

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

**Fernanda Cerqueira Moreira Ferreira**

**Avaliação da extração por ponto nuvem para a especiação e pré-concentração de arsênio  
em material particulado atmosférico**

**Juiz de Fora**

**2020**

**Fernanda Cerqueira Moreira Ferreira**

**Avaliação da extração por ponto nuvem para a especiação e pré-concentração de arsênio em material particulado atmosférico**

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

Orientador: Prof. Dr. Júlio César José da Silva

**Juiz de Fora**

**2020**

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

Ferreira, Fernanda Cerqueira Moreira.

Avaliação da extração por ponto nuvem para a especificação e pré-concentração de arsênio em material particulado atmosférico / Fernanda Cerqueira Moreira Ferreira. -- 2020.

77 f. : il.

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, 2020.

1. Material particulado atmosférico. 2. Arsênio. 3. Especificação. 4. Extração por ponto nuvem. 5. Espectrofotometria UV-Vis... I. Silva, Júlio César José da, orient. II. Título.


**Fernanda Cerqueira Moreira Ferreira**

**Avaliação da Extração por Ponto Nuvem para a Especificação e pré-concentração de Arsênio em Material Particulado Atmosférico**

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.

Aprovada em 20 de fevereiro de 2020.

**BANCA EXAMINADORA**



---

Prof. Dr. Júlio Cesar José da Silva - Orientador  
Universidade Federal de Juiz de Fora



---

Prof. Dra. Leticia Malta Costa

Universidade Federal de Minas Gerais



---

Prof. Dr. Rafael Arromba de Sousa  
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dedico esse trabalho aos meus pais, Tereza e Juarez, que sempre colocaram minha educação em primeiro lugar.

## AGRADECIMENTOS

Ao universo, pela minha vida.

À minha família, meus pais Tereza e Juarez, por todo amor que sempre tiveram comigo e por serem a minha base emocional, meu porto seguro.

Ao meu amor, Tawan, por sempre ouvir minhas lamentações e me fazer pensar positivo e acreditar em mim mesma.

Ao professor Júlio César, pela orientação e paciência durante esses dois anos.

Aos professores Rafael Sousa e Alexandre Cuin, pelas sugestões relevantes durante a qualificação.

Aos professores Marcone Oliveira, Denise Lowinsohn e Rafael Sousa, pelos ensinamentos transmitidos nas disciplinas da pós-graduação.

Ao Marcelo Biolcati, pela ajuda com as análises feitas na Nexa.

Aos funcionários da estação meteorológica da UFJF, pela ajuda durante a coleta das amostras.

À minha amiga e cientista, Náira Campos, pelos ensinamentos e ajuda incondicional desde que iniciei os trabalhos na química analítica.

À amiga e aos primos do coração, Duda, Danielle e José Mateus que sempre me motivaram a seguir em frente.

Aos amigos do Grupo Baccan de Química Analítica (Ângela, Agatha, Felipe, Jefferson, Jemima, Joseane, Luiza, Marciel, Náira, Paola, Rafael e Thalles), do NUPIS (Bruno, Davi, Fausto, Guilherme e Lucas) e do GQAQ (Jéssica e Olívia) pelo suporte e pelos momentos compartilhados.

À técnica Sabrina, pela disponibilidade em todas as vezes que precisei usar o laboratório de ensino.

À funcionária Tereza, pela prestação de serviços gerais para o laboratório.

À UFJF, CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro.

“A vida não é fácil para nenhum de nós. Mas e daí? Devemos ter perseverança e, sobretudo, confiança em nós mesmos. Devemos acreditar que temos um dom para alguma coisa e que essa coisa deve ser alcançada.” (CURIE, 1937, p.116)

## RESUMO

Os materiais particulados podem provir de fontes de origem natural ou artificial. Interferem na qualidade do ar, podendo prejudicar a visibilidade, afetar a dispersão e absorção da radiação solar, ocasionar a acidificação de nuvens e da chuva, além de poder gerar danos à saúde humana, como doenças respiratórias. O Arsênio está presente na natureza em diferentes formas químicas e, um dos meios de exposição humana a níveis elevados de arsênio inorgânico, ocorre através da inalação do ar contaminado. O Arsênio inorgânico é mais tóxico que as suas formas orgânicas, evidenciando a importância de monitorá-lo no material particulado atmosférico. Foi proposto um método de extração por ponto nuvem para especiação de arsênio inorgânico em amostras de material particulado atmosférico e detecção por espectrofotometria UV-Vis. Os parâmetros relacionados à extração por ponto nuvem foram otimizados de forma univariada ( $n = 2$ ) e os melhores resultados obtidos foram: pH 1,5; 0,8 mmol L<sup>-1</sup> de molibdato de amônio; 0,06 % v v<sup>-1</sup> de Triton X-114; 0,05 mmol L<sup>-1</sup> de tartarato de antimônio e potássio e 0,2 mmol L<sup>-1</sup> de ácido ascórbico. A precisão para esse estudo se demonstrou adequada (RSD: 3-10%). Foi feito um estudo de interferência e o íon fosfato demonstrou-se o principal interferente. Avaliou-se o modelo de regressão linear na faixa de 0,04 – 0,12 mg L<sup>-1</sup>, através da ANOVA à 95% de confiança. Não houve evidências de heterocedasticidade dos dados ( $C_{\text{calculado}} = 0,3989 < C_{\text{tabelado}} = 0,6838$ ) e de falta de normalidade ( $W_{\text{calculado}} = 0,971 > W_{\text{tabelado}} = 0,874$ ). Não se observou evidência de falta de ajuste para o modelo obtido ( $F_{\text{calculado}} = 1,41 < F_{\text{tabelado}}(3,10) = 3,71$ ) e, portanto, o mesmo pode ser usado para previsões. Os limites de detecção e quantificação instrumentais foram LOD = 0,012 mg L<sup>-1</sup> e LOQ = 0,04 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A seletividade foi avaliada e o método demonstrou ser seletivo para As (V). A oxidação de As (III) a As (V) foi feita com KMnO<sub>4</sub>. Para a determinação dos teores de As nas amostras, estabeleceu-se um método de extração assistida por ultrassom, utilizando ácido clorídrico 6 mol L<sup>-1</sup>. Os ensaios de adição e recuperação, em dois níveis ( $n = 3$ ), mostraram valores insatisfatórios de recuperação para as amostras (44 – 49%). Foi feita a curva por adição de padrão, confirmando a existência de efeito de matriz. Suspeitou-se de interferência de fosfato, e foi feita, a tentativa de precipitação de fosfato de cálcio, sem sucesso. O método foi aplicado a uma amostra de material particulado atmosférico, e a quantificação feita por adição de padrão. Porém, os teores de As foram elevados e a sua quantificação na amostra não foi conclusiva.

Palavras-chave: Material particulado atmosférico. Doenças respiratórias. Arsênio. Especiação. Extração por ponto nuvem. Espectrofotometria UV-Vis.



## ABSTRACT

Particulate materials may come from natural or artificial sources. They interfere with air quality and may impair visibility, affect the dispersion and absorption of solar radiation, cause acidification of clouds and rain, and may cause damage to human health, such as respiratory diseases. Arsenic is present in nature in different chemical forms, and one of the means of human exposure to high levels of inorganic arsenic is through inhalation of contaminated air. Inorganic arsenic is more toxic than its organic forms, detaching the importance of monitoring it in atmospheric particulate matter. A cloud point extraction method was proposed for inorganic arsenic speciation in atmospheric particulate matter samples and detection by UV-Vis spectrophotometry. The parameters related to cloud point extraction were optimized ( $n = 2$ ) and the best results obtained were: pH 1.5;  $0.8 \text{ mmol L}^{-1}$  ammonium molybdate;  $0.06\% \text{ v v}^{-1}$  of Triton X-114;  $0.05 \text{ mmol L}^{-1}$  of antimony potassium tartrate and  $0.2 \text{ mmol L}^{-1}$  of ascorbic acid. The accuracy for this study was shown to be adequate (RSD: 3-10%). A interference study was performed and the phosphate proved to be the main interferent. The linear regression model in the range of  $0.04 - 0.12 \text{ mg L}^{-1}$  was evaluated by the 95% confidence ANOVA. There was no evidence of heteroscedasticity of data ( $C_{\text{calculated}} = 0.3989 < C_{\text{tabulated}} = 0.6838$ ) and lack of normality ( $W_{\text{calculated}} = 0.971 > W_{\text{tabulated}} = 0.874$ ). There was no evidence of lack of fit for the obtained model ( $F_{\text{calculated}} = 1.41 < F_{\text{tabulated}}(3;10) = 3.71$ ) and therefore can be used for predictions. The limits of instrumental detection and quantification were  $\text{LOD} = 0.012 \text{ mg L}^{-1}$  and  $\text{LOQ} = 0.04 \text{ mg L}^{-1}$ , respectively. Selectivity was evaluated and the method proved to be selective for As (V). The oxidation of As (III) to As (V) was done with  $\text{KMnO}_4$ . To determine the As levels in the samples, an ultrasound-assisted extraction method was established, using  $6 \text{ mol L}^{-1}$  hydrochloric acid. The addition to recovery tests, on two levels ( $n = 3$ ), showed unsatisfactory recovery values for the samples (44 - 49%). The calibration was performed by standard addition method, confirming the existence of matrix effect. Phosphate interference was suspected, and an attempt was made to precipitate calcium phosphate, without success. The method was applied to a sample of atmospheric particulate matter, and quantification made by standard addition method. However, the levels of As were high and their quantification in the sample was not conclusive.

Keywords: Atmospheric particulate matter. Respiratory diseases. Arsenic. Speciation. Cloud point extraction. UV-Vis spectrophotometry.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Principais espécies de arsênio de interesse em estudos de especiação, segundo a literatura.....	19
Figura 2 -	Diagrama de níveis energéticos eletrônicos e vibracionais e as transições que podem ocorrer durante a absorção da radiação IV, VIS e UV por espécies moleculares.....	21
Figura 3 -	Área de coleta das amostras e o amostrador, detalhados. a) Área de coleta das amostras de APM e SD (destaque em preto). b) Amostrador passivo. (1) funil de polipropileno, (2) peneira plástica de 500 $\mu\text{m}$ , (3) tubos de cloreto de polivinila e (4) filtro de acetato de celulose.....	28
Figura 4 -	Aspecto da solução em cada etapa da CPE. a) Formação do complexo azul. b) Após adição do Triton X-114. c) Após centrifugação, com a separação definida entre as fases. d) Após a adição do etanol e pronto para ser analisado no espectrofotômetro.....	30
Figura 5 -	Esquema dos processos realizados no procedimento de CPE.....	31
Figura 6 -	Esquema dos processos realizados no preparo de amostra.....	32
Figura 7 -	Espectros UV-VIS adquiridos no estudo cinético.....	35
Figura 8 -	Branco dos reagentes. a) soluções de calibração antes da etapa de centrifugação (branco em vermelho) b) espectros UV-Vis dessas soluções após todos o procedimento de CPE.....	36
Figura 9 -	Espectros UV-Vis obtidos no experimento de otimização do pH do meio a) amostras simuladas b) branco dos reagentes.....	39
Figura 10 -	Efeito do pH na formação do complexo azul. (n = 2 - 200 $\mu\text{L}$ de Sb (III) 8 $\text{mmol L}^{-1}$ , 566 $\mu\text{L}$ de Molibdato de Amônio 0,015 $\text{mol L}^{-1}$ , 200 $\mu\text{L}$ de Ácido Ascórbico 0,010 $\text{mol L}^{-1}$ e 2000 $\mu\text{L}$ da solução do surfactante Triton X-114 0,300 % v v <sup>-1</sup> ).....	39
Figura 11 -	Diagrama de distribuição das espécies de As(V) em função do pH.....	40
Figura 12 -	Espectro UV-Vis obtidos no experimento de otimização do complexante a) amostras simuladas b) branco dos reagentes.....	41

Figura 13 - Efeito do complexante na formação do complexo azul. (n = 2 – 130 µL de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,250 mol L <sup>-1</sup> , 200 µL de Sb (III) 8 mmol L <sup>-1</sup> , 200 µL de Ácido Ascórbico 0,010 mol L <sup>-1</sup> e 2000 µL da solução do surfactante Triton X-114 0,300 % v v <sup>-1</sup> ).....	41
Figura 14 - Espectro UV-Vis obtidos no experimento de otimização do surfactante a) amostras simuladas b) branco dos reagentes.....	43
Figura 15 - Efeito do surfactante na extração do analito. (n = 2 – 130 µL de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,250 mol L <sup>-1</sup> , 200 µL de Sb (III) 8 mmol L <sup>-1</sup> , 530 µL de Molibdato de Amônio 0,015 mol L <sup>-1</sup> e 200 µL de Ácido Ascórbico 0,010 mol L <sup>-1</sup> ).....	43
Figura 16 - Espectro UV-Vis obtidos no experimento de otimização do redutor metálico a) amostras simuladas b) branco dos reagentes.....	45
Figura 17 - Efeito do Sb na formação do complexo azul. (n = 2 – 130 µL de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,25 mol L <sup>-1</sup> , 530 µL de Molibdato de Amônio 0,015 mol L <sup>-1</sup> , 200 µL de Ácido Ascórbico 0,010 mol L <sup>-1</sup> e 2000 µL de Triton X-114 0,3 % v v <sup>-1</sup> ).....	46
Figura 18 - Espectro UV-Vis obtidos no experimento de otimização do redutor ácido ascórbico a) amostras simuladas b) branco dos reagentes.....	47
Figura 19 - Efeito do redutor ácido ascórbico na formação do complexo azul. (n = 2 – 130 µL de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,25 mol L <sup>-1</sup> , 530 µL de Molibdato de Amônio 0,015 mol L <sup>-1</sup> , 63 µL de Sb (III) 8 mmol L <sup>-1</sup> e 2000 µL de Triton X-114 0,3 % v v <sup>-1</sup> ).....	47
Figura 20 - Espectros UV-Vis obtidos dos experimentos realizados no planejamento....	51
Figura 21 - Curvas por adição de padrão e calibração externa.....	62
Figura 22 - Amostras coletadas que apresentaram massa muito pequena a) Dezembro 2018, b) Março 2019, c) Junho 2019, d) Julho 2019, e) Agosto 2019 em comparação com f) amostra de massa adequada coletada.....	63
Figura 23 - Curvas obtidas pelo ensaio de adição de padrão para determinação de As (V) e As total.....	64
Figura 24 - Perfil do espectro de absorção na região do UV-VIS para amostra de APM.....	65
Figura 25 - Curva analítica preparada em triplicada usada no estudo de linearidade do modelo proposto.....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Concentrações obtidas para as soluções de As (V) e As (III) preparadas a partir dos sais (média $\pm$ IC, n = 3, Nível de confiança=95%).....	37
Tabela 2 -	Matriz dos coeficientes com as interações principais e as respostas obtidas para cada experimento.....	50
Tabela 3 -	Resultados encontrados para o estudo univariado de interferência de Ferro (n=2, Nível de confiança=95%).....	53
Tabela 4 -	Resultados encontrados para o estudo univariado de interferência de Alumínio (n=2, Nível de confiança=95%).....	54
Tabela 5 -	Resultados encontrados para o estudo univariado de interferência de Manganês (n=2, Nível de confiança=95%).....	55
Tabela 6 -	Resultados encontrados para o estudo univariado de interferência de Zinco (n=2, Nível de confiança=95%).....	57
Tabela 7 -	Resultados encontrados para o estudo univariado de interferência de Fosfato (n=2, Nível de confiança=95%).....	58
Tabela 8 -	Relação entre os interferentes avaliados nesse estudo e os níveis de concentração em que causa interferência.....	59
Tabela 9 -	Resultados encontrados para amostra de <i>street dust</i> submetida e extração por US e CPE. As concentrações mostradas são referentes à solução de leitura. (n=3, Nível de confiança=95%).....	60
Tabela 10 -	Resultados encontrados para amostra de APM (n=3, Nível de confiança=95%).....	65
Tabela 11 -	Comparação das concentrações médias obtidas nos ensaios de seletividade (n=3, Nível de confiança=95%).....	68

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de variância
APM	Material particulado atmosférico, do inglês <i>airborne particulate matter</i>
AsB	Arsenobetaina
AsC	Arsenocolina
CE-ICP-MS	Eletroforese capilar acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
CPE	Extração por ponto nuvem, do inglês <i>cloud point extraction</i>
d	Diâmetro aerodinâmico médio
DMAA	Ácido dimetilarsínico
FC	Fator de concentração
HG-AAS	Espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto
HG-AFS	Espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidreto
HG-ICP-AES	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado com geração de hidreto
HPLC-ICP-MS	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
IC	Intervalo de confiança
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
INPE	Instituto nacional de pesquisas espaciais
ISO	Organização internacional de normalização, do inglês <i>International organization for standardization</i>
IV	Infravermelho
LOD	Limite de detecção, do inglês <i>Limit of detection</i>
LOQ	Limite de quantificação, do inglês <i>Limit of quantification</i>
MAT	Metais alcalinos terrosos
MIX	Amostra mistura
MMAA	Ácido monometilarsônico
PM <sub>2,5</sub>	Material particulado, do inglês <i>particulate matter</i> , com diâmetro aerodinâmico médio menor que 2,5 µm
PM <sub>10</sub>	Material particulado, do inglês <i>particulate matter</i> , com diâmetro aerodinâmico médio menor que 10 µm

RF	Radiofrequência
RSD	Desvio padrão relativo, do inglês <i>relative standard deviation</i>
SD	Poeira de rua, do inglês <i>street dust</i>
US	Ultrassom
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Espectrometria de absorção na região do ultravioleta-visível
VIS	Visível

## LISTA DE SÍMBOLOS

$b$	Espessura do meio absorvente
$c$	Concentração
$A$	Absorbância
$T$	Transmitância
$P_0$	Potência radiante do feixe incidente
$P$	Potência radiante do feixe emergente
$\epsilon$	Absortividade molar
$\lambda$	Comprimento de onda
$\alpha$	Coefficiente angular da reta
$\beta$	Coefficiente linear da reta
$s\beta$	Desvio padrão do coeficiente linear
$V_{\text{matriz}}$	Volume da solução matriz
$V_S$	Volume da fase rica em surfactante

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
1.1	MATERIAL PARTICULADO.....	16
1.2	ELEMENTO-TRAÇO: ARSÊNIO (As).....	17
1.3	TÉCNICAS PARA ANÁLISE DE ESPÉCIES DE ARSÊNIO.....	20
1.4	ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV-VIS....	21
1.5	EXTRAÇÃO POR PONTO NUVEM E O MÉTODO AZUL DE MOLIBÊNIO PARA A EXTRAÇÃO SELETIVA DE As (V).....	23
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>25</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	25
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>26</b>
3.1	MATERIAIS E REAGENTES.....	26
3.2	EQUIPAMENTOS.....	27
3.3	AQUISIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	27
3.4	PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DO ESPECTROFOTÔMETRO UV- VIS.....	29
3.5	EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DA ESPÉCIE As (V) POR PONTO NUVEM.....	29
3.6	PREPARO DE AMOSTRA.....	31
3.7	FIGURAS DE MÉRITO.....	32
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>34</b>
4.1	ESTUDOS EXPLORATÓRIOS PARA DEFINIÇÃO DA METODOLOGIA...	34
4.2	VALIDAÇÃO DAS SOLUÇÕES PADRÃO DE As (V) E As (III) PREPARADAS A PARTIR DOS SAIS.....	36
4.3	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO POR PONTO NUVEM.....	37
4.3.1	<b>Otimização do pH.....</b>	<b>38</b>
4.3.2	<b>Otimização do complexante molibdato de amônio.....</b>	<b>40</b>
4.3.3	<b>Otimização do surfactante Triton X-114.....</b>	<b>42</b>
4.3.4	<b>Otimização do redutor metálico Sb (III).....</b>	<b>44</b>
4.3.5	<b>Otimização do redutor ácido ascórbico.....</b>	<b>46</b>



4.4	ESTUDO DE INTERFERENTES.....	48
<b>4.4.1</b>	<b>Multivariado.....</b>	<b>48</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Univariado.....</b>	<b>52</b>
4.4.2.1	<i>Ferro (Fe).....</i>	52
4.4.2.2	<i>Alumínio (Al).....</i>	54
4.4.2.3	<i>Manganês (Mn).....</i>	55
4.4.2.4	<i>Zinco (Zn).....</i>	56
4.4.2.5	<i>Fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>).....</i>	58
4.5	APLICAÇÃO DO MÉTODO À AMOSTRAS REAIS.....	59
<b>4.5.1</b>	<b>Amostras de Poeira de Rua (<i>Street Dust</i>).....</b>	<b>59</b>
4.5.1.1	<i>Adição de Padrão.....</i>	61
4.5.1.2	<i>Tentativa de eliminação da interferência de Fosfato.....</i>	62
<b>4.5.2</b>	<b>Amostras de Material Particulado Atmosférico (APM).....</b>	<b>63</b>
<b>5</b>	<b>FIGURAS DE MÉRITO.....</b>	<b>67</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>70</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>71</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nesta sessão será enunciado o estado da arte dos temas abordados no presente trabalho.

### 1.1 MATERIAL PARTICULADO

A atmosfera terrestre é uma fina camada gasosa que envolve o planeta Terra, sendo constituída principalmente por Nitrogênio, N<sub>2</sub> (cerca de 78%), Oxigênio, O<sub>2</sub> (cerca de 21%), Argônio, Ar (cerca de 1%), Dióxido de Carbono, CO<sub>2</sub> (cerca de 0,04%) e vapor de água. Além dos gases, também são encontrados na atmosfera pequenos sólidos ou partículas líquidas suspensas no ar, geralmente invisíveis a olho nu, chamados de materiais particulados atmosféricos (APM - do inglês *airborne particulate matter*) (BAIRD, 2002; OLIVEIRA *et al.*, 2013, MIMURA, 2017a).

