

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
BACHARELADO EM QUÍMICA

FELIPE CORRÊA BASTOS

**Avaliação da determinação de arsênio por Espectrometria de Absorção
Atômica com Geração de Hidretos (HG-AAS) frente a interferentes metálicos**

JUIZ DE FORA
2026

FELIPE CORRÊA BASTOS

Avaliação da determinação de arsênio por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (HG-AAS) frente a interferentes metálicos

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Juiz de Fora,
como requisito parcial para a obtenção do
título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Júlio César José da Silva

Coorientador: Me. Eduardo de Oliveira Lima

JUIZ DE FORA

2026

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado força, saúde e perseverança ao longo de toda esta trajetória.

Aos meus pais, pelo apoio incondicional durante todos esses anos. Mesmo à distância, nunca deixaram de ser meu alicerce, oferecendo suporte, incentivo e confiança nos momentos em que mais precisei.

À minha namorada, por estar sempre ao meu lado, com carinho, paciência e companheirismo, inclusive nos momentos de cansaço, ansiedade e surtos com a faculdade, principalmente nas disciplinas de Física e Físico-Química.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Júlio César José da Silva, por ter aceitado orientar este trabalho e por toda a ajuda, atenção e contribuição durante o desenvolvimento do projeto.

Ao meu coorientador, Me. Eduardo de Oliveira Lima, por todo o acompanhamento, pelas ideias, explicações, paciência e disponibilidade ao longo de todo o trabalho.

Ao Me. Gabriel Rocha Figueira Caldeira por ter aceitado de bom grado a fazer parte da banca examinadora.

Aos amigos, pelos momentos de descontração, apoio e convivência, que tornaram essa caminhada mais leve.

À Universidade Federal de Juiz de Fora e aos órgãos de fomento, pelo suporte e pela estrutura que tornaram possível a realização deste projeto.

RESUMO

O arsênio é um metaloide de elevada importância ambiental e toxicológica, principalmente devido aos efeitos associados à exposição prolongada às suas formas inorgânicas. Sua determinação em amostras aquosas requer técnicas sensíveis e controle adequado das condições químicas envolvidas na análise. Neste trabalho, avaliou-se a determinação de arsênio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS) na presença de interferentes metálicos e sob diferentes condições relacionadas à formação da arsina. Fe^{3+} e Cu^{+2} foram avaliados individualmente nas concentrações de 1, 5, 10 e 20 mg L^{-1} e, em conjunto, a 10 mg L^{-1} cada. Também foram estudados Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} e Co^{2+} , individualmente e em uma mistura multielementar, na concentração de 10 mg L^{-1} . A concentração de NaBH_4 foi avaliada entre 0,25 e 1,75% (m/v), enquanto a influência do HCl na etapa de pré-redução foi investigada nas concentrações de 0, 5, 10, 20 e 25% (v/v). Para a determinação de arsênio total, o As(V) foi previamente reduzido a As(III) utilizando iodeto de potássio e ácido L-ascórbico, ambos a 2% (m/v), em meio ácido. A concentração de NaBH_4 selecionada foi 1,25% (m/v), e a condição com 20% (v/v) de HCl apresentou a maior resposta na etapa de pré-redução. Nas condições avaliadas, os metais estudados não provocaram supressão expressiva do sinal analítico. A mistura multielementar apresentou a maior redução, correspondente a 4,96%. O procedimento foi aplicado a duas amostras de água coletadas em Ouro Preto, Minas Gerais, obtendo-se concentrações de $18,38 \pm 0,32 \mu\text{g L}^{-1}$ para a Mina do Jeje e $90,77 \pm 1,12 \mu\text{g L}^{-1}$ para a Residência. Os ensaios de adição de padrão realizados após a digestão apresentaram recuperações entre 86,0 e 95,5%. Os resultados indicaram que, nas condições estudadas, a HG-AAS apresentou boa tolerância aos interferentes metálicos avaliados e resposta adequada para a determinação de arsênio nas amostras analisadas, desde que as condições químicas da pré-redução e da geração da arsina fossem devidamente controladas.

Palavras-chave: arsênio; geração de hidretos; absorção atômica; interferentes metálicos; amostras aquosas.

ABSTRACT

Arsenic is a metalloid of significant environmental and toxicological concern, mainly because of the adverse effects associated with prolonged exposure to its inorganic forms. Its determination in aqueous samples requires sensitive analytical techniques and adequate control of the chemical conditions involved in the analysis. In this study, arsenic determination by hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS) was evaluated in the presence of metallic interferents and under different conditions related to arsine formation. Fe^{3+} and Cu^{2+} were evaluated individually at concentrations of 1, 5, 10, and 20 mg L^{-1} and jointly at 10 mg L^{-1} each. Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , and Co^{2+} were also investigated individually and in a multielement mixture at a concentration of 10 mg L^{-1} . The NaBH_4 concentration was evaluated from 0.25 to 1.75% (m/v), whereas the influence of HCl during the pre-reduction step was investigated at concentrations of 0, 5, 10, 20, and 25% (v/v). For total arsenic determination, As(V) was pre-reduced to As(III) using potassium iodide and L-ascorbic acid, both at 2% (m/v), in an acidic medium. The selected NaBH_4 concentration was 1.25% (m/v), and the condition containing 20% (v/v) HCl provided the highest analytical response during the pre-reduction step. Under the evaluated conditions, the investigated metals did not cause significant suppression of the analytical signal. The multielement mixture produced the greatest signal reduction, corresponding to 4.96%. The procedure was applied to two water samples collected in Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil, yielding arsenic concentrations of $18.38 \pm 0.32 \mu\text{g L}^{-1}$ for the Mina do Jeje sample and $90.77 \pm 1.12 \mu\text{g L}^{-1}$ for the residential sample. Post-digestion spike recovery tests ranged from 86.0 to 95.5%. The results indicated that, under the studied conditions, HG-AAS showed good tolerance to the evaluated metallic interferents and an adequate analytical response for arsenic determination in the analyzed samples, provided that the chemical conditions involved in the pre-reduction and arsine generation steps were properly controlled.

Keywords: arsenic; hydride generation; atomic absorption spectrometry; metallic interferents; aqueous samples.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Influência da concentração de NaBH_4 sobre a absorbância de As(III) $10 \mu\text{g L}^{-1}$ determinado por HG-AAS.....	22
Figura 2. Influência da concentração de HCl adicionada na etapa de pré-redução do As(V) para As(III) com KI e ácido L-ascórbico sobre a absorbância do arsênio nas amostras Mina do Jeje e Residência por HG-AAS.....	23
Figura 3. Influência da concentração de Fe^{3+} sobre o sinal relativo de arsênio determinado por HG-AAS.....	25
Figura 4. Influência da concentração de Cu^{2+} sobre o sinal relativo de arsênio determinado por HG-AAS.....	26
Figura 5. Influência de Fe^{3+} , Cu^{2+} e da mistura $\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$ sobre o sinal relativo de arsênio determinado por HG-AAS.....	27
Figura 6. Influência de diferentes íons metálicos e da mistura multielementar sobre o sinal relativo do arsênio determinado por HG-AAS.....	29
Figura 7. Curva analítica para a determinação de arsênio por HG-AAS indo de 0 a $10 \mu\text{g L}^{-1}$	30
Figura 8. Recuperação de arsênio após adições de padrão nas amostras Mina do Jeje e Residência.....	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros instrumentais empregados na determinação de arsênio por HG-AAS. 16

Tabela 2. Figuras de mérito obtidas para a determinação de arsênio por HG-AAS.....31

Tabela 3. Concentrações de arsênio determinadas nas amostras aquosas por HG-AAS (n=4) e valores anteriormente obtidos por ICP-MS.....32

