de I^- . Tem-se, portanto, um método simples e sensível de determinação de traços de As(V) por adição de padrão de As(V).

Portanto, tendo-se uma solução desconhecida de As(V), adiciona-se H_2SO_4 , mergulham-se 2 eletrodos de platina, desaeira-se a solução (para prevenir a oxidação de I^- pelo oxigênio do ar, pois a solução estará muito ácida), reveste-se externamente o bequer com papel opaco (para evitar a oxidação de I^- pela ação catalítica da luz). Mantendo-se agitação constante da solução, aplica-se uma diferença de

potencial entre os eletrodos, zera-se o galvanômetro e, a seguir, adiciona-se I^- em excesso. Forma-se I_2 proporcionalmente à concentração de As(V) presente na solução e a respectiva corrente é registrada. A seguir, adicionam-se volumes conhecidos de solução padrão de As(V) medindo-se as correntes indicadas. Feitas as devidas correções (volume e corrente) representa-se graficamente a corrente versus volume. Figura 18.

4.10. DETERMINAÇÕES EFETUADAS

Experimentos análogos aos efetuados no caso anterior mostraram ser 100 mV a diferença de potencial que pode oferecer sensibilidade suficiente, não se avançando além por razões de possibilidade de outras reações de eletrodo.

Assim, tomou-se 40,0 ml de solução de As(V) $1,0 \times 10^{-6}$ M em H_2SO_4 1,0 M, aplicou-se um potencial de 100 mV entre os eletrodos e o galvanômetro foi zerado. A seguir, cerca de 1,00 g de NaI foi adicionado e a corrente medida, sob agitação constante. Adicionou-se volumes iguais de 1,0 ml de solução padrão de As(V) $1,0 \times 10^{-5}$ M e as correntes foram anotadas.

Observou-se que a sensibilidade, neste caso, foi de cerca de 6 vezes maior que no caso anterior de Br_2/Br^- . Isto é lógico pois o sistema I_2/I^- possui E^0 menor, e maior reversibilidade.

Na figura 19, vê-se como pode-se determinar a concentração de As(V) na amostra original.

FIGURA 18

Determinação de As (V) pelo método biamperométrico com adição de padrão As (V) em meio ácido contendo NaI.

Determinação de $1,0 \times 10^{-6}$ M As(V) em H_2SO_4 1,0 M e 1,00 g NaI, pela adição de As(V) $1,0 \times 10^{-5}$ M.

FIGURA 19

Esquema para determinar o valor da concentração inicial utilizando o método da Biamperometria com adição de padrão.

Extrapolam-se a reta obtida pela adição de As(V) padrão  esquerda da ordenada, até a mesma encontrar o eixo da abcissa. Assim, vê-se que a altura AB, corresponde à corrente da solução original é igual a CD, pois os dois triângulos obtidos (X e Y) são iguais. Na abcissa à esquerda do ponto "0" (amostra original), coloca-se a mesma escala usada anteriormente, como imagem especular da primeira. Assim, a altura CD=AB indica a concentração da solução original determinada, "0". Na abcissa pode-se usar volumes do padrão adicionado, ao invés da concentração. Neste caso , basta efetuar-se o cálculo da concentração da solução padrão adicionada e diluída na amostra original. No caso em estudo, pelo gráfico, obtem-se 4,0 ml, assim, a amostra original apresenta concentração idêntica à 4,0 ml da solução padrão $1,0 \times 10^{-5}$ M adicionados na solução original. Assim,

$$4,0 \times 10^{-5} = 44 \times X$$

$$X = 1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

4.11. CONCENTRAÇÃO MÍNIMA DETERMINADA

12 determinações de As(V) $5,0 \times 10^{-7}$ M utilizando o método da adição de padrão foram efetuados de acordo com a tabela VIII. Os valores foram obtidos por via gráfica podendo facilmente serem obtidos através de regressão linear utilizando uma calculadora eletrônica, o que torna o método mais atraente quanto ao tempo de análise.

TABELA VIII

Valores obtidos na determinação de 37,5 ppb de As(V) pelo método da Biamperometria com adição de padrão.

CONCENTRAÇÃO	As (V)	EM	ppb
	37,0		
	36,8		
	36,9		
	36,9		
	37,2		
	37,0		
	37,0		
	36,8		
	36,7		
	36,8		
	37,0		
	37,2		
MÉDIA	36,94		
DESVIO PADRÃO	0,15		
ERRO PADRÃO	0,04		
95% LIMITE DE			
CONFIANÇA	$*2,20 \times 0,04 = 0,09$		
MÉDIA $\pm$	0,09		
DIFERENÇA PORCEN-			
TUAL EM RELAÇÃO	1,5%		
AO VALOR REAL			

*2,20 Valor tabelado (38,39) para 12 amostras.

Como se percebe, consegue-se, facilmente, determinar-se 37,5 ppb de As(V) $5,0 \times 10^{-7}$ M, o que torna o método com maior sensibilidade em relação a muitos já existentes, como o da polarografia de pulso diferencial e o clássico de GUTZEIT (13).

4.12. PROCEDIMENTO RECOMENDADO

Em um bequer de 100 ml, são inseridos 30,0 ml de solução problema contendo As(V). Adicionam-se 10,0 ml de H_2SO_4 4,0 M, adicionam-se os eletrodos de Pt, estabelece-se uma diferença de potencial de 100 mV entre os eletrodos e desaera-se a solução com nitrogênio puro durante 20 minutos. Após esse período, sob agitação constante, o galvanômetro é zerado e se adiciona cerca de 1,0g de KI. Ocorre a reação entre As(V) e I^- e se registra a corrente. A seguir, adicionam-se volumes de 1,0 ml de solução padrão de As(V). Após o registro dos valores das correntes, constrói-se a reta de acordo com o gráfico da figura 18.

