



MERYENE DE CARVALHO TEIXEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO
ANALÍTICO UTILIZANDO ELETRODO DE
PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM
NANOTUBOS DE CARBONO PARA
QUANTIFICAÇÃO DE ARSÊNIO EM
CACHAÇAS**

LAVRAS-MG

2013

MERYENE DE CARVALHO TEIXEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO ANALÍTICO UTILIZANDO
ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM
NANOTUBOS DE CARBONO PARA QUANTIFICAÇÃO DE ARSÊNIO
EM CACHAÇAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Adelir Aparecida Saczk

Coorientador

Leonardo Okumura

LAVRAS-MG

2013

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Teixeira, Meryene de Carvalho.

Desenvolvimento de um método analítico utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com nanotubos de carbono para quantificação de arsênio em cachaças / Meryene de Carvalho Teixeira. – Lavras : UFLA, 2013.

72 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Adelir Aparecida Saczk.

Bibliografia.

1. Cachaça. 2. Contaminante. 3. Método eletroanalítico. 4. Voltametria. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 541.3724

MERYENE DE CARVALHO TEIXERIA

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO ANALÍTICO UTILIZANDO
ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM
NANOTUBOS DE CARBONO PARA QUANTIFICAÇÃO DE ARSÊNIO
EM CACHAÇAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 28 de fevereiro de 2013.

Dra. Maria das Graças Cardoso - UFLA

Dra. Fabiane de Oliveira Cantão Fonseca - UFLA

Dra. Adelir Aparecida Saczk

Orientadora

Dr. Leonardo Okumura

Coorientador

LAVRAS - MG

2013

*A toda a minha família, em especial à minha mãe e ao meu pai,
por incentivarem meus sonhos e me guiarem até eles
com tanto amor e dedicação.*

*Aos meus irmãos, André e Fábio, e minha madrinha, Ana Carolina, pela
amizade e carinho.*

*Ao namorado, amor da minha vida, por atuar como um dos meus pilares
de sustentação, com toda paciência e compreensão.*

*A finalização desse estudo representa a conquista de mais uma grande
etapa da minha vida, na qual vocês figuraram como atores principais.*

A vocês...

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Química (DQI), pela oportunidade concedida para a realização do mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

À professora Adelir, que é mais que uma orientadora, é uma amiga e, sem seus conselhos, nada disso teria sido feito e eu não teria chegado onde cheguei.

Ao professor Luiz A. B. Andrade (Chacrinha) do departamento de agricultura pela ajuda nos experimentos, total atenção e paciência em me ensinar.

À Shirley, secretária da pós-graduação do departamento de Química, que tanto me ajudou nas mancadadas com as matrículas, com scanners e documentos, dentre outras coisas.

Aos meus verdadeiros amigos que lutam na mesma batalha, Tati, Ana, Tefânia, Pâmela, Vinícius, Marco Túlio, Pablo, Zé e Clara, vocês merecem todos os meus agradecimentos e reconhecimento, por me fortalecerem ao longo da minha vida acadêmica com conselhos e ajuda na realização de todos os meus sonhos e objetivos... além de deixarem meus dias mais divertidos.

Aos químicos companheiros de laboratório, Bianca, Rafael, Thallis e Robson, por fazerem parte dessa loucura de sermos químicos.

“Sonho que se sonha só
É só um sonho que se sonha só
Mas sonho que se sonha junto é realidade”

Raul Seixas

RESUMO

O arsênio é classificado como agente carcinogênico, mutagênico e teratogênico para o ser humano. Ao longo da história, este elemento foi utilizado de variadas formas, desde medicamentos a princípio ativo de agroquímicos, contaminando o meio ambiente. Vários casos de acidentes devido a estas contaminações em solo e água já foram relatados e o uso do arsênio, proibido. O Ministério da Saúde e o CONAMA estabeleceram valores máximos de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para água potável. As técnicas eletroanalíticas vêm sendo utilizadas e obtendo bons resultados, em comparação com outras técnicas espectroscópicas, para a quantificação deste composto. Um método eletroanalítico utilizando soluções de Cu^{2+} em meio ao eletrólito suporte foi desenvolvido para a determinação de arsênio em aguardente de cana, por meio de um eletrodo de trabalho que consiste de pasta de carbono modificado com nanotubos de carbono (CNTPE) e resinas poliméricas. As modalidades voltamétricas de onda quadrada (SWV), varredura linear (LSV) e pulso diferencial (DPV) com redissolução catódica foram empregadas para CNTPE contendo óleo mineral e silicone. Os melhores resultados foram obtidos com as técnicas LSV e DPV. As curvas analíticas foram lineares entre os intervalos $30,0\text{-}110,0 \mu\text{g L}^{-1}$, para LSV e $10,0\text{-}110,0 \mu\text{g L}^{-1}$, para DPV. O limite de detecção e de quantificação para CNTPE com óleo mineral foi de $10,3$ e $34,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e, com silicone, $3,4$ e $11,2 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Este método foi aplicado para a determinação do arsênio cinco amostras comerciais de cachaça e os resultados estão em boa concordância com os resultados obtidos pela técnica espectrométrica de absorção atômica combinada com geração de hidretos.

Palavras-chave: Arsênio. Eletrodo de pasta de carbono. Nanotubos de carbono. Cachaça. Voltametria.

GENERAL ABSTRACT

Arsenic is classified as a carcinogen, mutagen and teratogen for humans. Throughout history this has been used in various forms, since the drugs active ingredient of pesticides, contaminating the environment. Several cases of accidents due to these contaminants in soil and water have been reported and the use of arsenic prohibited. The Ministry of Health and CONAMA established maximum values of 10 g L^{-1} for drinking water. The electroanalytical techniques have been used with good results in comparison with other spectroscopic techniques for quantification of arsenic. An electroanalytical method using Cu^{2+} solutions amid the supporting electrolyte was used for determination of arsenic in sugarcane brandy using an electrode consisting of carbon paste modified with carbon nanotubes (CNTPE) and polymeric resins has been developed. The square wave (SWV), linear sweep (LSV) and differential-pulse (DPV) voltammetry modes with cathodic stripping were employed for CNTPE containing mineral oil and silicone. The best results were obtained with techniques LSV and DPV. The analytical curves were linear between the ranges of 30.0 to 110.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ for LSV, and from 10.0 to 110.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ for DPV. The limit of detection (L.O.D.) and quantification (L.O.Q.) for CNTPE in the case of mineral oil was 10.3 and 34.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ in the case of silicone 3.4 and 11.2 $\mu\text{g L}^{-1}$. This method was applied to the determination of arsenic in five commercial sugarcane brandy samples and these results are in good agreement with those obtained by hydride generation, combined with atomic absorption spectrometry (HG AAS).

Keywords: Arsenic; Carbon paste electrode; Carbon nanotubes; Sugarcane brandy; Voltammetry.

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	
1	INTRODUÇÃO	11
2	REFERENCIAL TEÓRICO	13
3	CONCLUSÃO	35
	REFERÊNCIAS	36
	SEGUNDA PARTE – ARTIGO.....	45

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

O estado de Minas Gerais, além da fama de grande produtor de café, passou a ser reconhecido também, quando o assunto é cachaça de qualidade. A cachaça mineira é fabricada em alambique e em pequena escala. Devido ao reconhecimento e à sua valorização como bebida destilada de qualidade, conquistou a preferência de apreciadores de diversas partes do mundo, colaborando para o aumento nas exportações. As marcas mineiras são de renome, assumindo posição de destaque no país e no exterior.

A composição da cachaça é regulamentada pela Legislação Nacional sob a fiscalização do Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento (MAPA). A legislação estabelece os padrões de identidade e de qualidade da bebida, os quais são regulamentados por meio da Instrução Normativa nº. 27 (BRASIL, 2005) e têm a finalidade de moderar a influência de cada componente nas características sensoriais da bebida.

Como a cachaça está no ranking das melhores bebidas e com grande aceitação no mercado nacional e internacional, há a necessidade de se conhecer a composição físico-química, tanto inorgânica (metais e outros) como orgânica (componentes secundários). Dentre os contaminantes da cachaça, está o metaloide arsênio. Este elemento apresenta, mesmo em pequenas concentrações, caráter mutagênico, teratogênico e carcinogênico para o ser humano. O limite máximo de quantificação deste elemento já foi estabelecido pelos órgãos fiscalizadores e é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Porém, o seu agente contaminante ainda não foi determinado. Há algumas indicações, tais como soldas dos alambiques, materiais contaminados e até a própria cana-de-açúcar, quando se utilizam herbicidas arseniacais, ainda permitidos pela lei brasileira.

A qualidade da bebida deve-se ao conjunto da fabricação e também à matéria-prima, que deve ser compatível com as exigências da indústria e dos

atributos do produto final. A cana-de-açúcar deve atender a um conjunto de características tecnológicas, de produção e microbiológicas que definam a sua qualidade e tenham influência no seu processamento, uma vez que as técnicas empregadas na fabricação da aguardente não conseguem minimizar os efeitos de matéria-prima de baixa qualidade e produtividade. Um estabelecimento competitivo em qualidade tem suas atenções voltadas para a produtividade e a qualidade da cana-de-açúcar.

O estudo de técnicas para a determinação de arsênio em diversificadas matrizes vem sendo discutido exaustivamente e diversas descobertas têm sido feitas para melhor determinação e quantificação. Leis estabelecendo técnicas padronizadas para a determinação de compostos inorgânicos já foram estabelecidas, sendo que, para a determinação de arsênio, se utiliza a técnica de espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos (BRASIL, 1998) que, muitas vezes, é onerosa.

As técnicas eletroanalíticas também têm sido aplicadas na determinação de traços de metaloides em diversificadas amostras, como alimentos e bebidas, apresentando resultados compatíveis em termos de precisão com as técnicas tradicionais. As técnicas voltamétricas, além de utilizarem pequenas quantidades de reagentes, são técnicas capazes de analisar as diferentes formas inorgânicas e orgânicas de arsênio. Apresentam, também, equipamentos de pequeno porte, podendo ser deslocados para análise “in loco”, fácil manutenção, curto tempo de análise, limites de detecção e quantificação na faixa de picômetros, alta precisão e seletividade.

A fim de tornar essa técnica mais acessível, os eletrodos de trabalho compostos por pasta de carbono estão sendo desenvolvidos e se destacam por apresentarem, além de baixo custo, baixas correntes de fundo e possibilidade de modificações em sua estrutura, melhorando a seletividade e a reatividade. Apresentam vantagens quanto à facilidade de preparação e de regeneração da

superfície, além de resistência mecânica e a solventes não aquosos e a não geração de resíduos tóxicos.

Para aumentar a condutividade elétrica de tais eletrodos, os nanotubos de carbono têm se tornado importante ferramenta. Estes compostos têm alta área superficial, estabilidade química e elevada condutividade elétrica, tornando-se, assim, um bom modificador para compor os eletrodos de pasta de carbono. Estes dispositivos têm características peculiares que os distinguem de outros eletrodos, pois se apresentam cada vez mais precisos, sensíveis e seletivos.

Assim, o presente trabalho foi realizado com o objetivo de desenvolver um método utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado por nanotubos de carbono, para quantificar arsênio em cachaças de Minas Gerais por técnicas voltamétricas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Tanto os gregos quanto os romanos utilizavam o arsênio para curtir o couro e envenenar seus inimigos. No século XI já se tinha conhecimento de três espécies de arsênio: a branca, a amarela e a vermelha, e também da sua atuação cancerígena. Nos dias atuais, ele é utilizado em tratamento contra leucemia, na alimentação de animais e também como herbicida em plantações de cana-de-açúcar. Neste contexto, inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas para verificar a contaminação da cachaça por arsênio.

2.1 Arsênio

O arsênio é um elemento tóxico e naturalmente encontrado em quantidades traço no ar, água, solo e organismos; sua abundância na crosta terrestre está em 52º lugar. A concentração de arsênio aumenta por ações

antrópicas, como mineração, refino de rochas e práticas agrícolas, levando a sérias contaminações. Elevados níveis de arsênio dissolvido no ambiente natural são atribuídos, tipicamente, aos fluidos geotérmicos, à oxidação do arsênio contido em sulfuretos e dessorção de superfícies minerais (BREIT; HUO, 2012).

Seu aspecto é cristalino, quebradiço, incolor, inodoro e, quando aquecido, oxida-se a óxido arsenioso (As_2O_3). Foi largamente utilizado para envenenamento durante muitos séculos, mas há relatos de sua utilização para fins terapêuticos desde 400 a.C. Atualmente, essa função terapêutica tem sido aplicada com o uso de trióxido de arsênio (As_2O_3) em tratamentos para leucemia. Atua como agente quimioterápico de função idiopática, empregado para tratamento na leucemia quando esta não apresenta respostas aos primeiros agentes da linha de tratamento. Suspeita-se que o As_2O_3 induza células cancerígenas a passar por apoptose (autodestruição celular) (LOU et al., 2013).

A função de envenenamento também é utilizada, pois compõe, como agente majoritário, herbicidas arseniacais orgânicos utilizados em plantações de cana-de-açúcar (DOWN AGROSCIENCES, 2012). Ácido cacodílico (ácido dimetilarsínico), metilarsenato dissódico e metilarsenato monossódico (MSMA) (Figura 1) são exemplos de alguns pesticidas e herbicidas ainda utilizados em grandes plantações. Outra aplicação é no ramo da medicina veterinária, em que o arsênio é utilizado como agente antiparasitário e como aditivo em ração animal, para acelerar o crescimento (OLAVARRIA-FULLERTON et al., 2011).



FIGURA 1: Fórmulas estruturais de compostos arsênicos utilizados em pesticidas e herbicidas.