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

HG-AAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

EPA – Environmental Protection Agency

ICP-MS – Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

LOD – Limite de Detecção

LOQ – Limite de Quantificação

OMS – Organização Mundial da Saúde

RSD – Desvio-Padrão Relativo

NaOH – Hidróxido de Sódio

HCl – Ácido Clorídrico

HNO₃ – Ácido Nítrico

KI – Iodeto de Potássio

LISTA DE SÍMBOLOS

C_f – Concentração final

C_{am} – Concentração na amostra

C_{ad} – Concentração adicionada

s – Desvio-Padrão

$\bar{x}$ - Média

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3.	METODOLOGIA	15
3.1	INSTRUMENTAÇÃO	15
3.2	REAGENTES E SOLUÇÕES	16
3.3	AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES QUÍMICAS.....	17
3.3.1	<i>Avaliação da concentração de NaBH₄.....</i>	<i>17</i>
3.3.2	<i>Avaliação da concentração de HCl na etapa de pré-redução.....</i>	<i>18</i>
3.4	AVALIAÇÃO DA INTERFERÊNCIA METÁLICA.....	18
3.4.1	<i>Estudo de interferência</i>	<i>18</i>
3.5	COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS	19
3.6	DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO NAS AMOSTRAS AQUOSAS.....	19
3.7	AVALIAÇÃO ANALÍTICA E TRATAMENTO DOS DADOS	21
4.	RESULTADOS.....	22
4.1	AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS QUÍMICOS	22
4.1.1	<i>Influência da concentração de NaBH₄.....</i>	<i>22</i>
4.1.2	<i>Influência da concentração de HCl na etapa de pré-redução.....</i>	<i>23</i>
4.2	ESTUDO DE INTERFERÊNCIA.....	24
4.2.1	<i>Influência de Fe³⁺ e Cu²⁺ em diferentes proporções</i>	<i>25</i>
4.2.2	<i>Influência dos demais íons metálicos e da mistura multielementar.....</i>	<i>28</i>
4.3	FIGURAS DE MÉRITO E VALIDAÇÃO	30
4.4	DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO NAS AMOSTRAS AQUOSAS.....	32
4.4.1	<i>Resultados da determinação de arsênio nas amostras.....</i>	<i>32</i>
4.4.2	<i>Avaliação complementar da resposta analítica na matriz</i>	<i>33</i>
5.	CONCLUSÕES	34
	REFERÊNCIAS	35

1. INTRODUÇÃO

O arsênio é um metaloide de elevada importância ambiental e toxicológica, principalmente devido aos efeitos associados à exposição prolongada às suas formas inorgânicas. A ingestão de água contaminada pode estar relacionada a alterações cutâneas, doenças cardiovasculares, diabetes e aumento do risco de diferentes tipos de câncer. Por esse motivo, a Organização Mundial da Saúde estabelece o valor-guia provisório de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para arsênio em água destinada ao consumo humano. No Brasil, a Resolução CONAMA nº 357/2005 estabelece o valor máximo de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ de arsênio total para águas doces de classe 1 (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2022; BRASIL, 2005).

A ocorrência de arsênio em sistemas aquáticos pode estar relacionada tanto a processos naturais quanto a atividades humanas. Entre as fontes geogênicas, destacam-se o intemperismo e a dissolução de minerais contendo arsênio, especialmente aqueles associados a sulfetos metálicos. As fontes antrópicas incluem atividades de mineração e metalurgia, uso histórico de pesticidas arsenicais, queima de combustíveis fósseis e descarte inadequado de resíduos industriais. Além da origem da contaminação, a mobilidade do arsênio depende de fatores como pH, potencial de oxirredução, composição mineralógica e presença de óxidos de ferro e alumínio capazes de adsorver ou liberar o elemento (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2002; CETESB, 2020).

Em meio aquoso, o arsênio ocorre principalmente nas formas inorgânicas As(III) e As(V), que apresentam diferenças quanto à toxicidade, mobilidade e comportamento químico. Em condições ácidas a levemente neutras, o As(III) encontra-se predominantemente como ácido arsenioso, H_3AsO_3 , enquanto o As(V) ocorre principalmente como espécies arsenato, como H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} , dependendo do pH. De modo geral, o As(III) é considerado mais tóxico que o As(V), embora o comportamento de ambas as espécies dependa das características do meio aquático (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2002; BARRA et al., 2000).

A determinação de arsênio em baixas concentrações requer técnicas com sensibilidade adequada e controle das condições experimentais. Entre as técnicas utilizadas, destaca-se a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS), na qual o arsênio é convertido em uma espécie volátil, a arsina, AsH_3 . A separação da arsina da fase líquida aumenta a eficiência de transporte do analito e reduz a quantidade de componentes da matriz que alcançam o atomizador. O hidreto formado é transportado por um gás de arraste até uma célula de quartzo aquecida, onde ocorrem reações em fase gasosa

que levam à formação dos átomos livres de arsênio responsáveis pela absorção da radiação. (WELZ; SPERLING, 1999; DĚDINA, 2024).

A eficiência da geração de arsina depende do estado de oxidação do arsênio e das condições químicas adotadas. Como o As(III) apresenta maior eficiência na formação do hidreto que o As(V), é necessária uma etapa de pré-redução quando se pretende determinar arsênio total. Entre os sistemas utilizados para essa finalidade encontra-se a combinação de iodeto de potássio e ácido L-ascórbico em meio ácido. Nesse processo, o HCl fornece o meio necessário para favorecer a conversão de As(V) em As(III), de modo que sua concentração na etapa de pré-redução pode influenciar a resposta posteriormente obtida por HG-AAS (WELZ; SPERLING, 1999; BARRA et al., 2000).

Além das condições de pré-redução e formação da arsina, íons metálicos presentes na matriz podem alterar a resposta analítica do arsênio. Metais de transição podem consumir o NaBH_4 , catalisar sua decomposição, formar precipitados ou favorecer a retenção do analito antes da liberação da arsina. Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} , entre outros, são citados como potenciais interferentes, embora a intensidade desses efeitos dependa das concentrações do analito e dos concomitantes, da concentração do agente redutor, da acidez e da composição da matriz. Dessa forma, a tolerância observada em determinada condição experimental não deve ser generalizada para outros sistemas (MORETTO; CADORE, 2004; KUMAR; RIYAZUDDIN, 2010).

Nesse contexto, o presente trabalho avaliou a resposta analítica do arsênio por HG-AAS na presença de Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{2+} e Co^{2+} , analisados individualmente ou em misturas. Também foram investigadas a concentração de NaBH_4 e a concentração de HCl empregada na pré-redução de As(V) com KI e ácido L-ascórbico. Após a definição das condições de trabalho, o procedimento foi aplicado à determinação de arsênio em amostras de água coletadas em Ouro Preto - MG.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a determinação de arsênio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS) frente à presença de interferentes metálicos e à variação de condições químicas associadas à formação da arsina.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar as condições experimentais para a determinação de arsênio por HG-AAS.
- Avaliar o efeito de interferentes metálicos sobre o sinal analítico do arsênio.
- Aplicar o método em amostra de água de mina e de água de distribuição coletadas em Ouro Preto.

3. METODOLOGIA

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

As determinações de arsênio foram realizadas por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS), utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica Thermo Scientific, modelo M5 AA System, acoplado a um módulo de geração de hidretos VP100 Vapour System, do mesmo fabricante. O equipamento foi operado com lâmpada específica para arsênio, utilizando a linha analítica de 193,7 nm.

A amostra, a solução ácida e a solução de boro-hidreto de sódio foram conduzidas ao módulo de geração de hidretos por meio de uma bomba peristáltica. Após a mistura dos reagentes, a arsina formada foi separada da fase líquida no separador gás-líquido e transportada por argônio, utilizado como gás de arraste, até uma célula de quartzo aquecida por uma chama de ar e acetileno.

As condições instrumentais empregadas foram previamente estabelecidas experimentalmente e foram mantidas constantes no presente trabalho. Os parâmetros utilizados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros instrumentais empregados na determinação de arsênio por HG-AAS.

Parâmetro	Condição
Comprimento de onda	193,7 nm
Corrente da lâmpada	7,0 mA
Resolução espectral	0,5 nm
Velocidade da bomba peristáltica	40 rpm
Vazão acetileno	1,2 L min ⁻¹
Vazão de argônio	95 mL min ⁻¹
Tempo de atraso da leitura	50 s
Concentração de HCl	5,0 mol L ⁻¹

Fonte: Elaborado pelo autor, 2026.

Para a pesagem dos reagentes, foi utilizada uma balança analítica Mettler Toledo, modelo ME204. A etapa de digestão das amostras foi realizada em agitador magnético com aquecimento Quimis, modelo Q261-22. A água empregada no preparo das soluções e nas diluições foi obtida em sistema de purificação ELGA PURELAB Option-Q7. Todas as vidrarias utilizadas foram previamente descontaminadas em banho de ácido nítrico a 10% (v/v) por 24 h e, posteriormente, enxaguadas com água purificada.