Poluente atmosférico corresponde a qualquer substância que possa tornar o ar impróprio ou danoso à saúde humana, aos materiais e à fauna ou a flora (Resolução CONAMA N° 003/1990). Poluentes que são lançados diretamente na atmosfera, através da fonte que os gerou, são chamados de poluentes primários, já aqueles formados na atmosfera por reações químicas entre os poluentes primários e os constituintes do ar são chamados de poluentes secundários (QUEIROZ *et al.*, 2007). Atualmente, com o aumento da população urbana, tem-se uma maior necessidade de locomoção, o que implica em uma maior frota de veículos e conseqüentemente em um maior volume de poluentes, provenientes da queima de combustível fóssil, lançados na atmosfera. Dessa forma, as principais ações antropogênicas que causam a poluição do ar são o tráfego rodoviário e as práticas industriais, quando presentes (FERREIRA; OLIVEIRA, 2016). Portanto, a maioria dos países desenvolvidos ou em desenvolvimento, vem lidando com problemas relacionados à deterioração da qualidade do ar devido a queima de combustíveis fósseis (KHAN *et al.*, 2010; NOWAK *et al.*, 2014).

Os materiais particulados podem provir de fontes de origem natural (pólen, poeiras e vulcões) ou artificial (motores de automóveis, atividades industriais) (QUEIROZ *et al.*, 2007). Essas partículas suspensas no ar podem ter diferentes tamanhos, podendo ter o seu diâmetro aerodinâmico médio ( $d$ ) variando de nanômetros até 100  $\mu\text{m}$ , assim como diferentes formas e composições químicas (BAIRD, 2002). Em relação ao seu tamanho, os materiais particulados que realmente interferem na qualidade do ar das regiões urbanas, podem ser classificados em partículas inaláveis grossas (PM<sub>10</sub>), que possuem  $2,5 < d < 10 \mu\text{m}$  e podem acumular-se nas vias respiratórias superiores, agravando problemas respiratórios como o da asma, ou em

partículas finas ou respiráveis (PM<sub>2,5</sub>), com  $d < 2,5 \mu\text{m}$ , sendo essa a fração que penetra no trato respiratório humano (nível alveolar), onde o organismo não consegue expulsar esses poluentes (FREITAS; SOLCI, 2009; MAGALHÃES *et al.*, 2010; MARQUES; SANTOS, 2011). No entanto, é importante ressaltar que, durante o exercício ou o trabalho pesado, onde a respiração fica mais intensa, partículas maiores podem se depositar nas vias aéreas traqueobrônquicas. Dessa forma, partículas de até  $100 \mu\text{m}$  em diâmetro aerodinâmico podem potencialmente depositar-se no sistema respiratório (KASTURY *et al.*, 2017).

Em relação a sua composição química, os materiais particulados são constituídos principalmente de frações carbonáceas, sulfatos, nitratos, óxidos de Al, Ca, Fe, Si, Ti e elementos-traço. Essa composição varia de acordo com as atividades antropogênicas e geológicas desenvolvidas no local. Sabe-se também que o clima da região e a época do ano em questão influencia na composição de amostras de APM, e isso é avaliado através do chamado estudo sazonal. Geralmente, a dispersão de poluentes é mais favorável nos meses de estação chuvosa, ocorrendo o contrário nos meses de estação seca. Além disso, a dinâmica dos ventos também é um fator influente nesse sentido, ressaltando a importância desse estudo para elucidação da composição das amostras de APM de cada região (MIMURA, 2017a; MUKHTAR; LIMBECK, 2013; QUEIROZ *et al.*, 2007).

Apesar dos APM's estarem presentes em pequenas quantidades na atmosfera, podem ocasionar mudanças nas propriedades químicas e físico-químicas da mesma. Eles podem prejudicar a visibilidade (formação de neblina), afetar diretamente o clima do planeta através da dispersão e absorção da radiação solar, ocasionar a acidificação de nuvens e da chuva, além de poder gerar danos à saúde humana, como doenças respiratórias e cardiovasculares. Nesse sentido, monitorar e manter a qualidade do ar vem se tornando uma prática importante nos dias atuais. (GONZÁLEZ-CASTANEDO *et al.* 2015; FREITAS; SOLCI, 2009; KHAN *et al.*, 2010; LEIVA *et al.*, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

## 1.2 ELEMENTO-TRAÇO: ARSÊNIO (As)

Dentre os elementos-traço de interesse ambiental, o arsênio tem recebido especial atenção (BARRA *et al.*, 2000, GARCÍA-ALEIX *et al.*, 2014). Arsênio é um elemento químico de massa atômica 75 e que faz parte de aproximadamente  $5 \cdot 10^{-4} \%$  da crosta terrestre. O arsênio pode ocorrer como As elementar e também na forma de compostos intermetálicos com Sb e Cu. Entretanto, é encontrado com maior frequência em minérios, destacando-se a arsenopirita (FeAsS) que é a forma mineral mais abundante de As. É amplamente distribuído, naturalmente

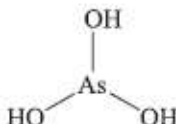
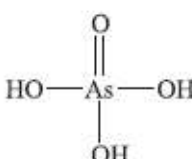
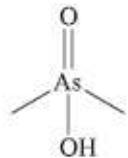
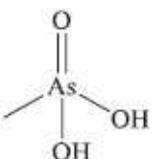
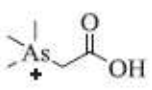
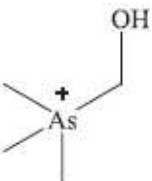
ou pela atividade humana, encontrando-se em rochas, solos e sedimentos, no ar, nas águas do mar e mineral, assim como na fauna e na flora (COSTA *et al.*, 2015; MANDAL; SUZUKI, 2002; WELZ, 1999). Nesse sentido, o arsênio está presente na natureza em diferentes formas químicas (orgânica ou inorgânica). Isso ocorre devido a sua participação em sistemas biológicos, processos químicos, assim como em algumas aplicações industriais, como na produção de vidro, plásticos, produtos farmacêuticos, produtos de uso agrícola (em pesticidas e herbicidas), materiais semicondutores, dentre outros. (BARRA *et al.*, 2000; QUAZI *et al.*, 2011).

O Arsênio inorgânico compreende as espécies com estados de oxidação As (III) e As (V), sendo as formas inorgânicas solúveis mais tóxicas que as formas orgânicas. Entre as formas inorgânicas, a espécie As (III) é mais tóxica que a As (V). A toxidez do arsênio advém da facilidade de ser absorvido, tanto por via oral quanto por inalação, e a dimensão da absorção está diretamente relacionada com a solubilidade do composto (BARRA *et al.*, 2000; COSTA *et al.*, 2015). Segundo a Organização Mundial da Saúde (WHOa; WHOb), a exposição humana a níveis elevados de arsênio inorgânico ocorre, principalmente, através do consumo de água subterrânea contendo altos níveis de arsênio inorgânico, e por inalação do ar contaminado, geralmente perto de fontes de emissão, como fundições de metais não-ferrosos e usinas de energia que queimam carvão rico em arsênio. Nesse sentido, a ingestão/exposição de arsênio pode causar vários efeitos adversos como envenenamento crônico, lesões de pele, neuropatia periférica, sintomas gastrointestinais, diabetes, distúrbios no sistema renal, doenças cardiovasculares e diversos tipos de câncer (pele, pulmão, fígado, rins e bexiga) (COSTA *et al.*, 2015; GUHA-MAZUMDER *et al.*, 2000; RAHMAN, 2002; SRIVASTAVA *et al.*, 2001).

De acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPACa), especiação consiste na distribuição de um elemento entre espécies químicas definidas em um sistema. Em outras palavras, é a determinação da concentração das diferentes formas químicas de um elemento em uma matriz, sendo que essas espécies, juntas, constituem a concentração total do elemento (analito) na amostra (BARRA *et al.*, 2000). Dependendo da tarefa analítica, é satisfatório fazer apenas a determinação da concentração total de um dado analito. Entretanto, sabe-se que as propriedades físicas, químicas e biológicas são dependentes da forma química em que o elemento está presente e, embora o conhecimento da concentração total de um analito ainda seja útil, é uma informação limitada, principalmente quando se diz respeito ao seu comportamento no meio ambiente e nos danos que pode causar à saúde. No caso do arsênio, por exemplo, a determinação de suas espécies tem despertado muito interesse, devido aos danos à saúde relacionados com a sua ingestão. Esse grande interesse se deve ao fato de que a medida

da concentração total de arsênio, não indica os verdadeiros níveis de cada espécie individualmente, comprometendo a estimativa do risco associado à sua ingestão, já que o mesmo depende da forma química na qual o arsênio está presente. As principais espécies de arsênio que são de interesses para estudos de especiação, devido a sua presença em diversas partes do ecossistema, são: Arsina, Ácido Arsenioso (As (III)), Ácido Arsênico (As (V)), Ácido Monometilarsênico (MMAA), Ácido Dimetilarsínico (DMAA), Arsenobetaína (AsB) e Arsenocolina (AsC) e estão representadas na Figura 1.

Figura 1: Principais espécies de arsênio de interesse em estudos de especiação, segundo a literatura.

Composto	Abreviatura	Fórmula Estrutural
Arsina	AsH <sub>3</sub>	AsH <sub>3</sub>
Ácido Arsenioso	As <sup>3+</sup>	
Ácido Arsênico	As <sup>5+</sup>	
Ácido Dimetilarsínico	DMA <sup>5+</sup>	
Ácido Monometilarsênico	MMA <sup>5+</sup>	
Arsenobetaína	AsB	
Arsenocolina	AsC	

Fonte: Adaptado de BARRA et al. 2000.

Nesse contexto, vários métodos vêm sendo desenvolvidos para a determinação de arsênio inorgânico, orgânico e total em diferentes tipos de matrizes, principalmente água, solo

e alimentos. Entretanto, as informações sobre a exposição associada ao As presente na atmosfera são escassas (GARCÍA-ALEIX *et al.*, 2014), apesar dos conhecidos impactos que esse elemento provoca à saúde. Devido a isso, justifica-se a necessidade de desenvolver e utilizar métodos analíticos que ajudem a diferenciar as formas de arsênio, principalmente em matrizes minoritariamente estudadas (BARRA *et al.*, 2000).

### 1.3 TÉCNICAS PARA ANÁLISE DE ESPÉCIES DE ARSÊNIO

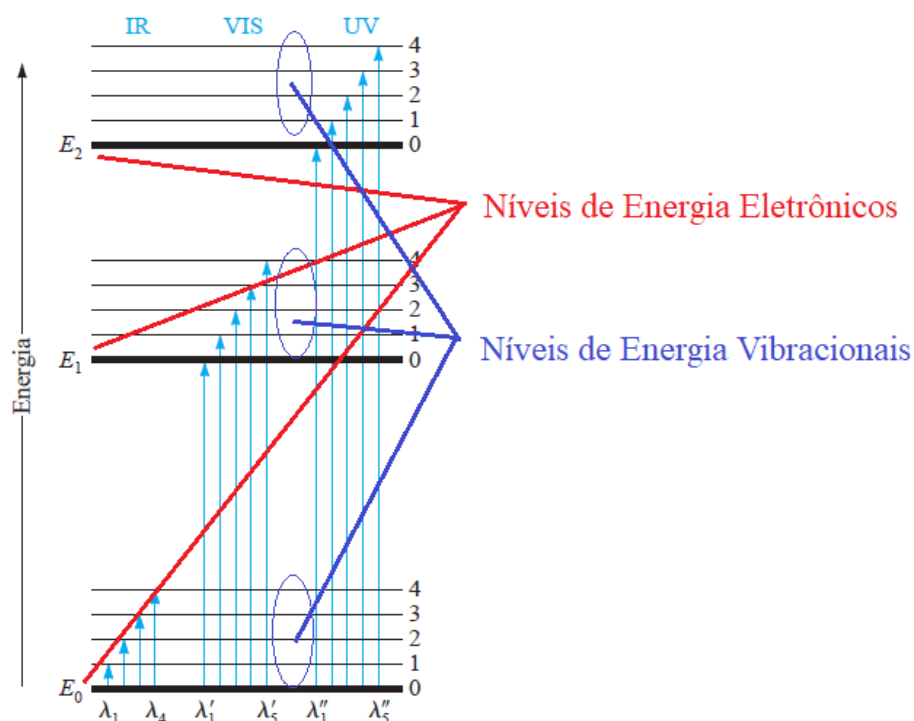
Diferentes técnicas de separação e detecção podem ser utilizadas para estudos de especiação de arsênio. Nesse caso, geralmente um dispositivo de separação cromatográfica é acoplado a um detector específico de elemento ou de massa (CHEN *et al.*, 2014; WELZ, 1998). Exemplos dessas técnicas hífenadas, que vêm sendo amplamente usadas nos estudos de especiação de arsênio, são: a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espectrometria de fluorescência atômica com sistema de geração de hidreto (HG-AFS), espectrometria de absorção atômica com sistema de geração de hidreto (HG-AAS), espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado com geração de hidreto (HG-ICP-AES), cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (HPLC-ICP-MS), além da eletroforese capilar acoplada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (CE-ICP-MS) (ANAWAR, 2012; COSTA *et al.*, 2015; VASSILEVA *et al.*, 2001). A principal vantagem dessas abordagens é a separação explícita das espécies em estudo e a detecção *on-line* específica de cada uma delas. Entretanto, a maioria dessas técnicas se baseiam em aparelhos de alto custo, cujo aumento da sua complexidade exigem operadores qualificados para operação dos equipamentos, além de outras limitações, como: coeluição de espécies do mesmo elemento, problemas associados à estabilidade do plasma devido ao uso de solventes orgânicos e procedimentos complicados e demorados de preparo de amostras (KUMAR; PANDURANGAPPA, 2011; GÜRKAN *et al.*, 2015).

Os métodos espectrofotométricos são amplamente utilizados para determinação de íons metálicos em nível de traços a partir de uma variedade de amostras, principalmente nos países em desenvolvimento, devido ao seu baixo custo e a sua fácil adaptabilidade (GÜRKAN *et al.*, 2015; KUMAR; PANDURANGAPPA, 2011).

## 1.4 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV-VIS

A espectroscopia tem como objeto de estudo as interações da radiação com a matéria. Portanto, os métodos espectroscópicos de análise baseiam-se na medida da quantidade de radiação absorvida ou produzida pelas espécies de interesse. São classificados de acordo com a região do espectro eletromagnético envolvida na medida, sendo os raios  $\gamma$ , os raios X, ultravioleta (UV), visível (VIS), infravermelha (IV), micro-ondas e radiofrequência (RF) as regiões espectrais comumente empregadas (SKOOG *et al.*, 2006). A espectroscopia nas regiões ultravioleta e visível (UV-VIS) envolve a observação da excitação de elétrons e, portanto, é frequentemente referida como "espectroscopia eletrônica". Um elétron é excitado se a frequência da radiação eletromagnética incidente corresponder à diferença de energia entre dois estados eletrônicos. Além disso, as transições vibracionais e rotacionais podem ser excitadas. Portanto, bandas na espectroscopia UV-VIS são geralmente amplas (Figura 2) (GÜNZLER; WILLIAMS, 2001).

Figura 2: Diagrama de níveis energéticos eletrônicos e vibracionais e as transições que podem ocorrer durante a absorção da radiação IV, VIS e UV por espécies moleculares.



Fonte: Adaptado de SKOOG et al. 2006.

Bouguer, Lambert e Beer descobriram uma relação entre o número de partículas em uma amostra, suas propriedades, o comprimento do caminho da amostra e a atenuação

observada da luz. A potência de radiação incidente diminui à medida que passa através da amostra e, essa redução, é proporcional à concentração do analito. Em outras palavras, a quantidade de radiação absorvida aumenta com a concentração do analito e com a distância que a radiação deve percorrer através do analito (caminho da célula) (GÜNZLER; WILLIAMS, 2001; KAFLE, 2019).

Quando um feixe paralelo de radiação monocromática passa por uma solução absorvente de espessura  $b$  cm e concentração  $c$  mol L<sup>-1</sup>, a potência radiante do feixe decresce de  $P_0$  a  $P$ , devido as interações entre os fótons e as partículas absorventes. A transmitância  $T$  da solução é definida como a fração da radiação incidente que é transmitida pela solução (Equação 1).

$$T = \frac{P}{P_0} \quad \text{Equação 1}$$

A absorbância  $A$  é a fração da radiação absorvida pela amostra e está relacionada com a transmitância de forma logarítmica (Equação 2).

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad \text{Equação 2}$$

Segundo a lei de Lambert-Beer, a absorbância é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente  $c$  e ao caminho óptico  $b$  do meio absorvente (Equação 3).

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad \text{Equação 3}$$

$\epsilon$  é a constante de proporcionalidade denominada absorvidade molar, possuindo unidades que cancelem as unidades de  $b$  e  $c$ , visto que a absorbância é uma grandeza adimensional. É expressada geralmente em L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> (KAFLE, 2019; SKOOG *et al.*, 2006).

A espectrofotometria na região UV-Visível possui precisão e exatidão aceitáveis, boa seletividade e sensibilidade, principalmente quando um agente quelante adequado para o analito é usado. Contudo, a determinação direta das espécies inorgânicas de As por espectrofotometria pode ser complicada, já que para amostras com teores baixos de As, a sensibilidade pode não ser adequada. Sendo assim, frequentemente torna-se necessário empregar uma etapa de separação e pré-concentração para determinação do analito, como relatado em alguns trabalhos (KUMAR; PANDURANGAPPA, 2011; GÜRKAN *et al.*, 2015).



## 1.5 EXTRAÇÃO POR PONTO NUVEM E O MÉTODO AZUL DE MOLIBDÊNIO PARA EXTRAÇÃO SELETIVA DE As(V)

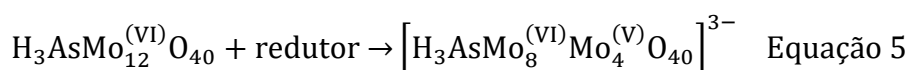
Para a determinação de níveis traço de As em diferentes matrizes são frequentemente utilizados métodos de pré-concentração. Para este propósito, a extração por ponto nuvem (CPE do inglês – *cloud point extraction*) é um procedimento simples, rápido, seguro, econômico e ambientalmente amigável (restringe o uso de solventes orgânicos) para a separação e pré-concentração de metais traço e metaloides em soluções aquosas. Recentemente tornou-se uma alternativa à extração em fase sólida, extração líquido-líquido, co-precipitação e geração de hidreto (CASTOR *et al.*, 2016).

A CPE é um procedimento que se baseia na propriedade de uma solução aquosa de surfactante tornar-se turva pela adição de uma substância apropriada ou por alteração de algumas de suas propriedades, tais como a temperatura, a força iônica do meio ou a pressão. Essa turbidez surge porque o surfactante atinge o seu ponto nuvem, e, nesse ponto, a solução original separa-se em duas fases distintas: uma rica em surfactante e de pequeno volume, e outra que provém da solução matriz (denominada fase pobre ou fase aquosa) de grande volume. O analito orgânico ou inorgânico desejado pode ficar retido na fase rica em surfactante, podendo ser separado por centrifugação (BEZERRA; FERREIRA, 2006).

Para a extração de íons metálicos por CPE, é necessária a adição de um agente complexante, que irá ligar-se ao íon metálico formando complexos hidrofóbicos, que serão encapsulados no interior das micelas após o ponto nuvem ser atingido (CASTOR *et al.*, 2016). A CPE também vem sendo aplicada para realizar especiação de metais. Segundo a literatura, a utilização do molibdato como um agente complexante em associação com o surfactante não-iônico Triton X-114 demonstrou potencial para a determinação das espécies As (III), As (V) e As total em amostras biológicas, em água e em alimentos (ANAWAR, 2012; COSTA *et al.*, 2015; KUMAR; PANDURANGAPPA, 2011; SHEMIRANI *et al.*, 2005).

O método azul de molibdênio é recomendado pela Organização Internacional de Normalização (ISO – do inglês *International Organization for Standardization*) para determinação espectrofotométrica de ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) em água, sendo um parâmetro chave para o controle de qualidade da mesma (ISO 6878). Como o arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) apresenta propriedades químicas similares as do fosfato, esse método também pode ser usado para a determinação espectrofotométrica seletiva de As (V), onde são geradas espécies que absorvem em comprimentos de onda de 700 ou 880 nm, selecionados de acordo com a sensibilidade requerida (LENOBLE *et al.*, 2003).

A reação ocorre em dois estágios, onde o primeiro envolve a formação de um heteropoliácido, nesse caso uma estrutura de Keggin, a partir de arsenato e molibdato sob condições ácidas (Equação 4) e o segundo, envolve a redução dessa espécie para formar um produto azulado (Equação 5) (KUMAR; PANDURANGAPPA, 2011). Heteropoliácidos são uma classe de ácidos constituídos por uma combinação particular de hidrogênio e oxigênio com certos metais ou não metais. A estrutura de Keggin é a forma mais conhecida para esses heteropoliácidos e possui uma forma geral  $[XM_{12}O_{40}]^n$ , onde X é o heteroátomo (geralmente fósforo ou arsênio), M é o metal adendo (geralmente tungstênio, molibdênio ou vanádio) e O é o oxigênio. Todos os métodos de azul de molibdênio requerem um ácido forte, uma fonte de molibdênio (Mo (VI)) e um redutor, normalmente em solução aquosa (NAGUL *et al.*, 2015).



Kumar e colaboradores (2011) desenvolveram um método sensível, baseado na reação de azul de molibdênio, para determinação de arsênio inorgânico em amostras biológicas e ambientais após extração por ponto nuvem. Utilizaram o ácido ascórbico como agente redutor e antimônio (Sb (III)) como catalisador, para acelerar a redução do heteropoliácido pelo ácido ascórbico (NAGUL *et al.*, 2015). A detecção foi feita por espectrofotometria UV-vis em 690 nm e os autores obtiveram bons resultados, mostrando que o método de azul de molibdênio é promissor para análises de especiação de arsênio inorgânico.