4.13. AUMENTO DA SENSIBILIDADE DO MÉTODO

No caso de se ter As(V) como estado de oxidação final no tratamento de uma matriz biológica, ocorre a possibilidade de se ter interferência de Fe^{3+} e Cu^{2+} (40, 41), dois metais comuns que, estando presentes, podem ocasionar interferência devido à oxidação de I^- pelos mesmos.

Assim, procurou-se trabalhar em condições que possibilitasse a não interferência dos mesmos, tentando-se complexá-los e, ao mesmo tempo, procurou-se trabalhar em condições de menor concentrações de ácido e iodeto.

Experimentos efetuados mostraram que $I^- 3,0 \times 10^{-3} M$ vem a ser quantidade mínima necessária para a reação considerada. A seguir, tentou-se diminuir a concentração de H_2SO_4 o que não foi possível, pois a reação com concentração de H_2SO_4 menor que 1,0 M (e $I^- 3,0 \times 10^{-3} M$) leva um tempo longo para atingir o equilíbrio termodinâmico, o que tornaria o método não aproveitável.

Deste modo, imaginou-se que, com a adição de Cl^- , ocorreria a formação de $AsCl_5$, cuja reação com I^- poderia ser mais rápida, o que se comprovou.

Amostras de 40,0 ml contendo As(V) $5,0 \times 10^{-7} M$ em H_2SO_4 0,5 M e NaI (cerca de 0,5g) $3,0 \times 10^{-3} M$, foram testadas com a introdução de concentrações variáveis de Cl^- : 1,0, 2,0, 3,0 e 4,0 M. Na tabela nº IX, tem-se os resultados.

Vê-se que concentrações acima de 1,0 M de Cl^- os valores de corrente obtidos se mantêm praticamente constantes. A tentativa de se diminuir a concentração de H_2SO_4 pelo aumento da concentração de Cl^- não deu resultados positivos. Assim, as concentrações mínimas necessárias de H_2SO_4 e I^- são 0,5M e $3,0 \times 10^{-3} M$, respectivamente.

Portanto, com a possibilidade de se usar meno-

TABELA IX

Valores de corrente (corrigida) obtidos na determinação
biamperométrica de 37,5 ppb de As (V) em H_2SO_4 0,5 M e
NaI cerca de 0,5g em várias concentrações de cloreto.

VOLUME ml	NaCl 1M	NaCl 2M	NaCl 3M	NaCl 4M
0	-	-	-	-
+ 0,5gKI	3,0	3,80	2,5	3,0
1	3,70	4,18	3,06	3,97
2	4,51	4,68	3,95	4,68
3	5,51	5,30	4,77	5,30
4	6,48	5,94	5,40	5,94
5	7,26	6,71	6,16	6,38
6	8,17	7,84	7,25	7,28
7	9,46	9,23	8,09	8,09
8	10,44	10,40	9,16	8,93
9	11,32	11,40	9,91	9,79
10	12,36	11,76	10,68	10,68

res concentrações de I^- e H_2SO_4 , tentou-se o uso de EDTA para a complexação de Cu^{2+} e Fe^{3+} , possíveis interferentes. Estudos foram efetuados considerando-se a presença de 500 ppb de cada ($8,9 \times 10^{-6} M$ em Fe^{3+} e $7,9 \times 10^{-6} M$ em Cu^{2+}).

4.14. FORMAÇÃO DE I_2 NO BRANCO

A fim de se testar a presença de oxidantes nos reagentes, procedeu-se da seguinte maneira:

A 50,0 ml de uma solução contendo $6,8 \times 10^{-3} M$ em EDTA + NaCl 1,0 M e H_2SO_4 0,5 M, a mesma foi desaerada e, a seguir, adicionados volumes de As(V) $5,0 \times 10^{-6} M$ de 1,00 ml em 1,00 ml, obtendo-se uma reta. Pela regressão linear, calculou-se a concentração de interferentes no "branco" que forneceram I_2 e que foram equivalentes a cerca de 2 ppb de As(V). Esses interferentes podem ser traços de IO_3^- no iodeto e possivelmente As(V) no H_2SO_4 .

4.15. POSSÍVEIS INTERFERENTES

4.15.1. INTERFERÊNCIA DE FERRO:

500 ppb foram testados e constatou-se que em presença de $6,8 \times 10^{-3} M$ de EDTA, ocorria a formação de grande concentração de I_2 . Mesmo em presença de $6,8 \times 10^{-3} M$ de EDTA + 0,5 M de F^- , percebeu-se a formação de pequena concentração de I_2 .

Tentou-se o uso de $H_2PO_4^-$ $2,0 \times 10^{-2} M$, observan-

do-se que também ocorria formação de (pequena) concentração de I_2 . O mesmo aconteceu com $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 0,01 M. Neste caso, este reagente foi testado para Cu^{2+} não se obtendo resultados satisfatórios.

4.15.2. INTERFERÊNCIA DE COBRE:

Nas condições acima, com a presença de 500 ppb de Cu^{2+} , adicionou-se EDTA para uma concentração de 2000 ppm ($6,8 \times 10^{-3}$ M em EDTA), na tentativa de se complexar o Cu^{2+} . Esta concentração de EDTA é a máxima permitida pelas condições do meio pois, se se aumenta a concentração do complexante, o EDTA começa a precipitar-se. Assim, sem a presença de As(V), observou-se que 500 ppb de Cu^{2+} ($7,9 \times 10^{-6}$ M) em presença de 2000 ppm de EDTA ($6,8 \times 10^{-3}$ M) em H_2SO_4 0,5 M e NaCl 1,0 M ocasiona a formação de pequeníssima concentração de I_2 .

Como se percebe, o método é extremamente sensível, contudo, quando se tem As(V) para ser determinado, os resultados sofrem a influência de Fe^{3+} e Cu^{2+} , que não são totalmente mascarados pelos diversos agentes testados. Talvez por extração Fe(III) e Cu(II) possam ser removidos.

