

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Eduardo de Oliveira Lima

Extração de arsênio assistida por ultrassom e determinação por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS): análise de material particulado atmosférico como estudo de caso

Eduardo de Oliveira Lima

Extração de arsênio assistida por ultrassom e determinação por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS): análise de material particulado atmosférico como estudo de caso

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.
Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Júlio César José da Silva

Juiz de Fora - MG

2026

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Lima, Eduardo de Oliveira.

Extração de arsênio assistida por ultrassom e determinação por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS) : análise de material particulado atmosférico como estudo de caso / Eduardo de Oliveira Lima. -- 2026.

142 p.

Orientador: Júlio César José da Silva

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2026.

1. Geração química de vapor. 2. Preparo de amostras. 3. Extração assistida por ultrassom. 4. Elementos-traço. 5. Poluição atmosférica. I. Silva, Júlio César José da, orient. II. Título.

Eduardo de Oliveira Lima

Extração de arsênio assistida por ultrassom e determinação por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS): análise de material particulado atmosférico como estudo de caso

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Aprovada em 10 de agosto de 2026.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Júlio César José da Silva - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

Profa. Dra. Gisele Gonçalves Bortoleto

Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza

Profa. Dra. Louise Aparecida Mendes

Universidade Federal de Ouro Preto

Juiz de Fora, 12/08/2026.



Documento assinado eletronicamente por **Julio Cesar Jose da Silva, Professor(a)**, em 12/08/2026, às 23:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Louise Aparecida Mendes, Usuário Externo**, em 13/08/2026, às 21:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gisele Gonçalves Bortoleto, Usuário Externo**, em 18/08/2026, às 12:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Uffj (www2.uffj.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **3141838** e o código CRC **ADE591A2**.

AGRADECIMENTOS

Aos meus guias e Deus são os primeiros que devo agradecer, sem a força dada à mim por eles esse trabalho não teria sido desenvolvido.

Aos meus pais, Vera e Evânio, em especial à minha mãe, cujo apoio essencial para que alçar esse vôo. Esse carinho também pode ser atribuído ao meu noivo, Iago, que acompanhou de perto toda essa caminhada e a fez ser possível, assim como a Laryssa. Vocês tornaram o mestrado possível.

Ao professor Júlio César, pelos ensinamentos passados ao longo desses dois anos de orientação.

Aos demais professores do Baccan, Lilian e Rafael, por acompanharem o trabalho e contribuírem para o seu andamento, no qual devo citar a professora Cássia pelas contribuições na Qualificação e as orientações acerca dos assuntos que eu não tinha aptidão.

Aos meus amigos da pós, Gabriel e Marina, que tornaram essa jornada mais leve e que agregaram contribuições e sugestões ao trabalho. Também aos demais alunos do Laboratório Baccan, Alice, Caroline, Felipe e Lucas, pela amizade, apoio e por permitirem o acompanhamento nos trabalhos de vocês. Sempre me lembrarei de vocês.

Aos professores que ministraram as disciplinas ou contribuíram com análises e sugestões, permitindo que a minha formação tivesse ótimos complementos.

Ao Departamento de Química, que forneceu a estrutura necessária para que esta pesquisa pudesse ser realizada.

Às instituições de fomento, FAPEMIG, CAPES, CNPQ e UFJF, pelo aporte financeiro

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo desenvolver um método de extração de arsênio em amostras de material particulado atmosférico empregando banho ultrassônico e posterior quantificação por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS). Para isso, à princípio foram investigadas as condições operacionais a fim de se obter o melhor desempenho instrumental, em que as figuras de mérito mais adequadas foram obtidas em 40 rpm de velocidade de bomba peristáltica, 100 mL min⁻¹ de vazão de gás de arraste (Ar), 50 s de *delay time*, 5,0 mol L⁻¹ de HCl e 1,25% (m v⁻¹) de NaBH₄, com pré-redução empregando KI e ácido L-ascórbico a 2,0% (m v⁻¹). No desenvolvimento do preparo de amostras, utilizou-se poeira urbana como amostra de teste e o método EPA 3050B como referência, obtendo-se uma concentração de arsênio com DPR abaixo de 5,0%, indicando boa precisão do método empregado. Neste método, as recuperações obtidas nos níveis baixo, médio e alto estiveram entre 91 e 101%, respectivamente, e não foi detectado efeito de matriz nas condições avaliadas. Posteriormente, foi analisada a eficiência de HCl, HNO₃ e H₃PO₄ na extração de arsênio combinados com banho ultrassônico por meio de um planejamento de misturas. Com isso, resultados satisfatórios foram obtidos empregando HCl, mistura binária HNO₃-H₃PO₄ na proporção 3:1 v v⁻¹ e mistura ternária na proporção 1:1:1 v v⁻¹, com recuperações acima de 90%. Além dos agentes extratores, investigou-se também o efeito do tempo de extração e a concentração de ácido, sendo atingidos resultados satisfatórios com o uso de HCl concentrado à 10 minutos de extração em banho ultrassônico à 60 °C. A fim de aplicar o método desenvolvido, o mesmo foi utilizado para extração de arsênio em cinco amostras de PM_{2,5} coletadas em Juiz de Fora - MG com amostradores MicroVol-1100, cuja concentração de PM_{2,5} variaram entre 11,9 e 64,0 µg m⁻³. As concentrações de arsênio diárias oscilaram entre 20,7 e 1149 ng m⁻³, demonstrando adequada aplicabilidade do método desenvolvido de extração por ultrassom e quantificação por HG-AAS, cujas condições otimizadas e faixa de trabalho entre 0,5 e 5,0 µg L⁻¹ permitiram LD e LQ de 0,12 e 0,35 µg L⁻¹. Com isso, observou-se a possibilidade de determinação de arsênio em PM_{2,5} empregando menor tempo, massa e gasto de reagente na extração, além de menor geração de resíduo. Os

resultados obtidos também indicaram a necessidade de estudos mais amplos a fim de avaliar o teor de arsênio em $PM_{2,5}$ em Juiz de Fora - MG, suas fontes e variações em diferentes períodos, uma vez que há escassez de estudos sobre o tema na cidade.

Palavras-chave: Geração química de vapor; preparo de amostras; extração assistida por ultrassom; elementos-traço; poluição atmosférica.

ABSTRACT

This study aimed to develop a method for arsenic extraction from atmospheric particulate matter samples using an ultrasonic bath, followed by quantification by hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS). Initially, the operational conditions were investigated to obtain the best instrumental performance, and the most suitable analytical figures of merit were achieved at a peristaltic pump speed of 40 rpm, an Ar carrier gas flow rate of 100 mL min⁻¹, a *delay time* of 50 s, 5.0 mol L⁻¹ HCl, and 1.25% (m v⁻¹) NaBH₄, with pre-reduction using KI and L-ascorbic acid 2.0% (m v⁻¹). During the development of the sample preparation procedure, urban dust was used as a test sample and EPA Method 3050B as a reference, yielding an arsenic concentration with a relative standard deviation (RSD) below 5.0%, indicating good precision of the method employed. In this method, recoveries at the low, medium, and high levels ranged from 91 to 101%, and no matrix effect was detected under the conditions evaluated. Subsequently, the efficiency of HCl, HNO₃, and H₃PO₄ for arsenic extraction in combination with an ultrasonic bath was evaluated using a mixture design. Satisfactory results were obtained using HCl, a binary HNO₃-H₃PO₄ mixture at a 3:1 v v⁻¹ ratio, and a ternary mixture at a 1:1:1 v v⁻¹ ratio, with recoveries above 90%. In addition to the extracting agents, the effects of extraction time and acid concentration were also investigated, and satisfactory results were achieved using concentrated HCl for 10 min of extraction in an ultrasonic bath at 60 °C. To apply the developed method, it was used for arsenic extraction in five PM_{2.5} samples collected in Juiz de Fora, Minas Gerais, Brazil, using MicroVol-1100 samplers, with PM_{2.5} concentrations ranging from 11.9 to 64.0 µg m⁻³. Daily arsenic concentrations ranged from 20.7 to 1149 ng m⁻³, demonstrating the adequate applicability of the developed ultrasonic extraction method followed by HG-AAS quantification. Under the optimized conditions, a working range of 0.5 to 5.0 µg L⁻¹ yielded limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) of 0.12 and 0.35 µg L⁻¹, respectively. Thus, arsenic determination in PM_{2.5} was shown to be feasible using less extraction time, sample mass, and reagent consumption, in addition to generating less waste. The results also indicated the need for broader studies to assess

arsenic levels in $PM_{2.5}$ in Juiz de Fora, Minas Gerais, Brazil, their sources, and variations over different periods, given the scarcity of studies on this topic in the city.

Keywords: chemical vapor generation; sample preparation; ultrasound-assisted extraction; trace elements; atmospheric particulate matter.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	- Formas químicas de arsênio mais encontradas no ambiente.....	27
Figura 2	- Esquema de funcionamento da técnica de HG-AAS.....	37
Figura 3	- Reação de formação de dimetilarsano a partir de ácido dimetilarsínico (DMA ^V).....	39
Figura 4	- Reação de formação de arsina a partir de As(III).....	40
Figura 5	- Ciclo natural simplificado do arsênio na atmosfera e no solo.....	46
Figura 6	- Localização geográfica de Juiz de Fora - MG.....	50
Figura 7	- Localização geográfica das amostragens de PM _{2,5} realizadas no campus da Universidade Federal de Juiz de Fora e no bairro Santos Dumont.....	53
Figura 8	- Localização geográfica das amostragens de PM _{2,5} realizadas na Estação Climatológica Principal de Juiz de Fora - MG e nos bairros São Mateus e São Pedro.....	54
Figura 9	- Esquema de digestão das amostras de poeira urbana pelo método EPA 3050B.....	59
Figura 10	- Esquema de digestão das amostras de poeira de rua urbana pelo estudo de método por planejamento de misturas de três componentes.....	62
Gráfico 1	- Comportamento do sinal analítico de As(III) 10,0 µg L ⁻¹ no decorrer de 100 segundos em análise por HG-AAS.....	69
Gráfico 2	- Variação do sinal analítico de As(III) 10,0 µg L ⁻¹ em função da velocidade da bomba peristáltica com N = 3 e barra de erros em porcentagem (DPR).....	70
Gráfico 3	- Testes de vazão de aspiração da amostra, ácido (HCl) e redutor (NaBH ₄) no sistema de HG-AAS em função da velocidade da bomba peristáltica à vazão de gás de arraste de 150 mL min ⁻¹ utilizando água como líquido de aspiração com N = 3.....	71
Gráfico 4	- Oscilação do sinal analítico de As(III) 10,0 µg L ⁻¹ em função da vazão do gás de arraste com N = 3 e barra de erros em porcentagem (DPR).....	72
Gráfico 5	- Testes de vazão de aspiração da amostra, ácido (HCl) e redutor (NaBH ₄) no sistema de HG-AAS em função da vazão do gás de arraste à 40 rpm	

	de velocidade de bombeamento utilizando água como líquido de aspiração com $N = 3$	73
Gráfico 6	- Comportamento geral da intensidade do sinal analítico e do tempo de atraso da leitura (<i>delay time</i>) em função da velocidade da bomba peristáltica e da vazão do gás de arraste no de HG-AAS.....	74
Gráfico 7	- Oscilação do sinal analítico de As(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em função do tempo de atraso da leitura.....	75
Gráfico 8	- Oscilação do sinal analítico de As(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em função da altura do queimador.....	76
Gráfico 9	- Variação do sinal analítico de As(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em função da concentração de HCl com $N = 3$ e barra de erros em porcentagem (DPR).....	78
Gráfico 10	- Variação do sinal analítico de As(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em função da concentração de NaBH_4 com $N = 3$ e barra de erros em porcentagem (DPR).....	80
Gráfico 11	- Curvas de calibração externa e de adição de padrão em uma faixa de trabalho de 3,0, 5,0, 7,0 e $9,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) para determinação de arsênio em amostras de poeira de rua urbana por HG-AAS após digestão ácida pelo método EPA 3050B. $N = 1$	86
Gráfico 12	- Superfície de resposta do MCE para o comportamento da concentração de arsênio prevista por extração em banho ultrassônico utilizando 5,0 mL de agente extrator com diferentes frações de HCl, HNO_3 e H_3PO_4 92.....	95
Gráfico 13	- Superfície de resposta do MCE Superfície de resposta do MCE para o comportamento da concentração de arsênio prevista por extração em banho ultrassônico utilizando 5,0 mL de agente extrator com diferentes frações de HCl, HNO_3 e H_3PO_4 considerando a interpretação das frações de ácido e a respectiva concentração de arsênio esperada (circunferências azuis) partindo de um ponto aleatório (P_1) da superfície de resposta.....	96
Gráfico 14	- Variação do sinal analítico de As(V) $10 \mu\text{g L}^{-1}$ em função da	

concentração de HCl após a adição de 2,00% (m v⁻¹) de KI/ácido
L-ascórbico com N = 3 e barra de erros em porcentagem..... 102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Intervalo de valores dos parâmetros instrumentais e das concentrações dos reagentes utilizados na otimização univariada para a avaliação do sinal analítico de As(III) 10,0 µg L ⁻¹ por HG-AAS.....	57
Tabela 2	- Composição, proporções e volumes de agentes extratores (HCl, HNO ₃ e H ₃ PO ₄) utilizados no planejamento de misturas de três componentes para avaliação da extração de arsênio total em amostras de poeira urbana.....	61
Tabela 3	- Parâmetros instrumentais para a quantificação de ferro e manganês por F AAS.....	63
Tabela 4	- Parâmetros instrumentais para a quantificação de arsênio total por HG-AAS.....	63
Tabela 5	- Figuras de mérito do HG-AAS sob condições experimentais otimizadas e não otimizadas com N = 1.....	82
Tabela 6	- Figuras de mérito instrumentais para determinação de arsênio total por HG-AAS nas amostras de poeira de rua urbana após digestão ácida empregando o EPA 3050B, N = 3.....	84
Tabela 7	- Concentração de arsênio determinada por HG-AAS utilizando diferentes misturas de agentes extratores (HCl, HNO ₃ e H ₃ PO ₄) com recuperação em relação ao teor de arsênio encontrado pelo método EPA 3050B.....	88
Tabela 8	- Valores obtidos com os testes de homocedasticidade (Breusch-Pagan), autocorrelação (Durbin-Watson) e normalidade (Shapiro-Wilk) dos resíduos para os modelos de regressão da concentração de arsênio obtida em função da proporção entre os agentes extratores de estudo (HCl, HNO ₃ e H ₃ PO ₄).....	91
Tabela 9	- Análise de variância ANOVA para os modelos de regressão MQ e MCE para descrição da concentração de arsênio esperada em função da proporção de HCl, HNO ₃ e H ₃ PO ₄ utilizados como agentes extratores.....	92
Tabela 10	- Concentração de arsênio determinada por HG-AAS após extração por	

ultrassom à 60 °C e 5,0 mL de agente extrator (para 10, 30 e 60 minutos de extração) e 60 minutos de extração (para HCl 50% (v v ⁻¹)), com recuperações em relação ao teor de arsênio encontrado pelo método EPA 3050B.....	104
Tabela 11 - Figuras de mérito instrumentais para determinação de ferro e manganês em amostras de poeira de rua urbana por F AAS.....	105
Tabela 12 - Concentração de ferro e manganês determinadas pelos métodos EPA 3050B (N = 4), US-10 (N = 3), US-30(N = 3) e US-60(N = 3) por F AAS, com recuperações em relação ao método EPA 3050B.....	106
Tabela 13 - Concentração total e diária de PM _{2,5} obtidas pela aspiração constante de sete dias utilizando MicroVol-1100 com vazão de 3,0 L min ⁻¹	108
Tabela 14 - Figuras de mérito instrumentais para determinação de arsênio total por HG-AAS nas amostras de PM _{2,5} após digestão ácida empregando o método US-10.....	111
Tabela 15 - Concentração total e diária de arsênio na atmosfera obtidas pela aspiração constante de sete dias utilizando MicroVol-1100 com vazão de 3,0 L min ⁻¹	112
Tabela 16 - Valores de <i>p</i> obtidos pelo teste de Tukey para avaliar a diferença estatística dos sinais analíticos de solução de As(III) 10,0 µg L ⁻¹ obtidos entre 30 e 40 rpm de velocidade de bomba peristáltica com N = 3.....	135
Tabela 17 - Valores de <i>p</i> obtidos pelo teste de Tukey para avaliar a diferença estatística dos sinais analíticos de solução de As(III) 10,0 µg L ⁻¹ obtidos entre 100 e 200 mL min ⁻¹ de vazão de gás de arraste (Ar) com N = 3.....	136
Tabela 18 - Valores de <i>p</i> obtidos pelo teste de Tukey para avaliar a diferença estatística dos sinais analíticos de solução de As(III) 10,0 µg L ⁻¹ obtidos entre 1,0 e 9,0 mol L ⁻¹ de HCl com N = 3.....	137
Tabela 19 - Valores de <i>p</i> obtidos pelo teste de Tukey para avaliar a diferença estatística dos sinais analíticos de solução de As(III) 10,0 µg L ⁻¹ obtidos entre 0,25 e 2,00% (m v ⁻¹) de redutor (NaBH ₄) com N = 3.....	138
Tabela 20 - Valores de <i>p</i> obtidos pelo teste de Tukey para avaliar a diferença estatística dos sinais analíticos de solução de As(V) 10,0 µg L ⁻¹ com	

pré-redução com 2,00% (m v⁻¹) de KI e ácido L-ascórbico entre 2,5 e
25,0% (v v⁻¹) de HCl com N = 3..... 140

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	espectrometria de absorção atômica
AFS	espectrometria de fluorescência atômica
ANOVA	Análise de Variância
As(III)	arsênio inorgânico de carga 3+
As(V)	arsênio inorgânico de carga 5+
AsB	arsenobetaína
AsC	arsenocolina
AsH ₃	arsina ou hidreto de arsênio
AsHC	hidrocarbonetos de arsênio
AsS	arsenoaçúcares
AsL	arsenolipídios
ATP	adenosina trifosfato
Bi(III)	bismuto inorgânico com carga 3+
BH ₄ ⁻	íon borohidreto
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CO	monóxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRC	célula de colisão/reação
CRM	materiais de referência certificados
DMA ^{III}	ácido dimetilarsenoso
DMA ^V	ácido dimetilarsínico
DPR	desvio padrão relativo
DRX	difração de raios-X
EDS	espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
EDTA	ácido etilenodiaminotetracético
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
F AAS	espectrometria de absorção atômica com chama
FUNASA	Fundação Nacional da Saúde
GC-MS	cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

Ge(IV)	germânio inorgânico de carga 4+
GF AAS	espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite
H ₂	gás hidrogênio
H ₂ O ₂	peróxido de hidrogênio
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico
H ₃ BO ₃	ácido bórico
H ₃ PO ₄	ácido fosfórico
HCl	ácido clorídrico
HClO ₄	ácido perclórico
HF	ácido fluorídrico
HG-AAS	espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos
HG-AFS	espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos
HG-ICP AES	espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente com geração de hidretos
HG-ICP-MS	espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente com geração de hidretos
HG-GF AAS	espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite com geração de hidreto
HPA	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
HPLC-ICP-MS	cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente
ICP AES	espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente
ICP-MS	espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LA-ICP-MS	espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente com ablação a laser
LD	limite de detecção instrumental
LIBS	espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser
LQ	limite de quantificação

MCE	modelo cúbico especial
MEV	microscopia eletrônica de varredura
ML	modelo linear
MMA ^{III}	ácido monometilarsenoso
MMA ^V	ácido monometilarsônico
MQ	modelo quadrático
N ₂	gás nitrogênio
NaBH ₄	borohidreto de sódio
NO _x	óxido de nitrogênio
O ₃	ozônio
OH	hidroxila
OMS	Organização Mundial da Saúde
PM	material particulado atmosférico
PM _{0,1}	material particulado atmosférico com diâmetro inferior à 0,1 µm
PM _{2,5}	material particulado atmosférico com diâmetro inferior à 2,5 µm
PM ₁₀	material particulado atmosférico com diâmetro inferior à 10 µm
PTS	Partículas totais em suspensão
Sb(III)	antimônio inorgânico de carga 3+
Se(IV)	selênio inorgânico de carga 4+
Sn(IV)	estanho inorgânico com carga 4+
SO ₂	dióxido de enxofre
SO _x	óxido de enxofre
TMA	trimetilarsina
TMAO	óxido de trimetilarsina
UE	União Europeia
UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora
XRF	fluorescência de raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO	22
1.1.1	Dinâmica dos materiais particulados na atmosfera	23
1.2	ARSÊNIO	26
1.2.1	Presença de arsênio em material particulado atmosférico	30
1.2.2	Técnicas instrumentais de análise de arsênio	33
1.3	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM GERAÇÃO DE HIDRETOS (HG-AAS)	36
1.3.1	Processo de formação de hidretos de arsênio	38
1.3.2	Interferências na geração e atomização de hidretos	41
1.3.3	Processo de atomização da arsina	42
1.4	PREPARO DE AMOSTRAS	44
1.4.1	Determinação de arsênio em material particulado atmosférico	45
2	OBJETIVOS	49
2.1	OBJETIVO GERAL	49
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	49
3	METODOLOGIA	50
3.1	ÁREA DE ESTUDO	50
3.2	AMOSTRAGEM	51
3.2.1	Coleta de poeira urbana para estudo de método de preparo de amostras	51
3.2.2	Coleta de material particulado atmosférico	52
3.3	INSTRUMENTAÇÃO	54
3.4	MATERIAIS, REAGENTES E SOLUÇÕES	55
3.5	OTIMIZAÇÃO INSTRUMENTAL DO HG-AAS	56
3.6	PREPARO DE AMOSTRAS E DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO	57
3.6.1	Digestão das amostras pelo método EPA 3050B	59
3.6.2	Planejamento de misturas de três componentes: digestão das amostras utilizando extração assistida por ultrassom empregando HCl, HNO ₃ e	

	H₃PO₄ puros e combinados.....	60
3.7	DETERMINAÇÃO DE FERRO E MANGANÊS POR F AAS E ARSÊNIO POR HG-AAS.....	63
3.8	TRATAMENTO ESTATÍSTICO E VALIDAÇÃO ANALÍTICA.....	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
4.1	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DO HG-AAS.....	68
4.1.1	Avaliação da otimização dos parâmetros instrumentais sobre figuras de mérito do HG-AAS.....	81
4.2	DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO EM POEIRA URBANA PELO MÉTODO EPA 3050B.....	84
4.3	ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE HNO ₃ , H ₃ PO ₄ E HCl COMO AGENTES EXTRATORES.....	86
4.3.1	Validação dos modelos de regressão do planejamento de misturas de três componentes.....	90
4.3.2	Interpretação dos resultados utilizando o modelo cúbico especial (MCE).....	94
<i>4.3.2.1</i>	<i>Atuação do ácido nítrico (HNO₃) sobre a extração de arsênio.....</i>	<i>97</i>
<i>4.3.2.2</i>	<i>Atuação do ácido fosfórico (H₃PO₄) sobre a extração de arsênio.....</i>	<i>99</i>
<i>4.3.2.3</i>	<i>Atuação do ácido clorídrico (HCl) sobre a extração de arsênio.....</i>	<i>100</i>
4.3.3	Avaliação das condições de extração de arsênio em amostras de poeira urbana utilizando HCl como agente extrator.....	101
4.4	APLICAÇÃO DO MÉTODO DESENVOLVIDO NA EXTRAÇÃO DE ARSÊNIO EM PM _{2,5}	107
4.4.1	Determinação de PM_{2,5} em Juiz de Fora - MG.....	108
4.4.2	Determinação de arsênio em PM_{2,5} por HG-AAS.....	111
5	CONCLUSÕES.....	115
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117
	APÊNDICE A - p-VALORES DOS TESTES DE TUKEY CALCULADOS PARA AVALIAÇÃO DA OTIMIZAÇÃO INSTRUMENTAL.....	135
	APÊNDICE B - PROGRESSO ACADÊMICO E PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	141

1 INTRODUÇÃO

O material particulado atmosférico (PM, do inglês *particulate matter*) se caracteriza por ser partículas sólidas, líquidas ou uma combinação de ambas, suspensas no ar, podendo não serem visíveis a olho nu dependendo de sua dimensão e concentração no ar. Essas partículas estão associadas a processos naturais, como tempestades de areia, maresia e erupções vulcânicas, ou antropogênicos, como emissões veiculares e processos agrícolas (Longoria-Rodrigues *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2025). Poluentes atmosféricos como o PM representam uma das consequências da urbanização e da modernização aceleradas dos últimos anos. Esses poluentes têm gerado efeitos nocivos à qualidade do ar e à saúde humana, podendo influenciar o risco de câncer e de doenças cardiovasculares e respiratórias (Tian *et al.*, 2021; Piani *et al.*, 2025).

A nocividade desse PM relaciona-se às suas dimensões, à sua composição e à sua dinâmica na atmosfera. Partículas grossas apresentam diâmetro aerodinâmico médio entre 2,5 e 10 μm , sendo o PM_{10} ($2,5 < \text{diâmetro} \leq 10 \mu\text{m}$) capaz de adentrar o trato respiratório superior, restringindo-se à laringe. Além disso, tendem a apresentar maior velocidade de deposição, podendo ser mais facilmente removidas da atmosfera. Partículas finas e ultrafinas, cujos diâmetros aerodinâmicos médios encontram-se entre 0,1 e 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$) e abaixo de 0,1 μm ($\text{PM}_{0,1}$), respectivamente, apresentam maior capacidade de adentrar o trato respiratório inferior (traqueia, brônquios e alvéolos). Essa capacidade de penetração possibilita que essas partículas adentrem o sistema circulatório, representando maior risco à saúde. Esses PM tendem a permanecer suspensos no ar por um período mais longo, o que os torna mais passíveis de alterações e dispersão (Beringui *et al.*, 2021; Thangavel; Park; Lee, 2022; Rosa; Silva, 2024; Wang *et al.*, 2025).

Além do risco sanitário, o PM pode representar risco ambiental em decorrência da deposição por via úmida ou seca em solos, ambientes aquáticos e vegetação, ocasionando também a contaminação da fauna e da flora por meio de processos químicos. Esses riscos também estão associados à composição química das partículas. Nesse sentido, além de sua composição primária, o PM pode captar

diferentes poluentes, como compostos de enxofre, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) e elementos potencialmente tóxicos, como arsênio, cádmio e chumbo. Esses compostos são reconhecidos como poluentes atmosféricos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e pela Diretiva (UE) 2016/2284, embora nem todos constem como parâmetros de qualidade do ar na Resolução CONAMA nº 506/2024 (União Européia, 2016; Schraufnagel *et al.*, 2019; Brasil, 2024; EPA, 2025).

Para estudos referentes à composição e caracterização desses materiais, diversas técnicas instrumentais podem ser empregadas. A determinação elementar pode ser realizada de forma semiquantitativa por meio da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). A caracterização mineralógica pode ser realizada pela técnica de difração de raios-X (DRX), enquanto a composição elementar quantitativa pode ser determinada por métodos espectrométricos, como absorção, fluorescência e emissão atômica (Brito; Araújo; Silva, 2018; Gadioli *et al.*, 2019; Rosa; Silva, 2024).

Entre os agentes nocivos presentes no PM, a atenção conferida ao arsênio por agências internacionais decorre dos efeitos adversos à saúde associados à exposição atmosférica. A inalação de níveis elevados de arsênio inorgânico gera, a curto prazo, tosse, dispneia, dor no peito, náusea, diarreia e efeitos nos sistema nervoso central e periférico. A longo prazo, a inalação de níveis elevados de arsênio gera efeitos cutâneos, cardiovasculares e neurológicos. Suas formas inorgânicas são consideradas carcinogênicas para os seres humanos pela EPA e se encontram majoritariamente quando associados ao PM (Singh *et al.*, 2010; Lin *et al.*, 2018; Mao *et al.*, 2020; EPA 2021). Estudos sobre a presença desse elemento em PM podem fundamentar novas políticas e diretrizes brasileiras, uma vez que órgãos internacionais apontam o monitoramento do arsênio como parâmetro de qualidade do ar, enquanto o Brasil ainda não estabeleceu limites para o arsênio e outros poluentes atmosféricos importantes em suas resoluções (Brasil, 2024).

Para determinação desse analito tanto em PM uanto em outras matrizes, observa-se uma variedade de técnicas instrumentais utilizadas, especialmente técnicas espectrométricas, como a espectrometria de absorção atômica (AAS), a espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP AES), a espectrometria

de fluorescência atômica (AFS) e a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), que também pode ser acoplada à cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC-ICP-MS). A utilização dessas técnicas decorre principalmente das baixas concentrações de arsênio geralmente encontradas em matrizes ambientais (Camilleri *et al.*, 2023; Patel *et al.*, 2023; Michalicová *et al.*, 2024a).

Nesse contexto, o acoplamento da espectrometria de absorção atômica à geração de hidretos, ou HG-AAS (do inglês *hydride generation atomic absorption spectrometry*), mostra-se uma técnica eficaz e viável. Quando comparada às técnicas mais comuns de espectrometria atômica, a HG-AAS apresenta maior sensibilidade do que a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e a ICP-AES. Em comparação com a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GF-AAS), a HG-AAS apresenta menor interferência de matriz e maior frequência analítica, além de sensibilidade similar, possibilitando análises de arsênio da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$. Isso também a torna uma alternativa à ICP-MS, embora esta última apresente maior sensibilidade (Welz, 1985; Mimura; Ferreira; Silva, 2017; Atasoy, 2023; Xu *et al.*, 2024).

Em geral, as análises por essa técnica requerem que os analitos estejam em solução para aspiração, demandando a decomposição prévia da amostra para sua extração. Comumente, esse processo ocorre por meio do uso de ácidos minerais (HCl, HF, HNO₃, HClO₄ e H₂SO₄) em métodos de abertura por via úmida, com sistemas abertos ou fechados, realizados em chapas de aquecimento, blocos digestores, digestões assistidas por radiação de micro-ondas e energia de ultrassom (Krug; Rocha, 2019; Mimura; Ferreira; Silva, 2020).

Diante desse panorama, o presente trabalho teve como intuito estudar as condições instrumentais ótimas de quantificação de arsênio por HG-AAS, buscando maior sensibilidade e menor interferência. Também propôs investigar diferentes estratégias de preparo de amostras por meio de banho ultrassônico para extração de arsênio em amostras de PM almejando também compreender criticamente as condições experimentais ótimas de todo processo analítico. Com isso, aplicou-se o método proposto para extração e quantificação de arsênio em PM_{2,5} coletados em Juiz de Fora - MG empregando a técnica de HG-AAS.

1.1 MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

Um poluente atmosférico é caracterizado como qualquer matéria sólida, líquida ou gasosa, ou forma de energia que, quando presente na atmosfera, pode torná-la poluída (Brito; Araújo; Silva, 2018). Entre esses poluentes, o material particulado atmosférico (PM) está entre os mais comuns e os mais amplamente estudados em pesquisas epidemiológicas e toxicológicas. Para a compreensão da dinâmica desses materiais e de seus efeitos nocivos, utiliza-se comumente o termo diâmetro aerodinâmico, conceito que padroniza a dimensão irregular apresentada pelo PM. Esse termo é definido como o diâmetro que a partícula atmosférica apresenta, em termos de comportamento, quando comparada a uma partícula esférica de densidade unitária (Castilhos; Neumann; Bezerra, 2008). Sua aplicação contribui para distinguir as classes de PM quanto às suas dimensões e, consequentemente, às suas dinâmicas atmosféricas, sendo o parâmetro que delimita o que são as partículas grossas ($< 2,5 - 10 \mu\text{m}$), ou PM_{10} ; partículas finas ($0,1 - 2,5 \mu\text{m}$), ou $\text{PM}_{2,5}$; e partículas ultrafinas ($< 1,0 \mu\text{m}$), ou $\text{PM}_{0,1}$ (Piani *et al.*, 2025; Wang *et al.*, 2025).

Em termos de toxicidade, ao avaliar a contribuição de $\text{PM}_{2,5}$ para danos pulmonares por meio de revisão bibliográfica, Zhang e colaboradores (2025) atribuíram a esses materiais lesões, inflamações e doenças pulmonares, como asma, doenças obstrutivas e fibrose. Segundo os autores, os principais mecanismos de nocividade desses $\text{PM}_{2,5}$ são o estresse oxidativo e a modificação epigenética. Além desses efeitos, em estudos realizados na cidade de Taiyuan, China, Wang e colaboradores (2025) observaram maior associação entre PM e pneumonia. A exposição a essas partículas durante o período gestacional contribuiu para o aumento da suscetibilidade à pneumonia infantil, com influência positiva da presença de SO_2 no ar sobre esse efeito. Para os autores, a nocividade dos PM foi mais pronunciada em crianças, devido ao sistema respiratório ainda em formação, e em idosos, em razão das condições mais precárias decorrentes da idade. Thangavel, Park e Lee (2022) apontaram que estudos epidemiológicos demonstraram que os PM contribuíram não somente para danos no trato respiratório, mas também para doenças cardiovasculares, como arritmia,

insuficiência cardíaca e infarto do miocárdio. Esse panorama demonstra um potencial dano sanitário desse material.

Essa nocividade observada no PM em diferentes estudos pode ser relacionada à penetração do PM no sistema respiratório, juntamente com as substâncias tóxicas presentes em sua composição e solubilidade. Nesse sentido, o PM pode ser constituído por íons inorgânicos, metais, carbono negro e uma variedade de compostos orgânicos (Silva *et al.*, 2023; Srivastava *et al.*, 2025). A heterogeneidade da composição dos PM foi investigada no estudo de PM_{2,5} de Scaramboni e colaboradores (2024), que teve como objetivo avaliar a composição química dessas partículas em Estocolmo, Suécia; Quioto, Japão; e Limeira, Ribeirão Preto e Cáceres, Brasil. Em seus estudos, os autores apontaram diferenças significativas entre as concentrações de compostos aromáticos policíclicos, anidridos de monossacarídeos e elementos inorgânicos entre os municípios e países. A partir dessas diferenças, os autores avaliaram as possíveis fontes prioritárias de emissão em cada local e como a dinâmica do PM, nas respectivas condições atmosféricas, poderia justificar essas inferências. Esse aspecto evidencia uma possível dinâmica complexa entre a quantidade de PM presente na atmosfera e as condições atmosféricas, havendo influências negativas e positivas desses parâmetros sob a concentração de PM, como será descrito a seguir.

1.1.1 Dinâmica dos materiais particulados (PM) na atmosfera

A dinâmica das partículas suspensas na atmosfera pode ser influenciada por diversos outros fenômenos, como a intensidade dos ventos, o período do dia (manhã, tarde e noite), a temperatura, a estação do ano e o ambiente. Esses parâmetros aumentam a incerteza na caracterização do comportamento, da reprodutibilidade e da precisão, bem como as inferências sobre os dados referentes a esses poluentes (Brito; Araújo; Silva; 2018; Zhang *et al.*, 2024; Girotti *et al.*, 2025).

Estudos como o de Yang e colaboradores (2021) contribuem para avaliar como esses parâmetros influenciam na concentração de PM presentes na atmosfera. Em sua pesquisa, os autores investigaram a influência da precipitação, da umidade relativa do ar, da temperatura, da velocidade dos ventos e da duração da luz solar sobre a

concentração de $PM_{2,5}$ em 284 cidades chinesas. Para isso, foram aplicadas modelagens matemáticas para avaliar a contribuição estimada das condições meteorológicas para a concentração dos $PM_{2,5}$. Como resultado, foi observada uma relação negativa entre o teor dessas partículas e a velocidade dos ventos e a precipitação, enquanto a temperatura apresentou relação positiva. Para a umidade relativa do ar e a incidência de luz solar, a relação com $PM_{2,5}$ apresentou comportamento parabólico em $\cap$, havendo condições de relação positiva e negativa.

Zhang, Yuan e Zhuang (2025) observaram uma tendência semelhante na relação entre a concentração de $PM_{2,5}$ e a temperatura ao avaliar seis regiões de aglomerados urbanos na China, mas a umidade relativa do ar apresentou uma relação mais difusa com o teor de $PM_{2,5}$. Em outro estudo, Souza e colaboradores (2025) analisaram o impacto da temperatura, da umidade relativa e da velocidade dos ventos sobre os níveis de $PM_{2,5}$ em Campo Grande, Brasil, obtendo correlação positiva para a temperatura, negativa para a umidade relativa e ausência de impacto significativo da velocidade dos ventos. Ainda que tenha havido discordâncias entre esses estudos, notou-se que, em geral, as condições climáticas contribuíram significativamente para a presença de $PM_{2,5}$ na atmosfera.

No caso da precipitação, que é um fenômeno apontado por esses autores como influente na concentração de PM no ar, ocorre a deposição úmida, ou *wet scavenging*, constituindo um dos fatores relacionados à diminuição do nível de PM em períodos chuvosos quando comparados aos períodos de seca (Yang *et al.*, 2021). Nesse processo, pode ocorrer a remoção de PM pela chuva (precipitação líquida) ou pela neve (precipitação sólida). Esse fenômeno pode decorrer da nucleação de condensação de nuvens a partir de material particulado, da captura de PM pela água das nuvens e de sua posterior deposição sobre a superfície (*rainout*), ou ainda da remoção de partículas abaixo da nuvem por meio da queda de gotas de chuva e de neve (*washout*). (Cheng; Mamun; Zhang, 2021; Plocoste *et al.*, 2021; Tian *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2023; Souza *et al.*, 2025). Compreender essas dinâmicas permite inferir períodos cuja amostragem é favorecida, visto que em períodos chuvosos não houve aquisição de massa de $PM_{2,5}$ suficiente para quantificação no presente estudo, o que influenciou a menor quantidade de amostras obtidas para o estudo de caso.

