

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

THAINÁ ALVES ROCHA ROSA

**AMOSTRAGEM DIRETA DE SORVENTE MAGNÉTICO EM ESPECTROMETRIA
DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (DMSS-FAAS) PARA A
DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM CHÁS E CAFÉS**

ALFENAS/MG

2024

THAINÁ ALVES ROCHA ROSA

**AMOSTRAGEM DIRETA DE SORVENTE MAGNÉTICO EM ESPECTROMETRIA
DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (DMSS-FAAS) PARA A
DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM CHÁS E CAFÉS**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Química pela
Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração:
Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Costa de Figueiredo

ALFENAS/MG

2024

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Central

Rosa, Thainá Alves Rocha.

Amostragem direta de sorvente magnético em espectrometria de absorção atômica com chama para a determinação de cádmio e chumbo em chás e cafés / Thainá Alves Rocha Rosa. - Alfenas, MG, 2024.

133 f. : il. -

Orientador(a): Eduardo Costa de Figueiredo.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2024.

Bibliografia.

1. Amostragem direta de sorvente magnético. 2. Espectrometria de absorção atômica com chama. 3. Biossorvente magnético. 4. Cádmio e chumbo. 5. Chás e cafés. I. Figueiredo, Eduardo Costa de, orient. II. Título.

THAINÁ ALVES ROCHA ROSA

**AMOSTRAGEM DIRETA DE SORVENTE MAGNÉTICO EM ESPECTROMETRIA
DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (DMSS-FAAS) PARA A
DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM CHÁS E CAFÉS**

O Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestra em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Analítica

Aprovada em: 30 de julho de 2024.

Prof. Dr. Eduardo Costa de Figueiredo
Presidente da Banca Examinadora
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Ayla Campos do Lago
Instituição: Universidade Federal de Itajubá

Prof. Dr. Flávio Soares Silva
Instituição: Universidade Federal de Itajubá

 Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Costa de Figueiredo, Professor do Magistério Superior**, em 31/07/2024, às 16:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 1295926 e o código CRC A8087E87.



AGRADECIMENTOS

Querido Deus, tenho imensa gratidão a expressar. Meu coração se deleita ao recordar tantas graças recebidas, mesmo sem que eu as merecesse. Agradeço por me permitir chegar até este momento.

Expresso minha profunda gratidão e amor ao meu esposo, Alan, por todo o apoio nos meus estudos e pela sua dedicação ao nosso lar. Sinto-me verdadeiramente abençoada e honrada por tê-lo ao meu lado; juntos, enfrentamos desafios e, assim, alcançaremos a vitória. Reconheço o quanto você trabalha incansavelmente para nunca me deixar faltar nada. Da mesma maneira dedico este trabalho os meus pais Valdimas e Josiane, meus avós e sogros, que estão sempre presentes, proporcionando suporte e carinho.

À minha querida amiga Cristiane, dedico uma menção especial por sua dedicação, apoio e empenho em me ajudar. Grande parte do sucesso deste trabalho devo à sua colaboração. Ela não apenas me incentiva na universidade, mas também me inspira a ser uma pessoa melhor, sendo exemplo de força, disciplina e dedicação.

Ao meu orientador, Eduardo Figueiredo, expresso minha imensa gratidão pela rica oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa. Agradeço por sua paciência, pelo compartilhamento de conhecimento, pelo suporte constante e pela dedicação. Vejo em seus olhos o brilho de quem ensina com paixão. Reconheço-o como não apenas um professor, mas também como um pai, amigo, um homem guerreiro e amoroso, merecedor de todo sucesso e mérito.

Meus agradecimentos à equipe do Laboratório de Análise de Toxicantes e Fármacos, do qual faço parte, em especial a Mariana Azevedo, Diailison, Elizângela e as Patrícias, pois sempre estão prontos para oferecer suporte. Aos alunos e professores do laboratório de Química Analítica, Pedro, Mariane e Giovana, pela prontidão em todas as vezes que precisei. Também a todos os laboratórios e pesquisadores que contribuíram para o desenvolvimento da minha pesquisa. Por fim, expresso meu agradecimento à UNIFAL-MG, ao programa de Pós-Graduação em Química e a todos os órgãos de fomento, CAPES, FAPEMIG e CNPq.

“O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001”.

Além deste, teve auxílio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e a da Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação da UNIFAL-MG.

RESUMO

A técnica de Amostragem Direta de Sorvente Magnético em Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (DMSS-FAAS) foi recentemente proposta pelo grupo de pesquisa. A DMSS-FAAS demonstrou uma melhoria expressiva na detectabilidade para a determinação de metais potencialmente tóxicos em amostras alimentícias, em comparação com outras técnicas convencionais. Um sorvente magnético é utilizado para uma extração em fase sólida dispersiva dos analitos em amostras líquidas, visando a pré-concentração. O sorvente é capturado na ponta de uma sonda magnética, que é inserida diretamente na chama do FAAS para a atomização dos analitos. Neste trabalho, o biosorvente magnético “*Magnetic orange peel powder – M-OPP*” foi sintetizado a partir de casca de laranja seca e triturada, incorporando-a nanopartículas de magnetita. O M-OPP foi caracterizado por Análise Termogravimétrica, Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier, Potencial Zeta, Dispersão Dinâmica de Luz, Microscopia Eletrônica de Transmissão e de Varredura, porosimetria de sorção de gases, cinética e isoterma. Obteve-se tamanhos de partículas de $27,20 \pm 1,63 \mu\text{m}$. Os modelos de Toth e Sips explicaram melhor o comportamento de adsorção do Cd e do Pb no M-OPP, com capacidades máximas de adsorção de 0,51 e 9,02 mg g⁻¹, respectivamente. Foi realizada a otimização univariada para o pH das amostras, seguida de um planejamento fatorial completo 2³ dos parâmetros de extração: tempo de adsorção, massa de sorvente e volume de amostra. Em seguida, foram construídas oito curvas de calibração em diferentes amostras comerciais locais de chás e cafés para Cd e Pb, cobrindo as faixas de trabalho de 5 a 40 µg L⁻¹ e 10 a 100 µg L⁻¹, respectivamente, as quais mostraram correlações altas ($r > 0,99$) e precisão e exatidão aceitáveis. Os limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) das amostras para Cd e Pb variaram de 5,00 - 10,00 µg L⁻¹ e 1,90 – 6,49 µg L⁻¹, respectivamente. Foram quantificadas cinco amostras reais com Pb, porém encontraram-se abaixo do limite máximo tolerado pela ANVISA de 50 µg L⁻¹. Os resultados experimentais mostraram que a técnica DMSS-FAAS é viável para analisar metais tóxicos, como Cd e Pb, em chás e cafés, permitindo sua quantificação em baixas concentrações. A técnica se provou eficiente, simples, rápida, econômica e ecologicamente correta para análises de metais em alimentos.

Palavras-Chave: amostragem direta de sorvente magnético; espectrometria de absorção atômica com chama; biosorvente magnético; cádmio; chumbo; chás; café.

ABSTRAT

The technique of Direct Magnetic Sorbent Sampling in Flame Atomic Absorption Spectrometry (DMSS-FAAS) was recently proposed by the research group. DMSS-FAAS has demonstrated a significant improvement in detectability for the determination of potentially toxic metals in food samples, compared to other conventional techniques. A magnetic sorbent is used for a dispersive solid-phase extraction of the analytes in liquid samples, aiming at pre-concentration. The sorbent is captured at the tip of a magnetic probe, which is inserted directly into the FAAS flame for the atomization of the analytes. In this work, the magnetic biosorbent "Magnetic orange peel powder – M-OPP" was synthesized from dried and crushed orange peel, incorporating magnetite nanoparticles. M-OPP was characterized by Thermogravimetric Analysis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Zeta Potential, Dynamic Light Scattering, Transmission and Scanning Electron Microscopy, Gas Sorption Porosimetry, Kinetics and Isotherm. Particle sizes of $27.20 \pm 1.63 \mu\text{m}$ were obtained. The Toth and Sips models better explained the adsorption behavior of Cd and Pb in M-OPP, with maximum adsorption capacities of 0.51 and 9.02 mg g⁻¹, respectively. Univariate optimization for the pH of the samples was performed, followed by a complete factorial design 2³ of the extraction parameters: adsorption time, sorbent mass and sample volume. Then, eight calibration curves were constructed in different local commercial samples of teas and coffees for Cd and Pb, covering the working ranges of 5 to 40 µg L⁻¹ and 10 to 100 µg L⁻¹, respectively, which showed high correlations ($r > 0.99$) and acceptable precision and accuracy. The limits of quantification (LOQ) and detection (LOD) of the samples for Cd and Pb ranged from 5.00 - 10.00 µg L⁻¹ and 1.90 - 6.49 µg L⁻¹, respectively. Five real samples with Pb were quantified, but they were found to be below the maximum tolerated limit of 50 µg L⁻¹ by ANVISA. The experimental results showed that the DMSS-FAAS technique is feasible to analyze toxic metals, such as Cd and Pb, in teas and coffees, allowing their quantification at low concentrations. The technique has proven to be efficient, simple, fast, cost-effective and environmentally friendly for analyzing metals in food.

Key words: direct sampling of magnetic sorbent; flame atomic absorption spectrometry; magnetic biosorbent; cadmium; lead; teas; coffee.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Esquema geral do sistema de nebulização do FAAS.....	22
Figura 2 –	Modelo geral do processo de extração em fase sólida (SPE)	26
Figura 3 –	Método de extração em fase sólida dispersiva magnética (d-SPE).....	27
Figura 4 –	Esquema do processo de análise, por espectrometria de absorção atômica com chama, de metais retidos nas partículas magnéticas, magneticamente ancoradas na ponta da sonda de aço inoxidável.....	29
Figura 5 –	Estudo comparativo entre análises via FAAS e DMSS-FAAS empregando diferentes materiais magnéticos.....	31
Figura 6 –	Ilustração dos principais componentes da laranja.....	32
Figura 7 –	Exemplificação de um processo de extração em fase sólida dispersiva empregando o M-OPP.....	33
Figura 8 –	Ilustração do processo de adsorção física entre os íons Cd^{2+} e Pb^{2+} com a pectina presente no M-OPP.....	41
Figura 9 –	Ilustração do processo de adsorção química entre os íons Cd^{2+} e Pb^{2+} com a pectina presente no M-OPP.....	41
Figura 10 –	Tipos de isotermas de adsorção.....	43
Figura 11 –	Obtenção do M-OPP.....	49
Figura 12 –	Etapas de coleta do M-OPP e a imersão da sonda magnética no FAAS.....	57
Figura 13 –	Representação do prego utilizado como sonda no método DMSS-FAAS..	58
Figura 14 –	Imagens dos materiais resultantes: M-OPP, OPP e da MNP.....	67
Figura 15 –	Espectros FTIR dos materiais: MNP, OPP e M-OPP.....	68
Figura 16 –	Perda de porcentagem de massa com aumento da temperatura dos materiais: OPP, MNP e M-OPP.....	69
Figura 17 –	Potencial Zeta dos materiais: M-OPP, MNP e OPP	71
Figura 18 –	Microscopias Eletrônica de Transmissão (TEM) dos materiais: OPP, MNP e M-OPP.....	74
Figura 19 –	Microscopias Eletrônica de Varredura (MEV) dos materiais: OPP, MNP e M-OPP.....	75
Figura 20 –	Histograma do M-OPP.....	76
Figura 21 –	Isotermas de adsorção do BET dos materiais: A) MNP e do B) M-OPP...	78
Figura 22 –	Modelos de cinética de absorção de Cd em M-OPP.....	83
Figura 23 –	Modelos de cinética de absorção de Pb em M-OPP.....	84

Figura 24 –	Ilustração do processo de difusão intrapartícula entre Cd e Pb no M-OPP.....	86
Figura 25 –	Modelos de difusão intrapartícula de Weber-Morris para cinética de adsorção de Cd em M-OPP.....	89
Figura 26 –	Modelos de difusão intrapartícula de Weber-Morris para cinética de adsorção de Pb em M-OPP.....	90
Figura 27 –	Isotermas de adsorção de Cd em M-OPP.....	96
Figura 28 –	Isotermas de adsorção de Pb em M-OPP.....	97
Figura 29 –	Fator de separação para adsorção de A) Cd e de B) Pb em M-OPP.....	98
Figura 30 -	Gráficos referentes a otimização de pH das amostras: chá e café, A) Cd e B) Pb.....	101
Figura 31 –	Diagrama de especiação de pH de Cd e Pb.....	102
Figura 32 –	Gráficos de Pareto para a amostra de chá, A) Cd e B) Pb.....	104
Figura 33 –	Gráficos de Pareto para a amostra de café, A) Cd e B) Pb.....	106
Figura 34 –	Matriz de Doehlert para a amostra de chá, A) Cd e B) Pb.....	108
Figura 35 –	Matriz de Doehlert para a amostra de café, A) Cd e B) Pb.....	110
Figura 36 –	Estudo do efeito de matriz em amostras de chás e cafés, A) Cd e B) Pb	112
Figura 37 –	Sinais analíticos obtidos experimentalmente, em sextuplicata, para a concentração de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb em amostras de chá de camomila, erva-doce e café.....	118
Figura 38 –	Estudo comparativo entre o método DMSS-FAAS e FAAS para as amostras de chá e café, A) Cd e B) Pb.....	120

LISTA DE QUADRO

Quadro 1 - Principais modelos de cinética de adsorção e suas principais características.....	40
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Representação matricial de um planejamento fatorial 2^3	39
Tabela 2 –	Equações dos modelos cinéticos.....	52
Tabela 3 –	Equações dos modelos de isotermas.....	53
Tabela 4 –	Níveis dos fatores e matriz de planejamento fatorial 2^3	55
Tabela 5 –	Matriz de Doehlert com dois fatores.....	56
Tabela 6 –	Áreas superficiais específicas e a porosimetria dos materiais: M-OPP e MNP.....	77
Tabela 7 –	Expressões, estimativas, desvios padrão e significância dos parâmetros dos modelos de cinética de adsorção de Cd e Pb em M-OPP.....	80
Tabela 8 –	Valores-p obtidos para os testes de análise dos resíduos dos modelos de cinética de adsorção de Cd e Pb em M-OPP.....	81
Tabela 9 –	Critérios de seleção dos modelos de cinética de adsorção de Cd e Pb em M-OPP.....	82
Tabela 10 –	Informações dos modelos de difusão intrapartícula de Weber-Morris no estudo de adsorção de Cd em M-OPP.....	87
Tabela 11 –	Informações dos modelos de difusão intrapartícula de Weber-Morris no estudo de adsorção de Pb em M-OPP.....	87
Tabela 12 –	Estimativas, desvios padrão e significância dos parâmetros das isotermas de dois parâmetros para adsorção de Cd e Pb em M-OPP.....	92
Tabela 13 -	Estimativas, desvios padrão e significância dos parâmetros das isotermas de três parâmetros para adsorção de Cd e Pb em M-OPP.....	93
Tabela 14 –	Valores-p para os testes de análise das pressuposições das isotermas de adsorção de Cd e Pb em M-OPP.....	94
Tabela 15 –	Critérios de seleção dos modelos de isotermas de adsorção de Cd e Pb em M-OPP.....	95
Tabela 16 –	Figuras de Mérito para as amostras de chás e pool de cafés – Cd.....	114
Tabela 17 –	Figuras de Mérito para as amostras de chás e pool de cafés – Pb.....	115
Tabela 18 -	Comparação do método proposto com outros da literatura.....	121
Tabela 19 -	Cálculo das estimativas TDI, EDI e do HI.....	122

LISTA DE SIGLAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica (<i>“Atomic Absorption Spectrometry”</i>)
ABIC	Associação Brasileira da Indústria de Café
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATR	Refletância Total Atenuada (<i>“Attenuated Total Reflectance”</i>)
BET	Analisador de adsorção física de materiais porosos (<i>“Brunauer, Emmett, Teller”</i>)
Cd	Cádmio
D ₂	Lâmpada de deutério
DLS	Espalhamento Dinâmico de Luz (<i>“Dynamic Light Scattering”</i>)
DMSS-FAAS	Amostragem Direta de Sorvente Sólido Magnético em Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (<i>“Direct Magnetic Sorbent Sampling in Flame Atomic Absorption Spectrometry”</i>)
DPASV	Pulso Diferencial Voltametria de Decapagem Anódica (<i>“Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry”</i>)
DP	Desvio Padrão
DPR%	Porcentagem de Desvio Padrão Relativo
d-SPE	Extração em Fase Sólida Dispersiva Magnética (<i>“Magnetic Solid-Phase Extraction Dispersive”</i>)
DTG	Termogravimetria derivada (<i>“Derived thermogravimetry”</i>)
EDI	Ingestão diária estimada (<i>“Estimated daily intake”</i>)
EFSA	Autoridade europeia para segurança dos alimentos (<i>“European Food Safety Authority”</i>)
ET-AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (<i>“Electro Thermal Atomic Absorption Spectrometry”</i>)
ER%	Porcentagem de Erro Relativo
ET	Atomização Eletrotérmica
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (<i>“Flame Atomic Absorption Spectrometry”</i>)
FAO	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (<i>“Food and Agriculture Organization of the United Nations”</i>)
FIA-FAAS	Sistema de injeção em fluxo acoplada ao FAAS

FTIR	Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>“Fourier Transform Infrared Spectrometry”</i>)
G-FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (<i>“Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry”</i>)
HI	Índice de Risco (<i>“Hazard Index”</i>)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (<i>“Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry”</i>)
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (<i>“Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (<i>“International Union of Pure and Applied Chemistry”</i>)
LD	Limite de Detecção
LMT	Limites Máximo Tolerado
LLE	Extração líquido-líquido (<i>“Liquid-liquid extraction”</i>)
LQ	Limite de Quantificação
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
M-CNTs	Nanotubos de carbono magnéticos (<i>“Magnetic carbon nanotubes”</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
M-GOA	Aerogel de Óxido de Grafeno Magnético (<i>“Magnetic graphene oxide aerogel”</i>)
MNP	Nanopartículas Magnéticas (<i>“Magnetic Nanoparticles”</i>)
M-OPP	Biossorvente Magnético de casca de laranja (<i>“Magnetic orange peel powder”</i>)
M-PMA	Polímero magnético (<i>“Magnetic Polymer”</i>)
M- RACNTs	Nanotubos de carbono de acesso restrito magnético (<i>“Magnetic restricted access carbon nanotubes”</i>)
MS	Massa de sorvente
M-TEOS	Nanopartículas magnéticas revestidas com tetraetilortossilicato (<i>“Magnetic nanoparticles coated with Tetraethylorthosilicate”</i>)
OMS	Organização Mundial da Saúde
OPP	Pó da casca de laranja (<i>“Orange peel powder”</i>)
Pb	Chumbo
PNS	Pesquisa Nacional de Saúde

PPO	Pseudo-primeira ordem
PSO	Pseudo-segunda ordem
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
SPE	Extração em Fase Sólida (<i>“Solid-Phase Extraction”</i>)
SQT-FAAS	Absorção Atômica com Chama de Tubo de Quartzo (<i>“Slotted Quartz Tube - Flame Atomic Absorption Spectrometry”</i>)
TA	Tempo de adsorção
TDI	Ingestão Diária Tolerável (<i>“Tolerable Daily Intake”</i>)
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (<i>“Transmission Electronic Microscopy”</i>)
TGA	Análise Termogravimétrica (<i>“Thermogravimetric Analysis”</i>)
TS-FF-AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno por Termospray (<i>“Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry”</i>)
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (<i>“U.S. Department of Agriculture”</i>)
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos EUA (<i>“Environmental Protection Agency”</i>)
VA	Volume de amostra
WHO	(<i>“World Health Organization”</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (FAAS)	21
2.2	TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZES ALIMENTARES EM FAAS.....	25
2.3	AMOSTRAGEM DIRETA DE SORVENTE MAGNÉTICO EM ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (DMSS-FAAS).....	28
2.4	BIOSSORVENTE MAGNÉTICO DE CASCA DE LARANJA (M-OPP).....	31
2.5	CONTAMINAÇÃO POR METAIS EM CHÁS E CAFÉS: DESAFIOS E REGULAMENTAÇÕES PARA A SEGURANÇA ALIMENTAR.....	34
2.6	AVALIAÇÃO DO POTENCIAL RISCO À SAÚDE DE INGESTÃO DIÁRIA DE CÁDMIO E CHUMBO.....	37
2.7	OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO: PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3	38
2.8	FUNDAMENTOS E MODELOS DE CINÉTICA E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	39
3	OBJETIVOS	46
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	46
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1	SÍNTESE DO BIOSORVENTE MAGNÉTICO DE CASCA DE LARANJA (M-OPP).....	48
4.2	CARACTERIZAÇÕES DO BIOSORVENTE (M-OPP).....	49
4.2.1	Análise por Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	49
4.2.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	50
4.2.3	Potencial Zeta.....	50
4.2.4	Microscopia Eletrônica De Transmissão (TEM).....	50
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
4.2.6	Área superficial específica e Porosimetria.....	51
4.3	ESTUDOS DE ADSORÇÃO	51