3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Foram utilizados hidróxido de sódio (NaOH), com pureza de 98,0% (P.A., Vetec); boro-hidreto de sódio (NaBH₄), com pureza de 98,0% (ACS, ACS Científica); ácido clorídrico (HCl), a 37% (P.A.-ACS, Synth); e ácido nítrico (HNO₃) a 65% (P.A., Vetec). Todas as soluções foram preparadas com água purificada obtida em sistema ELGA PURELAB Option-Q7.

As soluções de trabalho de arsênio foram preparadas a partir de uma solução padrão comercial de As(V), na forma de arsenato, com concentração de 1000 mg L⁻¹ (Supelco). A partir desse padrão, foi preparada uma solução intermediária de 1 mg L⁻¹, equivalente a 1000 µg L⁻¹, utilizada no preparo das soluções da curva analítica, nos ensaios de avaliação das condições químicas, nos estudos com interferentes metálicos e nos ensaios de adição e recuperação de padrão.

As soluções de NaBH₄ empregadas como agente redutor no sistema HG-AAS foram preparadas em solução de NaOH a 0,5% (m/v). O HCl foi utilizado como meio ácido do

sistema de geração de hidretos e na acidificação das soluções durante a etapa de pré-redução. O HNO_3 foi empregado no procedimento de digestão das amostras.

As soluções de iodeto de potássio e ácido L-ascórbico foram preparadas a partir de iodeto (KI) sólido com pureza de 99,0% (P.A., Dinâmica) e ácido L-ascórbico sólido com pureza de 99,0% (P.A., CRQ), respectivamente. Os reagentes foram adicionados às soluções para obtenção de concentrações finais de 2,0% (m/v) de KI e 2,0% (m/v) de ácido L-ascórbico.

As soluções de trabalho de Al^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} foram preparadas por diluição de soluções padrão comerciais monoelementares com concentração de 1000 mg L^{-1} .

3.3 AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES QUÍMICAS

As concentrações de KI e ácido L-ascórbico, ambas de 2,0% (m/v), e os parâmetros instrumentais foram mantidos constantes, conforme as condições previamente estabelecidas nos estudos conduzidos por Lima, 2025. No presente trabalho, foram avaliadas a concentração de NaBH_4 empregada como agente redutor no sistema HG-AAS e a concentração de HCl utilizada na etapa de pré-redução de As(V) para As(III).

Durante cada estudo, as demais condições experimentais foram mantidas constantes. As condições selecionadas foram posteriormente utilizadas nos ensaios de avaliação dos interferentes metálicos e na determinação de arsênio nas amostras aquosas.

3.3.1 Avaliação da concentração de NaBH_4

A influência da concentração de NaBH_4 sobre o sinal analítico do arsênio foi avaliada utilizando uma solução de trabalho de As(V) a $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, preparada a partir da solução intermediária de 1 mg L^{-1} .

Antes da determinação, a solução de As(V) foi submetida à pré-redução para As(III), utilizando KI e ácido L-ascórbico, ambos na concentração final de 2,0% (m/v), em meio ácido. Após a adição dos reagentes, a solução foi homogeneizada e mantida em repouso por 30 minutos.

Foram avaliadas soluções de NaBH_4 nas concentrações de 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50 e 1,75% (m/v), todas preparadas em solução de NaOH a 0,5% (m/v). As determinações foram realizadas mantendo-se constantes as demais condições experimentais. Os sinais analíticos obtidos foram comparados para a seleção da concentração de NaBH_4 empregada nos experimentos posteriores.

3.3.2 Avaliação da concentração de HCl na etapa de pré-redução

A influência da concentração de HCl na etapa de pré-redução foi avaliada utilizando alíquotas das amostras aquosas previamente preparadas. Foram estudadas as condições sem adição de HCl e com concentrações finais de 5, 10, 20 e 25% (v/v).

Em cada condição, foram adicionados KI e ácido L-ascórbico, ambos na concentração final de 2,0% (m/v). Após a adição dos reagentes e do HCl, as soluções foram homogeneizadas e mantidas em repouso por 30 minutos. Em seguida, foram analisadas por HG-AAS, e os sinais obtidos foram comparados para a seleção da concentração de HCl utilizada nas etapas posteriores.

A variação de HCl realizada neste ensaio correspondeu à concentração adicionada às soluções durante a pré-redução, não a concentração da solução ácida aspirada separadamente pelo módulo de geração de hidretos.

3.4 AVALIAÇÃO DA INTERFERÊNCIA METÁLICA

Após a definição das condições químicas de trabalho, foi avaliada a influência de espécies metálicas sobre o sinal analítico do arsênio. As soluções foram preparadas a partir do padrão de As(V) e submetidas à pré-redução com KI e ácido L-ascórbico na presença de HCl. Após homogeneização, as soluções permaneceram em repouso por 30 minutos antes da determinação por HG-AAS. Foi empregada solução de NaBH_4 preparada em NaOH.

Os sinais obtidos na presença das espécies metálicas foram comparados ao sinal de uma solução controle de arsênio, preparada nas mesmas condições, porém sem a adição dos possíveis interferentes. A resposta foi expressa como sinal relativo em relação à solução controle.

3.4.1 Estudo de interferência

As espécies Al^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} foram avaliadas individualmente na concentração de 10 mg L^{-1} , em soluções contendo As(V) a $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

Também foi preparada uma mistura multielementar contendo todas as espécies citadas anteriormente, todas na concentração de 10 mg L^{-1} . As soluções foram submetidas à pré-redução e analisadas por HG-AAS nas mesmas condições empregadas nos ensaios individuais.

Os sinais obtidos para os metais avaliados individualmente e para a mistura multielementar foram comparados ao sinal da solução controle, permitindo verificar a tolerância do procedimento à presença dos constituintes metálicos nas condições estudadas.

3.5 COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS

Foram analisadas duas amostras aquosas provenientes de pontos localizados em Ouro Preto, Minas Gerais. A primeira, denominada Mina do Jeje, correspondeu à água proveniente de uma mina. A segunda, denominada Residência, correspondeu à água do sistema de distribuição de uma residência situada nas proximidades da mina. As amostras foram coletadas em 30 de maio de 2026 por equipes da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) e posteriormente encaminhadas ao laboratório para análise. Ao serem recebidas no laboratório, as amostras apresentavam aspecto límpido e encontravam-se acidificadas. As amostras foram armazenadas em temperatura de 4 °C.

O preparo das amostras foi realizado em duplicata, por meio de procedimento de digestão de águas adaptado do método US EPA 200.2. Alíquotas de 25,0 mL de cada amostra foram transferidas para recipientes adequados, às quais foram adicionados 0,50 mL de HNO_3 concentrado e 0,25 mL de HCl concentrado.

As soluções foram submetidas a aquecimento controlado em chapa aquecedora, evitando-se a secagem completa. Após a redução parcial do volume e o resfriamento, as soluções foram transferidas quantitativamente para balões volumétricos de 25,0 mL, e o volume foi completado com água purificada.

As amostras digeridas foram posteriormente submetidas às etapas de diluição, pré-redução e determinação de arsênio por HG-AAS.

3.6 DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO NAS AMOSTRAS AQUOSAS

Após a digestão, as soluções obtidas para cada amostra foram diluídas para adequação à faixa da curva analítica. Para a amostra Mina do Jeje, foi utilizado fator de diluição igual a 5, enquanto para a amostra Residência foi empregado fator de diluição igual a 20.

A curva analítica foi preparada com soluções de As(V) nas concentrações de 0, 2, 4, 6, 8 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, obtidas por diluição da solução intermediária de arsênio a 1 mg L^{-1} . As soluções da curva e as amostras diluídas foram submetidas ao mesmo procedimento de pré-redução.

Para a pré-redução de As(V) para As(III), foram adicionados KI e ácido L-ascórbico, ambos na concentração final de 2,0% (m/v), e HCl na concentração final de 20% (v/v). Após a adição dos reagentes, as soluções foram homogeneizadas e mantidas em repouso por 30 minutos antes da análise.

As determinações foram realizadas por HG-AAS, empregando-se solução de NaBH₄ preparada em NaOH a 0,5% (m/v), e mantendo-se constantes os parâmetros instrumentais apresentados na Tabela 1. As concentrações de arsênio foram calculadas a partir da equação da curva analítica e corrigidas pelos respectivos fatores de diluição, sendo os resultados expressos em µg L⁻¹ nas amostras de estudo.