## 2 OBJETIVOS

Nesta sessão serão descritos os objetivos gerais e específicos do presente trabalho.

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Otimizar um método para especiação de As (III) e As (V) em amostras de material particulado atmosférico usando a CPE e posterior determinação do analito por espectrofotometria na região UV-Visível (UV-VIS).

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- a) otimizar um método fundamentado na técnica de espectrofotometria na região UV-Visível (UV-VIS) para a determinação de As em amostras de APM;
- b) investigar diferentes estratégias de solubilização total das amostras de APM e quantificação do As nas soluções resultantes por UV-VIS;
- c) investigar os parâmetros experimentais relacionados com a extração por CPE das espécies As (III) e As (V) das amostras de APM;
- d) determinar os teores de As (III), As (V) e As total em amostras de APM obtidas na cidade de Juiz de Fora;
- e) avaliar o comportamento sazonal do As nas amostras de APM no período de um ano.

### 3 METODOLOGIA

Nesta sessão será descrita toda a parte metodológica do presente trabalho.

#### 3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Utilizou-se micropipetas de volume variável LabMate Pro<sup>®</sup> (20-200, 100-1000 e 500-5000  $\mu\text{L}$ ), béqueres e balões volumétricos de volumes variados, além de outras vidrarias de uso geral, tubos tipo Falcon de 15 e 50 mL, ponteiros de volumes variáveis e colheres de plástico descartáveis. Todos os materiais e vidrarias utilizados foram lavados com água e detergente neutro, descontaminados em solução de  $\text{HNO}_3$  10 % (v/v) por 24h e enxaguados com água deionizada (Elga Veolia, PureLab Option-Q).

As soluções padrão de As (V) e As (III) na concentração de 1000  $\text{mg L}^{-1}$  foram preparadas, respectivamente, a partir de quantidades adequadas dos sais Arsenato de Sódio Heptahidratado ( $\text{AsHNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 98% (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EUA) e Arsenito de Sódio ( $\text{NaAsO}_2$ ) 99% (Fluka). O sal de As (III) foi solubilizado em solução de  $\text{NaOH}$  0,18  $\text{mol L}^{-1}$ , uma vez que esse procedimento torna o meio não-oxidante, evitando assim a conversão de As (III) a As (V). O sal de As (V), por sua vez, foi solubilizado em água deionizada (COSTA *et al.*, 2015; GÜRKAN *et al.*, 2015). Utilizaram-se também outros reagentes para o preparo de soluções em meio aquoso, listados a seguir: Hidróxido de Sódio P.A ( $\text{NaOH}$ ) 98% (Vetec, Rio de Janeiro, RJ, Brasil), Molibdato de Amônio P.A ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (Neon, São Paulo, SP, Brasil), Tartarato de Antimônio e Potássio P.A ( $\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (Synth, Diadema, SP, Brasil), Ácido L-Ascórbico P.A ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) (Neon, Suzano, SP, Brasil), Permanganato de Potássio P.A ( $\text{KMnO}_4$ ) 99% (Cinética), Triton X-114 (Sigma Aldrich), Sulfato de Manganês P.A ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (Vetec), Cloreto de Ferro P.A ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 99,5% (Isofar, Duque de Caxias, RJ, Brasil), Cloreto de Alumínio ( $\text{AlCl}_3$ ) 98% (Merck, Hohenbrunn, Germany), Fosfato de Sódio Monobásico ( $\text{H}_2\text{NaPO}_4$ ) 99% (Sigma Aldrich), Nitrato de Cálcio P.A ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 99% (IMPEX) e Acetato de Amônio ( $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ ) (Neon). Soluções padrão monoelementares de As e Zn 1000  $\text{mg L}^{-1}$  (Qhemis High Purity, Jundiaí, SP, Brasil) também foram empregadas, respectivamente, para o preparo de soluções usadas para calibração e no estudo de análise de interferentes. O Ácido Sulfúrico P.A ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 95% (Isofar) foi usado para acidificação do meio e o Ácido Clorídrico P.A ( $\text{HCl}$ ) 37% (Synth) para a extração do analito nas amostras. O Solvente Álcool Etilíco Absoluto P.A 99% ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) (Synth) foi usado

para solubilização da fase rica em surfactante. Todas as soluções preparadas em meio aquoso foram avolumadas com água deionizada.

### 3.2 EQUIPAMENTOS

Utilizou-se balança analítica (Metler Toledo, ME204), banho ultrassônico (Unique UltraSonic Cleaner, modelo USC 2800), destilador de ácido (Berghof, BSB-939-IR), pHmetro (Mettler Toledo), centrífuga (Novatecnica, NT810), banho termostaticado (SOLAB, modelo Dubnoff SL-157/22), Espectrômetro de Absorção Atômica no modo chama com correção de fundo usando lâmpada de deutério (Varian, SpectrAA 220FS), e Espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu, UV-1800).

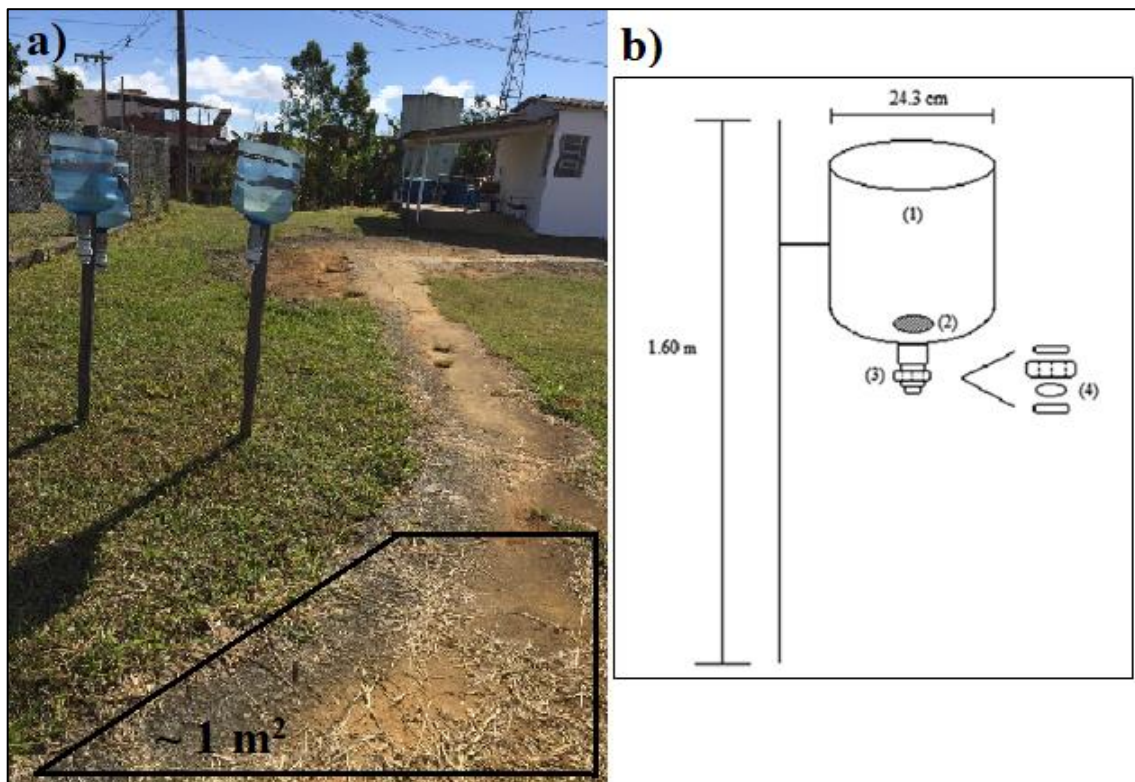
### 3.3 AQUISIÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de material particulado foram coletadas na cidade de Juiz de Fora, na estação meteorológica da Universidade Federal de Juiz de Fora (latitude: 21°46'10,34'' S, longitude: 43°21'50,82'' O, altitude: 935m). A cidade possui intenso fluxo de veículos, assim como alguns setores industriais e, perto do ponto de coleta especificamente, nota-se construções em andamento, o que pode ser uma fonte de As (MIMURA, 2017a).

As amostras de APM são geralmente coletadas com amostradores ativos, no entanto, esses amostradores normalmente são sofisticados, caros e requerem fornecimento contínuo de energia. Com o intuito de minimizar essas limitações, amostradores passivos podem alternativamente ser usados. Esses amostradores são dispositivos capazes de reter o material particulado, sem uma bomba de sucção para forçar o ar para dentro do amostrador (MIMURA, *et al.*, 2017b). Portanto, no presente trabalho, foi utilizado um amostrador passivo para a coleta das amostras, desenvolvido no grupo Baccan de Química Analítica. O amostrador é composto por um funil de polipropileno (24,3 cm de diâmetro e área de coleta de 0,046 m<sup>2</sup>) e tubos de cloreto de polivinila. O amostrador foi instalado a uma altura de 1,60 m acima do solo, conforme recomendação do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). As amostras de APM, depositado principalmente através de sedimentação, foram recolhidas em filtros de acetato de celulose (47 mm de diâmetro UNIFIL, 0,80 µm de tamanho de poro), colocados entre as conexões do tubo. No topo do amostrador, encontra-se uma peneira plástica de 500 µm para evitar a entrada de insetos e folhas (MIMURA, *et al.*, 2017b).

Em cada coleta, os filtros foram armazenados em placas de petri previamente descontaminadas, colocados em um saco plástico e levados para o local de coleta. Adicionalmente, foram coletadas mensalmente, amostras de poeira de rua (SD do inglês – *street dust*) que são usadas para gerar amostras simuladas e são obtidas varrendo-se uma área próxima ao coletor de aproximadamente  $1 \text{ m}^2$ . Depois de cada coleta, todas as partes do amostrador foram lavadas com água destilada e as amostras de APM e poeira de rua foram levadas para o laboratório e deixadas, respectivamente, no dessecador e estufa ( $T = 70^\circ\text{C}$ ) por 24h. As amostras de poeira de rua ainda passaram pelo processo de peneiramento para garantir um diâmetro máximo de partícula de  $106 \mu\text{m}$  sendo posteriormente armazenadas em tubos falcon previamente descontaminados. As coletas foram feitas mensalmente desde Novembro/2018 até Outubro/2019, totalizando 12 amostras tanto de APM, quanto de SD. A Figura 3 ilustra a área de coleta das amostras, assim como os detalhes do amostrador passivo utilizado.

Figura 3: Área de coleta das amostras e o amostrador, detalhados. a) Área de coleta das amostras de APM e SD (destaque em preto). b) Amostrador passivo. (1) funil de polipropileno, (2) peneira plástica de  $500 \mu\text{m}$ , (3) tubos de cloreto de polivinila e (4) filtro de acetato de celulose.



Fonte: a) Elaborado pela autora (2020). b) MIMURA, et al. 2017b.

### 3.4 PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DO ESPECTROFOTÔMETRO UV-VIS

Como relatado na literatura, o complexo de As formado pela reação com o molibdato possui uma cor azulada e, portanto, é usual realizar a sua determinação por espectrofotometria UV-VIS, onde o seu comprimento de onda de máxima absorção é em torno de 690 nm. (KUMAR; PANDURANGAPPA, 2011). O equipamento disponível no departamento e empregado nesse trabalho foi o Espectrofotômetro UV-Vis da Shimadzu, modelo UV-1800, onde utilizou-se cubetas de vidro de caminho óptico de 1 cm. Os espectros de absorção foram coletados na faixa de comprimento de onda de 500 a 1000 nm, com varredura rápida e intervalos de 1 em 1 nm. Preparou-se uma curva analítica em ponto nuvem para a calibração, na faixa de 0,04 – 0,12 mg L<sup>-1</sup> e a absorbância das soluções preparadas foi medida no comprimento de onda de máxima absorção para o composto estudado ( $\lambda = 686$  nm). Além disso, o *baseline* do equipamento foi feito com Etanol 95% P.A, simulando o mesmo meio das soluções em ponto nuvem.

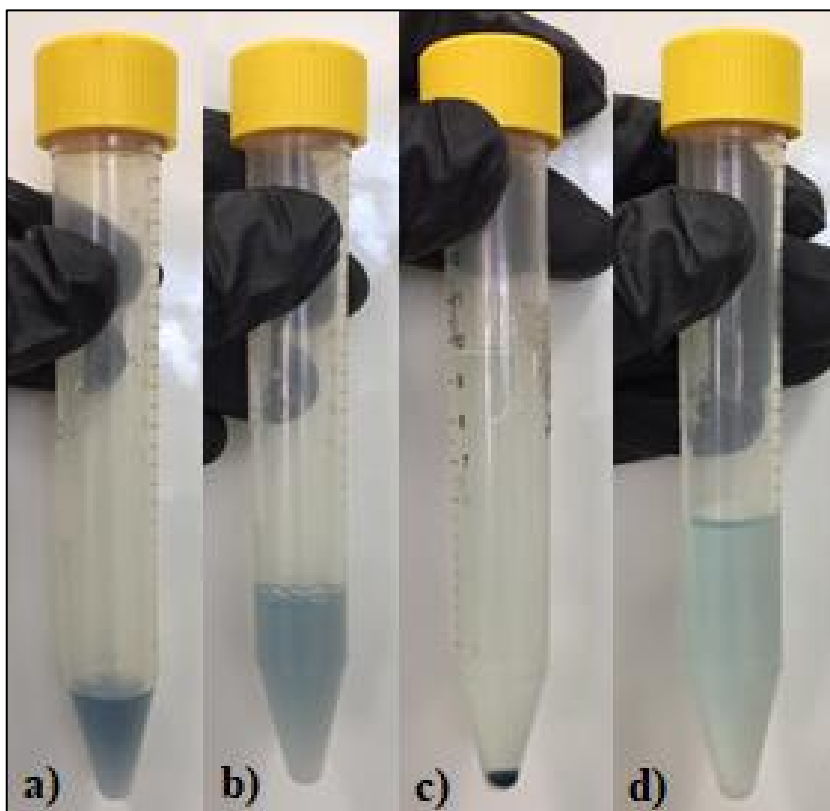
### 3.5 EXTRAÇÃO E PRÉ CONCENTRAÇÃO DA ESPÉCIE As(V) POR PONTO NUVEM

Os experimentos de extração e pré-concentração por ponto nuvem foram realizados em tubos tipo falcon de 15 mL. Nesses tubos, fez-se a adição de alíquotas adequadas da solução padrão de As (V) 5 mg L<sup>-1</sup>, As (III) 5 mg L<sup>-1</sup> e/ou da amostra, seguida da adição de 130  $\mu$ L da solução de Ácido Sulfúrico 1,25 mol L<sup>-1</sup> para ajuste do pH, 63  $\mu$ L da solução de Tartarato de Antimônio e Potássio 8 mmol L<sup>-1</sup>, 530  $\mu$ L da solução de Molibdato de Amônio 0,015 mol L<sup>-1</sup> e 200  $\mu$ L da solução de Ácido Ascórbico 0,010 mol L<sup>-1</sup>. Os tubos foram agitados para garantir a homogeneidade da solução e observou-se a formação do complexo de arseno-molibdato reduzido (produto azulado) após aproximadamente 10 minutos. Em seguida foram adicionadas 2000  $\mu$ L da solução do surfactante Triton X-114 0,300 % v v<sup>-1</sup> e os tubos foram aferidos até a marcação de 10 mL com água deionizada. Novamente agitou-se os tubos para homogeneização e houve a formação do ponto nuvem.

A mistura foi levada para centrifugação a 3800 rpm (rotações por minuto) durante 10 minutos para ocorrência de separação das fases. Posteriormente a mistura foi deixada em banho de gelo durante 10 minutos para aumentar a viscosidade da fase rica em surfactante e facilitar a retirada da fase aquosa. Com o auxílio de uma micropipeta, a fase aquosa pobre em surfactante foi cuidadosamente retirada e descartada.

Para diminuir a viscosidade da fase rica, com a dissolução das micelas, e então possibilitar a análise por UV-VIS, a mesma foi diluída com 4900  $\mu\text{L}$  de etanol, totalizando um volume final de aproximadamente 5 mL, que é o necessário para acondicionar e preencher as cubetas. Essas soluções foram então transferidas para as cubetas de vidro, previamente limpas, e submetidas à análise no espectrofotômetro. Todas as concentrações/volumes das soluções foram corrigidas em função da sua massa e da sua densidade, para isso pesou-se os tubos falcon no início e no final do processo. A Figura 4 ilustra detalhadamente o aspecto da solução após cada processo e a Figura 5 ilustra cada uma das etapas realizadas.

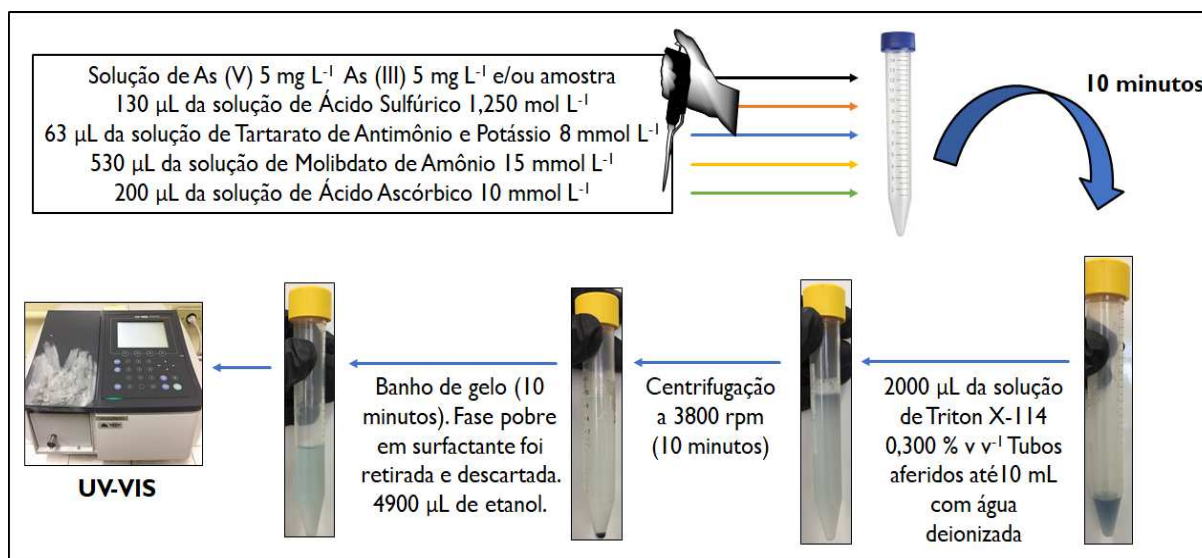
Figura 4: Aspecto da solução em cada etapa da CPE. a) Formação do complexo azul. b) Após adição do Triton X-114. c) Após centrifugação, com a separação definida entre as fases. d) Após a adição do etanol e pronto para ser analisado no espectrofotômetro.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).



Figura 5: Esquema dos processos realizados no procedimento de CPE.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

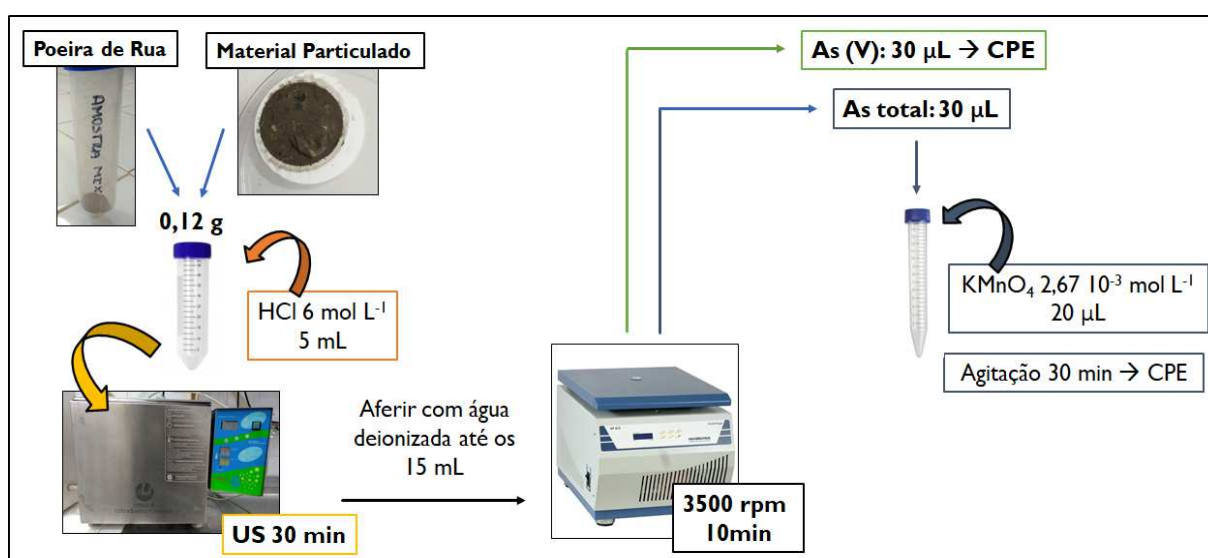
### 3.6 PREPARO DE AMOSTRA

Um passo importante para se obter resultados confiáveis em uma análise de especiação é manter a integridade das espécies químicas durante o pré-tratamento das amostras. A extração assistida por ultrassom (US) tem sido aplicada com sucesso para extrações totais e parciais de amostras sólidas em fases líquidas, simplificando o preparo das amostras, além de prevenir a perda dos analitos (COSTA, 2013). Nesse sentido, diversos trabalhos na literatura, que descrevem estudos de especiação, relatam a utilização do US na etapa de preparo de amostra, realizando uma extração na maioria das vezes com ácido clorídrico, em matrizes de material particulado, solo e sedimento. O ácido clorídrico possui um caráter não oxidante e a maioria dos metais são solúveis nesse meio (MACEDO *et al.*, 2010; PINHEIRO *et al.*, 2016; SÁNCHEZ-RODAS *et al.*, 2015). Outras abordagens também são relatadas, como a de Mimura e colaboradores (2017b) que otimizaram um método de extração assistida por US para determinação de teores de diversas espécies metálicas em amostras de material particulado, utilizando água régia (HCl:HNO<sub>3</sub> 3:1 v v<sup>-1</sup>) como reagente extrator. Costa e colaboradores (2015) também utilizaram a extração assistida por US para estudo de especiação de arsênio em amostras de arroz, utilizando ácido nítrico diluído.