4.3.1	Cinética de Adsorção	51
4.3.2	Isotermas de adsorção	52
4.4	OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO	53
4.4.1	Teste de pH das amostras	54
4.4.2	Planejamento Fatorial 2³	54
4.4.3	Matriz de Doehlert	55
4.5	ESTUDO DO EFEITO DE MATRIZ DAS AMOSTRAS	56
4.6	MÉTODO DMSS-FAAS	56
4.7	VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO	58
4.8	APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS DE CHÁS E CAFÉS	61
4.9	COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DMSS-FAAS E FAAS	61
4.10	AVALIAÇÃO DO POTENCIAL RISCO A SAÚDE DE INGESTÃO DIÁRIA DE CÁDMIO E CHUMBO NO CONSUMO DE CHÁS E CAFÉS	61
5	RESULTADOS	65
5.1	SÍNTESE DO BIORSORVENTE MANÉTICO DE CASCA DE LARANJA (M-OPP)	65
5.2	CARACTERIZAÇÕES DO BIORSORVENTE (M-OPP)	67
5.2.1	Análise por Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	67
5.2.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	68
5.2.3	Potencial Zeta	70
5.2.4	Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)	72
5.2.5	Microscopia Eletrônica De Transmissão (TEM)	73
5.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	74
5.2.7	Área superficial específica e Porosimetria	76
5.3	ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM M-OPP	79
5.3.1	Ajuste dos modelos de cinética para Cd e Pb em M-OPP	79
5.3.2	Ajuste dos modelos de isotermas para Cd e Pb em M-OPP	91
5.4	OTIMIZAÇÕES DO MÉTODO ANALÍTICO	99
5.4.1	Teste de pH das amostras	100
5.4.2	Planejamento Fatorial 2³	103
5.4.3	Matriz de Doehlert	107
5.5	ESTUDO DE EFEITO DE MATRIZ DAS AMOSTRAS	111
5.6	VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO	112

5.7	APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS DE CHÁS E CAFÉS.....	117
5.8	MÉTODO DMSS-FAAS.....	117
5.9	ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS MÉTODOS DMSS-FAAS E FAAS .	119
5.10	AVALIAÇÃO DO POTENCIAL RISCO A SAÚDE DE INGESTÃO DIÁRIA DE CÁDMIO E CHUMBO NO CONSUMO DE CHÁS E CAFÉS.....	122
6	CONCLUSÃO.....	124
	REFERÊNCIAS.....	125

1 INTRODUÇÃO

O chá e o café são alimentos funcionais que desempenham papéis significativos na cultura, economia e história do Brasil. O café é destacado como um dos principais produtos de consumo, exportação e uma parte fundamental da identidade brasileira (Caldarelli *et al.*, 2021). Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC), o Brasil ocupa a segunda posição global da população que mais consome café no mundo, atrás apenas dos Estados Unidos, pelo qual, em 2023, a média do consumo doméstico per capita chegou a 5,12 kg por ano de café torrado pós pandemia (ABIC, 2024). Quanto ao chá, houve um aumento expressivo do seu consumo no mesmo período. Estimando-se que se consome em torno de 50 xícaras de chá anuais per capita no país (Valenti, 2022).

O chá desempenha um papel mais proeminente em regiões específicas do Brasil. O chá de erva-mate, conhecido como "Chimarrão", é especialmente popular no sul do país, onde é uma parte essencial da cultura gaúcha. O qual estima-se que aproximadamente 85% da população do Rio Grande do Sul consome esta bebida (ABIA, 2024).

Além do Chimarrão, outras variedades de chá são popularmente apreciadas em diferentes regiões do país como os chás preto e verde e os chás de hortelã, erva-doce, hibisco e de camomila, principalmente devido às suas propriedades medicinais, funcionais e terapêuticas. Além de serem facilmente encontrados, pois estão acessíveis na maioria dos supermercados, entre outros. São Paulo e Minas Gerais se destacam como os principais estados produtores, distribuidores e exportadores de chás e café (Milani *et al.*, 2019).

Dados reportados da literatura mostram que estas bebidas podem conter em sua composição metais vestigiais altamente tóxicos. Metais como o chumbo e o cádmio, são reconhecidos por seus efeitos adversos à saúde humana mesmo em pequenas concentrações, representando um perigo significativo a longo prazo, como danos ao sistema nervoso, problemas renais, riscos para o desenvolvimento infantil, carcinogênicos, mutagênicos, entre outros (Rakocevic *et al.*, 2023).

As principais fontes de contaminação destas plantas são por meio da poluição industrial, deposição atmosférica e práticas agrícolas inadequadas. À medida que a agricultura se expande aumenta-se a demanda por produtos agrotóxicos, pelo qual tem levado a práticas intensivas que muitas das vezes envolvem o uso indiscriminado de pesticidas e fertilizantes, contribuindo assim para a contaminação das plantas, solo e da água (Rai *et al.*, 2019).

Da mesma maneira, o não cumprimento das boas práticas de produção de chás e cafés nas indústrias podem levar a contaminações cruzadas, que por sua vez, tem repercussões diretas na qualidade das bebidas finais (Rai *et al.*, 2019).

No contexto brasileiro, a supervisão e monitoramento de contaminantes inorgânicos em alimentos são incumbências da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), uma autarquia vinculada ao Ministério da saúde. A ANVISA desempenha o papel de regulamentar e fiscalizar produtos e serviços que apresentam potenciais riscos à saúde da população no Brasil, estabelecendo critérios e limites por meio de resoluções específicas. Isso inclui a definição de padrões e restrições para diversos contaminantes inorgânicos (CPROR, 2023). A ANVISA utiliza as metodologias preconizadas pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e pela Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO), amplamente reconhecidas por especialistas e autoridades de saúde em nível internacional (ANVISA, 2023).

Além da ANVISA, outros órgãos podem estar envolvidos no controle e fiscalização de contaminantes em bebidas. Por exemplo, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) pode desempenhar um papel na inspeção de produtos de origem animal, vegetal e de bebidas, enquanto as vigilâncias sanitárias estaduais e municipais também podem ter responsabilidades nesse contexto. Esses órgãos atuam em conjunto para fiscalizar e assegurar a qualidade e a segurança dos alimentos consumidos no Brasil (USDA, 2023).

A ANVISA, em conjunto com o MAPA, enquadra os chás e cafés na categoria de bebidas não alcoólicas, ou seja, que não possuem álcool etílico em sua composição, estabelecendo limite máximo tolerado (LMT) de metais potencialmente tóxicos como Cd e Pb para essas bebidas, sendo de 20 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente.

Normalmente, a quantificação desses metais em alimentos é efetuada através de métodos baseados em espectrometria atômica, em particular a Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) ou Forno Grafite (G-FAAS), que são técnicas adequadas a essa finalidade (Gómez-Nieto *et al.*, 2020). No entanto, em amostras complexas, essas análises podem revelar-se menos sensíveis, além de ser necessário preparos de amostras complexos e morosos, tornando-se assim necessário o desenvolvimento de métodos mais eficazes (Figueiredo *et al.*, 2015).

Entre estes métodos, a extração em fase sólida dispersiva magnética “*Magnetic Solid-Phase Extraction Dispersive – d-SPE*”, que combina separação magnética e extração em fase sólida “*Solid-Phase Extraction – SPE*”, tem se destacado em química analítica para preparação de amostras. Ela pode simplificar o pré-tratamento de amostras, aumentar a eficiência de extração e reduzir a influência da matriz na detecção dos analitos (Li *et al.*, 2022).

A separação magnética é usada para separar componentes magnéticos de uma amostra, enquanto a extração em fase sólida é uma técnica empregada para concentrar e isolar analitos de uma matriz complexa. Ao combinar essas duas técnicas, a d-SPE pode oferecer vantagens significativas na preparação de amostras, tornando-a mais eficaz (Figueiredo *et al.*, 2015).

A pré-concentração permite concentrar compostos específicos, aumentando assim a detectabilidade da análise e viabilizando a detecção e quantificação desses componentes em concentrações muito baixas, na escala de microgramas. Essa técnica também pode auxiliar na redução de interferências, ao remover ou diminuir a concentração dos concomitantes que poderiam interferir positivamente ou negativamente nos resultados, possibilitando assim uma análise mais precisa e seletiva (Carreira *et al.*, 2023).

Ao concentrar o analito de interesse antes da análise é possível reduzir o volume da amostra a ser analisada, o que, por sua vez, pode economizar tempo e recursos necessários para a execução dos procedimentos. Além disso, a pré-concentração pode facilitar a detecção do analito em baixas concentrações ou em amostras diluídas, melhorando assim a precisão e a exatidão das medições e, conseqüentemente, tornando os resultados da análise mais confiáveis (Figueiredo *et al.*, 2015).

Com base no princípio da FAAS e na técnica de d-SPE, nosso grupo de pesquisa desenvolveu uma técnica que envolve a utilização de materiais adsorventes magnéticos para extrair metais de amostras líquidas denominada: Amostragem Direta de Sorvente Magnético em Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (“*Direct Magnetic Sorbent Sampling in Flame Atomic Absorption Spectrometry - DMSS-FAAS*”).

A DMSS-FAAS, ocorre, a princípio, pelo uso de um material adsorvente magnético que quando em contato com a amostra, o analito fica retido em sua superfície porosa. Posteriormente, após ser feita uma separação magnética, essas partículas adsorvidas são diretamente inseridas na chama do FAAS através de uma sonda magnetizada por um ímã. Possibilitando uma abordagem eficiente e direta para análise de metais potencialmente tóxicos em comparação com a injeção convencional no nebulizador (Borges *et al.*, 2023; Costa *et al.*, 2023; Figueiredo *et al.*, 2021).

Ademais, o preparo de amostra é simplificado, pois não há necessidade de realizar mineralizações ácidas e elimina-se o risco de perda de amostra e de obstrução dos capilares do equipamento, uma vez que a amostra não é aspirada, conforme descrito por Borges *et al.* (2023). Como resultado, ocorre uma melhoria significativa na metodologia utilizada para quantificar baixas concentrações de Cd e Pb em amostras de chás e café, simplificando consideravelmente os procedimentos experimentais.

Portanto, a premissa central deste estudo baseia-se na utilização de um biossorvente magnético sintetizado a partir de casca de laranja, que visa pré-concentrar esses metais, seguido de análise por DMSS-FAAS.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (FAAS)

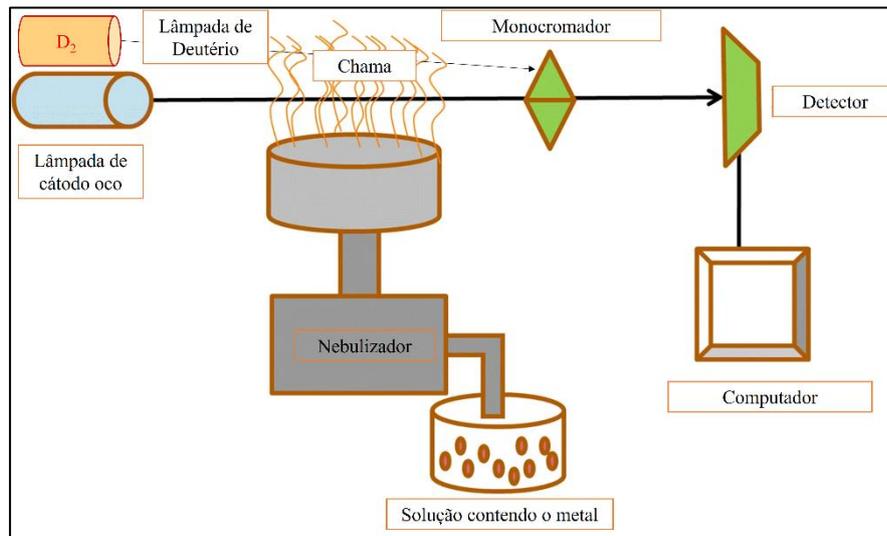
A Espectrometria de Absorção Atômica (*“Atomic Absorption Spectrometry”* - AAS) é uma técnica baseada na capacidade que os átomos livres no estado gasoso possuem de absorver radiação eletromagnética em um comprimento de onda específico para produzir um sinal que será proporcional à concentração desses átomos absorventes livres no percurso ótico (Ahmad *et al.*, 2023).

É uma técnica que se caracteriza pela sua elevada sensibilidade e seletividade, sendo possível realizar quantificações dos analitos em concentrações que vão até partes por bilhão (ppb) ou $\mu\text{g kg}^{-1}$ ou $\mu\text{g L}^{-1}$ podendo ser delegada para a determinação de traços de metais (García; Córdoba, 2015).

A AAS com Chama (*“Flame Atomic Absorption Spectrometric”* – FAAS) é uma técnica em que o dispositivo de atomização atua no modo contínuo para a determinação quantitativa de metais, semimetais e alguns não metais, tal como o selênio de forma direta e o fósforo e enxofre de forma indireta, através da formação de fosfatos com metais como cálcio ou magnésio, ou ainda de sulfatos ou outras espécies contendo metais, em uma ampla variedade de amostras (Iris *et al.*, 2021).

O modo convencional de análise utilizando a FAAS é a injeção direta da amostra líquida por meio de um sistema de nebulização (Figura 1), onde a amostra é aspirada e misturada com um gás carreador, como o ar comprimido ou o oxigênio. Em seguida, essa mistura é dispersada em pequenas gotículas (aerossol) na chama através de um processo controlado de atomização (Skoog *et al.*, 2006).

Figura 1 – Esquema geral do sistema de nebulização do FAAS.



Fonte: adaptado de Malik *et al.* (2019).

Na chama, as gotículas de solvente evaporam e se volatilizam, liberando os átomos do elemento de interesse, produzindo espécies atômicas, moleculares e iônicas. A intensidade da transmitância de luz, proveniente da lâmpada de cátodo oco, pelos átomos vaporizados, resulta na emissão de radiação eletromagnética característica, que é então medida pelo espectrômetro. Essa medição permite a quantificação dos elementos presentes na amostra com base na intensidade da radiação transmitida, interpretadas por um “*software*” aplicando-se a lei de Lambert-Beer, pela qual descreve a relação entre a absorção de luz por uma substância e a concentração dessa substância em uma solução, sendo utilizada para determinar a concentração do elemento metálico pela técnica de FAAS (Ari; Bakirdere; Ataman, 2020).

Na espectrometria de absorção atômica com chama, a Lei de Lambert-Beer pode ser expressa como (Malik *et al.*, 2019):

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

onde:

- A: é a absorbância (sem unidade);
- I_0 : é a intensidade da luz incidente;
- I: é a intensidade da luz transmitida após passar pela amostra;
- ε : é o coeficiente de absorção molar ou absorvidade molar ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$);

- b: é o comprimento do caminho óptico ou a largura da chama ou tubo de grafite (cm);
- c: é a concentração do elemento absorvedor (mol/L).

Interferências causadas pela absorção na linha (comprimento de onda específico) do analito por outros átomos são raras devido ao estreitamento das linhas de cátodo oco. No entanto, é possível que espécies moleculares absorvam a radiação, introduzindo erros nas absorbâncias. Uma abordagem para corrigir a absorção de fundo no FAAS é o uso de uma lâmpada contínua, conhecida como lâmpada de Deutério (Skoog *et al.*, 2006).

Nesse contexto, as radiações provenientes da lâmpada de deutério (D_2) e do cátodo oco do analito passam pelo atomizador em momentos distintos. Enquanto a lâmpada de cátodo oco mensura a absorbância total, a lâmpada de deutério oferece uma estimativa da absorbância de fundo operando a correção de “background”. O sistema computacional ou a eletrônica de processamento calcula a diferença entre esses valores e determina a absorbância corrigida pelo fundo (Skoog *et al.*, 2006).

Além das técnicas já mencionadas, citam-se a ICP-OES (Espectrômetro de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente) e ICP-MS (Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado), que são espectrômetros que funcionam por meio da indução do plasma para ionização do analito. Todavia, por mais que estas técnicas proporcionem um amplo campo de aplicação e apresentem uma sensibilidade considerável, em relação ao ICP-MS, têm a desvantagem de apresentarem preparo de amostras mais demorados e custos elevados (Winckelmann *et al.*, 2021).

A FAAS também apresenta alguns desafios quanto a faixa de concentração limitada que pode ser detectada e a falta de análise simultânea de outros metais (ou seja, a capacidade de quantificar vários elementos simultaneamente), também desafios relacionados à sensibilidade, uma vez que uma pequena porcentagem dos átomos de fato que entram no sistema de nebulização são direcionados à chama. Para superar essa limitação, são necessários outros recursos como o uso de materiais para a pré-concentração (Figueiredo *et al.*, 2021).

As etapas de pré-concentração do analito na amostra são cruciais para a determinação de elementos metálicos em matrizes complexas, conforme ressaltado por Altunay *et al.* (2021). No trabalho de Mendil (2012), por exemplo, foi desenvolvido um método de pré-concentração a partir de uma sílica gel modificada com tioureia como extrator em fase sólida para determinação de Cd, Cu e Pb em diferentes amostras de alimentos, sendo uma delas o chá preto, e posterior análise por FAAS. Os limites de detecção ficaram na faixa de 0,81, 0,38 e 0,57 μg

L⁻¹ para cádmio, cobre e chumbo, respectivamente. As capacidades de sorção foram encontradas como 92 µmol L⁻¹ de Cd, 286 µmol L⁻¹ de Cu e 121 µmol L⁻¹ de Pb.

Cajamarca *et al.* (2023) empregaram micro colunas de um adsorvente poli(protofórfirin-co-vinilpiridina) de acesso restrito para extração direta de Cu em amostras de água e leite. A determinação foi on-line por FIA-FAAS. O método desenvolvido forneceu um fator de pré-concentração de 44,7 vezes maior do que em relação a injeção convencional por FAAS e baixos limites de detecção de 0,90 µg L⁻¹ e de quantificação 2,90 µg L⁻¹.

No tocante à etapa de pré-concentração, a abordagem que tem apresentado melhor desempenho no FAAS é aquela em que a amostra é pré-concentrada e direcionada de forma quantitativa para a chama, minimizando a perda significativa no sistema de nebulização. Um dos exemplos notáveis dessa estratégia é a técnica de Spray Térmico em FAAS (TS-FF-AAS) (Cerqueira *et al.*, 2023).

Nascentes *et al.* (2005) aplicaram a técnica TS-FF-AAS para a determinação direta de Cu, Mn, Pb e Zn em cerveja sem qualquer digestão de amostra, cuja técnica de introdução de amostra envolve a formação de uma nuvem fina de aerossol por meio de um gás inerte que é injetada na chama do FAAS. Os limites de detecção encontrados foram 2,2, 1,8, 1,5 e 0,9 µg L⁻¹, para Cu, Mn, Pb e Zn respectivamente, em torno de 35 vezes menor do que pela análise por FAAS. E as faixas de concentração obtidas para analitos em amostras de cerveja foram: Cu: 38,0–155 µg L⁻¹; Mn: 110–348 µg L⁻¹, Pb: 13,0–32,9 µg L⁻¹ e Zn: 52,7–226 µg L⁻¹.