Foi avaliado o efeito da matriz sobre a resposta analítica por meio de ensaios de adição e recuperação de padrão. Após a digestão, alíquotas das amostras Mina do Jeje e Residência foram fortificadas com solução padrão de As(V), de modo a obter adições finais de 2, 4 e 6 µg L⁻¹.

As soluções fortificadas e as respectivas amostras não fortificadas foram submetidas ao mesmo procedimento de diluição e pré-redução. Foram adicionados KI e ácido L-ascórbico, ambos na concentração final de 2,0% (m/v), e HCl na concentração otimizada. Após homogeneização, as soluções permaneceram em repouso por 30 minutos antes da determinação por HG-AAS.

A recuperação foi calculada conforme a Equação 1 em que C_f corresponde à concentração determinada na amostra após a adição do padrão, C_{am} à concentração determinada na amostra não fortificada e C_{ad} à concentração de arsênio adicionada.

$$\%R = \left[\frac{(C_f - C_{am})}{C_{ad}} \right] \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Como as fortificações foram realizadas após a digestão, o ensaio foi empregado como avaliação complementar da resposta analítica nas matrizes digeridas, contemplando as etapas de pré-redução, geração da arsina e determinação instrumental. Dessa forma, os resultados não foram utilizados para avaliar possíveis perdas ocorridas durante a digestão nem a exatidão do procedimento analítico completo.

Os resultados anteriormente obtidos por ICP-MS em amostras coletadas nos mesmos pontos em 2025 foram utilizados apenas como referência contextual das concentrações de arsênio historicamente observadas, não sendo empregados para avaliação da exatidão do procedimento ou para comparação direta entre os métodos.

3.7 AVALIAÇÃO ANALÍTICA E TRATAMENTO DOS DADOS

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados a partir do desvio-padrão das medidas do branco ($n=6$) e da inclinação da curva analítica, conforme as Equações 2 e 3 em que s_b corresponde ao desvio-padrão das medidas do branco e α à inclinação da curva analítica. A precisão das determinações nas amostras foi expressa como desvio-padrão relativo, conforme a Equação 4 em que s representa o desvio-padrão das determinações e $\bar{x}$ a concentração média obtida.

$$LOD = (3 \times s_b) / \alpha \quad \text{Equação 2}$$

$$LOQ = (10 \times s_b) / \alpha \quad \text{Equação 3}$$

$$RSD(\%) = (s / \bar{x}) \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Nos ensaios de interferência metálica, o sinal relativo foi calculado pela relação entre o sinal obtido na presença do possível interferente (S_i) e o sinal da solução controle (S_c), conforme a Equação 5.

A supressão aparente do sinal foi calculada de acordo com a Equação 6. Possíveis resultados superiores a 100% de sinal relativo são interpretados como ausência de supressão nas condições avaliadas, sem necessariamente caracterizar aumento real do sinal analítico.

$$Sinal\ relativo\ (\%) = (S_i / S_c) \times 100\% \quad \text{Equação 5}$$

$$Supressão\ (\%) = 100 - Sinal\ relativo\ (\%) \quad \text{Equação 6}$$

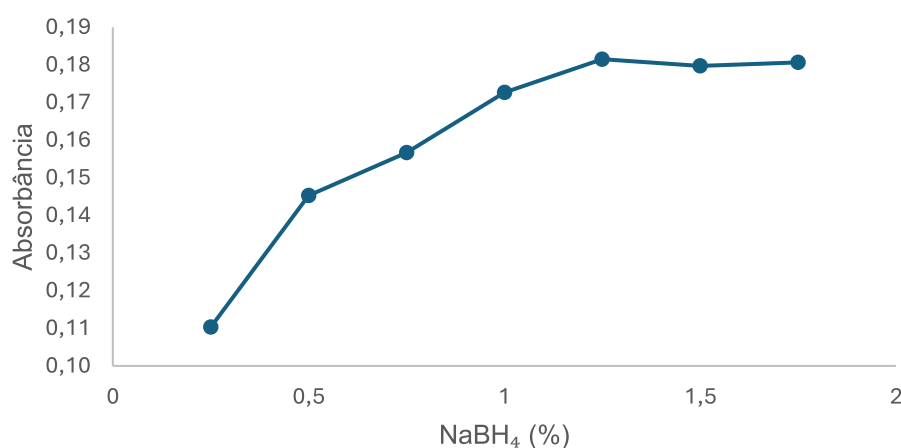
4. RESULTADOS

4.1 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS QUÍMICOS

4.1.1 Influência da concentração de NaBH_4

A concentração de NaBH_4 exerce influência direta sobre a formação da arsina e, consequentemente, sobre a intensidade do sinal analítico do arsênio. A Figura 1 apresenta a variação da resposta obtida para uma solução contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio, após a pré-redução de As(V) para As(III) , utilizando concentrações de NaBH_4 entre 0,25 e 1,75% (m/v).

Figura 1. Influência da concentração de NaBH_4 sobre a absorbância de As(III) $10 \mu\text{g L}^{-1}$ determinado por HG-AAS.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2026.

Observou-se aumento progressivo do sinal com a elevação da concentração de NaBH_4 até 1,25% (m/v), sendo definida como 100% do sinal. Na concentração de 0,25% (m/v), o sinal relativo correspondeu a 61% da maior resposta obtida. Para 0,50; 0,75 e 1,00% (m/v), os sinais relativos foram de 80; 86 e 95%, respectivamente. A maior resposta foi observada com NaBH_4 a 1,25% (m/v), condição considerada como 100%. Nas concentrações de 1,50 e 1,75% (m/v), os sinais relativos foram de 99 e 99,5%, indicando estabilização da resposta após 1,25% (m/v).

O menor sinal observado nas concentrações mais baixas pode estar relacionado à quantidade insuficiente de agente redutor para promover eficientemente a formação da arsina. Por outro lado, o aumento da concentração acima de 1,25% (m/v) não proporcionou ganho

relevante de resposta, indicando que, a partir dessa condição, a quantidade de NaBH_4 já era suficiente para o processo.

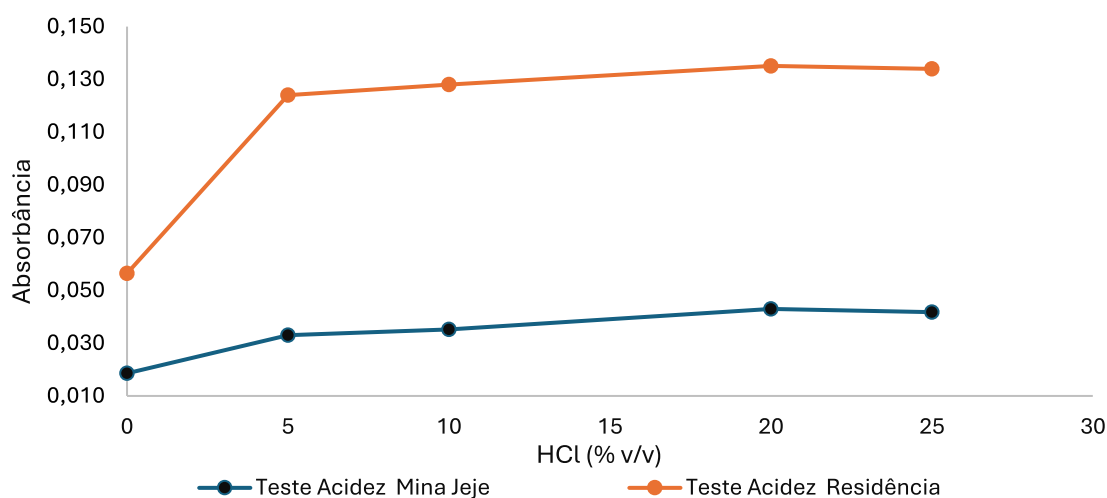
Embora trabalhos como o de Atasoy (2023) tenham selecionado NaBH_4 a 0,6% (m/v), enquanto Monteiro et al. (2025) empregaram 1,0% (m/v), não há consenso na literatura quanto à concentração mais adequada do agente redutor. As diferenças podem estar relacionadas às características do equipamento, às vazões empregadas, à acidez, à concentração do analito e à composição das soluções analisadas.

No presente trabalho, a concentração de 1,25% (m/v) foi selecionada por proporcionar a maior resposta analítica, sem aumento relevante do sinal nas concentrações superiores. Essa condição foi empregada nos ensaios subsequentes.