No presente trabalho, optou-se por seguir o método de preparo de amostra desenvolvido por Pinheiro e colaboradores (2016). Adicionou-se então, em um tubo falcon de 50 mL, 0,12g da amostra seguido da adição de 5 mL de HCl 6 mol L<sup>-1</sup>. A solução foi deixada em banho ultrassônico por 30 minutos e, em seguida, os tubos foram aferidos até 15 mL com água

deionizada. Posteriormente, a solução foi centrifugada a 3500 rpm por 10 minutos, para a separação dos resíduos remanescentes da extração. Alíquotas de 30  $\mu\text{L}$  do sobrenadante foram submetidas ao procedimento de CPE para determinação de As (V). Para a determinação de As total, essas alíquotas passaram ainda pela etapa de oxidação, adicionando-se 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{KMnO}_4$   $2,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e deixadas sob agitação por 30 minutos. Em seguida a solução foi submetida ao procedimento de CPE. A Figura 6 ilustra todas as etapas desse processo.

Figura 6: Esquema dos processos realizados no preparo de amostra.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

### 3.7 FIGURAS DE MÉRITO

Utilizou-se a Análise de Variância (ANOVA) para avaliar a faixa de trabalho e a linearidade da curva empregada para calibração/quantificação. Todos os pressupostos (homocedasticidade, normalidade e independência (garantida pelas análises realizadas em maneira aleatória)) relacionados à estatística empregada na avaliação dos dados foram também verificados. Além disso, a curva analítica foi construída em triplicata com cinco níveis de concentrações diferentes (ANVISA, 2017; NETO *et al.*, 2001). A fim de testar a seletividade do método de CPE proposto, foram realizados alguns experimentos de detecção de ambas as formas inorgânicas de arsênio (As (III) e As (V)) preparadas em triplicatas autênticas, separadamente e simultaneamente nas concentrações finais de 0,04 e 0,10  $\text{mg L}^{-1}$ . Testes estatísticos de hipóteses foram aplicados, a 95% de confiança, a fim de comparar os resultados.

A exatidão do método de preparo de amostra proposto nesse trabalho, foi avaliada através dos ensaios de adição e recuperação do analito, em dois níveis (Nível 1 - As (V)): 0,06

mg L<sup>-1</sup>, As (III): 0,02 mg L<sup>-1</sup>; Nível 2 - As (V) 0,08 mg L<sup>-1</sup>, As (III) 0,03 mg L<sup>-1</sup>) sendo esses ensaios realizados em triplicatas autênticas (THOMPSON *et al.*, 2002; IUPACb). A calibração por adição de padrão também foi usada para confirmar a existência ou não dos efeitos de matriz. A precisão foi monitorada a partir do cálculo do desvio padrão relativo das réplicas autênticas (RSD do inglês - *Relative Standard Deviation*). Os limites de detecção (LOD, do inglês *Limit of Detection*) e quantificação (LOQ, do inglês *Limit of Quantification*) foram calculados da seguinte forma:  $LOD = 3s\beta/\alpha$  e  $LOQ = 10s\beta/\alpha$ , onde  $s\beta$  é o desvio-padrão do coeficiente linear e  $\alpha$  é o coeficiente angular da curva analítica. Em CPE é usual calcular o fator de concentração (FC), para comparar a capacidade de extração dos sistemas micelares para as espécies estudadas. É definido como  $FC = V_{matriz} / V_s$ , onde  $V_{matriz}$  é o volume da solução matriz (antes da etapa de separação) e  $V_s$  é o volume da fase rica em surfactante (BEZERRA; FERREIRA, 2006; THOMPSON *et al.*, 2002).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

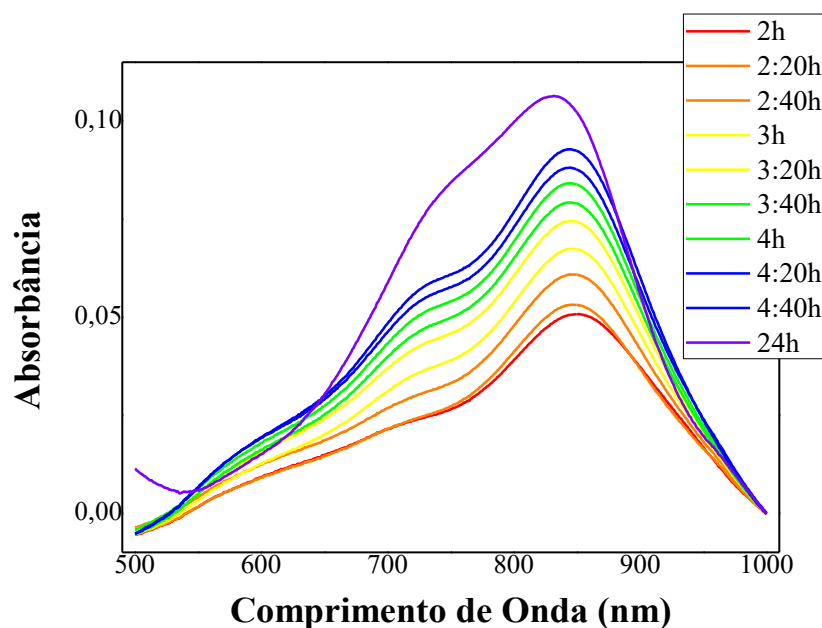
Nesta sessão serão apresentados todos os resultados e discussões pertinentes ao trabalho realizado.

### 4.1 ESTUDOS EXPLORATÓRIOS PARA DEFINIÇÃO DA METODOLOGIA

Para estudos iniciais, foi colocado em prática a metodologia proposta por Kumar e colaboradores (2015), utilizando as soluções padrões de As (V) e As (III) preparadas. A metodologia descrita por esses autores é bem similar à descrita na seção 3.5, porém, utilizam-se maiores volumes das soluções dos reagentes (2 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,25 mol  $\text{L}^{-1}$ , 0,2 mL de Sb (III) 8 mmol  $\text{L}^{-1}$ , 1,2 mL de Molibdato de Amônio 0,015 mol  $\text{L}^{-1}$ , 0,5 mL de Ácido Ascórbico 0,01 mol  $\text{L}^{-1}$  e 2 de mL Triton X-114 4 % v  $\text{v}^{-1}$ ) e uma faixa de calibração de 0,01 - 0,2 mg  $\text{L}^{-1}$ .

Resultados iniciais mostraram uma demora significativa no tempo de complexação do As (V) com o molibdato, o que é não é condizente com o relatado na literatura (cerca de 10 minutos) (COSTA *et al.* 2015). Logicamente, soluções mais concentradas demonstravam uma coloração mais rapidamente. Foi feito então um estudo cinético da formação do complexo azul sem a adição de Triton X-114. O experimento foi preparado na parte da manhã e as análises feitas na parte da tarde (2h depois do preparo). A amostra (concentração de 1 mg  $\text{L}^{-1}$ ) foi lida em intervalos regulares de 20 minutos para avaliar se haveria o crescimento do valor de absorbância. Observou-se que, mesmo após de 4:40h de monitoramento, o valor de absorbância se mostrava crescente. A amostra foi lida novamente, um dia depois, na qual a cor azul já se mostrava bem intensa, apresentando um valor de cerca de 0,1 de máxima absorbância, indicando que esse tempo é o mais adequado para a formação do complexo (Figura 7).

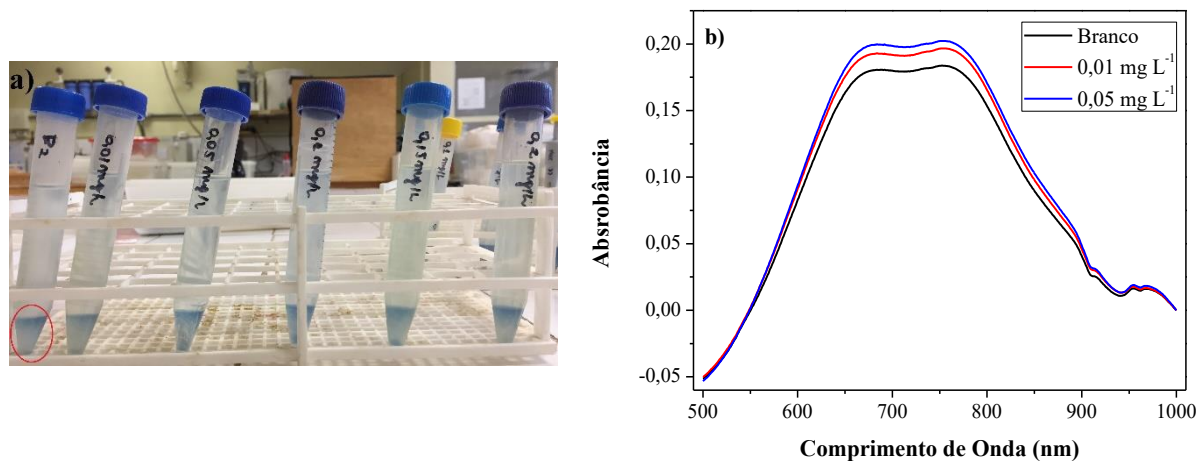
Figura 7: Espectros UV-VIS adquiridos no estudo cinético.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Em testes posteriores, a solução padrão de As (V) e os reagentes do ponto nuvem foram adicionados em um dia e a extração com Triton X-114 no outro, para que a total formação do complexo ocorresse. Como isso, pode-se testar a CPE aplicada a soluções com concentrações mais baixas, o que é de interesse nesse trabalho. Vale ressaltar que Mimura (2017a) relatou concentrações de arsênio total baixas, em torno de  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$  em soluções de leitura, para amostras de material particulado coletadas da mesma forma e no mesmo local do presente trabalho. Testou-se então a faixa de trabalho proposta por Kumar e colaboradores (2015) de  $0,01$  a  $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ . Entretanto, nesse teste a solução do branco (todos os reagentes utilizados na CPE menos a solução padrão do analito) demonstrou uma coloração também azulada e um mesmo perfil no espectro UV-Vis das soluções contendo As (V). Levantou-se suspeita de contaminação das soluções utilizadas na CPE e então, todas foram refeitas, porém o resultado do teste foi o mesmo (Figura 8).

Figura 8: Branco dos reagentes. a) soluções de calibração antes da etapa de centrifugação (branco em vermelho) b) espectros UV-Vis dessas soluções após todos o procedimento de CPE.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Segundo Nagul e colaboradores (2015), cuidados devem ser tomados em qualquer método que utilize a reação de azul de molibdênio, para minimizar a absorbância do branco dos reagentes, que surge da redução direta do Mo (VI). Relata ainda que, em contraste com a estrutura relativamente pequena que é formada pela reação do Mo com o As (V) (estrutura de Keggin), a redução do Mo (VI) sozinha produz uma variedade de isopolimolibdatos gigantes (do inglês – *isopolymolybdates*). Duas dessas principais estruturas são chamadas de “*Big Wheel*” ( $H_xMo_{154}O_{462}^{n-}$ ) e “*Blue Lemon*” [ $H_xMo_{368}O_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)_{48}]^{(x-48)-}$ ].

Essas espécies são interferentes basicamente por também possuírem bandas de absorção na mesma região do espectro UV-Vis que o complexo de interesse, além de serem capazes de se agregarem em solução, formando colóides e adsorvendo-se a superfície. Quando se trabalha com métodos espectrofotométricos isso é preocupante devido a dispersão de luz. Entretanto esse processo de agregação é lento e geralmente problemático quando longos tempos de reação são usados.

#### 4.2 VALIDAÇÃO DAS SOLUÇÕES PADRÃO DE As (V) E As (III) PREPARADAS A PARTIR DOS SAIS

A metodologia inicialmente testada funcionava somente para tempos longos de reação e, mesmo em maiores concentrações de As (V), o complexo demorava horas para ser formado. Portanto, suspeitou-se que os sais de arsênio usados para o preparo das soluções padrões não

estavam adequados, pois eram antigos e fora da data de validade. Dessa forma, obtiveram-se novos sais de As (III) e As (V) e a partir dos mesmos, novas soluções padrões com concentração teórica de 1000 mg L<sup>-1</sup> de As foram preparadas (como descrito na seção 3.1) e validadas, utilizando o espectrômetro de absorção atômica no modo chama, em parceria com a Nexa Resources, localizada no Bairro Igrejinha, em Juiz de Fora -MG. Para esse estudo de validação, foram construídas duas curvas de calibração, utilizando uma solução padrão monoelementar comercial de As de 1000 mg L<sup>-1</sup>. Uma das curvas foi feita em meio aquoso e outra em meio de NaOH 0,18 mol L<sup>-1</sup> simulando, respectivamente, o mesmo meio das soluções de As (V) e As (III) preparadas a partir dos sais. Essas soluções foram diluídas de forma que o seu sinal caísse dentro da faixa de calibração (20 – 60 mg L<sup>-1</sup>) e pudessem então serem quantificadas. Os resultados encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Concentrações obtidas para as soluções de As (V) e As (III) preparadas a partir dos sais (média ± IC, n = 3, Nível de confiança=95%).

Parâmetros	Analitos	
	As (V)	As (III)
Curva	$y = 0,0059 x + 0,0458$	$y = 0,0059 x + 0,0583$
R <sup>2</sup>	0,9867	0,9961
Média ± IC (mg L <sup>-1</sup> )	1016 ± 15	1000 ± 23
RSD (%)	1	2

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Através dos dados obtidos pelo estudo de validação das soluções, observou-se que as mesmas apresentaram uma concentração real em torno do esperado. Para os estudos posteriores, as soluções foram diluídas para uma concentração de 5 mg L<sup>-1</sup> de As, a fim de evitar saturação do sinal de resposta na etapa de detecção.

#### 4.3 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO POR PONTO NUVEM

A eficiência da extração do ponto nuvem depende, principalmente, da natureza hidrofóbica do analito, das constantes de equilíbrio no meio micelar, da cinética da formação do complexo e da transferência entre as fases. Em condições ácidas, o arsenato juntamente com o molibdato, forma um heteropoliácido que, reduzido na presença de Sb (III), confere ao

produto, que é hidrofóbico por natureza, uma coloração azul. A hidrofobicidade do complexo em água é necessária para que a pré-concentração por CPE aconteça. Dessa forma, o produto é capturado no interior das micelas, ficando na fase rica em surfactante e se separando da fase aquosa (BEZERRA; FERREIRA, 2006; KUMAR; PANDURANGAPPA, 2011).

Nesse contexto, para a extração do analito foram então otimizados, de forma univariada, os seguintes parâmetros: pH do meio, concentração do complexante (Molibdato de Amônio), concentração do surfactante (Triton X-114), concentração do redutor metálico (Sb (III)) e concentração do redutor ácido ascórbico. A faixa avaliada para cada parâmetro foi escolhida baseada nos estudos de Costa e colaboradores (2015) e Kumar e colaboradores (2012). Os valores de absorvância foram avaliados em 686 nm e todas as etapas de otimização foram realizadas em duplicatas autênticas, tanto para a amostra quanto para o branco dos reagentes, onde o desvio padrão (SD) foi avaliado juntamente com os valores das médias para avaliar a reprodutibilidade do método. O branco dos reagentes foi monitorado pois, como comentado na seção 4.1, o mesmo pode apresentar produtos, advindos da redução direta do Mo (VI), que absorvem na mesma região do complexo de arsênio. Segundo Nagul e colaboradores (2015), a otimização do método azul de molibdênio é um compromisso entre a maximização da formação e redução do complexo azul de arsênio e a minimização da estrutura do isopolimolibdato.

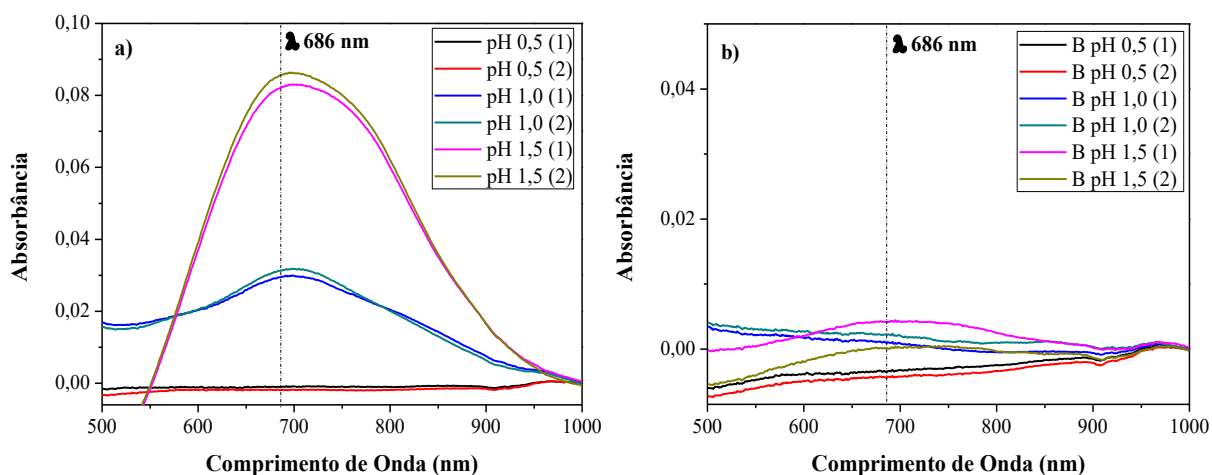
O procedimento de CPE realizado foi basicamente o mesmo descrito na seção 3.5, onde os volumes das soluções utilizadas encontram-se na legenda das figuras apresentadas a seguir. Nos tubos falcon contendo soluções que simulassem as amostras, adicionou-se 100  $\mu\text{L}$  de uma solução de As (V) de 5  $\text{mg L}^{-1}$  (gerando uma solução de leitura de 0,1  $\text{mg L}^{-1}$ ) e, nos tubos contendo soluções dos brancos dos reagentes, adicionou-se todos os reagentes, menos a solução de As (V).

#### 4.3.1 Otimização do pH

Foi avaliado o pH do meio na faixa de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 a fim de verificar qual deles favorece a formação do complexo azul de molibdato com arsênio e, conseqüentemente, a extração do analito. Para isso, adicionou-se diferentes volumes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,25  $\text{mol L}^{-1}$  e avaliou-se qual solução apresentou maior absorvância diminuindo o sinal do branco. Os espectros das amostras e dos brancos dos reagentes estão mostrados na Figura 9.



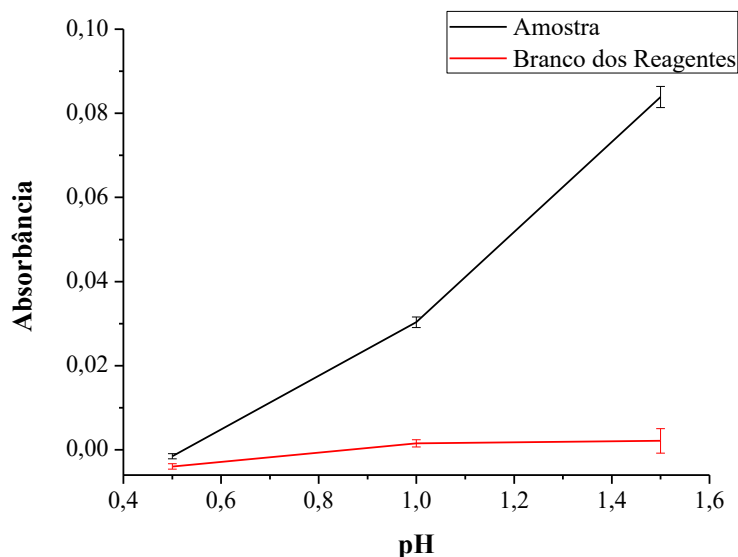
Figura 9: Espectros UV-Vis obtidos no experimento de otimização do pH do meio a) amostras simuladas b) branco dos reagentes



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Como pode-se observar na Figura 10, não há resultados para pH do meio em 2,0 e 2,5; pois nessas condições não ocorreu a separação entre as fases após a centrifugação.

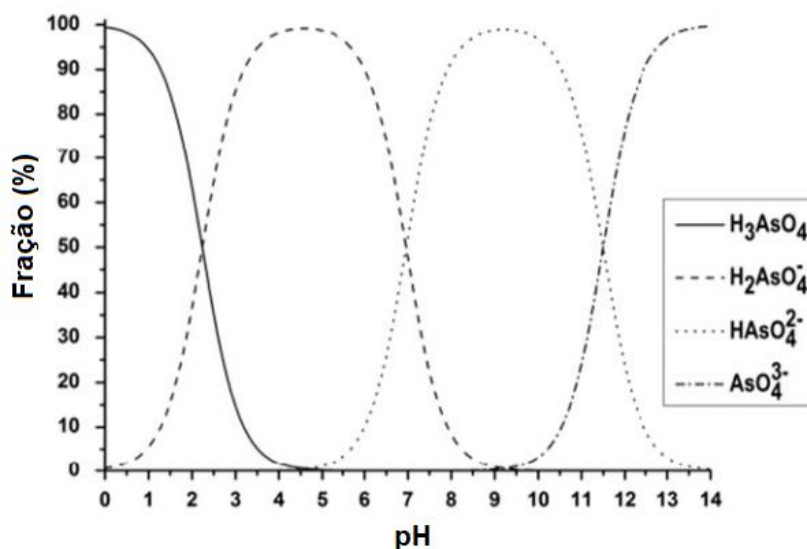
Figura 10: Efeito do pH na formação do complexo azul. ( $n = 2 - 200 \mu\text{L}$  de Sb (III)  $8 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $566 \mu\text{L}$  de Molibdato de Amônio  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $200 \mu\text{L}$  de Ácido Ascórbico  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  e  $2000 \mu\text{L}$  da solução do surfactante Triton X-114  $0,300 \% \text{ v}^{-1}$ )



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

O efeito que o pH exerce sobre a extração de As(V) está diretamente relacionado à distribuição das formas químicas dessa espécie (Figura 11).