No caso da temperatura do ar, como observado por Yang e colaboradores (2021), Ge e colaboradores (2025) e Souza e colaboradores (2025), além dessa condição atmosférica influenciar a concentração de PM, também contribui para processos de transformação desse material. Nesse sentido, foi observado que o PM é suscetível a processos químicos, como a formação de HNO_3 e H_2SO_4 pela reação de seus respectivos óxidos gasosos (NO_x e SO_x), presentes na atmosfera, com a água, ou pela geração de subprodutos provenientes da oxidação de matéria orgânica por radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Esses processos são favorecidos pelo aumento da temperatura do ar, que tende a intensificar as reações fotoquímicas e a formação de PM secundário. Com esses processos, ocorre a alteração da composição e das propriedades das partículas em suspensão no ar, caracterizando os materiais particulados secundários. Estes geralmente estão associados a materiais particulados finos ($\text{PM}_{2,5}$), uma vez que esses PM apresentam maior tempo de residência na atmosfera e, conseqüentemente, estão mais suscetíveis a processos físico-químicos (Beringui *et al.*, 2021; Ge *et al.*, 2025; Souza *et al.*, 2025). Por outro lado, minerais, pólen, sal marinho e materiais biológicos, que tendem a estar associado com o PM_{10} , mantêm suas propriedades físico-químicas, são denominados materiais particulados primários (Piani *et al.*, 2025).

Diante desse panorama, a dinâmica e os aspectos toxicológicos do PM torna sua investigação relevante, sendo responsável por doenças respiratórias e cardiovasculares, intoxicações e câncer a médio e longo prazo (Yang *et al.*, 2021; Rosa; Silva, 2024; Wang *et al.*, 2025). Até o momento, os estudos relacionados à poluição atmosférica em Juiz de Fora envolveram a influência de fatores meteorológicos sobre a concentração de PM em diferentes pontos do município (Torres; Martins, 2005) e a avaliação das emissões de poluentes de origem veicular (Ferreira; Oliveira, 2016). Além disso, os estudos de elementos-traço em PM na cidade limitaram-se a publicações que utilizaram amostragem passiva e análises de partículas totais em suspensão (PTS), sem distinção entre as frações particuladas (Lourdes *et al.*, 2020; Mimura; Ferreira; Silva, 2020).

As pesquisas realizadas deste contexto apresentam indícios de lacunas no conhecimento sobre a poluição atmosférica no município de Juiz de Fora - MG. Diante

disso, além de estudos envolvendo a concentração de PM, torna-se necessário estudos envolvendo diferentes poluentes que podem estar presentes nesse material, como os elementos potencialmente tóxicos, como As, Cd, Cr, Hg e Pb. Esses elementos são capazes de se bioacumular em ambientes aquáticos e terrestres quando os PM são depositados ou inalados. Isso pode gerar mutações genéticas, cânceres, problemas reprodutivos e prejuízos ao crescimento e à reprodução (Lin *et al.*, 2018; Cheng; Mamun; Zhang, 2021; Rosa; Silva. 2024). Para compreender a nocividade proveniente do arsênio, torna-se relevante compreender sobre a sua presença, distribuição e seus aspectos físico-químicos no cenário ambiental, sendo variável conforme a fonte e a forma química desse elemento.

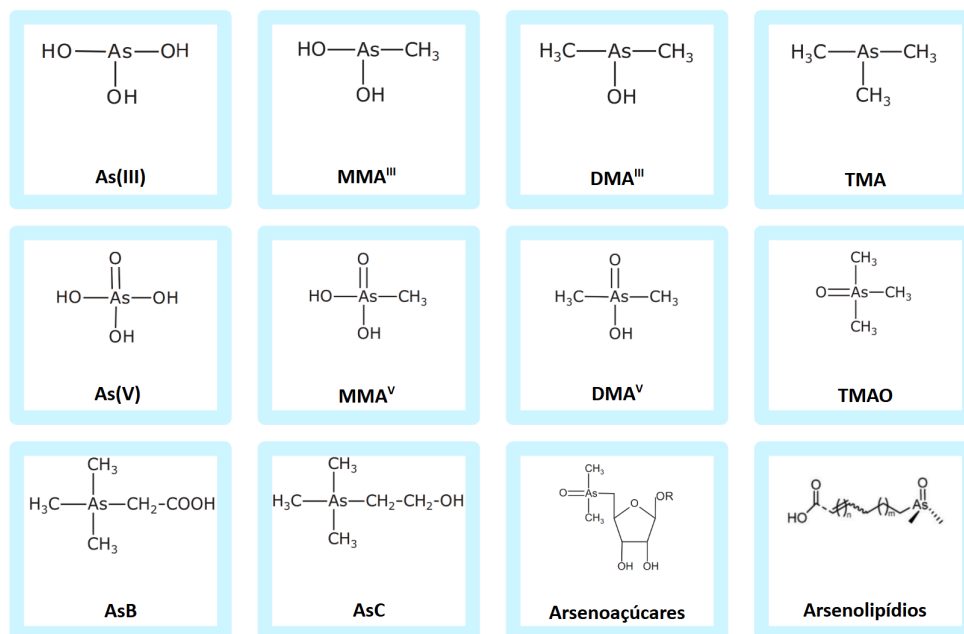
1.2 ARSÊNIO

O arsênio, apesar de não apresentar toxicidade em sua forma elementar, destaca-se entre os elementos potencialmente tóxicos devido à elevada nocividade aos organismos vivos, conforme seu estado de oxidação e a forma em que geralmente se apresenta no ambiente (Figura 1) (Molin *et al.*, 2016; Lee *et al.*, 2021; Muzaffar *et al.*, 2023). Suas formas mais nocivas incluem as espécies inorgânicas As(III) e As(V), classificadas como carcinogênicas segundo a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), sendo o As(III) significativamente mais tóxico do que o As(V) (entre 25 e 60 vezes) (Mertins *et al.*, 2019; Rajedran *et al.*, 2024).

Entre as espécies orgânicas metiladas, como ácido monometilarsônico (MMA^{V}), ácido dimetilarsínico (DMA^{V}) e óxido de trimetilarsina (TMAO), a toxicidade do As(V) tende a decrescer. Entretanto, espécies derivadas de arsênio trivalente, como ácido monometilarsenoso (MMA^{III}), ácido dimetilarsínico trivalente (DMA^{III}) e trimetilarsina (TMA), podem apresentar toxicidade semelhante ou superior à de seu precursor inorgânico (Moe *et al.*, 2016; Muzaffar *et al.*, 2023; Michelicová *et al.*, 2024b). Além dessas espécies orgânicas, o arsênio pode ocorrer no ambiente como arsenocolina (AsC) e arsenobetaina (AsB), consideradas inertes ou com toxicidade não significativa, enquanto arsenoaçúcares (AsS) e arsenolipídios (AsL) ainda apresentam lacunas

quanto à toxicidade (Moe *et al.*, 2016; Lee *et al.*, 2021; Coniglio *et al.*, 2023; Kopp *et al.*, 2024).

Figura 1 - Formas químicas de arsênio mais encontradas no ambiente



Fonte: Adaptado de Souza et al. (2015); Molin et al. (2016); Cerveira (2020)

A toxicidade das espécies de arsênio decorre principalmente da afinidade com espécies sulfuradas e da similaridade com espécies fosfatadas, que gera competição mimética (Cerveira, 2020). O As(III) tende a interagir com grupos tióis de aminoácidos sulfurados, podendo inibir a capacidade enzimática, enquanto o As(V) pode substituir o grupo fosfato na adenosina trifosfato (ATP), afetando processos metabólicos que envolvem o ATP ou outros processos metabólicos nos organismos (Molin *et al.*, 2016; Cerveira, 2020). As espécies metiladas, por sua vez, podem ser formadas a partir do metabolismo das espécies inorgânicas no ser humano e em outros mamíferos, por ação da enzima arsênico 3-metiltransferase, formando MMA^V e DMA^V. Essa conversão pode indicar a biodisponibilidade desse elemento no organismo, pois as espécies metiladas geralmente constituem as formas de arsênio excretadas pela urina (Moe *et al.*, 2016; Mao *et al.*, 2020; Roy; Murphy; Costa, 2020).

Soto-Reyes e colaboradores (2005) avaliaram o efeito dos intermediários MMA^{III} e DMA^{III}, gerados pela metilação das espécies inorgânicas de arsênio, sobre os danos ao DNA causados pelo estresse oxidativo que essas espécies provocam no organismo. Segundo os autores, ambas as espécies apresentaram genotoxicidade em $\mu\text{mol L}^{-1}$, mas o MMA^{III} apresentou esse efeito desde $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, a menor concentração estudada, enquanto o DMA^{III} apresentou o mesmo efeito em $10 \mu\text{mol L}^{-1}$. Moe e colaboradores (2016) estudaram a citotoxicidade de 14 espécies de arsênio, incluindo As(III), As(V), MMA^{III} e MMA^V, DMA^{III} e DMA^V, em células humanas pulmonares e da bexiga. Nesse estudo, foi observado um índice citotóxico (IC_{50}) de $1,4 \text{ mmol L}^{-1}$ de As(V) e $74 \mu\text{mol L}^{-1}$ de As(III) após o período de 24 horas em células pulmonares, e um IC_{50} de $85 \mu\text{mol L}^{-1}$ de As(V) e $6,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ de As(III) em células da bexiga, considerando o mesmo período de incubação. Também foi observado que as espécies orgânicas derivadas de As(III) apresentaram maior citotoxicidade quando comparadas às derivadas de As(V), com destaque para o óxido de difenilarsina, cujo IC_{50} foi observado na ordem de nmol L^{-1} em ambos os tipos celulares.

Em termos de distribuição no ambiente, o arsênio orgânico tende a ser encontrado em organismos marinhos, como algas e crustáceos, além de microrganismos, como fungos, plantas e bactérias, originando-se de processos metabólicos desses microrganismos por biometilação ou bioacumulação (Kopp *et al.*, 2024; Michalicová *et al.*, 2024a). Pétursdóttir e colaboradores (2018) realizaram a identificação de hidrocarbonetos de arsênio (AsHC) em amostras de farinha de peixe de arenque, capelim e pescada-azul e na alga marinha comestível dulce. Nessas matrizes, foi identificada a presença de ácidos graxos e fosfolípidios de arsênio (AsL), bem como de arsenoaçúcares (AsS). Em sua revisão, Tong e colaboradores (2025) compilaram a distribuição de As(III), As(V), MMA, DMA, AsC, AsB, AsS e AsL em 21 organismos marinhos. Nesse compilado, a AsB foi encontrada em todos os organismos e acima de 80% em 13 desses organismos, enquanto o AsS foi predominante em algas nori e kelp e o As(V), em algas hijiki.

Em outro contexto, Tanda e colaboradores (2020) realizaram análises de arsênio inorgânico, MMA^V, DMA^V e TMAO em amostras de PM_{10} , observando concentrações significativas de arsênio inorgânico em todas as amostras, com teores mais elevados

no inverno. As espécies orgânicas corresponderam a 35% do arsênio extraído em água e peróxido de hidrogênio em partículas menores que 1,0 μm , e sua ocorrência foi atribuída, em parte, à vegetação local. A bioacumulação de arsênio em microrganismos também é objeto de estudos de biorremediação, como observado nos estudos de Aguilar e colaboradores (2025), que cultivaram cepas bacterianas *Lysinibacillus boronitolerans* e *Bacillus cereus* em soluções de As(III) e As(V). Após a incubação, foram observadas reduções entre 69 e 86% da concentração desse analito em solução, além de taxas de volatilização entre 14 e 15% e interconversão entre As(III) e As(V) nos microrganismos, indicando processos de metilação.

Como observado por Tanda e colaboradores (2020) ao avaliar os PM_{10} em ambientes urbanos na Áustria, em determinados ambientes a presença de arsênio ocorre predominantemente em sua forma inorgânica. Em solos e águas subterrâneas, as formas inorgânicas tendem a ser mais encontradas, sendo a espécie As(V) observada em condições mais oxidantes ou aeróbicas e em solos superficiais. Para o As(III), sua ocorrência é mais pronunciada em ambientes redutores ou anaeróbicos, bem como em solos mais profundos (Rajedran *et al.*, 2024; Semysim *et al.*, 2024). Drahota, Ettler e Kosek (2025) avaliaram a biodisponibilidade de arsênio em 16 minerais contendo esse elemento. Os minerais de origem natural estudados foram: kankita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$), arsenolita (As_2O_3), bukovskyita ($\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), farmacolite ($\text{CaAsO}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e pricofarmacolita ($\text{Ca}_4\text{Mg}(\text{AsO}_3\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$), sendo as maiores biodisponibilidades observadas em farmacolite e pricofarmacolita.

Costa e colaboradores (2024) compilaram 120 artigos que estudaram a ocorrência de arsênio em águas subterrâneas, superficiais e potáveis em países da América Latina. Os autores atribuíram a desigualdade no número de publicações sobre o tema ao ano de descoberta deste elemento no ambiente aquático em cada país, além de observarem que parte relevante dos altos teores de arsênio decorreu de atividade vulcânica. Ainda assim, além da ocorrência natural, o arsênio também surge como contaminante proveniente de fontes de emissão antrópicas. Entre os exemplos estão a mineração de metais, como ferro, ouro e cobre, aos quais o arsênio está associado aos elementos de interesse desses minerais; os processos siderúrgicos desses metais; e a

agricultura, na qual o arsênio está presente em fertilizantes e plantas bioacumuladoras (Souza *et al.*, 2022; Atasoy, 2023; Kim; Park, 2024).

Borba, Figueiredo e Cavalcanti (2004) monitoraram a presença de arsênio em águas subterrâneas nos municípios de Ouro Preto e Mariana, em Minas Gerais. Em Mariana, nas cinco amostras coletadas, foram observadas concentrações entre 2,0 e 2.980 $\mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio total e entre 1,0 e 35 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III). No município de Ouro Preto, os autores encontraram teores de arsênio entre 12 e 260 $\mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio total e 12 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III), sendo este último encontrado apenas em uma amostra. Entre as amostras de ambos os municípios, apenas duas amostras de Mariana apresentaram concentração de arsênio abaixo do limite de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ estabelecido pela Fundação Nacional da Saúde (FUNASA). Embora a lixiviação de rochas auríferas sulfetadas tenha sido considerada uma possível fonte, os autores atribuíram à mineração nos municípios papel significativo nas concentrações de arsênio encontradas.

Atualmente, Souza e colaboradores (2022) buscaram mapear áreas impactadas pela contaminação por arsênio em solos, sedimentos e águas subterrâneas em Minas Gerais, com base em dados coletados junto aos órgãos ambientais estaduais. Nesse estudo, foram observados maiores níveis de contaminação na região do Quadrilátero Ferrífero e no município de Paracatu, demonstrando o impacto da mineração de ferro e ouro na contaminação.

Como observado por esses estudos, a investigação acerca do arsênio é realizada em diferentes matrizes, sejam ambientais como solos, sedimentos e águas subterrâneas, ou em alimentos e organismos marinhos, destacando a variedade da distribuição e avaliação da toxicidade desse elemento em diferentes contextos. Além desse cenário, a presença e nocividade deste analito também são investigadas de forma relevante no contexto da poluição atmosférica.

1.2.1 Presença de arsênio em material particulado atmosférico (PM)

Assim como outros elementos potencialmente tóxicos (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Se e Zn), o arsênio integra os parâmetros de qualidade do ar na legislação da União Europeia, por meio da Diretiva (UE) 2016/2284, além de ser apontado pela Agência de

Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) como poluente atmosférico e carcinogênico em sua forma inorgânica (EPA, 2021, 2025). Ao comparar os parâmetros internacionais com o contexto nacional, observa-se que a legislação vigente no Brasil (resolução do CONAMA nº 506/2024) não prevê esse elemento como parâmetro de qualidade do ar nem como elemento passível de monitoramento. Segundo essa resolução, são estabelecidos como parâmetros de qualidade do ar: partículas totais em suspensão (PTS), PM_{10} e $PM_{2,5}$, chumbo (Pb), dióxidos de enxofre e nitrogênio (SO_2 e NO_2 , respectivamente), ozônio (O_3), fumaça e monóxido de carbono (CO) (Brasil, 2024). Esse cenário propõe divergência entre os parâmetros internacionais e nacionais de qualidade do ar. Ainda assim, a resolução do CONAMA nº 506/2024 permite que os órgãos ambientais competentes utilizem outras legislações pertinentes ou recentes para monitoramento e controle ambiental, a fim de garantir a saúde e o bem-estar da população (Beringui *et al.*, 2021; Brasil, 2024).

A relevância sobre o estudo da presença de arsênio na atmosfera é indicada por Mao e colaboradores (2020), que coletaram amostras de $PM_{2,5}$ entre 2015-2017 em ambientes externos de Wuhan, na China, para avaliar a concentração de arsênio, motivados pela associação entre a presença desse elemento em $PM_{2,5}$ e a morbidade por câncer de pulmão, cuja incidência havia aumentado em diversas regiões chinesas. Nessa pesquisa, as médias anuais de arsênio oscilaram entre 6,81 e 10,7 ng m⁻³, ultrapassando o valor limite, e foi observada maior presença desse elemento associada ao PM em áreas urbanas. Ainda assim, não foi observada correlação significativa entre a quantidade de arsênio inalada e a ingestão diária nos indivíduos do estudo.

Complementar à este estudo, Qi e colaboradores (2024) observaram o acúmulo de arsênio após a exposição de camundongos ao $PM_{2,5}$. Esse estudo foi realizado, inicialmente, mediante a avaliação do arsênio e de suas formas em $PM_{2,5}$ ao longo das quatro estações, entre 2021 e 2022, na província de Gansu, China, em uma área de fundição de metais não ferrosos. Posteriormente, os camundongos foram submetidos às concentrações médias de arsênio obtidas nos $PM_{2,5}$ dessas áreas. Com isso, observou-se acúmulo desse analito no organismo e indução de lesão e disfunção cardíaca nos níveis de concentração estudados. Esse indício pode justificar a ausência de correlação entre os teores de arsênio no $PM_{2,5}$ e na urina encontrada no trabalho de

Mao e colaboradores (2020), além de apontar o potencial risco do arsênio no contexto da poluição atmosférica.

A investigação de arsênio em PM também ocorreu por Michelicová e colaboradores (2024a, 2024b). Os autores determinaram diferentes formas de arsênio em PM em Brno, na República Tcheca. Em todos os casos, o arsênio inorgânico, que constitui a forma mais nociva desse elemento, predominou ao longo de todo o período de estudo. Em um parque da cidade, foi observada maior contribuição de arsênio orgânico (MMA^V , DMA^V e TMAO) no verão, enquanto esse comportamento não foi observado no inverno. Essa discrepância foi atribuída predominantemente às emissões de arsênio provenientes da vegetação. Por outro lado, a presença de arsênio no inverno foi atribuída às atividades industriais e ao aquecimento residencial. Esses estudos demonstram que a presença desse elemento pode decorrer de emissões naturais ou antrópicas.

No Brasil, também têm sido realizados estudos sobre a relação entre o arsênio presente em PM e suas emissões. Freire e colaboradores (2021) avaliaram a exposição de trabalhadores de processos industriais de fundição a elementos potencialmente tóxicos. Observou-se, com isso, covariância significativa entre a presença de arsênio, chumbo, cobalto e cádmio no PM do ambiente laboral e nas matrizes biológicas dos trabalhadores, indicando exposição ocupacional. Além disso, riscos carcinogênicos e não carcinogênicos foram associados à exposição ao arsênio, cobalto, níquel e manganês. Piai (2022) estudou a presença de arsênio, chumbo e níquel em PM_{10} de origem veicular em São Paulo-SP. Para o arsênio e o níquel, houve maior risco carcinogênico à saúde humana, sendo esse efeito mais pronunciado no inverno.

Em Minas Gerais, os estudos sobre arsênio em PM concentram-se na Região Metropolitana de Belo Horizonte e nas regiões de mineração. Araújo e colaboradores (2013) avaliaram a concentração e a composição de PTS e PM_{10} nos municípios de Ipatinga e Coronel Fabriciano. Seus estudos indicaram maiores concentrações dessas partículas e de elementos potencialmente tóxicos em períodos secos e frios, com valores de ferro, estanho, crômio, chumbo e arsênio acima dos limites estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde (OMS). Além disso, foi observada forte correlação

entre as composições e as concentrações desses elementos e as atividades siderúrgicas e o tráfego veicular.

Moura e colaboradores (2018) utilizaram análise estatística multivariada para identificar fontes de emissão de PM_{10} em Belo Horizonte entre abril de 2014 e março de 2015. Neste trabalho, a amostragem ocorreu em uma área de preservação ecológica e à margem de uma das principais avenidas da cidade. Entre os analitos estudados, a concentração de arsênio variou entre 23,3 e 79,5 $pg\ m^{-3}$ na área de preservação ecológica, onde a concentração de PM_{10} oscilou entre 9,4 $\mu g\ m^{-3}$ no outono e 123 $\mu g\ m^{-3}$ na primavera. Nas amostras coletadas às margens da avenida, a concentração de arsênio variou entre 23,2 e 39,3 $pg\ m^{-3}$, enquanto a concentração de PM_{10} variou entre 29 $\mu g\ m^{-3}$ no verão e 68 $\mu g\ m^{-3}$ no inverno, período em que também foi observada influência significativa do solo e dos veículos na redução da qualidade do ar da região. Em Juiz de Fora-MG, os estudos de Mimura, Ferreira e Silva (2020) indicaram a presença de arsênio e de outros elementos potencialmente tóxicos em PTS em uma área industrial da cidade. Os estudos apontaram influência antropogênica e tendência de aumento da concentração de arsênio, indicando as atividades industriais e as emissões veiculares como possíveis fatores influentes.

Com base nesses estudos, a análise da presença e do teor de arsênio em PM é relevante devido aos possíveis danos que esse elemento pode causar à saúde e ao meio ambiente, mesmo em baixas concentrações. Essas análises podem fundamentar novas políticas e diretrizes brasileiras de qualidade do ar, uma vez que, no Brasil, não há limite estabelecido para arsênio e outros contaminantes relevantes na atmosfera (Brasil, 2024). Ainda assim, para que essas análises sejam realizadas de forma adequada, é necessário averiguar quais os métodos instrumentais são apropriados para esse tipo de análise como discutido a seguir.

1.2.2 Técnicas instrumentais de análise de arsênio

Assim como muitos outros íons metálicos, o arsênio pode ser analisado por diferentes técnicas analíticas. Entre os métodos instrumentais, observam-se na literatura análises realizadas principalmente por espectrometria de absorção atômica

(AAS) (Mimura; Ferreira; Silva; 2020; Atasoy, 2023), fluorescência de raios-X (XRF) (Majumder *et al.*, 2020; Ahumada-Forigua *et al.*, 2026), espectrometria de fluorescência atômica (AFS) (Mullapudi, 2024; Pang *et al.*, 2026), espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP AES) (Silva *et al.*, 2023; Drahota; Ettler; Kosek, 2025) e espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) (Camilleri *et al.*, 2023; Qi *et al.*, 2025). Além dessas técnicas, também têm sido observadas a espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) (Adhikari *et al.*, 2024) e a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente com ablação a laser (LA-ICP-MS) (Lee *et al.*, 2021), ou associada a técnicas cromatográficas, principalmente a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC-ICP-MS) (Tanda *et al.*, 2020; Michelicová *et al.*, 2024a, 2024b).

Diante dessa variedade, as diferenças entre essas técnicas para a análise de arsênio relacionam-se principalmente à sensibilidade, ao custo e aos efeitos de matriz observados nos métodos. Esses fatores são relevantes, considerando que o arsênio tende a ser encontrado em concentrações-traço, demandando uma sensibilidade de determinação na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ (Mimura; Ferreira; Silva, 2020). Nesse contexto, o uso de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GF AAS) e de ICP-MS são comumente encontrados (Atasoy; 2023; Camilleri *et al.*, 2023; Patel *et al.*, 2023).

Ao comparar essas técnicas, observa-se que a GF AAS apresenta frequência analítica significativamente menor devido ao tempo de análise e às complicações na etapa de secagem para a análise de elementos voláteis, como o arsênio (Welz, 1985). Para transpor o obstáculo de perda do analito na etapa de secagem da amostra, Welz, Schlemmer e Mudakavi (1988) avaliaram o uso de modificador de matriz composto por nitrato de magnésio e paládio para analisar arsênio em PM certificado. Essa estratégia foi necessária em razão da sobreposição espectral causada pela matriz, indicando dificuldade de secagem antes da atomização do arsênio.

Além disso, Irisov, Musin e Zakharov (2021) discutiram a sobreposição espectral na região de absorção do arsênio (193,7 nm) por fosfato e cloreto de sódio para a análise de arsênio em urina, indicando um outro possível efeito de matriz na determinação de arsênio por este método. Como estratégia para a análise direta de

arsênio nessa matriz, foi empregado modificador de paládio e aquecimento suave da amostra até 120 °C no tubo de grafite, com fluxo interno de argônio, para remover componentes da matriz. Os vapores de arsênio eram condensados em uma sonda de tungstênio posicionada acima do orifício de introdução da amostra e abaixada após a interrupção do fluxo de gás. Após o posicionamento da sonda no interior do forno, ocorreu o aquecimento por corrente elétrica a 2.300 °C. Esse procedimento permitiu um limite de detecção instrumental (LD) de 1,5 µg L⁻¹, com faixa de quantificação entre 50 e 1.000 µg L⁻¹.

Para ICP-MS, as principais desvantagens da técnica são o maior custo e as interferências decorrentes da formação de espécies poliatômicas ou de íons de carga dupla cuja razão massa/carga seja igual à do arsênio (⁷⁵As), como ⁴⁰Ar³⁵Cl⁺ ou neodímio e samário (Jackson; Liba; Nelson, 2015; Nogueira, 2023). Para contornar esse efeito, surgiram as células de colisão/reação (CRC), que ficam sob vácuo e são posicionadas antes do sistema de discriminação de massas. Essas células direcionam os íons interferentes e os analitos de carga positiva por meio de uma voltagem aplicada em um quadrupolo, hexapolo ou octapolo. Nesse sistema, podem ser inseridos gases inertes (He ou Ne), que colidem com os interferentes, alterando sua energia cinética e sua trajetória. Também podem ser adicionados gases reativos (H₂, N₂, O), que convertam o interferente em outra espécie, gerando outra razão massa/carga, ou que transfiram a carga do interferente (Jackson; Liba; Nelson, 2015; Nogueira, 2023).

Em uma perspectiva complementar, Sugiyama (2021) propôs que os gases inertes não são suficientes para contornar a sobreposição causada por elementos terras-raras duplamente carregados na análise de arsênio e selênio. Para solucionar essa questão, foi investigada a discriminação por energia cinética, que considera distintas as perdas de energia cinética geradas pela colisão do gás inserido na CRC com o analito e com o interferente. Diante disso, foi empregado H₂ devido à maior polarizabilidade da molécula, que poderia garantir maior taxa de colisão com íons de dupla carga e menor dimensão, reduzindo as perdas do analito no processo de inserção do gás. O uso de H₂ permitiu a quantificação de 1,0 µg L⁻¹ de arsênio e selênio na presença de 0,5 mg L⁻¹ de interferentes.

Além dessas técnicas consolidadas, a geração química de vapor, ou geração de hidreto acoplada à espectrometria de absorção atômica (HG-AAS, do *inglês hydride generation atomic absorption spectrometry*), surge como alternativa para a análise de arsênio, permitindo maior frequência analítica em comparação com a GF AAS, bem como menor custo em comparação com esta e com a ICP-MS (Atasoy, 2023). Singh e colaboradores (2010) determinaram arsênio em PM de Delhi, Índia, utilizando HG-AAS, obtendo limite de detecção (LD) de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ por essa técnica, em uma faixa de trabalho entre $5,0$ e $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Bühl e colaboradores (2015) obtiveram LD de arsênio de $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ em urina por HG-AAS, com redução utilizando L-cisteína, na mesma faixa de trabalho de Singh e colaboradores (2010). Além disso, os autores obtiveram concordância entre os resultados encontrados por essa técnica e por HPLC-HG-ICP-MS em quarenta amostras de urina. Nugraha, Elishian e Ketrin (2017) realizaram a determinação de arsênio em peixe por HG-AAS, obtendo LD de $0,17 \mu\text{g L}^{-1}$ após otimização instrumental, em uma faixa de trabalho entre $0,0$ e $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Monteiro e colaboradores (2025) quantificaram arsênio e antimônio por HG-AAS em solos de uma mina de carvão desativada em Portugal, em uma faixa de trabalho de $3,0$ a $25 \mu\text{g L}^{-1}$, obtendo LD de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Esses estudos indicam a possível adequação da técnica de HG-AAS para análise de arsênio em $\text{PM}_{2,5}$, mesmo em concentrações-traço, o que é viável devido aos princípios dessa técnica.

1.3 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM GERAÇÃO DE HIDRETOS (HG-AAS)

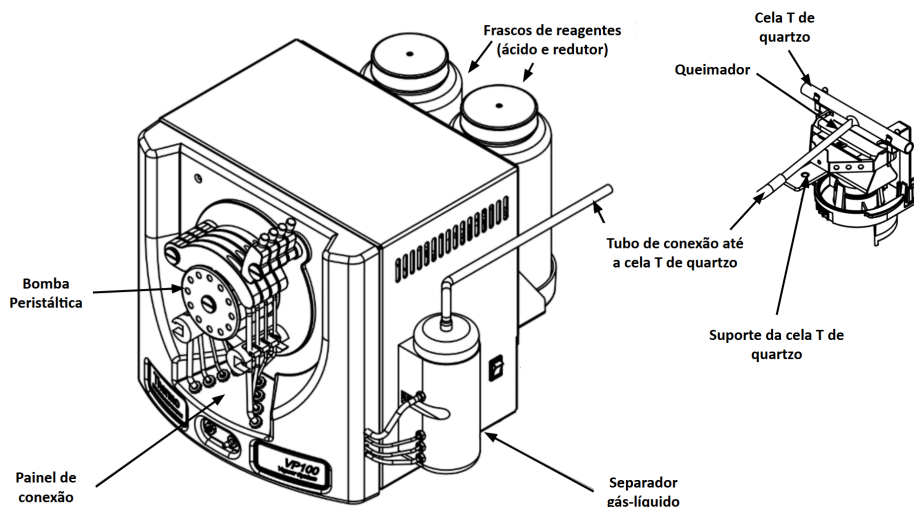
A espectrometria de absorção atômica envolve a medição da radiação absorvida pelos átomos de uma amostra, especialmente das radiações eletromagnéticas na região UV-Vis. Nessa técnica, o analito presente na amostra de interesse é submetido a aquecimento até sua atomização e à incidência de um feixe de radiação com comprimento de onda seletivo ao absorvido pelo analito. Um detector afere a radiação transmitida, e a relação entre os feixes incidente e transmitido, denominada absorbância, fornece o teor de analito presente na amostra. Isso é possível devido à relação linear entre a absorbância e a quantidade de analito presente em determinada

faixa de concentração, de acordo com a Lei de Beer-Lambert (Welz, 1985, Ebdon *et al.* 1998).

A geração química de vapor, por sua vez, utiliza o princípio de que o arsênio e outros elementos dos períodos 4, 5 e 6 das famílias 14, 15 e 16 formam hidretos covalentes e voláteis, o que restringe a técnica apenas à quantificação desses analitos. Entretanto, essa especificidade possibilita a passagem desses elementos para a fase gasosa a partir da geração de seus hidretos, separando-os da solução em estudo e permitindo limites de detecção e quantificação na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ (Welz, 1985; Mohammed; Mohammed; Mohammed, 2018; Xu *et al.*, 2024; Tang *et al.* 2025).

Para o arsênio, a técnica de HG-AAS baseia-se, usualmente, no bombeamento da solução de análise contendo arsênio, de uma solução de borohidreto e de uma solução de HCl até um separador gás-líquido, no qual ocorre a geração de hidreto de arsênio. Posteriormente, o hidreto volátil é transportado pelo equipamento, por meio de um gás de arraste (Ar), até a cela de atomização de quartzo posicionada sobre o queimador, onde ocorre o aquecimento, comumente por meio de chama de ar-acetileno ou de manta de aquecimento, permitindo a atomização do arsênio entre 600 e 1000 °C (Figura 2) (D'Ulivo. 2016; Costa; Silva; Coelho, 2024; Tang *et al.*, 2025).

Figura 2 - Esquema de funcionamento da técnica de HG-AAS



Fonte: Adaptado de Thermo (2004).

Além disso, destaca-se que a geração de hidretos pode ser acoplada a técnicas como a absorção atômica com forno de grafite (HG-GF AAS) (Becker *et al.*, 2012), a fluorescência atômica (HG-AFS) (Borges *et al.*, 2020; Mullapudi, 2024), a emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (HG-ICP AES) (Paula; Froes-Silva; Ciminelli, 2012; Welna; Szymczycha-Madeja; Pohl, 2023) e a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (HG-ICP-MS) (Xie *et al.*, 2007; Matousek *et al.*, 2017), nas quais os processos de formação e atomização podem apresentar distinções em relação à HG-AAS.

Para compreender esse sistema, há estudos acerca dos processos de geração de hidretos, da influência de outros componentes das matrizes sobre a análise e da forma como ocorre o processo de atomização, conforme apresentado nos tópicos seguintes.

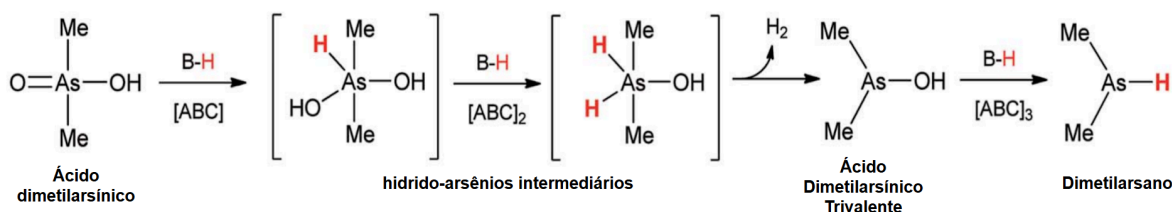
1.3.1 Processo de formação de hidretos de arsênio

Atualmente, a teoria aceita para a formação do hidreto de arsênio a partir do NaBH_4 estabelece que esse processo ocorre por meio da interação do analito com produtos intermediários formados pela hidrólise dos íons BH_4^- . Dessa interação, são formados complexos analito-boranos, e os átomos de hidrogênio presentes no boro substituem eventuais ligantes do analito até a formação do hidreto final (D'Ulivo, 2019; Pagliano *et al.*, 2020). Os estudos de D'Ulivo, Mester e Sturgeon (2005) corroboraram essa perspectiva ao avaliar a formação de hidretos de As(III), Sb(III), Bi(III), Ge(IV), Sn(IV) e Se(IV) a partir de NaBH_4 deuterado em 0,1 a 10 mol L^{-1} de solução ácida (HCl, HNO_3 ou HClO_4). Por meio de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), observou-se que Bi e Sb formaram hidretos deuterados praticamente puros, enquanto a formação de espécies deuteradas de hidreto de arsênio ($\text{AsH}_n\text{D}_{3-n}$) foi dependente das condições de reação. Para Ge e Sn, não foram obtidos hidretos deuterados puros em nenhuma condição, enquanto SeH_2 foi obtido independentemente das condições reacionais.

Posteriormente, esse mecanismo foi novamente elucidado por D'Ulivo e colaboradores (2007) para As(III), Sb(III), Bi(III), MMA^{V} e DMA^{V} em concentrações entre

10^{-6} e 10^{-5} mol L⁻¹ em HCl 1,0 mol L⁻¹. Nesse estudo, empregaram-se diferentes proporções NaBH₄/NaBD₄, variando a fração de redutor deuterado entre 0,0 e 1,0, e avaliou-se a abundância relativa dos hidretos isopólogos (EH_mD_{3-m}, E = As, Sb ou Bi), obtendo-se 100% dos hidretos deuterados (ED₃) com o emprego de NaBD₄ puro. Esses estudos também evidenciaram a formação de outros produtos voláteis na redução de MMA^V e DMA^V. Nesse sentido, destaca-se que as formas químicas do arsênio apresentam cinética e comportamento distintos em relação ao borohidreto, como na redução de espécies de As(V) a formas trivalentes e na posterior formação de hidreto. A formação de dimetilarsano a partir de DMA^V constitui um exemplo desse processo, no qual ocorre inicialmente a redução desse precursor a DMA^{III} (Figura 3) (Feng *et al.*, 2005; D'Ulivo, 2016; Pagliano *et al.*, 2020).

Figura 3 - Reação de formação de dimetilarsano a partir de ácido dimetilarsínico (DMA^V)



[ABC], [ABC]₂ e [ABC]₃: complexos intermediários hidroboranos-analito

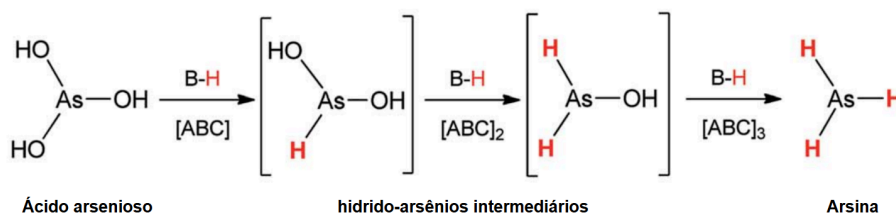
Fonte: Adaptado de D'Ulivo (2019).

Entretanto, a formação de outras espécies também é reportada, principalmente em altas concentrações de analito. D'Ulivo e colaboradores (2012) estimaram a formação de apenas um produto volátil, em geral, quando o arsênio é determinado em concentrações entre 1,0 nmol L⁻¹ e 1 µmol L⁻¹, enquanto, em faixas entre 10⁻² e 10 mmol L⁻¹, pode ocorrer a formação de subprodutos. Diante disso, os autores submeteram As(III), As(V), MMA^V e DMA^V à redução com NaBH₄, em proporções As/NaBH₄ entre 2,7/20 e 2,7/100 para As(III) e As (V), entre 0,27/100 e 10,8/8 para MMA^V e entre 0,13/100 e 10,8/8 para DMA^V. Para As(III) e As(V), obteve-se somente arsina (AsH₃) na proporção 2,7/100, mas traços de diarsina (H₂As-AsH₂) foram observados na proporção 27/20. Para o MMA^V, a formação exclusiva do

monometilarsano (CH_3AsH_2) ocorreu na proporção 0,27/100, mas foram determinados até cinco compostos voláteis na proporção 2,7/20.