Nesse contexto, o TS-FF-AAS foi utilizado para transformar a amostra líquida em um spray de partículas, que então é introduzida no sistema FAAS, proporcionando uma abordagem analítica eficaz para a determinação de elementos em amostras líquidas. Este método é descrito como rápido e simples, uma vez que a digestão da amostra nem sempre é necessária e a sensibilidade pode ser melhorada em várias ordens de grandeza (Miranda; Pereira-Filho, 2013). No entanto, ela pode apresentar algumas desvantagens que limitam sua aplicação em determinadas situações, como a baixa eficiência da introdução do aerossol na chama, resultando em menor quantidade de analito sendo atomizada e detectada. Além disso, pode haver variações na reprodutibilidade dos resultados devido à formação inconsistente do aerossol. O termospray requer volumes maiores de amostras e reagentes, o que pode ser uma desvantagem quando se trabalha com quantidades limitadas de amostras (Cerqueira *et al.*, 2023).

Essas desvantagens devem ser consideradas ao escolher a técnica adequada para aplicações em FAAS, avaliando-se a relação custo-benefício e as necessidades analíticas específicas do estudo. Portanto, tem se observado a necessidade do desenvolvimento de técnicas

de preparo de amostras mais avançadas que sejam capazes de contornar essas limitações (Câmara *et al.*, 2022).

2.2 TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZES ALIMENTARES EM FAAS

A implementação de processos avançados para o preparo de amostras visa superar as limitações dos métodos tradicionais, oferecendo maior eficiência e reduzindo ou eliminando o uso e a geração de substâncias nocivas e interferentes. Isso resulta em uma análise mais eficiente, diminui os custos e torna o processo mais sustentável (Câmara *et al.*, 2022).

Uma matriz alimentar complexa é constituída por uma combinação de diversos componentes químicos e físicos que podem interferir na análise de seus constituintes individuais. As matrizes alimentares incluem alimentos que possuem uma estrutura heterogênea e uma composição diversificada. Podem conter componentes tais como carboidratos, lipídios, sais minerais, proteínas, vitaminas, entre outros (Jiang *et al.*, 2019).

Na literatura, amostras alimentícias têm sido preparadas preferencialmente na forma diluída, utilizando procedimentos como mineralização ácida assistida por micro-ondas, precipitação de proteínas, SPE ou extração líquido-líquido (LLE), entre outros (Burato *et al.*, 2020).

Processos de digestão ácida são os mais citados na literatura para a determinação de metais em FAAS em amostras como chás e cafés. Nesse procedimento, a amostra é tratada com ácidos para quebrar as ligações químicas, degradar a matriz orgânica e solubilizar os componentes. Os ácidos mais comuns usados na digestão ácida são o ácido nítrico (HNO_3) e o ácido clorídrico (HCl), além do agente oxidante peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Hu; Qi, 2014).

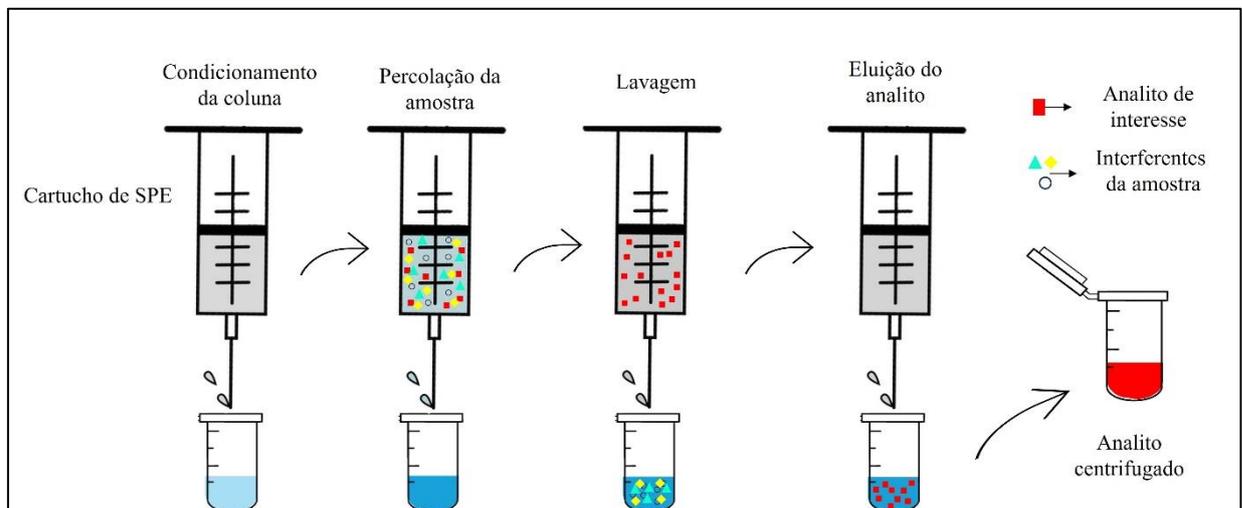
A digestão ácida produz soluções que podem ser analisadas por FAAS, uma vez que a técnica requer que os analitos estejam em solução. Além disso, os reagentes são de fácil aquisição, e a digestão ácida é altamente eficaz na quebra de matrizes orgânicas complexas presentes em chás e cafés, transformando os componentes em soluções homogêneas. Isso facilita a liberação dos metais ligados a essas matrizes, independentemente de suas composições específicas. Esses são alguns dos motivos pelos quais a digestão ácida continua sendo a técnica preferida para a determinação de metais em amostras alimentares utilizando a FAAS (El-Hosry *et al.*, 2023).

No entanto, a digestão ácida apresenta desvantagens como: a manipulação de ácidos altamente corrosivos e tóxicos, representando riscos à segurança dos operadores; dependendo

do sistema digestor utilizado, podem aumentar o risco de contaminação das amostras, isso afeta a precisão dos resultados; pode ser um processo demorado, especialmente se não for assistida por micro-ondas, exigindo várias horas para completar a digestão. Além disso, o processo gera resíduos perigosos que necessitam de tratamento e descarte adequado, aumentando o custo e o impacto ambiental (Pasinszki *et al.*, 2023).

Como alternativa aos métodos convencionais de análise utilizando a digestão ácida, a SPE é amplamente utilizada para concentrar e purificar analitos de uma matriz alimentar líquida. Ela oferece vantagens como simplicidade na operação, baixo custo, altos fatores de enriquecimento e baixo consumo de solventes não ecológicos, podendo ser facilmente integrada com a FAAS (Davarani *et al.*, 2011; Figueiredo *et al.*, 2015). Dentre as fases sólidas empregadas na SPE em cartuchos, destacam-se as sílicas funcionalizadas, o carvão ativado e a alumina, que podem ser aplicadas em sistemas de batelada ou em sistemas automatizados com determinação em tempo real do analito (Fontanals; Marcé; Borrull, 2019). Este processo baseia-se nas seguintes etapas:

Figura 2 – Modelo geral do processo de extração em fase sólida (SPE).



Fonte: Autor (2024).

Na Figura 2, a primeira etapa envolve o condicionamento da coluna SPE com um solvente apropriado para preparar o adsorvente para a extração. Em seguida, a amostra com os analitos é aplicada à coluna por gravidade, vácuo ou pressão. Após a aplicação, a coluna é lavada com solventes para remover interferentes e impurezas. Os analitos de interesse são então eluídos da coluna com um solvente seletivo, coletados e preparados para análise. A escolha do

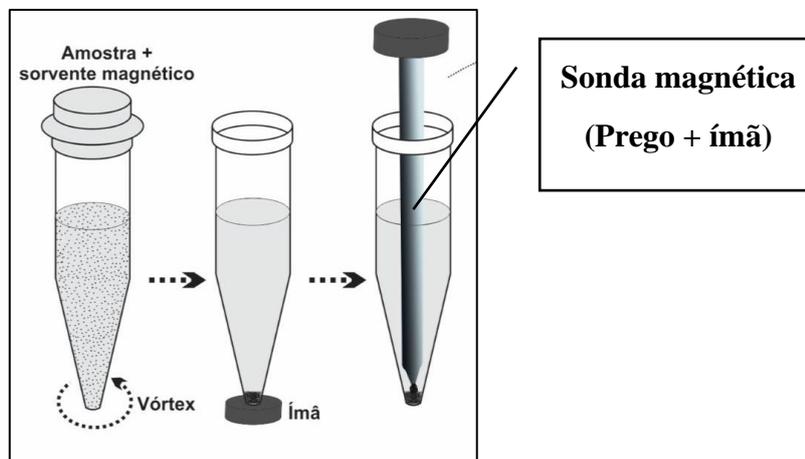
adsorvente e da coluna SPE é crucial e deve ser baseada na natureza dos analitos e da amostra (Fontanals; Marcé; Borrull, 2019).

Embora a SPE supra algumas limitações dos métodos anteriores e seja considerada como uma técnica verde, ainda sim, envolve uma série de etapas que podem ser morosas, demandando otimizações para evitar entupimento da coluna e contaminações cruzadas, especialmente quando muitas amostras precisam ser processadas (Dinkirie; Kebede; Tadesse, 2022).

Com isso, surge uma nova abordagem relacionada a extração em fase sólida dispersiva magnética (d-SPE) que vem ganhando destaque na preparação de amostras, devido à sua operação notavelmente simplificada e porque supre algumas desvantagens da SPE de cartucho como baixa recuperação e baixa frequência analítica (Wierucka; Biziuk, 2014).

Grande destaque é dado ao fato de que os adsorventes magnéticos podem ser facilmente separados das soluções de amostra, por meio da utilização de um ímã durante o procedimento, assim como pode ser observado na Figura 3. Além de melhorar a detectabilidade de contaminantes em amostras complexas devido a seus efeitos de enriquecimento, isolamento e de purificação em uma única etapa (García-Nicolás; Arroyo-Manzanares; Viñas, 2023).

Figura 3 – Método de extração em fase sólida dispersiva magnética (d-SPE).



Fonte: Autor (2024).

Como pode ser observado na Figura 3, os adsorventes magnéticos são dispersos diretamente na amostra. Normalmente, passa-se por uma etapa de agitação para homogeneização do material. Após a adsorção, esse material é separado da amostra usando um ímã e levado à análise em um equipamento apropriado (Yeganeh *et al.*, 2022). No caso da técnica DMSS-FAAS, utiliza-se uma sonda magnetizada por um ímã para recolher as partículas adsorvidas e direcioná-la a chama do FAAS.

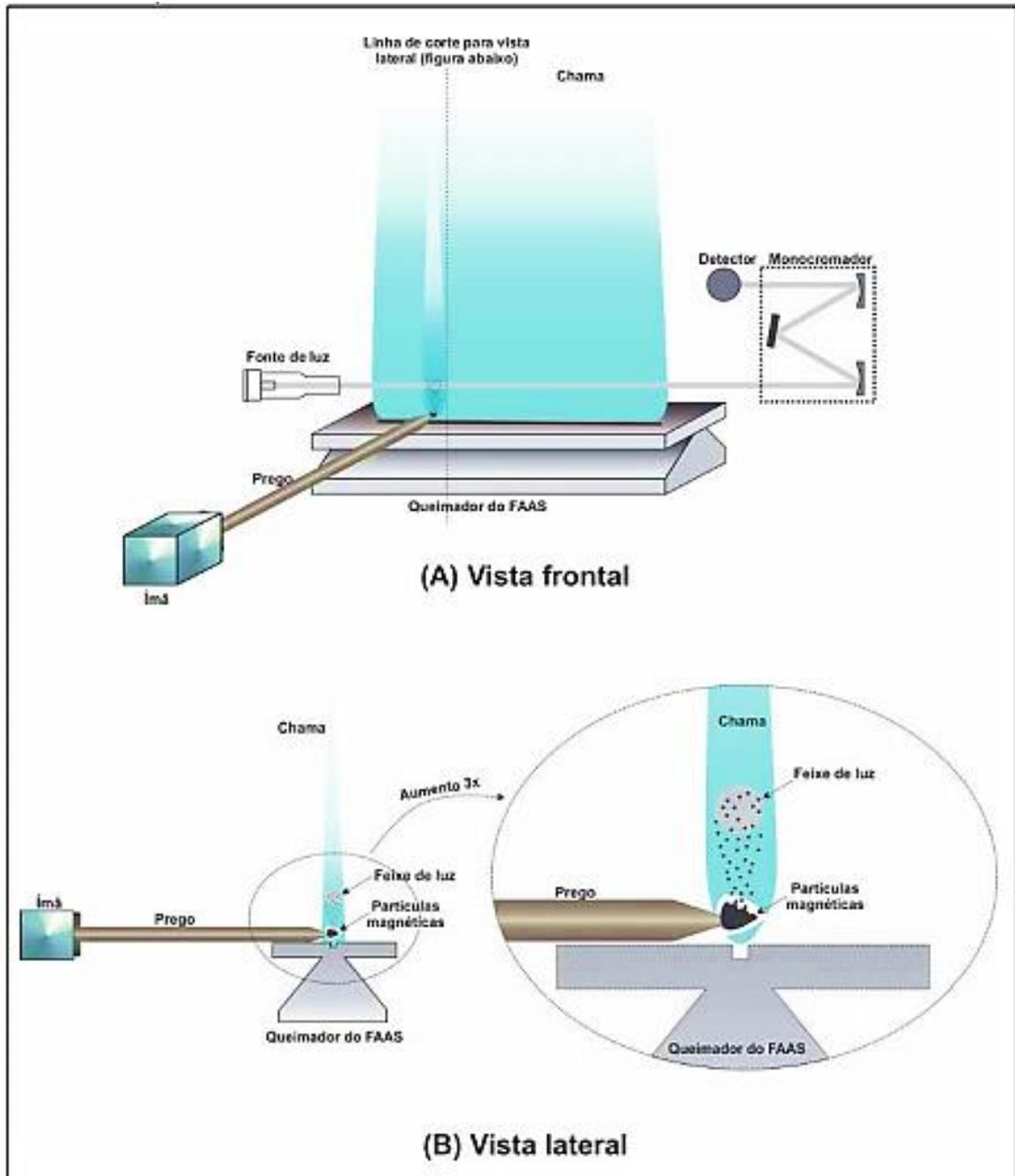
2.3 AMOSTRAGEM DIRETA DE SORVENTE MAGNÉTICO EM ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (DMSS-FAAS)

Nesse contexto, Figueiredo *et al.* (2021) desenvolveram a técnica DMSS-FAAS em que a amostra é submetida a uma d-SPE (Figura 3). Em seguida, o sorvente magnético é capturado na ponta de uma sonda magnetizada e inserido diretamente na chama da FAAS, no qual, primeiramente, se queima a matéria orgânica e à medida que as partículas e os íons na chama continuam a ser aquecidos, eles se vaporizam e se convertem em átomos neutros. Este processo é conhecido como atomização.

Em temperaturas de chama típicas para FAAS, como no uso de uma chama de ar-acetileno (cerca de 2300 °C), muitos elementos se atomizam completamente e permanecem principalmente no estado atômico neutro. Então, os átomos gerados atingem o feixe óptico de radiação eletromagnética e a absorção da luz por esses átomos vaporizados é detectada, gerando um pico de absorbância que é usado para determinar a concentração do analito de interesse na amostra (Figueiredo *et al.*, 2021).

O processo do método DMSS-FAAS é ilustrado na Figura 4 a seguir:

Figura 4 - Esquema do processo de análise, por espectrometria de absorção atômica com chama, de metais retidos nas partículas magnéticas, magneticamente ancoradas na ponta da sonda de aço inoxidável.



Fonte: Figueiredo *et al.* (2021).

A Costa *et al.* (2023) fez o uso da d-SPE com material adsorvente de óxido de grafeno para a determinação de Pb em água. Em seguida, esse material foi capturado por uma sonda e inserido diretamente na chama da FAAS, resultando em um ganho de sensibilidade de 41 vezes

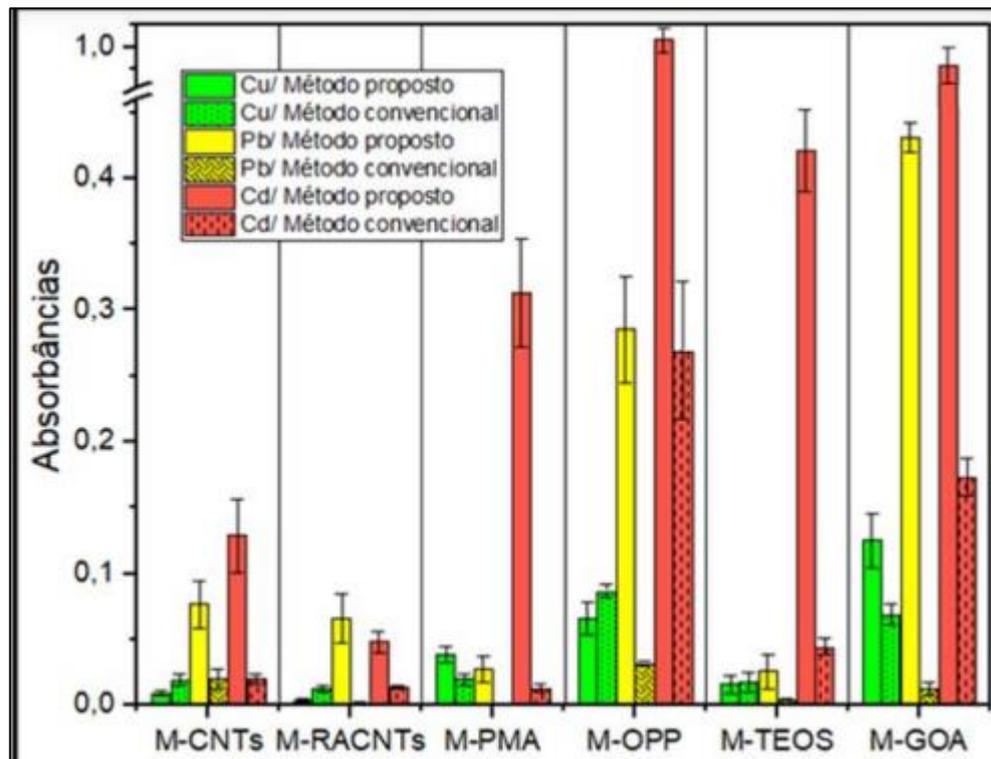
maior em comparação com a FAAS convencional. O estudo apresentou um baixo limite de LQ $4,34 \mu\text{g L}^{-1}$ e de LD $1,30 \mu\text{g L}^{-1}$.

O Borges *et al.* (2023) utilizou um biossorvente magnético de casca de laranja como material adsorvente para determinação de Pb em sucos de uva, utilizando a técnica DMSS-FAAS. Os LQ variaram de $0,97$ a $4,58 \mu\text{g L}^{-1}$ e os LD de $2,94$ a $13,89 \mu\text{g L}^{-1}$. Foi feita uma comparação entre o método DMSS-FAAS com as técnicas d-SPE de cartucho e FAAS, obtendo-se uma sensibilidade de $14,00$ e $33,30$ vezes maior, respectivamente. Nos experimentos com d-SPE de cartucho, mesmo utilizando uma maior massa de sorvente, a sensibilidade não se igualou à obtida pela inserção direta na chama.

A vantagem deste método reside na simplicidade no preparo de amostra, dispensando a necessidade de equipamentos especiais, solventes e soluções ácidas concentradas. Também na eficiência, pelo qual as partículas adsorvidas são diretamente inseridas no instrumento, isso facilita a atomização de uma quantidade maior de analitos, uma vez que são introduzidos diretamente na chama do FAAS, sem perdas no nebulizador, que são comuns nos métodos convencionais, os quais atomizam apenas em torno de 5 a 10% da amostra. Dessa forma, a determinação de metais potencialmente tóxicos em amostras complexas é simplificada, permitindo quantificações em baixas concentrações.

Além disso, foi realizado um estudo comparativo aplicando as técnicas FAAS e DMSS-FAAS com diferentes materiais adsorventes magnéticos para avaliar o melhor desempenho na extração de Cd, Cu e Pb em água. Os materiais testados foram: nanopartícula magnética revestida com TEOS (M-TEOS), nanotubos magnéticos de carbono (M-CNTs), biossorvente magnético de casca de laranja (M-OPP), nanopartícula magnética de óxido de grafeno (M-GOA), polímero magnético (M-PMA) e nanopartículas magnéticas de acesso restrito (M-RACNTs) (Costa *et al.*, 2023). Os resultados desse estudo estão disponíveis na Figura 5 a seguir:

Figura 5 – Estudo comparativo entre análises via FAAS e DMSS-FAAS empregando diferentes materiais magnéticos.