Figura 11: Diagrama de distribuição das espécies de As(V) em função do pH.



Fonte: Adaptado de LEHMANN et al. 2013. (Número da Licença para reuso da imagem: 4836130005423)

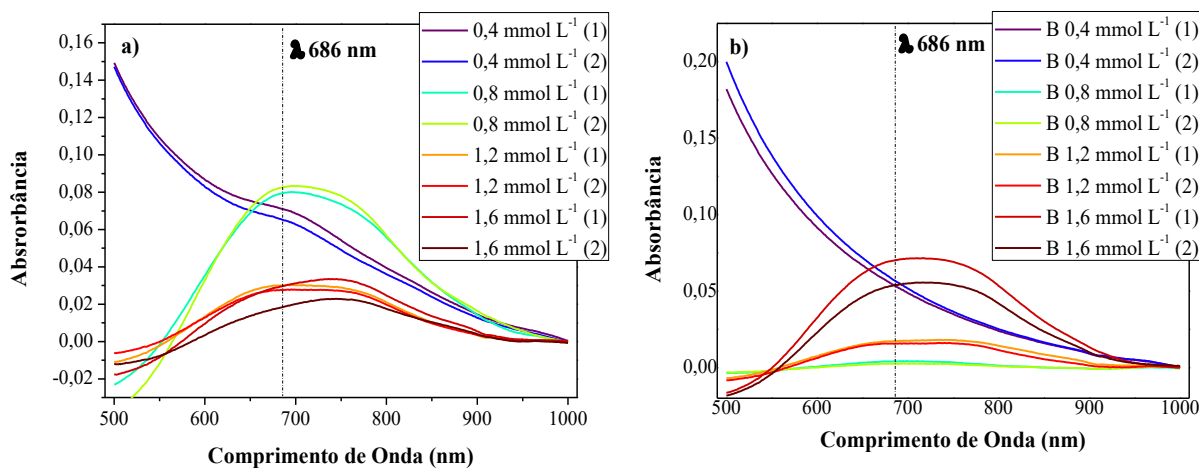
Observa-se que a espécie que ocorre em pH predominantemente baixo (< 1,0) é a espécie neutra, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, com uma fração de cerca de aproximadamente 85% em pH 1,5. Essa é a espécie reativa (seção 1.5), entretanto, como o sal de arsenato está ionizado em meio aquoso, o mesmo está representado, na equação, na sua forma iônica. De acordo com o princípio de Le Chatelier, diminuindo-se a acidez tem-se o deslocamento do equilíbrio da reação no sentido de favorecer os reagentes, comprometendo assim a formação do complexo. Além disso, as espécies de caráter iônico estariam em maiores frações, e promoveriam a formação de um complexo iônico como produto final, impossibilitado de ser extraído por ponto nuvem, como ocorreu com os experimentos em pH 2,0 e 2,5 (COSTA, 2013; NAGUL *et al.*, 2015). Nesse sentido, o melhor resultado obtido foi para experimentos em pH 1,5, com RSD de 3%, sendo então o pH utilizado nas próximas análises, atingido através da adição de 130 µL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,25 mol L<sup>-1</sup>.

#### 4.3.2 Otimização do complexante molibdato de amônio

O molibdato atua como agente complexante no procedimento de CPE, sendo, portanto, um reagente chave e o estudo da influência da sua concentração no sistema se demonstra importante. Então, foram avaliadas concentrações desse complexante variando entre 0,4; 0,8; 1,2 e 1,6 mmol L<sup>-1</sup>, adicionando-se diferentes volumes da solução de Molibdato de Amônio

0,015 mol L<sup>-1</sup>. Avaliou-se qual solução apresentou maior absorbância diminuindo o sinal do branco. Os espectros das amostras e dos brancos dos reagentes estão mostrados na Figura 12.

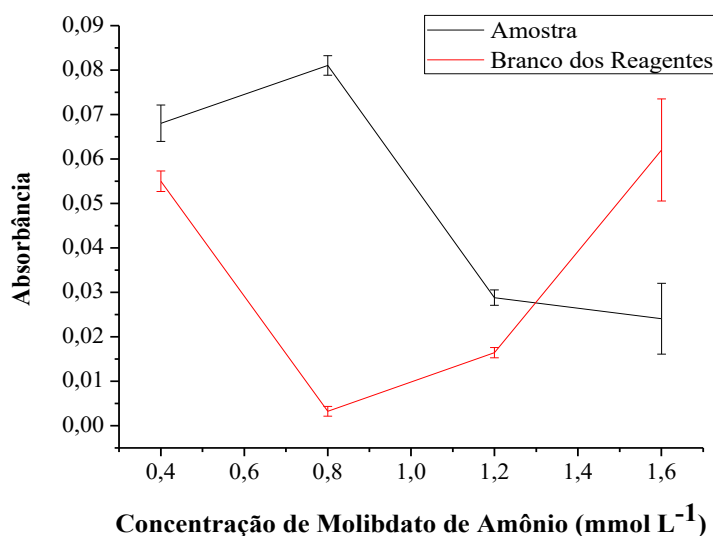
Figura 12: Espectro UV-Vis obtidos no experimento de otimização do complexante a) amostras simuladas b) branco dos reagentes



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A solução do experimento de 0,4 mmol L<sup>-1</sup> mostrou-se turva e a banda de absorção não ficou nítida, devido ao espalhamento da luz. Portanto, os valores de absorbância para esse ponto foram elevados, porém não confiáveis, devido a turbidez da solução (Figura 13).

Figura 13: Efeito do complexante na formação do complexo azul. (n = 2 – 130 µL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,250 mol L<sup>-1</sup>, 200 µL de Sb (III) 8 mmol L<sup>-1</sup>, 200 µL de Ácido Ascórbico 0,010 mol L<sup>-1</sup> e 2000 µL da solução do surfactante Triton X-114 0,300 % v v<sup>-1</sup>)



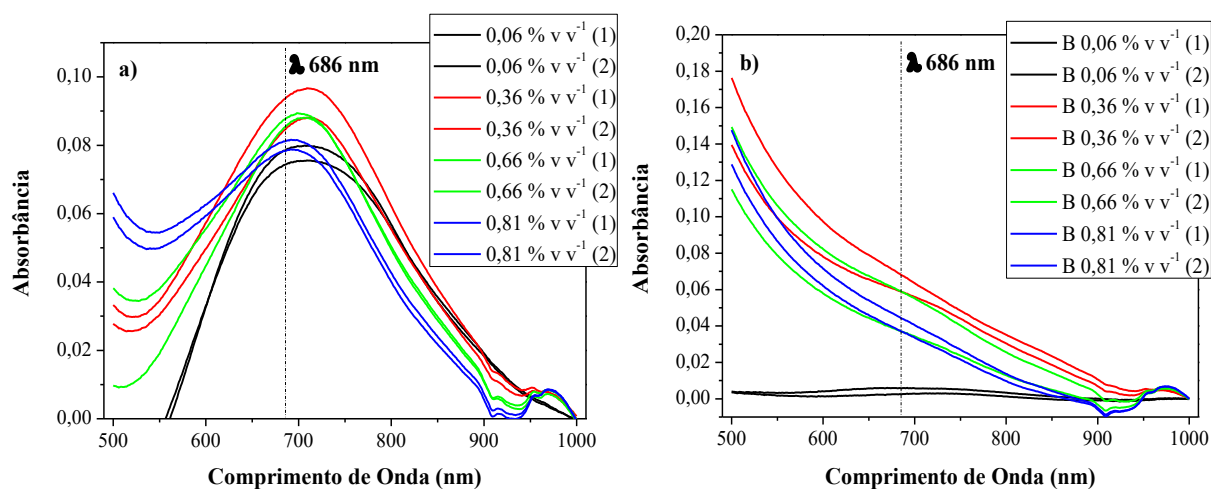
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Segundo Nagul e colaboradores (2015), maiores concentrações de Mo favorecem a formação dos isopolimolibdatos (geram coloração no branco dos reagentes) e, é relatado que, aumentando-se a acidez do meio, esse problema é amenizado. Entretanto, ocorre a perda de sensibilidade devido à decomposição do heteropoliácido formado. Assim, embora a acidez possa ser otimizada para qualquer concentração de Mo, a sensibilidade do método diminuirá conforme essa concentração for aumentada (Figura 13). Nesse sentido, a concentração do complexante deve ser suficiente para estabilizar o heteropoliácido em concentrações de arsênio apropriadas para a análise, mas não tão altas a ponto de necessitar de concentrações muito altas de ácido. Isso posto, melhores resultados foram obtidos para concentrações de  $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$  de molibdato de amônio, com RSD de 3%, sendo portanto, a concentração utilizada nas próximas análises, atingida através da adição de  $530 \mu\text{L}$  de molibdato de amônio  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### **4.3.3 Otimização do surfactante Triton X-114**

O estudo da concentração do surfactante é necessário pois esta precisa estar acima da concentração micelar crítica (onde as moléculas do surfactante se agregam espontaneamente, formando as micelas) e em quantidade suficiente para que ocorra uma total extração do complexo formado. Trabalhou-se com o Triton X-114 ao invés do X-100, uma vez que o seu ponto nuvem é atingido a temperatura ambiente, simplificando a parte experimental (KUMAR; PANDURANGAPPA, 2011). Portanto, foram avaliadas concentrações desse surfactante variando entre 0,06; 0,36; 0,66 e 0,81% v v<sup>-1</sup>, adicionando-se diferentes volumes de Triton X-114. Os espectros das amostras e dos brancos dos reagentes estão mostrados na Figura 14.

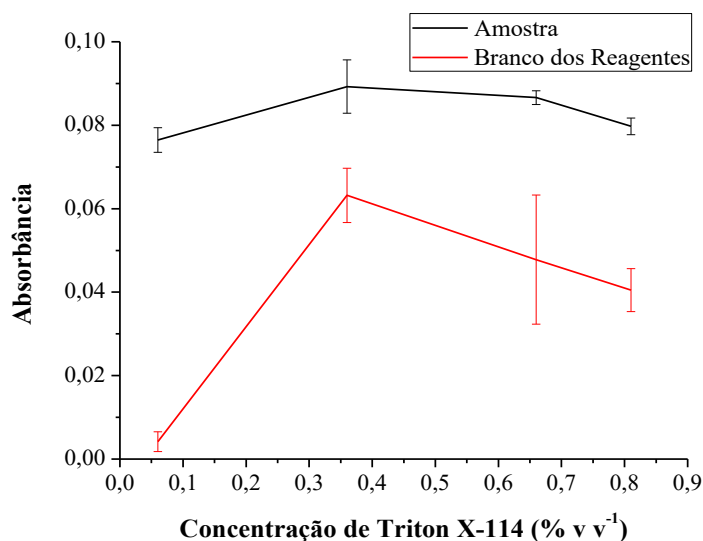
Figura 14: Espectro UV-Vis obtidos no experimento de otimização do surfactante a) amostras simuladas b) branco dos reagentes



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

As soluções dos experimentos de todos os brancos dos reagentes, menos do B 0,06% v v<sup>-1</sup>, mostraram-se turvas e, como ocorreu em um dos ensaios da seção anterior (4.3.2), a banda de absorção não ficou nítida. Como pode-se observar na Figura 15, os valores de absorbância para esses pontos foram elevados, porém não confiáveis.

Figura 15: Efeito do surfactante na extração do analito. (n = 2 – 130 μL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,250 mol L<sup>-1</sup>, 200 μL de Sb (III) 8 mmol L<sup>-1</sup>, 530 μL de Molibdato de Amônio 0,015 mol L<sup>-1</sup> e 200 μL de Ácido Ascórbico 0,010 mol L<sup>-1</sup>)



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

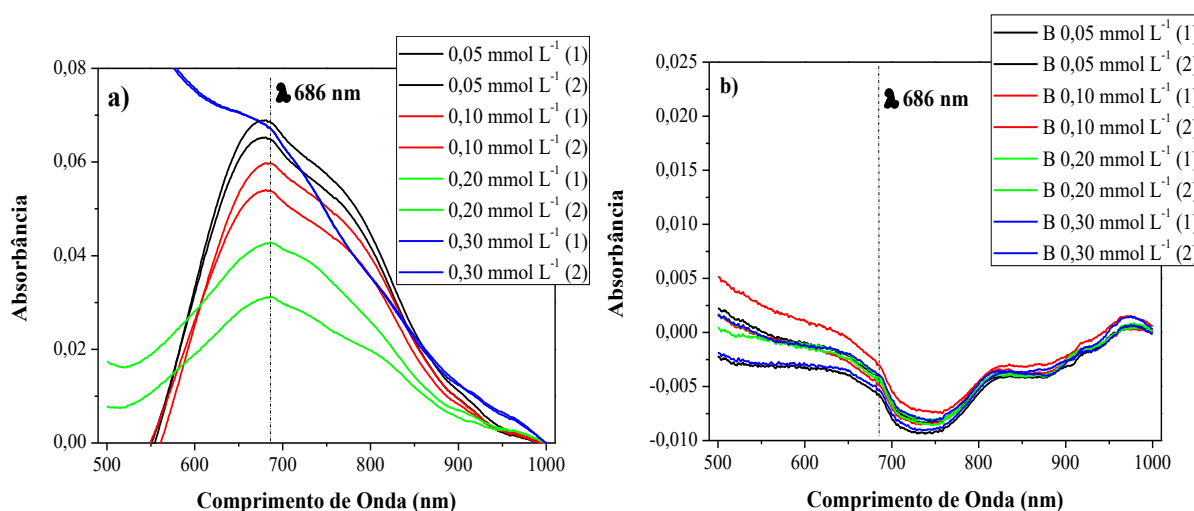
O fator de pré-concentração de um analito em CPE depende de dois fatores: a transferência de massa da substância extraída na fase micelar e a razão de volume de fases.

Considerando-se que a transferência de massa seja total, pode-se dizer que, quanto maior for o volume da fase micelar obtida, menor será o fator e pré-concentração. Nesse sentido, melhores resultados foram observados para concentrações de 0,06 % v v<sup>-1</sup> de Triton X-114, com RSD de 4%, utilizada nas próximas etapas e atingida através da adição de 2000 µL de uma solução de Triton X-114 0,30 % v v<sup>-1</sup>. Nesse ponto, utilizou-se menores concentrações do surfactante e, consequentemente obteve-se menores volumes da fase micelar, o que aumenta o fator de pré-concentração. Além disso, as soluções dos brancos dos outros pontos, apresentaram turbidez, podendo indicar que a quantidade de etanol adicionada não foi suficiente para solubilizar a fase rica em surfactante. Aumentar esse volume não seria interessante em termos de fator de pré-concentração e diluição do analito na solução de leitura. Além disso, utilizar pequenos volumes de solventes corrobora com os princípios da química verde (BEZERRA; FERREIRA, 2006).

#### 4.3.4 Otimização do redutor metálico Sb (III)

O uso de antimônio (Sb) tem sido de grande importância no desenvolvimento do método azul de molibdênio, no qual sua presença acelera a redução do heteropoliácido pelo agente redutor ácido ascórbico. Além disso, sua presença desloca as bandas de absorção características para uma região de menor energia do espectro (*redshift*), sugerindo uma coordenação fraca com os átomos de oxigênio do heteropoliácido, tornando-se um elemento central na estequiometria da reação (NAGUL *et al.*, 2015). Portanto, apesar da estrutura dessa espécie e a causa do seu efeito de aceleração na cinética de redução não estar claramente estabelecida na literatura, decidiu-se avaliar concentrações desse redutor metálico variando entre 0,00; 0,05; 0,10; 0,20 e 0,30 mmol L<sup>-1</sup>, adicionando-se diferentes volumes de soluções de Tartarato de Antimônio e Potássio 0,008 mol L<sup>-1</sup>. Os espectros das amostras e dos brancos dos reagentes estão mostrados na Figura 16.

Figura 16: Espectro UV-Vis obtidos no experimento de otimização do redutor metálico a) amostras simuladas b) branco dos reagentes

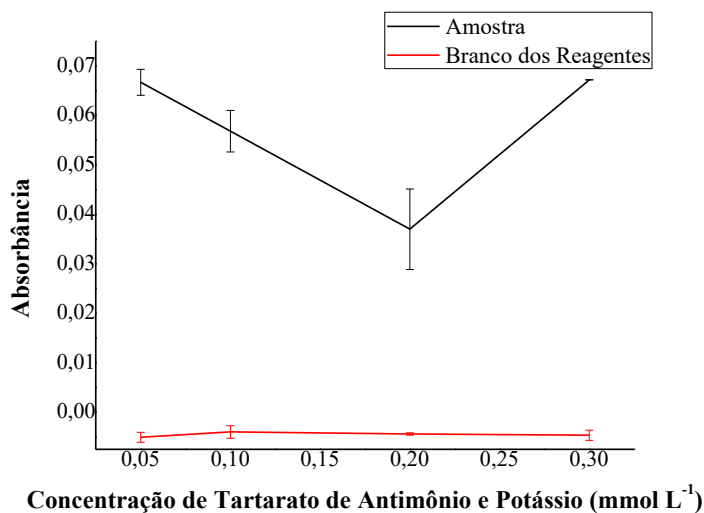


Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A solução do experimento de  $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$  mostrou-se turva e, portanto, a banda de absorção não ficou nítida (Figura 16). Conseqüentemente, na Figura 17, nota-se que o valor de absorbância para esse ponto foi elevado, porém não confiável. Além disso, os ensaios relativos ao experimento de  $0 \text{ mmol L}^{-1}$  de Sb, não se encontram nas Figuras 16 e 17 uma vez que não houve a formação do complexo na ausência de antimônio.

A adição de excesso de Sb (III) não acelera o processo de redução, nem parece interferir com a química de redução. Entretanto, pode-se observar problemas de solubilidade, devido a sais de hidróxido ou de Sb (III) – Mo (VI). Acredita-se que a formação dos sais de Sb - Mo seja mais razoável, pois é relatado que no preparo de uma solução mista de reagentes a turbidez pode se tornar evidente quando ambos os reagentes forem adicionados à solução (NAGUL *et al.*, 2015). A Figura 17 demonstra altos valores de absorbância para o ponto com excesso de Sb, devido a turbidez da solução, corroborando com o que foi relatado anteriormente.

Figura 17: Efeito do Sb na formação do complexo azul. (n = 2 – 130  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,25 mol  $\text{L}^{-1}$ , 530  $\mu\text{L}$  de Molibdato de Amônio 0,015 mol  $\text{L}^{-1}$ , 200  $\mu\text{L}$  de Ácido Ascórbico 0,010 mol  $\text{L}^{-1}$  e 2000  $\mu\text{L}$  de Triton X-114 0,3 % v  $\text{v}^{-1}$ )



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Nesse sentido, melhores resultados foram observados para concentrações de 0,05 mmol  $\text{L}^{-1}$  de Tartarato de Antimônio e Potássio, com RSD de 4%, utilizada nas próximas etapas e atingida através da adição de 63  $\mu\text{L}$  de uma solução de Tartarato de Antimônio e Potássio 0,008 mol  $\text{L}^{-1}$ .

#### 4.3.5 Otimização do redutor ácido ascórbico

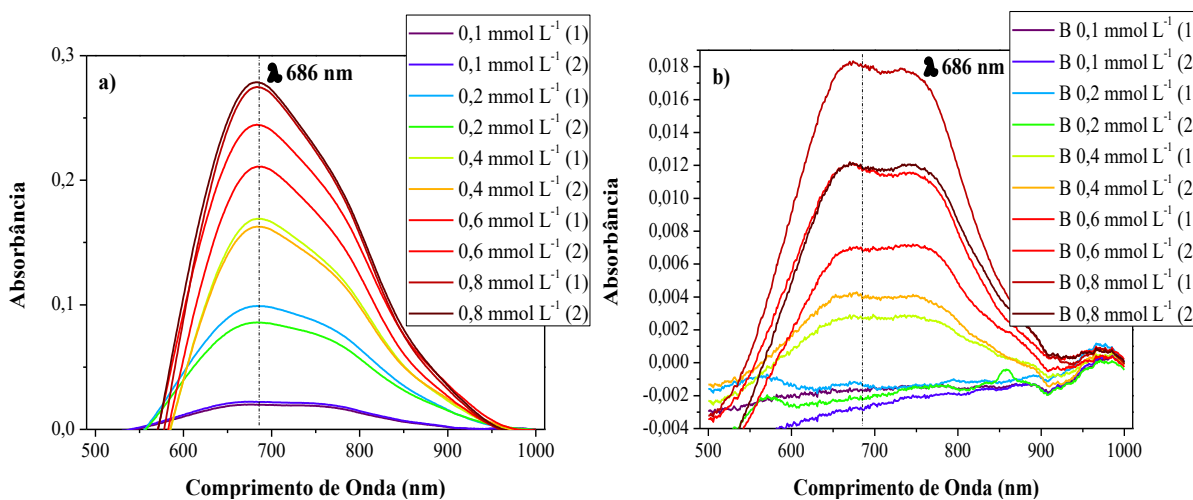
Sabe-se que a método azul de molibdênio requer um agente redutor, a fim de proporcionar a redução do heteropoliácido e formar o complexo azul desejado. Nesse sentido, o uso do ácido ascórbico como agente redutor é amplamente relatado na literatura (NAGUL *et al.*, 2015). Portanto, para estudar a influência desse reagente na química da redução, decidiu-se avaliar concentrações desse agente redutor variando entre 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 mmol  $\text{L}^{-1}$ , adicionando-se diferentes volumes de soluções de Ácido Ascórbico 0,01 mol  $\text{L}^{-1}$ . Os espectros das amostras e dos brancos dos reagentes estão mostrados na Figura 18.