No caso do DMA^V , mesmo na proporção 0,13/100, foram observados três compostos distintos, enquanto oito compostos foram determinados na proporção 10,8/8. Isso contribui para que no sistema de HG-AAS se utilize faixas de trabalho na ordem de grandeza de $\mu\text{g L}^{-1}$ e comumente o emprego de um agente redutor em meio ácido, como KI e L-cisteína, para a conversão de espécies oxidadas de arsênio em As(III), cuja cinética de reação com BH_4^- é significativamente mais rápida (Figura 4). Esse processo, além de inibir a interferência gerada por diferentes espécies de arsênio, contribui para a estabilização da arsina (AsH_3) e favorece sua cinética de formação (Takase *et al.*, 2002; Kumar; Riyazuddin, 2010; Nugraha; Elishian; Ketrin, 2017; Monteiro *et al.*, 2025).

Figura 4 - Reação de formação de arsina a partir da redução de As(III)



[ABC], [ABC]₂ e [ABC]₃: complexos intermediários hidroboranos-analito

Fonte: Adaptado de D'Ulivo (2019).

Além da forma química do arsênio ser um fator significativo para o uso da técnica de HG-AAS, outros fatores podem influenciar a reação entre o analito e o redutor (BH_4^-) ou o processo de atomização, o que está relacionado à complexidade da matriz e às condições de preparo de amostras. Nesse sentido, estudos referentes ao efeito de matriz indicaram relevância para a compreensão e obtenção de dados de forma adequada quando se utiliza a técnica de HG-AAS para a quantificação de arsênio.

1.3.2 Interferências na geração e atomização de hidretos

Estudos sobre a compreensão e determinação do arsênio por HG-AAS indicaram interferências decorrentes de íons metálicos (interferência em fase condensada) e de outros geradores de hidreto (interferência em fase gasosa) no processo de geração do hidreto ou de atomização. A interferência em fase condensada ocorre pela interação dos íons metálicos ou de outros compostos com o redutor, inibindo a formação da arsina. A interferência em fase gasosa, por sua vez, ocorre pela interação de outros geradores de hidreto, que também podem interagir com o redutor (BH_4^-) ou com o arsênio atomizado, suprimindo o sinal analítico desse elemento (Walcerz; Bulska; Hulanicki, 1993; D'Ulivo *et al.*, 2011).

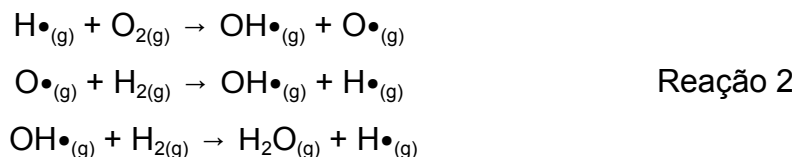
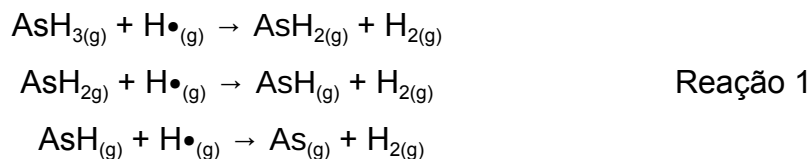
Para avaliar diferentes efeitos de matriz, Pierce e Brown (1977) realizaram amplo estudo sobre a geração de arsina (AsH_3) a partir de As(III) , sem o uso de redutor, com atomização em tubo de quartzo, forno de grafite e chama de ar-hidrogênio. Nesse estudo, foram adicionados ânions, ácidos, metais alcalinos, alcalino-terrosos, elementos de transição e outros metais em diferentes proporções arsênio:interferente. Os resultados indicaram supressão branda do sinal analítico com o uso de H_2SO_4 5,0% (v v^{-1}) e supressão moderada com o uso de HNO_3 5,0% (v v^{-1}) para a técnica de HG-AAS. De qualquer forma, estratégias podem ser aplicadas com o intuito de reduzir essas interferências, caso sejam significativas. Por exemplo, a utilização de maiores concentrações de HCl na solução de análise ou o uso de agentes complexantes, como o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) possibilitam a complexação dos íons metálicos, inibindo sua interação com o borohidreto (Takase *et al.*, 2002; Kumar; Riyazuddin, 2010).

Em relação à interferência de outros geradores de hidreto, os estudos de Walcerz, Bulska e Hulanicki (1993) e de Ay e Henden (2000) observaram a interferência de selênio e antimônio nas análises de arsênio, mas apenas em condições não otimizadas e com elevadas proporções arsênio:interferente. Os estudos de Pierce e Brown (1977) indicaram uma alternativa semelhante tanto para a interferência de selênio e antimônio quanto para outros elementos geradores de hidreto. Em concordância com esses trabalhos, atualmente se observa pouco efeito de

interferência em fase condensada, mesmo com proporções de 1:1000 entre arsênio e interferentes iônicos, enquanto a interferência em fase gasosa tende a ser observada a partir de proporções de 1:800, como apontado nos estudos de Atasoy, (2023), Semysim e colaboradores (2024) e Tang e colaboradores (2025).

1.3.3 Processo de atomização da arsina

O processo de atomização do AsH_3 é discutido há bastante tempo e ocorre de forma distinta em chamas, fornos de grafite e tubos de quartzo. Ao comparar a decomposição da arsina nesses sistemas, observa-se que, em fornos de grafite, chamas ou plasmas, esse processo ocorre em temperaturas entre 1.700 e 1.800 °C, enquanto a atomização é observada entre 600 e 1000 °C pela técnica de HG-AAS (Kumar; Riyazuddin, 2005; Abdul-Majeed; Zimmerman, 2012; Cerveira, 2020). Essa discrepância decorre da reação entre a arsina e o hidrogênio radicalar formado pela decomposição do BH_4^- (Reação 1). A presença de oxigênio na cela de quartzo permite a regeneração do hidrogênio radicalar (Reação 2), tornando essas espécies fundamentais para que o processo de atomização ocorra em temperaturas relativamente inferiores (Dedina; Rubeska, 1980; Dedina, 2024).



Estudos de Welz e colaboradores (1990) corroboram com essa perspectiva ao observar que, na ausência de hidrogênio, a arsina sofria decomposição, mas não era atomizada. Posteriormente, Welz e Guo (1992) avaliaram condições de baixo aquecimento da cela, suprimento insuficiente de oxigênio e hidrogênio e concentrações

elevadas de arsênio em um sistema de HG-AAS com injeção em fluxo. Nesse estudo, observou-se comportamento irregular do pico de absorbância de arsênio, com a obtenção de um pico duplo, atribuído ao esgotamento de hidrogênio no meio. Nesse cenário, foi proposta a formação de diarsanos que sofriam decomposição térmica, gerando o analito elementar, que era retido no tubo de quartzo aquecido até que ocorresse sua revolatilização após nova inserção de hidrogênio no sistema.

Essa dinâmica de interconversão das espécies de arsênio na cela de quartzo também é relevante para a compreensão da atomização, por estar relacionada à distribuição da temperatura ao longo da cela. Welz e colaboradores (1990) e Lacko e colaboradores (2022) obtiveram resultados semelhantes quanto à variação de temperatura em diferentes regiões da cela de quartzo. Segundo os autores, a região central, para a qual o hidreto é transportado, apresentou temperaturas mais elevadas, enquanto o distanciamento dessa região implicou redução da temperatura. Como consequência, poderia ocorrer a formação de subprodutos retidos nas paredes do atomizador. Segundo Dedina (2024), essa região central é caracterizada pela maior quantidade de átomos livres e de radicais de hidrogênio. Por meio de modelagem computacional, Abdul-Majeed e Zimmerman (2012) obtiveram resultados semelhantes para a distribuição de átomos livres. As informações obtidas pelos autores indicaram concentração máxima de átomos livres na região central do atomizador, com dissipação desses átomos em direção às paredes internas até atingir as extremidades da cela de atomização, onde há temperaturas inferiores.

Esses estudos indicam que, à medida que os átomos livres se distanciam da nuvem de radicais de hidrogênio e da região central da cela de quartzo, ocorre maior tendência à ocorrência de reações secundárias (Dedina; Rubeska, 1980; Dedina, 2007; Abdul-Majeed; Zimmerman, 2012; Lacko *et al.*, 2022; Dedina, 2024). De toda forma, para que todo esse processo ocorra, é necessário considerar que o arsênio deve disponível em solução para análise, o que demanda métodos adequados de preparo da amostra que possibilitem a liberação desse analito (Patel *et al.*, 2023).

1.4 PREPARO DE AMOSTRAS

Em geral, as técnicas instrumentais utilizadas para análises de elementos como o arsênio em níveis-traço envolvem processos de extração desses analitos em diferentes matrizes. Comumente, ácidos minerais (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HF e H_3PO_4) são utilizados como agentes extratores em métodos de abertura por via úmida, que podem empregar sistemas abertos ou fechados para decomposições em chapas de aquecimento, blocos digestores, digestões assistidas por radiação de micro-ondas e energia de ultrassom (Krug; Rocha, 2019, Yu *et al.*, 2020; Welna; Szymczycha-Madeja; Pohl, 2023).

As vantagens observadas no uso de digestões assistidas por micro-ondas decorrem principalmente da forma como esse processo é realizado. Quando empregada em sistemas fechados, a digestão é favorecida pelas altas pressões e temperaturas. O gradiente de temperatura entre as fases líquida e gasosa e as paredes dos frascos permite a regeneração do agente oxidante por condensação, contribuindo também para a eficiência da digestão e permitindo a utilização do reagente de forma diluída (Garitta *et al.*, 2021; Camilleri *et al.*, 2023).

Em sua revisão sobre o desenvolvimento dessa técnica ao longo dos últimos 50 anos, Rocha e Nóbrega (2026) destacaram o avanço no uso de HNO_3 para oxidar a matéria orgânica, evitando o uso de HClO_4 e os riscos de explosão, bem como o aumento da frequência analítica decorrente dos estudos de preparo de amostras. Em contrapartida, também foi relatado que o aumento da frequência analítica ocorre apenas em amostras que demandam condições menos abrasivas e que ainda há maior geração de resíduos devido à necessidade de volumes de digestão superiores aos necessários para as determinações analíticas.

Na digestão assistida por energia de ultrassom, aplicam-se ondas acústicas em frequências entre 20 e 1000 KHz em líquidos, gerando a formação de microbolhas. Essas microbolhas sofrem expansão e compressão, produzindo elevadas pressões e temperaturas localizadas na interface líquido-gás, até seu colapso. Ao colapsarem, as microbolhas geram microjatos capazes de clivar homoliticamente ligações químicas, formar radicais livres e causar erosão nos sólidos presentes no líquido, aumentando

também a reatividade do sistema. Embora esse processo permita menor tempo de extração e menor uso de reagentes, a intensidade da cavitação pode não ser homogênea em função da quantidade de frascos, provocando prejuízos à distribuição acústica (Krug; Rocha; 2019; Welna; Szymczycha-Madeja; Pohl, 2023; Tan *et al.*, 2025).

1.4.1 Determinação de arsênio em material particulado atmosférico

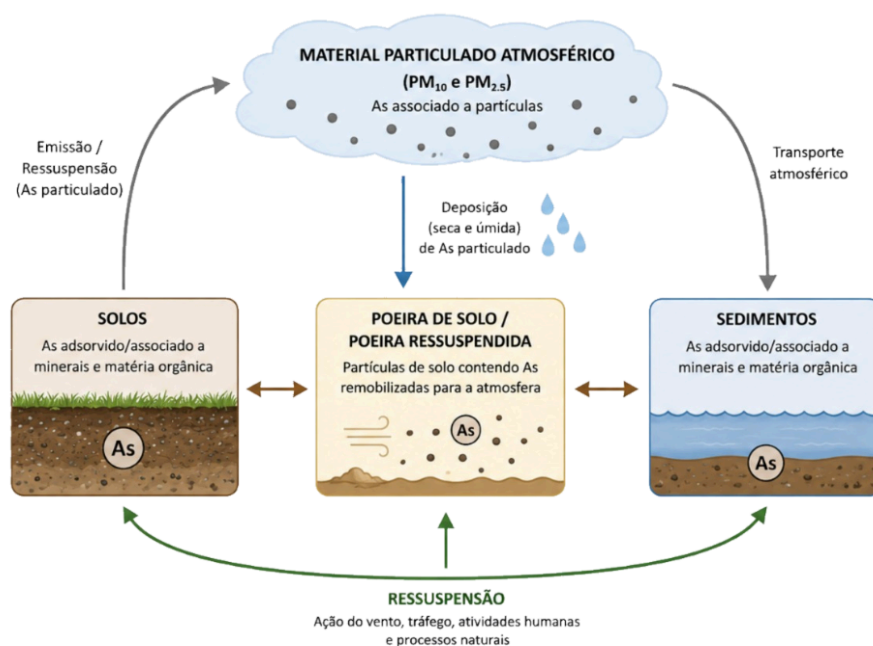
Como discutido anteriormente, o arsênio pode ocorrer no ambiente de diversas formas, seja naturalmente ou por processos antrópicos, sendo encontrado em organismos marinhos (Kopp *et al.*, 2024; Tong *et al.*, 2025), corpos hídricos (Atasoy, 2023; Costa *et al.*, 2024), solos (Souza *et al.*, 2022; Drahota; Ettler; Kosek, 2025) ou bioacumuladores, como grãos, ervas, crustáceos e cogumelos (Pétursdóttir *et al.*, 2018; Rajedran *et al.*, 2024). Nesse cenário, o preparo dessas amostras pode variar de acordo com o objetivo, podendo ser empregados métodos mais drásticos de extração, com o uso de ácidos concentrados puros combinados com altas temperaturas e pressões, ou condições mais brandas para a determinação de frações mais lábeis e para a especiação (Wondracek, 2011; Cerveira, 2020; Kopp *et al.*, 2024; Michelicová *et al.*, 2024a).

Para estudos de desenvolvimento de métodos de preparo de amostras, os materiais de referência certificados (CRM, do inglês *certified reference material*) constituem ferramentas de grande importância para a validação. Entretanto, quando esses materiais não estão disponíveis, podem ser utilizadas outras ferramentas de validação, como a implementação de um método de digestão de referência para a matriz estudada (Nogueira, 2015; Sieber, 2020; INMETRO, 2020). A utilização desses métodos, em conjunto com ensaios complementares, como análises em curvas de adição de padrão, adição e recuperação e comparações estatísticas com o método proposto, contribui para a validação (Mimura; Ferreira; Silva, 2017; INMETRO, 2020). Para a determinação de arsênio total em PM₁₀, tem-se o método de referência EN 14902:2005, cuja digestão assistida por micro-ondas ocorre com a utilização de HNO₃ concentrado e H₂O₂ 30% (v v⁻¹) na proporção 4:1. Entretanto, é possível observar a

aplicação desse método, ou de métodos similares, em outras matrizes semelhantes, como poeira ressuspendida, solos e sedimentos (Yu *et al.*, 2020; Camilleri *et al.*, 2023).

Além disso, para realizar estudos de métodos de preparo de amostras, Mimura, Ferreira e Silva (2017) empregaram poeira de rua urbana (*urban street dust*) depositada sobre filtro de celulose para simular amostras de PTS. O objetivo dos estudos foi avaliar a eficiência de extração de elementos-traço, como As, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb e Zn, empregando chapa de aquecimento, micro-ondas e ultrassom. Com isso, foram obtidos resultados semelhantes entre os métodos de digestão propostos. A similaridade entre os métodos observada nessas matrizes decorre principalmente da morfologia e das propriedades físico-químicas semelhantes entre o PM, a poeira e os solos, considerando os processos de interconversão entre essas matrizes por origem, deposição ou emissão (Figura 5) (Haynes *et al.*, 2020; Vithanage *et al.*, 2022).

Figura 5 - Ciclo natural simplificado do arsênio na atmosfera e no solo



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Esse processo de interconversão entre as matrizes foi avaliado por Giordano e colaboradores (2024), que conduziram estudos de ressuspensão de solo e poeira viária em Turin. Nessa investigação, foram obtidas concentrações mais elevadas de

elementos nas amostras ressuspensas quando comparadas aos seus precursores. Além disso, análises isotópicas de chumbo nessas amostras, antes e depois da ressuspensão, indicaram a difusão desse elemento pelo ar, sugerindo influência dos solos sobre a presença de elementos potencialmente tóxicos na atmosfera.

Além dos métodos que empregam micro-ondas, também são observados estudos que apontam boa eficácia da digestão assistida por ultrassom na análise de arsênio nessas amostras. Costas e colaboradores (2012) analisaram a recuperação de arsênio em CRM de sedimentos de rio, variando, de forma univariada, parâmetros da digestão assistida por ultrassom. Com isso, foi possível observar o efeito do tempo de extração, da amplitude da sonicação, da concentração de HCl, da massa de amostra e do tamanho das partículas sobre a eficácia da digestão.

Paula, Froes-Silva e Ciminelli (2012) realizaram otimização multivariada da extração de arsênio por ultrassom em amostras de resíduos de mineração. Nesse trabalho, foram analisadas a influência do uso isolado de HCl, HNO₃ e H₃PO₄ diluídos e a influência do tempo de sonicação, sendo obtidas maiores recuperações de arsênio com o emprego de HNO₃ 2,7 mol L⁻¹ e 136 minutos de sonicação. Mimura, Ferreira e Silva (2017) investigaram o uso de HCl e HNO₃ puros e combinados nas proporções 3:1 (água régia) e 1:1 v v⁻¹ em amostras de poeira de rua urbana, utilizando digestão em chapa de aquecimento, assistida por micro-ondas e por energia de ultrassom. No método que empregou ultrassom, as digestões ocorreram à temperatura ambiente durante 60 minutos para a determinação de As e de outros analitos por AAS, tendo sido obtidos melhores resultados com água régia. Embora os valores médios obtidos com micro-ondas tenham sido maiores, não houve diferença significativa entre a concentração de arsênio encontrada nos métodos de ultrassom e micro-ondas.

Em análises envolvendo a especiação de arsênio em PTS, PM₁₀ e PM_{2,5}, Xie e colaboradores (2021) realizaram a extração de material particulado em banho de ultrassom, utilizando água ultrapura durante 30 minutos à temperatura ambiente. Com esse método, foi possível quantificar As(III), As(V), MMA^V, DMA^V e TMAO, demonstrando também a predominância de As(V) em todas as amostras estudadas. Michelicová e colaboradores (2024a, 2024b) utilizaram um processo de extração em banho ultrassônico a 60 °C durante 1 hora para avaliar as espécies de arsênio

presentes em PM_{10} , utilizando também água ultrapura como extrator. Nesses estudos, também foram obtidas maiores concentrações de arsênio inorgânico nas amostras, enquanto as espécies orgânicas MMA^V , DMA^V e TMAO também puderam ser quantificadas.

Esse cenário demonstra uma possível eficiência comparável entre a digestão assistida por micro-ondas e banho ultrassônico sob diferentes condições de preparo de amostras. Nesse sentido, notou-se possível lacuna na investigação do emprego de diferentes conjuntos de ácidos na extração de arsênio por ultrassom, bem como discrepância entre as condições de extração. Esse panorama foi divergente do observado para o uso de micro-ondas, onde o emprego de HNO_3 puro ou em conjunto com outros compostos apresentou maior uso e concordância em estudos atuais.

2 OBJETIVOS

Diante do contexto apresentado, foram estabelecidos os seguintes objetivos.

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar diferentes estratégias de preparo de amostras empregando banho ultrassônico para determinar o teor de arsênio presente em materiais particulados atmosféricos (PM) em Juiz de Fora-MG, utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Otimizar e validar o método instrumental de determinação de arsênio total por HG-AAS;
- 2) Pesquisar e otimizar o uso de banho ultrassônico para a extração de arsênio em $PM_{2,5}$ por meio do estudo de preparo de amostras em poeira de rua urbana;
- 3) Determinar e avaliar as concentrações de $PM_{2,5}$ nas amostras coletadas no município de Juiz de Fora-MG;
- 4) Investigar a presença de arsênio em amostras de $PM_{2,5}$ coletadas no município de Juiz de Fora-MG por meio da técnica de HG-AAS em condições otimizadas.

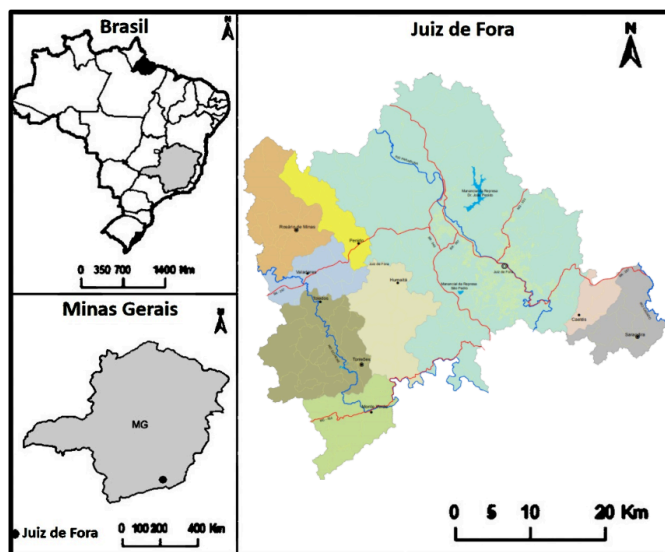
3 METODOLOGIA

Neste tópico, são discutidos os locais, formas de amostragem e os procedimentos analíticos necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

3.1 ÁREA DE ESTUDO

O município de Juiz de Fora está localizado na região da Zona da Mata de Minas Gerais e, segundo a Secretaria de Planejamento e Gestão do município (2018), possui área total de 1.433,87 km², sendo 440,74 km² de área urbana, 681,96 km² de área rural e 311,17 km² de área de urbanização (Figura 6). Ainda de acordo com a Secretaria, o município localiza-se em uma região montanhosa, com altitudes variando de 467 a 1.104 m acima do nível do mar, estando a área comercial a 678 m, a área industrial a 680 m e a área residencial da cidade alta a 850 m de altitude. Seu relevo dissecado apresenta colinas e vales com altitudes entre 700 e 900 m.

Figura 6 - Localização geográfica de Juiz de Fora - MG



Fonte: Adaptado de Mimura, Ferreira e Silva (2020).

Dados do Censo do IBGE (2022) indicaram população de 540.756 habitantes e densidade demográfica de 376,64 habitantes por quilômetro quadrado. De acordo com

o Ministério dos Transportes (2026), a frota automotiva da cidade em junho foi de 317.531 veículos, dos quais 61% eram automóveis e 16%, motocicletas, enquanto as demais categorias apresentaram percentuais inferiores a 10%. Segundo dados da Prefeitura Municipal (2026), observa-se grande diversidade na estrutura industrial, na qual o setor metal-mecânico representa cerca de 30% da produção econômica local. Até o momento, os estudos relacionados à poluição atmosférica em Juiz de Fora envolveram a influência de fatores meteorológicos sobre a concentração de PM em diferentes pontos do município (Torres; Martins, 2005) e a avaliação das emissões de poluentes de origem veicular (Ferreira; Oliveira, 2016). Além disso, os estudos de elementos-traço em PM na cidade limitaram-se a publicações que utilizaram amostragem passiva e análises de partículas totais em suspensão (PTS), sem distinção entre as frações particuladas (Lourdes *et al.*, 2020; Mimura; Ferreira; Silva, 2020). Esses indícios demonstram a existência de lacunas no conhecimento sobre a poluição atmosférica no município.

3.2 AMOSTRAGEM

No desenvolvimento deste trabalho, foram coletadas amostras de poeira de rua urbana e $PM_{2,5}$, conforme a descrição a seguir.

3.2.1 Coleta de poeira urbana para estudo de método de preparo de amostras

Para investigar métodos de preparo de amostras foram utilizadas amostras de poeira de rua urbana (*urban street dust*), que, como discutido anteriormente, apresentam similaridade com o PM pela dinâmica de interconversão entre ambos pela deposição do PM em superfícies por deposição seca ou úmida ou ressuspensão e difusão da poeira urbana por tráfego e eventos climatológicos, formando PM (Brito; Araújo; Silva, 2018; Hong *et al.*, 2022; Lima *et al.*, 2023).

As amostras de poeira urbana foram coletadas em maio de 2024 na cidade de Juiz de Fora - MG por varredura de uma superfície pavimentada utilizando vassoura e pá plastificadas no período de 10 minutos durante 4 dias. Para o transporte, as

amostras foram armazenadas em sacos plásticos com vedação hermética e posteriormente homogeneizadas e peneiradas juntas até granulometria inferior à 63 μm com uma peneira de aço inox da marca Bertel e armazenadas em tubos hermeticamente vedados de acordo com o procedimento descrito por Mimura, Ferreira e Silva (2017) e Lourdes e colaboradores (2020). O uso dessa simulação surge como alternativa para estudos de método de preparo de amostras de PM pela dificuldade em gerar uma quantidade significativa de material particulado com características similares em tempo hábil (Mimura, 2017).

3.2.2 Coleta de material particulado atmosférico

Para a coleta de amostras de PM, foram utilizados três amostradores de baixo volume MicroVol-1100 (Acoem, Austrália), pertencentes ao Laboratório de Climatologia e Análise Ambiental (LabCAA) da UFJF e equipados com pré-filtros de fibra de vidro MN 85/70 BF, de 47 mm de diâmetro (Macherey-Nagel, Alemanha). Os equipamentos foram calibrados para operar com vazão constante de 3,0 L min^{-1} através de filtros circulares de 47 mm de diâmetro, inicialmente durante 24 h e, posteriormente, durante sete dias, para obtenção de maior massa de PM. Nesse sistema, o ar entra por uma fenda superior, protegida contra chuva e insetos, e passa por um sistema de aceleração que retém, em uma placa de impacto, partículas maiores que o diâmetro da fração de PM selecionada - neste estudo, $\text{PM}_{2,5}$ -, permitindo a passagem das partículas de interesse até o filtro (JCTM, 2011).

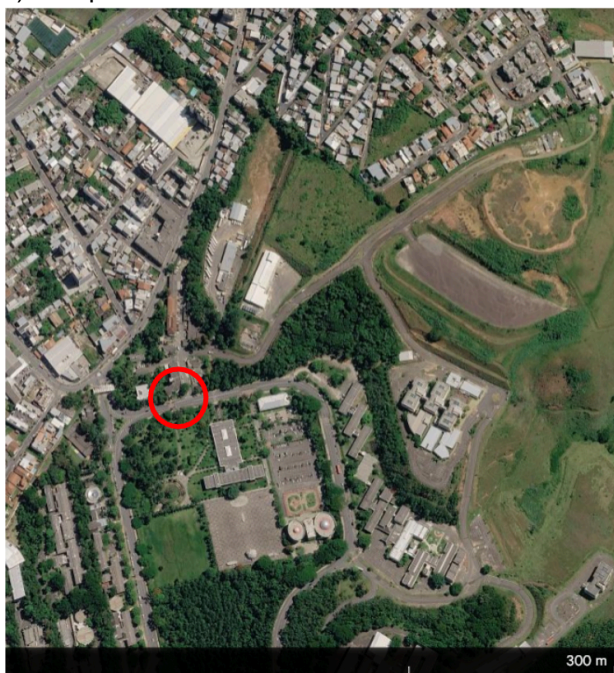
O procedimento de amostragem seguiu as orientações do fabricante (Ecotech, 2007) e do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE, 2012). Os filtros foram mantidos em dessecador por 24 h antes da coleta, em ambiente com umidade entre 30 e 40% e temperatura entre 20 e 23 °C. No dia da coleta, foram pesados em triplicata em balança analítica com precisão de $\pm 0,00001$ g e transportados, até o local de coleta, em placas de Petri previamente descontaminadas e acondicionadas em sacos plásticos com fecho hermético.

Inicialmente, as coletas foram realizadas durante 24 h no campus da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) (21°46'23.2"S; 43°22'10.1"W) (Figura

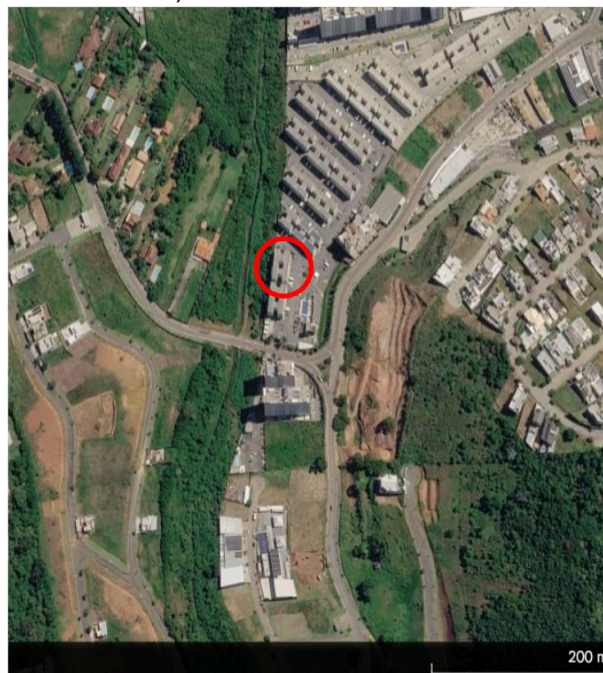
7-a), com o objetivo de compreender a dinâmica e o funcionamento dos equipamentos. Entre os ensaios, apenas a coleta realizada de 9 a 10 de junho de 2026 apresentou massa de PM mensurável pela balança analítica utilizada, resultado que será discutido posteriormente. Para a obtenção de amostras mais representativas, optou-se, portanto, por realizar as coletas durante sete dias corridos, obtendo-se uma amostra composta. Seguindo esse período de coleta, realizou-se uma amostragem de 16 a 23 de junho em uma área condominial do bairro Santos Dumont ($21^{\circ}46'45.91''\text{S}$; $43^{\circ}23'33.60''\text{W}$) (Figura 7-b).

Figura 7 - Localização geográfica das amostragens de $\text{PM}_{2,5}$ realizadas no campus da Universidade Federal de Juiz de Fora e no bairro Santos Dumont

a) Campus da Universidade Federal de Juiz de Fora



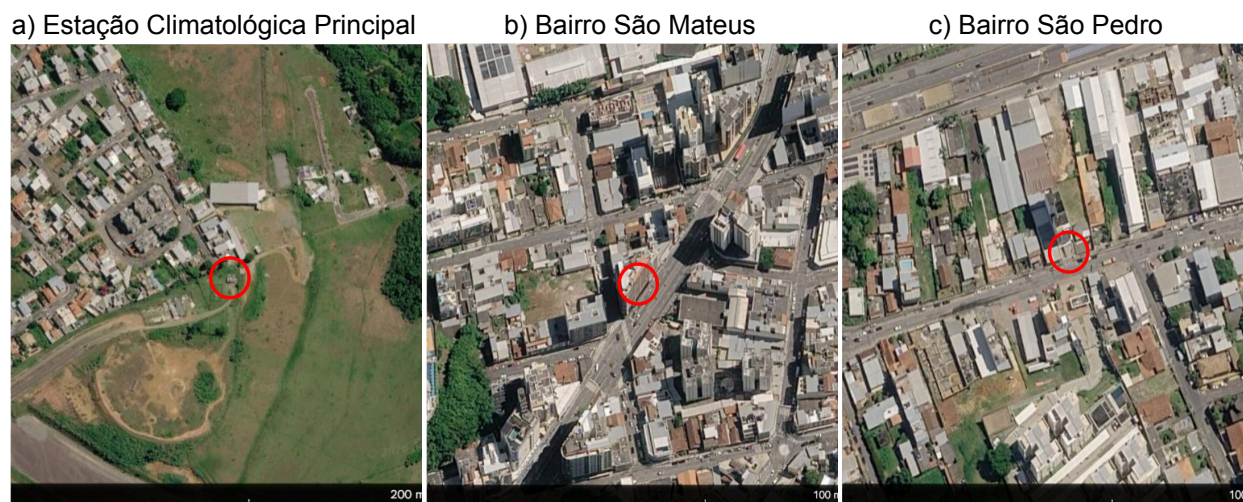
b) Bairro Santos Dumont



Fonte: Google Earth (2026).

Posteriormente, de 26 de junho a 3 de julho de 2026, foram coletadas amostras de $\text{PM}_{2,5}$ na Estação Climatológica Principal de Juiz de Fora ($21^{\circ}46'11.85''\text{S}$; $43^{\circ}21'52.58''\text{W}$), na Avenida Presidente Itamar Franco, localizada no bairro São Mateus ($21^{\circ}46'11.37''\text{S}$; $43^{\circ}21'04.17''\text{W}$), e na Avenida Presidente Costa e Silva, localizada no bairro São Pedro ($21^{\circ}46'22.03''\text{S}$; $43^{\circ}22'48.46''\text{W}$), ambas em sacadas residenciais.

Figura 8 - Localização geográfica das amostragens de $PM_{2,5}$ realizadas na Estação Climatológica Principal de Juiz de Fora - MG e nos bairros São Mateus e São Pedro



Fonte: Google Earth (2026).

Em todos os casos, imediatamente após o período de coleta, os filtros foram novamente armazenados em suas respectivas placas de Petri e em sacos plásticos com vedação hermética. Ao retornarem ao ambiente de análise, foram pesados em duplicata e armazenados no mesmo dessecador até a realização do procedimento analítico.

3.3 INSTRUMENTAÇÃO

Para o desenvolvimento deste projeto, o estudo e o preparo das amostras foram realizados com o uso de: balança analítica modelo ME204, com precisão de $\pm 0,0001$ g (Mettler Toledo, China); balança analítica modelo XP205, com precisão de $\pm 0,00001$ g (Mettler Toledo, China); agitador magnético com aquecimento Q261-22 (Quimis), com potência de 600 W e temperatura máxima de superfície de 400 °C; destilador de ácidos por subebulição DestillAcid (Berghof, Alemanha), com aquecimento por lâmpada IV (infravermelho) de 250 W; banho ultrassônico modelo Elma Sonic Select 100 (Elma Schimdbauer GmbH, Alemanha), com potência ultrassônica máxima de 600 W e frequência de 50 a 60 Hz; e deionizador modelo Purelab Select-Q (Elga, Inglaterra).

Para a análise de arsênio por HG-AAS, empregou-se um gerador de hidretos de fluxo contínuo, modelo VP100 (Thermo Scientific, EUA), acoplado a um espectrômetro de absorção atômica com dupla atomização - chama e forno de grafite -, modelo Solaar Série M5 (Thermo Scientific, EUA). As soluções foram bombeadas até um separador gás-líquido, no qual o analito foi reduzido ao hidreto volátil em uma mistura de ácido clorídrico (HCl) e borohidreto de sódio (NaBH_4). O hidreto volátil foi, então, carregado por gás de arraste (Ar, White Martins, 99,9% de pureza) até uma cela aberta de quartzo em formato de T, para atomização mediante aquecimento por chama de ar-acetileno (White Martins, 99,7% de pureza). Para a irradiação, utilizou-se uma lâmpada de cátodo oco (LCO) da Varian, no comprimento de onda de 193,7 nm, com correção de fundo (background) por deutério, potência de 76%, corrente de 7,0 mA e resolução espectral de 0,5 nm, para a leitura do sinal analítico.

3.4 MATERIAIS, REAGENTES E SOLUÇÕES

Ao longo de todo o processo analítico, as vidrarias foram previamente lavadas com água e detergente neutro, enxaguadas com água deionizada e imersas, durante 24 h, em banho ácido de HNO_3 a 10% (v v^{-1}), para descontaminação. Posteriormente, foram enxaguadas com água deionizada e secas à temperatura ambiente.

Para a otimização e a análise de arsênio total por HG-AAS, foram utilizados HCl, preparado a partir do reagente concentrado, e NaBH_4 , preparado a partir do reagente sólido (P.A., 98%, ACS Científica). A solução de NaBH_4 foi preparada em meio alcalino de hidróxido de sódio a 0,50% (m v^{-1}), a partir do reagente sólido em micropérolas (NaOH , 98% P.A., Vetec). As soluções empregadas na otimização, nas curvas de calibração e nos ensaios de adição e recuperação foram preparadas a partir de soluções padrão de arsênio. Utilizou-se uma solução estoque de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, preparada a partir de meta-arsenito de sódio sólido (NaAsO_2 , 99,0% P.A., Fluka AG) em citrato trissódico di-hidratado ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99,0% P.A., Sigma-Aldrich), a pH 4,5, e uma solução padrão de As(V) a 1.000 mg L^{-1} (H_3AsO_4 , Sigma-Aldrich), em HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Para o estudo do método de preparo das amostras, foram utilizados: ácido nítrico (HNO_3) a 65%, P.A. (Vetec); ácido clorídrico (HCl) a 37%, P.A. (Anidrol); peróxido

de hidrogênio (H_2O_2) a 29%, P.A. (Synth); e ácido fosfórico (H_3PO_4) a 85%, P.A. (Sciavicco). Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (condutividade de 18,2 m Ω).

Por se tratar de análises de arsênio total, após a otimização as soluções padrão e as soluções de análise foram submetidas à pré-redução com uma mistura de iodeto de potássio e ácido L-ascórbico, ambos a 2,0% (m v⁻¹), preparada com KI sólido (99,0% P.A., Dinâmica) e ácido L-ascórbico sólido (99,0% P.A., CRQ). A eficácia da pré-redução foi estudada em diferentes concentrações de HCl. Para o estudo da seletividade dos métodos propostos, foram utilizadas soluções padrão de Fe a 1.000 mg L⁻¹ ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, Sigma-Aldrich) e de manganês a 1.000 mg L⁻¹ ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, Sigma-Aldrich), para a construção das respectivas curvas de calibração.

3.5 OTIMIZAÇÃO INSTRUMENTAL DO HG-AAS

Com base nas informações do fabricante e na revisão bibliográfica, avaliaram-se, de forma univariada, os parâmetros instrumentais e as concentrações dos reagentes HCl e NaBH_4 , com o objetivo de aumentar a sensibilidade analítica. Para isso, avaliou-se a variação do sinal analítico de uma solução padrão de As(III) a 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ em função de cada parâmetro estudado. Foram avaliados: altura do queimador; velocidade da bomba peristáltica; vazão do gás de arraste; tempo de atraso da leitura (*delay time*); concentração de HCl; e concentração de NaBH_4 (Tabela 1).