4.16. BIAMPEROMETRIA UM TRATAMENTOMATEMÁTICO

Imaginemos um par de eletrodos inertes, por exemplo, de platina, mergulhados em uma solução de iodo/iodeto. Vamos aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos de 100 mV e, mantendo a agitação na solução, vamos, adicionar, lentamente, íons tiossulfato. À medida que formos adicionando os íons tiossulfato, teremos o gráfico da figura 20. Na região 1 temos iodo e iodeto em concentrações praticamente iguais e ao se aplicar a diferença de potencial para as eletrólises de I_2/I^- , temos:

$$\Delta V = iR, \text{ onde}$$

ΔV = diferença de potencial

i = corrente resultante

R = resistência da solução

As reações que se passam em ambos os eletrodos são:

Agora, ao se adicionar íons $S_2O_3^{--}$ à solução, ocorre a reação:

FIGURA 20

Titulação Biamperométrica com 2 eletrodos de platina de uma solução de iodo-iodeto com íons tiosulfato como titulante.

O iodo é retirado e se forma íons tetrationato que não são eletroativos no potencial considerado. À medida que a concentração de iodo diminui, este vai "comandar" a corrente registrada pois, sabe-se que a corrente registrada é o resultado final dos processos anódicos e catódico (79). Assim, à medida que a concentração de iodo se torna menor que a de iodeto, entra-se na região 2, do gráfico, onde tem-se:

$$\Delta V - iR = E_a - E_c \quad \text{onde,}$$

E_a = Potencial do ânodo

E_c = Potencial do cátodo

isto é, os processos de eletrodo começam a ter significado à medida que uma das concentrações do sistema reversível diminui. Quando a concentração de iodo diminui abaixo de um certo limite, pela adição de íons $S_2O_3^{--}$, adentra-se a região 3 do gráfico, onde, de um modo geral iR pode ser desprezado, até certo ponto, pois torna-se pequeno comparado com $E_a - E_c$. Assim, desprezado iR , tem-se:

$$\Delta V = E_a - E_c$$

Na verdade, trabalhos já desenvolvidos neste Instituto, (81, 82, 83), mostraram que $\Delta V = E_a - E_c$ quando a concentração de uma das espécies for pelo menos 100 vezes maior que a outra. Com isto a região 3 se amplia, mesmo trabalhando-se com baixas diferenças de potencial em -

tre os eletrodos (que nestes casos, mais se distancia da condição de corrente limite). Portanto, por exemplo, para cada caso de I_2 / I^- , considerando-se 1 eletrão envolvido, temos:

$$E_a = C + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_a^O I_2}{C_{I^-}} \quad (1)$$

$$E_c = C + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_c^O I_2}{C_{I^-}} \quad (2)$$

onde,

C = constante

C_a^O e C_c^O são as concentrações de I_2 nos eletrodos.

Para as correntes temos:

$$i = K (C_{aI_2}^O - C) = K (C - C_{cI_2}^O) \quad (3)$$

Para eletrodos de área igual, K é o mesmo, desde que o sistema seja altamente reversível. Assim,

$$C_a^O + C_c^O = 2C \quad (4)$$

De 1, 2 e 4, vem:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_a^O}{C_c^O} = \frac{RT}{F} \ln \frac{2C - C_c^O}{C_c^O} = 0,0591 \log \frac{2C - C_c^O}{C_c^O} \quad (5)$$

$$\frac{2 C - C_c^O}{C_c^O} = 10^{E/0,0591} = \text{constante} \quad (6)$$

Assim,

$$C_c^O = K' C \quad (7)$$

e,

$$i = K C (1 - K') = i_d (1 - K') \quad (8)$$

Assim, i (corrente) é diretamente proporcional a C (concentração), obtendo-se uma equação de reta.

Assim, como se percebe, pode-se trabalhar facilmente pelo método da adição de padrão, pois tem-se uma linha reta. É claro que os valores de corrente obtidos devem ser corrigidos pelo fator $\frac{V + V_0}{V_0}$, como na amperometria. A reta obtida passa a ter desvios quando o volume da solução aumenta em 40%, em virtude da adição devido ao fato de que a agitação, neste caso efetuada de forma convencional, com agitador magnético, não ter possibilidade de sofrer correção. Contudo, análises com grande precisão podem ser efetuadas, pois consegue-se um número grande de medidas dentro do trecho em que se tem a linha reta.

5. DETERMINAÇÕES COULOMÉTRICAS

5.1. DETERMINAÇÃO COULOMÉTRICA DE As(III)

Como foi mencionado, embora o nível de detecção de As(V) seja muito bom por biamperometria, ocorre a possibilidade de interferência de Fe(III) e Cu(II). Assim, a fim de se eliminar as interferências excluindo-se a possibilidade de separação dos mesmos da solução, pensou-se na elevação do pH da solução com o uso de EDTA, quando Fe(III) e Cu(II) poderiam ser completamente mascarados.

Assim, para que Fe^{3+} e Cu^{2+} possam ser mascarados em solução, torna-se necessário que o pH esteja acima de 2,5. Contudo, com o pH acima de 2,5, a reação de As(V) e I^- é extremamente lenta, sem possibilidade de uso analítico. Portanto, neste caso, parece ser a saída o uso de um coulômetro para a determinação de As(III) em presença de Fe(III) e Cu(II), só que o arsênio tem de estar com o número de oxidação 3 (três). Assim, após o tratamento do material contendo As(V), este deve ser reduzido a As(III), por SO_2 , em meio ácido (34). Com isto, Fe^{3+} também se reduz a Fe^{2+} , mas se oxida em parte após, pelo oxigênio do ar. Assim, podemos ter As(III), Cu(II), Fe(III) e Fe(II), os três últimos como interferentes.