O ácido ascórbico tem sido tradicionalmente usado em grande excesso por razões de potencial de redução e cinética. Entretanto, é relatado que as concentrações excessivas dos redutores induzem a redução direta de Mo (VI), favorecendo a formação dos isopolimolibdatos, gerando uma coloração não desejada no branco dos reagentes (NAGUL *et al.*, 2015). Essa tendência pode ser observada no Figura 19.



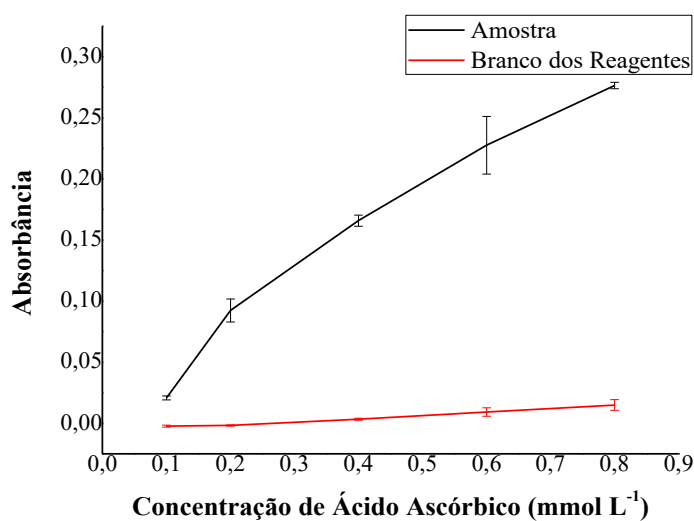
Figura 18: Espectro UV-Vis obtidos no experimento de otimização do redutor ácido ascórbico

a) amostras simuladas b) branco dos reagentes



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Figura 19: Efeito do redutor ácido ascórbico na formação do complexo azul. (n = 2 – 130  $\mu$ L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,25 mol L<sup>-1</sup>, 530  $\mu$ L de Molibdato de Amônio 0,015 mol L<sup>-1</sup>, 63  $\mu$ L de Sb (III) 8 mmol L<sup>-1</sup> e 2000  $\mu$ L de Triton X-114 0,3 % v v<sup>-1</sup>)



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Escolheu-se trabalhar com concentrações de 0,2 mmol L<sup>-1</sup> de ácido ascórbico, pois foi o ponto em que se obteve uma maior absorbância, sem que se observe sinal no branco dos reagentes, o RSD foi de 10%. Essa concentração foi atingida através da adição de 200  $\mu$ L de uma solução de Ácido Ascórbico 0,01 mol L<sup>-1</sup>.

As condições otimizadas foram, portanto: 130  $\mu$ L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,25 mol L<sup>-1</sup>, 530  $\mu$ L de Molibdato de Amônio 0,015 mol L<sup>-1</sup>, 63  $\mu$ L de Tartarato de Antimônio e Potássio 8 mmol L<sup>-1</sup>,

200  $\mu\text{L}$  de Ácido Ascórbico  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e 2000  $\mu\text{L}$  de Triton X-114  $0,3 \% \text{ v v}^{-1}$ . Para uma solução final de 5 mL com  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  de As (V).

#### 4.4 ESTUDO DE INTERFERENTES

Nesta sessão serão descritos os estudos de interferência realizados no presente trabalho.

##### 4.4.1 Multivariado

Nos tempos atuais, vem crescendo a possibilidade de obtenção de uma grande quantidade de dados em diversos campos da ciência, incluindo na química analítica, devido ao desenvolvimento de técnicas e instrumentações que permitem uma resposta de forma mais rápida (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Nesse sentido, é comum, especialmente na pesquisa, aparecerem problemas nos quais é preciso estudar várias propriedades do sistema ao mesmo tempo e estas, por sua vez, são afetadas por um grande número de fatores experimentais. Nesses casos, é feito um estudo multivariado que, ao contrário do univariado, consegue detectar interações entre as variáveis estudadas (NETO *et al.*, 2001).

Com a utilização de planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos, os pesquisadores podem desenvolver modelos empíricos, ou seja, modelos que procuram descrever, com base na evidência experimental, o comportamento do processo estudado. Assim, é possível extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos. Um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer o tipo de informação que se procura. Dessa forma, dependendo da resposta que se quer achar, algumas técnicas serão mais vantajosas, enquanto outras serão ineficientes (NETO *et al.*, 2001).

O uso de planejamento fatorial é uma ferramenta útil quando se deseja estudar os efeitos de todas as variáveis simultaneamente e avaliar os efeitos de interação entre elas. Um planejamento fatorial completo necessita de  $2^k$  ensaios para a sua execução, sendo  $k$  o número de variáveis. Sua principal desvantagem é o grande número de ensaios a serem realizados a cada variável estudada. Em planejamentos com  $k > 4$ , os efeitos de altas ordens normalmente não são significativos e, portanto, a realização de ensaios para estimar esses efeitos pode ser irrelevante (NETO *et al.*, 2007). Com os planejamentos fatoriais fracionários é possível obter informações sobre os efeitos mais relevantes e, na maioria dos casos, chegar às mesmas

conclusões que em um fatorial completo, realizando um número menor de experimentos (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Nesse trabalho, foi realizado um planejamento fracionário do tipo  $2^{5-1}$  (fração meia), para realizar o estudo de possíveis cátions e ânions interferentes no sistema de CPE. Foram feitos 16 experimentos mais uma triplicata no ponto central, para estimar o erro dos experimentos. Logicamente, o ânion fosfato foi avaliado, pois é amplamente relatado na literatura que ele interfere positivamente na determinação de As (V) pelo método de azul de molibdênio, uma vez que também forma um complexo com o ligante utilizado (KUMAR; PANDURANGAPPA, 2011). Os outros metais potencialmente interferentes, foram escolhidos baseado no estudo de Mimura (2017a) que relatou altos teores de Ferro, Alumínio, Manganês e Zinco em amostras de material particulado, coletadas da mesma forma e no mesmo local do presente trabalho. Soluções padrão desses cátions e ânions foram preparadas a partir dos sais descritos na seção 3.1, exceto o Zinco, onde utilizou-se uma solução monoelementar comercial disponível no laboratório. Avaliou-se a CPE de As (V)  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  (adicionando-se  $100 \text{ }\mu\text{L}$  da solução de As (V)  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) na presença e na ausência dos possíveis interferentes. Os níveis avaliados foram:  $\text{PO}_4^{3-}$  - (+)  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , (0)  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ , (-)  $0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$  - (+)  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , (0)  $500 \text{ mg L}^{-1}$ , (-)  $0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{Al}^{3+}$  - (+)  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , (0)  $500 \text{ mg L}^{-1}$ , (-):  $0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$  - (+)  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , (0)  $25 \text{ mg L}^{-1}$ , (-):  $0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$  - (+)  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , (0)  $25 \text{ mg L}^{-1}$ , (-)  $0 \text{ mg L}^{-1}$ . A Tabela 2 correlaciona os níveis utilizados para as variáveis em cada experimento, assim como os valores de absorvância obtidos em  $686 \text{ nm}$ .

Tabela 2: Matriz dos coeficientes com as interações principais e as respostas obtidas para cada experimento

Experimento	Interferentes					Absorbância
	<sup>a</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	<sup>b</sup> Fe <sup>3+</sup>	<sup>c</sup> Al <sup>3+</sup>	<sup>d</sup> Mn <sup>2+</sup>	<sup>e</sup> Zn <sup>2+</sup>	
1	-1	-1	-1	-1	1	0,01668
2	1	-1	-1	-1	-1	0,32629
3	-1	1	-1	-1	-1	0,46857
4	1	1	-1	-1	1	0,02751
5	-1	-1	1	-1	-1	0,00456
6	1	-1	1	-1	1	0,47452
7	-1	1	1	-1	1	0,30612
8	1	1	1	-1	-1	0,36255
9	-1	-1	-1	1	-1	-0,00114
10	1	-1	-1	1	1	0,21220
11	-1	1	-1	1	1	0,06418
12	1	1	-1	1	-1	0,29358
13	-1	-1	1	1	1	0,00624
14	1	-1	1	1	-1	0,49525
15	-1	1	1	1	-1	0,62909
16	1	1	1	1	1	0,62909
17	0	0	0	0	0	0,01044
18	0	0	0	0	0	0,00656
19	0	0	0	0	0	0,00285

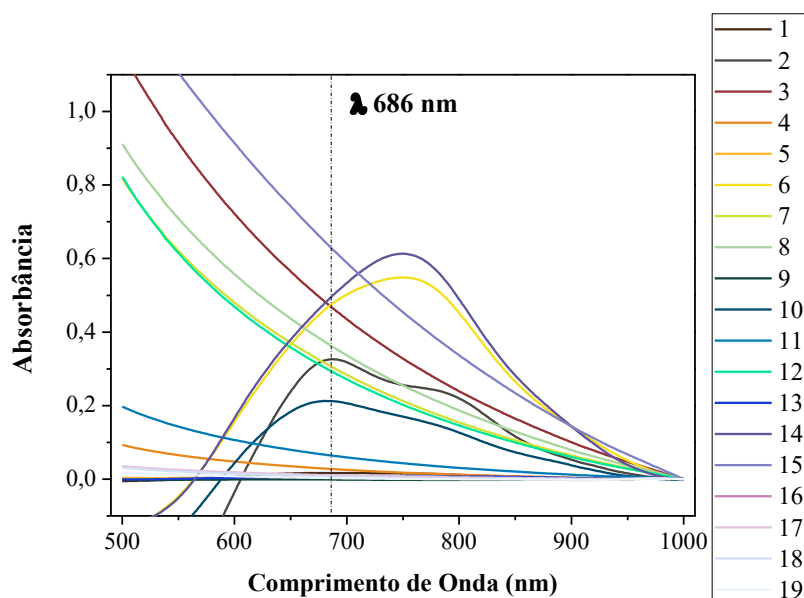
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Níveis: <sup>a</sup>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - (+) 5 mg L<sup>-1</sup>, (0) 2,5 mg L<sup>-1</sup>, (-) 0 mg L<sup>-1</sup>; <sup>b</sup>Fe<sup>3+</sup> - (+) 1000 mg L<sup>-1</sup>, (0) 500 mg L<sup>-1</sup>, (-) 0 mg L<sup>-1</sup>; <sup>c</sup>Al<sup>3+</sup> - (+) 1000 mg L<sup>-1</sup>, (0) 500 mg L<sup>-1</sup>, (-) 0 mg L<sup>-1</sup>; <sup>d</sup>Mn<sup>2+</sup> - (+) 50 mg L<sup>-1</sup>, (0) 25 mg L<sup>-1</sup>, (-) 0 mg L<sup>-1</sup>; <sup>e</sup>Zn<sup>2+</sup> - (+) 50 mg L<sup>-1</sup>, (0) 25 mg L<sup>-1</sup>, (-) 0 mg L<sup>-1</sup>

É importante destacar que as soluções de leitura dos experimentos 3, 4, 7, 8, 11, 12 15 e 16 estavam turvas e que apenas os experimentos 2, 6, 10 e 14 apresentaram a coloração azulada característica do complexo estudado. Os demais experimentos não apresentaram coloração característica nem turbidez. Esses resultados podem ser correlacionados com os espectros obtidos, mostrados na Figura 20, onde as soluções turvas não apresentaram bandas

características, as soluções com coloração apresentaram alguma banda e as demais soluções geraram valores de absorvância próximos da linha base.

Figura 20: Espectros UV-Vis obtidos dos experimentos realizados no planejamento



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Pelo fato de nem todos os experimentos terem gerado resultados confiáveis, devido a turbidez da solução, o estudo do planejamento não pôde ser concluído. Entretanto, algumas informações puderam ser avaliadas. Observando-se os experimentos 1, 2, 3, 5 e 9, onde se está presente apenas o analito mais o íon potencial interferente, tende-se a concluir que todos eles, nos níveis estudados interferiram de alguma forma no sistema de CPE. A interferência do íon fosfato já era esperada, pois como comentado anteriormente, ele também complexa com o molibdato, gerando um produto também azulado. No experimento 2, contendo apenas esse ânion, o valor de absorvância foi mais elevado do que o valor de referência (solução de As(V) com  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  gera uma absorvância em torno de 0,08), indicando uma interferência positiva, no nível estudado. No experimento 3, contendo apenas ferro, a solução não se demonstrou azulada e, após todos os procedimentos da CPE, a solução de leitura ficou turva, indicando que o ferro, nesse nível também é um interferente. Já nos experimentos 1, 5 e 9, a solução de leitura não se demonstrou turva, porém não houve a formação do complexo, semelhante ao que ocorreu com o experimento 3. Conclui-se, portanto, que os elementos Zinco, Alumínio e Manganês, nesses níveis, impedem a formação do complexo. Consequentemente, nos experimentos havendo uma mistura dos íons, os resultados também não foram satisfatórios.

Esse estudo de interferentes foi repetido, de forma univariada a fim de compreender melhor o sistema e identificar a partir de qual nível os íons seriam interferentes.

#### 4.4.2 Univariado

Para a realização do estudo de interferência de forma univariada, foram utilizadas as mesmas soluções dos potenciais íons interferentes utilizadas nos ensaios da seção 4.4.1 (preparo descrito na seção 3.1). Avaliou-se a CPE de As (V)  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  (adicionando-se  $100 \text{ }\mu\text{L}$  da solução de As (V)  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) na presença dos interferentes, um de cada vez, em diferentes concentrações a fim de identificar a partir de qual nível poderia haver algum tipo de interferência. Os ensaios foram feitos em duplicata e os íons avaliados foram os mesmos do experimento multivariado. Os valores de concentração encontrados nos ensaios contendo a solução padrão de As (V)  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  mais a solução padrão dos íons avaliados, foi comparado com o valor da concentração de uma solução contendo apenas o padrão de As (V)  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ , tomado como valor de referência. Os resultados encontrados estão descritos a seguir.

##### 4.4.2.1 Ferro (Fe)

A CPE de As (V) a uma concentração de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  foi avaliada na presença de Fe na faixa de concentração de  $5$  a  $30 \text{ mg L}^{-1}$  na solução onde ocorre a formação do complexo, antes da etapa de centrifugação. Os resultados encontrados estão expressos na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados encontrados para o estudo univariado de interferência de Ferro (n=2, Nível de confiança=95%).

Fe (mg L <sup>-1</sup> )	As (mg L <sup>-1</sup> )	Média±IC (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)	Valor de Referência (mg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
5	0,107	0,108±0,003	2	0,099	109
5	0,109				
10	0,117	0,110±0,015	10	0,099	111
10	0,102				
20	<LOQ*	-	-	-	-
20	<LOQ*				
30	<LOQ*	-	-	-	-
30	<LOQ*				

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

\*LOQ = 0,04 mg L<sup>-1</sup>

Observou-se que, nos ensaios contendo 20 mg L<sup>-1</sup> de Fe ou mais, a solução não adquiriu coloração azulada, que é característica do complexo desejado, indicando que o mesmo não foi formado. Os valores de concentração desses ensaios ficaram abaixo do LOQ e, portanto, a quantificação de As (V) nessas condições não é possível. A precisão dos ensaios ficou satisfatória (2 – 10%) (WOOD, 1999).

Mimura (2017a) relatou concentrações de Fe bem altas nas amostras coletadas no mesmo local do presente trabalho. Essa concentração média foi em torno de 93 mg L<sup>-1</sup> de Fe nas soluções de leitura. Isso indica que, caso o método proposto fosse aplicado para essas amostras, possivelmente haveria uma interferência de Fe. Entretanto, as concentrações relatadas por Mimura (2017a) foram diferentes entre amostras (algumas menores do que a concentração média) e, caso as coletadas no presente trabalho, possuísem menores concentrações desse metal, não haveria problemas de interferência. Se, ainda assim for observado problemas com relação ao Fe, Nagul e colaboradores (2015) relatam que a presença de Fe<sup>3+</sup> aparentemente consome o redutor e essa interferência pode ser controlada, portanto, com um excesso de redutor.

#### 4.4.2.2 Alumínio (Al)

A CPE de As (V) a uma concentração de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  foi avaliada na presença de Al na faixa de concentração de 50 a  $400 \text{ mg L}^{-1}$  na solução onde ocorre a formação do complexo, antes da etapa de centrifugação (volume igual a 10 mL). Os resultados encontrados estão expressos na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados encontrados para o estudo univariado de interferência de Alumínio (n=2, Nível de confiança=95%).

Al ( $\text{mg L}^{-1}$ )	As ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Média±IC ( $\text{mg L}^{-1}$ )	RSD (%)	Valor de Referência ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Recuperação (%)
50	0,072	0,076±0,009	8	0,097	78
50	0,081				
100	0,075	0,080±0,010	9	0,097	82
100	0,085				
150	0,077	0,082±0,010	9	0,097	84
150	0,087				
200	0,052	0,051±0,003	5	0,097	52
200	0,049				
250	0,052	0,046±0,011	18	0,097	48
250	0,041				
300	<LOQ*	-	-	-	-
300	<LOQ*	-	-	-	-
350	<LOQ*	-	-	-	-
350	<LOQ*	-	-	-	-
400	<LOQ*	-	-	-	-
400	<LOQ*	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

\*LOQ =  $0,04 \text{ mg L}^{-1}$

Observou-se que nos ensaios contendo  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de Al ou mais, a solução adquiriu uma coloração azulada menos intensa. Os valores de recuperação desses ensaios ficaram mais baixos, indicando que a quantificação de As (V) nessas condições não é confiável. A precisão dos ensaios ficou satisfatória (5 – 18%) (WOOD, 1999).



A maior concentração de Al relatada por Mimura (2017a), nas amostras coletadas no mesmo local do presente trabalho, foi de 153 mg L<sup>-1</sup> na solução de leitura. Esse valor ainda está abaixo do limite determinado no estudo de interferência para o Al (200 mg L<sup>-1</sup>), indicando que, provavelmente, não haverá problemas de interferência referente ao Al quando o método for aplicado nas amostras.

#### 4.4.2.3 Manganês (Mn)

A CPE de As (V) a uma concentração de 0,1 mg L<sup>-1</sup> foi avaliada na presença de Mn na faixa de concentração de 5 a 35 mg L<sup>-1</sup> na solução onde ocorre a formação do complexo, antes da etapa de centrifugação (volume igual a 10 mL). Os resultados encontrados estão expressos na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados encontrados para o estudo univariado de interferência de Manganês (n=2, Nível de confiança=95%).

Mn (mg L <sup>-1</sup> )	As (mg L <sup>-1</sup> )	Média±IC (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)	Valor de Referência (mg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
5	0,103	0,095±0,016	12	0,098	97
5	0,087				
10	0,085	0,095±0,019	15	0,098	97
10	0,105				
15	0,087	0,083±0,009	8	0,098	84
15	0,078				
20	0,058	0,063±0,009	11	0,098	64
20	0,068				
25	0,044	0,057±0,026	32	0,098	58
25	0,070				
30	0,049	0,051±0,004	6	0,100	51
30	0,053				
35	0,043	0,041±0,003	5	0,100	41
35	0,040				

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Observou-se que nos ensaios contendo 20 mg L<sup>-1</sup> de Mn ou mais, a solução adquiriu uma coloração azulada menos intensa. Os valores de recuperação desses ensaios ficaram mais

baixos, indicando que a quantificação de As (V) nessas condições não é confiável. A precisão dos ensaios ficou satisfatória (5 – 15%), com exceção do ensaio contendo 25 mg L<sup>-1</sup> de Fe (32%), que apresentou uma maior variação entre as replicatas (WOOD, 1999).

A maior concentração de Mn relatada por Mimura (2017a), nas amostras coletadas no mesmo local do presente trabalho, foi de 3 mg L<sup>-1</sup> na solução de leitura. Semelhantemente ao caso do Al, esse valor ainda está abaixo do limite determinado no estudo de interferência para o Mn (20 mg L<sup>-1</sup>), indicando que, provavelmente, não haverá problemas de interferência referente ao Mn quando o método for aplicado nas amostras.

#### 4.4.2.4 Zinco (Zn)

A CPE de As (V) a uma concentração de 0,1 mg L<sup>-1</sup> foi avaliada na presença de Zn na faixa de concentração de 5 a 40 mg L<sup>-1</sup> na solução onde ocorre a formação do complexo, antes da etapa de centrifugação (volume igual a 10 mL). Os resultados encontrados estão expressos na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados encontrados para o estudo univariado de interferência de Zinco (n=2, Nível de confiança=95%).

Zn (mg L <sup>-1</sup> )	As (mg L <sup>-1</sup> )	Média±IC (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)	Valor de Referência (mg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
5	0,101	0,100±0,001	1	0,100	100
5	0,100				
10	0,075	0,080±0,009	8	0,100	80
10	0,084				
15	0,074	0,085±0,021	18	0,100	85
15	0,096				
20	0,074	0,085±0,022	19	0,100	85
20	0,096				
25	0,072	0,078±0,011	10	0,100	77
25	0,083				
30	0,057	0,062±0,009	11	0,099	62
30	0,066				
35	0,048	0,049±0,002	2	0,099	49
35	0,050				
40	0,045	0,050±0,010	15	0,099	51
40	0,056				

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Observou-se que nos ensaios contendo 25 mg L<sup>-1</sup> de Zn ou mais, a solução adquiriu uma coloração azulada menos intensa. Os valores de recuperação desses ensaios ficaram mais baixos, indicando que a quantificação de As (V) nessas condições não é confiável. A precisão dos ensaios ficou satisfatória (1 – 19%) (WOOD, 1999).