Além do processo de otimização instrumental, após o estudo do método de preparo de amostras por planejamento de misturas, realizou-se um estudo para avaliar a eficácia da pré-redução de As(V) a As(III) em função do percentual de ácido na amostra. Para isso, avaliou-se a variação do sinal analítico de uma solução de As(V) a 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ submetida à redução com KI e ácido L-ascórbico, ambos a 2,0% (m v⁻¹), variando a concentração de agente extrator que forneceu o melhor desempenho na extração do arsênio. As concentrações do extrator avaliadas variaram de 2,5 a 25% (v v⁻¹), com incremento de 2,5% (v v⁻¹) entre 2,5 e 5,0% e de 5,0% (v v⁻¹) entre 5,0 e 25,0%. Esse estudo foi realizado para permitir a redução completa das possíveis espécies de arsênio presentes nas amostras após a digestão e evitar possíveis

interferências decorrentes da geração de hidretos dessas espécies na determinação de arsênio total.

Tabela 1 - Intervalo de valores dos parâmetros instrumentais e das concentrações dos reagentes utilizados na otimização univariada para a avaliação do sinal analítico de As(III) 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ por HG-AAS

Parâmetro avaliado	Valores avaliados
Velocidade da bomba peristáltica (rpm)	30; 32; 34; 36; 38; 40
Vazão do gás de arraste (Ar, mL min ⁻¹)	100; 120; 140; 160; 180; 200
<i>delay time</i> (s)	40; 45; 50; 55; 60
Altura do queimador (mm)	13,5; 13,6; 13,7; 13,8; 13,9; 14,0; 14,1
Concentração de HCl (mol L ⁻¹)	1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0
Concentração de NaBH ₄ (% m v ⁻¹)	0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75; 2,00

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Os efeitos da otimização sobre o desempenho analítico instrumental foram avaliados por meio da comparação de curvas analíticas nas concentrações de 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, obtidas em condições otimizadas e não otimizadas. Em ambos os casos, foram avaliadas as seguintes figuras de mérito: limites de detecção e de quantificação, sensibilidade, concentração característica e coeficiente de determinação.

3.6 PREPARO DE AMOSTRAS E DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO

Como discutido anteriormente, para o desenvolvimento de método de preparos de amostras uma ferramenta de relevante importância é o uso de material certificado de referência (CRM) de matriz similar à de estudo e que apresenta concentração validada dos analitos de interesse, permitindo traçar a validação do método proposto (Nogueira, 2015; Sieber, 2020). Entretanto, pela indisponibilidade desses materiais e a dificuldade de aquisição de quantidade significativa de PM para esse estudo, optou-se por realizar o desenvolvimento de estudos de método em poeira urbana. Para isso,

inicialmente se empregou um método de referência de digestão, que foi o EPA 3050B (EPA, 1996), nas amostras de poeira urbana, pois mesmo esse método tendo enfoque em solos, sedimentos e lodos, a similaridade entre as amostras pode viabilizar o emprego desse método (Hong *et al.*, 2022; Giordano *et al.*, 2024).

Após realizados os devidos ensaios nas amostras de poeira de rua urbana pelo método EPA 3050B, o estudo de métodos de preparo foi realizado para investigar o potencial de três ácidos (HCl, HNO₃ e H₃PO₄) através de digestão assistida por ultrassom em matrizes de PM e similares.

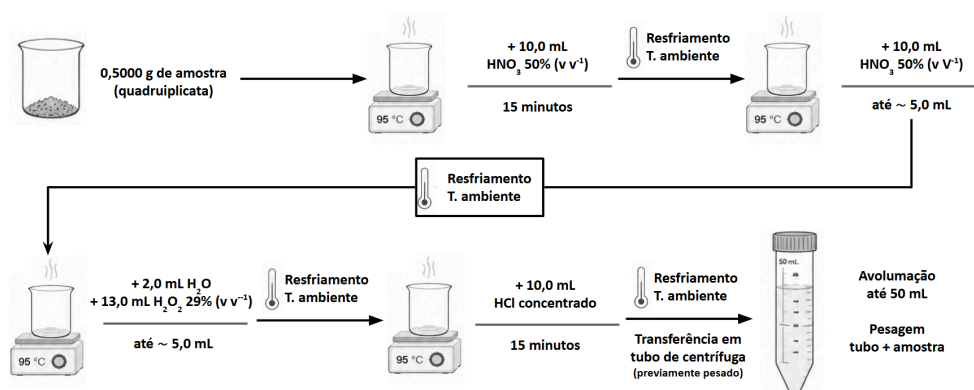
Esses ácidos foram selecionados para estudo com base em trabalhos pregressos que demonstraram sua eficiência junto ao banho ultrassônico. Macedo (2010) obteve resultados satisfatórios em análises de arsênio por HG-AAS em sedimento marinho, PM e poeira urbana utilizando 30 minutos sonicação e HCl 4,0 mol L⁻¹. Mimura, Ferreira e Silva (2017) obtiveram resultados similares com o emprego de água régia em banho ultrassônico e digestão assistida por micro-ondas para determinação de arsênio e outros elementos potencialmente tóxicos por F AAS e GF AAS em amostras de partículas totais em suspensão (PTS). Wondracek (2011) determinou arsênio total e As(III) em amostras de solos e sedimentos utilizando H₃PO₄ 1,0 mol L⁻¹ em 10 minutos de banho ultrassônico.

Para o presente estudo, a averiguação da eficácia desses reagentes foi realizada através de uma análise multivariada denominada planejamento de misturas. Nesse tipo de planejamento, avalia-se a variável resposta, que neste estudo foi o teor de arsênio total, em função da proporção relativa dos componentes, ou agentes extratores, cuja soma das proporções deve se manter constante (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010). Sendo assim, esse tipo de planejamento tem como objetivo evidenciar a proporção de componentes que fornece melhor resultado. Esse tipo de planejamento se diferencia do planejamento fatorial, que tem como intuito otimizar e analisar a influência da resposta em função de diversos fatores independentes entre si, sejam intensivos, como temperatura e tempo, ou extensivo, como concentração e massa (Adriano *et al.*, 2024).

3.6.1 Digestão das amostras pelo método EPA 3050B

Para o preparo das amostras pelo método EPA 3050B, realizado em quadruplicata, pesaram-se cerca de 0,5000 g de poeira ressuspensa em béqueres de 50 mL e adicionaram-se 10,0 mL de HNO_3 a 50% (v v^{-1}), mantendo-se as misturas em chapa de aquecimento a 95 °C durante 15 min. Após esse período, as misturas foram resfriadas à temperatura ambiente, adicionaram-se 5,0 mL de HNO_3 concentrado e o aquecimento a 95 °C foi mantido até a redução do volume para aproximadamente 5,0 mL. Em seguida, após o resfriamento das misturas à temperatura ambiente, foram adicionados 2,0 mL de água deionizada e 3,0 mL de H_2O_2 a 29% (v v^{-1}), e as misturas foram novamente aquecidas a 95 °C. Nessa etapa, adicionaram-se mais 10,0 mL de H_2O_2 a 29% (v v^{-1}), em adições sucessivas de 1,0 mL, mantendo-se o aquecimento até a redução do volume para aproximadamente 5,0 mL. Após novo resfriamento, adicionaram-se 10,0 mL de HCl concentrado às misturas, que foram novamente aquecidas a 95 °C durante 15 min. Quando os digeridos atingiram a temperatura ambiente, foram transferidos para tubos de centrifuga de 50 mL, previamente pesados, avolumados com água deionizada até a marca de aferição e novamente pesados (Figura 9).

Figura 9 - Esquema de digestão das amostras de poeira urbana pelo método EPA 3050B



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Após realizar os devidos ensaios de digestão e determinação de arsênio nas amostras de poeira urbana pelo método EPA 3050B, deu-se início ao estudo de métodos de preparo de amostras. O intuito deste estudo foi reduzir a massa de amostra necessária para digestão, visto que a massa de $PM_{2,5}$ observada apresentou quantidades significativas menores que a empregada no método EPA 3050B. Além disso, objetivou-se menor tempo de extração, gasto de reagentes e a possibilidade de um extrato mais concentrado.

3.6.2 Planejamento de misturas: digestão das amostras utilizando extração assistida por ultrassom empregando HCl, HNO_3 e H_3PO_4 puros e combinados

No planejamento de misturas de três componentes, empregaram-se HCl, HNO_3 e H_3PO_4 concentrados, puros ou combinados, como agentes extratores na digestão assistida por ultrassom das amostras de poeira urbana. Para esse estudo, foram fixados os parâmetros massa de amostra, volume total de ácido, tempo de sonicação e temperatura do banho ultrassônico. Após a definição desses parâmetros de extração, os ensaios destinados à construção dos possíveis modelos matemáticos para descrever a influência dos agentes extratores seguiram o planejamento de misturas simplex-centroide (Adriano *et al.*, 2024). Para a determinação da falta de ajuste dos modelos, realizaram-se ensaios considerando diferentes proporções de misturas binárias e ternária (Tabela 2). Esses ensaios foram realizados após determinar a concentração de arsênio obtida nos pontos experimentais mínimos do planejamento, que são os componentes puros, as misturas binárias na proporção 1:1 v v⁻¹ e a mistura ternária na proporção 1:1:1. Todos os ensaios foram realizados em triplicata, exceto o ponto central, cujo ensaio foi realizado em quadruplicata.

Os ensaios foram realizados mediante a pesagem de 0,1000 g das amostras em tubos de ensaio de vidro borossilicato de 20,0 mL, conforme o número de replicatas, seguida da disposição dos tubos em estantes para tubos Falcon. Após esse procedimento, adicionaram-se os volumes correspondentes dos agentes extratores (HCl, HNO_3 e H_3PO_4), de acordo com as proporções estudadas, totalizando 5,0 mL (Tabela 2).

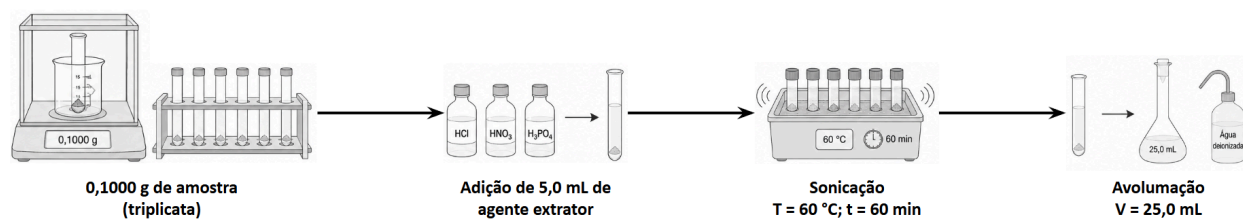
Tabela 2 - Composição, proporções e volumes de agentes extratores (HCl, HNO₃ e H₃PO₄) utilizados no planejamento de misturas de três componentes para avaliação da extração de arsênio total em amostras de poeira urbana

Composição ($x_{\text{HCl}}, x_{\text{HNO}_3}, x_{\text{H}_3\text{PO}_4}$)	Proporção HCl:HNO ₃ :H ₃ PO ₄	Volume de agente extrator (mL)		
		HCl	HNO ₃	H ₃ PO ₄
(1,0,0)	1:0:0	5,00	0,00	0,00
(0,1,0)	0:1:0	0,00	5,00	0,00
(0,0,1)	0:0:1	0,00	0,00	5,00
($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$)	1:1:0	2,50	2,50	0,00
($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$)	1:0:1	2,50	0,00	2,50
($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)	0:1:1	0,00	2,50	2,50
($\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$)	1:1:1	1,67	1,67	1,67
($\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0$)	3:1:0	3,75	1,25	0,00
($\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{4}$)	3:0:1	3,75	0,00	1,25
($0, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$)	0:3:1	0,00	3,75	1,25
($\frac{3}{5}, \frac{1}{5}, \frac{1}{5}$)	3:1:1	3,00	1,00	1,00

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Os tubos de ensaio foram vedados com tampas de borracha e submetidos à sonicação em banho ultrassônico a 60 °C durante 60 min. Em seguida, os digeridos foram transferidos para balões volumétricos de 25,0 mL, avolumados com água deionizada, homogeneizados, identificados e armazenados em tubos de centrifuga de 50,0 mL. O mesmo procedimento (Figura 10) foi realizado para o branco de cada agente extrator. Após esse estudo, foram realizados experimentos com o agente extrator que forneceu teor de arsênio total adequado quando comparado ao obtido pelo método de referência EPA 3050B, com simulação de amostras de PM.

Figura 10 - Esquema de digestão das amostras de poeira de rua urbana pelo estudo de método por planejamento de misturas de três componentes



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Para os ensaios simulando PM, realizados em triplicata, houve a adição de 0,0500 g de amostra de poeira urbana aos filtros de fibra de vidro, que foram dobrados com as amostras e inseridos em tubos de ensaio previamente pesados. Em seguida, adicionaram-se 5,0 mL de agente extrator concentrado, e a mistura foi submetida à sonicação a 60 °C durante 60 min. Após a digestão, foram adicionados 5,0 mL de água deionizada, e os tubos contendo a solução final foram novamente pesados três vezes. As misturas foram homogeneizadas e filtradas em membrana de celulose de 0,45 µm, para a separação dos resíduos de papel de filtro, e armazenadas em tubos Falcon de 15 mL. Esse método foi denominado US-60.

Posteriormente, investigou-se o uso de extrator a 50% (v v⁻¹), em concentração inferior à empregada no método US-60, mantendo-se todos os demais parâmetros e procedimentos desse método. O ensaio foi realizado em triplicata e denominado US-50. Além disso, realizaram-se ensaios em triplicata com tempos de sonicação de 30 e 10 min, mantendo-se os demais parâmetros de extração definidos no método US-60. Para a extração durante 30 min, o método foi denominado US-30, enquanto a extração durante 10 min foi denominada US-10. Por fim, extração de arsênio nas amostras de PM_{2,5} foi realizada de acordo com o método US-10.

3.7 DETERMINAÇÃO DE FERRO E MANGANÊS POR F AAS E ARSÊNIO POR HG-AAS

Para avaliar a seletividade dos métodos de preparo de amostras estudados, foi possível determinar somente ferro e manganês por F AAS, cujas concentrações geraram sinais distinguíveis do ruído, utilizando-se os parâmetros instrumentais da Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros instrumentais para a quantificação de Fe e Mn por F AAS

Parâmetro	Ferro	Manganês
Comprimento de onda (nm)	248,3	279,5
Corrente da lâmpada (mA)	10	6,0
Resolução espectral (nm)		0,2
Vazão de ar-acetileno (L min⁻¹)		1,1
Faixa de trabalho (mg L⁻¹)	1,0–6,0	0,8–4,8

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

As análises de arsênio total foram realizadas por HG-AAS após a otimização instrumental. As curvas analíticas foram condicionadas de acordo com a acidificação dos digeridos de cada método, e os parâmetros instrumentais foram definidos conforme a Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros instrumentais para a quantificação de arsênio total por HG-AAS

Parâmetro	
Comprimento de onda	193,7 nm
Corrente da lâmpada	7,0 mA
Resolução espectral	0,5 nm
Altura do queimador	13,7 mm
Modo de leitura do sinal	Contínuo

Tabela 4 - Parâmetros instrumentais para a quantificação de arsênio total por HG-AAS
(continuação)

Vazão de ar-acetileno		1,2 L min ⁻¹
Velocidade da bomba peristáltica		40 rpm
Vazão do gás de arraste (Ar)		100 mL min ⁻¹
<i>delay time</i>		50 s
Concentração de HCl		5,0 mol L ⁻¹
Concentração de NaBH₄		1,25% (m v ⁻¹)
Concentração de KI		2,0% (m v ⁻¹)
Concentração de ácido L-ascórbico		2,0% (m v ⁻¹)
Vazão de aspiração	Ácido (HCl)	1,2 mL min ⁻¹
	Redutor (NaBH₄)	2,1 mL min ⁻¹
	Amostra	9,4 mL min ⁻¹

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Para a determinação de arsênio nas amostras de poeira urbana, empregou-se uma faixa de trabalho entre 1,0 e 7,0 µg L⁻¹, enquanto para as amostras de PM_{2,5} foi utilizada uma faixa de trabalho de 0,5 a 5,0 µg L⁻¹, compreendendo uma faixa de trabalho cuja diluição das amostras permitia um teor de acidez que favorecia a ação do conjunto pré redutor KI/Ácido L-ascórbico, como será observado na seção 4.3.3 dos resultados.

3.8 TRATAMENTO ESTATÍSTICO E VALIDAÇÃO ANALÍTICA

A validação analítica foi realizada ao longo de todo o trabalho. Em cada grupo de dados, aplicaram-se os testes Q de Dixon e G de Grubbs para identificar a presença de *outliers* entre as concentrações de arsênio, ferro e manganês obtidas pelas replicatas das amostras cujo processo de preparo foi o mesmo. Após esses testes, foram determinados os respectivos intervalos de confiança. Na comparação dos resultados obtidos entre diferentes grupos, a existência de diferença significativa entre

as absorbâncias obtidas em diferentes condições instrumentais foi avaliada por meio da análise de variância (ANOVA) de um fator, seguida do teste *post hoc* de Tukey, quando aplicável. Para o comparativo das diferentes concentrações de arsênio, ferro e manganês obtidas pelos diferentes métodos de preparo de amostras, a existência de diferença significativa entre os resultados foi realizado empregando teste *t* não pareado com variância não agrupada. Em todo caso, adotou-se um nível de confiança de 95% (Miller; Miller, 2005; Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010).

Para avaliar os efeitos da otimização instrumental, foram comparadas as seguintes figuras de mérito, determinadas ao longo das análises de arsênio total por HG-AAS: coeficiente angular, ou sensibilidade; intercepto, ou coeficiente linear da curva; limites de detecção e de quantificação (LD e LQ, respectivamente); e concentração característica. Além disso, a adequação das curvas de calibração foi avaliada pela ANOVA, a fim de verificar sua significância (INMETRO, 2020).

Nos ensaios de adição e recuperação, conforme as orientações do INMETRO (2020), diferentes concentrações do analito foram adicionadas às amostras de poeira urbana na etapa de pesagem. As amostras fortificadas foram submetidas a todo o processo analítico segundo o método EPA 3050B. Dessa forma, foram adicionados 25% (nível baixo), 50% (nível médio) e 75% (nível alto) do teor de arsênio total encontrado nas amostras. A porcentagem de recuperação do analito foi calculada de acordo com a Equação 1.

$$Recuperação (\%) = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

C_1 = Concentração do analito na amostra fortificada

C_2 = Concentração do analito na amostra não fortificada

C_3 = Concentração do analito adicionada à amostra fortificada

Para avaliar o efeito dos ácidos sobre a concentração de arsênio obtida e o resultado esperado em função da mistura desses componentes, realizou-se uma modelagem matemática com base nos modelos de Scheffé. Embora o foco deste estudo não tenha sido o aprofundamento do formalismo matemático envolvido nesse

processo, a construção dos modelos auxiliou na compreensão do sistema estudado, uma vez que eles podem descrever o efeito das interações entre os ácidos sobre a digestão (Costa *et al.*, 2018).

Os modelos estudados foram: modelo linear (ML), no qual se considera que a resposta - neste caso, a concentração de arsênio - varia apenas em função da proporção individual dos componentes, isto é, dos ácidos ($x_1 + x_2 + x_3 = 1$) (Equação 2); modelo quadrático (MQ), que considera as interações binárias entre os componentes (Equação 3); e modelo cúbico especial (MCE), que considera os efeitos ternários (Equação 4). Esses efeitos são expressos em função dos coeficientes de regressão associados às variáveis x_1 , x_2 e x_3 do modelo (Bezerra *et al.*, 2020; Adriano *et al.*, 2024).

$$\hat{y} = b_1'x_1 + b_2'x_2 + b_3'x_3 \quad \text{Equação 2}$$

$\hat{y}$ = resposta prevista

b_1' , b_2' e b_3' = coeficientes de regressão associados aos componentes puros

x_1 = fração do componente 1

x_2 = fração do componente 2

x_3 = fração do componente 3

$$\hat{y} = b_1'x_1 + b_2'x_2 + b_3'x_3 + b_{12}'x_1x_2 + b_{13}'x_1x_3 + b_{23}'x_2x_3 \quad \text{Equação 3}$$

$\hat{y}$ = resposta prevista

b_1' , b_2' e b_3' = coeficientes de regressão associados aos componentes puros

b_{12}' , b_{13}' e b_{23}' = coeficientes de regressão associados às interações das misturas binárias dos componentes

x_1 = fração do componente 1

x_2 = fração do componente 2

x_3 = fração do componente 3

$$\hat{y} = b_1'x_1 + b_2'x_2 + b_3'x_3 + b_{12}'x_1x_2 + b_{13}'x_1x_3 + b_{23}'x_2x_3 + b_{123}'x_1x_2x_3 \quad \text{Equação 4}$$

$\hat{y}$ = resposta prevista

$b_1', b_2' e b_3'$ = coeficientes de regressão associados aos componentes puros

$b_{12}', b_{13}' e b_{23}'$ = coeficientes de regressão associados às interações das misturas binárias dos componentes

b_{123}' = coeficiente de regressão associado à interação ternária dos componentes

x_1 = fração do componente 1

x_2 = fração do componente 2

x_3 = fração do componente 3

Para verificar a validade dos modelos estudados, isto é, sua capacidade de descrever a resposta observada, realizou-se a análise de variância (ANOVA). Para isso, verificaram-se os seguintes pressupostos: constância da variância dos erros do modelo em toda a faixa de estudo (homocedasticidade dos resíduos), pelo teste de Breusch-Pagan; independência entre os erros correspondentes às respostas obtidas, pelo teste de Durbin-Watson; e distribuição normal dos resíduos, pelo teste de Shapiro-Wilk (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010; Shatz, 2024).

Além disso, os dados foram registrados, organizados e tratados com o auxílio dos *softwares* Planilhas Google (Google Sheets, Google LLC, EUA), LibreOffice Calc 25.8.5.2 e RStudio 2026.05.0.

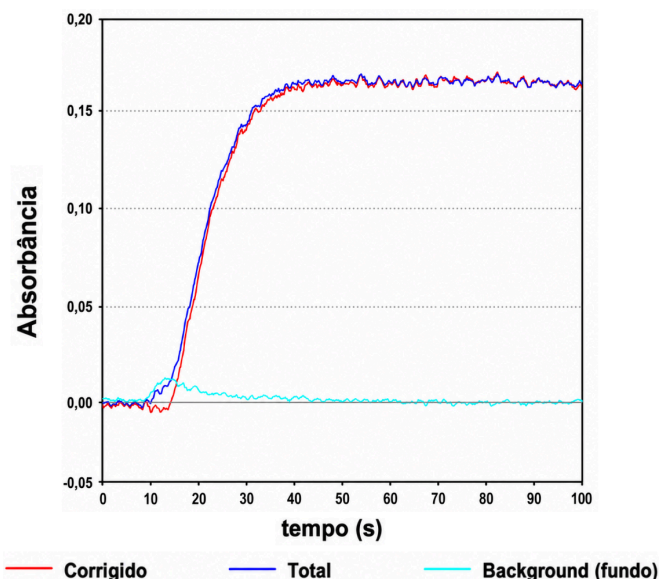
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De forma geral, o desenvolvimento deste trabalho foi iniciado pelas etapas de otimização instrumental, com o objetivo de obter o melhor desempenho na determinação de arsênio total por HG-AAS. Após a obtenção e a avaliação desses dados, iniciou-se o estudo de preparo de amostras com poeira urbana, submetida à digestão ácida pelo método EPA 3050B. Foram realizados ensaios de adição e recuperação e determinações por curva de adição de padrão para avaliar a robustez do método. Após a quantificação pelo método de referência, investigaram-se diferentes métodos de preparo de amostras para a extração de arsênio. Por fim, o método desenvolvido foi aplicado à determinação de arsênio em amostras de material particulado atmosférico. A seguir, os resultados desse desenvolvimento são apresentados e discutidos de forma mais aprofundada.

4.1 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DO HG-AAS

Antes de iniciar o processo de otimização, foi observado o comportamento geral do sinal analítico gerado pelo sistema de HG-AAS. Essa análise foi feita para compreender o tempo necessário para que a solução atingisse o separador gás-líquido e ocorresse a redução do arsênio de forma estável para gerar um sinal analítico mensurável (Thermo, 2004). Para isso, optou-se por uma análise qualitativa do comportamento e estabilidade do sinal analítico de uma solução de As(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ no decorrer de 100 segundos. Para isso, os parâmetros fixos foram: velocidade de bomba peristáltica de 30 rpm; 150 mL min^{-1} de vazão de gás de arraste; $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl; e 0,50% (m v^{-1}) de NaBH_4 . Com o resultado obtido (Gráfico 1), foi possível observar um platô de estabilização do sinal analítico em torno de 40 segundos nas condições experimentais definidas, com relativa estabilidade ao longo dos 20 segundos posteriores. Portanto, para o estudo inicial dos parâmetros, optou-se por realizar as análises de otimização com um tempo de espera da leitura (*delay time*) de 45 segundos, posteriormente ajustado no decorrer da otimização instrumental.

Gráfico 1 - Comportamento do sinal analítico de As(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ no decorrer de 100 segundos em análise por HG-AAS

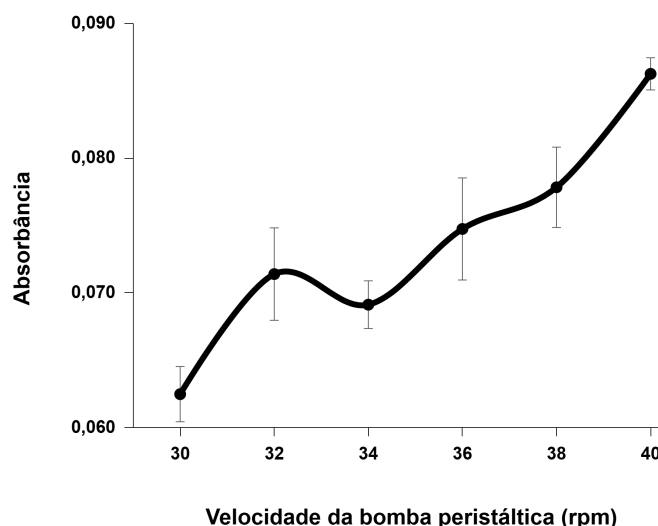


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Para a otimização dos parâmetros instrumentais, a oscilação do sinal analítico de As(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em função do parâmetro estudado foi avaliada em triplicata em todos os casos. Inicialmente, foi analisada a influência da velocidade da bomba peristáltica de 30 a 40 rpm com incrementos de 2,0 rpm entre as velocidades sobre o sinal analítico, obtendo-se a maior intensidade em 40 rpm (Gráfico 2). Nesta etapa, os parâmetros fixados foram: vazão do gás de arraste (Ar) de 150 mL min^{-1} ; delay time de 45 s; 13,9 mm de altura do queimador; $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido (HCl); e 0,50% (m v^{-1}) de redutor (NaBH_4).

Para todas as velocidades os valores de desvio padrão relativo (DPR) entre as leituras foram inferiores a 10%, apresentando relativa estabilidade entre as replicatas. Entre as velocidades, o menor DPR, de 1,4%, foi obtido em 40 rpm, enquanto o maior DPR foi observado em 36 rpm (5,1%). Embora uma tendência geral de crescimento tenha sido observada até 40 rpm, velocidades acima dessa não foram avaliadas por risco de rompimento e perda de vida útil dos tubos de aspiração por atrito excessivo com a bomba peristáltica e a braçadeira que pressiona os tubos de aspiração, conforme recomendação da Thermo (2004).

Gráfico 2 - Variação do sinal analítico de As(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em função da velocidade da bomba peristáltica com $N = 3$ e barra de erros em porcentagem (DPR)

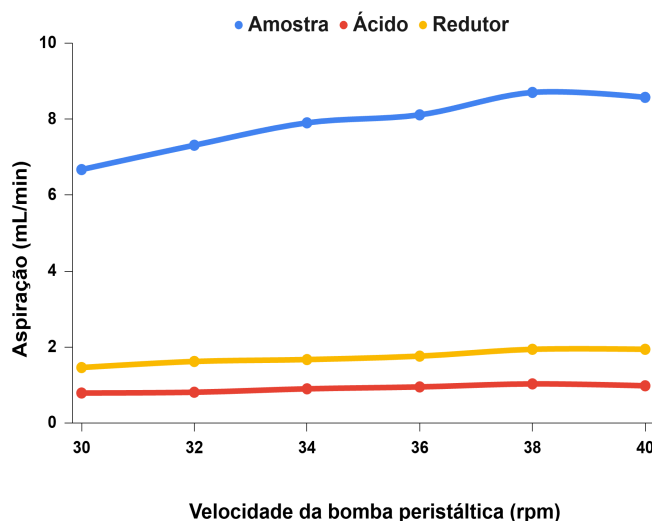


Vazão do gás de arraste (Ar) = 150 mL min^{-1} ; *delay time* = 45 s; 13,9 mm de altura do queimador; $[\text{HCl}] = 5,0 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{NaBH}_4] = 0,50\%$ (m v^{-1})
 Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Para confirmar que o aumento da resposta foi devido à rotação da bomba e não apenas consequência de uma variação aleatória do sinal (desvio padrão), foi feito um estudo comparativo entre a velocidade de 40 rpm e as demais empregando análise de variância (ANOVA) de uma via e teste de Tukey. O valor F calculado da ANOVA de 26,7 se mostrou superior ao valor crítico de 3,11 à 95% de nível de confiança e em 5 e 12 graus de liberdade, indicando diferença estatisticamente significativa entre os resultados obtidos. O teste de Tukey (Tabela 16 do Apêndice A), por sua vez, apresentou valores de p abaixo de 0,05 entre a velocidade de 40 rpm e as demais. Com isso, os resultados indicaram que a hipótese nula (H_0) de que as médias foram estatisticamente iguais foi rejeitada; portanto, a velocidade de 40 rpm foi definida como condição ótima conforme os valores obtidos neste estudo. Foi possível observar também que o aumento da velocidade contribuiu para o aumento da vazão dos reagentes que chegavam até o separador gás-líquido (Gráfico 3). Esse aumento, assim como observado por Mohammed, Mohammed e Mohammed (2018) e previsto pelo fabricante (Thermo, 2004), contribuiu para que houvesse maior taxa de analito e reagentes disponíveis para reação. Consequentemente, havia maior taxa de formação

de arsina, o que indicou relação proporcional entre a velocidade da bomba peristáltica, ou vazão de aspiração dos reagentes, e a intensidade e estabilidade do sinal analítico.

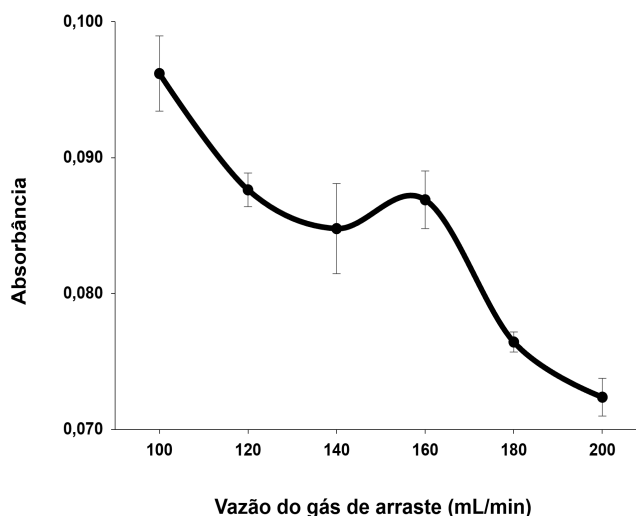
Gráfico 3 - Testes de vazão de aspiração da amostra, ácido (HCl) e redutor (NaBH_4) no sistema de HG-AAS em função da velocidade da bomba peristáltica à vazão de gás de arraste de 150 mL min^{-1} utilizando água como líquido de aspiração com $N = 3$



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Após definida a velocidade de bombeamento ótima, estudou-se a oscilação do sinal analítico em função da vazão do gás de arraste (Gráfico 4). Para isso, os parâmetros fixos foram: velocidade da bomba peristáltica de 40 rpm; delay time de 45 s; 13,9 mm de altura do queimador; $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl; e 0,50% (m v^{-1}) de NaBH_4 . Ao avaliar o sinal analítico, observou-se um comportamento similar em vazões entre 120, 140 e 160 mL min^{-1} , como evidenciado pelas respectivas barras de erros (DPR) de 1,4, 3,9 e 2,4% dessas vazões, cuja oscilação em cada vazão apresenta intervalos em uma mesma faixa de absorbância. Como observado pelo Gráfico 4, em todos os casos os valores de DPR foram abaixo de 5,0%, em que o menor DPR foi observado em 180 mL min^{-1} (1,0%) e o maior em 140 mL min^{-1} (3,9%), indicando boa precisão entre as replicatas.

Gráfico 4 - Oscilação do sinal analítico de As(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em função da vazão do gás de arraste com $N = 3$ e barra de erros em porcentagem (DPR)



Velocidade da bomba peristáltica = 40 rpm; delay time = 45 s; altura do queimador = 13,9 mm; $[\text{HCl}] = 5,0 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{NaBH}_4] = 0,50\% \text{ (m v}^{-1}\text{)}$

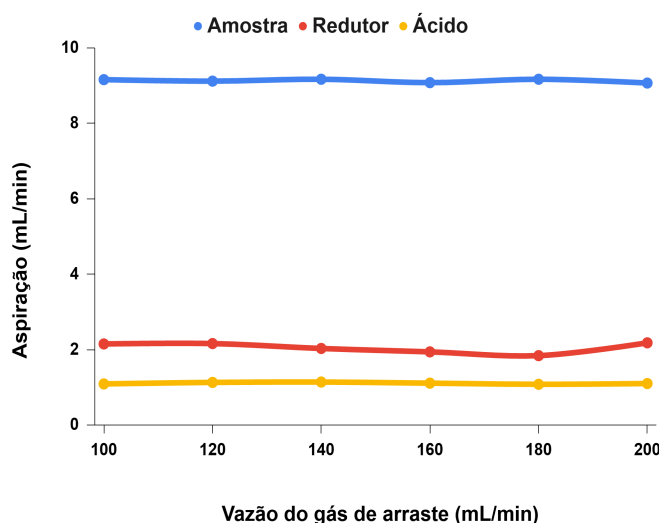
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Como na avaliação da velocidade da bomba peristáltica, aplicou-se a ANOVA de uma via e o teste *post hoc* de Tukey para verificar a existência de diferenças entre as médias de absorbância obtidas nas diferentes vazões do gás de arraste. Os resultados da análise de variância (ANOVA) indicaram diferença significativa entre as condições avaliadas, visto que o valor F calculado de 48,2 foi superior ao valor F crítico de 3,11 em um nível de confiança de 95% e 5 e 12 graus de liberdade, respectivamente. Posteriormente, os valores de p abaixo de 0,05 obtidos pelo teste de Tukey (Tabela 17 do Apêndice A) comparando o sinal analítico obtido entre 100 mL min^{-1} e as demais vazões indicaram diferença estatística significativa entre os resultados obtidos neste estudo. Portanto, no panorama deste trabalho a vazão de 100 mL min^{-1} esteve associada à maior resposta analítica, sendo estabelecida como ótima neste contexto.

Diferentemente do observado para a velocidade da bomba peristáltica, as vazões de aspiração da amostra e dos reagentes apresentaram variações de menor magnitude com a alteração da vazão do gás de arraste (Gráfico 5). Esse comportamento sugere que a influência desse parâmetro sobre a intensidade do sinal analítico esteja relacionada principalmente ao tempo de residência da arsina no

atomizador, proporcionando maior intervalo para sua formação e para a permanência do arsênio atomizado. Essa interpretação é compatível com as orientações do fabricante (Thermo, 2010), Mohammed, Mohammed e Mohammed (2018) e Atasoy (2023), onde maiores vazões geraram menores sinais analíticos.

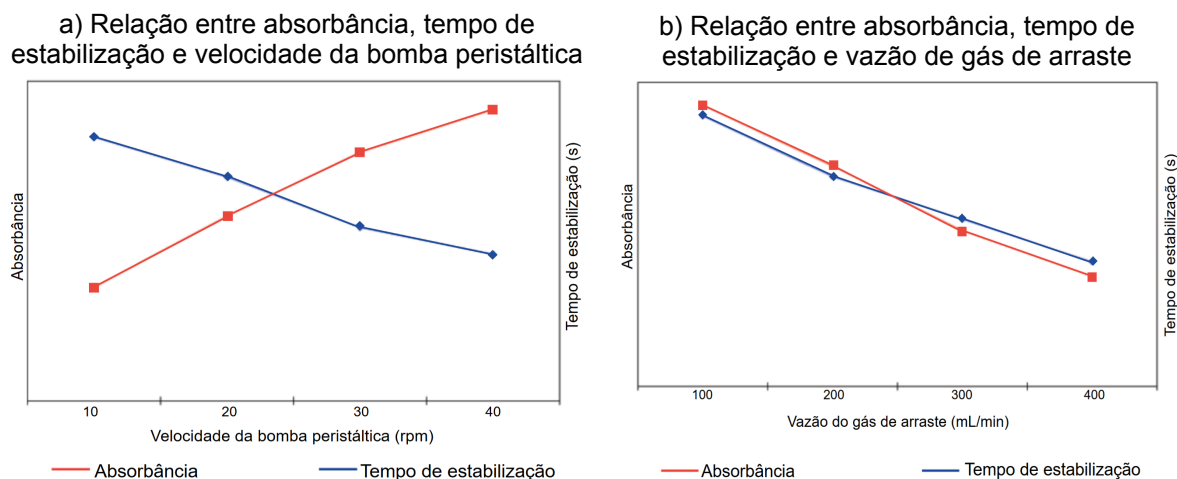
Gráfico 5 - Testes de vazão de aspiração da amostra, ácido (HCl) e redutor (NaBH_4) no sistema de HG-AAS em função da vazão do gás de arraste à 40 rpm de velocidade de bombeamento utilizando água como líquido de aspiração com $N = 3$



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

De acordo com as orientações do fabricante (Thermo, 2010), ambos os parâmetros instrumentais analisados apresentam sinergismo com o *delay time*. Em termos gerais, quanto maior a velocidade da bomba, menor o tempo de estabilização e maior a absorbância conferida (Gráfico 6-a), enquanto o aumento da vazão fornece menor tempo de estabilização, mas também menor a absorbância (Gráfico 6-b) (Thermo, 2010). Esses aspectos suscitaram a necessidade de verificar qual o *delay time* mínimo necessário para gerar o sinal analítico estável para o As(III) sob velocidade de bombeamento de 40 rpm e vazão de gás de arraste de 100 mL min^{-1} de vazão do gás de arraste.