Fonte: Costa *et al.* (2023).

Por meio deste gráfico, foi possível verificar que o método DMSS-FAAS obteve os melhores resultados comparado ao método da FAAS, com as maiores absorvâncias; e os materiais com melhor desempenho foram o M-OPP e o M-GOA. Esta técnica, associada a estes materiais magnéticos, demonstrou elevada sensibilidade para determinação de Cd e Pb em água (Costa *et al.*, 2023).

2.4 BIOSORVENTE MAGNÉTICO DE CASCA DE LARANJA (M-OPP)

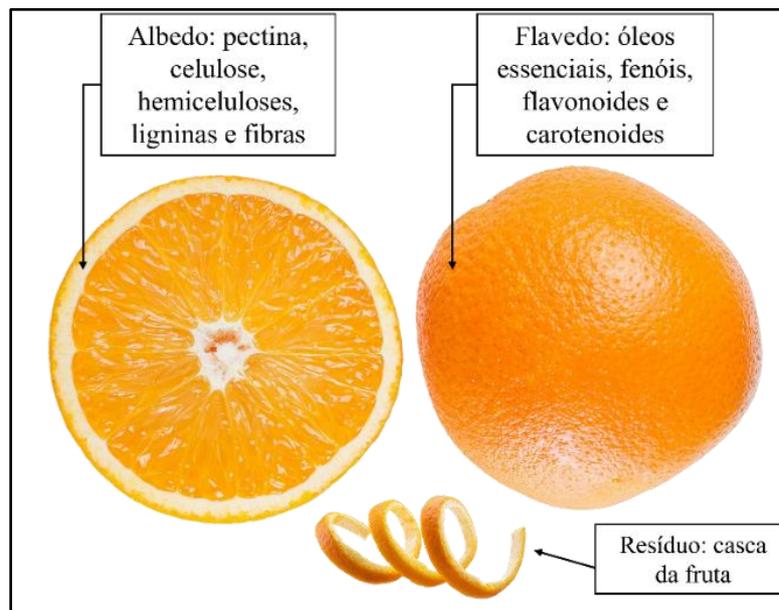
O Brasil é o maior produtor de laranja do mundo, com aproximadamente 800 mil hectares cultivados. Ele representa mais da metade da produção mundial de sucos de frutas, com liderança no processamento de suco de laranja, respondendo por 48,47% do total mundial. Conseqüentemente, um nível elevado de resíduos é gerado desses processamentos (Suri; Singh; Nema, 2022).

O avanço no campo da gestão de biomassa residual e na extração de valor de resíduos cítricos é uma área que tem recebido considerável atenção. Muitos pesquisadores têm adotado o uso de cascas de frutas cítricas, tal como a casca da laranja, como fonte sustentável de

materiais adsorventes para eliminação de substâncias tóxicas (Kainth *et al.*, 2024; Letechipia *et al.*, 2023).

A casca da laranja, que inclui tanto o albedo quanto o flavedo (Figura 6), é a parte da fruta que exibe a melhor capacidade de adsorção de substâncias tóxicas. Isso se deve à presença de diversos componentes, entre eles os polifenóis flavonoides (hesperidina) e a pectina (Wang; Chen; Lü, 2014).

Figura 6 – Ilustração dos principais componentes da laranja.



Fonte: adaptada de Suri *et al.* (2022).

A pectina é o principal polissacarídeo encontrado na parede celular da casca de laranja, representando 42,5 % dos componentes básicos (Rivas *et al.*, 2008). Ela está concentrada no albedo, que é a porção branca, fibrosa, rica em celulose e hemicelulose, tal como ilustrado na Figura 6. Sendo a principal responsável pela capacidade de sorção de metais. Isso se deve a presença de grupos carboxílicos (COOH), pelo qual, em sua estrutura, podem ionizar-se em meio aquoso formando íons carboxilatos (COO⁻). Esses grupos carboxílicos podem interagir com os íons metálicos, formando complexos de coordenação. Além do mais, possui grupos hidroxila (OH), que podem participar na formação de complexos com íons metálicos por meio de ligações de coordenação (Wang *et al.*, 2019).

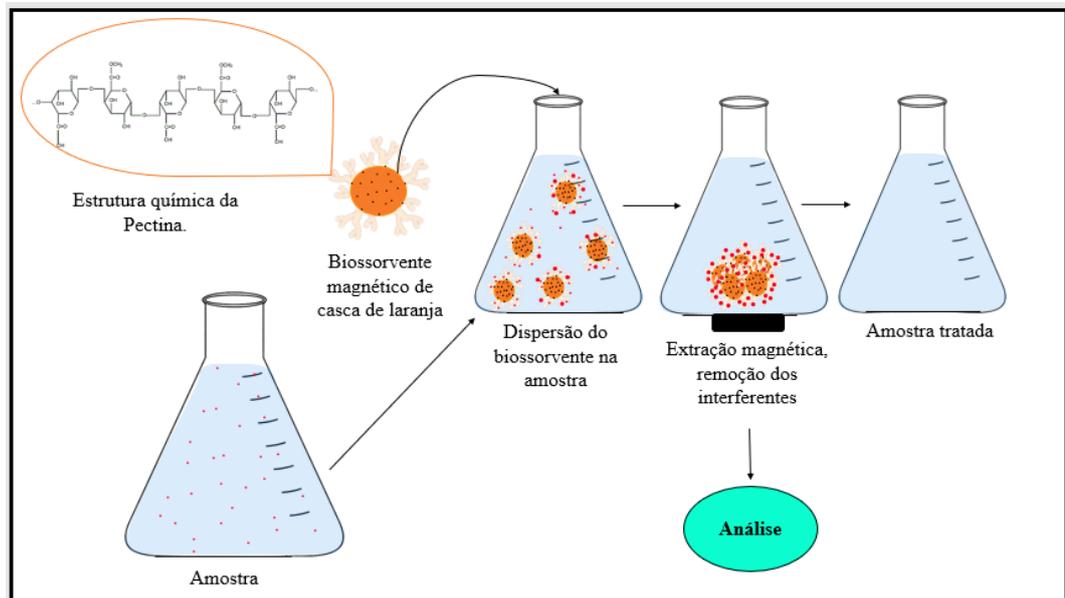
Além dessas características, a pectina ainda exerce a capacidade de troca iônica. Ela é uma substância anfótera, o que significa que ela pode atuar como um “ímã” para íons, interagindo com íons metálicos de carga positiva por meio de troca iônica, substituindo os íons

presentes em sua estrutura pelos íons metálicos em solução. A eficácia da adsorção de metais pela pectina pode variar de acordo com a fonte da pectina, grau de metoxilação e outras características de sua estrutura (Zheng *et al.*, 2021).

O pó da casca de laranja (“*Orange peel ponder – OPP*”) atua como um excelente extrator em fase sólida, com notável capacidade de adsorção, tornando-o útil em diversas aplicações. Tem vantagem de ser de fácil obtenção, baixa toxicidade, baixos custos e amigável à natureza (Mahato *et al.*, 2020).

Esse adsorvente pode ainda ser aprimorado com modificações de superfície. Uma dessas modificações envolve a incorporação de nanopartículas magnéticas. A introdução de propriedades magnéticas permite que o biomaterial seja facilmente manipulado e controlado por meio de campos magnéticos externos (Ahmad *et al.*, 2023). Uma demonstração da aplicação do M-OPP, como extrator em fase sólida, é ilustrada na Figura 7, no qual envolve um processo de d-SPE na remoção de interferentes presentes na amostra.

Figura 7 – Exemplificação de um processo de extração em fase sólida dispersiva empregando o M-OPP.



Fonte: Autor (2024).

Na biossorção de metais, o processo físico-químico de adsorção ocorre na superfície dos poros, de forma não seletiva, envolvendo interações físico-químicas, tais como a força de Van der Waals, troca iônica e complexação. Esses processos podem ocorrer de maneira isolada ou simultânea, sendo mediada por diferentes mecanismos como quimiossorção, complexação,

adsorção-complexação nos poros, troca iônica, micro precipitação, condensação de hidróxidos na superfície e adsorção superficial (Demirbas, 2008).

A prevalência de um ou mais desses mecanismos durante a retenção de íons metálicos em um bioissorvente de origem vegetal está diretamente ligada aos grupos funcionais presentes nele. Ainda existem poucos estudos sobre os mecanismos envolvidos no processo de adsorção utilizando cascas de frutas (Karim *et al.*, 2023).

No entanto, a eficácia do bioissorvente pode variar devido a diversos fatores, como o método de síntese, as condições experimentais e as propriedades intrínsecas do material. Não há informações específicas indicando que uma determinada espécie de laranja seja reconhecida como a mais adequada para a produção de bioissorventes. A escolha do biomaterial, para esse propósito, pode depender de vários fatores, incluindo as características desejadas do material adsorvente, a disponibilidade em uma região específica e a composição química única deste resíduo (Santos *et al.*, 2015).

2.5 CONTAMINAÇÃO POR METAIS EM CHÁS E CAFÉS: DESAFIOS E REGULAMENTAÇÕES PARA A SEGURANÇA ALIMENTAR

A contaminação por metais potencialmente prejudiciais tem sido objeto de extensa pesquisa devido ao aumento constante de sua prevalência em todo o mundo. Esse fenômeno se deve, em grande parte, à crescente preocupação global com a poluição resultante de atividades humanas. As atividades antropogênicas, como a urbanização, as atividades agrícolas, a mineração, a fundição e outras atividades industriais, levaram ao aumento das concentrações de metais potencialmente tóxicos no ambiente e, posteriormente, nos chás e café (Sifou *et al.*, 2023).

Quando esses elementos contaminantes são liberados no meio ambiente, eles têm a capacidade de se acumular rapidamente na cadeia alimentar, representando uma séria ameaça à saúde humana, mesmo em concentrações ínfimas, devido à sua toxicidade e potencial carcinogênico e mutagênico (Li *et al.*, 2022). Esses metais podem estar em chás e cafés, sendo as vias de contaminação podem ocorrer durante o crescimento, transporte, embalagem e processamento. Dois metais frequentemente destacados na literatura como particularmente perigosos são o Cd e o Pb, ambos associados a efeitos extremamente tóxicos em organismos vivos. Diversos estudos apontam a detecção desses contaminantes nessas bebidas (Aksuner *et al.*, 2012; Daşbaşı; Soykan, 2021; De Oliveira *et al.*, 2018; Mendil, 2012; Sifou *et al.*, 2023; Tao *et al.*, 2021).

O Cd está associado a doenças renais, pulmonares, cardiovasculares e problemas ósseos graves (Couto *et al.*, 2021). Já o Pb é particularmente prejudicial para o sistema nervoso, podendo causar problemas neurológicos irreversíveis, especialmente em crianças, além de estar associado a doenças renais, gastrointestinais, cardiovasculares e problemas hematológicos, entre outros (Taghizadeh *et al.*, 2023). Diante desse cenário, surge a necessidade urgente de desenvolver técnicas analíticas extremamente sensíveis para a detecção de resíduos de Cd e Pb em produtos alimentícios (Li *et al.*, 2022).

Especialmente, os cafés e chás que se destacam como alimentos funcionais, com sabores agradáveis e componentes bioativos que trazem diversos benefícios à saúde e ao bem-estar, além do seu valor nutricional básico (Gomes *et al.*, 2019). Sendo duas das bebidas mais consumidas no mundo, conforme mencionado por Couto *et al.* (2021), há uma ênfase na importância de estabelecer métodos confiáveis para detectar a presença de contaminantes nessas bebidas, destacando a necessidade de desenvolver materiais de referência e métodos específicos para analisá-los.

Nos últimos anos, houve mudanças nas preferências de consumo. Existe uma crescente demanda por café de alta qualidade, conhecidos como cafés especiais ou “*gourmet*” (Daşbaşı; Soykan, 2021). Segundo a ABIC (2024), o café é apreciado de inúmeras maneiras, como expresso, “*cappuccino*”, carioca, pingado, “*frappé*”, com leite, e outras variações. Os consumidores estão dispostos a pagar mais por cafés com sabores distintos, origens específicas e métodos de preparo diversificados.

O café é uma das maiores fontes de cafeína, um estimulante natural que pode melhorar o humor, o estado de alerta, a função cognitiva e a performance física. Contém muitos antioxidantes, como os ácidos clorogênicos, que ajudam a combater o estresse oxidativo e reduzir as inflamações. Estudos sugerem que o consumo regular de café está associado a uma redução no risco de várias doenças, incluindo diabetes tipo 2, Parkinson, Alzheimer e as doenças hepáticas, como cirrose e câncer de fígado (Socala *et al.*, 2020).

No caso dos chás, há um interesse crescente por variedades especiais, como chás verdes, pretos e mistos funcionais que oferecem benfeitorias à saúde. Estudos apontam que o setor de produção de chás no Brasil cresceu cerca de 43%, graças ao interesse dos consumidores por alimentos e bebidas mais saudáveis, primordialmente durante o período de pandemia (Rothenberg; Zhang, 2019). Um levantamento recente apontou que 4 em cada 10 adultos no Brasil estão interessados em alimentos que reduzem o estresse e a ansiedade, como os chás (Fernandes *et al.*, 2021).

Os chás contêm L-teanina, um aminoácido responsável por efeitos relaxantes e que pode melhorar a concentração e reduzir o estresse. São ricos em polifenóis, como catequinas e flavonoides, que possuem propriedades antioxidantes e podem reduzir o risco de doenças crônicas, como doenças cardíacas e câncer. Também contêm cafeína, que pode melhorar a função cognitiva, aumentar o estado de alerta e melhorar a performance física (Tang *et al.*, 2019).

O termo "chá" é frequentemente usado de forma ampla para se referir a várias infusões de plantas, como camomila, hortelã, erva-mate, erva-doce e hibisco, frequentemente chamadas de "infusões de ervas" ou "tisanas". Estas bebidas podem variar amplamente em sabor, aroma e propriedades, dependendo da planta usada, do processamento das folhas e das técnicas de preparo (Etheridge; Derbyshire, 2019).

Ambas as bebidas são apreciadas há milênios e possuem diferentes fitoconstituintes, como polifenóis, flavonol glicosídeos, taninos, vitaminas e minerais, que contribuem para seus potenciais benefícios. Melhoram o sistema imunológico e apresentam propriedades hipoglicemiantes, anticancerígenas, antimutagênicas e hipotensoras (Taghizadeh *et al.*, 2023).

Existem legislações e normativas que estabelecem limites toleráveis de contaminantes metálicos em alimentos impostas por entidades e organizações internacionais e nacionais, como a “*Food and Agriculture Organization - FAO*” e a Comissão do “*Codex Alimentarius - CAC*”, que trabalham em conjunto com a “*World Health Organization - WHO*”. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) regulamenta o café, cevada, chá, erva-mate e produtos solúveis através da Resolução de Diretoria Colegiada - RDC 277/05, que estabelece critérios de qualidade e segurança (ANVISA, 2023). A RDC 722/22 define os limites máximos permitidos para contaminantes nesses alimentos, abrangendo todas as etapas da cadeia de produção industrial (ANVISA, 2022).

Os alimentos líquidos, como chá e café, são classificados como bebidas não alcoólicas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e pela ANVISA no Brasil. Essa classificação abrange uma variedade de opções, desde água até bebidas mais elaboradas, como refrigerantes, sucos, chás, cafés, leites e bebidas esportivas.

Segundo a Portaria n° 123/2021 do MAPA, bebidas não alcoólicas são aquelas que não contêm álcool etílico em sua composição. A Instrução Normativa – in n° 160/22 e a RDC 722/22 estabelecem os limites máximos tolerados de metais em alimentos (LMT) para Cd e Pb em bebidas não alcoólicas, sendo 0,02 mg/L para Cd e 0,05 mg/L para Pb (ANVISA, 2022).

A comissão internacional CODEX estabelece os Limites Máximos de Resíduos (ML), que são os valores máximos permitidos de resíduos de pesticidas e contaminantes inorgânicos

em alimentos, variando de 0,3 a 0,5 mg L⁻¹ para Cd e Pb em bebidas não alcoólicas (CODEX, 2021).

2.6 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL RISCO À SAÚDE PELA INGESTÃO DIÁRIA DE CÁDMIO E CHUMBO

A análise de contaminantes alimentares é essencial para prevenir, melhorar e garantir a qualidade de vida das pessoas. Esta análise engloba estudos dos contaminantes alimentares que incluem metais potencialmente tóxicos, contaminantes ambientais como dioxinas e micotoxinas, impurezas provenientes de aditivos alimentares, entre outras (Jiang *et al.*, 2019).

Análises químicas completas devem ser realizadas em alimentos de alto consumo, para identificar potenciais impurezas. A exposição a contaminantes indesejáveis como metais Cd e Pb é potencialmente alta devido ao consumo elevado desses em diferentes alimentos (WHO, 2009).

A determinação de contaminantes pela ingestão diária é um processo reconhecido internacionalmente, adotado por órgãos reguladores de alimentos em todo o mundo, inclusive pela ANVISA, no qual empregam-se metodologias científicas para identificar, avaliar e priorizar riscos potenciais para a saúde humana associados a produtos e processos alimentares (Yan; Jiang, 2023).

As infusões de chá e café são formas comuns de consumo dessas bebidas. Portanto, é crucial considerar a porcentagem de metais potencialmente tóxicos que são lixiviados nessas infusões para avaliar o risco à saúde humana. Segundo Tao *et al.* (2021), há evidências de que todos os contaminantes metálicos presentes nas folhas de chá são transferidos para as infusões. Os consumidores dessas bebidas podem absorver todos os metais provenientes do pó de chá que compõe os sachês, bem como dos pós de café.

Segundo a USEPA (2024), a avaliação de risco para a saúde humana estima a natureza e a possibilidade de contaminação e efeitos adversos à saúde em seres humanos expostos a produtos químicos em meios ambientais contaminados, no presente ou no futuro. Essa estimativa é comparada a um banco de dados e geram-se índices, criando-se ferramentas e uma estrutura para avaliação de riscos.

O grau de risco à saúde varia de uma região para outra e é influenciado pela duração da exposição aos metais traço, pela quantidade de tolerância, pelo estilo de vida, pelo peso corporal e pelos hábitos diários do indivíduo (Kumar *et al.*, 2020).

O risco para a saúde através do consumo dessas bebidas pode ser avaliado com base nas informações fornecidas pela ANVISA, Portaria n° 397 de 30 de abril de 1999 e a nova RDC n° 868, de 16 de maio de 2024, que estabelecem diretrizes básica para avaliação de risco e segurança alimentar e garantias que sejam seguidas metodologias científicas para a segurança da população.

Um dos métodos internacionalmente reconhecidos para contaminantes é baseado nas diretrizes da FAO e da OMS, com o cálculo da Ingestão Diária Tolerável – “*Tolerable Daily Intake - TDI*”, Ingestão Diária Estimada – “*Estimated Daily Intake - EDI*” e do Índice de Risco – “*Hazard Index - HI*” (WHO, 2009).

É importante utilizar dados precisos e atualizados de concentrações de metais e diretrizes de saúde ao realizar essas avaliações. Esta abordagem quantitativa são estimativas que ajudam a entender melhor o potencial impacto de contaminantes em alimentos e a necessidade de ações regulatórias para proteger a saúde pública (Mirzaei *et al.*, 2023).

Embora seja um parâmetro para garantir a saúde da população exposta a alimentos com contaminantes inorgânicos, estes cálculos não levam em conta os efeitos da combinação de vários metais potencialmente tóxicos ingeridos em uma mesma refeição ou ao longo do mesmo dia, o que pode se agravar à medida que esses metais são encontrados em vários alimentos consumidos na dieta cotidiana (FAO, 2014).