O arsenito tem se apresentado como espécie mais solúvel, móvel e mais tóxica que os compostos de arsenato. A toxicidade está diretamente relacionada com a solubilidade em água e em fluidos biológicos. O grau de toxicidade corresponde à seguinte ordem decrescente: arsina > arsenitos inorgânicos > compostos trivalentes orgânicos > arsenatos inorgânicos > compostos pentavalentes orgânicos > compostos arsônicos > arsênio elementar. As espécies arsenobetaína e arsenocolina são consideradas atóxicas (Figura 2) (CARTER; APOSHIAN; GANDOLFI, 2003).

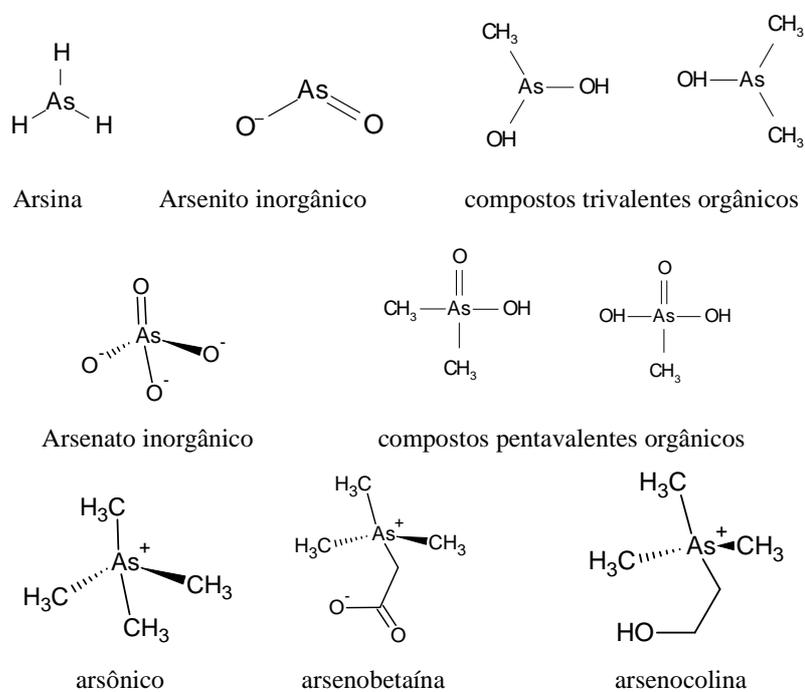


FIGURA 2: Fórmulas estruturais de compostos arsênicos ordenados em grau de toxicidade.

Em condições moderadas, o arsênio encontra-se reduzido a arsenito (III), mas a sua forma predominante é o arsenato (V) que é, geralmente, estável à oxidação em ambientes oxigenados. Assim, o arsênio na forma de arsenato

predomina em ambientes aeróbicos e, devido à similaridade com o fosfato, pode participar de muitas reações celulares, como a substituição do fosfato em macromoléculas de DNA e a competição pelo transportador de fosfato, bem como inibir a síntese de ATP, como pode ser observado na Figura 2 (ROSEN, 2002). Uma vez absorvido, o arsenato pode ser reduzido a arsenito e inibir a atividade de várias enzimas e ou induzir o aumento na produção de intermediários reativos de oxigênio, como o radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o radical hidroxila (OH^{\bullet}) (BHATTACHARYA; BHATTACHARYA, 2005).

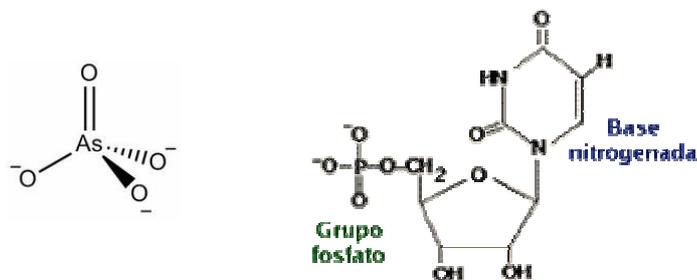


FIGURA 3: Comparação entre as estruturas da molécula arsenato e uma molécula fosfato no DNA.

A forma mais comum de se encontrar o arsênio no Brasil é associado ao mineral chamado arsenopirita ($FeAsS$), principalmente nas jazidas de ouro de Minas Gerais. Mas, é bastante encontrado, na forma de sulfetos, em minerais que contêm cobre, níquel, cobalto e chumbo. Sua presença no solo, na água, no ar e, por consequência, nos alimentos pode ocorrer naturalmente, devido ao intemperismo, à erosão de solos e rochas, e a erupções vulcânicas. O aumento do arsênio no solo pode ocorrer por contaminação, devido ao uso de pesticidas, herbicidas ou por rejeitos de mineradoras de Au, Cu, Mn, Pb e Sb (SAKUMA, 2010).

A absorção do arsênio pode ocorrer por via respiratória, cutânea ou gastrointestinal. O arsênio orgânico apresenta-se menos nocivo que o inorgânico, pois a metabolização do arsênio orgânico ingerido resulta na excreção, pelos rins, de arsênio metilado e, em excesso, pode fixar-se em órgãos tendo, com o tempo, sua posterior eliminação. A exposição crônica ao arsênio inorgânico tem como resultado lesões de pele, vários tipos de câncer (dose 0,002 mg L⁻¹ para um adulto de 70 kg), doenças cardiovasculares e distúrbios do sistema nervoso central e vascular periférico, dentre outras (MEDRANO et al., 2010).

No sul da Ásia, a água subterrânea é a principal fonte de água potável. Estudos referentes a esta água subterrânea mostram o alto nível de contaminação por arsênio. Lesões cutâneas devido a essas águas contaminadas têm sido relatadas em Bangladesh, Paquistão, Índia, Mianmar e Nepal (BAIG et al., 2012; CHERVONA et al., 2012; MAITY et al., 2012; THAKUR et al., 2011). Pesquisadores acreditam que, em longo prazo, mudanças geoquímicas levaram à liberação de arsênio a partir de arsenopiritas, devido à sua oxidação pelo ar, atingindo os aquíferos subterrâneos. Em Bangladesh, a ingestão de arsênio pela água causou doenças como câncer de pele, de bexiga e de pulmão, efeitos reprodutivos e de desenvolvimento, doenças cardiovasculares lesões de pele, além de óbitos.

No Brasil, em apenas três regiões foram realizados estudos sobre contaminação de arsênio. O Vale do Ribeira (São Paulo/Paraná) é uma região onde, desde o século passado, o arsênio é liberado como subproduto da mineração do Pb-Zn, encontrando-se, ainda, arsênio natural no rio do Ribeira, que se situa abaixo da área de mineração. Outra região é a Amazônia, incluindo a área de Santana, onde, nos últimos 50 anos, a contaminação está associada à mineração do manganês. Na região sudeste, a contaminação ocorre, principalmente, no Quadrilátero Ferrífero, onde há liberação de gases na

atmosfera, devido à mineração de ouro, que tem quantidades significativas de arsênio (SAKUMA, 2010).

Devido aos constantes casos de contaminação por arsênio em várias partes do mundo, a Organização Mundial de Saúde (OMS), em 1984, propôs que $50 \mu\text{g L}^{-1}$ deveriam ser o máximo de arsênio presente em águas potáveis. Mas, em 1993, a mesma organização sugeriu que esta concentração fosse diminuída para $10 \mu\text{g L}^{-1}$, devido ao elevado poder carcinogênico, mutagênico e teratogênico apresentado por este elemento (WORLD HEALTH ORGANIZATION, WHO, 2001).

Dentre estudos realizados para análise de contaminação de produtos alimentícios, tem-se a contaminação por arsênio em vinhos. Jaganathan (2001) e Herce-Pagliai et al. (2002) citam que a presença de arsênio nos vinhos pode ter origem no solo, que foi previamente contaminado por herbicidas e fungicidas utilizados na vinha (principalmente como arseniato de sódio).

Contaminações por cádmio e arsênio em hortaliças foram pesquisadas por Ahiamadjie et al. (2011). Foram estudadas cinco espécies de hortaliças (doze plantas de cada espécie) plantadas em solos de mineração aurífera, em cinco aldeias de Ghana, África. Os pesquisadores encontraram níveis acima do permitido pela Organização Mundial da Saúde em 50% das espécies e concluíram que altas concentrações desses metais tóxicos em vegetais estão relacionadas com a elevada prevalência de câncer gastrointestinal superior na comunidade local.

Baig e Kazi (2012) analisaram a irrigação, com água contaminada por arsênio, em diversificadas culturas alimentares em vilas do Paquistão, onde o solo é contaminado com este elemento. Encontraram elevada acumulação do metaloide arsênio nas folhas e em grãos, sugerindo análise das águas utilizadas para esta finalidade.

Em vários estudos tem sido relatada a bioacumulação de arsenato, arsenito e arsênio total em grãos de diferentes genótipos de arroz e de trigo cultivados em solos contaminados (WU et al., 2011). Arsênio acumulado em grãos pode ser transferido para os seres humanos por meio da cadeia alimentar, causando sérios problemas de saúde. Assim, a identificação das vias de acumulação de arsênio em plantas, a remoção de arsênio de ambientes contaminados e a detecção deste elemento são prioridades importantes para reduzir a ingestão do mesmo (LIU et al., 2012).

2.2 Contaminação da cana de açúcar por arsênio

A cana-de-açúcar chegou ao Brasil em 1532, trazida da Ilha da Madeira, pelos portugueses, causando grande impacto e assumindo grande importância na economia brasileira daquela época. No intuito de explorar a colônia e obter riquezas, os portugueses instalaram engenhos para a produção de açúcar na capitania de São Vicente (hoje São Paulo). A cana-de-açúcar prosperou e hoje apresenta especial significado econômico para o Brasil (ANDRADE, 2006).

Como qualquer outra cultura, a da cana-de-açúcar requer vários tipos de controle, para obter o rendimento esperado. A política nacional para a produção da cana-de-açúcar se orienta na expansão sustentável da cultura, com base em critérios econômicos, ambientais e sociais. O programa Zoneamento Agroecológico da Cana-de-Açúcar (ZAEcana) regula o plantio da cana, levando em consideração o meio ambiente e a aptidão econômica da região. A partir de criteriosos estudos, são estipuladas as áreas propícias ao plantio, com base nos tipos de clima, solo, biomas e necessidades de irrigação (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, EMBRAPA, 2012).

O cuidado com pragas também é parte importante, pois a plantação tem sua produtividade reduzida pela presença de plantas daninhas, durante o seu

desenvolvimento, além de dificultar o corte e a colheita. Tal redução deve-se à competição por nutrientes, água, luminosidade e também por hospedar outras pragas e doenças. O grupo de plantas daninhas predominantes e a sua abundância variam em função das condições climáticas por ocasião do plantio. Para o controle das mesmas, os produtos químicos (agroquímicos) têm sido os mais utilizados, consistindo no uso de herbicidas seletivos para a cultura. A utilização dos herbicidas representa mais de 50% do total de agroquímicos e tem sido associada ao modelo de plantio direto (sem revolver a terra), que favorece o crescimento de ervas daninhas na área de plantio. Por exemplo, em 2001, para 50,7 milhões de ha de área plantada, no Brasil foram utilizadas 158,7 mil t de agrotóxicos, dos quais 91,8 mil t foram de herbicidas (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, IBGE, 2012).

Alguns herbicidas utilizados na cana-de-açúcar pertencem ao grupo químico dos arsenicais orgânicos, como o MSMA, herbicida seletivo de pós-emergência. O mecanismo de ação não é bem conhecido. Tironi et al. (2012) estudaram o uso da mistura {(diuron + hexazinone) + MSMA} em diferentes proporções para o controle químico de ervas daninhas, a fim de observarem a toxicidade e a eficiência dessa mistura. Observaram o aumento da toxicidade à medida que as doses da mistura aumentaram, levando a baixos rendimentos de colheita.

O princípio ativo MSMA, segundo a Portaria Normativa IBAMA nº 84, de 15 de outubro de 1996, é classificado como "Muito Perigoso" quanto ao potencial de periculosidade ambiental, apresentando bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a diversos organismos, escoamento, potencial mutagênico, teratogênico e carcinogênico. Conforme Figura 4, a lixiviação e a hidrólise dos compostos arseniacais podem provocar contaminação de corpos hídricos e zona do lençol freático e, conseqüentemente, a contaminação de animais e plantas aquáticas e do ser humano. A degradação e a biotransformação

dessas espécies levarão à contaminação das plantas pela absorção via radicular. A volatilização e o escoamento superficial do MSMA podem gerar danos ambientais em diversos quilômetros de extensão. O produto, considerado “altamente tóxico e reconhecidamente cancerígeno”, já foi proibido em diversos países europeus e sofre sérias restrições nos EUA (BRASIL, 2012).