Gráfico 6 - Comportamento geral da intensidade do sinal analítico e do tempo de atraso da leitura (*delay time*) em função da velocidade da bomba peristáltica e da vazão do gás de arraste no de HG-AAS

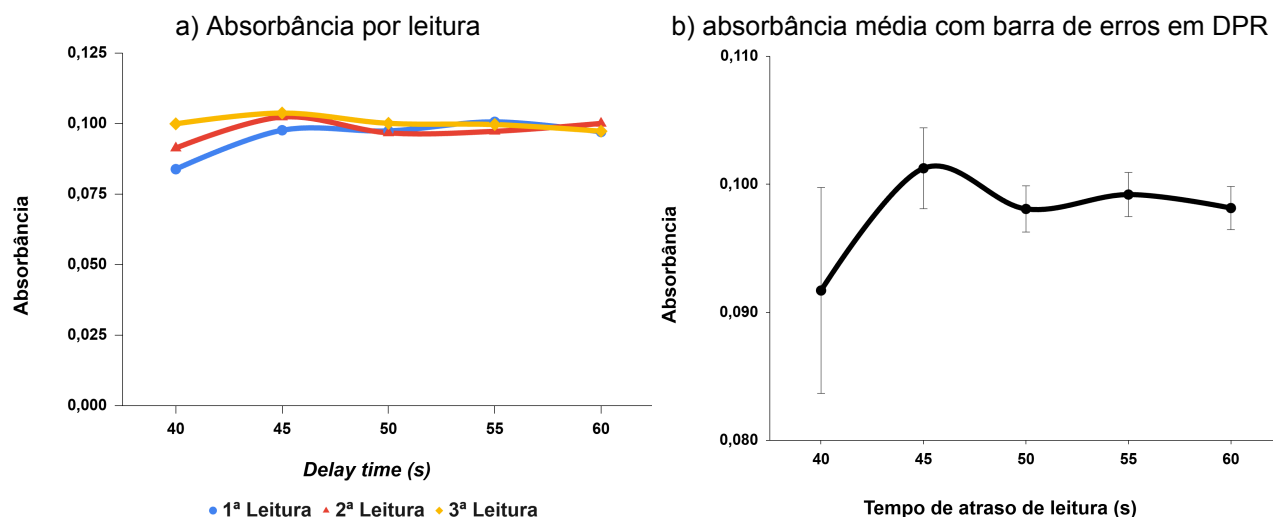


Fonte: Adaptado de Thermo (2010).

Ao analisar o comportamento do *delay time*, verificou-se esse parâmetro a partir da oscilação entre as leituras realizadas em uma mesma aspiração (Gráfico 7-a), tendo como parâmetros fixos: 40 rpm de velocidade da bomba peristáltica; 100 mL min⁻¹ de vazão de gás de arraste; 5,0 mol L⁻¹ de HCl; e 0,50% (m v⁻¹) de NaBH₄. Ao avaliar o DPR entre as leituras como comparativo, observou-se maior oscilação do sinal analítico em 40 s de *delay time*, com DPR de 8,8%, sendo bem discrepante das demais análises, cujo DPR foi abaixo de 5,0% em todos os casos.

Em 45 s, o DPR entre as leituras foi 3,1% e a absorbância média do sinal analítico foi a maior entre os tempos estudados, com indicativo de estabilização entre a segunda e terceira leituras, no qual foi observada menor discrepância entre os valores em comparação com a primeira leitura. Além disso, menores discrepâncias foram observadas entre as leituras nos tempos de atraso de 50,55 e 60 s, sendo seus respectivos DPR de 2,2, 1,7 e 2,2%. Com base no menor DPR observado a partir de 50 s, optou-se por considerar esse tempo como *delay time* ótimo.

Gráfico 7 - Oscilação do sinal analítico de As(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em função do tempo de atraso da leitura



Velocidade da bomba peristáltica = 40 rpm; vazão do gás de arraste (Ar) = 100 mL min^{-1} ; altura do queimador = 13,9 mm; $[\text{HCl}] = 5,0 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{NaBH}_4] = 0,50\% (\text{m v}^{-1})$
 Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Em comparação com outros estudos que empregaram análises de arsênio por HG-AAS pelo gerador de hidretos de fluxo contínuo modelo VP100 (Thermo Scientific, EUA), observou-se lacunas quanto à explicitação do *delay time* utilizado. Gutu e colaboradores (2013) especificam apenas o fluxo de e a mistura de gases da chama, a corrente da lâmpada, a resolução espectral e a vazão do gás de arraste empregados para análise de arsênio em água potável engarrafada. Affum, Shiloh e Adomako (2013) especificam apenas a faixa de trabalho e a curva de calibração obtida pelo método de HG-AAS para determinação de arsênio em produtos fitoterápicos antimaláricos.

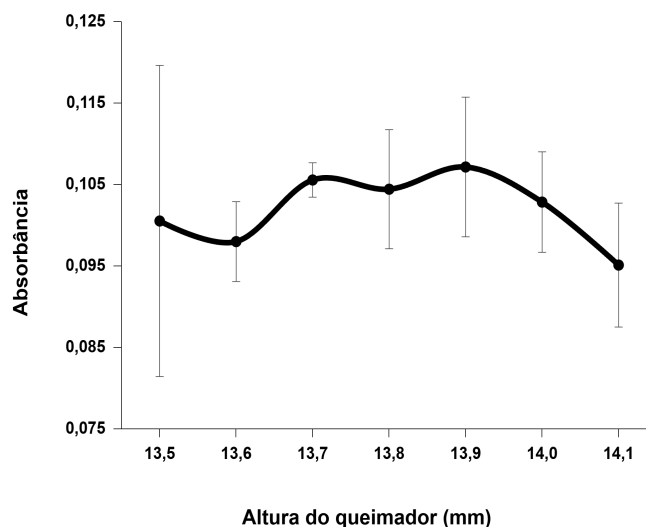
Pédrot e colaboradores (2015) apontam apenas o limite de quantificação obtido com a análise de arsênio em água e Pinzón-Bedoya (2020) apenas citam o HG-AAS como técnica de determinação de arsênio. Em contraste a esses estudos, Monteiro e colaboradores (2025) expuseram todos os parâmetros operacionais utilizados para determinação de arsênio e antimônio em amostras de solo. Entretanto, este trabalho mensurou a absorbância utilizando sinal transiente e altura de pico, indicando que não houve ajuste de *delay time* como realizado neste trabalho. Diante desse cenário, as

condições instrumentais empregadas neste estudo foram mais similares às do método guia 40728 da Thermo Scientific (2016), cujo mensuração da absorbância ocorreu por meio de sinal contínuo e o *delay time* definido também foi 50 segundos.

Um comparativo entre ambos os estudos demonstrou discrepância em relação à altura do queimador, pois o método guia (Thermo, 2016) utilizou 13,7 mm, enquanto Monteiro e colaboradores (2025) utilizaram 15 mm. Dessa forma, investigou-se a oscilação do sinal analítico em função da altura do queimador entre 13,5 e 14,1 mm (Gráfico 8). Nesta etapa, utilizou-se 40 rpm de velocidade de bombeamento; 100 mL min⁻¹ de vazão de gás de arraste; 50 segundos de delay time; 5,0 mol L⁻¹ de HCl; e 0,50% (m v⁻¹) de NaBH₄.

Ao avaliar os sinais analíticos em função da altura do queimador (Gráfico 8), observou-se alto valor de DPR em 13,5 mm de altura (19%), indicando que possivelmente o feixe de radiação transpassou alguma região entre ou fora da cela de quartzo. Entre as outras alturas, exceto para 13,7 mm, obteve-se DPR acima de 5,0%, havendo possibilidade de transposição de dispersão dados entre 13,7 e 14,0 mm, sugerindo maior incidência do feixe de radiação no interior da cela de quartzo e menor efeito de espalhamento da radiação ocasionada pelo quartzo (Welz, 1985).

Gráfico 8 - Oscilação do sinal analítico de As(III) 10,0 µg L⁻¹ em função da altura do queimador com N = 3 e barra de erros em porcentagem (DPR)



Velocidade da bomba peristáltica = 40 rpm; vazão do gás de arraste (Ar) = 100 mL min⁻¹; *delay time* = 50 s; [HCl] = 5,0 mol L⁻¹; [NaBH₄] = 0,50% (m v⁻¹)

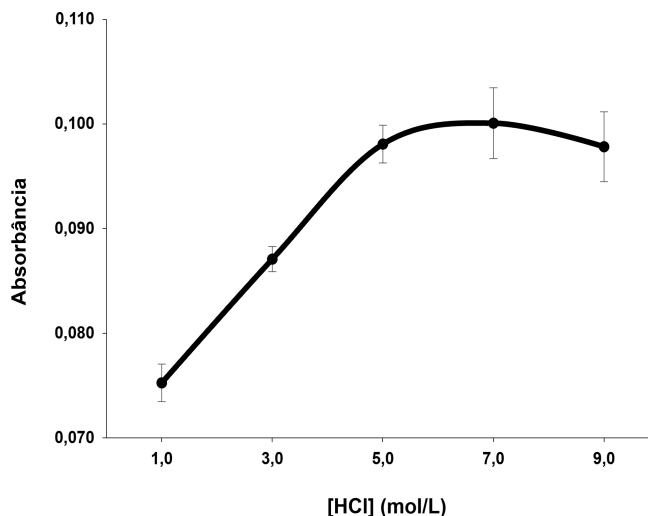
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Ainda assim, para determinar a relação entre a altura e a intensidade do sinal analítico, também foram realizados inicialmente os testes ANOVA de uma via para avaliar se houve diferença estatística significativa entre as absorbâncias. O valor F de 0,63 calculado com os sinais obtidos foi inferior ao valor F crítico de 2,96 em um nível de confiança de 95% com 6 e 14 graus de liberdade. Esse resultado indicou que a hipótese nula (H_0) não pode ser rejeitada e, portanto, não foram observadas diferenças estatísticas entre os valores encontrados. Entretanto, pela menor oscilação do sinal analítico entre as replicatas e a concordância do resultado com o pressuposto pelo método guia 40728 (Thermo, 2016), optou-se por prosseguir os estudos com uma altura de queimador de 13,7 mm.

Com a definição dos parâmetros instrumentais estabelecidos diante dos resultados obtidos neste estudo, optou-se por investigar a influência das concentrações dos reagentes necessários para a geração do hidreto, que são o ácido (HCl) e o redutor (NaBH_4). Primeiramente, realizou-se a otimização da concentração do ácido, que atua na cinética de decomposição do borohidreto. Baixas concentrações de ácido podem fornecer baixas taxas de decomposição do BH_4^- , enquanto concentrações elevadas podem aumentar a taxa de decomposição elevada, desfavorecendo, em ambos os casos, a geração e tempo de vida de intermediários. Como a formação do hidreto depende de sua complexação com os intermediários da decomposição do BH_4^- , o HCl pode agir indiretamente na formação da arsina ao alterar a disponibilidade dos intermediários (D'Ulivo *et al.*, 2011; D'Ulivo, 2019). Para estudo da intensidade do sinal analítico em função da concentração de ácido (HCl), velocidade de bombeamento foi de 40 rpm; a vazão de gás de arraste foi 100 mL min^{-1} ; o *delay time* utilizado foi 50 s; e a concentração de redutor (NaBH_4) foi $0,50\% (\text{m v}^{-1})$.

Ao avaliar a oscilação do sinal analítico em um intervalo de concentração de HCl de $1,0$ a $9,0 \text{ mol L}^{-1}$, o maior valor médio de absorbância foi observado em $7,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl. Entretanto, comparando os DPR entre essa concentração e $5,0$ e $9,0 \text{ mol L}^{-1}$, foi possível observar indícios de sobreposição da dispersão dos dados (Gráfico 9), ou DPR.

Gráfico 9 - Variação do sinal analítico de As(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em função da concentração de HCl com $N = 3$ e barra de erros em porcentagem (DPR)



Velocidade da bomba peristáltica = 40 rpm; vazão do gás de arraste (Ar) = 100 mL min^{-1} ; *delay time* = 50 s; altura do queimador = 13,7 mm; $[\text{NaBH}_4] = 0,50\%$ (m v^{-1})

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Ao comparar os valores de forma estatística novamente por meio da ANOVA de uma via e do teste de Tukey, os resultados indicaram ausência de diferença significativa entre os sinais para 5,0, 7,0 e 9,0 mol L^{-1} . Para a análise de variância (ANOVA), o valor de F calculado foi de 53,3, indicando a presença de ao menos um resultado discrepante diante das diferentes concentrações de HCl, visto que o valor F crítico em um nível de confiança de 95% e 4 e 10 graus de liberdade foi de 3,48. Posteriormente, a aplicação do teste de Tukey resultou em valores de p acima de 0,05 entre 5,0 e 7,0 mol L^{-1} , 5,0 e 9,0 mol L^{-1} e 7,0 e 9,0 mol L^{-1} de HCl (Tabela 18 do Apêndice A). Isto indicou ausência da diferença estatística significativa dos sinais analíticos gerados sob essas diferentes concentrações de HCl.

Este resultado, destoou dos estudos de Silva (2018), que realizou uma otimização multivariada envolvendo as concentrações de NaBH_4 , NaOH e HCl. Em sua pesquisa, a autora observou que a concentração de HCl não apresentou influência significativa na absorbância de arsênio em um sistema de HG-AAS. Por outro lado, ao comparar os resultados com outros estudos sobre o tema, por outro lado, nota-se que há concordância com o uso de concentrações de HCl entre 4,0 e 5,0 mol L^{-1} . Em sua

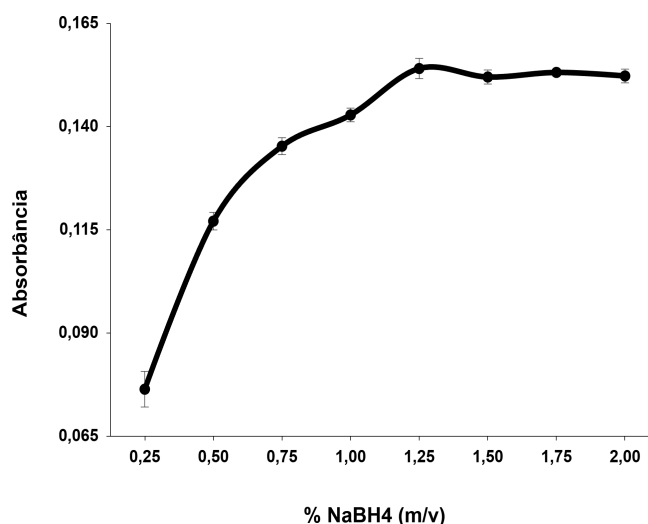
otimização, Mohammed, Mohammed e Mohammed (2018) obtiveram melhor sinal analítico utilizando 5,0 mol L⁻¹ de HCl, enquanto Atasoy (2023) considerou 4,0 mol L⁻¹ como ótima, não obtendo uma absorbância mais elevada em concentrações acima desta. Tang e colaboradores (2025) também obtiveram resultados similares, porém sua faixa de estudo foi até 4,0 mol L⁻¹ de HCl.

Mesmo com diferentes concentrações ótimas de redutor (NaBH₄), os autores corroboram com a perspectiva de que concentrações de HCl entre 4,0 e 5,0 mol L⁻¹ devem permitir uma cinética de decomposição de BH₄⁻ que favorece a formação e o tempo de vida útil de intermediários que atuam na formação de AsH₃ (D'Ulivo *et al.*, 2011; D'Ulivo, 2019), ainda que não houvesse evidências de tratamento estatístico para avaliar a diferença significativa entre os resultados obtidos. Portanto, a concentração de HCl 5,0 mol L⁻¹ foi definida como ótima.

Depois dessa etapa de otimização, foi realizado o estudo da oscilação do sinal analítico em função da concentração de NaBH₄, que atua principalmente na geração do hidreto de arsênio e liberação de gás hidrogênio (H₂) por meio de sua decomposição. A partir desse processo há a formação dos intermediários hidroboranos que fornecem o hidrogênio ao arsênio para sua redução à arsina e ao queimador para a formação do hidrogênio radicalar que permite a atomização em menores temperaturas no queimador, como discutido anteriormente (vide seção 1.3.3) (Dedina, 2024).

No Gráfico 10 são apresentados os resultados da influência da concentração do redutor (NaBH₄) sobre o sinal analítico do As. Para averiguação dessa influência, os parâmetros instrumentais utilizados foram: velocidade de bombeamento de 40 rpm; 100 mL min⁻¹ de vazão de gás de arraste; 50 s de tempo de atraso da leitura; e 5,0 mol L⁻¹ de HCl. Avaliando o comportamento do sinal analítico com o aumento da concentração de NaBH₄, observou-se maior intensidade do sinal analítico em uma concentração de 1,25% (m v⁻¹) de NaBH₄. Em concentrações inferiores a esta, a diferença da absorbância foi entre 5,4 e 47,6%, enquanto concentrações acima tiveram diferença entre 0,4 e 1,0%, com maior dispersão de dados ocorrendo em 0,25% (m v⁻¹) com um DPR de 5,6%. Entre 0,50 e 2,00% (m v⁻¹) de redutor, o DPR foi abaixo de 2,0%, exceto para 1,75% (m v⁻¹), cujo DPR foi 0,4%, indicando baixa dispersão entre as replicatas em toda a faixa de estudo.

Gráfico 10 - Variação do sinal analítico de As(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em função da concentração de NaBH_4 com $N = 3$ e barra de erros em porcentagem (DPR)



Velocidade da bomba peristáltica = 40 rpm; vazão do gás de arraste (Ar) = 100 mL min^{-1} ; *delay time* = 50 s; altura do queimador = 13,7 mm; $[\text{HCl}] = 5,0 \text{ mol L}^{-1}$
 Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Ainda assim, para avaliar se a alteração da resposta foi decorrente da variação do redutor, não por consequência aleatória do sinal, realizou-se um comparativo entre o sinal analítico dado em 1,25% (m v⁻¹) com os demais resultados empregando análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey. Considerando um nível de confiança de 95% e um 7 e 16 graus de liberdade, o valor F crítico é 2,66, o valor F calculado de 412 indicou discrepância entre a absorbância encontrada sob diferentes concentrações de NaBH_4 . Pelo teste de Tukey (Tabela 19 do Apêndice A), entre 1,25% (m v⁻¹) de redutor e concentrações inferiores foram observados valores de p abaixo de 0,05. Para concentrações acima de 1,25% (m v⁻¹) de NaBH_4 , observou-se valores de p superiores a 0,05, indicando que a oscilação das absorbâncias a partir dessa concentração não apresentaram diferença estatística significativa. Para concentrações inferiores, portanto, houve essa diferença estatística entre os sinais analíticos obtidos. Diante desses resultados, a concentração ótima de NaBH_4 para o sistema de estudo foi de 1,25% (m v⁻¹).

Esse parâmetro de otimização, diferente do que foi observado para a concentração de HCl, não apresentou concordância definida na literatura. Em análises de arsênio, Shraim e colaboradores (2008), Varejão e colaboradores (2010), Pistón e colaboradores (2011) e Nugraha, Elishian e Ketrin (2017) e Monteiro e colaboradores (2025) utilizaram concentrações discrepantes entre si, sendo 2,00; 0,40 a 0,60; 1,20 e 1,00% (m v⁻¹), respectivamente. Mohammed, Mohammed e Mohammed (2018) avaliaram concentrações entre 0,1 e 0,7% (m v⁻¹) de NaBH₄, sobre a absorbância de arsênio, obtendo maior intensidade do sinal analítico em 0,6% (m v⁻¹) de redutor.

Estudos de Atasoy (2023) entre 0,1 e 1,0% (m v⁻¹) de NaBH₄ mostraram comportamento crescente do sinal analítico entre 0,1 e 0,5% (m v⁻¹) e estabilidade do sinal entre 0,5 e 1,0% (m v⁻¹). A heterogeneidade entre esses valores pode estar relacionada, dentre outros fatores, à interação entre o redutor e os possíveis interferentes nas matrizes analisadas pelos diferentes estudos, pois há casos em que pode-se optar pela diminuição da concentração de redutor para inibir interferências geradas por íons metálicos (Takase *et al.*, 2002; Kumar; Riyazuddin, 2010).

4.1.1 Avaliação da otimização dos parâmetros instrumentais sobre as figuras de mérito do HG-AAS

Para avaliar a influência da otimização dos parâmetros instrumentais sobre o desempenho analítico do HG-AAS para quantificação de arsênio, foram realizadas análises empregando curvas de calibração sob condições ótimas de análise e em condições não ajustadas, que foram determinadas a partir das recomendações do fabricante e do método guia 40728 (Thermo, 2004; Thermo, 2016). De acordo com as recomendações, a velocidade da bomba peristáltica deve ser entre 30 e 40 rpm; a vazão do gás de arraste deve ser entre 150 e 200 mL min⁻¹; o *delay time* entre 30 e 60 segundos; 14,0 mm de altura do queimador; concentração de HCl entre 5,0 e 6,0 mol L⁻¹; e a concentração de NaBH₄ entre 0,50 e 1,00% (m v⁻¹).

Partindo desses intervalos, a velocidade de 30 rpm foi definida como condição não otimizada por corresponder ao ajuste padrão e proporcionar menor consumo de reagentes. A vazão do gás de arraste de 150 mL min⁻¹ também foi adotada na condição

não otimizada, pois, embora o fabricante alertasse para a perda de sensibilidade em vazões elevadas, esse era o menor valor recomendado (Thermo, 2004). A concentração de 0,50% (m v⁻¹) de NaBH₄ foi escolhida para a condição não otimizada em razão do menor consumo do reagente, e o *delay time* de 45 s foi definido a partir do comportamento qualitativo do sinal analítico observado antes da otimização (Gráfico 1). As condições otimizadas foram estabelecidas com base nos resultados discutidos anteriormente: velocidade de bombeamento de 40 rpm; vazão do gás de arraste de 100 mL min⁻¹; *delay time* de 50 s; altura do queimador de 13,7 mm; concentração de HCl de 5,0 mol L⁻¹; e concentração de NaBH₄ de 1,25% (m v⁻¹). Sob ambas as condições, foram construídas a partir de concentrações de As(III) de 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 µg L⁻¹ sem replicata e em meio aquoso para não haver efeito de acidez da amostra nem de redutor sobre a análise. As figuras de mérito foram então avaliadas (Tabela 5).

Tabela 5 - Figuras de mérito do HG-AAS sob condições experimentais otimizadas e não otimizadas com N = 1

Condição	Figura de Mérito					R ² ^f
	Sensibilidade ^a	Intercepto ^b	LD ^c	LQ ^d	C ₀ ^e	
	(µg L ⁻¹)					
Não Otimizada^g	0,0080	-0,0075	0,65	1,94	1,50	0,9974
Otimizada^h	0,0143	0,0004	0,43	1,30	0,28	0,9988

a: coeficiente angular; b: coeficiente linear; c: limite de detecção; d: limite de quantificação; e: concentração característica; f: coeficiente de determinação; g: parâmetros: velocidade de bomba peristáltica = 30 rpm; vazão do gás de arraste (Ar) = 150 mL min⁻¹; *delay time* = 45 s; [HCl] = 5,0 mol L⁻¹; [NaBH₄] = 0,50% (m v⁻¹); h: parâmetros: velocidade de bomba peristáltica = 40 rpm; vazão do gás de arraste (Ar) = 100 mL min⁻¹; *delay time* = 50 s; [HCl] = 5,0 mol L⁻¹; [NaBH₄] = 1,25% (m v⁻¹).

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Com os resultados obtidos, foi possível observar um aumento aproximado de 79% da sensibilidade e menor intercepto. O LD e o LQ sofreram uma redução de 34% e a concentração característica (C₀) teve uma redução de 81%, havendo também um aumento no coeficiente de determinação da curva. Inicialmente, os resultados obtidos podem ser comparados com estudos pregressos utilizando o mesmo equipamento,

considerando também os parâmetros disponibilizados pelos autores. Gutu e colaboradores (2013) obtiveram LQ de $0,48 \mu\text{g L}^{-1}$ em uma faixa de trabalho entre $1,0$ e $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ empregando 200 mL min^{-1} de vazão de gás de arraste, $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl, $1,0\%$ (m v^{-1}) de NaBH_4 e $5,0 \text{ g}$ de KI para pré-redução, não havendo especificação da concentração desse pré-redutor. Pédrot e colaboradores (2015) obtiveram um LQ de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio, mas nenhuma especificação acerca dos parâmetros instrumentais foi apresentada. Monteiro e colaboradores (2025) determinaram arsênio utilizando como parâmetros instrumentais a altura do queimador de 15 mm , mensuração da absorbância em altura de pico com 100 s de análise, sendo 25 s de aspiração da amostra, 100 mL min^{-1} de gás de arraste e 40 rpm de velocidade da bomba peristáltica. Utilizando uma faixa de trabalho entre $3,0$ e $25,0 \mu\text{g L}^{-1}$, os autores obtiveram $0,50$ e $2,8 \mu\text{g L}^{-1}$ de LD e LQ, respectivamente.

Expandindo a busca para avaliar o desempenho instrumental com estudos pregressos independentemente do gerador de hidreto utilizado, Singh e colaboradores (2010) obtiveram um LD de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em uma faixa de trabalho entre $5,0$ e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ empregando $5,0\%$ (m v^{-1}) de KI, $8,0\%$ (m v^{-1}) de ácido L-ascórbico e $3,0\%$ (m v^{-1}) de NaBH_4 . Estudos de Bühl e colaboradores (2015) em uma faixa de trabalho entre $5,0$ e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio implicaram $1,5$ e $5,1 \mu\text{g L}^{-1}$ de LD e LQ, respectivamente, com o uso de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e $1,0\%$ (m v^{-1}) de NaBH_4 e pré-redução empregando L-cisteína $6,0\%$ (m v^{-1}). Esse cenário evidencia boa concordância entre as figuras de mérito obtidas nesta etapa do trabalho com demais estudos observados, uma vez que o LD e o LQ determinados foram abaixo do primeiro ponto da curva analítica. Além disso, pelas faixas de trabalho encontradas na literatura, o presente estudo foi realizado em uma faixa de trabalho bem estabelecida pela técnica de HG-AAS para análise de arsênio.

Outro estudo de otimização realizado que contribuiu para a melhoria das figuras de mérito foi a avaliação da influência da acidez da solução de análise para o processo de pré-redução com iodeto de potássio/ácido L-ascórbico. Entretanto, essa avaliação foi realizada após o estudo de método de preparo de amostras a fim de gerar maior compreensão de estudo. Independente desse fator, o uso desse conjunto pré-redutor

em meio ácido mostrou sua contribuição na sensibilidade ainda nas análises das amostras digeridas pelo método EPA 3050B.

4.2 DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO EM AMOSTRAS DE POEIRA URBANA PELO MÉTODO EPA 3050B

No estudo de preparo de amostras, inicialmente as amostras de poeira urbana foram submetidas à digestão pelo método EPA 3050B, conforme item 3.5.1 (parte metodológica), a fim de determinar a concentração de arsênio total na matriz empregando um método de digestão por um procedimento estabelecido na literatura. Para as análises, foram construídas curvas de calibração com concentrações de 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

As soluções da curva analítica foram preparadas em meio oxidante similar à encontrada nas amostras a fim de evitar possíveis interferência desse meio sobre a análise. Após a obtenção das figuras de mérito instrumentais do HG-AAS pela curva de calibração (Tabela 6), a quantificação de arsênio foi feita por HG-AAS empregando o método de referência.

Tabela 6 - Figuras de mérito instrumentais para determinação de arsênio total por HG-AAS nas amostras de poeira de rua urbana após digestão ácida empregando o EPA 3050B, N = 3

Sensibilidade ^a	Intercepto ^b	LD ^c	LQ ^d	C ₀ ^e	R ² ^f
		(µg L ⁻¹)			
0,0173	-0,0035	0,7	2,0	0,3	0,9956

a: coeficiente angular; b: coeficiente linear; c: limite de detecção, determinado pelo desvio do intercepto, conforme instrução do INMETRO (2020); d: limite de quantificação; e: concentração característica; f: coeficiente de determinação.

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

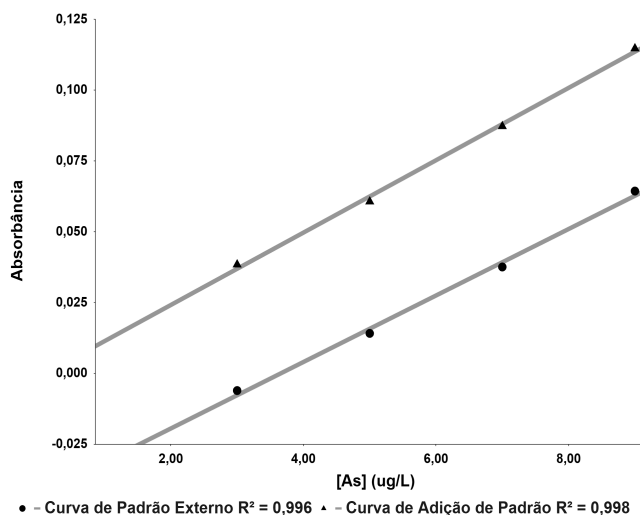
A concentração de arsênio total encontrada nas amostras de poeira de rua urbana pelo método EPA 3050B (N = 4) foi de $3,34 \pm 0,19 \text{ mg kg}^{-1}$ com DPR = 3,6%. Segundo o INMETRO (2020), para faixa de concentração observada para o analito (1,0

mg kg⁻¹), o valor esperado para o DPR é 11,0%, portanto, os valores obtidos no presente trabalho foram concordantes com o valor limite de referência indicando reprodutibilidade adequada dos dados. Para avaliar a exatidão do método, foram realizados ensaios de adição e recuperação do analito em três níveis de concentração, no qual foram adicionados às amostras concentrações de 1,01 (nível baixo), 1,95 (nível médio) e 2,85 (nível alto) mg kg⁻¹ de arsênio previamente aos procedimentos analíticos de digestão. Os resultados obtidos para recuperação do analito foram: 96% para o nível baixo, 91% para o nível médio e 101% para o nível alto. Os resultados demonstraram boa exatidão para os dados obtidos através do método proposto, estando dentro da faixa de recuperação aceitável para a ordem de grandeza do analito na amostra (1,0 mg kg⁻¹), cujos valores aceitáveis estão entre 80 e 110% (INMETRO, 2020).

Outro fator relevante para estudo dessas amostras se refere aos efeitos de matriz, visto que amostras como a deste estudo podem apresentar íons metálicos passíveis de interferência na quantificação do arsênio. Em trabalhos pregressos de poeira de rua urbana em Juiz de Fora, Mimura, Ferreira e Silva (2017) quantificaram Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn em amostras de poeira urbana depositadas em filtros de membrana de celulose para simular a matriz de material particulado atmosférico. Lourdes e colaboradores (2020) quantificaram Cd, Cr, Fe, Mn e Zn também neste tipo de matriz. Esse panorama indicou a presença de potenciais interferentes para a quantificação de arsênio por HG-AAS nas amostras de estudo.

Considerando essas evidências, o arsênio total também foi determinado por curva de adição de padrão, construída na mesma faixa de trabalho da curva de calibração externa. A concentração obtida por adição de padrão (Gráfico 11) foi de 3,37 ± 0,35 mg kg⁻¹, com DPR de 4,2%. Os resultados produzidos pelos dois métodos de calibração foram comparados por teste *t* não pareado com variância agrupada, ao nível de confiança de 95%. O valor de *t* calculado (0,21) foi inferior ao valor crítico de 2,57. Portanto, não foi detectada diferença estatisticamente significativa entre os resultados das duas estratégias de calibração, o que indica ausência de evidência de efeito de matriz nas condições avaliadas para a quantificação de arsênio total por HG-AAS após a digestão pelo método EPA 3050B.

Gráfico 11 - Curvas de calibração externa e de adição de padrão em uma faixa de trabalho de 3,0, 5,0, 7,0 e 9,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) para determinação de arsênio em amostras de poeira de rua urbana por HG-AAS após digestão ácida pelo método EPA 3050B. N = 1



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Após determinar e validar o teor de arsênio e a ausência de efeitos de matriz, foram iniciados os estudos de preparo de amostras conforme será discutido a seguir.

4.3 ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE HNO_3 , H_3PO_4 E HCl COMO AGENTES EXTRATORES

O objetivo de avaliar a eficiência de extração de arsênio utilizando banho ultrassônico foi obter um método de preparo de amostras sob condições relativamente mais brandas de reação, menor gasto de reagentes e amostra e menor tempo de extração. Para selecionar os ácidos, optou-se por considerar suas possíveis interações com o arsênio a partir de estudos que comprovaram a eficiência desses agentes para extração de arsênio junto ao banho ultrassônico.

Para o caso do ácido clorídrico (HCl), sua eficiência para extração de diversos íons metálicos decorre principalmente da ação complexante dos íons Cl^- , que promovem a dissolução desses íons, podendo contribuir na extração direta de arsênio

e indiretamente através da solubilização de espécies ao qual esse analito está associado (Krug; Rocha, 2019). Nesse sentido, estudos de Macedo (2010) obtiveram recuperações entre 98 e 105% de arsênio em material particulado com solução de HCl 4,0 mol L⁻¹ e sonicação à temperatura ambiente durante 30 minutos. Kobayashi e Tri (2022) realizaram extração de arsênio em solos contaminados utilizando HCl 2,0 mol L⁻¹, obtendo 97% de eficiência com 1 hora de banho ultrassônico à temperatura ambiente.

Estudos de Mimura, Ferreira e Silva (2017) indicaram menor eficiência de ácido nítrico (HNO₃) e clorídrico na extração de arsênio quando utilizados individualmente em banho ultrassônico, mas em água régia (mistura HCl-HNO₃ na proporção 3:1 (v v⁻¹) a eficiência foi mais significativa. Paula, Froes-Silva e Ciminelli (2012) obtiveram melhores resultados na extração de arsênio com o uso de HNO₃ à 2,7 mol L⁻¹ com 136 minutos de banho ultrassônico quando comparados aos resultados com uso de HCl e ácido fosfórico (H₃PO₄) entre 2,0 e 3,5 mol L⁻¹, atribuindo essa discrepância ao poder oxidante do HNO₃.

O H₃PO₄ e seus sais ácidos, por outro lado, apresentaram bons resultados na extração e lixiviação de arsênio em solos e sedimentos, além de ser utilizado como extrator para especiação. Utilizando 10,0 mL de H₃PO₄ 1,0 mol L⁻¹ em 1,000 g de solo e sedimento com 10 minutos de sonicação, Wondracek (2011) obteve recuperações e arsênio entre 78 e 114%. O mecanismo de interação entre o arsênio e o fosfato (PO₄³⁻) decorre principalmente pela competição entre o As(V) e o fosfato por sítios de adsorção, podendo ocorrer uma troca iônica entre essas espécies, liberando o analito para solução (Coelho; Teixeira, 2020; Kim; Park, 2024).

Vale ressaltar que, diante desse panorama, além do efeito potencial do ácido sobre a extração de arsênio, o banho ultrassônico favorece a extração pelos fenômenos decorrentes da cavitação acústica. Nesse sistema, ocorre a geração de microjatos capazes de clivar homoliticamente ligações químicas e gerar espécies radicais reativas, além de gerar fragmentação do sólido, aumentando sua superfície de contato para reação. Os microjatos provém do colapso de microbolhas formadas pela cavitação, onde também apresentam aumento localizado de temperatura e pressão em interfaces gás-líquido dessas microbolhas (Krug; Rocha, 2019; Kobayashi; Tri, 2022;

Werner *et al.*, 2026). Ainda assim, diante da heterogeneidade das condições experimentais observadas na literatura, optou-se inicialmente pelo estudo dos agentes extratores concentrados puros ou em diferentes proporções binárias e ternárias, mantendo fixos os demais parâmetros de digestão como massa, tempo, temperatura, volume e concentração de agente extrator.

Como explicitado anteriormente, este estudo de eficiência do agente extrator foi realizado utilizando planejamento centróide simplex para mistura de três componentes. Além dos pontos mínimos para um planejamento desse tipo, também foram realizados experimentos com outras proporções de reagentes para determinação da falta de ajuste dos modelos de estudo. Os resultados obtidos foram então comparados com a concentração de arsênio total determinada pelo método EPA 3050B (Tabela 7). Dentre os resultados obtidos para os ácidos puros, somente o HCl apresentou recuperação acima de 90% em relação à concentração de arsênio obtida pelo método EPA 3050B. As misturas binárias HCl-H₃PO₄ e HNO₃-H₃PO₄ apresentaram maiores recuperações (> 90%) com menor quantidade de H₃PO₄, sendo a maior recuperação observada na mistura HCl-H₃PO₄ (110%). Para a mistura ternária desses ácidos, ambas as proporções de estudo apresentaram recuperações acima de 90%, mas ainda assim ficaram abaixo de 95%, o que não ocorreu nas misturas binárias e no HCl puro.

