

Otimização de Metodologia para a Determinação de Arsênio Total por Polarografia de Pulso Diferencial (DPP)

Renata Guimarães Quelha de Sá

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

Maurilio Fonseca Menezes

Orientador, Químico, MSc.

RESUMO

Este estudo trata da otimização de uma metodologia analítica para a determinação da concentração de arsênio total por polarografia (DPP). O procedimento apresenta uma etapa prévia de redução da espécie As^{+5} a As^{+3} seguida do estudo dos parâmetros: pH, tempo de purga e estabilidade da solução de As^{+3} . Após definição dos parâmetros, foi construída uma curva analítica, na faixa de 0,1 a 1,5 mg/L, com coeficiente de correlação de 0,9976, o que demonstra sua linearidade e possível aplicação no controle ambiental do arsênio.

1. INTRODUÇÃO

O arsênio é um elemento de ocorrência natural na crosta terrestre, largamente distribuído no meio ambiente, podendo ser encontrado nas formas orgânica e inorgânica [1]. De um modo geral, as formas inorgânicas são mais tóxicas que as orgânicas, sendo a maioria solúvel em água. No caso do arsênio, a forma As^{+5} é cerca de 50 vezes menos tóxica que a forma As^{+3} [2,3].

A quantidade de arsênio ingerida para causar a intoxicação é fortemente dependente de seu estado químico, devido às características geoquímicas, fisiológicas e toxicológicas diferenciadas para cada espécie. Atualmente, o nível aceito de ingestão de arsênio em águas sem danos ao organismo tem sido de 100 a 200 $\mu\text{g/L}$ [1].

Devido ao grande emprego de compostos de arsênio na indústria, principalmente na fabricação de pesticidas [1], surge a necessidade de um estudo mais aprofundado sobre suas características tóxicas, inclusive sobre seu possível papel como agente carcinogênico e seu impacto no meio ambiente [4].

Vários métodos de determinação do elemento têm sido estudados [3,5]. Técnicas eletroquímicas, como a polarografia e a voltametria, constituem-se em importantes ferramentas no estudo do arsênio, pois além de alcançarem níveis ambientais [3,4,5,6,7,8,9,10], possuem sensibilidade semelhante a técnicas sofisticadas [3]. Essas técnicas também são capazes de realizar análises de especiação [3,5,9], dado de vital importância para o estudo da toxicidade do meio [3,4,5,6], cuja soma dos resultados fornece a concentração total do arsênio na amostra [7,8,10,11].

O estudo de parâmetros, tais como tipo de eletrodo [4,5,7,9], pH do eletrólito suporte [3,5,9], estabilidade do arsênio em solução [3,10] e tempo de purga [4,7] tem se mostrado importante para a otimização das condições de análise.

Este estudo apresenta o desenvolvimento do método polarográfico para a determinação de arsênio total como primeira etapa do estudo de especiação do elemento.

2. OBJETIVO

O presente trabalho visa estudar as melhores condições de análise para a determinação da concentração de arsênio total utilizando a técnica de Polarografia de Pulso Diferencial, com eletrodo do tipo DME (Eletrodo Gotejante de Mercúrio) [12,13], em relação aos parâmetros: pH, tempo de purga e estabilidade do arsênio em solução.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A determinação do arsênio total foi dividida em duas etapas:

- Redução da espécie As^{+5} a As^{+3} ;
- Estudo de otimização dos parâmetros de análise, como pH do eletrólito suporte, tempo de purga e estabilidade do As^{+3} utilizando a amostra obtida na etapa 1 e análise pela técnica DPP.

Para a etapa 1 foi utilizado um reator com 1000 mL de capacidade, com 4 saídas (para a entrada da amostra, do termômetro, do condensador e do borbulhador), onde foram adicionadas duas alíquotas: uma de 20 mL da solução padrão de arsênio (1000 mg/L da Merck) somada a 80 mL de água deionizada, e outra de 100 mL da solução do agente redutor escolhido, bissulfito de sódio ($NaHSO_3$ 1 mol/L), de modo que a concentração final de

$NaHSO_3$ no reator ficasse aproximadamente 0,5 mol/L e seu valor de pH em torno de 3,0.

O volume final de 200 mL no reator foi mantido sob aquecimento (70°C) e agitação constante por cerca de 30 minutos, com posterior resfriamento. Em seguida, a amostra foi desaerada por 15 minutos pela passagem de gás nitrogênio (N_2), sob aquecimento (70°C) e agitação constante.

A solução estoque resultante, de concentração 100 mg/L de As^{+3} e pH final 3,0, foi utilizada para a análise da etapa 2.