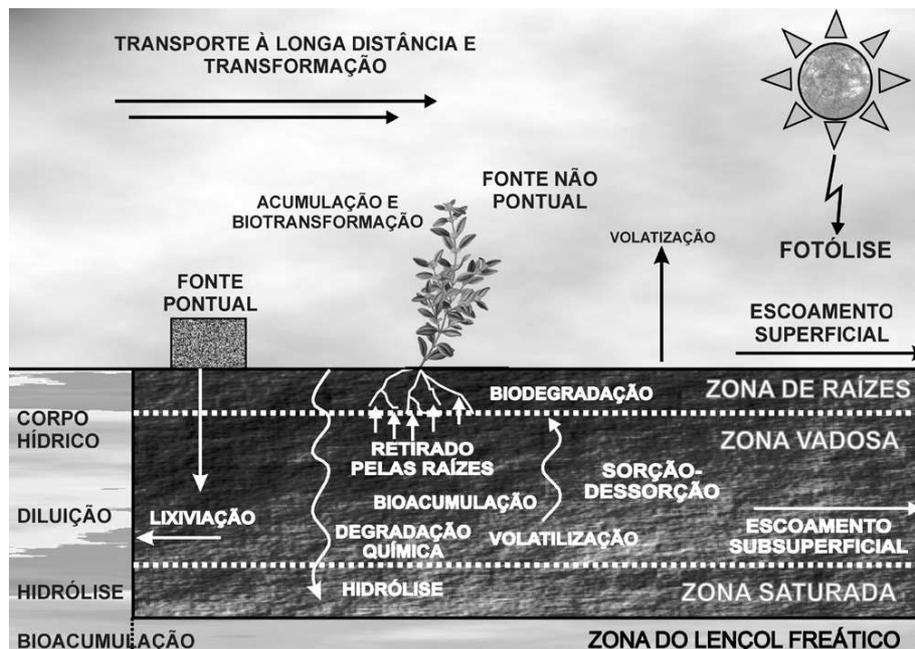


FIGURA 4. Principais rotas de transporte e degradação do agroquímico MSMA no ambiente.

Fonte Jardim, Andrade e Queiroz (2009).

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2002) reconhece que há nove diferentes produtos à base de MSMA registrados no Brasil. São herbicidas utilizados no combate a erva daninha em culturas como as de algodão, cana-de-açúcar, cítricos e café. Conforme posicionamento do IBAMA, registrado na ata de reavaliação do MSMA, em 18 de julho de 2002, há estudos científicos sobre os efeitos de arseniacais orgânicos que constataram "resposta positiva para câncer de pulmão em ratos".

Segundo Nriagu (1994), as propriedades deste ingrediente ativo revelam a possibilidade de prejuízos à saúde humana e ao meio ambiente, principalmente quanto à sua conversão em compostos arseniacais inorgânicos, altamente tóxicos e reconhecidamente cancerígenos. Contaminação por metais tóxicos dos solos agrícolas aumenta, em longo prazo, os problemas ambientais e com grandes efeitos para a saúde.

No Brasil, a produção de cana-de-açúcar expande-se a cada ano e a safra 2013/1014 deve atingir 557 milhões de toneladas, no centro-sul do Brasil. A produtividade média brasileira está estimada em $70.289 \text{ kg ha}^{-1}$, 2,9% maior que na safra 2011/12, que foi de $68.289 \text{ kg ha}^{-1}$ (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, CONAB, 2012). Assim, o uso de herbicidas aumenta conforme a expansão dessa cultura, elevando a quantidade de arsênio no solo. Hue (2013) confirmou, com seus estudos em solos havaianos, que o uso de pesticidas arseniacais causou concentrações de 20-100 mg kg^{-1} , podendo ultrapassar 900 mg kg^{-1} em algumas terras anteriormente plantadas com cana-de-açúcar.

Além do uso de herbicidas, para contaminação de arsênio no solo, o uso do lodo de esgoto, como adubo, na agricultura brasileira foi normatizado pela Resolução CONAMA nº 375, de 2006 (BRASIL, 2006). Essa resolução prevê critérios e sistemas para análise de materiais orgânicos e inorgânicos, além de deixar explícita a presença de arsênio nesse lodo, quando regulariza a quantidade máxima de 41 mg kg^{-1} base seca. A lei considera que o uso agrícola do lodo de esgoto é uma alternativa que apresenta vantagens ambientais, quando comparado a outras práticas de destinação final. Como citado anteriormente, o arsênio tem efeito de persistência e bioacumulação, o que leva a concluir que esta é mais uma fonte de contaminação do solo e, conseqüentemente, da cana-de-açúcar.

2.3 Cachaça

A cachaça é uma bebida alcoólica tipicamente brasileira. Seu nome pode ter sido originado da velha língua ibérica - *cachaza* -, significando vinho de borra, um vinho inferior bebido em Portugal e na Espanha, ou, ainda, de "cachaço", o porco, e seu feminino "cachaça", a porca. Isso porque a carne dos porcos selvagens, encontrados nas matas do nordeste – os chamados caaitus –, era muito dura e a cachaça era usada para amolecê-la (FIGUEIREDO, 2011).

Na produção colonial de açúcar, a primeira espuma que subia à superfície do caldo de cana que estava sendo fervido e o melaço da cana (líquido restante dos tachos de rapadura) eram chamados “cagaça”. Ambos eram fornecidos aos animais ou descartados. Os escravos passaram a tomar essas bebidas, de gosto agradável e que os embriagava, ajudando-os a esquecer temporariamente as dificuldades da escravidão. Posteriormente, com a destilação da espuma e do melaço fermentados e a produção de aguardente, esta passou a ter notoriedade em todo o país (CARDOSO, 2006).

A produção de cachaça de alambique prosperou, inicialmente, no litoral sul do Rio de Janeiro. A descoberta de ouro em Minas Gerais atraiu aventureiros de todas as partes do país e, para aquecer as frias noites em meio às montanhas da serra do Espinhaço, era utilizado o destilado, devido ao seu alto teor alcoólico. A cachaça começou a tomar o mercado do vinho do Porto e da bagaceira (aguardente de vinho de origem portuguesa com teor alcoólico de 35% a 54% em volume, a 20 °C), levando a Corte a proibir sua produção e comercialização. A aguardente transformou-se em símbolo da resistência a Portugal (MONTENEGRO, 2009).

Segundo Decreto nº. 4062 de 21/12/2001, a cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38% a 48% v/v, à temperatura de 20 °C, obtida pela destilação do

mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, com características sensoriais peculiares (BRASIL, 2001; 2005). Atualmente, é exportada para mais de 60 países e, em 2011, a base de empresas exportadoras foi composta por pouco mais de 90 empresas que exportaram um total 9,80 milhões de litros, gerando uma receita de US\$ 17,28 milhões. Mesmo com uma capacidade instalada de produção de 1,2 bilhão de litros, menos de 1% da cachaça produzida anualmente é exportada. Dentre os principais mercados de destino estão Alemanha, Portugal, Estados Unidos e França (Figura 5) (INSTITUTO BRASILEIRO DE CACHAÇA, IBRAC, 2012).

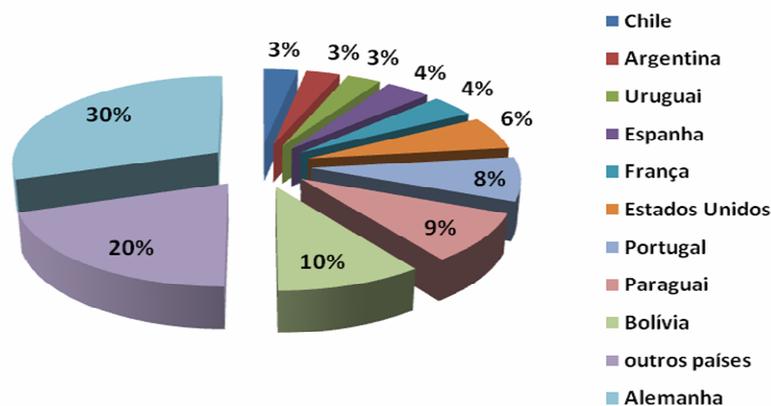


FIGURA 5: Principais países de destino, em volume, de cachaça, em 2011.
Fonte IBRAC (2012).

As técnicas de produção se aprimoraram, mas Minas Gerais se manteve fiel às tradições, não abrindo mão, por exemplo, do alambique de cobre. A cachaça produzida nesse tipo de alambique tem características especiais que a distinguem das demais bebidas, principalmente das cachaças industriais. A flora local também colaborou, principalmente, para o desenvolvimento das técnicas de envelhecimento em madeira, o que sofisticou o produto, dando sabores e aromas agradáveis à cachaça (MONTENEGRO, 2009). Esta bebida gera em torno de 116 mil empregos diretos, 160 mil indiretos e 400 mil pessoas

ocupadas, apenas em Minas Gerais (ASSOCIAÇÃO MINEIRA DE PRODUTORES DE CACHAÇA DE QUALIDADE, AMPAQ, 2012).

Para que o Brasil competisse no mercado internacional com outras bebidas alcoólicas, foi publicada a Instrução Normativa nº 27, de 15/05/2005, na qual foram definidas as quantidades máximas permitidas de alguns contaminantes, como se verifica no Quadro 1.

Quadro 1 Teores máximo e mínimo para os componentes secundários e contaminantes presentes na cachaça.

Componente	Unidade	Limite	
		Mínimo	Máximo
Álcool metílico	mg/100 mL de álcool anidro	-	20,00
Carbamato de etila	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	150,00
Acroleína (2-propenal):	mg/100 mL de álcool anidro	-	5,00
Álcool sec-butílico (2-butanol):	mg/100 mL de álcool anidro	-	10,00
Álcool n-butílico (1-butanol):	mg/100 mL de álcool anidro	-	3,00
Açúcares (expressos em sacarose):	g L^{-1}	6,00	30,00
Cobre (Cu)	mg L^{-1}	-	5,00
Chumbo (Pb)	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	200,00
Arsênio (As)	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	100,00

Fonte BRASIL (2005).

O desenvolvimento de técnicas para a quantificação e o controle desses contaminantes se faz necessário também pela relevância que a cachaça tem no agronegócio nacional (BRASIL, 2005).

Em 14 de novembro de 1996, foi concluída a análise em aguardente de cana ou cachaça que, na verdade, segundo a legislação aplicável, são produtos similares, porém, distintos. A decisão de ensaiar aguardentes ou cachaças foi iniciada devido a possíveis contaminações com metanol ou cobre, ou "batizadas", o que significa possuírem teor alcoólico abaixo do exigido pela legislação em vigor, devido à mistura com água (BRASIL, 1973).

Como há um crescimento no consumo de cachaça e na exportação da mesma, exige-se um processo de fabricação dessa bebida baseado em práticas criteriosamente efetuadas para a obtenção de um produto padronizado e com qualidade comprovada, nos aspectos físico-químicos e sensoriais. A qualidade da aguardente requer conhecimentos científicos e tecnológicos apurados, competência, sensibilidade e dedicação (CARDOSO, 2006).

Não somente é importante o grau de excelência do produto, mas também é necessário abranger toda a cadeia produtiva. Na produção de cachaça, a qualidade deve estar presente desde cuidados com o solo e o plantio da variedade apropriada de cana-de-açúcar, passando por todas as etapas de fabricação até a comercialização do produto final. Para administrar a qualidade é necessário o conhecimento dos diversos indicadores ou itens de controle ao longo de toda cadeia de produção da bebida (CENTRO DE PRODUÇÕES TÉCNICAS, CPT, 1998).

A falta de controle da qualidade da matéria-prima pode levar a graves problemas, como a venda de produtos contaminados por metais tóxicos, a exemplo da contaminação por arsênio. A contaminação da cachaça por arsênio pode vir da utilização de cana-de-açúcar contaminada com este elemento, vindo do acúmulo deste metaloide em solo. Liu et al. (2012) fizeram uma análise sobre

o acúmulo de arsênio em folhas, caule e amêndoas de variadas espécies de milho na China. O arsênio acumulado veio da irrigação por água vinda de solos contaminados. Verificaram que a acumulação de arsênio é mais elevada nas folhas, caules e bráqueas, enquanto os grãos apresentaram baixos níveis.

Wilson, Hooper e Shi (2012), por meio do estudo de 37 amostras de suco/cidra de maçã e uva e sucos cítricos, demonstraram a contaminação por arsênio de todas as amostras, tendo 32% apresentado nível igual ou superior ao permitido pela Organização Mundial da Saúde para água potável ($10 \mu\text{g L}^{-1}$). Tais estudos comprovam que o arsênio em solo contamina a matéria-prima e chega até o ser humano, levando às doenças anteriormente citadas.

2.4 Métodos eletroanalíticos para a determinação do teor de arsênio

Existem diversos trabalhos realizados para a determinação de arsênio total, inorgânico e orgânico em águas, sedimentos e materiais biológicos. Essas publicações se devem às inúmeras pesquisas relacionadas à determinação seletiva de arsênio, visto que a contaminação por este elemento é um problema antigo e que persiste até os dias atuais.

Os métodos eletroanalíticos oferecem possibilidades para a determinação de baixas concentrações de arsênio e, entre as inúmeras vantagens destas técnicas, a possibilidade de quantificação dos diferentes estados de oxidação deste elemento é de extrema importância, pois eles podem caracterizar diferentes níveis de toxicidade (MUÑOZ; PALMERO, 2005).

Salaun et al. (2012) aplicaram as técnicas voltametria de redissolução anódica (ASV) e cronopotenciometria (ASC) para a determinação de As (III) e Sb (III) em amostras de água do mar. As técnicas foram aplicadas utilizando-se intervalos de $\text{pH} \leq 2$ e $\text{pH} 8$. Foi utilizado um eletrodo de ouro e o tempo de deposição foi de 2 e 10 minutos, para arsênio e antimônio, respectivamente. Os

limites de detecção encontrados para os As (III) e Sb (III) estavam abaixo de $0,1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. Os métodos foram testados em amostras de água do mar da Irlanda, tendo sido encontrados $0,44$ a $1,56 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, para arsênio e, para antimônio, os valores ficaram baixo do limite de detecção.

Cao et al. (2012) investigaram o comportamento de As (III) em solução de ácido clorídrico por voltametria cíclica (CV) e métodos potencioestáticos. Estes autores perceberam que a geração de arsina está relacionada com a redução do H^+ e o arsênio elementar pré-formado. O pico catódico correspondente à evolução de arsina foi notavelmente diminuído pela adição de citrato de amônio, concluindo que há uma inibição sobre a evolução de arsina por esta solução.