Tabela 7 - Concentração de arsênio determinada por HG-AAS utilizando diferentes misturas de agentes extratores (HCl, HNO₃ e H₃PO₄) com recuperação em relação ao teor de arsênio encontrado pelo método EPA 3050B

Extratores	Proporção ($x_{\text{HCl}}, x_{\text{HNO}_3}, x_{\text{H}_3\text{PO}_4}$)	[As] $\pm$ IC (mg Kg ⁻¹) ^d	DPR (%)	Recuperação (%) ^e
HCl	(1,0,0) ^a	3,22 $\pm$ 0,15	1,9	96
HNO ₃	(0,1,0) ^b	0,60 $\pm$ 0,27	5,0	18
H ₃ PO ₄	(0,0,1) ^a	< LD _{instrumental} ^c	-	-
HCl	($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) ^a	1,76 $\pm$ 0,84	19	53
HNO ₃	($\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0$) ^a	< LD _{instrumental} ^c	-	-

Tabela 7 - Concentração de arsênio determinada por HG-AAS utilizando diferentes misturas de agentes extratores (HCl, HNO₃ e H₃PO₄) com recuperação em relação ao teor de arsênio encontrado pelo método EPA 3050B (continuação)

HCl- H₃PO₄	(¹/₂,0,¹/₂)^a	2,56 ± 0,17	2,7	77
	(³/₄,0,¹/₄)^b	3,64 ± 0,09	0,3	109
HNO₃ - H₃PO₄	(0,¹/₂,¹/₂)^a	2,75 ± 0,65	9,5	82
	(0,³/₄,¹/₄)^a	3,17 ± 0,22	2,8	95
HCl - HNO₃	(¹/₃,¹/₃,¹/₃)^a	3,04 ± 0,07	1,0	91
H₃PO₄	(³/₅,¹/₅,¹/₅)^a	3,04 ± 0,30	4,0	91

a: N = 3; b: N = 2; c: abaixo do limite de detecção instrumental (0,7 µg L⁻¹); d: IC = intervalo de confiança em um nível de confiança de 95%, com valor *t* crítico = 4,303 para N = 3 e 12,706 para N = 2; e: Recuperação em função da concentração de 3,34 ± 0,19 mg Kg⁻¹ de arsênio encontrada pelo método EPA 3050B

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Embora as recuperações tenham apresentado resultados satisfatórios, as concentrações de arsênio obtidas pelos diferentes métodos de extração foram comparadas por teste *t* não pareado com variância agrupada, ao nível de confiança de 95%. Foram considerados apenas os métodos cujas recuperações ficaram acima de 90%. Para o HCl, a mistura HNO₃-H₃PO₄ na proporção 3:1 (v v⁻¹) e a mistura ternária na proporção 1:1:1 (v v⁻¹), os valores de *t* calculados foram 1,52; 2,04; e 2,18, respectivamente, todos inferiores ao valor crítico de 2,57. Assim, a hipótese nula não foi rejeitada, não tendo sido detectadas diferenças estatisticamente significativas em relação à concentração obtida pelo método EPA 3050B. Para as misturas HCl-H₃PO₄ e HCl-HNO₃-H₃PO₄, ambas na proporção 3:1:1 (v v⁻¹), os valores de *t* calculados, 3,06 e 3,24, foram superiores aos respectivos valores críticos, 2,78 e 2,57, indicando diferenças significativas em relação ao método EPA 3050B.

Entre os métodos avaliados, a extração assistida por ultrassom empregando HCl como agente extrator se mostrou mais vantajosa em relação aos demais métodos propostos. Isso ocorreu pela costumeira utilização desse ácido no sistema de geração química de vapor para análise de arsênio por HG-AAS. Esse fator contribui para inibir a

propagação de erros proveniente da adição de múltiplos reagentes e efeitos de matriz que o emprego dos outros ácidos poderia ocasionar. Além disso, o HCl pode agir como complexante de possíveis interferentes, ainda que este efeito não tenha sido expressivo no presente estudo (Pierce; Brown, 1997; Carrero *et al.*, 2001; Kumar; Ryiazuddin, 2010; Krug; Rocha, 2019).

Ainda assim, para compreender o efeito desses ácidos e suas interações sobre a eficiência de digestão, realizou-se a construção de modelos empíricos por mínimos quadrados considerando o modelo linear (ML), quadrático (MQ) e cúbico especial (MCE).

4.3.1 Validação dos modelos de regressão do planejamento de misturas de três componentes

Previamente à compreensão do efeito dos agentes extratores sobre a concentração de arsênio obtida utilizando os modelos de regressão, é preciso construir e validar os modelos empíricos propostos. Para isso, foi utilizado o *software* RStudio, desconsiderados os resultados obtidos para H_3PO_4 e mistura HCl- HNO_3 na proporção 3:1 v v⁻¹ por estarem abaixo do limite de detecção e gerarem falta de ajuste nos modelos. Inicialmente, verificaram-se a homocedasticidade, a independência e a normalidade dos resíduos de cada modelo por meio dos testes de Breusch-Pagan (BP), Durbin-Watson (DW) e Shapiro-Wilk (W), respectivamente (Tabela 8).

Para os modelos quadrático (MQ) e cúbico especial (MCE), os valores calculados no teste de Breusch-Pagan foram inferiores aos respectivos valores críticos e os valores de p foram superiores a 0,05; portanto, a hipótese nula de homocedasticidade não foi rejeitada. No teste de Shapiro-Wilk, os valores de W calculado foram superiores ao valor crítico e os valores de p também foram superiores a 0,05, de modo que não se rejeitou a hipótese nula de normalidade dos resíduos. Para o teste de Durbin-Watson, os valores próximos de 2,0 e os valores de p superiores a 0,05 indicaram ausência de evidência de autocorrelação nos resíduos dos modelos MQ e MCE (Bello; Olafadehan, 2021; Shatz, 2024; Lima; Morais; Neves, 2024).

Tabela 8 - Valores obtidos com os testes de homocedasticidade (Breusch-Pagan), autocorrelação (Durbin-Watson) e normalidade (Shapiro-Wilk) dos resíduos para os modelos de regressão da concentração de arsênio obtida em função da proporção entre os agentes extratores de estudo (HCl, HNO₃ e H₃PO₄)

Modelo	Breusch-Pagan ^a		Durbin-Watson		Shapiro-Wilk ^b	
	Resultado	p-valor	Resultado	p-valor	Resultado	p-valor
Linear (ML)	7,33	0,03	0,66	0,00	0,900	0,03
Quadrático (MQ)	10,7	0,06	1,74	0,14	0,966	0,59
Cúbico Especial (MCE)	10,9	0,09	2,18	0,51	0,946	0,24

a: BP_{crítico} (ML, G.L. = 2) = 5,99. BP_{crítico} (MQ, G.L. = 5) = 11,1, BP_{crítico} (MCE, G.L. = 6) = 12,6, todos à 95% de nível de confiança; b: W_{crítico} (N = 23) = 0,916
 Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Diferente dos outros modelos estudados, observou-se que o ML não apresentou indícios estatísticos de homocedasticidade, ausência de autocorrelação e normalidade dos resíduos, não sendo possível realizar a análise de variância (ANOVA) para verificar a significância desse modelo (Barros Neto; Scamínio; Bruns, 2010). Além disso, avaliando os coeficientes do modelo adaptando a Equação 3 para os componentes de estudo (Equação 5), notou-se significativa discrepância entre os valores esperados dos componentes puros e os valores obtidos experimentalmente.

$$[\hat{As}] = 2,93x_{HCl} + 1,56x_{HNO_3} + 4,01x_{H_3PO_4} \quad \text{Equação 5}$$

$[\hat{As}]$ = Concentração de arsênio prevista pelo modelo, em mg Kg⁻¹

x_{HCl} = fração de volume de HCl utilizado na digestão

x_{HNO_3} = fração de volume de HNO₃ utilizado na digestão

$x_{H_3PO_4}$ = fração de volume de H₃PO₄ utilizado na digestão

Com base nessa discrepância entre os valores esperados pela Equação 5 e os resultados obtidos, prosseguiu-se apenas com a validação do MQ e MCE pela análise de variância ANOVA, todos à 95% de nível de confiança (Tabela 9). Para a significância, os valores F calculados para MQ e MCE foram acima dos seus respectivos valores F críticos ($F_{\text{crítico}}(\text{MQ}) = 2,70$ e $F_{\text{crítico}}(\text{MCE}) = 2,66$), sendo obtidos p-valores $< 0,5$. Isso indicou que a variação da resposta era influenciada significativamente pelas proporções dos componentes da mistura desses modelos. Na análise de falta de ajuste, por outro lado, o valor F calculado para o modelo quadrático foi superior ao valor F crítico ($F_{\text{crítico}}(\text{MQ}) = 3,34$) enquanto para o MCE o valor F calculado foi inferior ao valor F crítico ($F_{\text{crítico}}(\text{MCE}) = 3,74$), sendo p-valor (MQ) $< 0,05$ e p-valor (MCE) $> 0,05$.

Tabela 9 - Análise de variância ANOVA para os modelos de regressão MQ e MCE para descrição da concentração de arsênio esperada em função da proporção de HCl, HNO₃ e H₃PO₄ utilizados como agentes extratores

Fonte de variação	Modelo Quadrático				Modelo Cúbico Especial			
	G.L. ^a	SQ ^b	MQ ^c	$F_{\text{calculado}}$	G.L. ^a	SQ ^b	MQ ^c	$F_{\text{calculado}}$
Regressão	6	181	30,2	837 ^d	7	182	26	1040 ^e
Resíduos	17	0,614	0,036		16	0,396	0,025	
Falta de Ajuste	3	0,313	0,104	4,85 ^f	2	0,095	0,047	2,21 ^g
Erro Puro	14	0,301	0,022		14	0,301	0,022	
R²		0,9966				0,9978		
R² ajustado		0,9954				0,9969		

a: graus de liberdade; b: soma quadrática; c: média quadrática; d: $F_{\text{crítico}} = 2,70$ em um nível de confiança de 95%; e: $F_{\text{crítico}} = 2,66$ em um nível de confiança de 95%; f: $F_{\text{crítico}} = 3,34$ em um nível de confiança de 95%; g: $F_{\text{crítico}} = 3,74$ em um nível de confiança de 95%

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

os resultados para falta de ajuste indicaram possível discrepância entre a variação dos resultados esperados e obtidos experimentalmente pelo MQ e

similaridade entre essas variações para o MCE (Lima; Moraes; Neves, 2024; Marcheafave *et al.*, 2024). Com base nos resultados, o MCE foi selecionado para descrever o comportamento da extração de arsênio em função das proporções dos ácidos, em que significância da regressão, a ausência de falta de ajuste significativa e os elevados coeficientes de determinação, $R^2 = 0,9978$ e R^2 ajustado = 0,9969, indicaram bom ajuste do modelo aos dados experimentais.

Ao considerar o MCE, originou-se a Equação 6, adaptada da Equação 4. Entretanto, esses parâmetros não demonstram isoladamente a significância de cada termo. Por essa razão, também foram avaliados os valores de t e os valores de p dos coeficientes do modelo, considerando-se como hipótese nula que cada coeficiente fosse igual a zero (Bezerra *et al.*, 2020).

$$\begin{aligned} [\hat{As}] = & 3,20x_{HCl} + 0,64x_{HNO_3} - 4,46x_{H_3PO_4} - 0,72x_{HCl}x_{HNO_3} \\ & + 12,66x_{HCl}x_{H_3PO_4} + 20,02x_{HNO_3}x_{H_3PO_4} - 9,85x_{HCl}x_{HNO_3}x_{H_3PO_4} \end{aligned} \quad \text{Equação 6}$$

$[\hat{As}]$ = concentração de arsênio prevista em mg Kg^{-1} .

x_{HCl} = fração do volume de HCl utilizado na digestão.

x_{HNO_3} = fração do volume de HNO_3 utilizado na digestão.

$x_{H_3PO_4}$ = fração do volume de H_3PO_4 utilizado na digestão.

No teste t aplicado aos coeficientes, o termo associado à interação HCl- HNO_3 , apresentou t calculado de 1,56, inferior ao valor crítico de 2,36, e $p > 0,05$. Portanto, não foi detectada contribuição estatisticamente significativa desse termo. Para os demais coeficientes, os valores de t calculado foram superiores ao valor crítico e os valores de p foram inferiores a 0,05, permitindo rejeitar a hipótese nula. Após a exclusão do termo associado à interação HCl- HNO_3 , obteve-se o modelo de regressão apresentado na Equação 7.

$$[\hat{As}] = 3,20x_{HCl} + 0,64x_{HNO_3} - 4,46x_{H_3PO_4} + 12,66x_{HCl}x_{H_3PO_4} + 20,02x_{HNO_3}x_{H_3PO_4} - 9,85x_{HCl}x_{HNO_3}x_{H_3PO_4}$$

Equação 7

$[\hat{As}]$ = concentração de arsênio prevista em $mg\ Kg^{-1}$

x_{HCl} = fração do volume de HCl utilizado na digestão

x_{HNO_3} = fração do volume de HNO_3 utilizado na digestão

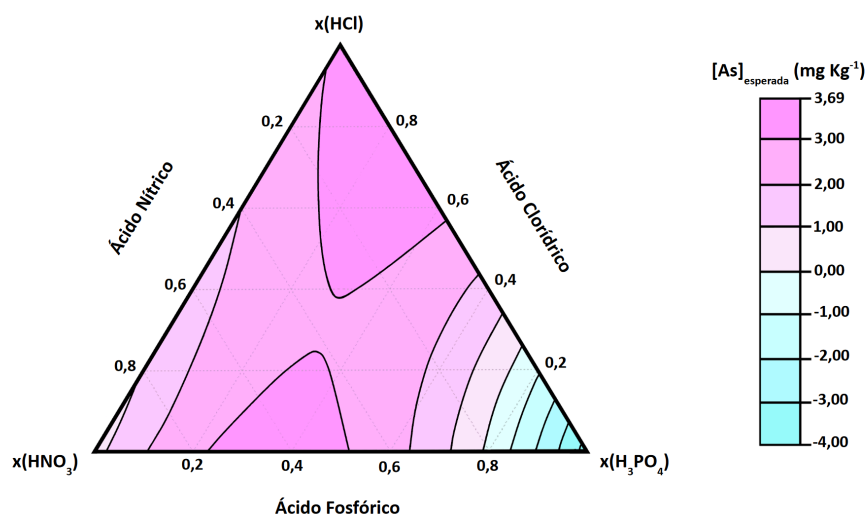
$x_{H_3PO_4}$ = fração do volume de H_3PO_4 utilizado na digestão

Partindo do princípio de que os coeficientes positivos representam efeitos sinérgicos e os coeficientes negativos representam efeitos antagônicos, avaliando os coeficientes de regressão associados aos componentes puros (HCl, HNO_3 e H_3PO_4), observou-se maior eficiência de extração de arsênio com o uso de HCl. Para as interações binárias do HCl e HNO_3 com H_3PO_4 , foi possível observar efeito sinérgico proveniente de ambas as interações, com maior efeito sinérgico na interação HNO_3 e H_3PO_4 , enquanto a interação ternária apresentou efeito antagônico sobre a extração do arsênio (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010; Adriano *et al.*, 2024; Cruz-Salgado *et al.*, 2026). Além disso, utilizando a Equação 7, a concentração máxima de arsênio esperada ocorreria com a utilização de 5,0 mL da mistura HCl- H_3PO_4 na proporção 4:1 v v⁻¹, sendo previsto uma concentração de 3,69 $mg\ kg^{-1}$ de arsênio.

4.3.2 Interpretação dos resultados utilizando o modelo cúbico especial (MCE)

Após a construção e a validação do modelo, os efeitos das proporções dos agentes extratores sobre a concentração de arsênio foram avaliados por meio da superfície de resposta (Gráfico 12), considerando-se a concordância entre as respostas previstas pelo MCE e o comportamento experimental. Em consonância com os dados da Tabela 7, o H_3PO_4 não foi eficiente quando utilizado isoladamente, pois a resposta permaneceu abaixo do limite de detecção instrumental. Contudo, sua combinação com HCl ou HNO_3 resultou em concentrações de 3,64 e 3,17 $mg\ kg^{-1}$, respectivamente.

Gráfico 12 - Superfície de resposta do MCE para o comportamento da concentração de arsênio prevista por extração em banho ultrassônico utilizando 5,0 mL de agente extrator com diferentes frações de HCl, HNO₃ e H₃PO₄



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

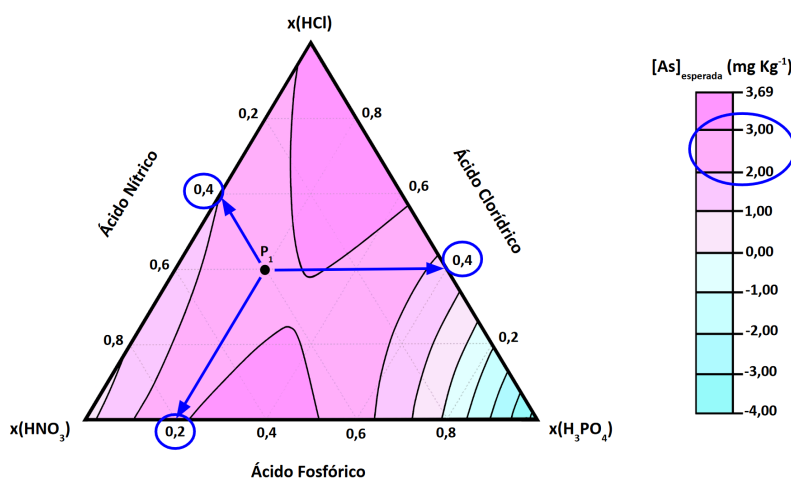
Além disso, uma hipótese que poderia justificar as menores concentrações de arsênio obtidas nas misturas ternárias foi o aparente efeito antagônico da interação entre HCl e HNO₃ sendo incorporado ao coeficiente de regressão associado à combinação das proporções dos três agentes e gerando decréscimo na resposta. Por isso, ainda que a Equação 7 não considerasse a influência da interação HCl-HNO₃, esse possível antagonismo pode ser mais perceptível na superfície de resposta com a redução simultânea da fração de H₃PO₄ e HCl ou excesso de H₃PO₄ em relação aos demais ácidos, onde as concentrações de arsênio previstas oscilaram entre 2,00 e 3,00 mg kg⁻¹.

No Gráfico 12, os vértices do diagrama ternário representam as respostas previstas para os ácidos puros, enquanto os lados correspondem às misturas binárias. Considerando esse aspecto, para o HCl, o aumento de sua fração em misturas binárias, correspondentes aos lados intitulados Ácido Clorídrico e Ácido Nítrico, gera aumento na extração de arsênio. Para o HNO₃, cujas misturas binárias se apresentam nos lados intitulados Ácido Nítrico e Ácido Fosfórico, observa-se que o aumento de sua

fração reduz a eficiência de extração em mistura com HCl, enquanto o conjunto $\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ pode gerar aumento na extração. Para o H_3PO_4 , cujas misturas binárias se encontram nos lados intitulados Ácido Clorídrico e Ácido Fosfórico, a redução em sua fração fornece melhores resultados em ambos os casos, mas a mistura $\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ apresenta aumento na extração apenas entre regiões próximas de 0,2 a 0,6 de H_3PO_4 .

A composição de um ponto interno é determinada pelas frações de HCl, HNO_3 e H_3PO_4 , cuja soma deve ser igual a 1 (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010). O Gráfico 13 apresenta o mesmo domínio experimental na forma de diagrama de contorno. Como exemplo, o ponto P1 corresponde às frações 0,4 de HCl, 0,4 de HNO_3 e 0,2 de H_3PO_4 . De acordo com a escala de cores do modelo, essa composição está associada a uma concentração prevista de arsênio entre 2,00 e 3,00 mg kg^{-1} . Além disso, empregando essas frações na Equação 7, observa-se que a concentração de arsênio esperada nesse caso seria 2,94 mg kg^{-1} , corroborando com a superfície de resposta.

Gráfico 13 - Superfície de resposta do MCE para o comportamento da concentração de arsênio prevista por extração em banho ultrassônico utilizando 5,0 mL de agente extrator com diferentes frações de HCl, HNO_3 e H_3PO_4 considerando a interpretação das frações de ácido e a respectiva concentração de arsênio esperada (circunferências azuis) partindo de um ponto aleatório (P_1) da superfície de resposta.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

De acordo com esse entendimento, é possível observar as frações de ácido que forneceriam melhores extrações de arsênio empregando 5,0 mL de agente extrator em banho ultrassônico a 60 °C durante 60 minutos.

4.3.2.1 Atuação do ácido nítrico (HNO_3) sobre a extração de arsênio

Avaliando os ácidos e suas interações, notou-se que a concentração de arsênio obtida pela extração em banho ultrassônico com a utilização de HNO_3 puro ou em mistura binária com HCl divergiram do esperado para eficiência de extração desse analito (Krug; Rocha, 2019). Para a técnica de determinação de arsênio utilizado neste estudo, que foi o HG-AAS, uma possível justificativa para os baixos valores poderia ser interferência do meio oxidante sobre a pré-redução do arsênio ou formação do hidreto de arsênio carregado até o queimador (Pierce; Brown, 1977; Varejão *et al.*, 2009; D'Ulivo *et al.*, 2011; Welna; Szymczycha-Madeja; Pohl, 2020).

Entretanto, assim como estudos de Souza e colaboradores (2015), Yu e colaboradores (2020) e Monteiro e colaboradores (2025), a quantificação desse analito após o método EPA 3050B e estudos que utilizaram meio oxidante como procedimento de digestão em diferentes matrizes com posterior análise de arsênio por geração química de vapor indicaram que essa prerrogativa não era plausível para justificar os baixos valores encontrados utilizando esse meio. Nesse contexto, avolumações e diluições da solução de leitura podem ter inibido a interferência de óxido nitroso sobre o sistema de análise.

O uso de menor fator de diluição no presente estudo para análise da mistura HCl-HNO_3 , em contrapartida, pode ter influenciado a formação de óxido nitroso que foi posteriormente carregado até o atomizador. Essas inferências foram estudadas por Flores e colaboradores (2001), no qual foi possível observar sobreposição da absorção de fundo em soluções de arsênio contendo 100 g L^{-1} de nitrito de sódio. Isso corrobora com a perspectiva de possível influência de óxido nitroso nas quantificações realizadas neste trabalho, ainda que essa interferência não tenha sido averiguada mais detalhadamente no presente estudo.

Outro aspecto possível para justificar o insucesso obtido para o uso de HNO_3 e as misturas HNO_3 -HCl poderia estar relacionado aos parâmetros fixos utilizados na extração, pois não foram encontrados estudos que apontassem antagonismo na mistura ácidos em digestão por ultrassom. Isso corrobora com o que foi discutido por Vecchia e colaboradores (2026) em relação à eficiência de digestão assistida por banho ultrassônico, onde foi observado a influência de múltiplos fatores como massa de amostra utilizada, o tempo de sonicação, frequência de sonicação, temperatura e volume de extração. Nesse sentido, as condições empregadas neste trabalho podem ter desfavorecido a eficiência dos sistemas oxidantes sobre a concentração de arsênio obtida.

Dentre os parâmetros empregados, também foi possível que o uso dos ácidos concentrados tenha contribuído negativamente, pois a extração em meio nítrico puro ou junto à outro oxidante de forma diluída já se mostrou potencialmente eficaz em matrizes como a poeira urbana usada nesse estudo, como descrito nos trabalhos de Bentlin e colaboradores (2007), Mimura, Ferreira e Silva (2017) e Yu e colaboradores (2020). Ainda assim, para a quantificação de arsênio e outros elementos potencialmente tóxicos em matrizes como solos, poeira de rua urbana e material particulado o uso de HNO_3 e sua mistura com HCl é bastante presente, mas ocorre principalmente em digestões assistidas por micro-ondas, como observado em trabalhos pregressos (Mimura; Ferreira; Silva, 2020; Tanda *et al.*, 2020; Camilleri *et al.*, 2023; Michelicová *et al.*, 2024a, 2024b).

Diante desse panorama, ao analisarmos a dinâmica das digestões assistidas por ultrassom e micro-ondas em estudos da literatura, notou-se que os sistemas operam sobre a amostra de formas distintas, sendo que no forno de micro-ondas com cavidade e frasco fechado as digestões tendem a ocorrer sob elevadas temperatura e pressão com a regeneração dos ácidos (Garitta *et al.*, 2021; Camilleri *et al.*, 2023). A energia de ultrassom, por sua vez, atua com a elevação localizada de temperaturas na interface gás-líquido das microbolhas e na geração de radicais livres e erosão do sólido (Krug; Rocha, 2019; Kobayashi; Tri, 2022).

Por essa perspectiva, a extração de arsênio com o uso de digestão assistida por micro-ondas utilizando HNO_3 e mistura HNO_3 -HCl pode apresentar maior eficácia

quando comparado à mistura empregada em digestão com energia de ultrassom, como observado por Mimura, Ferreira e Silva (2017). Além disso, estudos de Silva (2018) sobre a otimização multivariada para extração de arsênio em solos utilizando banho ultrassônico e HCl e HNO₃ puros e misturados indicou que o HNO₃ não foi um parâmetro significativo para alteração da resposta. Considerando este estudo sob a perspectiva deste trabalho, foi inferido que a redução da resposta obtida estava mais diretamente relacionada à diluição do HCl pela mistura com um ácido que não se mostrou eficiente na extração do que ao antagonismo da interação entre essas espécies.

4.3.2.2 Atuação do ácido fosfórico sobre a (H₃PO₄) sobre a extração de arsênio

Em relação ao uso do H₃PO₄, a ineficácia também pode estar atrelada ao uso deste reagente concentrado. Ainda que não estejam diretamente relacionados ao processo de digestão de amostras para quantificação de arsênio, estudos indicam que o fosfato pode apresentar interação com o arsênio por competição mimética com espécies inorgânicas de arsênio em solos e sedimento, aumentando sua biodisponibilidade (Shi *et al.*, 2022; Ahmed; Kuwabara, 2024; He *et al.*, 2025). Para o sistema de extração assistida por ultrassom, uma desvantagem relacionada ao uso do H₃PO₄ baseia-se na viscosidade relativamente elevada desse reagente, podendo inibir a capacidade de atuação da cavitação sobre a extração (Priego-Capote; Castro, 2007; Kim; Park, 2024; Vecchia *et al.*, 2026).

Já em relação aos processos de troca iônica, nesses processos o uso de fosfato tende a ocorrer em condições mais brandas, como o ácido ou seus sais diluídos e em soluções de pH moderadamente ácidos, como observado em estudos de Javed, Kachonoski e Siddique (2013), Coelho e Teixeira (2020) e Kim e Park (2024). Dessa forma, os resultados obtidos por esses autores podem apresentar eficácia na extração de arsênio para especiação, não na extração pseudo-total de arsênio quando utilizado sem o uso de outros extratores. Partindo dessa perspectiva, a discrepância entre as condições experimentais dos estudos citados e do presente trabalho podem ter influenciado tanto a extração quanto a determinação de arsênio com a extração

utilizando H_3PO_4 , pois se tiver havido extração de espécies distintas de arsênio, isso pode ter gerado imprecisões mesmo com a adição de pré-redutor (D'Ulivo *et al.* 2012; Pagliano *et al.*, 2020).

Esse comportamento descrito na literatura é compatível com o observado experimentalmente e com a resposta prevista pelo modelo (Gráfico 12), uma vez que a redução da proporção de H_3PO_4 nas misturas binárias foi acompanhada por aumento da concentração extraída de arsênio (Tabela 7). Esse comportamento pode estar relacionado aos coeficientes positivos das interações $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-HCl}$ e $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-HNO}_3$ apresentados na Equação 7. Nas misturas $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-HNO}_3$, a interação entre os componentes pode explicar o aumento da resposta, embora os ácidos puros tenham sido ineficazes nas condições avaliadas. Nas misturas $\text{HCl-H}_3\text{PO}_4$, a redução da fração de H_3PO_4 manteve ou potencializou o efeito extrativo do HCl , que já havia apresentado resultado satisfatório quando empregado isoladamente.

4.3.2.3 Atuação do ácido clorídrico (HCl) sobre a extração de arsênio

No contexto empregado neste estudo, o uso de HCl se mostrou o mais eficiente dentre os ácidos estudados puros. Para a utilização deste reagente em digestão assistida por ultrassom, foi possível observar maior corroboração entre os resultados obtidos e a literatura. Estudos de Bentlin e colaboradores (2007) em amostras certificadas de sedimentos marinhos apontaram extração eficaz de arsênio com a utilização de HCl 20% (v v^{-1}) em agitador ultrassônico. Costas e colaboradores (2012) estudaram o efeito no tratamento de amostras de sedimentos com HCl em banho ultrassônico sobre a oxidação de As(III) , obtendo resultados de recuperação de arsênio total próximos à 100% a partir de 20% (v v^{-1}) de HCl . Na extração assistida por ultrassom com HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, Kobayashi e Tri (2022) obtiveram extração de 98% de arsênio em amostras de solo contaminado, ainda que frações menos lábeis do analito tenham sido retidas nos resíduos de digestão. Segundo Krug e Rocha (2019), esse efeito pode decorrer do HCl ser capaz de dissolver óxidos e hidróxidos metálicos, fosfatos, carbonatos, sulfetos e fosfatos pela sua ação complexante.

A eficiência do uso de HCl tende a ser diretamente relacionada à sua concentração como agente extrator pela ação complexante do cloreto (Cl^-), sendo capaz de dissolver muitos óxidos, metais e outros sais, podendo ser mais eficiente que ácidos minerais oxidantes (Hamdaoui *et al.*, 2022). Combinado ao banho ultrassônico, os íons cloreto podem produzir espécies reativas de cloro com alto potencial de redução, podendo atuar também na oxidação de espécies orgânicas de arsênio, ainda que o poder oxidante como meio HCl-HNO_3 não tenha se mostrado eficiente na dissolução desse analito (Krug; Rocha, 2019; Hamdaoui *et al.*, 2022).

Considerando que o HCl é um reagente já utilizado no método de HG-AAS e apresentou resultados satisfatórios, optou-se por prosseguir com o estudo de método de extração utilizando este ácido.

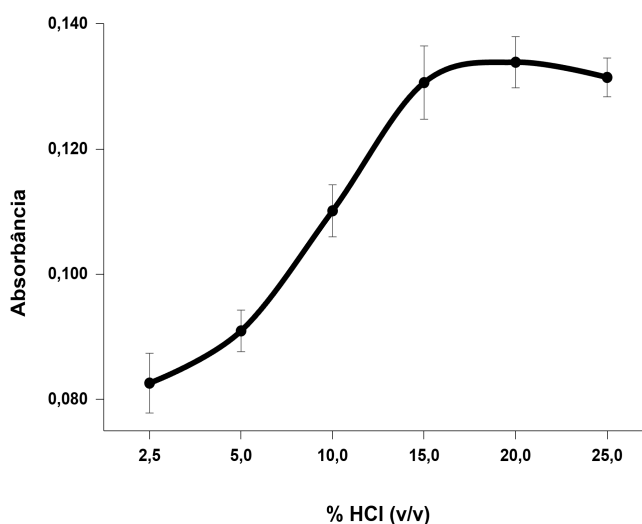
4.3.3 Avaliação das condições de extração de arsênio em amostras de poeira urbana utilizando HCl como agente extrator

Após definir o melhor agente extrator para o sistema em investigação, verificou-se a possibilidade de extração em menor concentração de HCl e em menor tempo. Para isso, inicialmente foi realizado o estudo da concentração do ácido sobre o sinal analítico após a pré-redução utilizando KI/ácido L-ascórbico. Dessa forma, verificou-se a oscilação do sinal analítico sob concentrações de HCl entre 2,5 e 25% (v v^{-1}) com a adição de 2,00% (m v^{-1}) de KI e ácido L-ascórbico à solução de As(V) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (Gráfico 14). Entre as condições estudadas, a maior absorbância média foi obtida com HCl 20% (v v^{-1}), enquanto o menor DPR foi observado em HCl 25% (v v^{-1}), com valor de 2,4%. Essa influência do sinal analítico em função da acidez da solução sobre a pré-redução também foi avaliada por ANOVA de uma via seguida do teste de Tukey.

Com a análise de variância (ANOVA), obteve-se um valor de F calculado de 79,6, sendo superior ao valor de F crítico (3,11) em um nível de confiança de 95% e 5 e 12 graus de liberdade. Isso indicou discrepância entre as absorbâncias obtidas pelo menos entre duas concentrações distintas de HCl. O teste de Tukey, por sua vez, demonstrou que a hipótese nula não foi rejeitada para as concentrações entre 15,0 e 25,0% (v v^{-1}) (Tabela do Apêndice A), pois os p -valores obtidos ao comparar as

absorbâncias observadas nesse intervalo de concentração foram acima de 0,05. Portanto, não foram detectadas diferenças estatisticamente significativas entre as médias de absorbância entre essas concentrações avaliadas.

Gráfico 14 - Variação do sinal analítico de As(V) $10 \mu\text{g L}^{-1}$ em função da concentração de HCl após a adição de 2,00% (m v⁻¹) de KI/ácido L-ascórbico com N = 3 e barra de erros em porcentagem

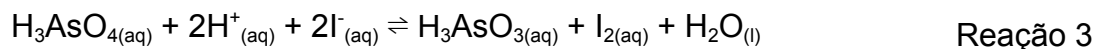


Velocidade da bomba peristáltica = 40 rpm; vazão do gás de arraste (Ar) = 100 mL min^{-1} ; delay time = 45 s; altura do queimador = 13,9 mm; $[\text{HCl}] = 5,0 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{NaBH}_4] = 0,50\% \text{ (m v}^{-1}\text{)}$
 Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A contribuição do ácido foi avaliada pelo favorecimento da redução de As(V) em As(III) pela mistura KI/ácido L-ascórbico em meio ácido e pelo aumento da reatividade do analito para formação de arsina quando se encontra mais protonado, como o As(III) na forma de H_3AsO_3 . Essa possível contribuição na eficácia de conversão do As(V) já foi elucidada experimentalmente em trabalhos de Secco, Indelli e Bonora (1970) e Nielson e Hansen (1997), onde a cinética de reação mostrou ser diretamente proporcional à concentração do ácido presente em solução.

Além disso, essa influência pode ser observada pelo deslocamento de equilíbrio da reação de oxirredução entre As(V) e KI (Reação 3) proporcionada pelo aumento da concentração de ácido, sendo que o ácido L-ascórbico atua na regeneração do iodeto (I^-) consumido reduzindo o iodo (I_2) e inibindo a formação de triiodeto (I_3^-) (Varejão *et*

al., 2010; Huang, 2025). Além disso, a acidez do meio permite que o analito esteja em sua forma mais protonada, cuja reatividade ao BH_4^- é favorecida (D'Ulivo *et al.*, 2011; D'Ulivo, 2019).



Após esse estudo, verificou-se a influência da concentração do HCl e o tempo de extração ($N = 3$), visto que resultados satisfatórios foram obtidos em banhos ultrassônicos com menor tempo e concentração de HCl (Costas *et al.*, 2012; Kobayashi; Tri, 2022). Nesta etapa, houve ajuste para menor massa de amostra baseando-se em estudo pregresso de materiais particulados de Juiz de Fora - MG (Mimura; Ferreira; Silva, 2020). No presente estudo, as amostras foram digeridas junto ao papel de filtro para verificar eventuais efeitos que esse material poderia gerar sobre a ação do HCl. Sendo assim, com a redução da concentração de HCl para 50% (v v^{-1}), denominado método US-50, foi possível observar redução no teor de arsênio obtido, enquanto o mesmo não foi observado com a redução do tempo de digestão (Tabela 10), cujas recuperações foram acima de 100%.

Para extração na presença de uma menor concentração do agente extrator, a obtenção de uma concentração de arsênio de $2,53 \pm 0,10 \text{ mg kg}^{-1}$ (DPR = 1,6%) e a recuperação de 76%, quando comparada ao método EPA 3050B, indicaram eficácia parcial do HCl quando menos concentrado e sob as condições empregadas. Para os estudos do tempo de extração com as amostras digeridas com o papel de filtro, as concentrações de arsênio de $3,49 \pm 0,07 \text{ mg kg}^{-1}$ (DPR = 0,8%), $3,57 \pm 0,17 \text{ mg kg}^{-1}$ (1,9%) e $3,42 \pm 0,10 \text{ mg kg}^{-1}$ (DPR = 1,0%) obtidas em 10 (método US-10), 30 (método US-30) e 60 minutos (método US-60), respectivamente, indicaram o tempo como uma variável que não influenciou de forma significativa na extração, no qual a diferença entre os resultados foi inferior à 5,0%. As concentrações de arsênio também foram comparadas por teste t não pareado com variância agrupada, ao nível de confiança de 95%, utilizando-se t crítico = 2,57.

Tabela 10 - Concentração de arsênio determinada por HG-AAS após extração por ultrassom à 60 °C e 5,0 mL de agente extrator (para 10, 30 e 60 minutos de extração) e 60 minutos de extração (para HCl 50% (v v⁻¹)), com recuperações em relação ao teor de arsênio encontrado pelo método EPA 3050B

Método	Concentração de arsênio ± IC (mg Kg⁻¹)^b	DPR (%)	Recuperação (%)^c
US-10^a	3,49 ± 0,07	1,6	104
US-30^a	3,57 ± 0,17	0,8	107
US-50^a	2,53 ± 0,10	1,0	76
US-60^a	3,42 ± 0,10	1,9	102

a: N = 3; b: IC = intervalo de confiança em um nível de confiança de 95%, com valor *t* crítico = 4,303 para N = 3); c: Recuperação em função da concentração de 3,34 ± 0,19 mg Kg⁻¹ de arsênio encontrada pelo método EPA 3050B

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Para o método US-30, o valor de *t* calculado foi superior ao valor crítico, indicando diferença estatisticamente significativa em relação ao EPA 3050B. Para os métodos US-10 e US-60, os valores de *t* calculado foram inferiores ao valor crítico; assim, a hipótese nula não foi rejeitada e não foram detectadas diferenças estatisticamente significativas em relação ao método de referência. Para o método US-50, não foi realizado teste estatístico para verificar a diferença entre as médias, razão pela qual sua recuperação deve ser interpretada apenas de forma descritiva.

Pelo HCl também estar associado à extração de outras espécies metálicas, optou-se por verificar a presença de outros elementos potencialmente tóxicos nas amostras, avaliando também se houve maior seletividade na extração do arsênio em relação aos demais possíveis componentes metálicos da amostra. Com isso, foi possível determinar a concentração de ferro e manganês nas amostras de poeira urbana por F AAS pelos métodos EPA 3050B, US-10, US-30 e US-60 conforme as condições descritas na Tabela 11. Outros analitos não puderam ser identificados pelos métodos estudados por não apresentarem sinal analítico mensurável por F AAS.