2.7 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO: PLANEJAMENTO FATORIAL 2³

A aplicação de ferramentas quimiométricas, como o planejamento fatorial, tem contribuído para a simplificação dos resultados, redução dos experimentos e maiores confiabilidades estatísticas (Pereira; Pereira-Filho, 2018). Pode ser empregada em várias etapas de um experimento, desde a escolha das condições iniciais até a maximização da eficiência do processo. Ela contribui para a triagem, robustez e a determinação dos níveis ideais para que aquele experimento obtenha os melhores resultados possíveis (Taylor *et al.*, 2023).

O planejamento fatorial é uma metodologia estatística empregada para investigar o efeito simultâneo de diversos fatores em uma resposta ou variável de interesse. Os fatores são variáveis controláveis que os pesquisadores manipulam para observar como afetaram a resposta analítica, eles podem ser fatores principais ou ainda fatores de interação.

A estrutura geral do modelo implica na determinação de coeficientes para cada fator experimental, abrangendo todas as combinações possíveis. Por exemplo, em um planejamento completo 2³, três fatores são considerados (-1, 0 e 1), cada um em dois níveis, fator máximo [+]

e fator mínimo [-], resultando em 8 experimentos, com 3 variáveis, que podem ser apresentados em forma matricial, onde cada experimento representa uma combinação específica dos níveis dos três fatores (Jankovic; Chaudhary; Goia, 2021). A matriz pode ser expressa da seguinte forma (Tabela 1):

Tabela 1 – Representação matricial de um planejamento fatorial 2^3 .

Nº DE EXPERIMENTOS		1	2	3	4	5	6	7	8
Fatores	X ₁	-	+	-	+	-	+	-	+
(-1,0, 1)	X ₂	-	-	+	+	-	-	+	+
	X ₃	-	-	-	-	+	+	+	+

Fonte: Autor (2024).

Legenda: [-] representa o nível baixo do fator, [+] representa o nível alto do fator, [x₁, x₂ e x₃] são as variáveis a serem definidas.

Cada combinação representa uma configuração específica dos níveis dos fatores. Os experimentos são conduzidos de acordo com essas combinações, e então uma análise estatística é realizada para compreender como os fatores afetam a resposta analítica (Jankovic *et al.*, 2021).

Este método apresenta como vantagens da possibilidade de examinar o efeito principal de cada fator, bem como as interações entre eles em um número reduzido de experimentos. Também identifica se há interações significativas entre os fatores, o que provavelmente não seria detectado em um “*design*” unifatorial (Gamela *et al.*, 2020).

As respostas podem ser representadas graficamente como um gráfico de Pareto e posteriormente uma Matriz de Doehlert, isso permitirá que o comportamento dos fatores e os máximos de respostas sejam mais facilmente identificados, compreendidos e interpretados.

2.8 FUNDAMENTOS E MODELOS DE CINÉTICA E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção descreve a taxa na qual o soluto é adsorvido e o tempo de permanência dos adsorbatos na interface sólido-líquido. As isotermas de adsorção são fundamentais para determinar a interação entre o adsorbato e o adsorvente, bem como a capacidade de adsorção do sorvente (Ariannezhad *et al.*, 2021).

Os principais modelos de cinética encontrados na literatura para estudos semelhantes incluem a cinética de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Avrami

(Cholico-González *et al.*, 2020; Musah *et al.*, 2022). Algumas das principais características destes modelos e suas respectivas equações estão dispostas no quadro 1:

Quadro 1 - Principais modelos de cinética de adsorção e suas principais características.

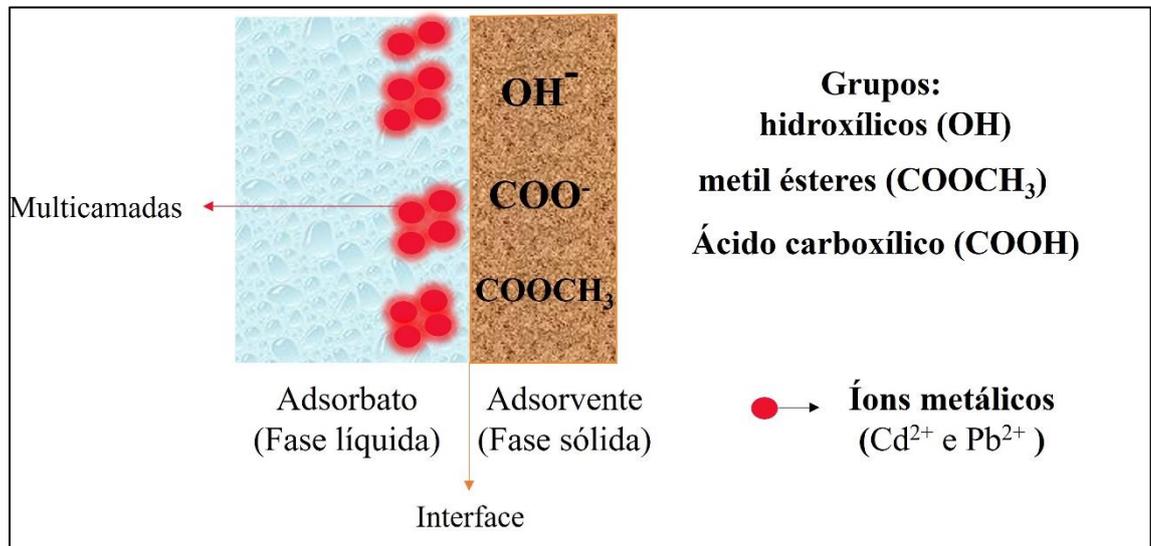
MODELO	CARACTERÍSTICAS	MODELO	CARACTERÍSTICAS
<u>Pseudo-primeira ordem</u>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Baseado no modelo de Lagergren. ▪ Supõe que a taxa de ocupação dos poros de adsorção é proporcional ao número de sítios de ligações disponíveis. ▪ Útil para sistemas onde a adsorção inicial é rápida. $qt = qe(1 - e^{-k_1t})$	<u>Elovich</u>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Descreve sistemas heterogêneos. ▪ Útil para superfícies de adsorção com energias de ativação variáveis. ▪ Adequado para adsorções onde há uma grande quantidade de locais de baixa energia. $qt = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t)$
<u>Pseudo-segunda ordem</u>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Baseado na capacidade de adsorção do adsorvente. ▪ Considera que a taxa de adsorção é proporcional ao quadrado da diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e no tempo t. ▪ Aplica-se bem a sistemas onde a adsorção química é o principal mecanismo. $qt = \left(\frac{qe^2 k_2 t}{1 + qe k_2 t} \right)$	<u>Avrami</u>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Utilizado para descrever a cinética de cristalização e crescimento de núcleos. ▪ Considera tanto a nucleação quanto o crescimento do adsorbato sobre o adsorvente. ▪ Adequado para processos de adsorção complexos que envolvem múltiplos mecanismos. $qt = qe - qe(e^{-k_a t^n a})$

Fonte: Cholico-González *et al.* (2020); Musah *et al.* (2022).

Este esquema proporciona uma visão geral das principais características e aplicações dos modelos de cinética de adsorção, permitindo a seleção do modelo mais adequado para diferentes estudos e sistemas de adsorção.

A adsorção pode ser classificada em duas categorias: adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção). A adsorção física resulta de interações eletrostáticas fracas e de curto alcance, como forças atrativas decorrentes de momentos dipolares, forças de Van der Waals e troca iônica. Esse tipo de adsorção pode levar à formação de várias camadas sobrepostas de moléculas na superfície do adsorvente. Caracteriza-se por ser um processo rápido e reversível (Tao; Rappe, 2014), como exemplificado na Figura 8.

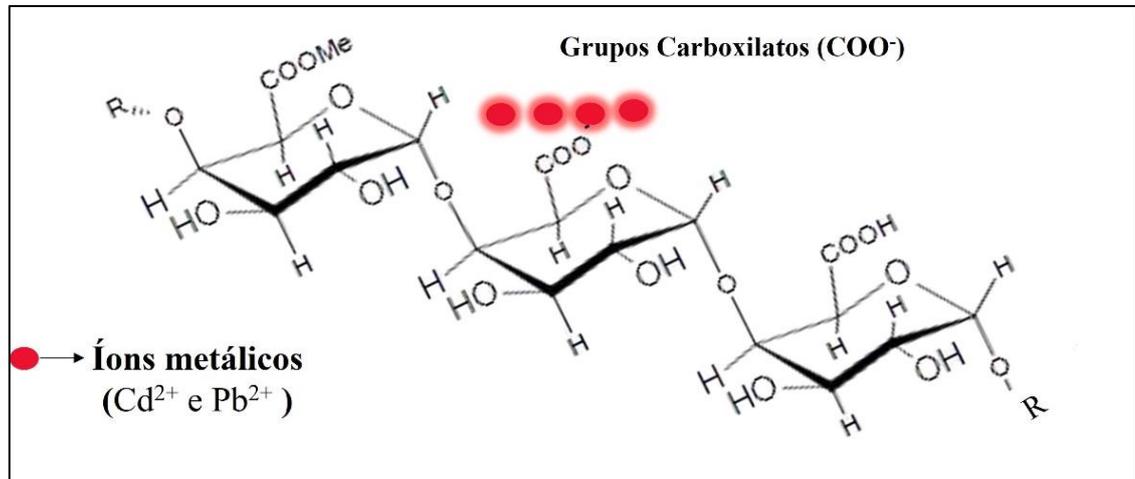
Figura 8 – Ilustração do processo de adsorção física entre os íons Cd^{2+} e Pb^{2+} com a Pectina presente no M-OPP.



Fonte: Autor (2024).

Na quimissorção, as moléculas adsorvidas formam ligações químicas com a superfície do adsorvente, resultando em interações mais fortes e específicas, semelhantes à força de uma ligação covalente. Esse processo tende a ser mais lento e irreversível em comparação à fisissorção. Além disso, geralmente envolve a formação de uma única camada de moléculas adsorvidas (Atif *et al.*, 2022), como ilustrado na Figura 9.

Figura 9 – Ilustração do processo de adsorção química entre os íons Cd^{2+} e Pb^{2+} com a Pectina presente no M-OPP.



Fonte: adaptado de Pinheiro *et al.* (2022).

No contexto do M-OPP, em algumas partes da estrutura da pectina, os grupos carboxílicos podem ser metilados, formando grupos metil éster. Esses grupos também podem interagir com íons metálicos, formando complexos químicos estáveis. A capacidade da pectina de se ligar a metais é influenciada por fatores como o pH da solução e a presença de outros íons concorrentes (Pinheiro *et al.*, 2022).

Além desses modelos, a difusão intrapartícula é um importante mecanismo a ser considerado na cinética de adsorção. Esse modelo presume que a adsorção ocorre em várias etapas: inicialmente, o soluto se move do meio líquido até a superfície externa do adsorvente (difusão externa), seguido pela penetração do soluto nos poros do adsorvente (difusão intrapartícula), até alcançar os sítios ativos internos. Esta etapa é frequentemente respondida pela taxa de adsorção, especialmente quando os poros são pequenos ou a difusão é lenta. Portanto, a análise da difusão intrapartícula é crucial para entender completamente o processo de adsorção e otimizar a eficiência dos adsorventes empregados (Feng *et al.*, 2020).

A informação sobre o equilíbrio no processo de adsorção é crucial para avaliar a capacidade máxima de adsorção de um material. Para realizar o estudo do equilíbrio de adsorção, promove-se o contato entre o adsorvente e um fluido com uma determinada composição, durante um tempo suficiente para que se atinjam condições de equilíbrio, a uma temperatura fixa e com agitação contínua (Musah *et al.*, 2022).

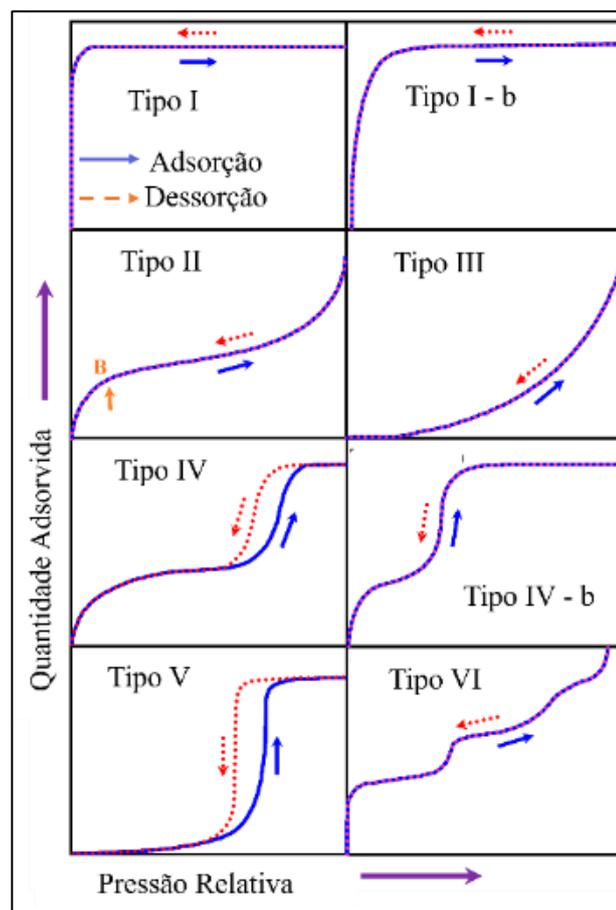
O equilíbrio do processo de adsorção é representado por isotermas de adsorção, que são modelos matemáticos que descrevem a relação entre a concentração de soluto presente na solução e a concentração de soluto adsorvido por unidade de massa ou volume do adsorvente,

a uma dada temperatura. Em outras palavras, esses modelos de isotermas são curvas que descrevem a variação do soluto adsorvido com a pressão ou concentração (Al-Ghouti; Da'Ana, 2020).

Os modelos de isotermas de adsorção mais utilizados incluem as isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin, Khan, Redlich-Peterson e Toth, entre outras. A isoterma de Langmuir assume uma adsorção de camada única em um número finito de sítios de adsorção idênticos, enquanto a isoterma de Freundlich é uma abordagem empírica que se aplica à adsorção em superfícies heterogêneas. Esses modelos são essenciais para a compreensão e otimização de processos de adsorção em várias aplicações industriais e ambientais, como a purificação de água e ar, remoção de contaminantes e desenvolvimento de materiais adsorventes avançados (Atif *et al.*, 2022).

As isotermas de adsorção podem apresentar várias formas, dependendo do sistema adsorvente/adsorbato e suas características termodinâmicas. Na Figura 10, são apresentadas as formas mais comumente observadas (Rahman *et al.*, 2021).

Figura 10 – Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: adaptado Rahman *et al.* (2021).

De modo geral, as isotermas de adsorção podem ser classificadas em seis tipos principais, cada uma representando diferentes características do processo de adsorção (Ehiomogue *et al.*, 2021; Rahman *et al.*, 2021; Schlumberger; Thommes, 2021;), sendo elas:

- a) tipo I: usada para explicar a adsorção em monocamada em adsorventes microporosos. Caracteriza-se por uma adsorção que se aproxima de um platô à medida que a pressão aumenta, indicando a saturação dos microporos. Há variações dentro das isotermas do Tipo I, refletindo diferentes propriedades dos materiais e dos processos de adsorção: Isoterma I - A para poros menores com platô mais acentuado, e II – B para poros com diâmetros um pouco maiores, que demoram mais a atingir o platô.
- b) tipo II: descreve a adsorção em monocamada e multicamada em adsorventes não porosos ou macroporosos. A isoterma de Tipo II possui um ponto de inflexão que representa a formação da monocamada completa antes do início da adsorção de multicamadas.
- c) tipo III: representa sistemas onde ocorrem interações mais fracas entre o adsorvente e o adsorbato. As moléculas adsorvidas tendem a agrupar-se nos locais mais favoráveis na superfície de materiais não porosos ou macroporosos. Essa isoterma não mostra um platô claro, refletindo a natureza contínua da adsorção.
- d) tipo IV: adsorventes mesoporosos possuem características específicas influenciadas pelas interações entre o adsorvente e o adsorbato, bem como pelas interações entre as moléculas no estado condensado. Esses materiais frequentemente exibem um loop de histerese durante o processo de adsorção e dessorção, o que indica a presença de capilaridade e condensação dentro dos mesoporos. Existem diferentes tipos de adsorventes mesoporosos: aqueles que apresentam histerese (tipo IV-A) e aqueles sem histerese (tipo IV-B).
- e) tipo V: distinguida por sua forma característica em S e pela presença de um loop de histerese, similar ao Tipo IV, mas geralmente associada a interações mais fracas entre adsorvente e adsorbato, com uma transição de adsorção mais gradual.

- f) tipo VI: uma isoterma escalonada reversível, caracterizada pela adsorção camada por camada sobre uma superfície não porosa altamente uniforme. Cada degrau da isoterma representa a formação de uma nova camada de adsorção.

A presença ou ausência de histerese é determinada pela estrutura do poro e pela natureza das interações de adsorção, afetando a capacidade de adsorção e o comportamento do material em diferentes aplicações.

Os materiais porosos são classificados em três categorias de acordo com a nomenclatura da IUPAC: materiais microporosos (tamanho de poro < 2 nm), mesoporosos (2–50 nm) e macroporosos (> 50 nm). Esta classificação é baseada no diâmetro dos poros presentes no material e é essencial para determinar as propriedades e aplicações deles (Chaudhary; Sharma, 2017).

3 OBJETIVOS

Aplicação da técnica DMSS-FAAS na quantificação de baixas concentrações de Cd e Pb em amostras comerciais de chás de camomila, mate, erva-doce, hibisco, verde, preto e hortelã e café, utilizando um bioissorvente magnético procedente da casca de laranja (M-OPP).

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

São objetivos específicos deste trabalho:

- a) sintetizar e caracterizar um bioissorvente magnético a base de casca de laranja;
- b) avaliar o desempenho deste bioissorvente na extração de Cd e Pb em amostras de chás e café, ainda a viabilidade de utilização deste material para inserção direta na chama do FAAS por DMSS-FAAS;
- c) realizar estudos de cinética e isothermas de adsorção de Cd e Pb no bioissorvente;
- d) otimizar o método para determinação de Cd e Pb em amostras de chá de camomila e café utilizando técnicas de análise multivariada;
- e) validar o procedimento analítico desenvolvido, avaliando os parâmetros de limites de detecção e quantificação, linearidade, exatidão, precisão e sensibilidade;
- f) aplicar o método DMSS-FAAS na determinação de Cd e Pb em amostras comerciais de chás de camomila, mate, erva-doce, hibisco, verde, preto em cafés de diferente tipos e marcas, avaliando a sua eficácia na detectabilidade de baixas concentrações desses metais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados na condução dos experimentos foram de grau analítico e todas as soluções preparadas em água ultrapura oriunda de sistema de purificação Milli-Q (Millipore, EUA).

Os reagentes e soluções utilizados foram:

- a) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ P.A. (ACS Científica, Brasil);
- b) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 99% (Sigma-Aldrich, EUA);
- c) gás acetileno (Messer, Alemanha).
- d) gás nitrogênio (Messer, Alemanha);
- e) HCl P.A. (ACS Científica Brasil);
- f) HNO_3 65% (Anidrol, Brasil);
- g) NaOH P.A. (ACS Científica, Brasil);
- h) NH_4OH 28% (Proquimios, Brasil);
- i) soluções padrão de cádmio e chumbo (Sigma-Aldrich, EUA).

Os equipamentos e acessórios utilizados foram:

- a) agitador horizontal;
- b) agitador vertical;
- c) analisador de partículas (Zetasizer ZS Nano ZEN3600, Malvern Panalytical, Reino Unido);
- d) balança analítica (AY220, Shimadzu, Japão);
- e) banho ultrassom;
- f) eletrodo de pH (DME-CV1, Digimed, Brasil);
- g) espectrofotômetro FTIR (IRAffinity-1, Shimadzu, Japão);
- h) espectrômetro de absorção atômica com chama de ar-acetileno (AA-7000, Shimadzu, Japão) acoplado com lâmpadas de cátodo oco de cádmio e chumbo;
- i) estufa;
- j) ímã de neodímio;
- k) manta de aquecimento;
- l) micropipetas;
- m) microscópio eletrônico de transmissão (JEM 1200 EX-II, Jeol, EUA) com câmera;
- n) peneira granulométrica 106 μm ;
- o) pHmetro (mPA-210, MS Tecnoyon, Brasil);

- p) sistema Milli-Q (Filtro Millipak 0,22 μm , Millipore, EUA);
- q) sonda (prego de 19x36);
- r) termômetro;
- s) tubos Falcon de 15 e 50 mL;
- t) vidrarias de precisão.