Para a etapa 2 foi utilizado um polarógrafo da Metrohm Modelo 646 VA Processor, Unidade 647 VA Stand com o eletrodo de trabalho MME (Eletrodo de Múltiplas Funções) na forma DME, eletrodo de referência Ag/AgCl em solução de KCl 3 mol/L e eletrodo auxiliar de platina.

Para o estudo do pH, foram utilizadas alíquotas da solução estoque, de modo que a concentração de As^{+3} ficasse em torno de 0,2 mg/L, considerando o volume final de 20 mL na célula. O ajuste do pH foi realizado na própria célula eletrolítica através da adição de HCl 3 mol/L, e os valores de pH verificados foram 0, 3,0 e 5,7.

A otimização do tempo de purga, que consiste na passagem de N_2 pela solução, foi avaliada através de testes com tempos de 5, 10 e 15 minutos. Foi utilizada uma solução de HCl (com pH 0) para o teste do branco. Nessa mesma amostra foi adicionada uma alíquota da solução estoque de As^{+3} , de modo que a concentração final na célula ficasse 0,2 mg/L.

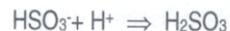
Para verificar a estabilidade da espécie As^{+3} em solução, foram realizados periodicamente (a cada 3 dias) testes com soluções de concentração inicial 0,2 mg/L de As^{+3} e pH final 0.

Após definição dos parâmetros, a curva analítica foi construída utilizando a técnica de adição padrão com concentrações finais de As^{+3} na faixa de 0,1 a 1,5 mg/L em pH 0.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Etapa de redução: Devido ao fato da espécie As^{+5} não ser reduzida eletroquimicamente na maioria dos eletrólitos, a etapa prévia de redução quantitativa de As^{+5} a As^{+3} se faz necessária para a análise. Nessa etapa, por se usar o redutor $NaHSO_3$, o controle do pH é de grande importância, devido à influência dos íons H^+ no equilíbrio da reação e, conseqüentemente, da

liberação do gás SO₂. A retirada desta espécie da solução deve ser eficiente pois, devido à sua característica polarograficamente ativa, sua presença pode interferir ou até mesmo obstruir o pico do arsênio de potencial próximo ao seu [7]. As reações podem ser consideradas, de modo simplificado, como:



Estudo do pH: Os resultados obtidos nos testes preliminares de pH estão representados na Figura 1.

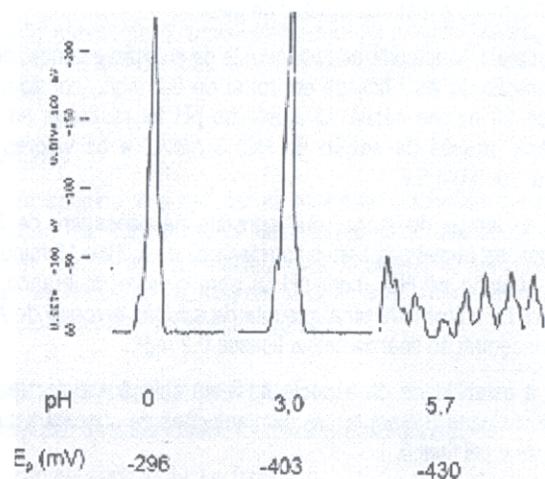


Figura 1 - Deslocamento catódico do potencial de deposição da espécie As³⁺ em função do pH

Na Figura 1 observa-se o deslocamento catódico do potencial de deposição de As³⁺ com o aumento do pH, além do pequeno acréscimo no sinal de corrente para o pH 3,0 em relação ao valor obtido nos testes em pH 0, no entanto, a análise em pH 3,0 não forneceu resultados reprodutivos. Tal constatação indicou que o melhor valor de pH para a análise ficou em torno de 0. Os resultados ratificam a relação entre o deslocamento do potencial de

deposição e o decréscimo da sensibilidade quando o pH aumenta, conforme observado por Forsberg [5] e Sadana [10].

Forsberg *et al* [5] relatam resultados semelhantes, aos obtidos nesse estudo (com eletrólito HCl 1mol/L), para uma solução de HClO₄ de mesma concentração, sendo a faixa de pH estudada de 0 a 2,0. Já Sadana [10] assume a faixa de trabalho ótima como sendo de 0,6 a 1,0 mol/L de HCl (pH em torno de zero), onde não houve variação significativa da sensibilidade dos resultados dentro do intervalo estudado.

Estudo do tempo de purga: Devido ao O₂ da água ser um interferente significativo no método polarográfico [12,13,14], o estudo do tempo de purga se torna imprescindível para a obtenção de resultados expressivos. A Figura 2 representa as linhas de base do teste do branco com tempos de purga de 5 e 10 minutos e o pico do As³⁺ obtido na análise.