Li et al. (2012b) desenvolveram um eletrodo quimicamente modificado (EQM) pela dopagem da superfície do ouro por mercaptoetilamina, tornando-o rápido e sensível para a detecção de As (III). Um baixo limite de detecção de $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ foi obtido com um tempo de pré-concentração de 100 segundos, por voltametria de redissolução anódica, na modalidade pulso diferencial. Em comparação com estudos anteriores, este trabalho mostrou vantagens na detecção do As (III) em amostras naturais de água em pH original.

Um eletrodo de carbono vítreo (GCE) foi modificado por Lan et al. (2012), por meio da fundição de nanopartículas (Au-Pd) sobre a sua superfície e, em seguida, utilizado para a determinação de As (III) por voltametria de redissolução anódica. A estrutura e as propriedades eletroquímicas das nanopartículas foram caracterizadas por métodos espectroscópicos e por voltametria cíclica. As análises foram realizada em soluções de pH 4,5, contendo várias concentrações de arsenito. O GCE modificado exibiu boa resposta para As (III), com um limite de detecção de cerca de $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$, mais baixo do que o limite máximo estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS). O

eletrodo apresentou-se estável, não havendo interferências pelos metais Pb (II), Cd (II), Mn (II) e Zn (II) contidos em solução.

Apesar de toda a versatilidade dos métodos eletroquímicos para a determinação de arsênio, existem algumas desvantagens em relação aos métodos espectroscópicos. A perda e a não reprodução das medidas devido ao 'efeito memória do eletrodo' estão entre os principais problemas desta técnica. Esse efeito é obtido pelo resíduo do analito da análise anterior, que fica retido na superfície do eletrodo de trabalho. Diante disso, percebe-se a necessidade da construção de eletrodos que tenham a superfície renovável a cada medida, sem a perda da estabilidade, seletividade e sensibilidade.

2.5 Eletrodos de pasta de carbono

Os eletrodos de pasta de carbono (EPC), também chamados de compósitos, consistem, basicamente, de uma mistura de pó de grafite e aglutinante. Para a preparação da pasta de carbono, o pó de grafite deve apresentar alta pureza, baixa capacidade de adsorção de oxigênio e distribuição granulométrica uniforme. O aglutinante, cuja função é dar consistência à pasta e preencher os interstícios entre as partículas de grafite, deve ser quimicamente inerte, eletroinativo, imiscível com a água e não conter impurezas.

Os eletrodos compósitos de carbono mais comuns e mais utilizados em análises são o eletrodo impregnado de grafite (EIG) e o EPC. Estes eletrodos compósitos consistem em duas fases – uma fase de carbono (eletroquimicamente ativa) e outra inerte (não condutora).

Os EIG e o EPC podem ser distinguidos pela estrutura física do carbono. No EIG, a fase de carbono é continuamente sólida e contém pequenos poros que são impregnados com líquidos ou graxas. No EPC, a fase de carbono é um pó, e é suportada junto à fase líquida, devido às forças de viscosidade ou capilaridade.

Uma importante vantagem destes eletrodos sobre outros eletrodos sólidos para estudos voltamétricos é o procedimento simples de preparação de uma nova superfície que não é afetada pela impregnação (efeito memória) de outras substâncias anteriormente analisadas por este eletrodo. Além disso, estes eletrodos apresentam custo relativamente baixo e são fáceis de preparar. Exibem baixas corrente residuais, quando comparados ao grafite pirolítico e ao carbono vítreo e não utilizam materiais tóxicos ao meio ambiente, incluindo-se no popular grupo chamado “química analítica verde” (SVANCARA et al., 2009).

A primeira proposta de eletrodos de pasta de carbono foi atribuída a Adams, em 1958, quando tentava preparar um eletrodo gotejante de grafite para ser utilizado em potenciais mais positivos, nos quais o mercúrio metálico apresenta oxidação. O intuito desse trabalho era estabelecer um sistema que viesse a substituir o eletrodo gotejante de mercúrio, com a vantagem de poder utilizá-lo em experimentos eletroanalíticos que exigissem varreduras de potenciais em regiões anódicas, nas quais o mercúrio metálico sofre oxidação (ADAMS, 1958).

Atualmente, a amplitude de aplicação de sensores baseados em pasta de carbono permeia diversas finalidades, como a determinação do herbicida linuron em extratos de água e amostras de vegetais. De Lima et al. (2011) otimizaram os parâmetros da técnica voltamétrica na modalidade de onda quadrada e obtiveram limite de detecção de $23 \times 10^{-9} \text{ g L}^{-1}$. Medidas de recuperação do extrato vegetal e amostras de águas naturais estavam na gama de 98%-103%, indicando que o método eletroquímico proposto pode ser utilizado para analisar linuron nestas matrizes. Os resultados da determinação estão em boa concordância com os resultados obtidos pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência.

Comportamentos eletroquímicos de fármacos podem ser monitorados utilizando-se eletrodos de pasta de carbono. O fármaco cloridrato de gencitabina, indicado para pacientes com câncer, foi estudado por Teradal et al. (2012), na

presença do surfactante dodecil sulfato de sódio, por meio de um eletrodo de pasta de carbono. A presença deste surfactante no eletrólito suporte melhorou o sinal de oxidação do analito que apresentou um limite de detecção no valor de $8,2 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial. O método proposto foi considerado sensível e conveniente, aplicado na determinação do cloridrato de gencitabina em formulações farmacêuticas com a adição de amostras biológicas para simulação deste fármaco no corpo humano.

2.6 Eletrodos de pasta de carbono modificados

O eletrodo de pasta de carbono (EPCM) modificado faz parte das classes dos eletrodos modificados por incorporação de substâncias modificadoras que promovam melhoria de sensibilidade e/ou seletividade em compósitos.

Os compósitos com características condutoras podem ser utilizados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. A construção desses eletrodos é, geralmente, feita pela mistura de pó de grafite, um aglutinante não condutor e, eventualmente, um modificador.

O primeiro EPCM foi desenvolvido em 1964, por Kuwana e French, que analisaram o comportamento eletroquímico do ferroceno, da antraquinona e da 5-aminobenzofenona. Estes pesquisadores utilizaram o próprio composto como aglutinante na preparação da pasta, observando que as novas características desse eletrodo eram as características dos modificadores (KUWANA; FRENCH, 1964).

A busca de novos modificadores para preparação de EQM tem sido tema de pesquisa regular em eletroanalítica. A determinação de tirosina apresenta como interferente o ácido úrico. Assim, Ghoreishi et al. (2012) desenvolveram o estudo de um eletrodo à base de pasta de carbono modificado com nanotubos de carbono para tal determinação. Tirosina e ácido úrico foram oxidados e

determinados, de maneira simultânea, por voltametria diferencial de pulso, apresentando uma diferença de potencial de 350 mV. A determinação mostrou-se com elevada sensibilidade e seletividade, além de linear entre os intervalos de 4×10^{-7} a 1×10^{-4} mol L⁻¹, para tirosina e de 3×10^{-7} a 2×10^{-4} mol L⁻¹, para ácido úrico, apresentando limites de detecção de 1×10^{-7} e $5,1 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, respectivamente.

Comportamentos eletrocatalíticos também são observados em eletrodos modificados. Chethana e Naik (2012) modificaram uma pasta de carbono com metionina para avaliar a eletro-oxidação do ácido ascórbico e compararam os resultados obtidos com um eletrodo de pasta de carbono sem modificação. Observaram uma melhora no pico catódico do eletrodo modificado, além de uma maior linearidade com o aumento da concentração do analito. A curva analítica foi obtida nos intervalos de $5,0 \times 10^{-6}$ para 12×10^{-5} mol L⁻¹.

Ejhih e Masoudipour (2010) utilizaram um eletrodo à base de pasta de carbono modificado com uma mistura de surfactante e zeólita (SMZ). O eletrodo foi caracterizado em termos de composição, tendo a composição contendo 20% de SMZ apresentado faixa de resposta linear para um intervalo de $1,6 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ e limite de detecção de $1,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. A aplicação foi bem sucedida para a determinação seletiva de fosfato em fertilizantes usando potenciometria.

Mashhadizadeh e Afshar (2012), utilizaram de um eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopartículas de ZnS, para estudo da eletro-oxidação de tioridazina por voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Os autores obtiveram a otimização dos parâmetros, o mecanismo do processo de eletro-oxidação deste composto e o limite de detecção de 65×10^{-9} mol L⁻¹, concluindo que o método pode ser aplicado para a determinação de tioridazina em amostras reais.

Tavares et al. (2012) desenvolveram um método eletroanalítico para determinação simultânea de íons cobre e chumbo em cachaça empregando eletrodo de pasta de carbono modificado com ácido ascórbico e nanotubos de carbono (CPE-AaCNT). A técnica utilizada foi voltametria de onda quadrada com redissolução anódica obtendo curvas analíticas lineares no intervalo de 0,09 a 7,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ambos os analitos. Os limites de detecção foram de 48,5 e 23,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o chumbo e o cobre, respectivamente. O método desenvolvido foi aplicado na determinação simultânea de chumbo e cobre em cinco amostras comerciais de cachaça. Os resultados apresentaram-se concordantes com os obtidos por espectrometria de absorção atômica com chama/espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.

Os eletrodos quimicamente modificados têm sido preparados também com diferentes tipos de materiais à base de carbono, tais como os nanotubos de carbono. Esses modificadores são uma nova classe de materiais com composição química diferenciada das outras estruturas de carbono.

2.7 Uso de nanotubos de carbono como modificador

Em 1991, quando os nanotubos de carbono (NTC) foram descobertos por Sumio Iijima e colaboradores (IIJIMA, 1991), houve uma mudança na visão, até então existente, das três formas básicas de carbono: diamante, grafite e carbono amorfo. Nanotubos de carbono são alótropos de carbono, com uma composição idêntica, que têm uma distribuição sp^2 hibridizada, mas têm diferentes estruturas. Os NTC são formados de arranjos hexagonais de carbono que originam pequenos cilindros. Eles, usualmente, têm uma faixa de diâmetro de poucos angstroms a dezenas de nanômetros e podem ter comprimento acima de vários centímetros.

Possuem uma nanoestrutura cilíndrica formada por enrolamento (Figura 6) que se dividem em nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS) e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM). O tamanho e a estrutura de nanotubos de carbono podem ser analisados por meio de microscopia eletrônica de transmissão e microscopia de força atômica (PÉREZ-LÓPEZ; MERKOÇI, 2012).

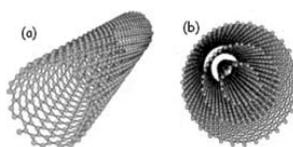


FIGURA 6: Representação das formas de nanotubos de carbono parede simples (a) e paredes múltiplas (b).

Os NTC são materiais estratégicos de grande interesse tecnológico, principalmente devido à sua estrutura singular, a qual lhe confere uma elevada capacidade de transferência de carga, propriedades térmicas e condutoras e de alta resistência mecânica, o que os torna adequados para alcançar os limites de detecção mais baixos e os valores mais elevados de sensibilidade. A versatilidade desses materiais permite que sejam explorados em diferentes áreas de pesquisa e aplicação (PÉREZ-LÓPEZ; MERKOÇI, 2012).

A utilização dos NTC como material para o desenvolvimento de sensores na área de eletroanálise deve-se a duas de suas principais propriedades. A primeira é a alta área superficial, o que permite uma amplificação no sinal analítico e a segunda propriedade pronunciada é a eletrocatalise.

Caramit et al. (2013) desenvolveram um método eletroanalítico para a detecção simultânea e a quantificação dos antioxidantes: tert -butil-hidroquinona (TBHQ) e hidroxianisol de butila (BHA) em biodiesel, utilizando eletrodos serigrafados. A solução de eletrólito suporte foi composta por tampão Britton-Robinson ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$) contendo metanol (2,0%) e surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Na presença de CTAB, a intensidade de

corrente de pico e resolução voltamétrica aumentou significativamente para ambos os antioxidantes estudados. Utilizando-se as condições otimizadas, o método apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $5,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, para TBHQ ($r = 0,999$) e BHA ($r = 0,999$), com limites de detecção de $3,40 \times 10^{-7}$ e $1,76 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, respectivamente. Os resultados obtidos foram satisfatórios quando os autores compararam com os obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência.

Eletrodos impressos também estão sendo utilizados como base para a modificação por nanotubos de carbono, como o monitoramento eletroquímico da hibridização do DNA relacionado a sequências específicas de um câncer de mama, realizado por Li et al. (2012a). Estes autores caracterizaram este eletrodo por microscopia e concluíram que a combinação destes materiais tem apreciável seletividade, sensibilidade e reprodutibilidade, quando utilizado em voltametria de pulso diferencial. Os sinais de oxidação da guanina, presente no DNA hibridizado, foram medidos, apresentando potencial em 1,00 V e limite de detecção estimado correspondente à concentração de $378,5 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹.

3 CONCLUSÃO

Por possuir caráter tóxico ao ser humano e ainda ser apenas limitado no Brasil, o uso de arsênio deve ser monitorado periodicamente. Como o uso de herbicidas contendo este produto é legalizado, há uma grande aplicação, por ser um bom agente seletivo para cana-de-açúcar. Assim, a melhor forma de monitorar a ingestão deste metaloide é analisar, previamente, os alimentos, que podem estar contaminados, como é o caso da cana-de-açúcar, matéria-prima para fabricação da cachaça. Os meios eletrovoltamétricos apresentam-se seletivos, rápidos e com bom limite de quantificação para o arsênio, podendo então, ser utilizados nas análises. A junção com eletrodos capazes de detectar em

quantidades baixas e precisas, como o caso de eletrodos à base de pasta de carbono e utilizando a modificação por nanotubos de carbono, corrobora para que essa técnica aumente a seletividade, além de apresentar menor custo e maior aplicação.