A maior concentração de Zn relatada por Mimura (2017a), nas amostras coletadas no mesmo local do presente trabalho, foi de 7 mg L<sup>-1</sup> na solução de leitura. Semelhantemente ao caso do Al e do Mn, esse valor ainda está abaixo do limite determinado no estudo de interferência para o Zn (25 mg L<sup>-1</sup>), indicando que, provavelmente, não haverá problemas de interferência referente ao Zn quando o método for aplicado nas amostras.

#### 4.4.2.5 Fosfato ( $PO_4^{3-}$ )

A CPE de As (V) a uma concentração de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  foi avaliada na presença de  $PO_4^{3-}$  na faixa de concentração de  $0,01$  a  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  na solução onde ocorre a formação do complexo, antes da etapa de centrifugação (volume igual a  $10 \text{ mL}$ ). Os resultados encontrados estão expressos na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados encontrados para o estudo univariado de interferência de Fosfato ( $n=2$ , Nível de confiança=95%).

$PO_4^{3-}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	As ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Média $\pm$ IC ( $\text{mg L}^{-1}$ )	RSD (%)	Valor de Referência ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Recuperação (%)
0,01	0,11	0,12 $\pm$ 0,02	10	0,10	120
0,01	0,13				
0,03	0,12	0,12 $\pm$ 0,01	8	0,10	125
0,03	0,13				
0,05	0,14	0,15 $\pm$ 0,02	8	0,10	150
0,05	0,16				

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Observou-se que, mesmo nos ensaios contendo pequenas concentrações de  $PO_4^{3-}$  ( $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ ), houve uma interferência positiva que já era esperada nesse caso, como comentado anteriormente. Os valores de recuperação desses ensaios ficaram mais altos, indicando que a quantificação de As (V) nessas condições não é confiável. A precisão dos ensaios ficou satisfatória (8 – 10%) (WOOD, 1999).

Ao aplicar o método nas amostras reais e observar interferência de  $PO_4^{3-}$ , pode-se utilizar a estratégia de Kumar e colaboradores (2012), que relatam que a interferência do fosfato pode ser contornada com a adição de nitrato de cálcio, antes de se adicionar o complexante.

A Tabela 8 expõe a partir de quais níveis os íons avaliados são interferentes para as determinações de As (V) nas amostras.

Tabela 8: Relação entre os interferentes avaliados nesse estudo e os níveis de concentração em que causa interferência.

Interferentes	Nível a partir do qual observa-se interferência (mg L <sup>-1</sup> )
Ferro	20
Alumínio	200
Manganês	20
Zinco	25
Fosfato	-

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

#### 4.5 APLICAÇÃO DO MÉTODO À AMOSTRAS REAIS

Nesta sessão será descrita a aplicação do método desenvolvido no presente trabalho à amostras reais.

##### 4.5.1 Amostras de Poeira de Rua (*Street Dust*)

As amostras de material particulado atmosférico, propriamente ditas, foram coletadas apenas uma vez por mês e possuíam uma massa muito pequena (cerca de 0,12g - amostra mais o filtro). Como comentado na seção 3.3 do presente trabalho, as amostras de poeira de rua também foram coletadas mensalmente. Por ser possível coletar uma maior massa das mesmas, elas foram empregadas na etapa de otimização do método e teste de aplicação do mesmo. Pesou-se cerca de 0,5 g de cada amostra de poeira de rua, previamente peneiradas, (uma por mês, totalizando 12 durante todo o tempo de coleta) gerando então uma amostra mistura (MIX), que foi utilizada para gerar amostras simuladas, nos testes preliminares.

Mimura e colaboradores (2017b) utilizaram 0,12g de amostra de poeira de rua, juntamente com um filtro de acetato de celulose para gerar as amostras simuladas. Entretanto, foi relatado por esses mesmos autores, que a concentração de As no branco das amostras (filtro mais os reagentes) foi desprezível. Nesse caso, no presente trabalho utilizou-se apenas a amostra de poeira de rua MIX para gerar as amostras simuladas. Existiam poucas unidades de filtros disponíveis no laboratório e, aparentemente, os mesmos não parecem ter frações consideráveis do analito.

O método de preparo de amostra inicialmente testado foi o descrito na seção 3.6 (Figura 7), utilizando as amostras de poeira de rua MIX. As extrações foram feitas em triplicatas

autênticas, para a amostra sem fortificação ( $A_{Normal}$ ) e com fortificações em dois níveis (Nível 1 ( $A_{Baixo}$  (amostra fortificada com baixa concentração de As);  $B_{Baixo}$  (branco fortificado com baixa concentração de As)) - As (V): 0,06 mg L<sup>-1</sup>, As (III): 0,02 mg L<sup>-1</sup>; Nível 2 ( $A_{Alto}$  (amostra fortificada com alta concentração de As);  $B_{Alto}$  (branco fortificado com alta concentração de As)) - As (V) 0,08 mg L<sup>-1</sup>, As (III) 0,03 mg L<sup>-1</sup>), inclusive nos brancos. Após o processo de extração, as amostras foram submetidas ao procedimento de CPE, descrito na seção 3.5 (Figura 6). Os resultados encontrados estão descritos na Tabela 9 e as recuperações foram calculadas segundo a Equação 6.

$$R = \frac{(C_1 - C_2)}{C_3} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde  $C_1$  é a concentração do analito na amostra com o padrão adicionado,  $C_2$  é a concentração do analito na amostra e  $C_3$  é a concentração referente à adição do padrão à amostra, na solução de leitura.

Tabela 9: Resultados encontrados para amostra de *street dust* submetida e extração por US e CPE. As concentrações mostradas são referentes à solução de leitura. (n=3, Nível de confiança=95%).

Amostra	[As (V)] Média±IC (mg L <sup>-1</sup> )	<sup>a</sup> RSD (%)	<sup>b</sup> [As (V)] <sub>fort</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
$A_{Normal}$	0,065±0,005	7	-	-
$A_{Baixo}$	0,092±0,008	8	0,057	49
$A_{Alto}$	0,101±0,007	7	0,075	48
$B_{Baixo}$	0,053±0,003	5	0,057	93
$B_{Alto}$	0,068±0,005	7	0,074	92
$A_{Normal}$ Total	0,074±0,014	17	-	-
$A_{Baixo}$ Total	0,108±0,014	11	0,077	44
$A_{Alto}$ Total	0,124±0,004	3	0,104	49
$B_{Baixo}$ Total	0,066±,003	4	0,076	87
$B_{Alto}$ Total	0,091±0,008	8	0,102	88

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

<sup>a</sup>Desvio padrão relativo; <sup>b</sup>Concentração de As recuperado

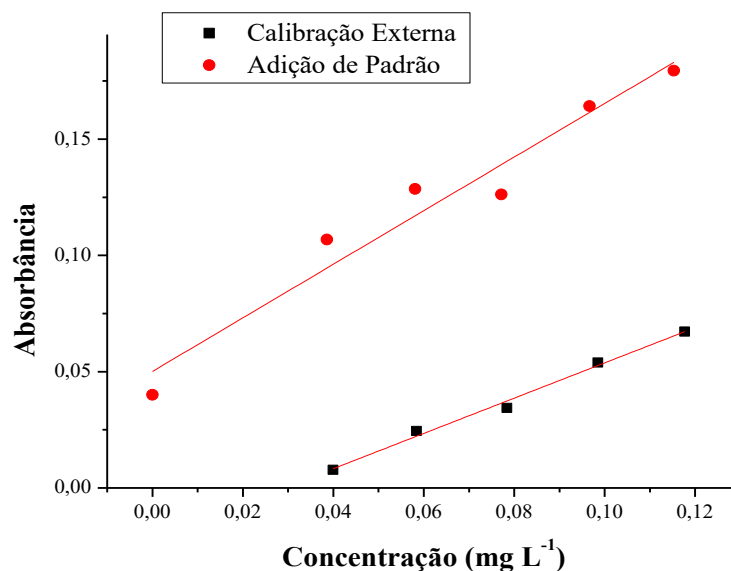
Pode-se observar, através dos resultados expressos na Tabela 9, que os valores de recuperação dos brancos fortificados foram adequados (87 – 93%), tanto pra teores de As (V)

quanto para teores totais, enquanto que os das amostra fortificadas não (44-49%). A precisão dos ensaios também foi satisfatória (3-17%) (WOOD, 1999). A cinética de formação do complexo demonstrou-se bem mais rápida nas soluções contendo alíquotas das amostras, em comparação com as soluções contendo apenas a solução padrão de As (V). Nagul e colaboradores (2015) relataram que, em soluções contendo As (V) e  $\text{PO}_4^{3-}$ , a espécie azul de molibdênio parece formar-se muito mais rapidamente do que em soluções contendo essas espécies isoladamente. Além disso, caso a concentração de As total encontrada na amostra sem fortificação for verdadeira, isso corresponderia a um teor de  $1523 \text{ mg kg}^{-1}$  de As, o que é um valor bem alto e discrepante do relatado por Mimura (2017a), o qual foi de  $24 \text{ mg kg}^{-1}$ . Nesse sentido, as baixas recuperações observadas são devidas provavelmente a efeitos da matriz na quantificação do analito, mais provavelmente, interferência de fosfato.

#### *4.5.1.1 Adição de Padrão*

Com o objetivo de contornar os problemas citados anteriormente optou-se por construir uma curva por adição de padrão. A curva de adição de padrão foi preparada em 6 níveis, em triplicata, utilizando a mesma faixa da curva de calibração externa ( $0,04 - 0,12 \text{ mg L}^{-1}$ ). Adicionou-se, em cada tubo falcon,  $30 \mu\text{L}$  da solução digerida da amostra de poeira de rua sem fortificação, seguidas de alíquotas adequadas da solução padrão de As (V)  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . A Figura 21 mostra a comparação entre as curvas de adição de padrão e calibração externa, onde foi observado que as duas retas não ficaram paralelas entre si ( $\alpha_{\text{externa}} = 0,7583$ ;  $\alpha_{\text{adição de padrão}} = 1,1526$ ), corroborando a suspeita de efeito de matriz. Como o suposto interferente seria o ânion fosfato, o próximo passo foi tentar contornar essa situação.

Figura 21: Curvas por adição de padrão e calibração externa



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

#### 4.5.1.2 Tentativa de eliminação da interferência de Fosfato

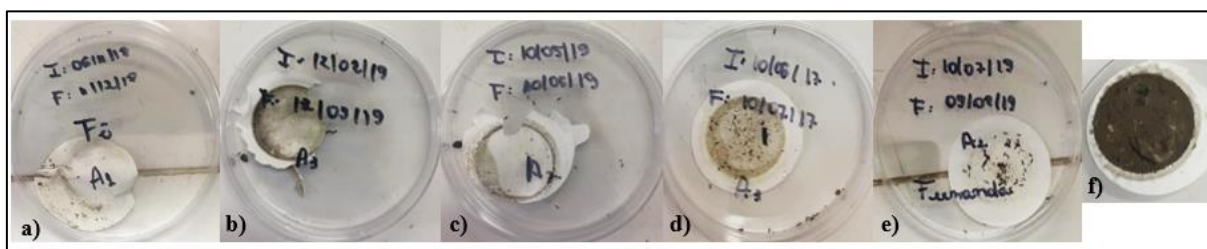
Como comentado na seção 4.4.2.5, Kumar e colaboradores (2012) relatam que a interferência do fosfato pode ser contornada com a adição de nitrato de cálcio, antes de se adicionar o complexante. Os fosfatos secundários e terciários de metais alcalinos terrosos (MAT) (o que inclui o cálcio) são escassamente solúveis em água. Em uma solução contendo fosfato, caso adicione-se um MAT, irá ocorrer a precipitação do fosfato secundário ( $\text{CaHPO}_4$ ). É relatado que, em meio de amônia diluída, precipita-se o fosfato terciário do contra íon utilizado ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), que é menos solúvel que o secundário (VOGEL, 1981). Nesse sentido, antes do procedimento de CPE ser realizado, adicionou-se na alíquota da amostra gotas de uma solução de Nitrato de Cálcio a  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ , porém, não se observou a formação de nenhum precipitado. Em uma nova tentativa, o mesmo processo foi feito, porém, com a adição de gotas de uma solução de amônia diluída a  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e, novamente, nenhum precipitado foi observado. Como a possível interferência de fosfato não conseguiu ser eliminada e, não houve tempo hábil para testar outro método de preparo de amostra, o método desenvolvido foi aplicado às amostras de APM por adição de padrão.



#### 4.5.2 Amostras de Material Particulado Atmosférico (APM)

Como comentado na seção 3.3, foram coletadas 12 amostras de APM, sendo que as coletas foram feitas mensalmente. Entretanto, em alguns meses de coleta, a massa coletada foi pequena (menor do que 5 mg), o que não seria suficiente para gerar um sinal adequado do analito, além de que a balança analítica disponível no laboratório, pesa com precisão massas iguais ou maiores a 1 mg. Além disso, como vários meses de coleta ficaram prejudicados em função desse problema, não faria sentido realizar o estudo sazonal em função dos resultados obtidos. A Figura 22 destaca as amostras coletadas nos meses com essa adversidade.

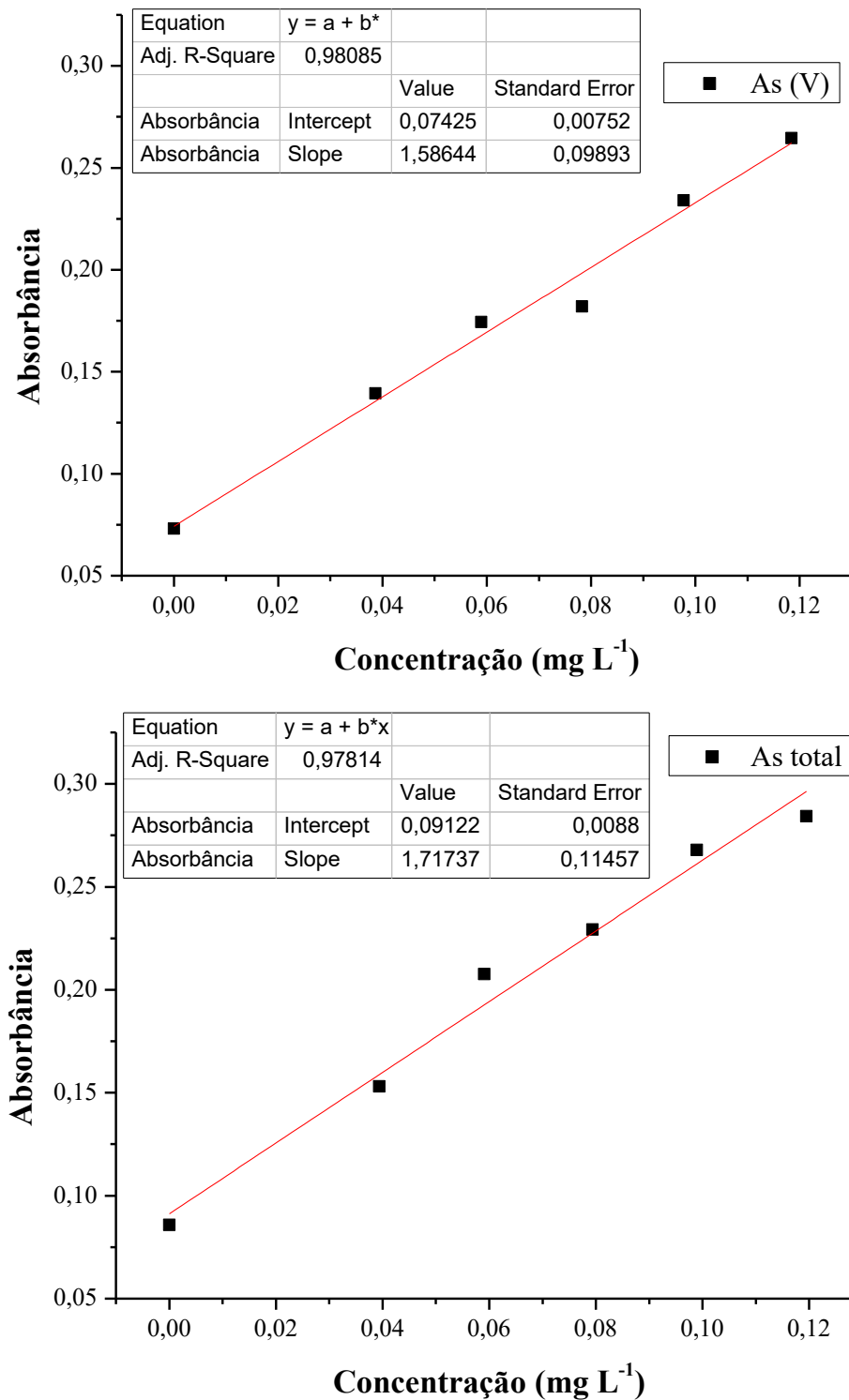
Figura 22: Amostras coletadas que apresentaram massa muito pequena a) Dezembro 2018, b) Março 2019, c) Junho 2019, d) Julho 2019, e) Agosto 2019 em comparação com f) amostra de massa adequada coletada



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

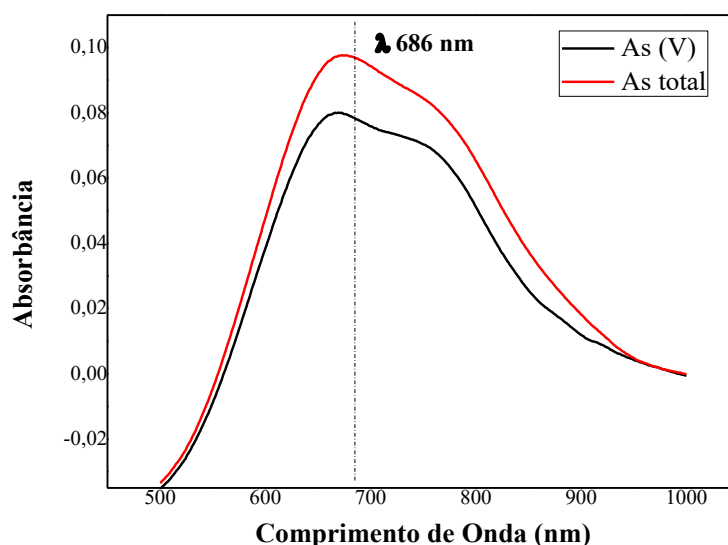
Para realizar o teste de aplicação por adição de padrão, foi feita a extração da amostra coletada no mês de Novembro de 2018, que apresentou uma massa de 0,02455 g. O procedimento de extração realizado foi o mesmo descrito na seção 3.6 (Figura 7), seguido da CPE, descrita na seção 3.5 (Figura 6). Foram feitas duas curvas de adição de padrão, uma para determinação do teor de As (V) e outra para determinação do teor de As total, onde a amostra e ao padrões da curva passaram pelo processo de oxidação com  $\text{KMnO}_4$ . As curvas foram feitas na faixa de 0,04 – 0,12  $\text{mg L}^{-1}$  e as amostras foram feitas em triplicatas autênticas (que nesse caso é o “branco” da curva). As Figuras 23 e 24 ilustram, respectivamente, as curvas de adição de padrão obtidas, assim como os dados da regressão linear de cada uma delas e o perfil do espectro UV-VIS da amostra analisada. A Tabela 10 expõe os resultados encontrados para a amostra em estudo.

Figura 23: Curvas obtidas pelo ensaio de adição de padrão para determinação de As (V) e As total



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Figura 24: Perfil do espectro de absorção na região do UV-VIS para amostra de APM.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Tabela 10: Resultados encontrados para amostra de APM (n=3, Nível de confiança=95%).

Amostra Novembro 2018	Concentração de As		
	Absorbância Média	Média±IC (mg g <sup>-1</sup> )	RSD (%)
As (V)	0,073	4,77±0,09	2
As total	0,086	5±1	16
As (III) (As total – As (V))	-	< LOQ*	-

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

\*LOQ = 0,005 mg g<sup>-1</sup>

Através dos resultados obtidos, observou-se que a precisão dos ensaios foi adequada (2 – 16%), porém, os teores de arsênio se mostraram bem elevados, 5446 mg kg<sup>-1</sup> para arsênio total, e muito diferentes dos relatados por Mimura (2017a), que foi de 24 mg kg<sup>-1</sup>. Como as amostras foram coletadas na mesma região e no mesmo local que Mimura (2017a), e nesse intervalo de tempo entre os dois trabalhos não houve nenhum evento atípico ou ação antrópica que justificasse esses elevados teores de arsênio, pode-se inferir que mesmo por adição de padrão, a quantificação não foi conclusiva. Mesmo que fosse, a frequência analítica do método estaria comprometida, uma vez que por adição de padrão deve-se construir uma curva para cada amostra, o que aumenta bastante o trabalho de bancada.