Tabela 11 - Figuras de mérito instrumentais para determinação de ferro e manganês em amostras de poeira de rua urbana por F AAS

Figuras de Mérito	Analito	
	Fe	Mn
Faixa de trabalho (mg L⁻¹)	1,0 - 6,0	0,8 - 4,8
Sensibilidade ^a	0,0185	0,0504
Intercepto ^b	0,0012	-0,0001
LD (mg L⁻¹) ^c	0,12	0,01
LQ (mg L⁻¹) ^d	0,37	0,28
C₀ (mg L⁻¹) ^e	0,18	0,01
R² ^f	0,9996	0,9997

a: coeficiente angular; b: coeficiente linear; c: limite de detecção; d: limite de quantificação; e: concentração característica; f: coeficiente de determinação.

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Para comparar os resultados de ferro e manganês obtidos nos diferentes métodos de preparo de amostras, método EPA 3050B foi novamente utilizado como referência por prever a eficiência na digestão de íons metálicos em quantidades macro e traço, podendo servir como parâmetro para os demais elementos analisados neste trabalho, ainda que suas recuperações não tenham sido estudadas (EPA, 1996). As concentrações de ferro e manganês obtidas pelos diferentes métodos (Tabela 12) foram comparadas por testes *t* não pareados com variância agrupada, ao nível de confiança de 95%, utilizando-se *t* crítico = 2,57. Para o ferro, a hipótese nula não foi rejeitada nas comparações entre o EPA 3050B e os métodos US-10 e US-30; portanto, não foram detectadas diferenças estatisticamente significativas entre essas médias. Para o método US-60, foi observada diferença significativa em relação ao EPA 3050B. Nas comparações das concentrações de manganês obtidas pelo EPA 3050B e pelos métodos US-10, US-30 e US-60, os valores de *t* calculado indicaram diferenças estatisticamente significativas entre os métodos.

Tabela 12 - Concentração de ferro e manganês determinadas pelos métodos EPA 3050B (N = 4), US-10 (N = 3), US-30 (N = 3) e US-60 (N = 3) por F AAS, com recuperações em relação ao método 3050B

Método	Analito	Concentração $\pm$ IC (g Kg ⁻¹)	DPR (%)	Recuperação (%)
EPA 3050B	Ferro	62,4 $\pm$ 2,0	8,3	-
	Manganês	1,66 $\pm$ 0,11	5,0	-
US-10	Ferro	65,5 $\pm$ 3,7	2,3	105
	Manganês	1,27 $\pm$ 0,05	1,6	76
US-30	Ferro	67,5 $\pm$ 3,2	2,0	108
	Manganês	1,29 $\pm$ 0,07	2,3	78
US-60	Ferro	72,2 $\pm$ 7,7	4,3	116
	Manganês	1,42 $\pm$ 0,10	2,8	86

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

As recuperações elevadas para o ferro (> 100%) e inferiores para o manganês (< 90%) podem ter relação com a capacidade complexante do HCl, que é superior para o ferro quando comparado ao manganês, desfavorecendo a ação desse ácido sobre a extração de manganês. Além disso, a eficiência em relação à extração de ferro pode ser um indicativo para a boa extração de arsênio com HCl indiretamente, pois esse elemento pode apresentar associação com o Fe(III) amorfo. Sendo assim, a liberação do arsênio pode ter relação com a eficiência do HCl como agente complexante a espécies com maior afinidade com esse analito, onde a dissolução dessas espécies pode gerar indiretamente a dissolução do arsênio (Krug; Rocha, 2019; Sowers *et al.*, 2022; Drahota; Ettler; Kosek, 2025).

Complementar a esse aspecto, estudos de PM de Sun e colaboradores (2024) na investigação de solubilidade de ferro e manganês demonstraram que a acidez se mostrou um fator mais relevante na solubilidade do ferro em aerossóis do que o manganês, cuja solubilidade teve maior relação com a fonte do PM, o que pode corroborar com a razão do aumento da concentração de ambas as espécies com o

aumento do tempo. Ainda assim, não foram realizados estudos de adição e recuperação para esses analitos e suas solubilidades também podem oscilar em função da morfologia, fonte de emissão e cristalinidade das matrizes de estudo. Dessa forma, pode-se inferir com maior ênfase apenas que o método proposto não foi seletivo para arsênio e se mostrou similar ao método de referência para espécie com maior capacidade de complexação com os íons cloreto (Cl^-) (Varejão *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2022; Sun *et al.*, 2024).

Sendo assim, ainda que este estudo não tenha fornecido aporte para inferências sobre biodisponibilidade, análise de risco e fontes de emissão de arsênio, fornece contribuições no desenvolvimento de método de preparo de amostras. O uso de banho ultrassônico, 5,0 mL de HCl concentrado e 10 minutos de extração, junto ao volume final de 10,0 mL, permitiu a obtenção um extrato mais concentrado mesmo com massa reduzida, além do emprego um agente extrator já utilizado comumente em análise por HG-AAS (D'Ulivo, 2016; Krug; Rocha, 2019; Costa; Silva; Coelho, 2024). Esse panorama ainda demonstrou vantagem em relação à digestão por micro-ondas pela menor geração de resíduos, possibilidade de uso de pouca massa de amostras e boa frequência analítica pelo tempo reduzido de extração (Rocha; Nóbrega, 2026). Para análise das amostras reais, que será discutido a seguir, o pouco volume de extrato digerido contribuiu para que a quantificação de arsênio em PM fosse possível mesmo com massas abaixo de 2,0 mg.

4.4 APLICAÇÃO DO MÉTODO DESENVOLVIDO NA EXTRAÇÃO DE ARSÊNIO EM $\text{PM}_{2,5}$

Após o desenvolvimento do estudo de método realizado para extração de arsênio em $\text{PM}_{2,5}$ através da poeira de rua urbana, o método US-10 foi empregado em amostras reais de $\text{PM}_{2,5}$. Dessa forma, investigou-se tanto a presença de $\text{PM}_{2,5}$ nos diferentes locais de amostragem quanto a presença de arsênio nesse material, considerando apenas inferências gerais diante das limitações do trabalho em relação à amostragem.

4.4.1 Determinação de PM_{2,5} em Juiz de Fora - MG

Para facilitar a discussão acerca dos resultados obtidos com as coletas de PM_{2,5}, denominou-se as amostras conforme a região amostrada. Sendo assim, foram utilizados AV-UFJF para a amostra coletada no campus da Universidade Federal de Juiz de Fora; SD-JF para se referir ao PM_{2,5} coletado no bairro Santos Dumont; ECP-UFJF para a amostragem da Estação Climatológica Principal; SM-JF para a coleta realizada no bairro São Mateus; e SP-JF para a amostra coletada no bairro São Pedro.

Para AV-UFJF, o volume amostrado no decorrer de 24 horas foi 4,32 m³, enquanto a amostragem em sete dias para SD-JF, ECP-UFJF, SM-JF e SP-JF permitiu a aspiração de 30,24 m³. Após a pesagem das massas dos filtros antes e depois das coletas, foi possível determinar as concentrações de PM_{2,5} total e diária em cada local (Tabela 13). A concentração gravimétrica foi calculada pela razão entre a massa de PM_{2,5} retida no filtro e o volume total de ar amostrado. Desse modo, os valores de 11,9; 29,5; 31,1 e 25,1 µg m⁻³ já representam concentrações médias integradas durante os sete dias e não devem ser novamente divididos pelo número de dias. A obtenção de médias individuais de 24 h exigiria filtros independentes ou medições contínuas para cada dia do período.

Tabela 13 - Concentração total e diária de PM_{2,5} obtidas pela aspiração constante de sete dias utilizando MicroVol-1100 com vazão de 3,0 L min⁻¹

Amostra	PM _{2,5} Total (µg m ⁻³)	PM _{2,5} (µg m ⁻³ dia ⁻¹) ^a
AV-UFJF		64,0
ECP-UFJF	11,9	1,70
SD-JF	29,5	4,22
SM-JF	31,1	4,44
SP-JF	25,1	3,59

a: Considerando a divisão da concentração total de PM_{2,5} obtida pelos sete dias ininterruptos de coleta

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Considerando exclusivamente a magnitude numérica dos resultados, observou-se a seguinte ordem decrescente de concentração: AV-UFJF > SM-JF > SD-JF > SP-JF > ECP-UFJF. A amostra AV-UFJF apresentou $64,0 \mu\text{g m}^{-3}$, seguida por SM-JF, com $31,1 \mu\text{g m}^{-3}$; SD-JF, com $29,5 \mu\text{g m}^{-3}$; SP-JF, com $25,1 \mu\text{g m}^{-3}$; e ECP-UFJF, com $11,9 \mu\text{g m}^{-3}$. Entretanto, a comparação direta de AV-UFJF com as demais amostras requer cautela, pois o primeiro resultado corresponde a uma única média de 24 h, ao passo que os demais foram integrados durante sete dias.

A comparação espacial mais consistente foi realizada entre SM-JF, SP-JF e ECP-UFJF, pois essas amostras foram coletadas simultaneamente entre 26 de junho e 3 de julho de 2026, com a mesma vazão, o mesmo período de integração e o mesmo volume total de ar. Nesse conjunto, SM-JF apresentou a maior concentração, $31,1 \mu\text{g m}^{-3}$, valor $6,0 \mu\text{g m}^{-3}$ ou 23,9% superior ao de SP-JF. Em relação à ECP-UFJF, a concentração de SM-JF foi $19,2 \mu\text{g m}^{-3}$ maior e correspondeu a aproximadamente 2,61 vezes o resultado da estação climatológica. A concentração de SP-JF, por sua vez, foi $13,2 \mu\text{g m}^{-3}$ superior à de ECP-UFJF e aproximadamente 2,11 vezes maior.

A Resolução CONAMA nº 506/2024 estabeleceu a adoção sequencial dos padrões nacionais de qualidade do ar. O padrão intermediário PI-2, vigente desde 1º de janeiro de 2025, fixa para o $\text{PM}_{2,5}$ os valores de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ para a média de 24 h e de $17 \mu\text{g m}^{-3}$ para a média anual. Os valores de $37 \mu\text{g m}^{-3}$, para 24 h, e $15 \mu\text{g m}^{-3}$, para a média anual, correspondem ao PI-3, previsto para vigorar a partir de 1º de janeiro de 2033 (Brasil, 2024). A Organização Mundial da Saúde (OMS, ou WHO do inglês *World Health Organization*) recomenda valores-guia de $15 \mu\text{g m}^{-3}$ para 24 h e $5 \mu\text{g m}^{-3}$ para a média anual (WHO, 2021). Como referência internacional, a Diretiva (UE) 2024/2881 estabelece, para atendimento até 2030, limite diário de $25 \mu\text{g m}^{-3}$, que não poderá ser excedido mais de 18 vezes por ano civil, e limite anual de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ (União Europeia, 2024).

AV-UFJF é a única amostra temporalmente compatível com uma comparação direta com padrões de 24 h. Seu resultado excedeu o PI-2 brasileiro em $14,0 \mu\text{g m}^{-3}$, ou 28%, e correspondeu a 4,27 vezes o valor-guia diário da OMS e a 2,56 vezes o limite diário previsto pela União Europeia para 2030. Essa comparação indica uma

concentração elevada no período amostrado, mas uma única coleta não é suficiente para caracterizar desconformidade legal da qualidade do ar no local. As amostras de sete dias, por outro lado, não podem ser classificadas diretamente como conformes ou desconformes com padrões de 24 h ou anuais. SM-JF, SD-JF e SP-JF apresentaram valores numericamente superiores ao padrão anual brasileiro vigente, de $17 \mu\text{g m}^{-3}$, enquanto ECP-UFJF permaneceu abaixo desse valor. Todavia, essas médias representam somente uma semana e não substituem uma média anual. Da mesma forma, a comparação com os valores de 24 h da OMS e da União Europeia deve ser apresentada apenas como contextualização, pois o filtro semanal não permite identificar quantos dias excederam qualquer valor de referência.

A análise da Região Metropolitana de Belo Horizonte realizada por Sobrinho e colaboradores (2024) demonstrou que as concentrações de material particulado podem resultar da ação combinada de fontes minerárias, industriais, veiculares e de focos de incêndio. Boari, Pedruzzi e Vieira-Filho (2023), ao avaliarem tendências de $\text{PM}_{2,5}$ e PM_{10} em áreas urbanizadas brasileiras, destacaram a escassez e a descontinuidade de dados de monitoramento, bem como a frequência de ultrapassagens dos valores-guia da OMS. Esses estudos reforçam que a concentração gravimétrica isolada não permite identificar a origem do material e que campanhas prolongadas, associadas à caracterização química e a dados meteorológicos, são necessárias para a atribuição de fontes.

Diante dessas limitações, os resultados obtidos em Juiz de Fora devem ser interpretados de forma exploratória e descritiva. Como foi obtida somente uma amostra integrada por local e não foram realizadas replicatas temporais independentes, não é possível aplicar testes inferenciais para demonstrar diferenças estatisticamente significativas entre os pontos. Os dados evidenciam heterogeneidade espacial e temporal nas concentrações de $\text{PM}_{2,5}$, com maior valor em AV-UFJF e menor valor em ECP-UFJF, mas não permitem estabelecer relações causais com tráfego, altitude ou condições meteorológicas. Campanhas futuras devem priorizar coletas simultâneas de 24 h em todos os locais, repetidas em diferentes dias e estações do ano, com registro de precipitação, umidade, temperatura, velocidade e direção do vento e, quando possível, contagem veicular e caracterização química das partículas.

4.4.2 Determinação de arsênio em amostras de PM_{2,5} por HG-AAS

Para a determinação de arsênio nas amostras de PM_{2,5} empregando o método desenvolvido (US-10), as soluções foram acidificadas à 20% (v v⁻¹) de HCl para apresentarem o mesmo percentual das amostras, e pré-reduzidas com KI/ácido L-ascórbico, ambos 2,00% (m v⁻¹). Após a determinação instrumental por HG-AAS, o fator de diluição foi incorporado aos cálculos para obtenção das concentrações finais apresentadas na Tabela 14. Dessa forma, as concentrações atmosféricas elevadas não representam extrapolação da curva, mas o resultado do retorno matemático à concentração original após a leitura das soluções diluídas.

Tabela 14 - Figuras de mérito instrumentais para determinação de arsênio total por HG-AAS nas amostras de PM_{2,5} após digestão ácida empregando o método US-10, N =

3

Sensibilidade ^a	Intercepto ^b	LD ^c	LQ ^d	C ₀ ^e	R ² ^f
		(µg L ⁻¹)			
0,0211	0,0009	0,12	0,35	0,17	0,9995

a: coeficiente angular; b: coeficiente linear; c: limite de detecção, determinado pelo desvio do intercepto, conforme instrução do INMETRO (2020); d: limite de quantificação; e: concentração característica; f: coeficiente de determinação.

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A sensibilidade de 0,0211 L µg⁻¹ indica relativa elevada variação do sinal de absorbância por unidade de concentração. Esse coeficiente angular foi superior ao obtido anteriormente sob as condições instrumentais otimizadas, de 0,0143 L µg⁻¹, e ao valor da condição não otimizada, de 0,0080 L µg⁻¹. O aumento da sensibilidade sugere que o condicionamento químico das soluções, a pré-redução e as condições finais de transporte e geração de hidreto contribuíram conjuntamente para aumentar a resposta analítica.

A Tabela 15 apresenta a concentração total correspondente ao período completo de amostragem e, para as coletas realizadas durante sete dias, a concentração diária

calculada pela divisão do resultado total pelo número de dias. A amostra AV-UFJF foi coletada durante 24 h; por essa razão, o valor total de 1149 ng m^{-3} corresponde diretamente à concentração referente ao dia de coleta. As amostras ECP-UFJF, SD-JF, SM-JF e SP-JF foram coletadas durante sete dias e apresentaram, respectivamente, concentrações diárias de 24,4; 64,5; 79,1 e $20,7 \text{ ng m}^{-3}$. A razão $\text{As}/\text{PM}_{2,5}$ variou de 5,77 a $17,95 \text{ mg g}^{-1}$. As amostras AV-UFJF e SM-JF apresentaram as maiores razões, 18,0 e $17,8 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente, seguidas pelas amostras SD-JF, com $15,3 \text{ mg g}^{-1}$, e ECP-UFJF, com $14,4 \text{ mg g}^{-1}$. A amostra SP-JF apresentou $5,77 \text{ mg g}^{-1}$, substancialmente inferior aos demais pontos. Esse resultado indica que a menor concentração de arsênio na amostra SP-JF não decorreu apenas da quantidade de $\text{PM}_{2,5}$, mas de menor participação relativa do elemento na massa particulada coletada.

Tabela 15 - Concentração total e diária de arsênio na atmosfera obtidas pela aspiração constante de sete dias utilizando MicroVol-1100 com vazão de $3,0 \text{ L min}^{-1}$.

Amostra	[As] total (ng m^{-3})	[As] ($\text{ng m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$) ^a	Razão $\text{As}/\text{PM}_{2,5}$ (mg g^{-1}) ^b
AV-UFJF		1149	18,0
ECP-UFJF	170,4	24,4	14,4
SD-JF	451,8	64,5	15,3
SM-JF	553,8	79,1	17,8
SP-JF	144,9	20,7	5,77

a: Considerando a divisão da concentração total de $\text{PM}_{2,5}$ obtida pelos sete dias ininterruptos de coleta; b: correlaciona de forma proporcional a quantidade de arsênio obtida em relação à concentração de $\text{PM}_{2,5}$ obtida na amostra

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A concentração elevada na amostra AV-UFJF é compatível com a localização do ponto de coleta à margem da principal via de circulação interna do campus e com a instalação do amostrador a aproximadamente 2,0 m do solo. Essa configuração favorece a captação de partículas provenientes de emissões veiculares, desgaste de componentes, ressuspensão de poeira e deposição próxima à via. Ferreira e Oliveira (2016) demonstraram a relevância das emissões veiculares nas principais vias de Juiz de Fora, enquanto Mimura, Ferreira e Silva (2020) observaram que a ressuspensão do

solo contribuiu para elementos presentes no material particulado de área industrial do município.

Entre as coletas simultâneas, a amostra SM-JF apresentou a maior concentração diária apesar de o coletor estar a aproximadamente 15 m do solo. Esse comportamento demonstra que a concentração não diminuiu de forma monotônica com a altura. Liao e colaboradores (2023) observaram redução geral da contribuição do tráfego com a altura, mas também verificaram que aerossóis secundários podem manter ou aumentar sua contribuição em níveis superiores. Zarei e Yeganeh (2025) mostraram que, em interseções rodoviárias, as amostras de $PM_{2,5}$ podem aumentar a 15 m em determinados regimes de tráfego e diminuir em outros, confirmando a dependência da circulação do ar, do tipo de frota e da geometria urbana.

A maior concentração de arsênio na amostra SM-JF em relação a amostra SP-JF, embora ambos tenham sido coletados em sacadas, pode estar associada à intensidade de tráfego, à orientação das edificações, à direção do vento e à recirculação de ar na Avenida Presidente Itamar Franco, uma importante avenida do município de Juiz de Fora. A razão $As/PM_{2,5}$ também foi muito maior na amostra SM-JF, sugerindo diferenças na composição das partículas. Sem dados de vento, umidade, temperatura, precipitação e camada-limite para cada local, essas interpretações devem ser apresentadas como hipóteses compatíveis com os resultados, e não como demonstração causal.

As concentrações diárias de arsênio estimadas para as amostras ECP-UFJF, SD-JF, SM-JF e SP-JF foram superiores às médias anuais de 4,5 a 17,5 $ng\ m^{-3}$ observadas por Sui e colaboradores (2022). Também superaram a concentração de $1,6 \pm 0,6\ ng\ m^{-3}$ determinada por Shaltout e colaboradores (2021) em amostras de $PM_{2,5}$ em uma área industrial. Essa comparação não deve ser interpretada isoladamente como evidência de exposição anual equivalente. Sui e colaboradores (2022) utilizaram uma série de sete anos, enquanto o presente estudo contém uma coleta de 24 h e quatro resultados integrados de sete dias, posteriormente convertidos em valores diários. Portanto, os dados de Juiz de Fora representam as condições dos períodos específicos amostrados e podem refletir episódios de curta duração, fontes locais, transporte atmosférico ou condições meteorológicas particulares.

Michalicová et al. (2024a, 2024b) conduziram campanhas sazonais com filtros de 24 horas e observaram que o ponto de fundo apresentou a menor concentração média de arsênio, mas que a maior concentração não ocorreu necessariamente junto ao local de tráfego mais intenso. Esse resultado é relevante para a interpretação das amostras de ECP-UFJF, SM-JF e SP-JF, pois demonstra que a distribuição espacial do arsênio pode divergir da distribuição da massa total de PM e depender de fontes específicas e transformação atmosférica.

5 CONCLUSÕES

Diante do que foi realizado no decorrer deste trabalho, destacou-se a realização da otimização do sistema HG-AAS, o desenvolvimento de um método de extração com menor tempo, massa e geração de resíduos e a necessidade de investigação da presença e disposição de arsênio em $PM_{2,5}$ em Juiz de Fora - MG. Em relação à otimização do sistema, foi possível estabelecer condições operacionais que contribuíram para a melhoria das figuras de mérito. Esses parâmetros instrumentais, além de contribuírem para o entendimento do sistema, podem servir como referencial para estudos posteriores, visto que foram observadas lacunas na literatura no que tange a avaliação desses parâmetros de forma ampla. Sendo assim, ao analisar as condições passíveis de modificação e as supostas razões de aumento ou redução de desempenho instrumental, este estudo permitiu colaborar com o funcionamento de análise de arsênio por HG-AAS.

Para o contexto do desenvolvimento de método, foi possível traçar um comparativo entre os métodos propostos e o método EPA 3050B. Esse procedimento de referência foi utilizado para estabelecer o teor de arsênio na poeira urbana empregada no desenvolvimento do preparo de amostras. As recuperações, os DPR e os resultados estatisticamente semelhantes com a quantificação por curva de padrão externo e adição de padrão indicaram boa exatidão e precisão do método de referência. Isso sugeriu uma concentração de arsênio adequada como referência para validar os métodos de estudo. Nesse sentido, a investigação de HCl, HNO_3 e H_3PO_4 como agentes extratores para o arsênio com o auxílio do banho ultrassônico sugeriu um panorama de estudo relevante. Tal relevância pode ter se dado pela escassez literária em relação à eficácia do uso conjunto ou individual desses ácidos junto ao banho ultrassônico, além da aquisição de resultados satisfatórios na extração de arsênio utilizando a energia ultrassônica como forma de extração.

Com os resultados obtidos junto ao planejamento de misturas, pode-se inferir as possíveis causas de ineficácia do uso de HNO_3 puro ou em mistura com HCl e de H_3PO_4 puro, ou da eficiência de misturas ternárias ou binárias entre H_3PO_4 e os demais ácidos. Nesse sentido, destacou-se também a eficiência do HCl puro na extração de

arsênio em banho ultrassônico, onde se observou uma extração não seletiva desse ácido, como foi indicado pela quantificação de ferro e manganês, sendo validado com o comparativo estatístico entre o método EPA 3050B. Esse panorama indicou a possibilidade de extração com menor gasto de reagente e geração de resíduo, além de maior frequência analítica, formando também um extrato compatível para a quantificação de arsênio total por HG-AAS.

Ao utilizar 5,0 mL de HCl concentrado em amostras de $PM_{2,5}$ durante 10 minutos em banho ultrassônico como estudo de caso, foi possível a determinação de arsênio total por HG-AAS. Além de indicar a eficiência do método proposto, os resultados indicaram uma concentração de $PM_{2,5}$ e arsênio na atmosfera passíveis de investigação mais aprofundada desta problemática ambiental em Juiz de Fora - MG. Essa quantificação, como discutido ao longo do texto, limitou-se à aplicação do método proposto sem a possibilidade de inferências mais precisas. Isso ocorreu devido ao tempo de coleta inferior aos trabalhos geralmente comumente encontrados na literatura, onde se observa estudos sobre a presença, quantidade, fontes e distribuição de arsênio em diversas condições ambientais para comparativo. Entretanto, considerando os objetivos propostos neste estudo, houve contribuição significativa quanto à extração de arsênio utilizando banho ultrassônico e a determinação deste analito por HG-AAS, demonstrando a relevância deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL-MAJEED, W. S.; ZIMMERMAN, W. B. Computational modelling of the hydride generation reaction in a tubular reactor and atomization in a quartz cell atomizer.

Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation, [S. l.], v. 2, p. 126-139, 2012. DOI: 10.4236/jasmi.2012.23022.

ADHIKARI, N. *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy detection of heavy metal contamination in soil samples from North Birmingham, Alabama. **Applied Sciences**, [S. l.], v. 14, art. 7868, 2024. DOI: 10.3390/app14177868.

ADRIANO, L. H. C. Tutorial para aplicação didática de planejamentos de misturas utilizando LibreOffice e RStudio. **Química Nova**, [S. l.], v. 47, n. 6, e-20240016, p. 1-10, 2024. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20240016>.

AFFUM, A. O.; SHILOH, D. O.; ADOMAKO, D. Monitoring of arsenic levels in some ready-to-use anti-malarial herbal products from drug sales outlets in the Accra metropolis, Ghana. **Food and Chemical Toxicology**, [S. l.], v. 56, p. 131-135, 2013. DOI: 10.1016/j.fct.2013.01.049.

AGUILAR, N. C. *et al.* Speciation of arsenic in medium containing bacterial strains of *Lysinibacillus boronitolerans* and *Bacillus cereus*: mechanism of arsenic removal. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [S. l.], v. 22, n. 11, art. 1675, 2025. DOI: 10.3390/ijerph22111675.

AHMED, M.; KUWABARA, T. Influence of phosphate on arsenic adsorption behavior of Si-Fe-Mg mixed hydrous oxide. **Toxics**, [S. l.], v. 12, n. 4, art. 280, 2024.

AHUMADA-FORIGUA, D. A. *et al.* Standard addition strategies for arsenic quantification in historical books using portable X-ray fluorescence. **Analytica Chimica Acta**, [S. l.], v. 1386, art. 345038, 2026. DOI: 10.1016/j.aca.2025.345038.

ARAÚJO, V. M. R. *et al.* Concentração de material particulado e composição elementar no aerossol atmosférico de uma região de produção do aço no estado de Minas Gerais-Brasil. **Eclética Química**, [S. l.], v. 38, p. 166-175, 2013.

ATASOY, M. Development of a new and highly sensitive method for arsenic determination in drinking water samples using Au-coated W-coil atom trap hydride generation atomic absorption spectrometry. **ChemistrySelect**, [S. l.], v. 8, p. e202302370, 2023. DOI: 10.1002/slct.202302370.

AY, U.; HENDEN, E. Interferences in the quartz tube atomizer during arsenic and antimony determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S. l.], v. 55, p. 951-958, 2000.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da Unicamp, 2010. 412 p.

BECKER, E. M. *et al.* Development of an analytical method for the determination of arsenic in gasoline samples by hydride generation–graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S. l.], v. 71-72, p. 102-106, 2012. DOI: 10.1016/j.sab.2012.04.006.

BELLO, V. E.; OLAFADEHAN, O. A. Comparative investigation of RSM and ANN for multi-response modeling and optimization studies of derived chitosan from *Archachatina marginata* shell. **Alexandria Engineering Journal**, [S. l.], v. 60, p. 3869-3899, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.02.047>.

BENTLIN, F. R. S.; *et al.* Arsenic determination in marine sediment using ultrasound for sample preparation. *Analytical Sciences*, [S. l.], v. 23, n. 9, p. 1097-1101, 2007.

BERINGUI, K. *et al.* Avaliação da concentração e composição inorgânica do material particulado coletado no estado do Rio de Janeiro. **Química Nova**, [S. l.], v. 44, n. 6, p. 737-754, 2021. DOI: 10.21577/0100-4042.20170717.

BEZERRA, M. A. *et al.* Application of mixture design in analytical chemistry. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 152, art. 104336, 2020. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104336.

BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; CAVALCANTI, J. A. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). **REM: Revista Escola de Minas**, [S. l.], v. 57, n. 1, p. 45-51, 2004.

BORGES, G. A. *et al.* Speciation analysis of arsenic in rice using high performance liquid chromatography coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HPLC-HG-AFS). **Química Nova**, [S. l.], v. 43, n. 6, p. 697-704, 2020. DOI: 10.21577/0100-4042.20170543.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 506, de 5 de julho de 2024. Estabelece padrões nacionais de qualidade do ar e fornece diretrizes para sua aplicação. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, ed. 130, p. 133, 9 jul. 2024.

BRASIL. MINISTÉRIO DOS TRANSPORTES. **Frota por UF, município e combustível: junho de 2026** [base de dados]. Brasília, DF: Ministério dos Transportes, 2026.

BOARI, A.; PEDRUZZI, R.; VIEIRA-FILHO, M. Air pollution trends and exceedances: ozone and particulate matter outlook in Brazilian highly urbanized zones.

Environmental Monitoring and Assessment, v. 195, n. 9, art. 1058, 2023. DOI: 10.1007/s10661-023-11654-3.

BRITO, P. H. F.; ARAÚJO, R. S.; SILVA, G. M. M. Composição química do material particulado atmosférico: uma revisão de literatura. **HOLOS**, [S. l.], v. 34, n. 3, p. 62-74, 2018. DOI: 10.15628/holos.2018.4648.

BÜHL, V. *et al.* Development of a simple method for the determination of toxicologically relevant species of arsenic in urine using HG-AAS. **Journal of Environment Pollution and Human Health**, [S. l.], v. 3, n. 2, p. 46-51, 2015. DOI: 10.12691/jephh-3-2-4.

CAMILLERI, R. *et al.* Validation of an optimised microwave-assisted acid digestion method for trace and ultra-trace elements in indoor PM_{2.5} by ICP-MS analysis. **Heliyon**, [S. l.], v. 9, p. e12844, 2023. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e12844.

CARRERO, P. *et al.* Determination of various arsenic species by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry: investigation of the effects of the acid concentration of different reaction media on the generation of arsines. **Analytica Chimica Acta**, v. 438, p. 195-204, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)00796-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)00796-6).

CASTILHOS, Z. C.; NEUMANN, R.; BEZERRA, O. Exposição ocupacional e ambiental a poeiras de rochas e minerais industriais. In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. (ed.). **Rochas e minerais industriais: usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 961-989.

CERVEIRA, C. **Análise de especiação química de arsênio em arroz por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos e aprisionamento criogênico**. 2020. 93 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2020.

CHENG, I.; MAMUN, A. A.; ZHANG, L. A synthesis review on atmospheric wet deposition of particulate elements: scavenging ratios, solubility, and flux measurements. **Environmental Reviews**, [S. l.], v. 29, p. 340-353, 2021. DOI: 10.1139/er-2020-0118.

COELHO, R. S.; TEIXEIRA, M. C. Biorremediação de solos contaminados com arsênio por meio de lavagem de solo usando biossurfactantes. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [S. l.], v. 25, n. 4, p. 543-553, jul./ago. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522020197400>.

CONIGLIO, D. *et al.* Strategies for the analysis of arsenolipids in marine foods: a review. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, [S. l.], v. 235, art. 115628, 2023. DOI: 10.1016/j.jpba.2023.115628.

COSTA, B. E. S.; SILVA, L. A.; COELHO, N. M. M. Exploring the selective generation of arsenic hydrides in quaternary ammonium salt suspension: a didactic and systematic

qualitative approach applied to wastewater treatment. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, [S. I.], v. 16, n. 2, p. 88-97, 2024. DOI: 10.17807/orbital.v16i2.19940.

COSTA, F. C. R. *et al.* Arsenic in natural waters of Latin-American countries: occurrence, risk assessment, low-cost methods, and technologies for remediation. **Process Safety and Environmental Protection**, [S. I.], v. 184, p. 116-128, 2024. DOI: 10.1016/j.psep.2023.11.075.

COSTAS, M. *et al.* Dual effect of ultrasound through activation of extraction and oxidation processes: application to the detection of arsenic in sediments by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry. **Journal of Spectroscopy and Dynamics**, [S. I.], v. 2, art. 7, 2012.

CRUZ-SALGADO, J. *et al.* Optimization of a Beverage Using Mixture Design With Operational Variables. **Journal of Engineering**, [S. I.], v. 2026, art. 1772750, 2026.

DEDINA, J. Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: on the way towards the ideal atomizer. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S. I.], v. 62, p. 846-872, 2007. DOI: 10.1016/j.sab.2007.05.002.

DEDINA, J. Radical theory of hydride atomization and its significance for trace element analysis. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S. I.], v. 221, art. 107058, 2024. DOI: 10.1016/j.sab.2024.107058.

DEDINA, J.; RUBESKA, I. Hydride atomization in a cool hydrogen-oxygen flame burning in a quartz tube atomizer. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S. I.], v. 35, p. 119-128, 1980.

DRAHOTA, P.; ETTLER, V.; KOSEK, F. Arsenic bioaccessibility in environmentally important arsenic minerals. **Journal of Hazardous Materials**, [S. I.], v. 485, art. 136838, 2025. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.136838.

D'ULIVO, A. Mechanisms of chemical vapor generation by aqueous tetrahydridoborate. Recent developments toward the definition of a more general reaction model. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S. I.], v. 119, p. 91-107, 2016. DOI: 10.1016/j.sab.2016.03.003.

D'ULIVO, A. The contribution of chemical vapor generation coupled with atomic or mass spectrometry to the comprehension of the chemistry of aqueous boranes. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S. I.], v. 34, p. 823-847, 2019. DOI: 10.1039/c9ja00039a.

D'ULIVO, A. *et al.* Mechanism of generation of volatile hydrides of trace elements by aqueous tetrahydroborate(III). Mass spectrometric studies on reaction products and

intermediates. **Analytical Chemistry**, [S. I.], v. 79, n. 7, p. 3008-3015, 2007. DOI: 10.1021/ac061962c.

D'ULIVO, A. *et al.* Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC technical report). **Pure and Applied Chemistry**, [S. I.], v. 83, n. 6, p. 1283-1340, 2011. DOI: 10.1351/PAC-REP-09-10-03.

D'ULIVO, A. *et al.* Condensation cascades and methylgroup transfer reactions during the formation of arsane, methyl- and dimethylarsane by aqueous borohydride and (methyl) arsenates. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [S. I.], v. 402, p. 921-933, 2012. DOI: 10.1007/s00216-011-5503-4.

D'ULIVO, A.; MESTER, Z.; STURGEON, R. E. The mechanism of formation of volatile hydrides by tetrahydroborate(III) derivatization: a mass spectrometric study performed with deuterium labeled reagents. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S. I.], v. 60, p. 423-438, 2005. DOI: 10.1016/j.sab.2005.03.015.

EBDON, L. *et al.* **An introduction to analytical atomic spectrometry**. Chichester: John Wiley & Sons, 1998. 225 p.

ECOTECH. **MicroVol-1100 particulate sampler: instruction manual**. versão 1.6. Knoxville: Ecotech, 2007. 66 p.

EUROPEAN UNION. Directive (EU) 2024/2881 of the European Parliament and of the Council of 23 October 2024 on ambient air quality and cleaner air for Europe. **Official Journal of the European Union**, 20 Nov. 2024.

FENG, Y-L. *et al.* Insights into the mechanism of chemical vapor generation of transition and noble metals. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S. I.], v. 20, p. 255-265, 2005. DOI: 10.1039/b417172a.

FERREIRA, C. C. M.; OLIVEIRA, D. E. Estimativa da poluição veicular e qualidade do ar nas principais vias do sistema viário da região central da cidade de Juiz de Fora – MG. **Revista do Departamento de Geografia**, [S. I.], v. esp., p. 98-114, 2016. DOI: 10.11606/rdg.v0ispe.117682.

FLORES, E. M. M. *et al.* Minimization of volatile nitrogen oxides interference in hydride generation atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S. I.], v. 56, p. 1883-1891, 2001.

FREIRE, B. M. *et al.* Occupational exposure to potentially toxic elements in the foundry industry: an integrated environmental and biological monitoring. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. I.], v. 28, p. 34630-34641, 2021. DOI: 10.1007/s11356-021-13099-y.

GADIOLI, M. C. B. *et al.* Caracterização de materiais particulados amostrados próximos aos processos de extração e beneficiamento de calcário. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, [S. l.], v. 16, n. esp., p. 1-6, 2019. DOI: 10.4322/2176-1523.20191926.

GARITTA, J. A. *et al.* Microwave-assisted acid digestion: evaluation of reaction vessel design and performance. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 32, n. 4, p. 702-711, 2021. DOI: 10.21577/0103-5053.20200222.

GE, M. *et al.* The influence of heterogeneous processes on the physicochemical properties of atmospheric aerosols. **Advances in Atmospheric Sciences**, [S. l.], v. 42, n. 4, p. 623-640, 2025. DOI: 10.1007/s00376-024-4077-y.

GIORDANO, A. *et al.* Potentially toxic elements and lead isotopic signatures in the 10 μm fraction of urban dust: environmental risk enhanced by resuspension of contaminated soils. **Environmental Research**, [S. l.], v. 242, art. 117664, 2024. DOI: 10.1016/j.envres.2023.117664.

GIROTTI, C. *et al.* Air pollution dynamics: the role of meteorological factors in PM10 concentration patterns across urban areas. **City and Environment Interactions**, [S. l.], v. 25, art. 100184, 2025. DOI: 10.1016/j.cacint.2024.100184.

GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C. Poluentes atmosféricos provenientes da queima de combustíveis fósseis e biocombustíveis: uma breve revisão. **Revista Virtual de Química**, [S. l.], v. 3, n. 5, p. 434-445, 2011. DOI: 10.5935/1984-6835.20110047.

GUȚU, C. M. *et al.* Quantitative determination of arsenic in bottled drinking water using atomic absorption spectroscopy. **Acta Medica Marisiensis**, [S. l.], v. 59, n. 5, p. 246-249, 2013. DOI: 10.2478/amma-2013-0056.