4.1.2 Influência da concentração de HCl na etapa de pré-redução

A influência da concentração de HCl adicionada durante a etapa de pré-redução foi avaliada nas amostras Mina do Jeje e Residência, mantendo-se constantes as concentrações de KI e ácido L-ascórbico, ambas em 2,0% (m/v). Foram avaliadas as condições sem adição de HCl e com 5, 10, 20 e 25% (v/v). Os resultados foram comparados diretamente por meio das absorbâncias obtidas por HG-AAS, conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2. Influência da concentração de HCl adicionada na etapa de pré-redução do As(V) para As(III) com KI e ácido L-ascórbico sobre a absorbância do arsênio nas amostras Mina do Jeje e Residência por HG-AAS.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2026.

Em ambas as amostras, a condição sem adição de HCl apresentou a menor resposta analítica. Para a Mina do Jeje, a absorbância aumentou em torno de 0,019, na ausência de HCl, para 0,033 com a adição de 5% (v/v). Na amostra Residência, o sinal passou de 0,056 para 0,120 no mesmo intervalo. O aumento mais acentuado ocorreu, portanto, entre as condições de 0 e 5% (v/v), evidenciando a importância do meio ácido para o desempenho da pré-redução.

Entre 5 e 20% (v/v), verificou-se aumento mais discreto da absorbância. As maiores respostas foram obtidas com 20% (v/v) de HCl, correspondendo a 0,040 para a Mina do Jeje e 0,140 para a Residência. Com o aumento para 25% (v/v), ocorreu uma pequena redução do sinal nas duas amostras, indicando que o aumento adicional da acidez não proporcionou melhora na resposta analítica.

A necessidade de meio ácido é coerente com os procedimentos descritos na literatura para a pré-redução de As(V) para As(III) utilizando KI associado ao ácido L-ascórbico. A eficiência dessa conversão depende da acidez, das concentrações dos agentes redutores e do tempo de reação, de modo que a condição mais adequada pode variar entre diferentes procedimentos e matrizes (WELZ; SPERLING, 1999; MORETTO; CADORE, 2004).

Dessa forma, a concentração de 20% (v/v) de HCl foi selecionada para os ensaios posteriores, por fornecer a maior absorbância para ambas as amostras. Ressalta-se que os valores absolutos das duas amostras não devem ser comparados diretamente entre si, pois elas apresentavam diferentes concentrações de arsênio e foram submetidas a fatores de diluição distintos. A comparação relevante corresponde à variação da resposta de cada amostra em função da concentração de HCl.

Neste ensaio, a condição de 0% correspondeu à ausência de HCl adicionado à solução durante a pré-redução, e não à ausência da solução ácida empregada separadamente no sistema HG-AAS.

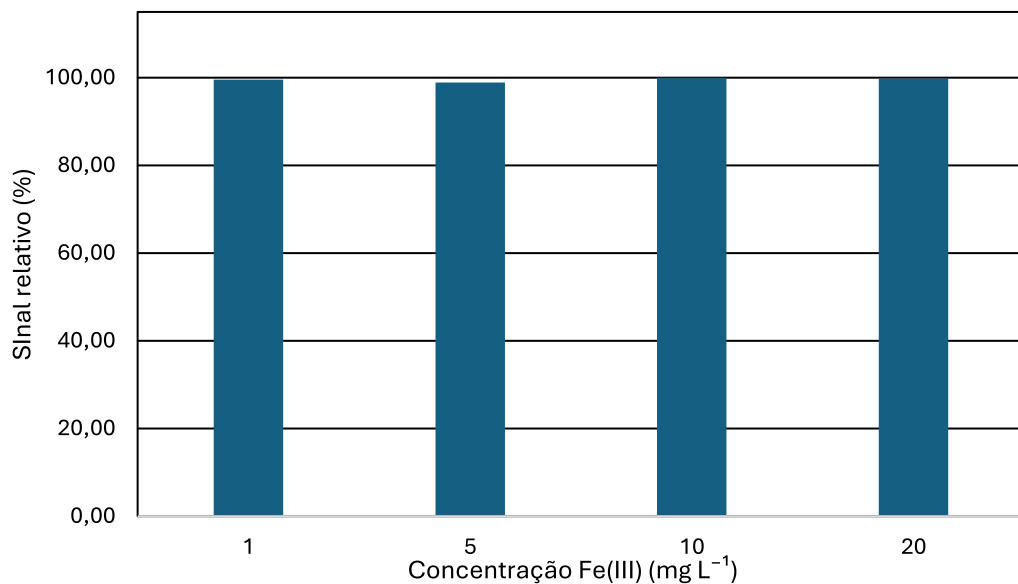
4.2 ESTUDO DE INTERFERÊNCIA

Após a seleção das condições de NaBH_4 e de HCl, foi avaliada a influência das espécies metálicas sobre a resposta analítica do arsênio. A interpretação foi realizada com base no sinal relativo ao controle preparado na mesma sequência analítica, de forma a minimizar a influência de variações entre diferentes dias ou conjuntos de leitura.

4.2.1 Influência de Fe^{3+} e Cu^{2+} em diferentes proporções

A influência de Fe^{3+} e Cu^{2+} foi avaliada individualmente nas concentrações de 1, 5, 10 e 20 mg L^{-1} , em soluções contendo 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio, após a pré-redução de As(V) para As(III) . Os resultados obtidos para Fe^{3+} e Cu^{2+} são apresentados nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

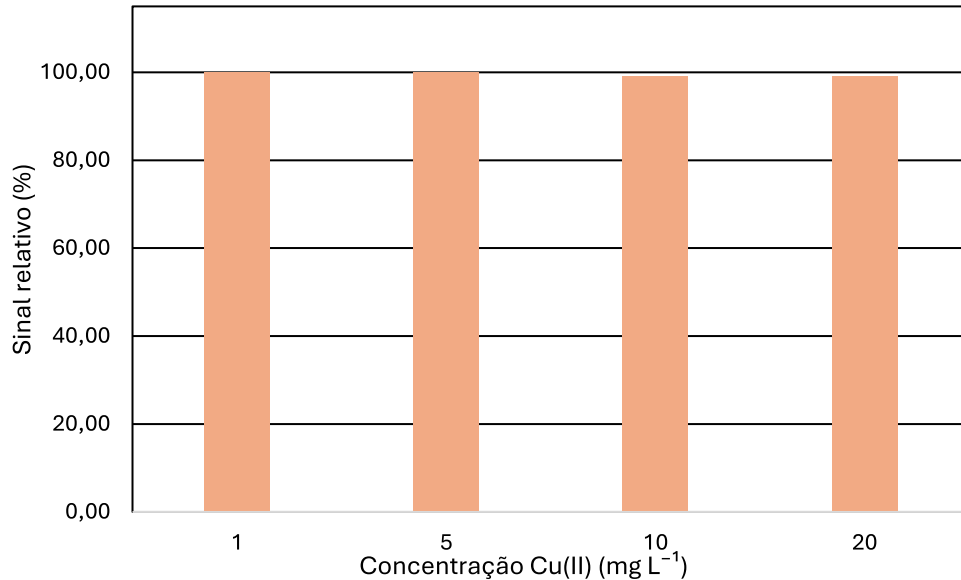
Figura 3. Influência da concentração de Fe^{3+} sobre o sinal relativo de arsênio determinado por HG-AAS.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2026.

Na presença de Fe^{3+} , os sinais relativos permaneceram entre 98,91 e 100,00%. As supressões aparentes foram de 0,42; 1,1; 0,00 e 0,22% para as concentrações de 1, 5, 10 e 20 mg L^{-1} , respectivamente. A maior redução foi observada com 5 mg L^{-1} de Fe^{3+} , mas não houve uma tendência de diminuição progressiva do sinal com o aumento da concentração dos interferentes. Mesmo na condição contendo 20 mg L^{-1} , o sinal relativo permaneceu em 99,8%.

Figura 4. Influência da concentração de Cu^{2+} sobre o sinal relativo de arsênio determinado por HG-AAS.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2026.

Para o Cu^{2+} , os sinais obtidos com 1 e 5 mg L^{-1} foram ligeiramente superiores ao controle e, por não indicarem perda de resposta analítica, foram considerados equivalentes a 100%. Nas concentrações de 10 e 20 mg L^{-1} , os sinais relativos foram de 99,15 e 98,99%, correspondendo a supressões aparentes de apenas 0,85 e 1 %, respectivamente. Também não foi observada redução expressiva do sinal com o aumento da concentração de Cu^{2+} .