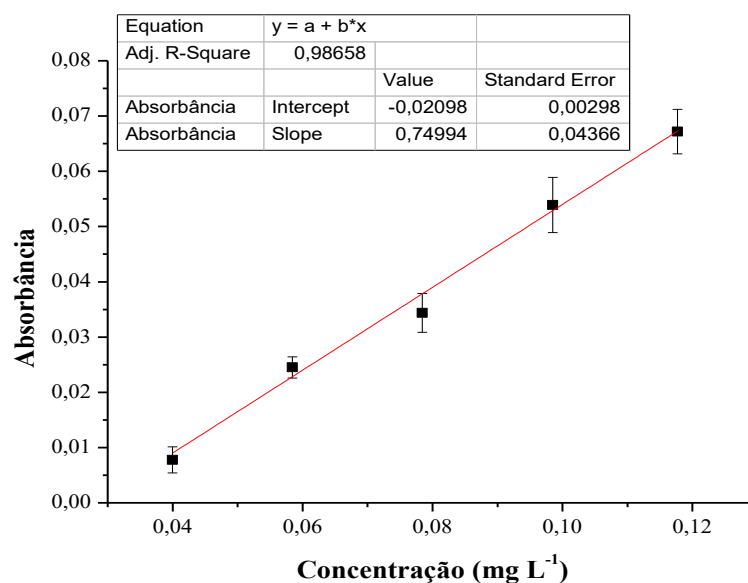
Nagul e colaboradores (2015) relatam que, como as condições de formação das espécies de azul de arsenomolibdênio são muito semelhantes às de fosfato, a resolução dos dois compostos na mesma solução, mesmo usando espectrofotometria de comprimento de onda

múltipla, é praticamente inviável com precisão satisfatória. Nesse sentido, como no presente trabalho não houve tempo hábil para a realização de mais testes, fica como perspectiva a tentativa de eliminação da interferência de fosfato, através de novas tentativas de precipitação desse ânion, ou mesmo por outro método de extração do analito da amostra. Além disso, pode-se também realizar a quantificação de arsênio através de outras técnicas, como por exemplo, a espectrometria de absorção atômica (AAS) que, quando a atomização do metal é eficiente, é uma técnica seletiva para o analito. O laboratório no qual esse trabalho foi desenvolvido, possui um espectrômetro de absorção atômica. Entretanto, devido a problemas instrumentais, essa técnica não pôde ser aplicada no presente estudo.

## 5 FIGURAS DE MÉRITO

Testou-se a sensibilidade do espectrofotômetro preparando-se uma curva analítica em ponto nuvem, na faixa de 0,04 – 0,12 mg L<sup>-1</sup>. Em concentrações abaixo de 0,04 mg L<sup>-1</sup>, nas condições da CPE otimizadas, não se observou sinal do analito e trabalhou-se então com a faixa testada. Partindo da solução de As (V) 5 mg L<sup>-1</sup> preparada e validada (seção 4.2) preparou-se curvas analíticas em meio de CPE, em triplicatas autênticas (Figura 25). A linearidade da curva foi avaliada através da ANOVA à 95 % de confiança. Os pressupostos estatísticos também foram verificados e não existem evidências de heterocedasticidade dos dados ( $C_{\text{calculado}} = 0,3989 < C_{\text{tabelado}} = 0,6838$ ) e de falta de normalidade ( $W_{\text{calculado}} = 0,971 > W_{\text{tabelado}} = 0,874$ ). Não foi observado evidência de falta de ajuste para o modelo obtido na faixa de trabalho testada ( $F_{\text{calculado}} = 1,41 < F_{\text{tabelado}}(3,10) = 3,71$ ). Assim, o modelo gerado pode ser usado para previsão das concentrações de arsênio nas soluções em estudo neste trabalho (NETO *et al.*, 2007).

Figura 25: Curva analítica preparada em triplicada usada no estudo de linearidade do modelo proposto.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A partir da curva validada pela ANOVA, calcularam-se os LOD e LOQ instrumentais e do método, conforme descrito na seção 3.7. Os valores desses limites foram, respectivamente, 0,012 mg L<sup>-1</sup>; 0,040 mg L<sup>-1</sup> (instrumentais) e 0,0015 mg g<sup>-1</sup>; 0,005 mg g<sup>-1</sup> (do método). A precisão foi monitorada em todos os ensaios realizados nesse trabalho, a partir do cálculo do desvio padrão relativo das réplicas autênticas (RSD), ficando entre 1 – 19%. O fator de concentração foi calculado conforme descrito na seção 3.7, onde monitorou-se os volumes da

solução matriz e da solução rica em surfactante nos ensaios feitos com a amostra de poeira de rua. Esses volumes foram estimados, no caso da solução matriz, através da diferença entre as massas do falcon vazio e do falcon com um volume de 10 mL (antes da centrifugação), dividida pela densidade da água. E, no caso da solução rica em surfactante, através da diferença entre as massas do falcon vazio e do falcon somente com a fase rica (após centrifugação e retirada do sobrenadante), dividida pela densidade do Triton X-114. O valor encontrado para o fator de concentração foi de 176, indicando uma boa performance da extração do analito para a fase micelar, devido ao valor elevado desse parâmetro (BEZERRA; FERREIRA, 2006).

A seletividade do método foi avaliada na presença de As (III) e As (V) submetidos simultaneamente e separadamente ao processo de CPE. Testou-se também a oxidação do As (III) utilizando a metodologia proposta por Costa e colaboradores (2015), adicionando-se 20 µL de  $\text{KMnO}_4$   $3.10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  às soluções de arsênio, deixando sobre agitação por 30 minutos para completa oxidação. Preparou-se as soluções em triplicata, em dois níveis de As a 0,06 e 0,1 mg  $\text{L}^{-1}$ . Os resultados foram comparados, através do test-*t* não pareado a 95% de confiança, com os teores médios obtidos nas soluções contendo apenas As (V) e estão mostrados na Tabela 11.

Tabela 11: Comparação das concentrações médias obtidas nos ensaios de seletividade (n=3, Nível de confiança=95%).

Nível/Ensaio	Teor As (V) determinado		Teor As (V) esperado		$F_{\text{calculado}}$	$t_{\text{calculado}}$
	(mg $\text{L}^{-1}$ )	RSD (%)	(mg $\text{L}^{-1}$ )	(média±IC)		
0,06 mg $\text{L}^{-1}$				RSD = 0,5%		
As (III)	<LOQ*	-	-	-	-	-
As <sub>mistura</sub> <sup>a</sup>	0,068±0,007	9%	0,0591±0,0003		513 <sup>1</sup>	2,500 <sup>2</sup>
As <sub>total</sub> <sup>b</sup>	0,057 ± 0,002	3%	0,0591±0,0003		31 <sup>1</sup>	2,752 <sup>3</sup>
0,1 mg $\text{L}^{-1}$				RSD = 0,2%		
As (III)	<LOQ*	-	-	-	-	-
As <sub>mistura</sub> <sup>a</sup>	0,11±0,01	9%	0,0985±0,0002		4495 <sup>1</sup>	1,959 <sup>2</sup>
As <sub>total</sub> <sup>b</sup>	0,11±0,01	11%	0,0985±0,0002		7025 <sup>1</sup>	1,727 <sup>2</sup>

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

<sup>a</sup>As<sub>mistura</sub> = As (V) + As (III); <sup>b</sup>As<sub>total</sub> = As (V) + As (III)<sub>oxidado</sub>

\*LOQ = 0,04 mg  $\text{L}^{-1}$

<sup>1</sup>F<sub>tabelado (2,2)</sub> = 39; <sup>2</sup>t<sub>tabelado (2;0,025)</sub> = 4,303; <sup>3</sup>t<sub>tabelado (4;0,025)</sub> = 2,766;

Através dos resultados obtidos pelos testes estatísticos, observou-se que o método de CPE otimizado se demonstrou seletivo para As (V), uma vez que nos ensaios contendo a mistura das espécies de As, nos dois níveis, não existiram evidências de diferenças significativas entre esses teores médios e aqueles obtidos nos ensaios contendo apenas As (V), a 95% de confiança. Além disso, os ensaios contendo apenas As (III), apresentaram teores menores que o limite de detecção do método, não sendo, portanto, detectados. Isso demonstra que a complexação de fato ocorre apenas com o As(V).

Quanto ao teste de oxidação, não houve evidências de diferenças significativas entre o teor médio de  $As_{total}$  (As (V) + As (III)<sub>oxidado</sub>) e o teor esperado de As (V), a 95 % de confiança, nos dois níveis estudados. Isso indica que a oxidação de As (III) a As (V) ocorreu como esperado e que, portanto, podem-se estimar os teores de As (III) nas amostras diminuindo-se o teor total do teor de As (V) ( $As (III) = As_{total} - As (V)$ ).

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, o método de CPE foi amplamente estudado e avaliado. A otimização dos parâmetros do ponto nuvem foi feita de forma univariada a fim de garantir uma condição de compromisso para extração seletiva de As (V). A precisão demonstrou-se adequada nesse estudo e, além disso, o problema relatado referente ao branco dos reagentes foi avaliado e contornado no estudo de otimização. A curva de calibração validada na faixa de 0,04 – 0,12 mg L<sup>-1</sup> se mostrou adequada para explicar os dados e, a partir da mesma, foi possível estimar os limites de detecção e quantificação instrumentais e do método. Testes de seletividade também foram feitos, submetendo uma solução contendo As (V) e As (III) simultaneamente e separadamente, ao processo de CPE otimizado e verificou-se que o método proposto se demonstrou seletivo para As (V). Além disso, observou-se que a oxidação do As (III) a As (V), utilizando uma solução de permanganato de potássio, foi possível e pôde-se então estimar os teores de As (III). Foi feito também um estudo de interferentes, de potenciais íons que poderiam estar presentes na amostra, e observou-se que o fosfato foi o interferente que mais afetou a quantificação de arsênio pelo do modelo proposto.

Foi avaliado um método de extração do analito, utilizando ácido clorídrico e ultrassom. A exatidão desse método foi estimada por ensaios de adição e recuperação, cujos valores ficaram satisfatórios para os ensaios dos brancos fortificados. Entretanto, as recuperações das amostras fortificadas não ficaram adequadas, indicando efeito de matriz, que foi também verificado por adição de padrão. Suspeitou-se da interferência de fosfato, que não conseguiu ser contornada e o método foi então aplicado às amostras de APM por adição de padrão. Observaram-se teores muito elevados de arsênio, que não condizem com os relatados em trabalhos similares.

Conclui-se então que, no presente trabalho, não foi possível determinar os teores das espécies inorgânicas de arsênio presente nas amostras, devido à interferência de matriz. Entretanto, o método pode ser promissor quando outra técnica de detecção, como o AAS por exemplo, for empregada, ou então quando aplicado a amostras com baixo teor de fosfato, assim como a amostras líquidas, que possuem uma matriz menos complexa. Além disso, quando aplicado a amostras com essas condições, demonstra-se um método mais simples e de baixo custo, comparado às técnicas como HG-AAS, HPLC-ICP-MS e ICP-MS, por exemplo.



## REFERÊNCIAS

- ANAWAR, M. D. Arsenic speciation in environmental samples by hydride generation and electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 88, p. 30-42, 2012.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Resolução da diretoria colegiada - rdc nº 166, de 24 de julho de 2017.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; de la GUARDIA, M. Especificação de Arsênio – Uma Revisão. **Química Nova**, v. 23, p. 58-70, 2000.
- BEZERRA, M. A.; FERREIRA, S. L. C. **Extração por ponto nuvem: Princípios e aplicações em química Analítica**. Vitória da Conquista: Edições UESB. 2006. 168p.
- CASTOR, J. M. R.; PORTUGAL, L.; FERRER, L.; HINOJOSA-REYES, L.; GUZMÁN-MAR, L.; RAMÍREZ –HERNÁNDEZ, A.; CERDÀ, V. An evaluation of the bioaccessibility of arsenic in corn and rice samples based on cloud point extraction and hydride generation coupled to atomic fluorescence spectrometry. **Food Chemistry**, v. 204, p. 475 – 482, 2016.
- CHEN, M. L.; MA, L. Y.; CHEN, X. W. New procedures for arsenic speciation: A review. **Talanta**, v. 125, p. 78-86, 2014.
- COSTA, B. E. S. **Extração Seletiva por Ponto Nuvem Para Pré-Concentração e Especificação de Arsênio Inorgânico em Matriz Alimentícia Empregando Espectrometria de Absorção Atômica Eletrotérmica em Forno de Grafite**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Campus Catalão, Catalão, 2013.
- COSTA, B. E. S.; COELHO, N. M. M.; COELHO, L. M. Determination of arsenic species in rice samples using CPE and ETAAS. **Food Chemistry**, v. 178, p. 89-95, 2015.
- CURIE, E. **Madame Curie: A Biography** by Eve Curie. Ed. Doubleday, Doran & Company, New York, 1937.
- 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 de USP**, p. 98-114, 2016.
- FREITAS, A. M.; SOLCI, M. C. Caracterização do MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub> e Distribuição Por Tamanho de Cloreto, Nitrato e Sulfato em Atmosfera Urbana e Rural de Londrina. **Química Nova**, v. 32, p. 1750-1754, 2009.
- GARCÍA-ALEIX, J. R.; DELGADO- SABORIT, J. M.; VERDÚ-MARTÍN, G.; AMIGÓ-DESCARREGA, J. M.; ESTEVE-CANO, V. Trends in arsenic levels in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> aerosol fractions in an industrialized area. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 695–703, 2014.

GONZÁLEZ-CASTANEDO, Y.; SANCHEZ-RODAS, D.; SÁNCHEZ DE LA CAMPA, A. M.; PANDOLFI, M.; ALASTUEY, A.; CACHORRO, V. E.; QUEROL, X.; DE LA ROSA, J. D. Arsenic Species in Atmospheric Particulate Matter as Tracer of The Air Quality of Doñana Natural Park (SW Spain). **Chemosphere**, v. 119, p. 1296-1303, 2015.

GUHA-MAZUMDER, D. N.; HAQUE, R.; GHOSE, N.; SANTRA, B. K. A.; CHAKRABORTY, D. Arsenic in Drinking Water and the Prevalence of Respiratory Effects in West Bengal, India. **International Journal of Epidemiology**, v. 29, p. 1047–1052, 2000.

GÜNZLER, H.; WILLIAMS A. **Handbook of Analytical Techniques**. 1<sup>a</sup> ed. Ed. Wiley-VCH, 2001.

GÜRKAN, R.; KIR, U.; ALTUNAY, N. Development of a simple, sensitive and inexpensive ion-pairing cloud point extraction approach for the determination of trace inorganic arsenic species in spring water, beverage and rice samples by UV-Vis spectrophotometry. **Food Chemistry**, v. 180, p. 32-41, 2015.

HUANG, M.; SUN, H.; LIU, H.; WANG, X.; WANG, B.; ZHENG, D. Atmospheric Arsenic Deposition in the Pearl River Delta Region, South China: Influencing Factors and Speciation. **Environmental Science and Technology**, v. 52, p. 2506-2516, 2018.

INPE, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Protocolo para coleta de material particulado atmosférico, 2013. Disponível em: <http://mtc-m21b.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m21b/2014/08.05.18.33/doc/publicacao.pdf> Acesso em 8 de Julho de 2018.

ISO 6878 - International Organization for Standardization. Water quality – Determination of phosphorus – Ammonium molybdate spectrometric method. International Standard, 2<sup>a</sup> ed, 2004.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology – the Gold Book**, vs 3.0.1, 2014a.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**. IUPAC. Prague: IUPAC 2014b.

KAFLE, B. P. **Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry**. 1<sup>a</sup> ed. Ed. Elsevier, 2019.

KASTURY, F.; SMITH E.; JUHASZ, A. L. A Critical review approaches and limitations of inhalation bioavailability and bioaccessibility of metal(loid)s from ambient particulate matter or dust. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 1054-1074, 2017.

KHAN, M. D. F.; SHIRASUNA, Y.; HIRANO, K.; MASUNAGA, S. Characterization of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> and PMN<sub>10</sub> in Ambiente Air, Yokohama, Japan. **Atmospheric Research**, v. 96, p. 159-172, 2010.

KUMAR, K. S.; PANDURANGAPPA, M. Trace Level Arsenic Quantification through Cloud Point Extraction: Application to Biological and Environmental Samples. **The Scientific World Journal**, v. 2012, p. 1-8, 2011.

LEHMANN, E. L.; FOSTIER, A. H.; ARRUDA, M. A. Z.; Hydride generation using a metallic atomizer after microwave-assisted extraction for inorganic arsenic speciation in biological samples. **Talanta**, v. 104, p. 187-192, 2013.

LEIVA G, M. A.; SANTIBAÑEZ, D. A.; IBARRA E, S.; MATUS C, P.; SEGUEL, R. A. Five-Year Study of Particulate Matter (PM<sub>2.5</sub>) and Cerebrovascular Diseases. **Environmental Pollution**, v. 181, p. 1-6, 2013.

LENOBLE, V.; DELUCHAT, V.; SERPAUD, B.; BOLLINGER J. C. Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method. **Talanta**, v. 61, p. 267-276, 2003.

MACEDO, S. M.; SANTOS, D. C.; JESUS, R. M.; ROCHA, G. O.; FERREIRA, S. L. C.; ANDRADE, J. B. Development of an analytical approach for determination of total arsenic and arsenic (III) in airborne particulate matter by slurry sampling and HG-FAAS. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 46-49, 2010.

MAGALHÃES, L. C.; JUNIOR, H. A. N.; LIMA, A. C.; COUTRIM, M. X. Determinação de Metais Traço no Material Particulado em Suspensão em Ouro Preto, Minas Gerais. **Química Nova**, v. 33, p. 519-523, 2010.

MANDAL, B. K.; SUZUKI, K. T. Arsenic round the world: A review. **Talanta**, v. 58 p. 201-235, 2002.

MARQUES, R.; SANTOS, E. S. Redes de Monitoramento de Material Particulado Inalável, Legislação e os Riscos à Saúde. **Revista Brasileira de Geografia Médica e da Saúde**, v. 8, p.115-128, 2012.

MIMURA, A. M. S. **Estudo Crítico de Métodos de Preparo de Amostras de Material Particulado Atmosférico para a Determinação de Elementos-Traço por Espectrometria de Absorção Atômica**. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2017a.

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**, v. 9, p. 490, 2017b.

MUKHTAR, A.; LIMBECK, A. Recent Developments In Assessment of Bio-Accessible Trace Metal Fractions in Airborne Particulate Matter: A review. **Analytica Chimica Acta**, p. 11– 25, 2013.

NAGUL, E. A.; MCKELVIE, I. D.; WORSFOLD, P.; KOLEV, S. D. The Molybdenum blue reaction for the determination of orthophosphate revised: Opening the black box. **Analytica Chimica Acta**, v. 890, p. 60-82, 2015.

NETO, B. B.; SACARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ª Ed. São Paulo: Editora da UNICAMP, 2001.

NOWAK, D. J.; HIRABAYASHI, S.; BODINE, A.; GREENFIELD, E. Tree and Forest effects on Air Quality and Human Health in the United States. **Environmental Pollution**, v. 193, p. 19-29, 2014.

OLIVEIRA, P. L.; FIGUEIREDO, B. R.; CARDOSO, A. A.; ANGÉLICA, R. S. Elementos Traço em Material Particulado Atmosférico na Região Agroindustrial do Sudeste do Brasil. **Química Nova**, v. 36, p. 533-539, 2013.

PINHEIRO, B. S.; GIMENES, L. L. S.; MOREIRA, A. J.; FRESCHI, C. D.; FRESCHI, G. P. Arsenic Speciation in Environmental Samples Using Different Acid Concentrations and Ultrasonic Extraction for the Determination by HG-FAAS. **Atomic Spectroscopy**, v. 37, p. 83-89, 2016.

QUAZI, S.; SARKAR, D.; DATTA, R. Changes in arsenic fractionation, bioaccessibility and speciation in organo-arsenical pesticide amended soils as a function of soil aging. **Chemosphere**, v. 84, p. 1563–1571, 2011.

QUEIROZ, P. G. M.; JACOMINO, V. M. F.; MENEZES, M. A. B. C. Composição Elementar do Material Particulado Presente no Aerossol Atmosférico do Município de Sete Lagoas, Minas Gerais. **Química Nova**, v. 30, p. 1233-1239, 2007.

RAHMAN, M. Arsenic and Contamination of Drinking-Water in Bangladesh: a Public-Health Perspective. **Journal of Health, Population and Nutrition**, v. 20, p. 193–197, 2002.

Resolução CONAMA N° 003/1990. **Livro das resoluções do CONAMA**. Brasília, 2012. p. 480. Disponível em:  
<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/61AA3835/LivroConama.pdf> Acesso em 24 de julho de 2018.

SÁNCHEZ-RODAS, D.; SÁNCHEZ DE LA CAMPA, A. M.; ALSIOUFI, L. Analytical approaches for arsenic determination in air: A critical review. **Analytica Chimica Acta**, v. 898, p. 1-18, 2015.

SHEMIRANI, F.; BAGHDADI, M.; RAMEZANI, M. Preconcentration and determination of ultra trace amounts of arsenic(III) and arsenic(V) in tap water and total arsenic in biological samples by cloud point extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 65, p. 882–887, 2005.

SKOOG; WEST; HOLLER; CROUCH. **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana. 8ª ed. Ed. Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SRIVASTAVA, A. K.; HASAN, S. K.; SRIVASTAVA, R. C. Arsenicism in India: Dermal lesions and hair levels. **Archives of Environmental Health**, v. 56, p. 562, 2001.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para Cálculos de Planejamentos Experimentais, um Tutorial. **Química Nova**, v. 29, p. 338-350, 2006.

THOMPSON, M.; ELLISON STEPHEN, L. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**. 74: 835 p. 2002.

VASSILEVA, E.; BECKER, A.; BROEKAERT, J. A. C.; Determination of arsenic and selenium species in groundwater and soil extracts by ion chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 441, p. 135-146, 2001.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3<sup>a</sup> ed. Ed. Wiley-VCH, 1999.

WELZ, B. Speciation analysis. The future of atomic absorption spectrometry – invited lecture. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v.13, p. 413-417, 1998.

WHO - World Health Organization. Exposure To Arsenic: A Major Public Health Concern. Geneva, 2010a.

WHO - World Health Organization. Air Quality Guidelines for Europe. Regional Office for Europe Copenhagen. 2<sup>a</sup> ed, 2000b.

WOOD, R. How to validate analytical methods. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 18, n. 9, p. 624-632, 1999.