Pela adição de EDTA, seguido da elevação do pH da solução, os interferentes ficam completamente mascarados frente à reação com íons I^- . O Fe^{++} oxida-se pelo ar facilmente a Fe^{3+} . Mas, neste caso, para a geração de I_2 .

na solução, devido à elevação do pH, não se pode mais usar IO_3^- , mas o coulômetro. O I_2 gerado deve oxidar As(III) a As(V) em $\text{pH} = (7,0 - 8,5)$ a reação é quantitativa. Neste pH a complexação dos interferentes com EDTA em excesso é total.

Por outro lado, ficou esclarecido que a titulação de As(III) com íons BrO_3^- apesar de se efetuar em meio ácido, não sofre interferência dos íons Fe^{3+} e Cu^{++} ; porém, a mínima concentração de As que se consegue determinar é 75 ppb.

Assim, a fim de se aproveitar a grande sensibilidade do par I_2 / I^- por biamperometria e se determinar As em baixíssimas concentrações, sem as interferências de Fe^{3+} e Cu^{++} , que poderiam ser mascarados em pH elevado, imaginou-se a determinação de As(III) por titulação coulométrica, já amplamente estudada (84). Contudo, os autores citados não se preocuparam com as possíveis interferências, mas, somente com a reação em si envolvendo As(III) e I_2 . Como a titulação de As(III) com I_2 gerado coulométricamente é recomendada de ser efetuada em $\text{pH } 7,0 - 8,5$, nesse intervalo de pH íons Fe^{3+} e Cu^{++} podem complexar eficientemente com EDTA. Foi comprovado que nessas condições, Fe^{3+} e Cu^{++} não interferem na determinação de As(III) .

A determinação por titulação coulométrica (ou coulometria com corrente constante) tem como fundamento o fato de se manter uma corrente constante passando pelos

dois eletrodos imersos na solução, durante um certo tempo t . Assim, pelas leis de Faraday, o número de equivalentes gramas da espécie gerada ao nível dos eletrodos, por oxidação ou redução, é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade que é originada ao nível dos eletrodos. Assim,

$$n^{\circ} \text{ equivalente grama} = \frac{it}{96493}$$

onde:

i = corrente em ampères

t = tempo de duração da corrente em segundos

96493 Coulombs = 1 Faraday

Como se sabe, recomenda-se sempre a separação entre os eletrodos. O eletrodo de trabalho (cátodo ou ânodo) é mergulhado na solução enquanto o outro é colocado em um tubo de vidro com placa sinterizada, sendo que o tubo é mergulhado na solução. O tubo é preenchido com um eletrólito e, assim os produtos da eletrólise no eletrodo que não é de trabalho (mergulhado na solução no interior do tubo) não entra em contacto direto com a solução a ser analisada, evitando-se assim, contaminações. Muitas vezes recomenda-se colocar uma camada de agar-agar saturada com eletrólito na placa sinterizada, como medida de maior garantia. O esquema descrito acima pode ser visto na figura 21 .

Nas titulações coulométricas o grande problema inicial é saber se a reação almejada se processa com

FIGURA 21

Aparelho para titulação coulométrica com corrente constante.

eficiência de 100% ou próximo deste valor; o segundo problema é como determinar o ponto final da reação. Este último é mais simples de se resolver pois podemos associar qualquer método já existente tais como: espectrofotometria, amperometria, etc. No que se refere à eficiência da reação almejada, no nosso caso ela se resume à eficiência da reação de oxidação de I^- a I_2 pois As(III) não se oxida a As(V) eletroliticamente, isto é, se tivermos As(III) e I^- em solução apenas, no ânodo apenas ocorrerá a oxidação de I^- a I_2 . Se esta última reação ocorrer com eficiência de 100%, a titulação poderá se processar com bastante precisão pois o I_2 gerado poderá reagir quantitativamente com As(III) na solução, em pH 7,0-8,5. De acordo com LINGANE (79), I_2 é gerado com 100% de eficiência em ânodo de platina nas condições de se ter cerca de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ de eletrodo / mM de I^- .

No caso em estudo objetivou-se a determinação de traços de As(III) em presença de Fe^{3+} ou Cu^{++} . De acordo com os autores citados (84), o pH ótimo situa-se entre 7,0-8,5, o qual pode ser conseguido com tampão fosfato hidrogênio carbonato. Adotou-se o bicarbonato e um esquema de célula análogo ao de SWIFT (85) usando-se 2 eletrodos de platina de 1 cm^2 de área cada para a eletrólise e outros 2 eletrodos de platina de 1 cm^2 de área cada para as medidas por biamperometria; sensor adotado para o caso em estudo. Assim, no esquema da figura 21, os 2 eletrodos de platina para as medidas biamperométricas são mergu

lhados no recipiente já contendo os eletrodos para a eletrólise.

Adotou-se uma concentração fixa de As na solução a ser determinada (40,00 ml de solução $5,0 \times 10^{-7}$ M As(III) diluídos a 50,00 ml na solução de trabalho). O pH e a concentração de I^- na solução de trabalho foram as utilizadas anteriormente (84), isto é, utilizou-se 0,10 M em I^- e 0,10 M em HCO_3^- .

Experimentos iniciais foram realizados no sentido de se provar que o Fe^{3+} e Cu^{++} não interferem na titulação de As(III) nas condições estabelecidas. Assim, uma mistura de 1 ppm de Fe^{3+} e 1 ppm de Cu^{++} foi tratada com EDTA sendo a concentração final de EDTA $8,0 \times 10^{-4}$ M. Adicionou-se $NaHCO_3$ sólido a fim de se ter solução 0,10 M em HCO_3^- e, a seguir, adicionou-se KI sólido a fim de se ter solução 0,10 M em I^- . Não se verificou formação de I_2 através de medidas por biamperometria, com os eletrodos submetidos a diferença de potencial de 100 mV.