Para minimizar contaminações, todas as vidrarias foram mantidas em solução de HNO_3 10% v/v durante 24 horas, posteriormente estas foram enxaguadas com água deionizada e secas em ambiente livre de poeira.

4.1 SÍNTESE DO BIORSORVENTE MAGNÉTICO DE CASCA DE LARANJA (M-OPP)

O biossorvente magnético à base de casca de laranja, selecionado para este estudo, foi sintetizado conforme o método proposto por Borges *et al.* (2023). A síntese desse material foi conduzida da seguinte maneira: primeiramente, aproveitou-se a casca de uma laranja Pêra adquirida localmente. Essa casca foi lavada e seca na estufa à 50 °C, por um período de 72 horas. Em seguida, a casca foi triturada e peneirada em tamis de 106 μm . A seguir, dispersou-se 1 g deste pó em 200 mL de água ultrapura e a reservou.

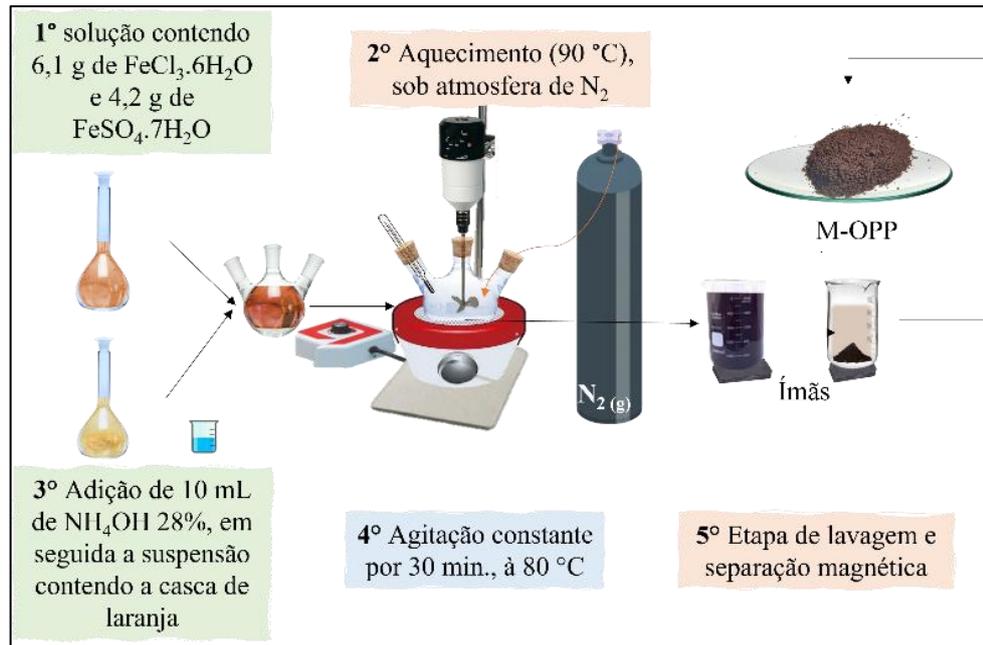
Foi preparado 100 mL de uma solução contendo 6,1 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 4,2 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ que foi vertida em um balão de fundo redondo. Sob atmosfera de gás nitrogênio, aqueceu-se essa solução à 80 °C. Ao atingir a temperatura, de modo rápido e sequencialmente, foram vertidos na solução de ferro 10 mL de NH_4OH 28% e a suspensão contendo a casca de laranja.

Em seguida, o sistema foi levado a agitação mecânica e ajustou-se o pH para 10,0 utilizando uma solução de NaOH 3 mol L^{-1} . Manteve-se o sistema sob agitação vigorosa à 80 °C durante 30 minutos. Após esse período, o material foi coletado e lavado com água ultrapura até o pH neutro. Por fim, foi seco na estufa à 50 °C por 24 horas, triturado e peneirado (tamis de 106 μm). O material foi conservado em um frasco âmbar em temperatura ambiente.

As nanopartículas magnéticas isoladas foram igualmente produzidas, seguindo o mesmo protocolo, com exceção da introdução da suspensão de casca de laranja, a qual não foi empregada.

A seguir, um esquema ilustrativo do processo de síntese do M-OPP:

Figura 11 – Obtenção do M-OPP.



Fonte: Autor (2024).

4.2 CARACTERIZAÇÕES DO BIOSSORVENTE (M-OPP)

Foram realizadas as análises do M-OPP obtido a partir da casca de laranja, com o intuito de verificar a efetiva formação do compósito desejado. Este compósito foi projetado para apresentar propriedades específicas, tais como a capacidade de adsorção de metais como Cd e Pb, além da incorporação de propriedades magnéticas por meio da funcionalização com nanopartículas magnéticas.

As técnicas empregadas para essa avaliação incluíram a espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier, análise termogravimétrica, medição do potencial Zeta, espalhamento dinâmico de luz, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão e porosimetria de sorção de gases.

4.2.1 Análise por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros infravermelhos dos materiais (M-OPP, OPP e MNP) foram realizados no Núcleo de Controle de Qualidade (NCQ) da UNIFAL-MG, utilizando um espectrômetro de infravermelho de transformada de Fourier - FT-IR (*Affinity – 1S, Shimadzu®*, Tóquio, Japão),

com resolução espectral de 4 cm^{-1} . As leituras foram operadas no modo de transmitância, em temperatura ambiente, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , sendo que 32 varreduras foram feitas por análise.

4.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica dos materiais (M-OPP, OPP e MNP) foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Química (LABIQ) da UNIFAL-MG. A análise foi operada no analisador termogravimétrico modelo SDT Q600 “*TA Instruments, New Castle, EUA*” em atmosfera de ar sintético, com uma vazão de gás de 100 mL min^{-1} , em um intervalo de 18 a 1100 °C , com taxa de aquecimento em 10 °C min^{-1} . Foram usados aproximadamente 12 mg de cada material.

4.2.3 Potencial Zeta

A análise realizada no potencial Zeta dos materiais (M-OPP, OPP e MNP) foram realizadas no Laboratório de pesquisa de liberação de fármacos da UNIFAL-MG utilizando um analisador de partículas “*Zetasizer nano ZS da - Malvern Instruments*”. Para avaliar as cargas superficiais dos materiais, foram preparadas suspensões aquosas tamponadas dos materiais na concentração de 1 mg mL^{-1} . As suspensões foram deixadas em “*overnight*” e sonicadas por 20 minutos antes das leituras. A faixa de pH estudada foi de $3,0$ a $10,0$ em triplicatas.

Para análise do espalhamento dinâmico de luz (DLS) dos materiais, preparou-se suspensões na concentração $0,02\text{ mg mL}^{-1}$. As suspensões foram deixadas em “*overnight*” e sonicadas por 20 minutos antes das leituras, que foram feitas em triplicatas.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão foi feita para os materiais (M-OPP, OPP e MNP). Essas análises foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (CA-DQUI, UFPR), utilizando-se uma câmera de alta resolução sob voltagem de 120 kV . Os materiais foram suspensos em água ultrapura e dispersos em banho ultrassom por 20 minutos. Posteriormente, uma gota da suspensão foi depositada em grids de cobre, recobertos com *FORMVAR*, e secos à temperatura ambiente. As imagens foram

registradas com aumentos de 4 e 200 kx para as nanopartículas e o biossorvente magnético e com aumentos de 4 e 10 kx para a casca de laranja.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi feita para os materiais (M-OPP, OPP e MNP). O microscópio eletrônico de varredura de campo Zeiss Supra 35VP (FEG-SEM) utilizado foi operado com uma faixa de energia de 5 a 15 keV e um tamanho de ponto de 3 nm. Para a preparação das amostras, um pequeno fragmento de material foi colocado sobre um substrato de silício, fixado com fita de carbono condutiva. Após a montagem no substrato, a amostra foi seca em uma estufa a 40 °C por um período de 12 horas, garantindo a remoção de qualquer umidade residual antes da análise.

4.2.6 Área superficial específica e porosimetria

A determinação da área superficial específica e da distribuição de tamanho de poros do M-OPP e da MNP foi realizada utilizando a caracterização de porosimetria de sorção de gases, realizada com nitrogênio (N₂). As medições foram conduzidas no Laboratório Analítico II da Unifal-MG, em Poços de Caldas, Minas Gerais, utilizando o equipamento modelo GEMINI 2390t da Micrometics Brasil. Após a degaseificação das amostras, as análises foram conduzidas por meio de uma técnica volumétrica estática, na qual o adsorbato flui simultaneamente para um tubo contendo a amostra e para um tubo de equilíbrio.

4.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Os estudos de adsorção do M-OPP foram feitos por meio da obtenção das curvas não lineares das cinéticas e isotermas feitas em água ultrapura. Posteriormente foram realizados estudos estatísticos resultando ao ajuste dos modelos adequados.

4.3.1 Cinéticas de adsorção

O estudo de cinética de adsorção para o M-OPP foi realizado em água ultrapura, para os analitos Cd e Pb, à temperatura ambiente. As extrações ocorreram em triplicatas, com massa de biossorvente de 3 mg em 1 mL de solução padrão de Cd (pH 7,0; 1 mg L⁻¹) e de Pb (pH 4,0;

20 mg L⁻¹). Agitou-se nos tempos (0,16; 0,5; 1,5; 3,0; 4,0; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 e 20,0 minutos). Após agitação, houve a separação magnética, aproveitando o sobrenadante. As leituras dos sobrenadantes foram realizadas utilizando o FAAS.

De acordo com a **Equação 1**, foram calculadas as taxas de adsorção de Cd e Pb, determinando a quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de tempo:

$$qe = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) \times V \quad (1)$$

qe = Capacidade máxima de adsorção

C_0 = Concentração inicial do adsorbato

C_e = Concentração do adsorbato após a extração no equilíbrio

m = Massa de adsorbente

V = Volume de solução

A avaliação da cinética de adsorção foi realizada por meio do ajuste dos modelos característicos utilizando o “software” R. Foi realizado um ajuste não linear dos dados experimentais com os modelos cinéticos de Pseudo-primeira Ordem, Pseudo-segunda Ordem, Quimissorção (Elovich) e Ordem Fracionária (Avrami), as equações estão descritas a seguir:

Tabela 2 – Equações dos modelos cinéticos.

MODELO	EQUAÇÃO
Pseudo-primeira ordem	$qt = qe (1 - e^{-k_1 t})$
Pseudo-segunda ordem	$qt = \left(\frac{qe^2 k_2 t}{1 + qe k_2 t} \right)$
Elovich	$qt = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$
Avrami	$qt = qe - qe (e^{-k_a t^n})$

Fonte: Atif *et al.* (2022); Azizian; Eris (2021); Tao; Rappe (2014).

4.3.2 Isotermas de adsorção

Os estudos das isotermas foram realizados em água ultrapura, para os analitos Cd e Pb, no tempo de agitação de 5 minutos, à temperatura ambiente. As extrações ocorreram em triplicatas, com massa de biossorbente de 3 mg em 1 mL de solução padrão de Cd (pH 7,0) nas concentrações (0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 mg L⁻¹) e de Pb (pH

4,0) nas concentrações (10,0; 13,0; 15,0; 17,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0; 40,0; 45,0; 50,0; 55,0; 60,0 mg L⁻¹). As leituras dos sobrenadantes foram realizadas no FAAS.

Assim como nos experimentos de cinética, q_e foi calculado utilizando a **Equação 1**, bem como os ajustes dos dados com modelos teóricos de isothermas de adsorção por meio do “software” R. Os modelos isotérmicos de adsorção utilizados foram os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin, Khan, Redlich-Peterson e Toth. As equações estão descritas a seguir:

Tabela 3 – Equações dos modelos de isothermas.

MODELO	EQUAÇÕES
Langmuir	$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e}$
Freundlich	$q_e = K_f c_e^{\frac{1}{n_f}}$
Sips	$q_e = \frac{q_m K_s c_e^{\frac{1}{b_{es}}}}{1 + K_s c_e^{\frac{1}{b_{es}}}}$
Dubinin	$q_e = q_m^{-K e^2}$
Khan	$q_e = \frac{q_m b_k c_e}{[1 + (b_k c_e)^{a_k}]}$
Redlich-peterson	$q_e = \frac{K_{rp} c_e}{1 + a_{rp} c_e^{g_{RP}}}$
Toth	$q_e = \frac{q_m K_t c_e}{[1 + (K_t c_e)^{n_t}]^{\frac{1}{n_t}}}$

Fonte: Azizian; Eris (2021); Rahman *et al.* (2021).

4.4 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

Em todas as análises descritas a seguir, foram feitas as leituras por meio do método DMSS-FAAS. A metodologia empregada foi descrita e patenteada por Figueiredo *et al.* (2021). Nesta etapa do trabalho, utilizou-se o bioissorvente magnético de casca de laranja, disperso nas amostras (d-SPE) de chá de camomila e bebida de café tradicional, que posteriormente foi recuperado por uma sonda magnetizada e levada diretamente ao queimador do FAAS assim como representado na Figura 4, no tópico 2.3.

4.4.1 Teste de pH das amostras

Neste estudo, aplicou-se a otimização univariada do pH, para a determinação de Cd e Pb em chá de camomila e café. Foram preparados inicialmente as bebidas, baseando-se nas recomendações das embalagens:

- a) modo de preparo do chá: 1 sachê de 1 g para cada 200 mL de água. Colocou-se para aquecer 800 mL de água ultrapura até atingir aproximadamente 90° C. Adicionou-se 4 saches de chá de camomila adquirido localmente. Foi deixado em infusão durante 10 minutos. Logo em seguida, resfriou-se a temperatura ambiente;
- b) modo de preparo do café: colocou-se 1000 mL de água para aquecer até a fervura, aproximadamente 100° C. Adicionou-se 50 g de pó de café tradicional adquirido localmente, mantendo-se a mistura em infusão por 10 minutos, seguido de filtração e resfriamento à temperatura ambiente.

Posteriormente, as amostras foram separadas em porções de 50 mL, dopando-as com 100 µg L⁻¹ de Cd / Pb e ajustando os pH para 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 e 9,0 com soluções de HCl 1,0 mol L⁻¹ e NaOH 1,0 mol L⁻¹. Em seguida, em tubos Falcon de 15 mL, foram adicionados 10 mL dessa amostra e pipetado 600 µL de uma suspensão de 5 mg mL⁻¹, resultando em 3 mg de biossorvente. Foram agitados por 10 minutos e feita as leituras em triplicata. Os brancos foram preparados da mesma maneira, porém sem adição de Cd e Pb.

4.4.2 Planejamento fatorial 2³

Primeiramente, identificou-se os fatores que poderiam afetar as respostas analíticas para que fossem otimizadas, determinou-se os limites adequados para cada fator e a escolha do modelo estatístico que representasse a relação entre os fatores e a resposta. Os experimentos foram realizados de acordo com o planejamento fatorial estabelecido, variando os níveis dos fatores dentro dos limites.

Aplicou-se um planejamento completo de 2³ levando em consideração as características físicas e químicas específicas do sistema em desenvolvimento. Foram selecionados três fatores: tempo de adsorção (TA), volume de amostra (VA) e massa de sorvente (MS). Esses fatores tiveram um impacto significativo na resposta analítica e, portanto, foram investigados por meio de um planejamento fatorial de dois níveis, seguido pela otimização da Matriz de Doehlert.

Inicialmente obteve-se a matriz com os valores dos fatores de níveis máximos [+] e mínimos [-]. O planejamento fatorial 2^3 resultou em 8 experimentos, que foram feitos em triplicata. As extrações foram realizadas em tubos Falcon de 50 mL, sendo preparadas soluções de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ nos pH 7,0 e 4,0 para Cd e Pb respectivamente. A seguir, na Tabela 4, estão dispostos os experimentos realizados em seus diferentes níveis.

Tabela 4 – Níveis dos fatores e matriz de planejamento fatorial 2^3 .

	NÍVEIS		
	MÍNIMOS (-)		MÁXIMOS (+)
<i>Volume de Amostra (VA) – mL</i>	5		30
<i>Tempo de Adsorção (TA) - min.</i>	3		25
<i>Massa de Sorvente (MS) – mg</i>	0,5		3
FATORES			
EXPERIMENTOS	VA (mL)	MS (mg)	TA (min.)
1	5	0,5	3
2	30	0,5	3
3	5	3	3
4	30	3	3
5	5	0,5	25
6	30	0,5	25
7	5	3	25
8	30	3	25

Fonte: Autor (2024).

A análise dos dados foi realizada pelos “softwares” Excel e Statistica 10.0 (StatSoft, EUA), com 95% de confiança para significância estatística, gerando um gráfico de Pareto.

4.4.3 Matriz de Doehlert

Após avaliar quais variáveis foram significativas estatisticamente por meio de um gráfico de Pareto, foi desenvolvida uma nova matriz com os dois fatores que foram significativos: tempo de adsorção e volume de amostra, analisados em 5 e 3 níveis respectivamente. Resultando em 7 experimentos, que foram feitos em triplicata. Variou o volume na faixa de 10, 25 e 40 mL e o tempo em 10, 17,5, 25, 32,5 e 40 minutos. Preparou-se soluções de chá de camomila e café, dopando com $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb, foi fixado a massa

de M-OPP em 3 mg. Ajustou-se o pH 7,0 e 4,0 para Cd e Pb respectivamente e foram realizadas as leituras. A Tabela 5 apresenta a matriz planejada com os experimentos desta etapa.

Tabela 5 – Matriz de Doehlert com dois fatores.

FATORES E NÍVEIS CODIFICADOS E REAIS	EXPERIMENTOS	FATORES	
		VA (mL)	TA (min.)
Tempo de Adsorção (TA) – min.	1	10	25
((-1) (-0,5) (0) (0,5) (1))	2	17,5	40
10, 17,5, 25, 32,5, 40	3	32	40
	4	40	25
Volume de Amostra (VA) - mL	5	32,5	10
((-0,866) (0) (0,866))	6	17,5	10
10, 25, 40	7	25	25

Fonte: Autor (2024).

Legenda: Os números entre parênteses representam os valores codificados pertinentes a matriz de Doehlert. Na linha abaixo deles estão representados os valores reais.

A análise dos dados foi realizada pelos “*softwares*” Excel e Statistica 10.0 (StatSoft, EUA), com 95% de confiança para significância estatística, gerando uma superfície de resposta.

4.5 ESTUDO DE EFEITO DE MATRIZ DAS AMOSTRAS

Levando em consideração possíveis efeitos de matriz, se as condições forem similares, escolheu-se o método de comparação entre as curvas de calibração utilizando padrões de concentrações conhecidas para Cd e Pb. As análises foram realizadas em sextuplicata, nas condições otimizadas, nas concentrações 5, 10, 15, 20, 30 e 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd e 10, 20, 30, 50, 70 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ para as amostras de chás (n=7), pool de café e água, empregando o protocolo DMSS-FAAS. Os dados foram analisados por meio do “*software OriginPro 2018*” obtendo-se um gráfico com 9 curvas de calibração.