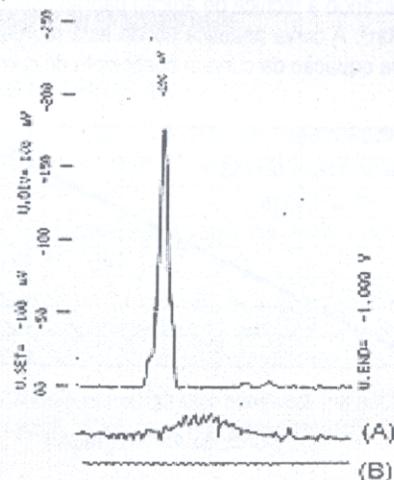


Figura 2 - Influência do tempo de purga na linha base do teste do branco em relação aos tempos de 5 (A) e 10 (B) minutos

Pode-se observar que com o tempo de 5 minutos (A) a linha base se mostrou extremamente irregular, o que poderia afetar o resultado com a formação de "ombros" no pico do arsênio. Para os valores de 10 (B) e 15 minutos, não foi detectada nenhuma melhoria significativa, sendo adotado, portanto, o tempo de purga de 10 minutos por questões de praticidade e rapidez.

Estudo da estabilidade da solução: Ao final do período de testes (realizados a cada 3 dias durante 9 dias) foi constatada a instabilidade da espécie As^{+3} em solução e sua tendência em sofrer oxidação ao seu estado As^{+5} , mais estável, no sétimo dia de análise. Foi observada a formação de um pico no potencial de deposição de cerca de -800 mV, o que sugere a existência da espécie As^{+5} na solução após esse período, em conjunto com o decréscimo do pico de As^{+3} . Sadana [10] detectou a instabilidade da solução em termos de perda percentual da concentração de As^{+3} por número de dias, sendo o resultado bem próximo ao encontrado em nosso estudo. O autor sugere a adição de um agente antioxidante para a preservação da solução estoque.

Curva analítica de As^{+3} : Com base nos resultados preliminares (tempo de purga: 10 minutos, pH final: 0, estabilidade da solução de arsênio: 7 dias e potencial de deposição: -296 mV) foi realizado o estudo da faixa linear de resposta do As^{+3} utilizando a técnica de adição padrão com concentrações de 0,1 a 1,5 mg/L de As^{+3} . A curva analítica obtida está representada na Figura 3 com sua respectiva equação da curva e coeficiente de correlação.

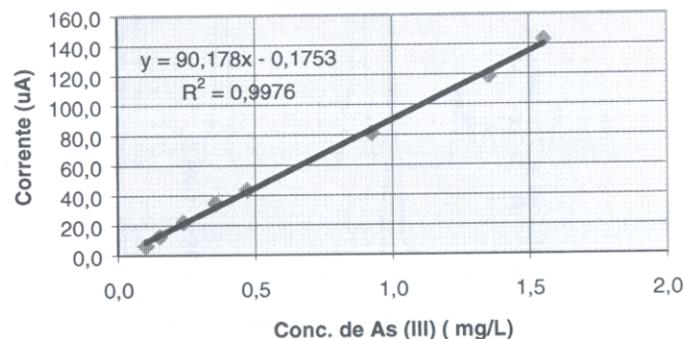


Figura 3 - Curva Analítica de As^{+3}

De acordo com a curva, pode-se notar que a faixa de concentração se mostrou estreita para o elemento. Para valores de concentrações superiores, foi observada uma estabilização do sinal da corrente. Esse efeito pode ser atribuído à redução da espécie As^0 a gás arsina AsH_3 [5], ou à saturação da solução.

5. CONCLUSÕES

Os parâmetros pH 0, tempo de purga 10 minutos, potencial de deposição de resposta máxima -296 mV e estabilidade da espécie As^{+3} em solução de 7 dias se mostraram eficientes para a análise. Pretende-se estudar, ainda, o melhor agente antioxidante para a solução estoque de As^{+3} .

A linearidade da curva analítica demonstra a capacitação da técnica polarográfica para análises de determinação do arsênio na faixa estudada, porém ainda se faz necessária a pesquisa quantitativa do limite de detecção e o aumento da faixa linear de resposta. O valor encontrado de 0,1 mg/L (100 ppb), encontra-se de acordo com o nível aceito de ingestão de arsênio, em águas, sem danos ao organismo, o que sugere sua possível aplicação no controle ambiental de arsênio.