Assim, em um bequer de 100 ml contendo 1 ppm de Fe^{3+} e 1 ppm Cu^{++} , mascarados com EDTA com concentração total $8,0 \times 10^{-4}$ M, em HCO_3^- e I^- 0,1 M cada, em um volume final de 50,00 ml, mergulharam-se os dois eletrodos de platina de 1cm^2 de área cada para a eletrólise, sendo o cátodo contido dentro de um tubo fino com placa sinterizada contendo HCO_3^- 0,5 M. Também foram mergulhados dois eletrodos de platina de 1cm^2 de área para as medidas biam

perométricas. Figura 21. Aplicou-se uma corrente de eletrólise de 0,1 mA e 100 mV entre os eletrodos para as medidas biamperométricas. Manteve-se um tempo de 20 segundos durante a geração de iodo, após o qual a corrente de geração era desligada e, sob contínua agitação, esperava-se cerca de 30 segundos para a homogenização da solução, e conseqüentemente medida da corrente por biamperometria. Obteve-se uma reta quando se colocou em gráfico os valores das correntes obtidas versus tempo de geração.

5.2. EXPERIMENTOS REALIZADOS PARA A DETERMINAÇÃO DE As (III)

As soluções de As(III) foram preparadas minutos antes dos experimentos por diluição de amostras mais concentradas e colocadas em balões volumétricas previamente condicionados. (Conforme descrito na parte 2 pág.33).

Partiu-se de soluções $1,0 \times 10^{-3}$ M para as diluições; estas foram efetuadas com HCl 0,001 M a fim de se evitar adsorções de As(III) nas paredes dos balões.

Assim, 40,00 ml de solução de As(III) $5,0 \times 10^{-7}$ M foram colocados em um bequer de 100,00 ml; a seguir, adicionou-se 1,00 ml de solução, contendo mistura de Fe^{3+} e Cu^{++} (50 ppm de cada) de tal modo que, na diluição final as concentrações de ambos se reduziram a 1ppm cada. Adicionou-se a seguir 1,00 ml de EDTA 0,040 M, agitou-se, seguindo da adição de 8,0 ml de NaHCO_3 0,65M. Após

agitação, adicionou-se 0,9g de KI sólido. Os eletrodos foram introduzidos e, no tubo com placa sinterizada, foi introduzida solução de NaHCO_3 0,52M. Após agitação através de agitação magnética e mantendo-a constante, aplicou-se uma diferença de potencial de 100 mV entre os eletrodos sensores ligados ao sistema biamperométrico de medida (polarógrafo Sargent Welch III) e o galvanômetro do polarógrafo foi zerado. A seguir, sempre sob agitação constante de 0,1 mA foi gerada através do coulômetro Metrohm E 211 A e lançada aos eletrodos para a eletrólise, durante 20 segundos. Após esse tempo, a corrente foi desligada e, após 30 segundos em contínua agitação, a corrente foi registrada no galvanômetro. Este procedimento (20 segundos de corrente seguidos de 30 segundos de agitação) foi repetido várias vezes até se obter cerca de 6 a 7 valores de corrente. Os valores de corrente versus tempo resultam em uma reta.

Os valores foram obtidos pela aplicação da equação:

$$\text{número de equivalentes gramas} = \frac{it}{96493} \quad \text{ou}$$

$$\text{número de moles} = \frac{it}{96493 \times 2}$$

Os valores obtidos encontram-se na tabela X .

O gráfico de uma das determinações encontra-se na figura 22 .

TABELA X

Valores de tempo, obtidos na determinação de 37,5 ppb de As (III) por coulometria.

AMOSTRA	TEMPO EM (s)
1	41
2	40
3	42
4	40
5	39
6	41
7	39
8	41
MÉDIA	40,4
DESVIO PADRÃO	1,06
ERRO PADRÃO	0,37
95% LIMITE DE CONFIANÇA MÉDIA	$*2,36 \times 0,37 = 0,87$ $\pm 0,87$
DIFERENÇA PORCENTUAL EM RELAÇÃO AO VALOR REAL	4,6%

Valor teórico do tempo 38,6 s, supondo-se corrente exata de 0,000100 A.

* 2,36 Valor tabelado (38,39) para 8 amostras.

FIGURA 22

Determinação de 37,5 ppb de As(III) por titulação coulométrica com corrente de 0,1 mA.

5.3. CONSIDERAÇÕES:

Como se nota, não há dúvida que a determinação coulométrica de As(III) é viável, obtendo-se com boa reprodutibilidade determinações de 37,5 ppb em presença de 1ppm de Fe^{3+} e de 1 ppm de Cu^{++} . As poucas determinações efetuadas abrem o caminho para este estudo.

Futuras determinações deverão ser efetuadas a fim de se conseguir a menor concentração possível de As(III) a ser determinado. Muito possivelmente poder-se-á chegar a 10 ppb sem grandes dificuldades, desde que se use baixíssimas correntes de eletrólise. O coulômetro utilizado oferece ainda 0,03 mA.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6 - 1. APARELHAGEM UTILIZADA

6 - 1.1. POLAROGRAFIA DE PULSO

Utilizou-se para registro dos polarogramas um aparelho "POLARECORD" METROHM, modelo E 506, conectado a um "POLAROGRAPHY STAND" METROHM, modelo E 505, onde encontra-se a célula polarográfica e eletrodos.

6 - 1.1.1. ELETRODOS

Usou-se um sistema de 3 eletrodos, eletrodo de trabalho (eletrodo de mercúrio gotejante) eletrodo de referência ECS ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$) e eletrodo auxiliar (eletrodo de fio de platina). Os 3 eletrodos e a célula polarográfica são de origem METROHM e fazem parte do POLAROGRAPHY STAND, modelo E 505.

6 - 1.2. STRIPPING

Para a primeira etapa da técnica, ou seja, a preconcentração, utilizou-se um polarógrafo SARGENT-WELCH, modelo III, acoplado a uma célula polarográfica clássica (tipo H). Para a segunda etapa da técnica, ou seja, o "STRIPPING", utilizou-se o mesmo sistema usado na Polarografia de Pulso, um conjunto de aparelho marca METROHM constituído pelo "POLARECORD" e "POLAROGRAPHY STAND".