4.6 MÉTODO DMSS-FAAS

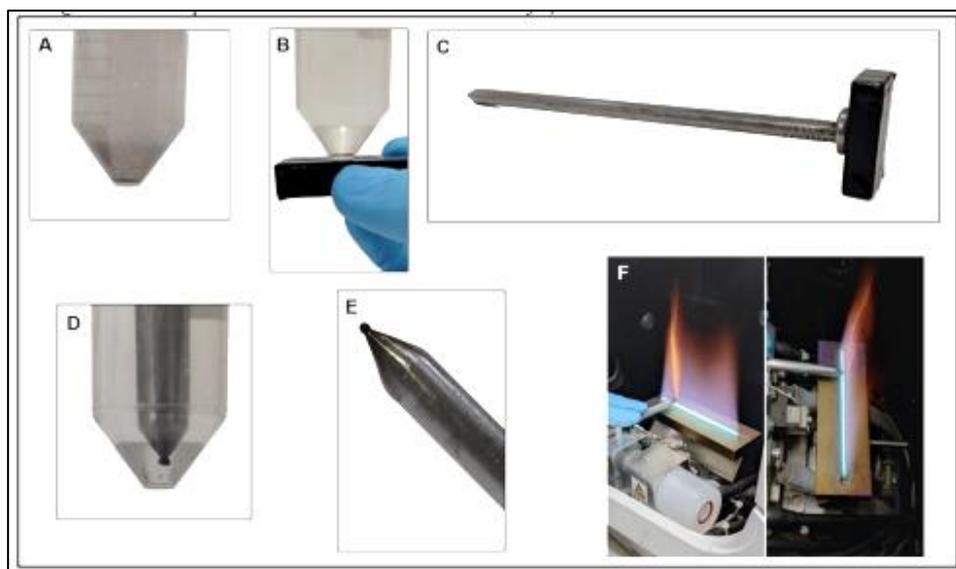
Para validar a aplicação do método proposto em diferentes amostras de chás e cafés, foram avaliados a precisão, exatidão e linearidade. Segundo preconiza a ANVISA, foram preparadas curvas de calibração em chás de camomila, hortelã, erva-doce, hibisco, erva-mate,

chás preto e verde, além de bebidas de café, utilizando um "pool" de amostras de diferentes tipos e marcas comerciais (café orgânico, forte, extraforte, "gourmet" e tradicional).

As amostras de chás e de cafés foram preparadas conforme descrito anteriormente (sessão 4.4.1) e fortificadas com Cd / Pb em seis concentrações diferentes. Para o "pool" de cafés, 15 g de cada uma das cinco amostras foram misturadas, seguindo o mesmo protocolo. Ajustou-se o pH delas para 4,0 e 7,0 para Cd e Pb respectivamente. Foram adicionados em tubos Falcon 3 mg de M-OPP, seguidos de 30 mL de amostra. A suspensão foi agitada horizontalmente no equipamento "Bench-Top Shaker (Glas-Col, USA)" a 1000 rpm durante 25 minutos, em suportes rotatórios "Terre Haute (Glas-Col, USA)".

Para aplicação do método DMSS-FAAS, um ímã de neodímio foi posicionado sob o tubo contendo a amostra + partículas adsorventes, resultando na separação magnética (Figura 12 - B). Após essa etapa, o ímã foi retirado e acoplado a uma sonda (Figura 12 - C), que foi imersa no tubo até alcançar o fundo. A ponta da sonda atraiu as partículas adsorvidas, permitindo sua remoção da solução (Figura 12 - D). O material coletado, foi então introduzido diretamente na chama do FAAS, permitindo a atomização dos metais (Figura 12 - F). Após cada medição, a sonda foi lavada com água ultrapura e seca com papel toalha para o próximo ciclo.

Figura 12 – Etapas de coleta do M-OPP e a inserção da sonda magnética no FAAS.

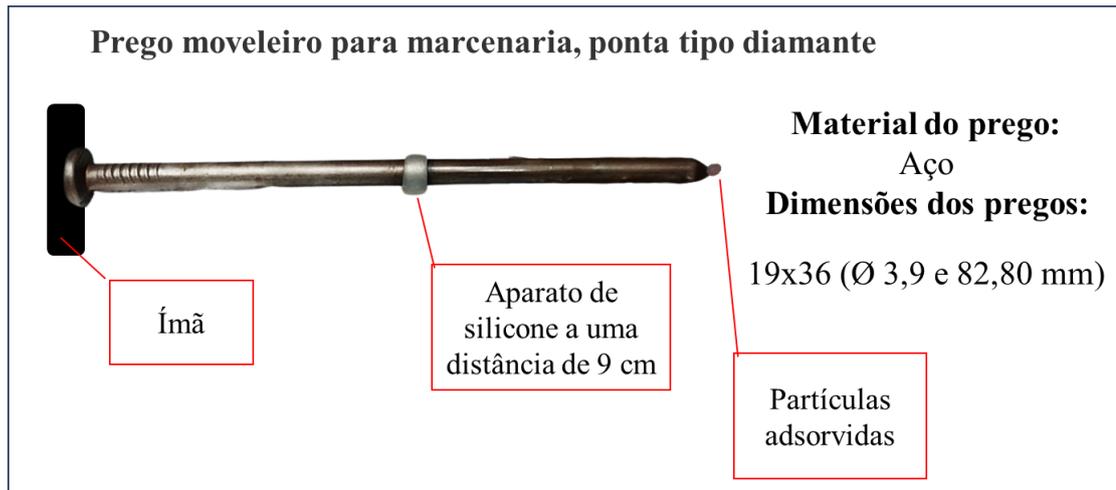


Fonte: Borges *et al.* (2023).

Legenda: A – M-OPP disperso na amostra, B - Atração do M-OPP para o fundo do tubo, C - Sonda com prego e ímã de neodímio, D - Coleta do M-OPP, E - Gota de M-OPP na sonda, F - Injeção e atomização na chama.

A sonda magnética utilizada foi um prego moveleiro de aço inoxidável, com cabeça, ponta tipo diamante, calibre 19x36 (3,90 mm de diâmetro e 82,80 mm de comprimento), pesando 0,03 kg. Essas especificações são importantes para escolher o prego adequado com base no diâmetro e comprimento necessários. Essa sonda é ilustrada na Figura 13.

Figura 13 – Representação do prego utilizado como sonda no método DMSS-FAAS.



Fonte: Autor (2024).

Foi adicionado à sonda um anel de silicone usado como limitador. De modo que, no momento da inserção da sonda na chama, o avanço de profundidade era limitado ao encontro desta mangueira com a base do queimador. Ajusta-se a altura do queimador (*“Atomizer position: Bumer Height”*) para 10 mm, para que o queimador fique a 1 cm de distância do feixe óptico do espectrômetro, evitando interferências na medição. Os comprimentos de onda foram ajustados automaticamente pelo FAAS, conforme a lâmpada de cátodo oco de 10 mA: Cd - 228,8 nm e Pb - 283,3 nm, largura da fenda 0,7 nm e modo da lâmpada BGC-D₂.

4.7 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

A validação do método é um estudo experimental documentado cujo objetivo é demonstrar que o procedimento analítico avaliado é adequado para a finalidade proposta, garantindo a confiabilidade dos resultados obtidos. Este processo é essencial em laboratórios de análise, assegurando que o método aplicado seja apropriado para o propósito pretendido (MAPA, 2015).

A RDC nº 166, de 24 de julho de 2017 da ANVISA é a legislação responsável em estabelecer os critérios e definições pertinentes a validação de métodos analíticos. Sendo um

requisito crítico nas pesquisas científicas analíticas. São avaliadas por meio das figuras de mérito. Portanto adotou-se essa resolução como base para essa validação analítica (ANVISA, 2017).

As **figuras de mérito** são parâmetros que definem a qualidade e a eficácia de um método analítico. Para este estudo, foram definidas abaixo, seguindo os parâmetros da (ANVISA, 2017):

- a) **faixa de trabalho:** é o intervalo entre o limite inferior e superior de quantificação do analito, o qual o método apresenta precisão, exatidão e linearidade adequadas. Avaliou-se as figuras de mérito na faixa de trabalho de 5, 10, 15, 20, 30 e 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd e 10, 20, 30, 50, 70 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb. Pelas quais foram baseadas nos LMT de Cd e Pb pela ANVISA em bebidas não alcoólicas, com o valor de referência no centro da curva, o maior ponto aproximadamente 2 vezes o valor de referência e o menor ponto aproximadamente metade do valor de referência, obtendo precisão e exatidão;
- b) **precisão:** refere-se à proximidade entre os resultados de medições sucessivas do mesmo ensaio, sob as mesmas condições operacionais. A precisão foi expressa por meio da reprodutibilidade, demonstrada pela dispersão dos resultados, calculando-se o desvio padrão relativo (DPR) em termos de porcentagem (**Equação 2**), da série de medições. Quando a exatidão é avaliada, a diferença percentual entre o valor predito e a média dos resultados do estudo de precisão deve ser $\leq 20\%$;

$$DPR\% = \left(\frac{S}{\bar{x}}\right) * 100 \quad (2)$$

S = Desvio padrão amostral

\bar{x} = Média das respostas obtidas

- c) **exatidão:** mede-se a proximidade entre o valor medido e o valor verdadeiro ou de referência. Ela foi avaliada comparando os resultados obtidos pelo método expresso pela relação percentual de recuperação do analito pela relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica correspondente. Pode ser calculada como erro relativo (ER%) (**Equação 3**) com percentual aceitável $\leq 20\%$;

$$ER\% = \left(\frac{Ca - Cr}{Cr} \right) * 100 \quad (3)$$

Ca = Concentração analítica obtida pela equação da reta

Cr = Concentração real

- d) limite de detecção (LD): é a menor quantidade de analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, pelo método com um nível aceitável de precisão e exatidão. Neste caso, foi calculado teoricamente com base no desvio padrão obtido experimentalmente, conforme expresso pela **Equação 4**:

$$LD = 3,3 \times \left(\frac{S_b}{m} \right) \quad (4)$$

S_b = Desvio padrão dos brancos

m = Coeficiente linear obtida pela equação da reta

- e) limite de quantificação (LQ): corresponde normalmente ao padrão de menor concentração utilizado na curva de calibração que pode ser quantificada com precisão e exatidão aceitáveis. O LQ também pode ser estimado considerando-se 10 vezes o desvio padrão da concentração obtida para os brancos. Para ambos os casos, deve ser demonstrado que o método apresenta exatidão e precisão para o LQ estimado.

Para este estudo, os LQs foram definidos pelo menor ponto da faixa de trabalho que foi obtido com precisão e exatidão. Analisou-se a precisão (**Equação 2**) e exatidão (**Equação 3**) intra-dias e inter-dias para as concentrações de Cd (10, 20 e 40 $\mu\text{g L}^{-1}$) e Pb (20, 50 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$);

- f) linearidade: a capacidade do método em fornecer resultados que são diretamente proporcionais à concentração do analito em uma amostra dentro de uma faixa especificada. A avaliação da associação linear entre as variáveis é feita por meio dos coeficientes de correlação de Pearson (r) e de determinação (R^2). O critério de aceitabilidade é $r \geq 0,99$;

- g) sensibilidade: relaciona a variação da resposta do método com a variação da quantidade do analito, podendo ser expressa pelos coeficientes: linear (m) ou de inclinação da reta (b) que é estimado com a linearidade. A sensibilidade é frequentemente empregada para calcular os LD e LQ;
- h) ruído: foi determinado pelo desvio padrão de 10 leituras do branco para intra-dias e 5 leituras do branco para inter-dias.

4.8 APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS DE CHÁS E CAFÉS

As amostras de chás ($n=23$) e de cafés ($n=10$) foram adquiridas no comércio local (Alfenas e Paraguaçu, MG). Após o preparo das amostras (sessão 4.4.1), foram ajustados os pHs para 4,0 (Pb) e 7,0 (Cd). Na sequência, foram submetidas aos processos de d-SPE otimizados para Cd e Pb. Por fim, as amostras foram analisadas pelo método analítico validado DMSS-FAAS com o intuito de determinar a presença e a concentração dos metais. Os ensaios foram realizados em triplicatas.

4.9 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DMSS-FAAS E FAAS

Foi realizado uma comparação analítica entre o método proposto (DMSS-FAAS) com os métodos de análises pelo FAAS convencional.

Para análise direta, foram preparadas soluções padrões em água ultrapura, para que não houvesse dano no equipamento, nas faixas de concentrações de Cd 5, 10, 15, 20, 30 e 40 $\mu\text{g L}^{-1}$; pH 7 e para Pb 10, 20, 30, 50, 70, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$; pH 4. Os padrões foram injetados convencionalmente no FAAS.

Também foi realizado um levantamento bibliográfico de trabalhos relacionados para ser feita uma tabela comparativa.

4.10 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL RISCO À SAÚDE DE INGESTÃO DIÁRIA DE CÁDMIO E CHUMBO NO CONSUMO DE CHÁS E CAFÉ

Para avaliar o potencial risco à saúde devido à ingestão de Cd e Pb em chás e cafés, utilizou-se uma metodologia reconhecida mundialmente, por meio do cálculo da TDI, EDI e do HI.

A EDI denota a quantidade máxima de uma substância que um indivíduo pode consumir diariamente ao longo da vida sem sofrer efeitos adversos. O HI serve como medidas para avaliar os níveis potenciais de exposição sem consequências negativas previstas. Eles são comumente empregados para avaliar potenciais riscos não cancerígenos associados a substâncias químicas em um determinado alimento. Este princípio é comumente utilizado na avaliação de perigos químicos. No entanto, ultrapassar este limite pode resultar em consequências tóxicas (Ahmed *et al.*, 2024).

A TDI é a quantidade de uma substância que pode ser ingerida diariamente ao longo da vida sem apresentar risco significativo à saúde. Geralmente é expressa em miligramas por quilograma de peso corporal por dia (mg/kg/dia). O NOAEL é a dose mais alta em que não são observados efeitos adversos estatisticamente ou biologicamente significativos quando comparados ao grupo controle. Essa determinação é feita através de rigorosas análises estatísticas e da avaliação dos dados coletados, normalmente realizadas pelas agências reguladoras de saúde e segurança alimentar (WHO, 2009).

As fórmulas básicas para calcular o TDI, EDI e o HI estão de acordo com as seguintes referências (Atasoy *et al.*, 2024; Naseri *et al.*, 2021; Nour *et al.*, 2023; Rubio *et al.*, 2021), elas são as seguintes:

$$TDI = \frac{NOAEL}{Fator\ de\ segurança} \quad (5)$$

NOAEL = Dose de Referência Não Observável (NOAEL – “*No Observed Adverse Effect Level*”). Parâmetro toxicológico fornecido por órgãos responsáveis (ANVISA).

Fator de segurança = Fator de incerteza, pode variar de 10 a 1000, dependendo das circunstâncias. Para variação Interspecies (Entre Indivíduos Humanos) utiliza-se o fator 10.

Para o EDI:

$$EDI = \frac{C \times IR}{BW} \quad (6)$$

C = Concentração da substância no alimento (mg/kg)

IR = Taxa de ingestão do alimento (kg/dia)

BW = Peso médio corporal (kg)

Para o HI é a seguinte fórmula:

$$HI = \frac{EDI}{TDI} \quad (7)$$

HI = Índice de Risco (sem unidade)

EDI = Ingestão Diária Estimada (mg/kg/dia)

TDI = Dose Diária Tolerável (mg/kg/dia)

Referência: Se o HI for maior que 1, indica um potencial risco à saúde, sugerindo que a ingestão diária do metal pode exceder os níveis seguros estabelecidos. A avaliação foi feita individualmente para cada metal (Cd e Pb) presente nas amostras de chás e cafés.

Os valores de referência para níveis máximos permitidos de Cd e Pb em bebidas são definidos por diferentes agências reguladoras de saúde e segurança alimentar ao redor do mundo, como a OMS, a Comissão do Codex Alimentarius, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), a Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (EFSA) e as legislações nacionais de cada país. Esses valores são estabelecidos para garantir a segurança do consumo humano, considerando os riscos tóxicos associados a esses metais tóxicos (WHO, 2009).

A ANVISA regulamenta os limites de contaminantes em alimentos e bebidas no Brasil (ANVISA, 2022):

- a) Cd: limite máximo de 0,020 mg kg⁻¹ para bebidas como chás e café;
- b) Pb: limite máximo de 0,050 mg kg⁻¹ para bebidas como chás e café.

O peso médio dos brasileiros pode variar dependendo da faixa etária, do sexo e de outras características demográficas. No entanto, dados recentes do Ministério da Saúde e de pesquisas nacionais de saúde fornecem uma estimativa geral.

De acordo com a Pesquisa Nacional de Saúde: ciclos da vida, levantamento feito pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2019, os pesos médios dos brasileiros são aproximadamente para homens adultos: cerca de 74,3 kg e mulheres adultas: cerca de 62,7 kg. Portanto, uma estimativa média geral para o peso dos brasileiros adultos (homens e mulheres combinados) seria em torno de 68,5 kg (PNS, 2019).

Quanto a taxa de consumo de chás e café no Brasil, segundo a ABIC (2024) em 2023 o brasileiro consumiu cerca de 5,12 kg per capita/ano, para converter em consumo diário, considerou que 1 kg de grãos torrados e moídos, correspondem a 1000 g de pó café convencional, portanto:

$$\text{Consumo diário per capita} = \frac{5,12 \text{ kg}}{365 \text{ dias}} \cong 0,014 \frac{\text{kg}}{\text{dia}}$$

Esse valor pode ser convertido em xícaras, considerando que uma xícara de café padrão (50 mL) contém aproximadamente 0,005 kg gramas de pó de café. Portanto, estima-se que o consumo diário seria de aproximadamente 3 xícaras de café por pessoa.

O consumo de chá no Brasil é menor comparado ao consumo de café. Dados da (Euromonitor international, 2019) indicam que o consumo per capita de chá no Brasil é aproximadamente 0,11 kg de chá. Convertendo isso para um consumo diário:

$$\text{Consumo diário per capita} = \frac{0,11 \text{ kg}}{365 \text{ dias}} \cong 0,0003 \frac{\text{kg}}{\text{dia}}$$

Considerando que uma xícara de chá (250 mL) é preparada com cerca de 0,002 kg de chá (sachê ao a granel). O consumo per capita, por dia, seria de aproximadamente de 0,15 xícaras de chá/dia.

Para determinar a concentração de Cd e Pb em chás e cafés, realizou-se curvas de calibração e, a partir das absorbâncias obtidas das amostras reais, determinou-as em termos de $\mu\text{g L}^{-1}$. Para o cálculo do EDI, converteu-se a unidade de medida para mg Kg^{-1} . Para isso, considerou as seguintes aproximações: $1\text{L} = 1\text{kg}$, então $1\text{mg L}^{-1} = 1 \text{mg kg}^{-1}$ e a densidade da água 1kg L^{-1} .

5 RESULTADOS

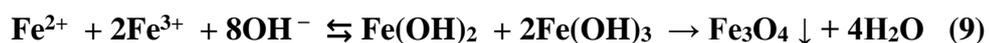
5.1 SÍNTESE DO BISSORVENTE MAGNÉTICO DE CASCA DE LARANJA (M-OPP)

A síntese do M-OPP ocorreu por co-precipitação de modo semelhante ao convencional, porém envolvendo a incorporação de material de origem orgânica, a casca de laranja. Este método proporcionou melhor qualidade, maior rendimento e desempenho controlável de acordo com diferentes ambientes químicos, sem a necessidade de reagentes especiais mais procedimentos complexos e prejudiciais (Di *et al.*, 2023).

Optou-se pelo uso da casca de laranja porque, conforme observado na literatura, ela possui substâncias com alta afinidade por íons metálicos, com a presença de grupos carboxílicos (COOH) e hidroxilas (OH). Além de ser uma biomassa abundante, não tóxica, disponível e de baixo custo (Wang *et al.*, 2019).

Em concordância com o método de Borges *et al.* (2021), a reação foi realizada sob atmosfera inerte (N₂) para evitar a oxidação de Fe²⁺ em Fe³⁺. A reação química foi iniciada pela adição do agente de precipitação NH₄OH 28 %, que liberou íons hidroxila (OH⁻) na solução de ferro, aumentando o pH da solução e favorecendo o meio reacional. Isso levou à formação instantânea dos precipitados sólidos (magnetita - Fe₃O₄).