REFERÊNCIAS

ADAMS, R. N. Carbon paste electrodes. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 30, n. 9, p. 1576-1576, 1958.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Reavaliação toxicológica do ingrediente ativo MSMA (Metano Arseniato Monossódico)**. 2002. Memória de Reunião. Disponível em: <www.portal.anvisa.gov.br>. Acesso em: 10 dez. 2012.

AHIAMADJIE, H. et al. Elemental composition of vegetables cultivated in illegal mining towns in Ghana using neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Lousanne, v. 289, n. 1, p. 1-6, 2011.

ANDRADE, L. A. B. Cultura da cana-de-açúcar. In: CARDOSO, M. G. **Produção de aguardente de cana**. 2. ed. Lavras: UFLA/FAEPE, 2006. Cap. 1.

ASSOCIAÇÃO MINEIRA DE PRODUTORES DE CACHAÇA DE QUALIDADE. **Empregos diretos e indiretos em Minas Gerais**. Disponível em: <<http://www.ampaq.com.br>>. Acesso em: 30 jan. 2012.

BAIG, J. A. et al. Arsenic speciation and other parameters of surface and ground water samples of Jamshoro, Pakistan. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, New York, v. 92, n. 1, p. 28-42, 2012

BAIG, J. A.; KAZI, T. G. Translocation of arsenic contents in vegetables from growing media of contaminated areas. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 75, n. 1, p. 27-32, 2012.

BHATTACHARYA, A.; BHATTACHARYA, S. Induction of stress by arsenic in *Clarus batrachus*: Involvement of peroxisomes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 66, n. 2, p. 178-187, 2005.

BRASIL. Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005. Aprova o regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para aguardente. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, p. 3, 30 jun. 2005. Seção 1.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Decreto nº 4062, de 21 de dezembro de 2001. Define as expressões "cachaça", "Brasil" e "cachaça do Brasil" como indicações geográficas e dá outras providências. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, p. 4, 26 dez. 2001. Seção 1.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Decreto nº 73.267, de 06 de dezembro de 1973. Regulamenta a Lei nº 5.823, de 14 de novembro de 1972. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, p. 12555, 07 dez. 1973. Seção 1.

BRASIL. Ministério Público Federal, 2012. **Toxicidade do arsênio e restrições em outros países**. Disponível em: <www.prsp.mpf.gov.br>. Acesso em: 10 nov. 2012.

BRASIL. Portaria SVS/MS nº. 685, de 27 de agosto de 1998. Regulamento técnico de princípios gerais para o estabelecimento de níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos e seu anexo: limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, 28 ago. 1998. Seção 1.

BRASIL. Resolução CONAMA nº. 380, de 31 de outubro de 2006. Retifica a resolução CONAMA Nº 375/2006 - Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, n. 213, p. 59, 07 nov. 2006. Seção 1.

BREIT, G.; HUO, H. Geochemistry of arsenic during low-temperature water–rock interaction. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 27, n. 11, p. 2157-2159, 2012.

CAO, H. et al. A study on the evolution of arsina during arsenic electrodeposition: the influence of ammonium citrate. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 23, p. 44-47, 2012.

CARAMIT, R. P. et al. A new voltammetric method for the simultaneous determination of the antioxidants TBHQ and BHA in biodiesel using multi-walled carbon nanotube screen-printed electrodes. **Fuel**, London, v. 105, p. 306-313, 2013.

CARDOSO, M. G. **Produção de aguardente de cana**. 2. ed. Lavras: UFLA/FAEPE, 2006.

CARTER, D. E.; APOSHIAN, H. V.; GANDOLFI, A. J. The metabolism of inorganic arsenic oxides, gallium arsenide, and arsine: a toxicochemical review. **Toxicology and Applied Pharmacology**, San Diego, v. 193, n. 3, p. 309-334, 2003.

CENTRO DE PRODUÇÕES TÉCNICAS. **Cachaça**: produção artesanal de qualidade. Viçosa, MG: CPT, 1998. 78 p.

CHERVONA, Y. et al. Associations between arsenic exposure and global posttranslational histone modifications among adults in Bangladesh. **Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention**, Philadelphia, v. 21, n. 12, p. 2252-2260, 2012.

CHETHANA, B. K.; NAIK, Y. A. Electrochemical oxidation and determination of ascorbic acid present in natural fruit juices using a methionine modified carbon paste electrode. **Analytical Methods**, v. 4, n. 11, p. 3754-3759, 2012.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar, primeiro levantamento, abril/2012**. Brasília, 2012.

DE LIMA, F. et al. Determination of linuron in water and vegetable samples using stripping voltammetry with a carbon paste electrode. **Talanta: an international journal of analytical chemistry**, New York, v. 83, n. 5, p. 1763-1768, Feb. 2011.

DOWN AGROSCIENCES. **Laudo de herbicidas arseniacais**. Disponível em: <www.dowagro.com>. Acesso em: 10 jan. 2013.

EJHIEH, A. N.; MASOUDIPOUR, N. Application of a new potentiometric method for determination of phosphate based on a surfactant-modified zeolite carbon-paste electrode (SMZ-CPE). **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 658, p. 68-74, 2010.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Solos: zoneamento agroecológico da cana-de-açúcar**. Disponível em: <www.cnps.embrapa.br>. Acesso em: 10 jan. 2012.

FIGUEIREDO, R. **De marvada a bendita**: a história, a gastronomia e as curiosidades da cachaça, a mais brasileira das bebidas. São Paulo: Matrix, 2011.

GHOREISHI, S. M. et al. Electrochemical determination of tyrosine in the presence of uric acid at a carbon paste electrode modified with multi-walled carbonnanotubes enhanced by sodium dodecyl sulfate. **Central European Journal of Chemistry**, v. 10, n. 6, p. 1824-1829, 2012.

HERCE-PAGLIAI, C. et al. Determination of total arsenic, inorganic and organic arsenic species in wine. **Food Additives and Contaminants**, London, v. 19, n. 6, p. 542-546, 2002.

HUE, N. V. Arsenic chemistry and remediation in hawaiian soils. **International Journal of Phytoremediation**, Philadelphia, v. 5, n. 2, p. 105-116, 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA. 2012. **Principais países de destino para exportação da cachaça**. Disponível em: <www.ibrac.net>. Acesso em: 10 nov. 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Indicadores de desenvolvimento sustentável**. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 15 dez. 2012.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, London, v. 354, p. 56-58, 1991.

JAGANATHAN, J. A random testing of table wines for arsenic using electrothermal atomic absorption spectrometry. **Atomic Spectroscopy**, Norwalk, v. 22, n. 2, p. 280-283, 2001.

JARDIM, I. C. S. F.; ANDRADE, J. A.; QUEIROZ, S. C. N. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global – um enfoque às maçãs. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 996-1012, 2009.

KUWANA, T.; FRENCH, W. G. Electrooxidation or reduction of organic compounds into aqueous solution using carbon paste electrode. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 36, p. 241-242, 1964.

LAN, Y. et al. Anodic stripping voltammetric determination of arsenic (III) using a glassy carbon electrode modified with gold-palladium bimetallic nanoparticles. **Microchimica Acta**, v. 178, p. 153-161, 2012.

LI, C-Z. et al. Electrochemical sensing of label free DNA hybridization related to breast cancer 1 gene at disposable sensor platforms modified with single walled carbon nanotubos. **Eletrochimica Acta**, v. 82, p. 137-142, 2012a.

LI, D. et al. Electrochemical determination of arsenic (III) on mercaptoethylamine modified Au electrode in neutral media. **Analytica Chimica Acta**, v. 733, p. 23-27, 2012 b.

LIU, Z. H. et al. Arsenic accumulation and distribution in the tissues of inbred lines in maize (*Zea mays L.*). **Genetic Resources and Crop Evolution**, Dordrecht, v. 59, p. 1705-1711, 2012.

LOU, Y. et al. High efficacy of arsenic trioxide plus all-trans retinoic acid based induction and maintenance therapy in newly diagnosed acute promyelocytic leukemia. **Leukemia Research**, v. 37, p. 37-42, 2013.

MAITY, P. M. et al. Arsenic-induced health crisis in peri-urban Moyna and Ardebok villages, West Bengal, India: an exposure assessment study. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 34, n. 5, p. 563-574, 2012.

MASHHADIZADEH, M. H.; AFSHAR, E. Electrochemical studies and selective detection of thioridazine using a carbon paste electrode modified with zns nanoparticles and simultaneous determination of thioridazine and olanzapine. **Electroanalysis**, New York, v. 24, n. 11, p. 2193-2202, 2012.

MEDRANO, M. J. et al. Arsenic in public water supplies and cardiovascular mortality in Spain. **Environmental Research**, San Diego, v. 110, n. 5, p. 448-454, 2010.

MONTENEGRO, M. **Breve história da cachaça brasileira**: “da colônia aos dias atuais.” São Paulo, 2009. 72 p.

MUÑOZ, E.; PALMERO, S. Analysis and speciation of arsenic by stripping potentiometry: a review. **Talanta**: an international journal of analytical chemistry, New York, v. 65, p. 613-620, 2005.

NRIAGU, J. O. **Arsenic in the environment**. Part II: human health and ecosystem effects. New York: J. Wiley, 1994.

OLAVARRIA-FULLERTON, J. et al. Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Characterization of trace organoarsenic antimicrobials using silver/

polydimethylsiloxane nanocomposites. **Spectroscopy**, v. 65, n. 4, p. 423-428, 2011.

PÉREZ-LÓPEZ, B.; MERKOÇI, A. Carbon nanotubos and graphene in analytical sciences. **Microchimica Acta**, v. 179, p. 1-16, 2012.

ROSEN, B. P. Biochemistry of arsenic detoxification. **FEBS Letters**, v. 529, n. 1, p. 86-92, 2002.

SAKUMA, A. M. et al. Arsenic exposure assessment of children living in a lead mining area in Southeastern Brazil. **Caderno Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 26, n. 2, p. 391-398, Feb. 2010.

SALAUN, P. et al. Determination of arsenic and antimony in seawater by voltammetric and chronopotentiometric stripping using a vibrated gold microwire electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 746, p. 53-62, 2012.

SVANCARA, I. et al. Carbon paste electrodes in the new millennium. **Central European Journal of Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 598-656, 2009.

TAVARES, E. F. L. et al. An alternative method for the simultaneous determination of copper and lead for quality control of sugar cane spirit using a nanotube-based sensor. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 9, p. 1614-1622, 2012.

TERADAL, N. L. et al. Electrochemical investigations of an anticancer drug in the presence of sodium dodecyl sulfate as an enhancing agent at carbon paste electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 42, n. 11, p. 917-923, Nov. 2012.

THAKUR, J. K. et al. Arsenic contamination of groundwater in Nepal-An Overview. **Water**, v. 3, n. 1, p. 1-20, 2011.

TIRONI, S. P. et al. Efficiency of a reduced herbicide rate for brachiaria brizantha control in sugarcane. **Planta Daninha**, v. 30, n. 4, p. 791-798, 2012.

WILSON, D.; HOOPER, C.; SHI, X. Arsenic and lead in juice: apple, citrus, and apple-base. **Journal of Environmental Health**, v. 75, n. 5, p. 14-20, 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental Health Criteria 224:** arsenic and arsenic compounds. Geneva, 2001. Disponível em: <www.inchem.org>. Acesso em: 25 nov. 2012.

WU, C. et al. Arsenic accumulation and speciation in rice are affected by root aeration and variation of genotypes. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 3, p. 1-10, 2011.

SEGUNDA PARTE – ARTIGO

RESUMO

Foi desenvolvido um método eletroanalítico utilizando soluções Cu^{2+} para a determinação de arsênio em aguardente de cana. Um eletrodo de trabalho que consiste de pasta de carbono modificado com nanotubos de carbono (CNTPE) e resinas poliméricas foi desenvolvido para essa determinação. As voltametrias nos modos varredura linear (LSV) e pulso diferencial (DPV) foram empregadas com a voltametria de redissolução catódica para CNTPE contendo óleo mineral e silicone. As curvas analíticas foram lineares nos intervalos de 30,0-110,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, para LSV e 10,0-110,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, para DPV. O limite de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) para CNTPE com óleo mineral foi de 10,3 e 34,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ e, para o silicone, de 3,4 e 11,2 $\mu\text{g L}^{-1}$. Este método foi aplicado para a determinação do arsênio em cinco amostras comerciais de aguardente e estes resultados estão em boa concordância com os obtidos por geração de hidretos em combinação com a espectrometria de absorção atômica (AAS HG).