6 - 1.2.1. ELETRODOS

Utilizou-se também um sistema de 3 eletrodos, variando-se apenas o eletrodo de trabalho. O primeiro eletrodo de trabalho usado foi um eletrodo de fio de platina com 2,00 mm de comprimento e 0,050 mm de diâmetro. O segundo utilizado foi um eletrodo de carbono vítreo de 3,00 mm de diâmetro de procedência TOKAY Co., ambos conectados a um motor SARGENT-WELCH de 600 rpm.

Os outros 2 eletrodos usados no sistema foram eletrodos de referência ECS e eletrodo auxiliar (eletrodo de fio de platina).

6 - 1.3. BIAMPEROMETRIA

Para leitura das correntes utilizou-se um polarógrafo SARGENT-WELCH, modelo III.

6 - 1.3.1. ELETRODOS

Utilizou-se um par de eletrodos inertes (platina) com 1 cm^2 de área cada.

6 - 1.4. COULOMETRIA

Um coulômetro Metrohm E 211 A foi utilizado associado a um polarógrafo SARGENT-WELCH, modelo III.

6 - 1.4.1. ELETRODOS

2 eletrodos de platina de 1 cm^2 de área cada, foram utilizados para a geração de corrente e 2 eletrodos de platina de 1 cm^2 de área cada, foram utilizados para as medidas biamperométricas.

6 - 2. REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados no preparo de soluções eram de pureza analítica e de procedência MERCK.

A água utilizada em todas as análises era bidestilada. O uso de água deionizada acarretou interferência na técnica Polarográfica de Pulso Diferencial.

O mercúrio usado na análise era previamente purificado por processo químico e, a seguir, tridestilado à vácuo.

6 - 2.1. SOLUÇÃO DE ARSENITO DE SÓDIO

Preparou-se a solução estoque com água bidestilada, ao nível de 0,05 M e desta, foram retiradas amostras para posterior diluição e análise. A padronização dessa solução foi feita por iodometria (42).

6 - 2.2. SOLUÇÃO DE NITRATO DE CHUMBO

Preparou-se a solução estoque com água bidestilada, ao nível de 0,05 M e desta, foram retiradas amostras para posterior diluição e análise. A pa-

padronização foi feita por complexometria com EDTA (86).

6 - 2.3. SOLUÇÃO DE ARSENATO DE SÓDIO

Preparou-se a solução estoque com água bidestilada ao nível de 0,5 M e desta foram retiradas amostras para posterior diluição e análise. A padronização foi feita por iodometria (42).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho mostra estudos efetuados quanto à determinação de As e Pb em possíveis matrizes biológicas. Claro está que, embora o mesmo tenha atingido seus objetivos, muita coisa ainda está para ser feita, baseada no que foi estudado. Assim, quanto à polarografia de pulso diferencial, novas tentativas serão realizadas no sentido de conseguir determinações de menores concentrações de As(III) e Pb(II) em mistura. Este estudo abriu perspectivas para idêntico tratamento em outros não metais - como antimônio.

Também deverá ser estudada a determinação de As(III) e Pb(II) em fluxo contínuo com e sem injeção, usando-se um detector amperométrico.

Estudos de biamperometria mostraram a incrível potencialidade do método no que se refere à sensibilidade possível de ser atingida, considerando-se o equipamento

simples empregado. Neste sentido, determinações de Sb e Cr (VI) (87) NO_2^- , sulfetos e dissulfetos orgânicos (81), IO_3^- e I^- em água do mar (82), SO_2 e H_2S no ar (83), estão em andamento.

Outros temas serão em breve estudados, tais como CO_2 no ar e resíduos de Cl_2 e hipoclorito em águas industriais, assim como, certos pesticidas.

O processo coulométrico utilizado foi apenas um ensaio que mostra otimisticamente a possibilidade de se conseguir determinar concentrações de As(III) abaixo de 35,7 ppb; graças à possibilidade do coulômetro Metrohm ter uma corrente constante de 0,03 mA. Como se percebe este é o limite principal do método coulométrico para determinação de traços. Daí, o método biamperométrico, como recém-redescoberto (JAIM LICHTIG et al) ter significativa preponderância sobre o coulométrico, incluindo o aspecto custo de equipamento.

No entanto, no caso do As(III), não resta outra saída a não ser o método coulométrico, que pode se rivalizar com o espectrofotométrico existente (44). Outra saída, sem a utilização da coulometria, seria a eliminação prévia dos interferentes Fe^{3+} e Cu^{++} , por exemplo, por extração.

RESUMO

ABSTRACT

GLOSSÁRIO

RESUMO

Foram efetuados estudos sistemáticos visando-se a determinação conjunta de As(III) e Pb(II) por polarografia de pulso diferencial, conseguindo-se determinar 75 ppb de As(III) e 100 ppb de Pb(II) em mistura, em eletrolito de suporte H_2SO_4 2,0 M + NaCl 2,0 M, com E_p , respectivamente, -0,260 mV e -0,470 mV, com varredura de 2 mV/s e 1,0 s de tempo de gotejamento. Outros eletrolitos de suporte foram testados, sendo equivalentes na sua eficiência, tais como H_2SO_4 2,0 M + HCl 2,0 M e HCl 3,0 M.

Conseguiu-se por biamperometria a determinação de 75 ppb de As(III) por titulação com íons bromato em H_2SO_4 0,5 M e de 37,5 ppb de As (V) pelo método da adição de padrão, em H_2SO_4 0,5 M e I^- $1,0 \times 10^{-3}$ M (a diferença de potencial entre os eletrodos foi de 100 mV). 37,5 ppb de As(III) podem ser determinados via coulométrica em tampão 7,0 - 8,5, com I_2 gerado e biamperometria como detector.