Na maior concentração avaliada, cada metal estava presente em proporção aproximada de 1000:1 em relação ao arsênio. Mesmo nesse excesso, as supressões permaneceram próximas de 1%, indicando tolerância do procedimento ao Fe^{3+} e ao Cu^{2+} nas condições experimentais adotadas.

Esse resultado não significa que esses metais sejam incapazes de interferir na geração de hidretos. A literatura descreve Fe^{3+} e Cu^{2+} como concomitantes potencialmente importantes, especialmente em águas associadas à drenagem ácida de minas, nas quais podem estar presentes em concentrações elevadas. McCleskey, Nordstrom e Ball (2003), por exemplo, observaram que esses metais poderiam dificultar a determinação de As(III) em determinadas condições, tornando necessária sua separação antes da geração do hidreto.

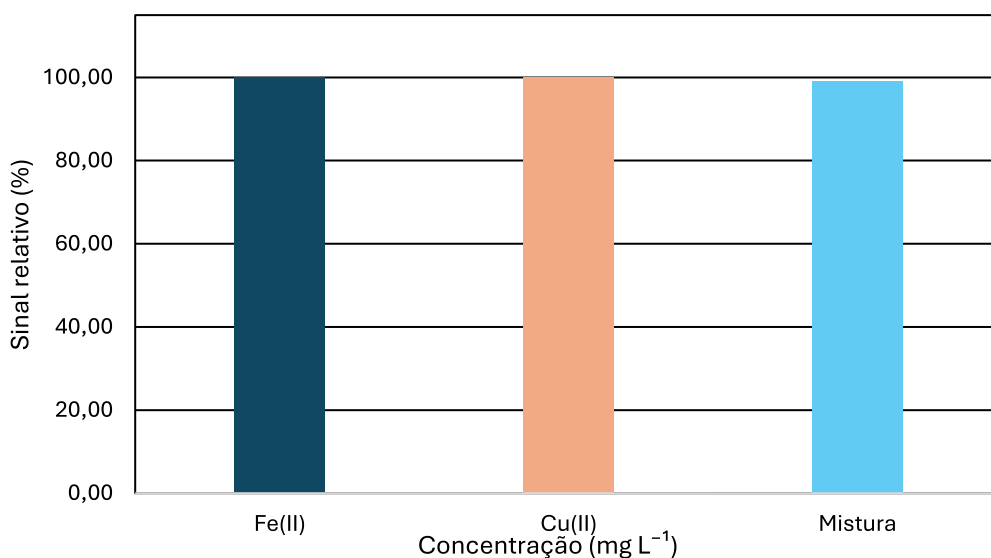
Kumar e Riyazuddin (2010) ressaltam que a magnitude das interferências depende de fatores como o tipo de sistema de geração de hidretos, as concentrações do agente redutor e do ácido, a ordem de mistura dos reagentes e o atomizador empregado. Além disso, interferências podem ocorrer durante a formação e liberação do hidreto ou durante seu

transporte e atomização. Assim, a baixa supressão observada neste trabalho pode estar associada às condições selecionadas de NaBH_4 , à acidez empregada, ao procedimento de pré-redução e às características do sistema instrumental.

Portanto, os resultados não demonstram ausência universal de interferência por Fe^{3+} e Cu^{2+} , mas indicam que, nas condições avaliadas, esses metais apresentaram baixa influência sobre o sinal analítico do arsênio.

Já a influência simultânea de Fe^{3+} e Cu^{2+} foi avaliada em soluções contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio, após a pré-redução de As(V) para As(III) . Os metais foram adicionados individualmente e em conjunto, na concentração de 10 mg L^{-1} cada. Os resultados foram expressos em relação ao sinal da solução controle preparada sem a adição dos possíveis interferentes, conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5. Influência de Fe^{3+} , Cu^{2+} e da mistura $\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$ sobre o sinal relativo de arsênio determinado por HG-AAS.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2026.

Na presença isolada de Fe^{3+} , foi obtido sinal relativo de 99%, correspondente a uma supressão aparente de 1%. Para o Cu^{2+} , o sinal relativo foi de 98,5%, com supressão de 1,5%. A solução contendo simultaneamente Fe^{3+} e Cu^{2+} apresentou sinal relativo de 98%, correspondente à redução de 2% em relação ao controle.

A mistura apresentou redução ligeiramente maior que aquelas observadas para os metais individualmente, o que pode indicar um efeito combinado sobre a geração e a liberação da arsina. Entretanto, a diferença permaneceu pequena, mesmo com cada metal presente em concentração aproximadamente mil vezes superior à concentração de arsênio.

A ocorrência de efeitos combinados é possível porque diferentes metais podem consumir o NaBH_4 , favorecer sua decomposição ou formar espécies reduzidas e precipitados capazes de reter o arsênio. Pierce e Brown (1977) demonstraram que a intensidade das interferências inorgânicas na geração de hidretos depende não apenas da identidade do concomitante, mas também de sua concentração e da presença simultânea de outros constituintes. Kumar e Riyazuddin (2010) também destacam que os efeitos observados podem ser modificados pelas condições de acidez, concentração do agente redutor e modo de mistura dos reagentes.

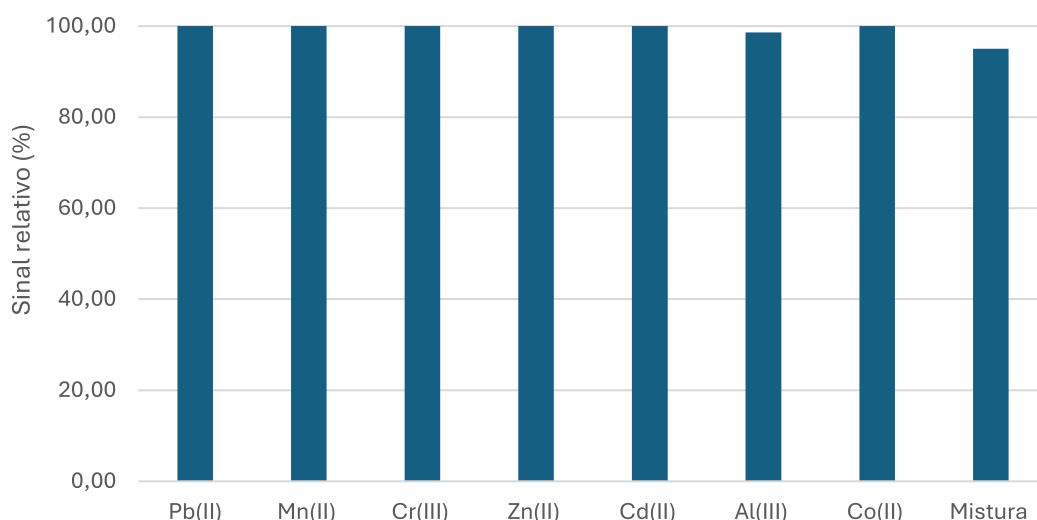
No presente estudo, a utilização de NaBH_4 a 1,25% (m/v) e das condições selecionadas de pré-redução pode ter contribuído para manter quantidade suficiente do agente redutor disponível para a formação da arsina, mesmo na presença simultânea dos dois metais. Assim, embora a mistura tenha causado a maior redução entre essas três condições, a supressão permaneceu inferior a 3%.

Os resultados indicaram, portanto, baixa influência conjunta de Fe^{3+} e Cu^{2+} sobre o sinal analítico do arsênio nas condições avaliadas, sem permitir generalizar essa tolerância para outras concentrações, matrizes ou configurações de HG-AAS.

4.2.2 Influência dos demais íons metálicos e da mistura multielementar

Além de Fe^{3+} e Cu^{2+} , foram avaliados individualmente Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} e Co^{2+} , todos na concentração de 10 mg L^{-1} , em soluções contendo $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio. Também foi avaliada uma mistura multielementar contendo esses metais em concentração de 10 mg L^{-1} cada. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 6.

Figura 6. Influência de diferentes íons metálicos e da mistura multielementar sobre o sinal relativo do arsênio determinado por HG-AAS.



Fonte: Elaborado no autor, 2026.