Contudo, pretende-se otimizar a metodologia para níveis superiores de concentração e estudos de amostras reais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry-Public Health Statement. Informação obtida via Internet. (<http://atsdr1.atsdr.cdc.gov:8080/Toxprofiles/phs8802.html>).
2. Rajeshwar, K. *et al.* Electrochemistry and the environment. *Journal of Applied Chemistry*, v.24, pp. 1077-1091, 1994.
3. Sun, Y.C. *et al.*, New method of gold-film electrode preparation for anodic stripping voltammetric determination of arsenic (III and V) in seawater. *Talanta*, v.44, pp. 1379-1397, 1997.
4. Davis, P.H. *et al.*, Determination of total arsenic at the nanogram level by high-speed anodic stripping voltammetry. *Analytical Chemistry*, v.50, n.1, pp. 137-143, 1978.
5. Forsberg, G. *et al.*, Determination of arsenic by anodic stripping voltammetry and differential pulse anodic stripping voltammetry. *Analytical Chemistry*, v.47, n.9, pp. 1586-1592, 1975.
6. Florence, T.M., Electrochemical approaches to trace elements speciation in waters - A review. *Analyst*, v.111, pp. 489-505, 1986.
7. Henry, F.T. *et al.*, Determination of trace level arsenic (III), arsenic (V), and total inorganic arsenic by differential pulse polarography. *Analytical Chemistry*, v.51, n.2, pp. 215-218, 1979.

8. Myers, D.J. & Osteryoung, J., Determination of arsenic (III) at the parts-per-billion level by differential pulse polarography. *Analytical Chemistry*, v.45, n.2, pp. 267-271, 1973.
9. Viltchinskaia, E. A. *et al.*, Simultaneous determination of mercury and arsenic by anodic stripping voltammetry. *Electroanalysis*, v.9, n.8, pp. 633-670, 1997.
10. Sadana, R.S., Determination of arsenic in the presence of copper by differential pulse cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. *Analytical Chemistry*, v.55, n.2, pp. 304-307, 1983.
11. Jagner, D., Josefson, M. and Westerlung, S., Determination of arsenic (III) by computerized potentiometric stripping analysis. *Analytical Chemistry*, v.53, n.13, pp. 2144-2146, 1981.
12. Rach, P. & Seiler, H., *Polarography and Voltammetry in Trace Analysis*, ed. Hütthig, 1987.
13. Meites, L., *Polarographic Techniques*, ed. Interscience Publishers, 2nd edition, 1967.
14. Ewing, G.W., *Métodos Instrumentais de Análise Química*, v. 1, ed. Edgard Blücher Ltda., 1972.

Normalização de Metodologias de Química Analítica de Interesse do CETEM: Especificação de Cromo em Lixívias e Efluentes (Resultados Preliminares)

Renata de Pinho Gomes

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UERJ

Maria Inês C. Monteiro

Orientadora, Química Analítica, Ph.D.

Nilza M. Miranda de Oliveira

Co-orientadora, Química, FAHUPE

RESUMO

As condições para a especificação de cromo por volumetria de oxi-redução foram otimizadas. A determinação de Cr(III), após sua oxidação, e de Cr(VI) pode ser realizada por titulometria direta, em meio de H₂SO₄, em concentração menor que aquela proposta na literatura. Os resultados de especificação de cromo em soluções-padrão, contendo diferentes razões Cr(III):Cr(VI) foram satisfatórios. Portanto, o método pode ser testado em amostras sintéticas e reais.

1. INTRODUÇÃO

O cromo é freqüentemente utilizado nas indústrias têxtil, de tintas, pigmentos, secantes, mordentes, borracha, plástico, cerâmica e couro, entre outros(1). Na maioria das aplicações, o Cr(VI) age como oxidante, sendo reduzido a Cr(III). Com a finalidade de reciclagem do metal, e também da eliminação da toxidez do efluente descartado, o Cr(III) é, geralmente, precipitado quimicamente, enquanto o Cr(VI) remanescente é reduzido e, posteriormente, também precipitado. Entretanto, este procedimento é caro, sendo necessárias outras alternativas economicamente viáveis para a recuperação do metal(2). Para o acompanhamento dos processos, devem ser conhecidas as concentrações de Cr(III) e Cr(VI), em níveis maiores e de traços. Além disso, a especificação do metal torna-se indispensável, devido a diferentes atividades toxicológicas, de transporte e de bioacumulação das espécies. O cromo trivalente é considerado um elemento-traço essencial à manutenção do metabolismo dos lipídios, das proteínas e da glicose. Ao contrário, o cromo hexavalente é tóxico para as plantas e animais, devido ao