ABSTRACT

A systematic study was carried out for the simultaneous determination of As(III) and Pb(II) through differential pulse polarography and analytical method for both was established with 75 ppb As(III) and Pb(II) in 2.0 M H_2SO_4 + 2.0 M NaCl, with E_p , respectively -0.260 mV and -0.470 mV at 25.0 °C, 1.0 s dropping time and rate of 2 mV/s. Other support eletrolites were tested, being equivalentents in perfomance. They were 2.0 M H_2SO_4 + 2.0 M HCl and 3.0 M HCl.

Through biamperometry was achieved and analysis of 75 ppb As(III) by titration with KBrO_3 in H_2SO_4 and 37.5 ppb As(V) by the standard addition method in 0.5 M H_2SO_4 and 1.0×10^{-3} M I^- . 37.5 ppb As(III) can be determined by titration with iodine generated coulometrically with biamperometry being the sensor.

G L O S S Á R I O

A	Ampère
C	Concentração
cm ²	Centímetro quadrado
DC	Corrente direta
E	Potencial
E ⁰	Potencial normal do sistema considerado
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
Ep	Potencial de pico
g	Gramma
i	Corrente
i _c	Corrente capacitiva
i _f	Corrente faradáica
i _p	Corrente de pico
ln	Logarítimo de base e
log	Logarítimo de base 10
M	Molar
mA	Miliampère
µA	Microampère
ml	Mililitro
mm	Milímetro
mM	Milimolar
mV	Milivolt
ppb	Partes por bilhão
PPD	Polarografia de pulso diferencial
ppm	Partes por milhão
PPN	Polarografia de pulso normal
rpm	Rotações por minuto
s	Segundo
t	Tempo
V	Volt ou volume (em ml)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. THOMAS, B., ROUGHAN, J.A., WATTERS, E.D., J. Sci. Food Agric., 23, 1493 (1972).
02. KIRKBRIGHT, G.F., RANSON, L., Anal. Chem. 43, 1238 (1971).
03. THOMPSON, R.J., MORGON, G.B., PURDUE, L.D., Atomic. Absorption Newsletter, 9, 53 (1970).
04. THOMPSON, K.C., WILDY, P.C., Analyst. 95, 776 (1970).
05. CLINE, J.D., Accounts Chem. Res., 4, 259 (1971).
06. LICHTER, F.E., SKOGERBOE, R.K., At. Abs. Newsletter , 10, 1480 (1971).
07. ZEMAN, A., STORKY, J., KRATZER, K., Radiochem. Radioanal. Lett. 4 (1), 1 (1970).
08. LOUIS MEITES, Handbook of Analytical Chemistry, McGraw-Hill, (1963).
09. RAUKINE, B.C., J. Sci. Food Agric. 6, 576 (1955).
10. PELMAN, J.L., A.O.A.C., 20, 622 (1937).
11. Mac LEAN, K.S., BYERS, L.D., BROWN, M.H., A.O.A.C. 50, 1366, (1967).
12. B. SANDELL, Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience (1959).
13. JACOPS, H.B., NEGLER, J., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. , 14, 442, (1942).

14. ARNOLD, J.P., JOHNSON, R.M., Talanta, 16, 1191 (1969).
15. TRUSHINA, L.F., KAPLIN, A. A., Zh. Anal. Khim. 25, 1616, (1970).
16. GY, F., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 45, 257, (1965).
17. HAGIWARA, K., MURASE, I., Bunseki Kagaku, 14, 757, (1960).
18. HAGIWARA, K., Bunseki Kagaku, 19, (4), 563, (1970).
19. MYERS, D.J., OSTERYOUNG, J., Anal. Chem. 45, 267, (1973)
20. WHITNACK, G.C., BROPHY, R.G., Anal. Chim. Acta, 48, 123, (1969).
21. HENRY, T. F., KIRCH, T. O., THORPE, T. M., Anal. Chem., 51 (2), 215, (1979).
22. HAMILTON, W.T., ELLIS, J., FLORENCE, M.T., Anal. Chim. Acta, 119 (2), 225, (1980).
23. HOLAK, W., Anal. Chem., 52 (13), 2189, (1980).
24. LOWN, A.J., LOHNSON, C.D., Anal. Chim. Acta, 41, 116, (1980).
25. BARKER, G.C., GARDNER, ⁴A.W., Atomic Energy Research Establishment, (G. Brit.), AERE Harwell c/r 2297 (1958).
26. BARKER, G.C., GARDNER, A.W., Z. Anal. Chem., 173, 79, (1960).
27. CHISTIE, J.H., OSTERYOUNG, R.A., J. Anal. Chem. 49, 301, (1974).

28. BLUTSTEIN, H., BOND, A.M., Anal. Chem., 48, 248, (1976).
29. RIFKIN, S.C., EVANS, D.H., Anal. Chem., 48, 1616, (1976).
30. PARRY, E.P., OSTERYOUNG, R.A., Anal. Chem., 37, 1634, (1965).
31. LICHTIG, J., Tese de Livre Docência, Inst. Química, USP, (1981).
32. DELAHAY, P., New Instrumental Methods in Electrochemistry, Interscience, New York, 1964.
33. SANDHU, S.S., SANDHU, R.S., SHARMA, K.D., Fresenius Z. Anal. Chem., 297, 32, (1975).
34. FORSBERG, G., O'LAUGHLIN, J.W., MEGARGLE, R.G., Anal. Chem., 47, 1586, (1975).
35. CURRY, A.S., Poison Detection in Human Organs, Charles C Thomas Publissner, 96, (1963).
36. BUZZO, A., Toxicologia, Ed. Lopes & Etchegoyen, S R L , 541, (1952).
37. MORAES, E.C.F., Curso Prático de Química Toxicológica, - Tese de Livre Docência, Inst. Ciências Farm. USP, 39, (1957).
38. SKOOG, D.A., Introducción a La Química Analítica, 53, (1975), Editorial Revertè.
39. VIEIRA, S., Uma Introdução à Bioestatística, FOP Unicamp Piracicaba, 245, (1980).
40. ADELSTEIN, S.J., VALLEE, B.L., The New England Journal of Medicine, 2, 892, (1961).