De modo geral, os resultados mostraram que os metais avaliados individualmente não provocaram supressão expressiva do sinal analítico do arsênio. Os sinais relativos obtidos foram de 100,00% para Pb^{2+} , 100,00% para Mn^{2+} , 100,00% para Cr^{3+} , 100,00% para Zn^{2+} , 100,00% para Cd^{2+} e 100,00% para Co^{2+} . Como esses valores foram iguais ou ligeiramente superiores ao sinal do controle, foram interpretados como ausência de supressão nas condições avaliadas.

Entre os metais estudados individualmente, apenas o Al(III) apresentou pequena redução da resposta analítica, com sinal relativo de 98,63%, correspondente a supressão aparente de 1,37%. Apesar disso, o valor ainda permaneceu bastante próximo ao controle, indicando baixa influência desse interferente nas condições empregadas.

A condição que apresentou a maior redução de sinal foi a mistura multielementar, com sinal relativo de 95,04%, o que corresponde a supressão aparente de 4,96%. Esse resultado sugere que a presença simultânea de vários metais pode causar um efeito combinado ligeiramente mais pronunciado do que o observado para os metais individualmente. Ainda assim, a redução permaneceu inferior a 5%, indicando que a interferência conjunta foi limitada.

Cabe destacar que, nessa mistura, todos os metais avaliados estavam presentes na concentração de 10 mg L^{-1} , enquanto o arsênio estava a $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Assim, cada interferente encontrava-se em concentração aproximadamente 1000 vezes superior à do analito. Mesmo nessa condição desfavorável, a resposta analítica do arsênio permaneceu próxima ao controle,

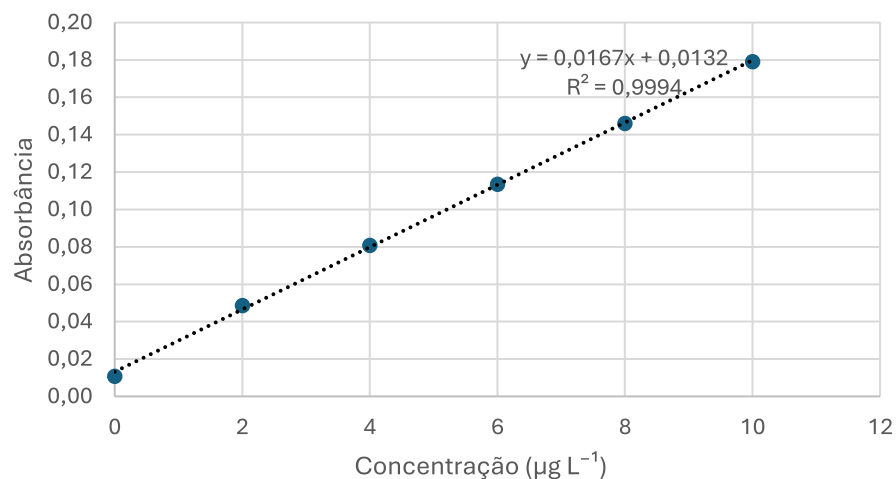
o que reforça a baixa influência dos íons metálicos estudados sobre o método, nas condições experimentais adotadas.

Esses resultados estão de acordo com a literatura, que indica que a interferência metálica em sistemas de geração de hidretos depende não apenas da identidade do metal, mas também das condições químicas empregadas (KUMAR; RIYAZUDDIN, 2010), como a acidez do meio, a concentração de NaBH_4 e o procedimento de pré-redução. Dessa forma, os resultados obtidos neste trabalho não indicam ausência universal de interferências, mas demonstram que, nas condições experimentais avaliadas, os íons metálicos estudados exerceram baixa influência sobre o sinal analítico do arsênio por HG-AAS

4.3 FIGURAS DE MÉRITO E VALIDAÇÃO

Após a seleção das condições químicas e a avaliação dos interferentes metálicos, foi construída uma curva analítica para a determinação de arsênio nas amostras aquosas e nos ensaios de adição e recuperação de padrão. Foram utilizados o branco analítico e soluções de As(V) nas concentrações de 2, 4, 6, 8 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, submetidos ao mesmo procedimento de pré-redução empregado nas amostras.

Figura 7. Curva analítica para a determinação de arsênio por HG-AAS indo de 0 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2026.

A inclinação da curva, de 0,0167 $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$, representa a variação da absorbância em função da concentração de arsênio e expressa a sensibilidade do procedimento nas condições avaliadas. A concentração característica obtida foi de 0,27 $\mu\text{g L}^{-1}$, correspondendo à concentração de arsênio necessária para produzir 1% de absorção. Esse valor foi utilizado como parâmetro complementar de sensibilidade.

Os limites de detecção e quantificação foram estimados em 0,23 e 0,78 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Esses valores foram inferiores às concentrações presentes nas soluções das amostras após as diluições, permitindo sua determinação dentro da faixa da curva analítica.

Atasoy (2023), utilizando HG-AAS convencional, relatou concentração característica de aproximadamente 0,26 $\mu\text{g L}^{-1}$, valor próximo ao obtido neste trabalho. O autor também encontrou limites de detecção e quantificação de 0,38 e 1,27 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Embora os valores obtidos no presente estudo tenham sido inferiores, a comparação direta deve ser realizada com cautela, devido às diferenças entre os equipamentos, condições químicas, faixas de calibração e procedimentos de cálculo empregados.

A proximidade entre as concentrações características demonstra que a sensibilidade obtida foi compatível com resultados descritos na literatura para a determinação de arsênio por HG-AAS. Além disso, os limites de detecção e quantificação indicaram que o procedimento apresentou sensibilidade adequada para a análise das amostras estudadas.

O elevado valor do coeficiente de determinação de 0,9994 indicou um ajuste adequado do modelo linear na faixa avaliada. Entretanto, esse parâmetro não deve ser considerado isoladamente como comprovação completa da linearidade, que exigiria avaliações complementares, como análise dos resíduos e teste de falta de ajuste.

Tabela 2. Figuras de mérito obtidas para a determinação de arsênio por HG-AAS

Parâmetro	Valor
Faixa linear de trabalho	0 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$
Equação da reta	$y = 0,0167x + 0,0132$
Coeficiente de determinação (R^2)	0,9994
Sensibilidade/inclinação	0,0167 $\text{abs}\cdot\text{L } \mu\text{g}^{-1}$
Intercepto	0,0132
Concentração característica	0,27 $\mu\text{g L}^{-1}$
LOD	0,23 $\mu\text{g L}^{-1}$
LOQ	0,78 $\mu\text{g L}^{-1}$

Fonte: Elaborado pelo autor, 2026.

4.4 DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO NAS AMOSTRAS AQUOSAS

4.4.1 Resultados da determinação de arsênio nas amostras

Após a definição das condições químicas e a avaliação dos interferentes metálicos, o procedimento foi aplicado às amostras Mina do Jeje e Residência. Para adequação à faixa da curva analítica, foram empregados fatores de diluição iguais a 5 e 20, respectivamente. As absorbâncias obtidas foram convertidas em concentração utilizando a equação da curva analítica, e os resultados foram corrigidos pelos respectivos fatores de diluição.

Tabela 3. Concentrações de arsênio determinadas nas amostras aquosas por HG-AAS (n=4) e valores anteriormente obtidos por ICP-MS.

Amostra	Concentração obtida (µg L ⁻¹)	RSD (%)	Valor ICP-MS (µg L ⁻¹)	Diferença
Mina do Jeje	18,38 ± 0,32	1,75	19 ± 1	3,26%
Residência	90,77 ± 1,12	1,23	114 ± 1	20,38%

Fonte: Elaborado pelo autor, 2026.

A concentração de arsênio determinada na amostra Mina do Jeje foi de 18,38 ± 0,32 µg L⁻¹, enquanto a amostra Residência apresentou 90,77 ± 1,12 µg L⁻¹. Os valores de RSD foram de 1,75% e 1,23%, respectivamente, indicando baixa dispersão dos resultados e boa repetibilidade das determinações.

Os valores anteriormente obtidos por ICP-MS foram de 19 µg L⁻¹ para a Mina do Jeje e 114 µg L⁻¹ para a Residência. Em relação a esses valores, as diferenças relativas absolutas foram de 3,26% e 20,38%, respectivamente. A menor diferença foi observada para a Mina do Jeje, enquanto a amostra Residência apresentou maior variação em relação ao resultado anterior.

Entretanto, os resultados de ICP-MS correspondem a amostras coletadas em 2025, enquanto as amostras analisadas neste trabalho foram coletadas em 30 de maio de 2026. Dessa forma, esses valores não representam determinações realizadas na mesma amostra e não podem ser utilizados para avaliar a exatidão do procedimento ou estabelecer comparação direta entre as técnicas.