ARTIGO - Cathodic Stripping Voltammetric Determination of Arsenic in Sugarcane Brandy at a Modified Carbon Nanotube Paste Electrode

Normas da Revista Food Chemistry (artigo enviado)

Meryene C. Teixeira^a, Elisângela de F. L. Tavares^a, Adelir A. Saczk^{a*}, Leonardo L. Okumura^b, Maria das G. Cardoso^a, Zuy M. Magriotis^a and Marcelo F. de Oliveira^c

a – Federal University of Lavras – UFLA, 37200-000, Minas Gerais, Brazil

b – Federal University of Viçosa – UFV, 36570-000, Minas Gerais, Brazil

c – Department of Chemistry, FFCLRP, University of São Paulo, 14040-901, São Paulo, Brazil

Abstract

An electroanalytical method using Cu^{2+} solutions for determination of arsenic in sugarcane brandy using an electrode consisting of carbon paste modified with carbon nanotubes (CNTPE) and polymeric resins has been developed. The linear sweep (LSV) and differential-pulse (DPV) voltammetry modes with cathodic stripping were employed for CNTPE containing mineral oil and silicone. The analytical curves were linear from 30.0 to 110.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ for LSV, and from 10.0 to 110.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ for DPV. The limit of detection (L.O.D.) and quantification (L.O.Q.) for CNTPE in the case of mineral oil was 10.3 and 34.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ in the case of silicone 3.4 and 11.2 $\mu\text{g L}^{-1}$. This method was applied to the determination of arsenic in five commercial sugarcane brandy samples and these results are in good agreement with those obtained by hydride generation, combined with atomic absorption spectrometry (HG AAS).

Keywords: Arsenic; Carbon paste electrode; Multi-walled carbon nanotubes; Sugarcane brandy.

*Corresponding author. Phone: +5535 3829-1876; fax: +55 35 3829-1812

E-mail address: adelir@dqi.ufla.br (A. A. Saczk)

1. Introduction

Distilled drinks are widely consumed worldwide. According to the World Ranking of Distillates Consumption the brandy extracted from sugarcane is the third most consumed drink in the world (MAPA, 2007). Brazil exports distillates to 60 countries, and Germany is the main importer buying three million liters a year. Brandy (IBRAC), in 2008, brandy exports increased by 20% in volume and by 18% in value as compared to 2007. The export of brandy to the United States of America increased 33% between January and July 2012 compared to the same period of 2011 (IBRAC, 2012).

In Brazil, sugarcane brand is the most consumed distilled drink. This consumption is estimated at 1.5 billion liters per year, which generates 600,000 direct and indirect jobs (APEX Brasil, 2007). There are about 8,000 brandy brands available in the market. For commercialization and human consumption purposes, toxicological aspects and levels of incidental or accidental additives in drinks must be determined (Cardoso, 2006).

An beverage of quality must comply with Standards of Identity and Quality (SIQs) which are required by the Brazilian Legislation, besides the Instrução Normativa for sugarcane brandy, which established maximum values of contaminants. Among the contaminants, arsenic highlights due to its toxicity. Standards of Identity and Quality regarding sugarcane brandy set the maximum limit for arsenic levels at $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (Brasil, 2005). These quality requirements must comply with such patterns due to the demand of external and internal markets, besides the explanation to the consumers, increasingly demanding.

Despite arsenic being classified as a carcinogenic agent for humans (Volanis, Kadiyska, Galanis, Delakas, Logotheti, & Zoumpourlisl, 2010), the acid monosodium methane arsenate (MSMA), is the major component of the formulations of herbicides. The use of MSMA was forbidden in several

countries due to its potential of environmental dangerousness, bioaccumulation, persistence, mutagenic, teratogenic and carcinogenic potential (MPF, 2012). Even with the prohibition, such arsenic herbicides are used for the control of weeds in sugarcane (Galon et al, 2012).

Arsenic presents an historical of several accidents by water and soil contamination (Pimentel, Chaves, Freire & Afonso, 2006). In Yangzonghai Lake, Yunnan, the pyrite mine spill caused severe diseases on the workers (ZhenHua et al, 2010). In Bangladesh, the ingestion of arsenic through the water of contaminated wells led to diseases like cancers of skin, bladder, lung, reproductive and developmental effects, cardiovascular diseases and skin lesions, besides death (George, Graziano, Mey & Geen, 2012).

The contamination of sugarcane brandy with arsenic may occur during aging of this beverage in wooden barrels treated with chromate copper arsenate (CCA), a compound used for wood preservation (Nielsen, Petersen, Hjeldsen & Jakobsen, 2011; Patch, Scheip & Brooks, 2011). Contamination may also take place via poisoning of soils with pesticides or industrial wastes (Anawar, Freitas, Canha & Regina, 2011) or by natural means, i.e., minerals containing this element.

Arsenic is reduced to As (III) as dominant species in underground waters, which led to the soil contamination by the same species. In sediments rich in sulfur, due to the association with sulphides, arsenic is also susceptible to be predominantly As (III) (Bose & Sharma, 2002). Such As (III) species contained in the soil is absorbed by plants in the ion form, causing the contamination of such plants, which posteriorly will be used as row material for distillates production.

The most widespread technique for the analytical determination of arsenic is based on hydride generation, combined with HG AAS (EPA, 2006). Voltammetric techniques are interesting because they allow for the

determination of different kinds of inorganic and organic arsenic. Moreover, they are inexpensive and the apparatus smaller than HG AAS, making it easier to use easily applicable at the site of analysis (Mays & Hussam, 2009).

Cathodic stripping with a hanging mercury drop electrode (HMDE) is most commonly employed for the determination of arsenic. This method is based on the deposition of As^{3+} as As^0 , followed by reduction of As^0 to As^{3-} during the cathodic potential scan. However, the low solubility of arsenic in mercury limits its determination by this method (Mays & Hussam, 2009; Piech, Bás, Niewiara & Kubiak, 2007; He, Zheng & Locke, 2007). Alternatively, deposition of arsenic onto HMDE can be performed in the presence of Cu^{2+} ions, generating an intermediate compound of higher solubility in mercury, which is later reduced to As^{3-} during the cathodic potential scan (Piech, Bás, Niewiara & Kubiak, 2007). However, mercury is also highly toxic, which has led many countries to ban its use, limiting application in analytical determination.

Alternatively, copper and/or mercury can be deposited on the surface of a glassy carbon electrode in situ for complete reduction of As^{3+} . In pyrolytic graphite electrodes, Cu^{2+} deposition can also be used for modification of the electrode surface as a preliminary step for the As^{3+} deposition (Kamenev, Viter & Mishukova, 2009; Carvalho, Nascimento & Bohrer, 2004).

Carbon-based electrodes are well known for their low background current and the possible formation of composites. These electrodes require a binder, based on a polymeric resin, such as polyester or wax to seal the pores and achieve electrode mechanical stability (Doménech-Carbó et al., 2002). To rapid preparation and regeneration of the electrode surface, the mechanical strength in the presence of non-aqueous solvents, the generation of non-toxic residues and the possibility of incorporating specific modifiers that enhance electrode selectivity and reactivity are some of the advantages of using the electrode of carbon paste (Gorton, 1995). One class of modifiers that is widely

used is carbon nanotubes. These compounds have high conductivity, and physical and chemical properties responsible for increasing the analytical signal and diminishing the work over-potential (Iijima, 1991; Gooding, 2005).

To date, the determination of arsenic using electrodes based on carbon inorganic matrices has not been reported. Therefore, the objective of this study was to develop a convenient and sensitive method for determination of arsenic in sugarcane brandy samples.

2. Experimental Methods

2.1 Reagents

All chemicals were analytical grade and were used without any further purification. The standard As^{3+} solution was obtained from Sigma-Aldrich (ACS reagent $\geq 99\%$, Brazil) at a concentration of 1mmol L^{-1} . HCl , H_2ClO_4 , H_2SO_4 and HNO_3 (0.4 mol L^{-1}), purchased from Synth ($> 99\%$, Brazil), were used as supporting electrolytes in the electrochemical cell. Ethanol (96%, Merck, Brazil). Solution of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , and CuSO_4 , acquired from Vetec (ACS reagent $>99\%$, Brazil) at 5mmol L^{-1} were employed. Binders, mineral and silicone oils were provided by Vetec ($> 99\%$, Brazil), and the epoxy resin was purchased from Sigma-Aldrich (ACS reagent $> 99\%$, Brazil). The modifier consisting of carbon nanotubes was obtained as research grade from Nanolab, USA (with $> 95\%$ purity). Pure graphite powder from Synth ($> 99\%$, Brazil) and hexane from Merck ($> 99\%$ purity) were utilized for homogenization of the carbon paste. All the solutions were prepared with deionized water with resistivity not less than $18.2\text{ M}\Omega\text{ cm}^{-1}$ (Milli-Q System, Millipore, USA).

2.2 Voltammetric measurements

Voltammetric measurements were carried out using a μ -Autolab type III potentiostat (Eco-Chemie, Utrecht, The Netherlands) working with the GPES 4.9 software and connected to a personal computer. A conventional 20 mL electrochemical cell was employed, using a three-electrode arrangement. CNTPE was used as working electrode. A platinum wire electrode (length 100 mm, Metrohm, Switzerland) was utilized as counter electrode, and the reference electrode was Ag|AgCl, 3.0 mol L⁻¹ KCl (Metrohm, Switzerland). An atomic absorption spectrophotometer, Perkin Elmer model ANALYST 800, equipped with a hydride generator, was employed for determination of arsenic using the following flow rates: 1 mL min⁻¹ for HCl, 1 mL min⁻¹ for the reducing solution NaBH₄, and 9 mL min⁻¹ for the sample.

2.3 Preparation of the working electrode

For preparation of the working electrode paste, various weight ratios of carbon graphite (60 to 75%), carbon nanotubes (1-10%), and epoxy resin, mineral oil, or silicone (15 to 39%) were employed. To this end, different ratios of carbon graphite, carbon nanotubes, and binders (mineral oil, silicone, or epoxy resin) were mixed in a beaker, and 10 mL hexane were added. This mixture was left under stirring until total evaporation of the solvent, furnishing a homogeneous paste that was then introduced into the orifice in a cylindrical plastic tube (internal diameter of 3 mm) and connected to a copper wire to provide the electric contact of the working electrode.

2.4 Electrochemical detection of arsenic

Several electrochemical methods of analysis were applied, such as linear sweep (LSV), differential-pulse (DPV), and square-wave (SWV) voltammetries. All measurements were carried out at 25.0 ± 0.1 °C and were conducted in triplicate. The analytical curves for determination of arsenic using the paste electrode containing either mineral oil or silicone and modified carbon nanotubes was constructed by addition of standard solutions of arsenic with concentrations ranging from 30 to $110 \mu\text{g L}^{-1}$ for the LSV technique, and 10 to $110 \mu\text{g L}^{-1}$ for the DPV technique. SWV methods presented the values of current peak of arsenic (III), L.O.D. and L.O.Q. lower when compared to LSV and DPV methods, and did not present satisfactory values for the analysis. The brandy samples were provided by the laboratory of physical-chemical analysis of brandy from the Chemistry Department of UFLA.

2.5 Experimental procedure

Standard solutions of arsenic (2 mL, 10 to $110 \mu\text{g L}^{-1}$), HClO_4 (5 mL, 0.4 mol L^{-1}), and CuSO_4 (4 mL, 2.5 mg L^{-1}) were added to an electrochemical cell, and the volume was completed to 10 mL with ethanol. A nitrogen flow was applied for 10 minutes, to remove the electroactive molecular oxygen. In other natural samples arsenic species, for example As (V) can be found in solution. This species shows no electroactivity necessitating a reduction in the As (III) by reductive solutions without loss of material, with the aim of measuring the species of As (III) total (Kumaresan & Riyazuddin, 2001).

Determination of the concentration of arsenic in the sugarcane brandy samples was performed by the standard addition method. To this end, five

samples of brandy were contaminated with a solution of arsenic at concentrations ranging from 0 to 100 $\mu\text{g L}^{-1}$.

2.6 Recovery experiments

Standard-addition was used to test the developed method in terms of accuracy for sugarcane brandy samples. To this end, five samples were analyzed, and the LSV and DPV signals were recorded. Extrapolation of the resulting linear regression plot gave the amount of arsenic recovered in the samples. Moreover, the LSV and DPV results were compared with those obtained by HGAAS. ANOVA statistic using t- value was also accomplished for comparison between the mean values obtained by voltammetric methods and HG AAS.

3. Results and discussion

3.1 Electrochemical behavior of arsenic in the carbon paste electrode with different binders

In order to understand the electrochemical behavior of arsenic, this compound was investigated on CNTPE using cyclic voltammetry (CV). The choice of an appropriate binder is fundamental because the physical and chemical inertness against the holder electrolyte solution, the thermal stability, and the mechanical properties of the electrode are predominantly governed by the binder. In this work, epoxy resin, mineral oil, and silicone were tested as binders. All the voltammetric measurements were obtained using the paste composition 65% carbon graphite, 30% binder, and 5% carbon nanotubes, HClO_4 0.4 mol L^{-1} and CuSO_4 2.5 mg L^{-1} , which promoted complete solubilization of arsenic and improved the potential window.

Among the evaluated support electrolytes (HCl, HClO₄, H₂SO₄ and HNO₃) HClO₄ presented the better performance. This acid did not present any reduction peak in the studied interval (0.3 to -0.8V). It caused an increase on the peak current due to the higher availability of arsenic (III), and then there was an increase of the sensibility on detecting arsenic (III) by the methods LSV and DPV.

The voltammetric behavior of arsenic in CNTPE exhibited a single, well-defined cathodic peak (E_{pc}) at -0.55 V vs. Ag|AgCl|KCl_{sat} for silicone (Figure 1C). $E_{pc} = -0.50$ V vs. Ag|AgCl|KCl_{sat} for mineral oil (Figure 1B), and $E_{pc} = -0.31$ V Ag|AgCl|KCl_{sat} for the epoxy resin (Figure 1A).