41. VALLADA, E.P., Manual de Exames de Urina, Livraria Atheneu do Rio, (1981).
42. VOGEL, I.A., Quantitative Inorganic Analysis, Longmans, Green and Co. London. (1968).
43. DOULL, J., Cassaret and Doull's Toxicology, 2a. ed., Macmillan Publishing Co. Inc. (1980).
44. GASTINGER, E., Mikrochim. Acta., 4, 526, (1972).
45. STOJEK, Z., KUBLIK, Z., J. Electroanal. Chem., 77, 205, (1977).
46. KABANOVA, O.L., GONCHAROV, Yu, A., Zh. Anal. Khim., 29, 65, (1974).
47. COPELAND, T.R., SKOGERBDE, R.K., Anal. Chem., 46, 1257, (1974).
48. BRAININA, Kh. Z., Talanta, 18, 513, (1971).
49. MAC ARTHUR, D.M., "Electrochemical Techniques" Character Solid Surfaces, 181-201, (1974), Ed. Kane.
50. PHILIP, F. PLENUM, NY., BARENDRECHT, E., Review on Stripping Voltammetry in Electroanalytical Chemistry, Vol. 2, A. Bard, Ed. Marcel Dekker Inc., N.Y., (1967), 53.
51. VYDRA, F., STRALIK, K., JULAKOVA, E., "Electrochemical Stripping Analysis", John Wiley, London, (1976).
52. BRAININA, Kh. Z., "Stripping Voltammetry in Chemical Analysis", John Wiley, N.Y., (1974).

53. NEEB, R., "Inverse Polarographie und Voltametric", Verlag Chemie, (1969).
54. TAMPA, M.G., VANTINI, N., J. Electroanal. Chem., 25, 235, (1970).
55. ZAKHAROVA, E.A., KILUIA, Z.G., RAKHMANINA, G.A., Elektrokhimiya, 5, 1494, (1969).
56. ZITTEL, H.E., MILLER, F.J., Anal. Chem. 37, 200, (1965).
57. KABANOVA, O.L., BENIAMINOVA, S.M., Zh. Anal. Khim, 26, 111, (1971).
58. OLSON, C., ADAMS, R.N., Anal. Chim. Acta, 22, 582, (1960).
59. JACOBS, E.S., Anal. Chem. 35, 2112, (1963).
60. MILLER, F.J., ZITTEL, H.E., Anal. Chem. 35, 1866, (1962).
61. VASSOS, B.H., MARK, Jr. H.B., J. Electroanal. Chem. 13, 1 (1967).
62. FERRIER, D.R., SCHOROEDER, R.R., J. Electroanal. Chem., 45, 343, (1973).
63. CLEM, R.G., LITTON, G., ORNELAS, L.D., Anal. Chem., 45, 1306, (1973).
64. CRISTIE, J.H., OSTERYOUNG, R.A., Anal. Chem., 48, 869, (1976).
65. YANIV, D., ARIEL, M., J. Electroanal. Chem., 79, 159, (1977).
66. ANOKHIM, B.A., IGNATOV, V.I., Zh. Anal. Khim., 29, 1046, (1974).

67. RAMALEY, L., BRUBAKER, R.L., ENKE, C.G., Anal. Chem., 35, 1088, (1963).
68. ROE, D.K., TONI, J.E.A., Anal. Chem., 37, 1503, (1965).
69. BLAEDEL, W.J., SCHIEFFER, G.W., J. Electroanal. Chem., 80, 259 (1977).
70. SALOMON, E., Z. Physik. Chem., 24, 55, (1897).
71. SALOMON, E., Ibid, 25, 366, (1898).
72. NERNST, W., MERRIAM, E.S., Z. Physik Chem., 53, 235, (1905).
73. FOULK, C.W., BAWDEN, A.T., J. Am. Chem. Soc., 48, 2045, (1926).
74. WERNIMONT, G., HOPKINSON, J., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 12, 272, (1943).
75. FISCHER K., Angew. Chemie, 48, 394, (1935).
76. DELAHAY, P., Anal. Chim. Acta. 8, 635, (1950).
77. CHARLOT, G., GAUGUIN, R., Anal. Chem. Acta., 8, 65, (1953).
78. KIES, H.L., Anal. Chim. Acta., 10, 575, (1954).
79. LINGANE, J.J., Electroanalytical Chemistry, 2^a Ed., Interscience Publishers, Inc. (1958).
80. LATIMER, W.M., The Oxidation States of the Elements & Their Potentials in Aqueous Solution, Tabuas 84,85, Englewood Cliffs, Prentice-Hall, Inc., (1952).
81. RESENDE, M.O., [Tese de Doutorado], Em andamento.

82. ZAIA, D.A.M., [Tese de Doutorado], Em andamento.
83. VALENTE, J.P.S., [Dissertação de Mestrado], Em andamento.
84. RAMSEY, W.J., FARRINGTON, P.S. & SWIFT, E.H., Anal. Chem., 22, 332, (1950).
EVERETT, G.W. & REILLEY, C.N., Anal. Chem., 26, 1750, (1954).
WISE, E.N., GILLES P.W. & REYNOLDS, C.A., Anal. Chem., 26, 779, (1954).
85. MEYERS, R.J. & SWIFT, E.H., J. Am. Chem. Soc., 70, 1047, (1948).
86. FLASCHKA, H.A., EDTA Titrations, New York, Pergamon Press. (1959).
87. PINTO, W., [Dissertação de Mestrado], Em andamento.