As diferenças observadas podem estar relacionadas a variações temporais na composição das águas entre os períodos de coleta. No caso da amostra Residência, também podem ocorrer alterações ao longo do sistema de distribuição e do ponto de armazenamento.

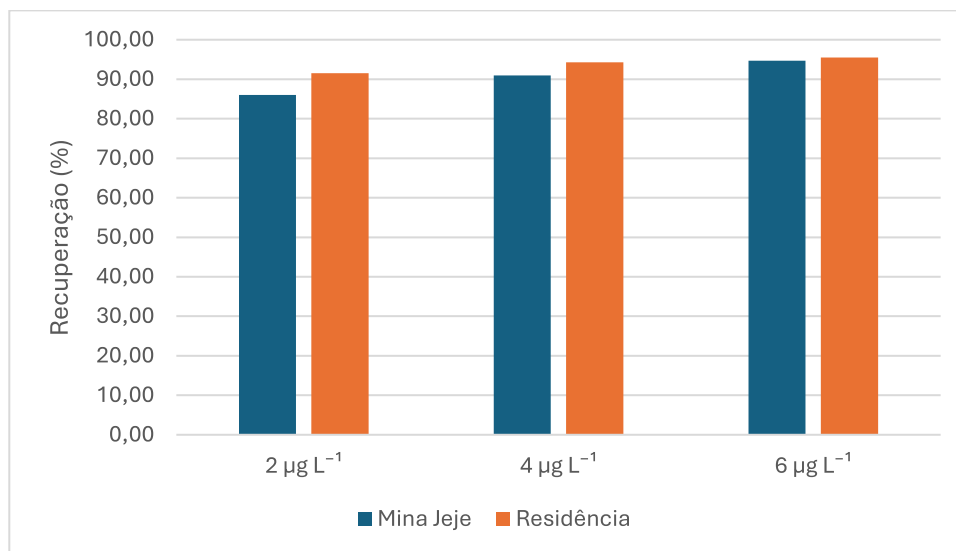
Assim, os resultados de ICP-MS foram utilizados apenas como referência contextual das concentrações anteriormente observadas nos pontos avaliados.

Os resultados demonstraram que o procedimento apresentou sensibilidade suficiente para a determinação de arsênio nas duas amostras dentro da faixa analítica estudada. A influência das matrizes sobre a resposta analítica foi avaliada complementarmente pelos ensaios de adição e recuperação de padrão, apresentados na seção seguinte.

4.4.2 Avaliação complementar da resposta analítica na matriz

A resposta analítica nas matrizes digeridas foi avaliada por meio de ensaios de adição e recuperação de padrão. Foram realizadas adições de As(V) correspondentes a 2, 4 e 6 $\mu\text{g L}^{-1}$ nas amostras Mina do Jeje e Residência. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 8.

Figura 8. Recuperação de arsênio após adições de padrão nas amostras Mina do Jeje e Residência.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2026.

As recuperações variaram entre 86,00 e 94,67% para a amostra Mina do Jeje e entre 91,50 e 95,50% para a amostra Residência. Em ambas as matrizes, observou-se aumento da recuperação com a elevação da concentração adicionada, sendo os valores mais próximos de 100% obtidos nas adições de 4 e 6 $\mu\text{g L}^{-1}$.

De acordo com o DOQ-CGCRE-008, os critérios de aceitação da recuperação devem ser estabelecidos em função da concentração do analito. Como referência orientativa, o documento apresenta os intervalos sugeridos pela AOAC de 40 a 120% para concentrações

da ordem de 1 ppb e de 60 a 115% para concentrações da ordem de 10 ppb (INMETRO, 2020). Considerando que as fortificações de 2, 4 e 6 $\mu\text{g L}^{-1}$ em matriz aquosa estão situadas entre essas ordens de concentração, todas as recuperações obtidas foram compatíveis inclusive com o intervalo mais restritivo de 60 a 115%. Essa comparação foi utilizada apenas como referência orientativa e não constitui, isoladamente, uma validação completa da exatidão do método.

Como as fortificações foram realizadas após a digestão, os ensaios avaliaram a recuperação do arsênio somente nas etapas posteriores do procedimento, incluindo a pré-redução, a geração da arsina e a determinação por HG-AAS, além de possíveis efeitos residuais da matriz digerida. Portanto, os resultados não contemplam possíveis perdas ou transformações do analito durante a digestão e não representam uma avaliação da exatidão do procedimento analítico completo.

5. CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados verificou-se que as condições selecionadas de agente redutor e acidez favoreceram a resposta analítica do arsênio dentro das faixas experimentais avaliadas.

Nas condições empregadas, as espécies metálicas apresentaram baixa influência sobre o sinal do arsênio. A mistura multielementar produziu o maior efeito observado, mas a tolerância verificada é específica para as concentrações, a matriz e a configuração instrumental estudadas.

O procedimento permitiu quantificar arsênio nas amostras aquosas, e os ensaios de adição e recuperação indicaram resposta compatível com a referência orientativa adotada para as matrizes digeridas. Como a fortificação ocorreu após a digestão, esses ensaios não avaliaram perdas nessa etapa nem constituíram validação completa da exatidão do procedimento, apenas avaliando a recuperação da etapa de pré-redução, geração da arsina, resposta instrumental e efeitos residuais da matriz.

De modo geral, a HG-AAS apresentou desempenho adequado para as amostras estudadas, desde que as condições de pré-redução e de geração da arsina fossem controladas.

REFERÊNCIAS

ATASOY, Muhammet. 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*, v. 8, n. 41, e202302370, 2023. DOI: 10.1002/slct.202302370.

BARRA, Cristina Maria; SANTELLI, Ricardo Erthal; ABRÃO, Jorge João; DE LA GUARDIA, Miguel. Especificação de arsênio: uma revisão. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 58–70, 2000.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e os padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*: seção 1, Brasília, DF, n. 53, p. 58–63, 18 mar. 2005.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Arsênio e seus compostos*. São Paulo: CETESB, 2020.

DĚDINA, Jiří. Radical theory of hydride atomization and its significance for trace element analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 221, 107058, 2024.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. *Orientação sobre validação de métodos analíticos*. Rio de Janeiro: Inmetro, 2020. DOQ-CGCRE-008, revisão 9.

KUMAR, A. R.; RIYAZUDDIN, P. Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 29, n. 2, p. 166–176, 2010.

MCCLESKEY, R. Blaine; NORDSTROM, D. Kirk; BALL, James W. *Metal interferences and their removal prior to the determination of As(T) and As(III) in acid mine waters by hydride generation atomic absorption spectrometry*. [S. l.]: U.S. Geological Survey, 2003. Water-Resources Investigations Report 03-4117.

MONTEIRO, Marcus; SANTOS, Patrícia; ESPINHA MARQUES, Jorge; FLORES, Deolinda; AZENHA, Manuel; RIBEIRO, José A. Assessment of potential environmental risks posed by soils of a deactivated coal mining area in Northern Portugal—impact of arsenic and antimony. *Pollutants*, v. 5, n. 2, art. 15, 2025. DOI: 10.3390/pollutants5020015.

LIMA, Eduardo de Oliveira. *Determinação de arsênio em material particulado atmosférico (MP) por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS)*. 2025. 34 f. Projeto de qualificação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2025.

MORETTO, Ana Lúcia; CADORE, Solange. Interference of transition metals on the determination of arsenic by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Química Nova*, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 595–600, 2004.

PIERCE, Fred D.; BROWN, Harry R. Comparison of inorganic interferences in atomic absorption spectrometric determination of arsenic and selenium. *Analytical Chemistry*, v. 49, n. 9, p. 1417–1421, 1977.

PODGORSKI, Joel; BERG, Michael. Global threat of arsenic in groundwater. *Science*, v. 368, n. 6493, p. 845–850, 2020. DOI: 10.1126/science.aba1510.

SMEDLEY, Pauline L.; KINNIBURGH, David G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, v. 17, n. 5, p. 517–568, 2002.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Method 200.2, Revision 2.8: sample preparation procedure for spectrochemical determination of total recoverable elements*. Cincinnati: Environmental Monitoring Systems Laboratory, 1994.

WELZ, Bernhard; SPERLING, Michael. *Atomic absorption spectrometry*. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Arsenic*. Geneva: World Health Organization, 2020.