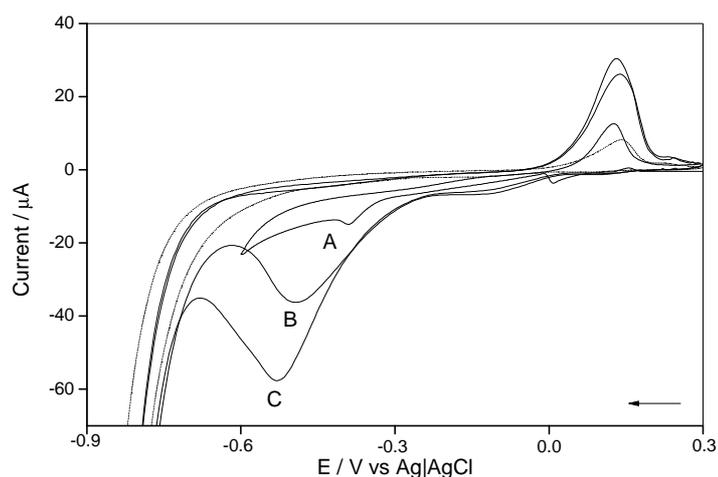


Fig. 1. Cyclic voltammogram for arsenic recorded with the CNPTE epoxy resin (A) oil mineral (B) and silicone (C) in (----) 50% (v/v) ethanolic supporting electrolyte containing 0.4 mol L⁻¹ HClO₄ and 2.5 mg L⁻¹ CuSO₄. Conditions: Scan rate (□) of 100 mV s⁻¹ in the potential range 0.3 to -1 V.

The CV presented on Figure 1 was applied for to determine the potential reduction or oxidation of the elements. Currents of more expressive peaks

indicate the increase of detection and quantification limits, thus improving the analyzes.

The absence of an anodic peak in the reverse scan suggests that the reduction of arsenic involves an irreversible electron-transfer, or that the electrodic process is followed by coupled chemical reactions (Nicholson & Shain, 1964).

Among the binders studied, epoxy resin had the lowest sensitivity and peak current, as can be observed in the arsenic reduction potential presented in -0.35V (Figure 1A), as well as the least satisfactory reproducibility, not to mention the non-homogeneity of the compounds present in the carbon paste. Therefore, epoxy resin was not used again in these studies. The cyclic voltammograms B and C depicted in Figure 1 display a cathodic peak at -0.13 V for copper, and the cyclic voltammogram A presents a cathodic peak at 0V. Both are associated with the reduction of Cu^{2+} to Cu^0 , as well as an anodic peak at 0.13 V, which can be attributed to the oxidation of the copper that had been previously reduced on the electrode surface during the cathodic scan. Thereby, copper can be used to analyze arsenic without interference, once the reduction and oxidation peaks are different from these arsenic potentials.

3.2 Effect of Cu^{2+}

Figure 2 shows the study of variation the concentration of Cu^{2+} (0 to 5.1 mg L^{-1}) in the presence of As (III) ($100 \mu\text{g L}^{-1}$). These data suggest the amount of Cu^{2+} affects the peak area. A cathodic peak is not detected in the absence of Cu^{2+} (arsenic at $100 \mu\text{g L}^{-1}$) (A). As the copper concentration is increased of 1.3 mg L^{-1} , there is an increase in peak current at -0.47 V for the intermetallic compound Cu_xAs_y (B). The peak current reaches a maximum for a Cu^{2+} concentration of 1.9 mgL^{-1} (C), remaining stable up to a concentration 2.5 mgL^{-1}

(D). When the Cu^{2+} concentration is raised to 3.2 mg L^{-1} (E), there is a decrease in the current, and total disappearance of the peak is observed at a Cu^{2+} concentration of 5.1 mg L^{-1} (F). Thus, Cu^{2+} concentrations lying between 1.9 and 2.5 mg L^{-1} were considered ideal for the determination of arsenic in $\mu\text{g L}^{-1}$.

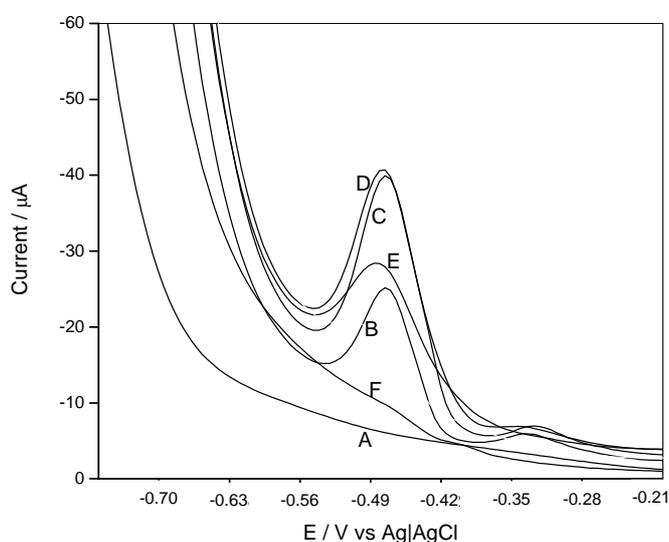
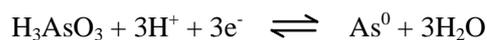


Fig. 2. Influence of the concentration of CuSO_4 solution of 0 mg L^{-1} (A) 1.3 mg L^{-1} (B) 1.9 mg L^{-1} (C) 2.5 mg L^{-1} (D) 3.2 mg L^{-1} (E) 5.1 mg L^{-1} (F) in the determination of arsenic ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) by DPV method. Conditions: Scan rate (v) of 100 mV s^{-1} in the potential range 0 to -1.0 V .

The determination of arsenic is incomplete when solid electrodes are employed. However, the reduction of As^{3+} on these electrodes is complete in the presence of Cu^{2+} or Hg^{2+} ions (Piech, Bas, Niewiara & Kubiak, 2007). Under electrochemical conditions, As^{3+} is reduced and subsequently reacts with Cu^{2+} or Hg^{2+} , thereby forming arsenite. The As^{3+} ion reacts with Cu^{2+} , to generate an intermetallic compound Cu_xAs_y which in turn is deposited onto the electrode

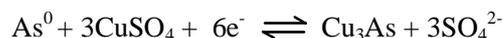
surface and is subsequently stripped cathodically (Li & Smart, 1996).

One possible reaction mechanism for the deposition would be that As^{3+} is reduced to As^0 and Cu^{2+} is reduced to Cu^0 , as follows:

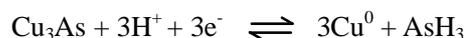
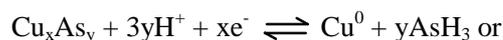


The As^0 and Cu^0 deposited on the electrode surface could also form intermetallic compounds with different Cu/As ratios (Cu_xAs_y) depending on the deposition potential (Li & Smart, 1996).

A reaction between Cu^{2+} and As^0 could lead to Cu_3As , as follows:



When the potential is scanned cathodically, Cu_xAs_y or Cu_3As is reduced to copper at about -0.55 V, as follows:



3.3 Optimization of the LSV and DPV conditions

After evaluation of the optimal initial electrochemical conditions for CNTPE, optimal parameters for LSV (mineral oil) and DPV (silicone) for the analysis of arsenic were examined. Sharper, better defined, peaks as well as lower background currents were achieved at lower concentrations of arsenic compared with cyclic and square wave voltammetry, which resulted in improved resolution. Hence, it was possible to apply these techniques for the quantitative analysis of arsenic.

Analyzes were performed using the three voltammetric methods (SWV, LSV and DPV). In each methods CNTPE were used with epoxy, mineral oil and silicone binders. Satisfactory values were not found through the SWV technique for any binders. The better results for LSV technique were obtained using

mineral oil as binder, and for DPV technique using silicone as binder. The paste containing mineral oil is less compact when compared to the paste with silicone. The LSV method applies an electron flow linearly, while in DPV the flow is applied in a pulsed manner. The silicone binder hampers the electron transport linearly, facilitating the pulsed manner. The optimization follows using the electrode mineral oil for LSV and silicone for DPV.

Four LSV parameters were initially tested for the CNTPE containing mineral oil, namely potential step, deposition, deposition time, and scan rate (Table 1). All the measurements were carried out using univariate tests. The optimal conditions for the analysis of arsenic on a CNTPE containing mineral oil were: potential step = 2.5 mV, deposition potential = -0.2 V, and deposition time = 150s which corresponded to an effective scan rate of 100 mV s⁻¹.

Table 1. Parameter optimization for LSV method, by CNTPE oil mineral.

Parameter	Interval
Step potential / mV	1 - 15
Deposition potential / mV	-0.6 - 1.0
Deposition time / s	30 – 240
Scan rate / mV s ⁻¹	10 - 200

In the method LSV, the current is measured in only one direction, beginning from the initial potential and finishing on the final potential. The increase of scan rate caused the bad resolution of peak due to the non reduction of all the species involved in the process. Thereby, a displacement of the potential is observed.

The DPV mode was also assessed using the CNTPE containing silicone. The optimized parameters were: scan rate = 100 mV s⁻¹, amplitude = 150 mV, and pulse time = 10 ms, in HClO₄ 0.4 mol L⁻¹ supporting electrolyte solution.

On DPV method the current is measured before and after the pulse. These measurements are influenced by the scan rate and by the step potential, since as this last increases, the scan rate decreases, as well as the peak current. The decrease of peak current influences negatively the peak resolution and, consequently, the LOD and LOQ of the method. An amplitude increase provides an improvement of signal intensity due to the greater difference between the current before and after the pulse appliance. Several differential pulse voltammograms for arsenic reduction were registered at different concentrations, for quantification purposes.

3.4 Analytical curve

In order to develop a new voltammetric method for the determination of the arsenic contaminant in sugarcane brandy samples, the LSV and DPV modes were selected for CNTPE containing mineral oil and silicone, respectively. This is because these conditions culminated in sharper, better defined, peaks at lower concentration of arsenic.

The peaks at about -0.50 V and -0.55 V for LSV and DPV, respectively, were considered appropriate for quantitative analysis. Both LSV and DPV voltammograms were registered with increasing amounts of arsenic, and it was verified that the peak current increased linearly with the concentration, as shown in Figure 3.

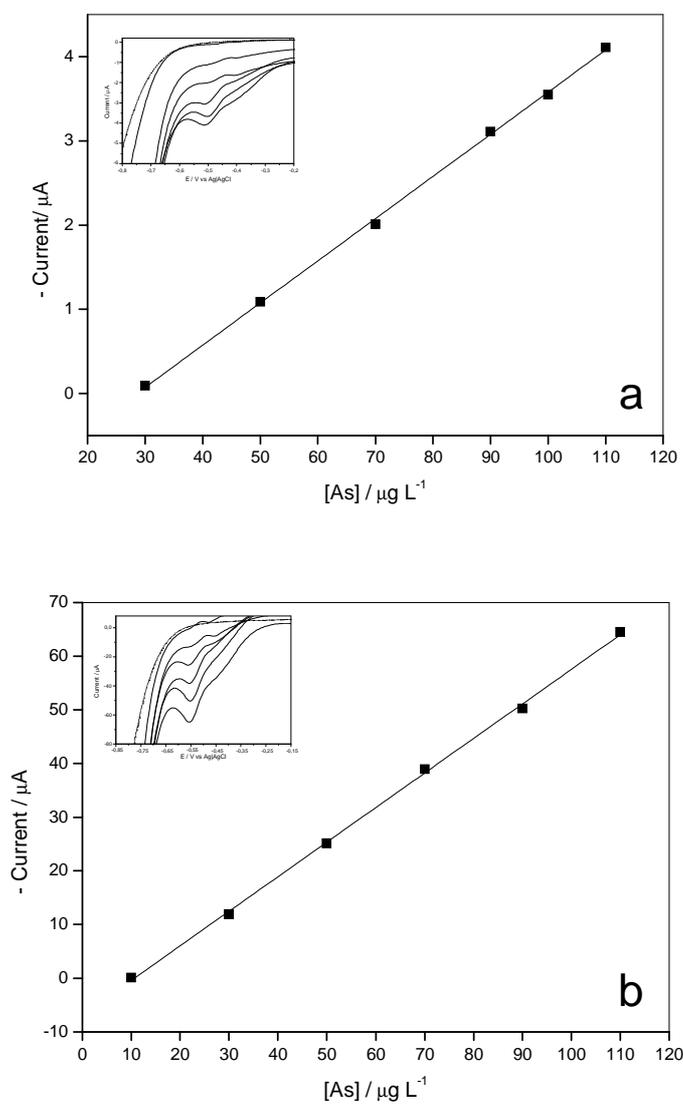


Fig. 3. (a) LSV optimized responses for different arsenic concentrations in CNTPE oil mineral ranging from 30 up to 110 $\mu\text{g L}^{-1}$ in supporting electrolyte 0.4 mol L^{-1} HClO_4 and 2.5 mg L^{-1} CuSO_4 (b) DPV optimized responses for different arsenic concentrations in CNTPE silicone ranging from 10 up to 110 $\mu\text{g L}^{-1}$ in supporting electrolyte 0.4 mol L^{-1} HClO_4 and 2.5 mg L^{-1} CuSO_4 . Inset: voltammograms registered for arsenic standard solution.

Using the optimum conditions described above, linear calibration curves were constructed for arsenic in the 30 to 110 $\mu\text{g L}^{-1}$ range for LSV, and in the 10 to 110 $\mu\text{g L}^{-1}$ range for DPV. The linear equation achieved for LSV using the paste electrode containing mineral oil was: $I_p (\mu\text{A}) = -0.99 + 0.045 [\text{As}]$ (where $r = 0.9936$, $[\text{As}]$ is in $\mu\text{g L}^{-1}$). As for DPV using the CNTPE containing silicone, the equation was $I_p (\mu\text{A}) = -6.90 + 0.64 [\text{As}]$ (where $r = 0,9991$, $[\text{As}]$ is in $\mu\text{g L}^{-1}$). The L.O.D. was 10.33 and 3.37 $\mu\text{g L}^{-1}$ for the CNTPE containing mineral oil and silicone, respectively. The L.O.Q. was 34.46 and 11.23 $\mu\text{g L}^{-1}$ for the CNTPE containing mineral oil and silicone, respectively.