HAMDAOUI, O.; *et al.* Ultrasound/Chlorine: a novel synergistic sono-hybrid process for Allura Red AC degradation. **Catalysts**, [S. l.], v. 12, n. 10, art. 1171, 2022.

HAYNES, H. M. *et al.* Characterisation of road-dust sediment in urban systems: a review of a global challenge. **Journal of Soils and Sediments**, [S. l.], v. 20, p. 4194-4217, 2020. DOI: 10.1007/s11368-020-02804-y.

HE, F.; *et al.* A critical review of soil pollution sources and advances in the remediation of arsenic-contaminated soil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S. l.], v. 302, art. 118504, 2025.

HONG, S. *et al.* Characteristics of resuspended road dust with traffic and atmospheric environment in South Korea. **Atmosphere**, [S. l.], v. 13, art. 1215, 2022. DOI: 10.3390/atmos13081215.

HUANG, K. **Principles of Electrochemical Conversion and Storage Devices**. Weinheim: Wiley-VCH, 2025. 288p.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. DOQ-CGCRE-008, rev. 09. Rio de Janeiro: INMETRO, 2020. 30 p.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. **Protocolo para coleta de material particulado atmosférico**. São José dos Campos: INPE, 2012.

IRISOV, D. S.; MUSIN, R. K.; ZAKHAROV, Y. A. Interference-free determination of arsenic in urine by atomic absorption using two-stage probe atomization in a graphite furnace. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S. l.], v. 178, art. 106146, 2021. DOI: 10.1016/j.sab.2021.106146.

JACKSON, B.; LIBA, A.; NELSON, J. Advantages of reaction cell ICP-MS on doubly charged interferences for arsenic and selenium analysis in foods. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S. l.], v. 30, n. 5, p. 1179-1183, 2015. DOI: 10.1039/C4JA00310A.

JAVED, M. B.; KACHANOSKI, G.; SIDDIQUE, T. A modified sequential extraction method for arsenic fractionation in sediments. **Analytica Chimica Acta**, [S.l.], v. 787, p. 102-110, 2013. DOI: 10.1016/j.aca.2013.05.050.

JCTM. **Manual de operação do MicroVol-110**. versão 1.2. Belford Roxo: JCTM, 2011. 27 p.

KIM, H. N.; PARK, J. H. Simultaneous removal of arsenic and lead by iron phosphate and its potential for immobilization in mixed-contaminated soil. **Frontiers in Environmental Science**, [S. l.], v. 12, art. 1358561, 2024. DOI: 10.3389/fenvs.2024.1358561.

KOBAYASHI, T.; TRI, P. P. Effect of high-power ultrasound washing on arsenic-polluted soil. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, [S.l.], v. 55, n. 9, p. 307 - 315, 2022.

KOPP, J. F. *et al.* Toxic arsenolipids bioaccumulate in the developing brain of pilot whales. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 946, art. 173816, 2024. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.173816.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. 2. ed. São Paulo: EditSBQ, 2019. 590 p.

KUMAR, A. R.; RIYAZUDDIN, P. Mechanism of volatile hydride formation and their atomization in hydride generation atomic absorption spectrometry. **Analytical Sciences**, [S. l.], v. 21, n. 12, p. 1401-1410, 2005. DOI: 10.2116/analsci.21.1401.

KUMAR, A. R.; RIYAZUDDIN, P. Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 29, n. 2, p. 166-176, 2010. DOI: 10.1016/j.trac.2009.12.002.

LACKO, M. *et al.* Selected ion flow tube mass spectrometry as a tool to understand hydride atomization and the fate of free analyte atoms in an externally heated quartz tube atomizer. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 94, p. 13163-13170, 2022. DOI: 10.1021/acs.analchem.2c02682.

LEE, S. H. *et al.* Feasibility of quantitative inorganic arsenic speciation at the parts-per-trillion level using solid phase extraction and femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Science and Technology**, [S. l.], v. 12, art. 28, 2021. DOI: 10.1186/s40543-021-00280-8.

LIAO, H.-T. *et al.* Vertical characteristics of potential PM_{2.5} sources in the urban environment. **Aerosol and Air Quality Research**, [S. l.], v. 23, art. 220361, 2023. DOI: 10.4209/aaqr.220361.

LIMA, K. M. G.; MORAIS, C. L. M.; NEVES, A. C. O. **Chemometrics**: a university course using the R language. Ponta Grossa, PR: Atena, 2024. E-book.

LIMA, L. H. V. *et al.* Baseline concentrations, source apportionment, and probabilistic risk assessment of heavy metals in urban street dust in Northeast Brazil. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 858, art. 159750, 2023. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.159750.

LIN, Y.-C. *et al.* Enhancements of airborne particulate arsenic over the subtropical free troposphere: impact of southern Asian biomass burning. **Atmospheric Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 18, p. 13865-13879, 2018. DOI: 10.5194/acp-18-13865-2018.

LIU, L. *et al.* Size-dependent aerosol iron solubility in urban atmosphere. **Climate and Atmosphere Science**, [S. l.], v. 5, n. 53, 2022. DOI: 10.1038/s41612-022-00277-z

LONGORIA-RODRÍGUEZ, F. E. *et al.* Sequential SEM-EDS, PLM, and MRS microanalysis of individual atmospheric particles: a useful tool for assigning emission sources. **Toxics**, [S. l.], v. 9, art. 37, 2021. DOI: 10.3390/toxics9020037.

LOURDES, A. M. F. O. *et al.* Chemical characterization and human health risk assessment analysis of Cd, Cr, Fe, Mn and Zn contents in street dust from different urban sites in Minas Gerais state, Southeastern Brazil. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 7, n. 26, p. 36-50, 2020. DOI: 10.30744/brjac.2179-3425.AR-34-2019.

MACEDO, S. M. **Estratégias analíticas para análise de especiação de arsênio, antimônio e selênio em amostras ambientais usando amostragem por suspensão**

e HG AAS. 2010. 118 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

MARCHEFAVE, G. G. *et al.* Uv–Vis molecular spectral resolution of multi-level mixture design-fingerprints of yerba mate leaves by chemometric methods. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 199, art. 110021, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.110021>

MAJUMDER, S. *et al.* Hollow fiber liquid phase microextraction combined with total reflection X-ray fluorescence spectrometry for the determination of trace level inorganic arsenic species in waters. **Talanta**, [S. l.], v. 217, art. 121005, 2020. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121005.

MAO, X. *et al.* Temporal trend of arsenic in outdoor air PM_{2.5} in Wuhan, China, in 2015–2017 and the personal inhalation of PM-bound arsenic: implications for human exposure. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 27, p. 21654-21665, 2020. DOI: 10.1007/s11356-020-08626-2.

MATOUSEK, T. *et al.* Direct speciation analysis of arsenic in whole blood and blood plasma at low exposure levels by hydride generation-cryotrapping-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 89, p. 9633-9637, 2017. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b01868.

MERTINS, H. L. *et al.* Ação do arsênio no organismo e suas consequências: uma revisão bibliográfica. *In*: 24º SEMINÁRIO INTERINSTITUCIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO: CIÊNCIA E TECNOLOGIA PARA A TRANSFORMAÇÃO SOCIAL, 2019, Cruz Alta. **Anais [...]**. Cruz Alta: Unicruz, 2019. p. 1-4.

MICHALICOVÁ, R. Seasonal variation of arsenic in PM₁₀ and PM_x in an urban park: the influence of vegetation-related biomethylation on the distribution of its organic species and air quality. **Chemosphere**, [S. l.], v. 362, art. 142721, 2024a. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.142721.

MICHALICOVÁ, R. *et al.* Seasonal and spatial variations of arsenic and its species in particulate matter in an urban environment of Brno, Czech Republic. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 31, p. 55251-55262, 2024b. DOI: 10.1007/s11356-024-34645-4.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. 5th ed. Harlow: Pearson Prentice Hall, 2005. 285 p.

MIMURA, A. M. S. **Estudo crítico de métodos de preparo de amostras de material particulado atmosférico para determinação de elementos-traço por espectrometria de absorção**. 2017. 202 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2017.

MIMURA, A. M. S.; FERREIRA, C. C. M.; SILVA, J. C. J. Fast and feasible sample preparation methods for extraction of trace elements from deposited particulate matter samples. **Analytical Methods**, [S. l.], v. 9, p. 490-499, 2017. DOI: 10.1039/c6ay03135h.

MIMURA, A. M. S.; FERREIRA, C. C. M.; SILVA, J. C. J. Evaluation of atmospheric particulate matter from an industrial area in Southeast Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, [S. l.], v. 192, art. 765, 2020. DOI: 10.1007/s10661-020-08743-y.

MOE, B. *et al.* Comparative cytotoxicity of fourteen trivalent and pentavalent arsenic species determined using real-time cell sensing. **Journal of Environmental Sciences**, [S. l.], v. 49, p. 113-124, 2016. DOI: 10.1016/j.jes.2016.10.004.

MOHAMMED, E.; MOHAMMED, T.; MOHAMMED, A. Optimization of instrument conditions for the analysis for mercury, arsenic, antimony and selenium by atomic absorption spectroscopy. **MethodsX**, [S. l.], v. 5, p. 824-833, 2018. DOI: 10.1016/j.mex.2018.07.016.

MOLIN, M. *et al.* Arsenic in the human food chain, biotransformation and toxicology – review focusing on seafood arsenic. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, [S. l.], v. 31, p. 249-259, 2015. DOI: 10.1016/j.jtemb.2015.01.010.

MONTEIRO, M. *et al.* Assessment of potential environmental risks posed by soils of a deactivated coal mining area in Northern Portugal—impact of arsenic and antimony. **Pollutants**, [S. l.], v. 5, n. 2, art. 15, 2025. DOI: 10.3390/pollutants5020015.

MOURA, I. F. S. *et al.* Use of statistical multivariate analysis to identify sources emitting particulate matter in Belo Horizonte, Brazil. **Revista Ambiente & Água**, [S. l.], v. 13, n. 4, p. e2202, 2018. DOI: 10.4136/1980-993X.

MULLAPUDI, V. B. K. A simple and rapid copper-assisted microprecipitation method for the on-site separation of inorganic arsenic species in water samples followed by hydride generation atomic fluorescence spectrometry determination. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S. l.], v. 211, art. 106833, 2024. DOI: 10.1016/j.sab.2023.106833.

MUZAFFAR, S. Mechanistic understanding of the toxic effects of arsenic and warfare arsenicals on human health and environment. **Cell Biology and Toxicology**, [S. l.], v. 39, p. 85-110, 2023. DOI: 10.1007/s10565-022-09710-8.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

NOGUEIRA, A. (org.). **ICP-MS: espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado**. 1. ed. [S. l.]: Quipá Editora, 2023. 63 p..

NOGUEIRA, R. Metrological traceability of measurement results in pharmaceutical and chemical sciences: selection and use of certified reference materials. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 26, n. 2, p. 209-217, 2015. DOI: 10.5935/0103-5053.20140259.

NUGRAHA, W. C.; ELISHIAN, C.; KETRIN, R. Determination of total arsenic in fish by hydride-generation atomic absorption spectrometry: method validation, traceability and uncertainty evaluation. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, [S. l.], v. 60, art. 12036, 2017. DOI: 10.1088/1755-1315/60/1/012036.

PAGLIANO, E. *et al.* Application of direct analysis in real time to study chemical vapor generation mechanisms: reduction of dimethylarsinic(V) acid with aqueous NaBH₄ under non-analytical conditions. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 412, p. 7603-7613, 2020. DOI: 10.1007/s00216-020-02896-y.

PANG, S. *et al.* On-site determination of total dissolved inorganic arsenic in natural waters by a portable atomic fluorescence spectroscopy. **Talanta**, [S. l.], v. 297, art. 128566, 2026. DOI: 10.1016/j.talanta.2025.128566.

PATEL, K. S. *et al.* A review on arsenic in the environment: contamination, mobility, sources, and exposure. **RSC Advances**, [S. l.], v. 13, p. 8803-8825, 2023. DOI: 10.1039/d3ra00789h.

PAULA, J. F. R.; FROES-SILVA, R. E. S.; CIMINELLI, V. S. T. Arsenic determination in complex mining residues by ICP OES after ultrasonic extraction. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 104, p. 12-16, 2012. DOI: 10.1016/j.microc.2012.03.019.

PÉDROT, M. *et al.* Unravelling the fate of arsenic during re-oxidation of reduced wetland waters: experimental constraints and environmental consequences. **Comptes Rendus Geoscience**, [S. l.], v. 347, p. 304-314, 2015. DOI: 10.1016/j.crte.2015.03.002.

PÉTURSDÓTTIR, Á. H. *et al.* Quantification of labile and stable non-polar arsenolipids in commercial fish meals and edible seaweed samples. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S. l.], v. 33, p. 102-110, 2018. DOI: 10.1039/c7ja00333a.

PIAI, K. A. **Avaliação de risco à saúde humana associada a exposição inalatória de arsênio, níquel e chumbo no MP10 de fonte veicular, na cidade de São Paulo, SP.** 2022. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

PIANI, L. L. *et al.* Particulate matter (PM_{2.5}, PM₁₀) exposure and assisted reproductive technology outcomes in fresh cycles: a systematic review and meta-analysis. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 361, art. 121518, 2025. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2025.121518.

PIERCE, F. D.; BROWN, H. R. Comparison of inorganic interferences in atomic absorption spectrometric determination of arsenic and selenium. **Analytical Chemistry**, [S. I.], v. 49, n. 9, p. 1417-1422, 1977.

PINZÓN-BEDOYA, C. H. *et al.* Determination of arsenic speciation in rice from Colombia and its implications for health risk assessment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [S. I.], v. 17, art. 2921, 2020. DOI: 10.3390/ijerph17082921.

PISTÓN, M. *et al.* Determination of total arsenic and inorganic arsenic in water samples by hydride generation atomic absorption spectrometry. **Environmental Geochemistry and Health**, [S. I.], v. 34, n. 2, p. 273-278, 2012. DOI: 10.1007/s10653-011-9436-9.

PLOCOSTE, T. *et al.* Wet scavenging process of particulate matter (PM10): a multivariate complex network approach. **Atmospheric Pollution Research**, [S. I.], v. 12, art. 101095, 2021. DOI: 10.1016/j.apr.2021.101095.

PRIEGO-CAPOTE, F.; CASTRO, M. D. L. Ultrasound-assisted digestion: A useful alternative in sample preparation. **Journal of biochemical and biophysical methods**, [S. I.], v. 70, p. 299-310, 2007. DOI:10.1016/j.jbbm.2006.09.006

QI, Z. *et al.* Assessing the impact of PM2.5-bound arsenic on cardiovascular risk among workers in a non-ferrous metal smelting area: insights from chemical speciation and bioavailability. **Environmental Science & Technology**, [S. I.], v. 58, p. 8228-8238, 2024. DOI: 10.1021/acs.est.3c10761.

RAJEDRAN, S. *et al.* Arsenic and environment: a systematic review on arsenic sources, uptake mechanism in plants, health hazards and remediation strategies. **Topics in Catalysis**, [S. I.], v. 67, p. 325-341, 2024. DOI: 10.1007/s11244-023-01901-9.

ROCHA, F. R. P.; NÓBREGA, J. A. Microwave-assisted sample preparation: a review of 50 years of achievements and trends. **Analytica Chimica Acta**, [S. I.], v. 1408, art. 345473, 2026. DOI: 10.1016/j.aca.2026.345473.

ROSA, L. F.; SILVA, E. L. Metais pesados no ar atmosférico – uma revisão teórica. **Environmental Science & Technology Innovation**, [S. I.], v. 3, n. 1, p. 167-189, 2024. DOI: 10.1186/s12302-.

ROY, N. K.; MURPHY, A.; COSTA, M. Arsenic methyltransferase and methylation of inorganic arsenic. **Biomolecules**, [S. I.], v. 10, art. 1351, 2020. DOI: 10.3390/biom10091351.

SANTOS, J. M.; REIS JUNIOR, N. C.; GALVÃO, E. S. (org.) **Material Particulado na Atmosfera Urbana e suas Interações com a Saúde Humana**. 1. ed. Goiânia: Alta Performance, 2022. E-book. 170 p.

SCARAMBONI, C. *et al.* Characterization of cross-continental PM_{2.5}: insights into emissions and chemical composition. **Atmospheric Research**, [S. l.], v. 305, art. 107423, 2024. DOI: 10.1016/j.atmosres.2024.107423.

SCHRAUFNAGEL, D. E. *et al.* A review by the Forum of International Respiratory Societies' Environmental Committee, part 1: the damaging effects of air pollution. **Chest**, [S. l.], v. 155, n. 2, p. 409-416, 2019. DOI: 10.1016/j.chest.2018.10.042.

SECCO, F.; INDELLI, A.; BONORA, P. L. A kinetic study of the reaction of arsenic acid with iodide ions. **Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 9, n. 2, p. 337-342, 1970.

SEMYSLIN, F. A. *et al.* Switchable hydrophilicity solvent-assisted solidified floating organic drop microextraction for separation and determination of arsenic in water and fish samples. **Talanta**, [S. l.], v. 272, art. 125782, 2024. DOI: 10.1016/j.talanta.2024.125782.

SHALTOUT, A. A. *et al.* Synchrotron X-ray fluorescence and X-ray absorption near edge structure of low concentration arsenic in ambient air particulates. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S. l.], v. 36, p. 981-992, 2021. DOI: 10.1039/D0JA00504E.

SHARTZ, I. Assumption-checking rather than (just) testing: the importance of visualization and effect size in statistical diagnostics. **Behavior Research Methods**, [S. l.], v. 56, p. 826-845, 2024. DOI: 10.3758/s13428-023-02072-x.

SHI, W.; XU, Y.; WU, W.; ZENG, X.-C. Biological effect of phosphate on the dissimilatory arsenate-respiring bacteria-catalyzed reductive mobilization of arsenic from contaminated soils. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 308, art. 119698, 2022.

SHRAIM, A. *et al.* Arsenic speciation in urine and blood samples from a human exposure study. **Journal of International Environmental Application & Science**, [S. l.], v. 3, n. 4, p. 215-223, 2008.

SIEBER, J. R. How to use and how not to use certified reference materials in industrial chemical metrology laboratories. **Powder Diffraction**, [S. l.], v. 35, n. 2, p. 104-111, 2020. DOI: 10.1017/S0885715620000202.

SILVA, D. C. C. **Determinação de elementos potencialmente tóxicos em amostras de solo utilizando extração assistida por ultrassom e espectrometria de absorção atômica**. 2018. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2018.

SILVA, F. L. F. *et al.* Magnetic solid phase extraction as a nonchromatographic method for the quantification of ultratrace inorganic arsenic in rice by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP OES). **Food Chemistry**, [S. l.], v. 412, art. 135461, 2023. DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.135461.

SINGH, N. *et al.* Determination of arsenic and mercury metals in suspended particulate matter by flame/flameless atomic absorption spectrometer. **Atmospheric Pollution Research**, [S. I.], v. 1, p. 112-117, 2010. DOI: 10.5094/APR.2010.014.

SOBRINHO, O. M. *et al.* From mining to fire outbreaks: the relative impact of pollutants sources on air quality in the metropolitan area of Belo Horizonte. **Atmospheric Pollution Research**, [S. I.], v. 15, n. 6, art. 102118, 2024. DOI: 10.1016/j.apr.2024.102118.

SOTO-REYES, E. *et al.* Role of the alkali labile sites, reactive oxygen species and antioxidants in DNA damage induced by methylated trivalent metabolites of inorganic arsenic. **BioMetals**, [S. I.], v. 18, p. 493-506, 2005. DOI: 10.1007/s10534-005-0858-7.

SOUZA, A. *et al.* The impact of meteorological variables on particulate matter concentrations. **Atmosphere**, [S. I.], v. 16, art. 875, 2025. DOI: 10.3390/atmos16070875.

SOUZA, I. E. M. *et al.* A contaminação por arsênio nos solos e nas águas subterrâneas no estado de Minas Gerais, Brasil: fontes, riscos à saúde, estratégias de mitigação. **Research, Society and Development**, [S. I.], v. 11, n. 5, p. e0111526960, 2022. DOI: 10.33448/rsd-v11i5.26960.

SOUZA, J. M. O. *et al.* Arsênio e arroz: toxicidade, metabolismo e segurança alimentar. **Química Nova**, [S. I.], v. 38, n. 1, p. 118-127, 2015. DOI: 10.5935/0100-4042.20140279.

SOWERS, T. D. *et al.* Interconnected soil iron and arsenic speciation effects on arsenic bioaccessibility and bioavailability: a scoping review. **J Toxicol. Environ. Health B. Crit. Rev.**, [S. I.], v. 25, n. 1, p. 1-22, 2022. DOI: 10.1080/10937404.2021.1996499.

SRIVASTAVA, D. *et al.* Comparative receptor modelling for the sources of fine particulate matter (PM_{2.5}) at urban sites in the UK. **Atmospheric Environment**, [S. I.], v. 343, art. 120963, 2025. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2024.120963.

SUGIYAMA, N. Attenuation of doubly charged ion interferences on arsenic and selenium by ICP-MS under low kinetic energy collision cell conditions with hydrogen cell gas. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S. I.], v. 36, p. 294-302, 2021. DOI: 10.1039/d0ja00301h.

SUI, S. *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of PM_{2.5}-bound arsenic: a 7-year observation in the urban area of Jinan, China. **Environmental Geochemistry and Health**, [S. I.], v. 44, p. 4619-4630, 2022. DOI: 10.1007/s10653-022-01233-9.

SUN, M. *et al.* Investigation of a haze-to-dust and dust swing process at a coastal city in northern China part II: a study on the solubility of iron and manganese across aerosol sources and secondary processes. **Atmospheric Environment**, [S. I.], v. 328, art. 120532, 2024.

TAKASE, I. *et al.* A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**, [S. l.], v. 25, n. 6B, p. 1132-1144, 2002.

TAN, X. *et al.* Study of ultrasound-assisted low-pressure closed acid digestion method for trace element determination in rock samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Molecules**, [S. l.], v. 30, art. 342, 2025. DOI: 10.3390/molecules30020342.

TANDA, S. *et al.* Occurrence, seasonal variation, and size resolved distribution of arsenic species in atmospheric particulate matter in an urban area in southeastern Austria. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 54, p. 5532-5539, 2020. DOI: 10.1021/acs.est.9b07707.

TANG, L. *et al.* On-site determination of aquatic arsenic using hydride generation combined with portable absorbance detector. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 209, art. 112878, 2025. DOI: 10.1016/j.microc.2025.112878.

THANGAVEL, P.; PARK, D.; LEE, Y.-C. Recent insights into particulate matter (PM_{2.5})-mediated toxicity in humans: an overview. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [S. l.], v. 19, art. 7511, 2022. DOI: 10.3390/ijerph19127511.

THERMO ELECTRON CORPORATION. **S Series atomic absorption spectrometers: operators manual**. Issue 3d. Cambridge: Thermo Electron Manufacturing, 2004. 68 p.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. **Atomic absorption spectrometry: methods manual**. Issue 5. Cambridge: Thermo Fisher Scientific, 2010.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. **Method guide: As in seawater**. Cambridge: Thermo Fisher Scientific, 2016. 2 p.

TIAN, X. *et al.* Effects of rain and snow on the air quality index, PM_{2.5} levels, and dry deposition flux of PCDD/Fs. **Aerosol and Air Quality Research**, [S. l.], v. 21, n. 8, art. 210158, 2021. DOI: 10.4209/aaqr.210158.

TONG, J. *et al.* Biotransformation of seafood arsenic by intestinal microbiota: a critical review on ecotoxicological and health risk implications. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S. l.], v. 307, art. 119394, 2025. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2025.119394.

TORRES, F. T. P.; MARTINS, L. A. Fatores que influenciam na concentração do material particulado inalável na cidade de Juiz de Fora (MG). **Caminhos de Geografia**, [S. l.], v. 4, n. 16, p. 23-39, 2005.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Arsenic Compounds**. EPA, 2021. Disponível em: <https://www.epa.gov/haps/health-effects-notebook-hazardous-air-pollutants>. Acesso em: 10 jun. 2026.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Health Effects Notebook for Hazardous Air Pollutants**. EPA, 2025. Disponível em: <https://www.epa.gov/haps/health-effects-notebook-hazardous-air-pollutants>. Acesso em: 10 jun. 2026.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3050B: acid digestion of sediments, sludges, and soils**. Revision 2. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, 1996. 12 p.

VAREJÃO, E. V. V. *et al.* Arsenic and trace metals in river water and sediments from the southeast portion of the Iron Quadrangle, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [S. l.], v. 33, p. 875-883, 2010.

VECCHIA, P. D. *et al.* Evaluation of ultrasound systems for total determination of As, Cd, Ni, and Pb in soil and sediment by ICP-MS and GF AAS - Is it a green approach? **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 220, art. 116444, 2026.

VITHANAGE, M. *et al.* Deposition of trace metals associated with atmospheric particulate matter: Environmental fate and health risk assessment. **Chemosphere**, [S. l.], v. 303, art. 135051, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135051>.

WALCERZ, M.; BULSKA, E.; HULANICKI, A. Study of some interfering processes in the arsenic, antimony and selenium determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 346, p. 622-626, 1993.

WANG, R. *et al.* Effects of precipitation on the air quality index, PM_{2.5} levels and on the dry deposition of PCDD/Fs in the ambient air. **Aerosol and Air Quality Research**, [S. l.], v. 23, n. 4, art. 220417, 2023. DOI: 10.4209/aaqr.220417.

WANG, Y. *et al.* Effect of pregnancy and infancy exposure to outdoor particulate matter (PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀) and SO₂ on childhood pneumonia in preschool children in Taiyuan City, China. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 375, art. 126303, 2025. DOI: 10.1016/j.envpol.2025.126303.

WELNA, M.; SZYMCZYCHA-MADEJA, A.; POHL, P. New ultrasound-assisted extraction sample preparation procedure for the fast determination of total Sn in canned tomatoes by HG-ICP OES. **Processes**, [S. l.], v. 11, art. 2428, 2023. DOI: 10.3390/pr11082428.

WELZ, B. **Atomic Absorption Spectrometry**. 2. ed. Weinheim: VCH, 1985.

WELZ, B. *et al.* Investigation of reactions and atomization of arsine in a heated quartz tube using atomic absorption and mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S. l.], v. 45, n. 11, p. 1235-1256, 1990.

WELZ, B.; GUO, T. Formation and interpretation of double peaks in flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S. l.], v. 47, n. 5, p. 645-658, 1992.

WELZ, B.; SCHLEMMER, G.; MUDAKAVI, J. R. Palladium nitrate - magnesium nitrate modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S. l.], v. 3, p. 93-97, 1988. DOI: 10.1039/JA9880300093.

WERNER, J. *et al.* Ultrasound-assisted microextraction: advancements, applications, and future directions in analytical chemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 194, pt. B, 118535, jan. 2026. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2025.118535>.

WONDRACEK, M. H. P. **Especiação redox de arsênio em amostras ambientais: estudos envolvendo a detecção por espectrometria de absorção atômica acoplado a geração de hidretos HG-AAS**. 2011. 67 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2011.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide**. Geneva: World Health Organization, 2021.

XIE, J. *et al.* Distribution and chemical speciation of arsenic in different sized atmospheric particulate matters. **Journal of Environmental Sciences**, [S. l.], v. 108, p. 1-7, 2021. DOI: 10.1016/j.jes.2021.02.010.

XIE, R. *et al.* Determination of total toxic arsenic species in human urine using hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S. l.], v. 22, p. 553-560, 2007. DOI: 10.1039/b612979j.

XU, F. *et al.* Selenium in photochemical vapor generation: mechanism study and potential nonchromatographic speciation analysis. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 96, p. 325-330, 2024. DOI: 10.1021/acs.analchem.3c04180.

YANG, Z. *et al.* Nonlinear and lagged meteorological effects on daily levels of ambient PM_{2.5} and O₃: evidence from 284 Chinese cities. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 278, art. 123931, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123931.

YU, H. *et al.* Recent developments in determination and speciation of arsenic in environmental and biological samples by atomic spectrometry. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 152, art. 104312, 2020. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104312.

ZAREI, M.; YEGANEH, B. Vertical distribution analysis of PM_{2.5} concentration at urban highway intersections using low-cost sensors and unmanned aerial vehicles. **Urban Climate**, [S. l.], v. 59, art. 102243, 2025. DOI: 10.1016/j.uclim.2024.102243.

ZHANG, J. *et al.* Impact of urban space on PM_{2.5} distribution: a multiscale and seasonal study in the Yangtze River Delta urban agglomeration. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 363, art. 121287, 2024. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.121287.

ZHANG, T. *et al.* Protective effects of natural products against lung damage caused by fine particulate matter. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 384, art. 126942, 2025. DOI: 10.1016/j.envpol.2025.126942.

ZHANG, X.; YUAN, C.; ZHUANG, Z. Exploring the change in PM_{2.5} and ozone concentrations caused by aerosol–radiation interactions and aerosol–cloud interactions and the relationship with meteorological factors. **Atmosphere**, [S. l.], v. 12, art. 1585, 2021. DOI: 10.3390/atmos12121585.

ZHANG, Y. *et al.* Methods and applications for quantitative assessment of uncertainty in atmospheric particulate matter source profiles. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 338, art. 120815, 2024. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2024.120815.

ZHANG, Y.; HAN, Y. Direct measurement techniques for atmospheric aerosol: physical properties review. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 344, art. 121034, 2025. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2025.121034.

APÊNDICE A - p-VALORES DOS TESTES DE TUKEY CALCULADOS PARA AVALIAÇÃO DA OTIMIZAÇÃO INSTRUMENTAL

Tabela 16 - Valores de p obtidos pelo teste de Tukey para avaliar a diferença estatística dos sinais analíticos de solução de As(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ obtidos entre 30 e 40 rpm de velocidade de bomba peristáltica com $N = 3$

Velocidades da bomba peristáltica comparadas (rpm)		p-valor
30	32	0,02
30	34	0,09
30	36	$1,00 \cdot 10^{-2}$
30	38	$1,84 \cdot 10^{-4}$
30	40	$2,00 \cdot 10^{-6}$
32	34	0,91
32	36	0,66
32	38	0,10
32	40	$2,36 \cdot 10^{-4}$
34	36	0,19
34	38	0,02
34	40	$6,06 \cdot 10^{-5}$
36	38	0,73
36	40	$2,32 \cdot 10^{-3}$
38	40	0,02

Vazão do gás de arraste (Ar) = 150 mL min^{-1} ; *delay time* = 45 s; altura do queimador = 13,9 mm; [HCl] = $5,0 \text{ mol L}^{-1}$; [NaBH₄] = 0,50% (m v⁻¹)
 Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela 17 - Valores de p obtidos pelo teste de Tukey para avaliar a diferença estatística dos sinais analíticos de solução de As(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ obtidos entre 100 e 200 mL min^{-1} de vazão de gás de arraste (Ar) com $N = 3$

Vazões de gás de arraste comparadas (mL min^{-1})		p-valor
100	120	$3,74 \cdot 10^{-3}$
100	140	$3,00 \cdot 10^{-4}$
100	160	$1,90 \cdot 10^{-3}$
100	180	$1,00 \cdot 10^{-6}$
100	200	$1,00 \cdot 10^{-7}$
120	140	0,58
120	160	1,00
120	180	$3,45 \cdot 10^{-4}$
120	200	$1,62 \cdot 10^{-5}$
140	160	0,82
140	180	$4,37 \cdot 10^{-3}$
140	200	$1,31 \cdot 10^{-4}$
160	180	$6,40 \cdot 10^{-4}$
160	200	$2,69 \cdot 10^{-5}$
180	200	0,25

Velocidade da bomba peristáltica = 40 rpm; *delay time* = 45 s; altura do queimador = 13,9 mm; $[\text{HCl}] = 5,0 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{NaBH}_4] = 0,50\% (\text{m v}^{-1})$

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela 18 - Valores de p obtidos pelo teste de Tukey para avaliar a diferença estatística dos sinais analíticos de solução de As(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ obtidos entre 1,0 e 5,0 mol L^{-1} de HCl com $N = 3$

Concentrações de HCl comparadas (mol L^{-1})		p-valor
1,0	3,0	$1,21 \cdot 10^{-3}$
1,0	5,0	$4,20 \cdot 10^{-6}$
1,0	7,0	$1,90 \cdot 10^{-6}$
1,0	9,0	$4,60 \cdot 10^{-6}$
3,0	5,0	$2,16 \cdot 10^{-3}$
3,0	7,0	$5,89 \cdot 10^{-4}$
3,0	9,0	$2,53 \cdot 10^{-3}$
5,0	7,0	0,86
5,0	9,0	1,00
7,0	9,0	0,80

Velocidade da bomba peristáltica = 40 rpm; vazão de gás de arraste = 100 mL min^{-1} ; *delay time* = 50 s; 13,7 mm de altura do queimador; $[\text{NaBH}_4] = 0,50\%$ (m v^{-1})

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela 19 - Valores de p obtidos pelo teste de Tukey para avaliar a diferença estatística dos sinais analíticos de solução de As(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ obtidos entre 0,25 e 2,00% (m v⁻¹) de redutor (NaBH_4) com $N = 3$

Concentração de NaBH_4 comparadas (% m v ⁻¹)		p-valor
0,25	0,50	0,00
0,25	0,75	0,00
0,25	1,00	0,00
0,25	1,25	0,00
0,25	1,50	0,00
0,25	1,75	0,00
0,25	2,00	0,00
0,50	0,75	$1,00 \cdot 10^{-6}$
0,50	1,00	0,00
0,50	1,25	0,00
0,50	1,50	0,00
0,50	1,75	0,00
0,50	2,00	0,00
0,75	1,00	0,02
0,75	1,25	$6,00 \cdot 10^{-7}$
0,75	1,50	$2,90 \cdot 10^{-6}$
0,75	1,75	$1,20 \cdot 10^{-6}$
0,75	2,00	$2,40 \cdot 10^{-6}$
1,00	1,25	$4,09 \cdot 10^{-4}$
1,00	1,50	$3,19 \cdot 10^{-3}$
1,00	1,75	$1,04 \cdot 10^{-3}$

Tabela 19 - Valores de p obtidos pelo teste de Tukey para avaliar a diferença estatística dos sinais analíticos de solução de As(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ obtidos entre 0,25 e 2,00% (m v⁻¹) de redutor (NaBH_4) com $N = 3$ (continuação)

1,00	2,00	$2,42 \cdot 10^{-3}$
1,25	1,50	0,95
1,25	1,75	1,00
1,25	2,00	0,98
1,50	1,75	1,00
1,50	2,00	1,00
1,75	2,00	1,00

Velocidade da bomba peristáltica = 40 rpm; vazão do gás de arraste = 100 mL min^{-1} ; *delay time* = 50 s; altura do queimador = 13,7 mm; $[\text{HCl}] = 5,0 \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela 20 - Valores de p obtidos pelo teste de Tukey para avaliar a diferença estatística dos sinais analíticos de solução de As(V) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ com pré-redução com 2,00% (m v^{-1}) de KI e ácido L-ascórbico entre 2,5 e 25,0% (v v^{-1}) de HCl com $N = 3$

Teores de acidez comparados (% v v^{-1})		p-valor
2,5	5,0	0,25
2,5	10,0	$6,43 \cdot 10^{-5}$
2,5	15,0	$1,00 \cdot 10^{-7}$
2,5	20,0	$1,00 \cdot 10^{-7}$
2,5	25,0	$1,00 \cdot 10^{-7}$
5,0	10,0	$1,84 \cdot 10^{-3}$
5,0	15,0	$1,00 \cdot 10^{-6}$
5,0	20,0	$6,00 \cdot 10^{-7}$
5,0	25,0	$1,10 \cdot 10^{-6}$
10,0	15,0	$6,49 \cdot 10^{-4}$
10,0	20,0	$2,52 \cdot 10^{-4}$
10,0	25,0	$7,46 \cdot 10^{-4}$
15,0	20,0	0,98
15,0	25,0	1,00
20,0	25,0	0,97

Vazão do gás de arraste (Ar) = 150 mL min^{-1} ; vazão do gás de arraste (Ar) = 100 mL min^{-1} ; *delay time* = 45 s; altura do queimador = 13,9 mm; $[\text{HCl}] = 5,0 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{NaBH}_4] = 0,50\%$ (m v^{-1})
 Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

APÊNDICE B - PROGRESSO ACADÊMICO E PRODUÇÃO CIENTÍFICA

1) Disciplinas cursadas

212034: Métodos Espectroanalíticos

212053: Ética e Segurança em Laboratórios de Pesquisa em Química

212056: Planejamento de Misturas

2) Participação em eventos

37º Encontro Regional Da Sociedade Brasileira de Química MG. 2025. (Congresso).

3) Capítulos de livros publicados

MIMURA, A. M. S. ; LIMA, E. O. ; MARTINS, C. C. ; SILVA, J. C. J.. Material particulado atmosférico: determinação de elementos-traço e implicações ambientais. In: Marco Aurelio Kistemann Junior; Bárbara Lucia de Almeida; Eder Barboza Kapisch. (Org.). **Pesquisas no Instituto de Ciências Exatas, Engenharias e Arquitetura da UFJF**. s. ed.São Paulo: Akademy, 2026, v. 2, p. 1-241.

4) Resumos expandidos apresentados em anais de congressos

LIMA, E. O.; SILVA, J. C. J. Avaliação e otimização das condições instrumentais para análise de arsênio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS). In: **37º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química**, 2025, Ouro Preto - MG. Anais do Evento: 37º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química de Minas Gerais, 2025.

5) Apresentação de trabalho

LIMA, E. O.; SILVA, J. C. J. **Avaliação e otimização das condições instrumentais para análise de arsênio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS)**. 2025. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

6) Orientações

BASTOS, F. C. **Avaliação do efeito de interferentes metálicos na determinação de arsênio por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (HG-AAS).** 2026. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Abi - Química) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2026. (Co-orientador).

MORAES, L. S. **Estudo da adsorção da espécie metálica Zn^{2+} em resinas de troca iônica para a remoção de poluentes de efluentes aquosos.** 2026. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Abi - Química) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2026. (Co-orientador).