The L.O.D. and L.O.Q. were calculated using the following equations:

$$\text{L.O.D.} = 3s/m \quad \text{L.O.Q.} = 10s/m,$$

where s is the standard deviation of the peak currents of the blank (twelve runs), and m is the slope of the calibration curve. The LOD obtained for both methods was in accordance with those reported by the Instrução Normativa n. 13 (Brazil, 2005). Other authors obtained LOD of 1.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ with anodic stripping voltammetry (ASV) (Kensuke & Katsuhisa, 2012) and values of LOD of 5.68 $\mu\text{g L}^{-1}$ using printed carbon electrode modified with platinum nanoparticles (ASV) (Sanllorente-Mendez, Dominguez-Renedo & Arcos-Martinez, 2009). These values confirm the results obtained by the present study, clearly suggesting the proposed electrochemical methods are reliable, rapid, and especially inexpensive for the analysis of arsenic.

Finally, evidence of precision such as repeatability of the current peak and peak potential expressed as R.S.D. % of seven independent determinations on five sugarcane brandy samples over the same day, in triplicate, was lower than 5% in all cases, under the employed experimental conditions. This is considered a satisfactory result.

3.5 Analysis of commercial samples sugarcane brandy

In order to evaluate the applicability of the methods LSV and DPV to the analysis of sugarcane brandy samples, five samples were assayed. Initially, voltammograms of solutions containing the supporting electrolyte and an aliquot of the commercial sample were recorded, but reduction peaks were absent from all the five samples.

In order to evaluate the applicability of the proposed LSV and DPV methods for the analysis of arsenic in commercial samples of sugarcane brandy, the standard addition method was used. To this end, known amounts added are already stated in the methods section. Figure 4 shows various samples (5 consecutive additions of 1mL from a stock solution of $200 \mu\text{g L}^{-1}$). The results were satisfactory and clearly demonstrated a linear relationship for both the LSV and DPV techniques.

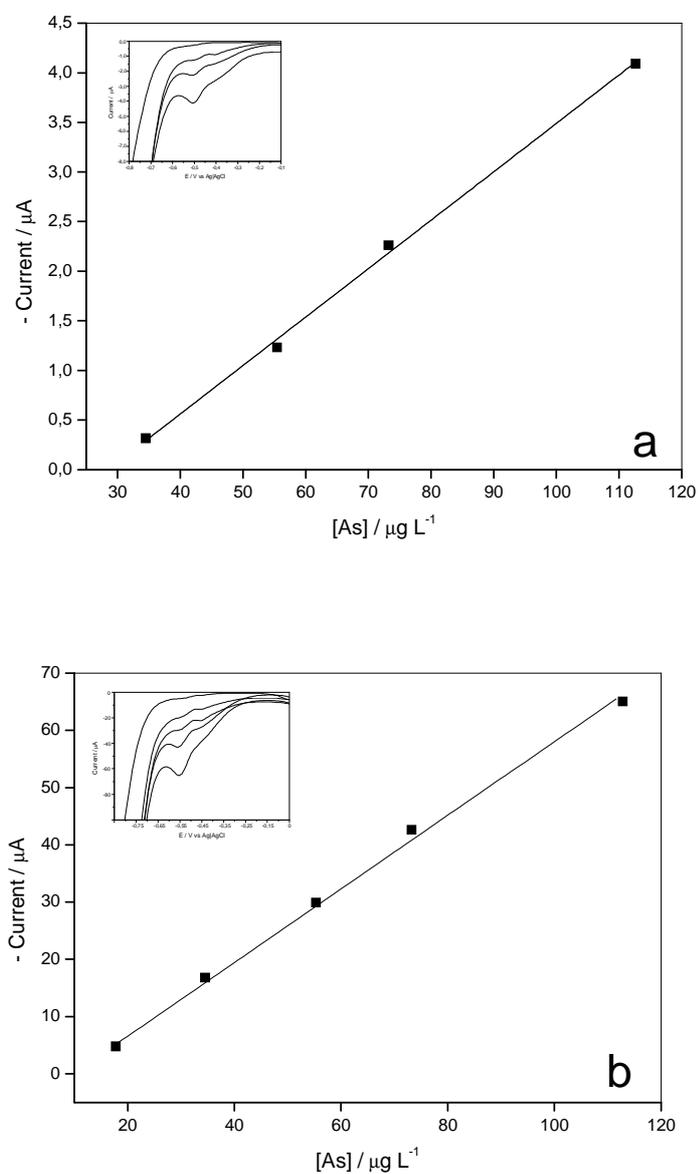


Fig. 4. Standard addition method employed for arsenic analysis in sugarcane brandy (a) CNTPE oil mineral by LSV (b) CNTPE silicone by DPV. 5 consecutive additions of 1mL from a stock solution of $200 \mu\text{g L}^{-1}$

The results obtained by the electroanalytical method were compared with those obtained by HG AAS, by ANOVA (analysis of variance) statistic using t-value, as described in Table 2 and Table 3. It is clear that the results obtained by the proposed LSV and DPV methods are in agreement with those obtained by HG AAS for all the analyzed samples. The calculated t-values were always smaller than the critical value, indicating that there is no statistical difference between the results from either method. Finally, the arsenic content determined in commercial samples were in good agreement with values reported pela Instrução Normativa (Brasil, 2005).

Table 2. Determination of arsenic in sugarcane brandy, LSV method, by the CNTPE oil mineral in comparison with HG AAS results and ANOVA statistic results.

Commercial sample	LSV / $\mu\text{g L}^{-1}$	HG-AAS for comparison ^a / $\mu\text{g L}^{-1}$	t test ^b
1	-	17.50±0.21	-
2	34.49±0.65	34.28±0.28	0.51
3	55.44±0.65	55.15±0.66	0.54
4	73.24±0.64	73.33±0.20	0.23
5	112.63±0.26	112.50±0.30	0.57

^a n = 3; ^b t_{critical} = 2.132 (P = 0.05, with 2 degrees of freedom).

Table 3. Determination of arsenic in sugarcane brandy, DPV method, by the CNTPE silicone in comparison with HG AAS results and ANOVA statistic results.

Commercial sample	DPV / $\mu\text{g L}^{-1}$	HG-AAS for comparison ^a / $\mu\text{g L}^{-1}$	t test ^b
1	17.79±0.26	17.50±0.21	1.50
2	34.51±0.44	34.28±0.28	0.77
3	55.29±0.38	55.15±0.66	0.32
4	73.23±0.21	73.33±0.20	0.60
5	112.80±0.18	112.50±0.30	1.50

^a n = 3; ^b t_{critical} = 2.132 (P = 0.05, with 2 degrees of freedom).

4. Conclusions

In this work, CNTPE containing either mineral oil or silicone as a binders were developed successfully for arsenic reduction. The carbon paste electrode containing silicone furnished the highest sensitivity for arsenic reduction, as characterized by an increase in peak current. Moreover, this technique provided a better limit of detection as compared with the paste electrode containing mineral oil. The peaks at about -0.55V and -0.50V for the paste electrodes containing silicone and mineral oil, respectively, were suitable for analysis, and the peak current had a linear relationship with the concentrations of arsenic with a certain range and under selected conditions.

These sensors can be used for the voltammetric determination of the target analyte at concentrations of arsenic as low as $10 \mu\text{g L}^{-1}$, with good reproducibility. The electrodes were also employed for analysis of arsenic in samples of Brazilian sugarcane brandy. The proposed method is accurate, saves time, and involves the use of simple and inexpensive reagents and apparatus. In addition, the results obtained for the analysis of arsenic in spiked sugarcane brandy samples demonstrate the potential applicability of the method to the analysis of real samples with no obvious drawbacks regarding interference.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support of FAPEMIG and CNPq. We thank Federal University of Viçosa (UFV) and the Department of Soil Science (UFLA) for their support. Finally, we would like to thank Dr. Cynthia Maria de Campos Prado Manso for assistance with the English language.

References

Anawar, H. M., Freitas, M. C., Canha, N., & Regina, I. S. (2011). Arsenic, antimony, and other trace element contamination in a mine tailings affected area and uptake by tolerant plant species. *Environmental Geochemistry and Health*, 33, 353-362.

APEX Brasil (2007). Available in: www.apexbrasil.com.br. Accessed in November 2011.

Bose, P., & Sharma, A. (2002). Role of iron in controlling speciation and mobilization of arsenic in subsurface environment. *Water Research*, 36, 4916–4926.

Brasil (2005). Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005. **Diário Oficial da União**. Brasília, 30 de junho de 2005.

Cardoso, M. G. *Produção de Aguardente de Cana*, 2th ed.; Ufla, Lavras, 2006.

Carvalho, L. M., Nascimento, P. C., & Bohrer, D. (2004). Especificação analítica de compostos de arsênio empregando métodos voltamétricos e polarográficos: uma revisão comparativa de suas principais vantagens e aplicações. *Química Nova*, 27, 261-269.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M. T., Osete-Cortina, L., Gimeno-Adelantado, J. V., Bosch-Reig, F., & Mateo-Castro, R. (2002). Electrochemical identification of metal ions in archaeological ceramic glazes by stripping voltammetry at graphite/polyester composite electrodes. *Talanta*, 56, 161–174.

EPA (2006). Available: www.caslab.com/EPA-Method-7062. Accessed in October 2011.

Galon, L., Tironi, S. P., Silva, A. A., Silva, A. F., Concenco, G., Rocha, P. R. R., Kunz, V. L., Ferreira, E. A., & Ferreira, F. A. (2012). Efficiency of *Brachiaria brizantha* Control and Selectivity of the Herbicides {(Diuron plus Hexazinone) plus MSMA} Applied on Sugarcane. *Planta Daninha*, 30, 367-376.

George, C. M., Graziano, J. H., Mey, J. L., & Geen, A. van. (2012). Impact on arsenic exposure of a growing proportion of untested wells in Bangladesh. *Environmental Health*, 11, 1-9.

Gooding, J. J. (2005). Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing. *Electrochimica Acta*, 50, 3049–3060.

Gorton, L. (1995). Carbon paste electrodes modified with enzymes, tissues and cells. *Electroanalysis*, 7, 23-45.

He, Y., Zheng, Y., & Locke, D. C. (2007). Cathodic stripping voltammetric analysis of arsenic species in environmental water samples. *Microchemical Journal*, 85, 265-269.

IBRAC (2012). Available in: www.ibrac.net. Accessed in January 2012.

Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56-58.

Kamenev, A. I., Viter, I. P., & Mishukova, E. V. (2009). Stripping-Voltammetric

Signals on Carbon Electrodes Modified with Mercury. *Journal of Analytical Chemistry*, 64, 1141–1147.

Kensuke, A., & Katsuhisa, S. (2012). Anodic Stripping Voltammetry of Arsenic (III) in the Presence of Copper (II) at a Mechanical Pencil Lead Electrode as a Screening Tool in Environmental Water. *Bunseki Kagaku*, 61, 411-418.

Kumaresan, M., & Riyazuddin, P. (2001). Overview of speciation chemistry of arsenic. *Current Science*, 80, 837-846.

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

MPF (2012). Available in: www.prsp.mpf.gov.br. Accessed in Novembro 2012.

MAPA (2007). Available in: www.agencia.cnptia.embrapa.br. Accessed in Novembro 2012

Mays, D. E., & Hussam, A. (2009). Voltammetric methods for determination and speciation of inorganic arsenic in the environment-A review. *Analytica Chimica Acta*, 646, 6-16.

Nicholson, R. S., & Shain, I. (1964). Theory of stationary electrode polarography: Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible and kinetic systems. *Analytical Chemistry*, v.36, 706-723.

Nielsen, S. S., Petersen, L. R., Hjeldsen, P., & Jakobsen, R. (2011). Amendment

of arsenic and chromium polluted soil from wood preservation by iron residues from water treatment. *Chemosphere*, 84, 383–389.

Patch, S. C., Scheip, K., & Brooks, B. (2011). Effect of chromated copper arsenate structures on adjacent soil arsenic concentrations. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 86, 662-665.

Piech, R., Bás, B., Niewiara, E., & Kubiak, W. W. (2007). Determination of trace arsenic on hanging copper amalgam drop electrode. *Talanta*, 72, 762–767.

Pimentel, L. C. F., Chaves, C. R., Freire, L. A. A., & Afonso, J. C. (2006). O inacreditável emprego de produtos químicos perigosos no passado. *Química Nova*, 29, 1138-1149.

Sanllorente-Mendez, S., Dominques-Renedo, O., & Arcos-Martinez, M. J. (2009). Determination of Arsenic(III) Using Platinum Nanoparticle-Modified Screen-Printed Carbon-Based Electrodes. *Electroanalysis*, 21, 635-639.

Volanis, D., Kadiyska, T., Galanis, A., Delakas, D., Logotheti, S., & Zoumpourlis, V. (2010). Environmental factors and genetic susceptibility promote urinary bladder cancer. *Toxicology Letters*, 193, 131-137.

ZhenHua, W., Bin, H., XueJun, P., KeGang, Z., Chang, W., Jing, S., ZhaoJun, Y., & GuiBin, J. (2010). Levels, trends and risk assessment of arsenic pollution in Yangzonghai Lake, Yunnan Province, China. *Science China-Chemistry*, 53, 1809-1817.