A formação da magnetita (Fe₃O₄) a partir de FeCl₃·6H₂O (cloreto férrico hexahidratado) e FeSO₄·7H₂O (sulfato ferroso heptahidratado) envolveu uma série de reações de precipitação e oxidação. O equilíbrio químico da reação (Equação 8) representa a síntese da magnetita a partir desses reagentes e o mecanismo da reação simplificado em Equação 9 (Ganapathe *et al.*, 2020; Golmohammad *et al.*, 2022; Wu *et al.*, 2015):



Nestas condições de síntese utilizadas, também pode haver a formação de maghemita (γ-Fe₂O₃), uma fase que se forma na oxidação termoquímica da magnetita (Fe₃O₄) devido a presença de oxigênio na reação. A maghemita possui um arranjo semelhante ao da magnetita, contudo, com um campo magnético mais fraco devido ao seu polimorfismo (Ganapathe *et al.*, 2020; Golmohammad *et al.*, 2022).

As reações de co-precipitação envolvem processos simultâneos de nucleação, crescimento e agregação. Quando a concentração das espécies atinge a supersaturação crítica, inicia-se a precipitação e numerosos pequenos cristais se formam inicialmente (nucleação). Esses cristais tendem a se unir rapidamente, formando partículas maiores e mais estáveis termodinamicamente.

Quando a solução contendo o pó da casca de laranja foi sequencialmente adicionado à reação, as MNP foram incorporadas à sua superfície porosa, havendo a funcionalização delas.

A propriedade magnética presente no M-OPP pode desempenhar um papel crucial na indução de uma reação de troca iônica, influenciando na sua capacidade de adsorção de contaminantes iônicos. Isso ocorre devido a vários fatores, entre eles, as partículas magnéticas aumentam a superfície de contato, melhorando a interação entre os íons metálicos e os sítios de adsorção do biossorvente. Além disso, permitem uma distribuição mais uniforme do M-OPP na solução, garantindo que os íons metálicos tenham acesso constante e consistente aos sítios de adsorção disponíveis. Isso pode melhorar a eficiência do processo de troca iônica (Hassan *et al.*, 2020).

O hidróxido de amônio também atuou como um agente estabilizante, prevenindo assim a aglomeração das partículas precipitadas. Isso foi importante, pois manteve a homogeneidade e a dispersão adequada das partículas. Além disso, conferiu menor tendência à adesão e agregação das partículas e maior estabilidade à MNP, que tende a se degradar facilmente (Rezaei *et al.*, 2024).

Além disso, destaca-se o excelente custo-benefício deste material. A casca de laranja processada resultou em cerca de 15 g de pó. Para cada síntese, utiliza-se 1 g desse pó, que produz aproximadamente 3 g de M-OPP. Cada experimento requer apenas 3 mg, o que permite realizar até 1000 análises com o produto de uma única síntese. Portanto, o rendimento é bastante elevado. Além disso, o processo exige poucos reagentes e baixa manutenção.

Dessa forma, alcançou-se um biomaterial funcionalizado com MNP (Figura 14 – A) com características atrativas para aplicações analíticas, integrando a propriedade magnética das nanopartículas (Figura 14 – C) à notável capacidade de sorção natural da casca de laranja (Figura 14 – B).

Figura 14 – Imagens dos materiais resultantes: M-OPP, OPP e da MNP.



Fonte: Autor (2024).

Legenda: (A) bioissorvente (M-OPP), (B) pó da casca da laranja (OPP), (C) nanopartículas magnéticas (MNP).

5.2 CARACTERIZAÇÕES DO BIOSSORVENTE (M-OPP)

O conjunto das análises proporcionou uma caracterização abrangente do material, permitindo uma avaliação criteriosa da presença das propriedades desejadas.

5.2.1 Análise por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise dos resultados do FTIR mostrou que as bandas de absorção características de Fe_3O_4 se manifestaram de forma distinta em torno de $570\text{-}590\text{ cm}^{-1}$. A banda no espectro do bioissorvente em 580 cm^{-1} foi então atribuída à vibração de estiramento da ligação Fe-O, evidenciando a incorporação das nanopartículas magnéticas ao adsorvente (Di *et al.*, 2023).

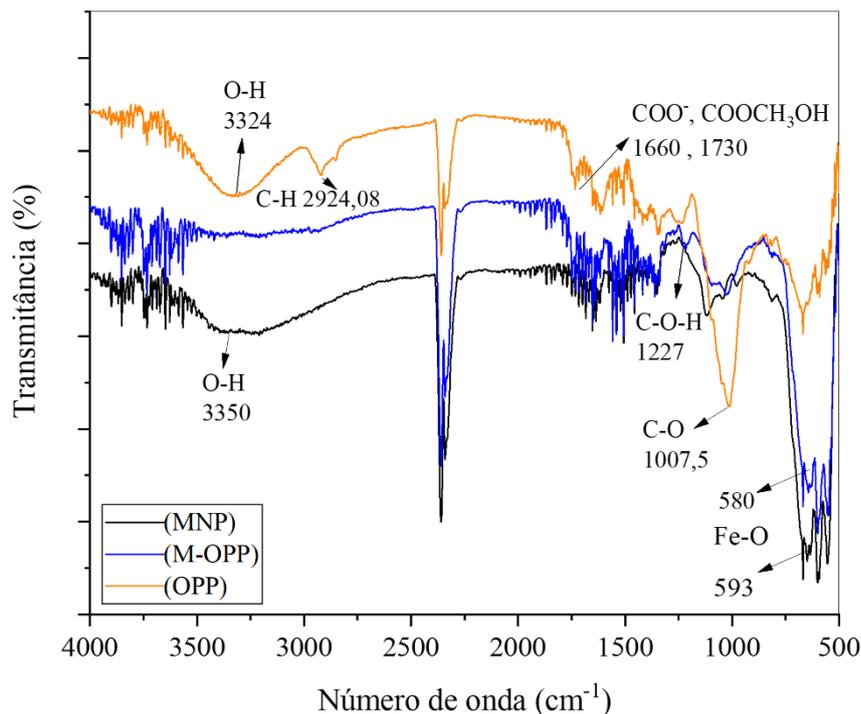
O espectro FTIR da casca de laranja exibiu uma banda em 3324 cm^{-1} , que corresponde às vibrações de alongamento O-H de celulose, pectina, água absorvida, hemicelulose e lignina. As vibrações de estiramento O-H ocorreram dentro de uma ampla faixa de frequências, indicando a presença de grupos hidroxila livres e OH residual de síntese (Feng *et al.*, 2011).

No entanto, no M-OPP, essa banda diminuiu consideravelmente sugerindo uma interação desses grupos hidroxila com o óxido metálico durante o processo de formação do M-

OPP (Gupta; Nayak, 2012). Pode-se observar também na Figura 15 que alguns picos desapareceram ou se deslocaram, comparando-o a casca da laranja. Isso pode ser explicado devido ao fato que, durante a síntese, possivelmente foram degradados alguns compostos celulares, como a parede celular, açúcares, proteínas e componentes orgânicos complexos da biomassa, além de que podem ter sido introduzidos novos grupos funcionais (Li *et al.*, 2008).

A banda forte entre 1000 e 1100 cm^{-1} refere-se a vibrações de estiramento de compostos fenólicos, polissacarídeos e ácidos carboxílicos (C-O) presentes na casca da laranja, que não foram evidentes no M-OPP, provavelmente porque houve a formação de complexos de coordenação. Em torno de 1730 cm^{-1} é indicativo de grupos carboxílicos e as observadas em 1660 cm^{-1} podem ser atribuídos às vibrações de alongamento das ligações de grupos carboxílicos não iônicos característicos de ácidos carboxílicos ou seus ésteres (Kumar *et al.*, 2018).

Figura 15 - Espectros FTIR dos materiais: MNP, OPP e M-OPP.



Fonte: Autor (2024).

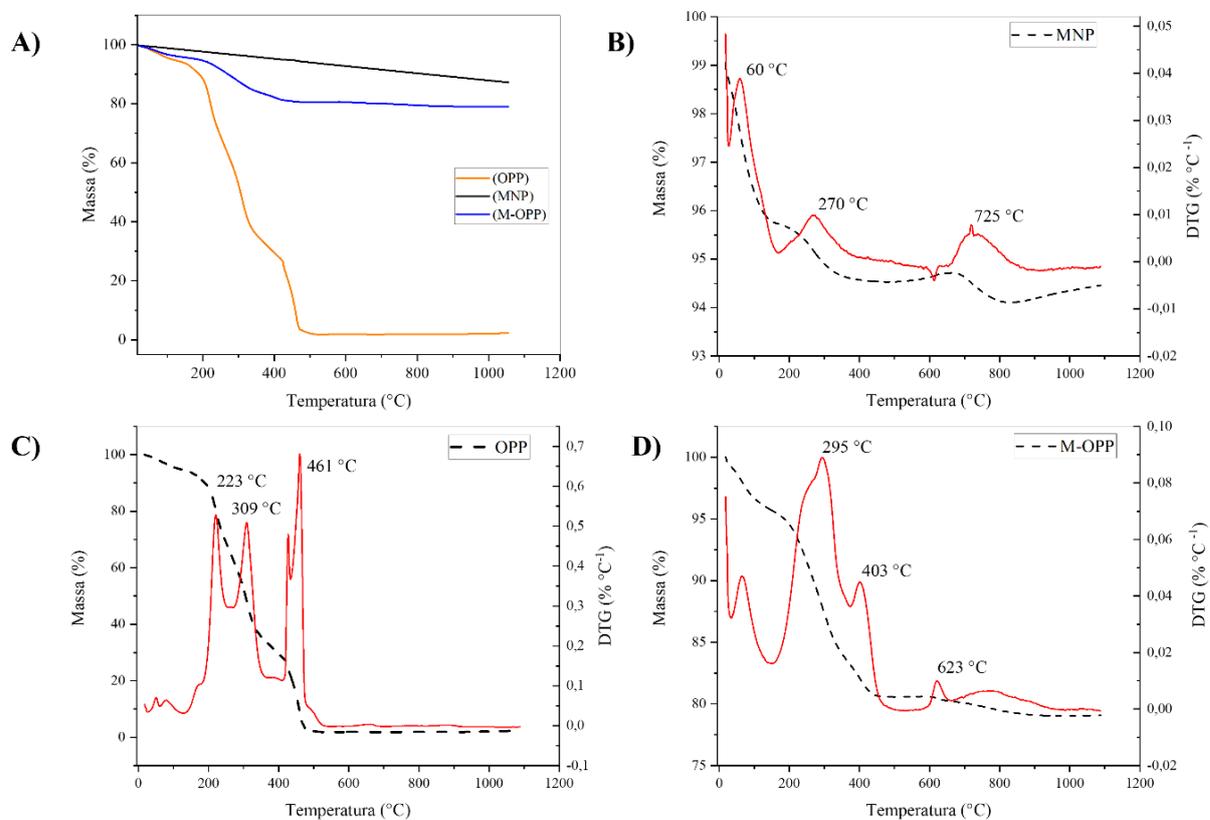
5.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Estes padrões de variação nas curvas de massa proporcionaram uma visão sobre a complexa sequência de eventos térmicos associados à decomposição da M-OPP, OPP e da MNP. Os gráficos de TG, localizados no canto superior esquerdo, e os gráficos de DTG, que

estão nos outros três quadrantes, representam a taxa de perda de massa em função da temperatura. Eles são úteis para identificar temperaturas específicas nas quais ocorrem eventos de decomposição.

Ao examinar o gráfico da OPP (Figura 16 – A), evidenciou-se três principais eventos, pelos quais houve a diminuição contínua na massa da amostra ao longo do intervalo de temperatura analisado. A primeira perda de massa, por volta de 100 °C, está primariamente associada à remoção da água presente na casca da laranja. Na faixa de 200 a 500 °C, ocorreu a queima de aproximadamente 97% da biomassa, onde os três picos com maior liberação de energia (Figura 16 – C) correspondem às diferentes substâncias com temperaturas de fusão semelhantes e alta volatilidade, como óleos essenciais, pectinas, celuloses e hemiceluloses. Finalmente, apenas 3% de alguns compostos, caracterizados por baixa volatilidade e maior complexidade, como as ligninas, cinzas de carbono resultantes da degradação da matéria orgânica e minerais, foram queimados (Santos *et al.*, 2015).

Figura 16 – Perda de porcentagem de massa com o aumento da temperatura dos materiais: OPP, MNP e M-OPP.



Fonte: Autor (2024).

Legenda: A) TGA dos materiais: OPP, M-OPP e MNP, B) DTG da MNP, C) DTG da OPP e D) DTG do M-OPP.

A TGA da MNP, um mineral composto principalmente por óxidos de ferro, revelou uma perda de massa de 6,6%, indicando sua notável estabilidade térmica em comparação com outros materiais. Essa variação percentual, mais acentuada em torno de 60 °C, está diretamente associada à presença de umidade no material ou à água residual proveniente do processo de síntese. Analisando o DTG (Figura 16 – B), observa-se menores picos de decomposição a altas temperaturas. Esses picos de energia liberada estão associados a mudanças na estrutura cristalina e à liberação de oxigênio.

Vale ressaltar que, em determinadas condições experimentais e em temperaturas elevadas, a magnetita pode também passar por processos de redução. Nessas circunstâncias, o ferro III presente no composto é convertido de volta para ferro II, uma transformação que pode exercer influência sobre as curvas de TG e DTG (Di *et al.*, 2023).

Na análise da curva de variação de massa do M-OPP (Figura 16), observou-se uma perda de massa de cerca de 21% na faixa de temperatura entre 295 e 400 °C. Essa diminuição não apenas sugere desidratação, mas também aponta para a possível degradação de componentes como celulose, pectina e compostos fenólicos provenientes da casca de laranja. Adicionalmente, é plausível que a decomposição térmica de impurezas específicas ou compostos associados à magnetita tenha contribuído para perdas de massa suplementares.

O DTG do M-OPP (Figura 16 – D) mostra um deslocamento dos picos de decomposição para temperaturas mais altas e uma gradual diminuição de energia, em comparação à OPP, o que denota a sinergia entre a degradação dos compostos orgânicos e a estabilidade térmica da MNP.

No contexto da caracterização, aproximadamente 12 mg de material foram utilizados, dos quais estima-se que 2,52 mg correspondem à casca de laranja, 9,42 mg à magnetita e 0,06 mg a impurezas. Essa distribuição proporcional dos componentes destaca a relevância das diferentes substâncias presentes no biossorvente, evidenciando a formação do compósito.

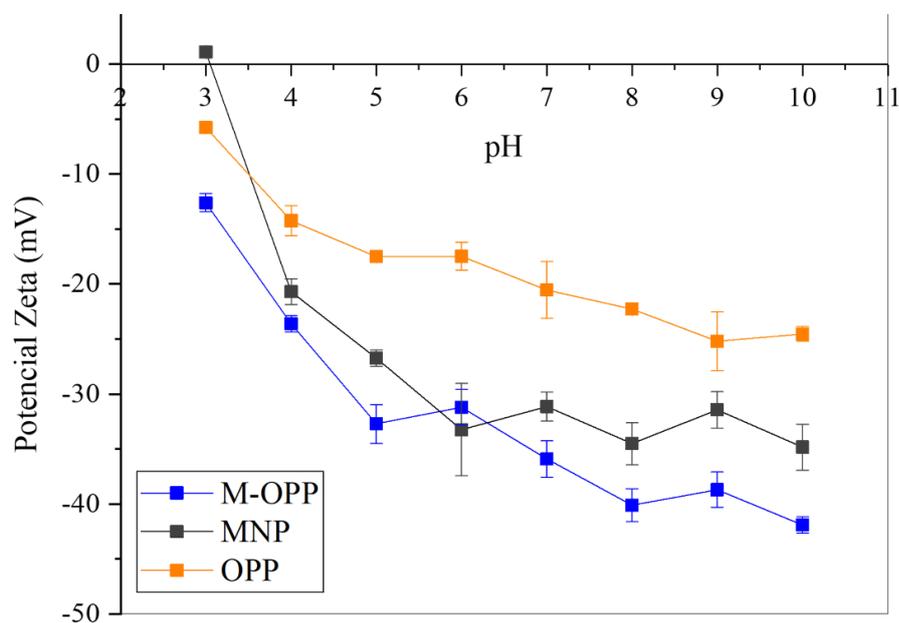
5.2.3 Potencial Zeta

O potencial Zeta fornece informações sobre a carga do adsorvente em um pH específico. O ponto de carga zero, também denominado ponto isoelétrico (PI), representa o pH no qual o material possui uma carga líquida nula. Nesse ponto, os componentes da carga superficial se equilibram, resultando em quantidades iguais de cargas positivas e negativas, considerando condições específicas de temperatura, pressão e composição da solução aquosa. A identificação

do ponto isoelétrico é crucial, pois exerce uma influência direta na porcentagem de adsorção para cada material (Al-Maliky; Gzar; Al-Azawy, 2021).

O potencial Zeta, apresentado na Figura 17, foi estudado na faixa de pH de 1,0 a 10,0. Todavia, os pHs 1,0 e 2,0 não foram mensuráveis, possivelmente porque nos pHs extremamente ácidos a superfície das partículas pode estar fortemente carregada, resultando em um efeito de blindagem. Isso pode ter dificultado a medição das cargas (Mohammadi-Jam; Waters; Greenwood, 2022).

Figura 17 – Potencial Zeta dos materiais: M-OPP, MNP e OPP.



Fonte: Autor (2024).

O ponto isoelétrico da magnetita foi observado em pH 3,0, um comportamento que pode ser atribuído às interações eletrostáticas dos grupos hidroxila presentes na superfície das MNPs com os grupos H^+ e OH^- presentes no meio. No entanto, à medida que o pH aumentou, a carga na superfície tornou-se cada vez mais negativa.

Em determinadas condições, as reações químicas que ocorrem na superfície desse material podem deslocar as cargas para o lado negativo. Um exemplo disso é evidenciado durante a hidrólise dos grupos funcionais presentes na sua superfície, a onde ocorre a formação de grupos hidroxila na magnetita resultando em uma carga negativa. Isso ocorre devido à ionização desses grupos, que se convertem em íons OH^- . Esse fenômeno desempenha um papel significativo na modificação do comportamento eletrostático das nanopartículas magnéticas em diferentes condições de pH (Li *et al.*, 2023).

O M-OPP e a OPP exibiram características intrinsecamente negativas em toda a faixa de pH. Isso demonstrou a heterogeneidade dos materiais, uma vez que diferentes partes podem apresentar propriedades de carga superficial diversas, associadas às características químicas e estruturais específicas deles. Adicionalmente, eles possuem grupos funcionais negativos, como óxidos, hidroxilas e grupos carboxila, resultando em uma carga superficial globalmente negativa. Nesse contexto, determinar o ponto isoelétrico pode ser desafiador, pois diferentes regiões do material podem manifestar comportamentos distintos em relação ao pH (Dey *et al.*, 2021).

5.2.4 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

A polidispersão constitui uma métrica que avalia a amplitude das variações de tamanho nas partículas da amostra. Um índice de polidispersão (PDI) reduzido denota uma distribuição mais uniforme de tamanhos de partículas, refletindo homogeneidade. Em contrapartida, um PDI mais elevado indica uma distribuição mais heterogênea. Valores de PDI inferiores a 0,5 apontam para uma população de partículas homogênea, ao passo que valores superiores sugerem uma distribuição ampla de tamanhos ou até mesmo a presença de várias populações distintas (Basualto *et al.*, 2015).

Foram analisadas a distribuição de tamanho médio das partículas em suspensão para o M-OPP, OPP e a MNP. Os resultados indicaram que a OPP apresentou o maior diâmetro, com $1381,0 \pm (1,0)$ nm, mas não apresentou uma boa dispersão, sugerindo uma distribuição heterogênea, ou seja, que as partículas variaram significativamente em tamanho.

Todavia, o tamanho da magnetita foi de $190,0 \pm (0,4)$ nm. Esperava-se que fosse obtido tamanhos menores. Possivelmente, devido à dispersão em meio aquoso, as partículas demonstraram uma tendência significativa à aglomeração. O tamanho M-OPP foi de $260,3 \pm (0,4)$ nm. Em relação a magnetita, teve um aumento aparente o que sugere à maior disponibilidade de íons hidrogênio competindo pela ligação a grupos funcionais de superfície (Nathan *et al.*, 2021).

As MNP e M-OPP apresentaram uma boa distribuição ($PDI < 0,5$), com tamanhos uniforme de partículas, diferente da OPP que apresentou PDI superior a 0,5.

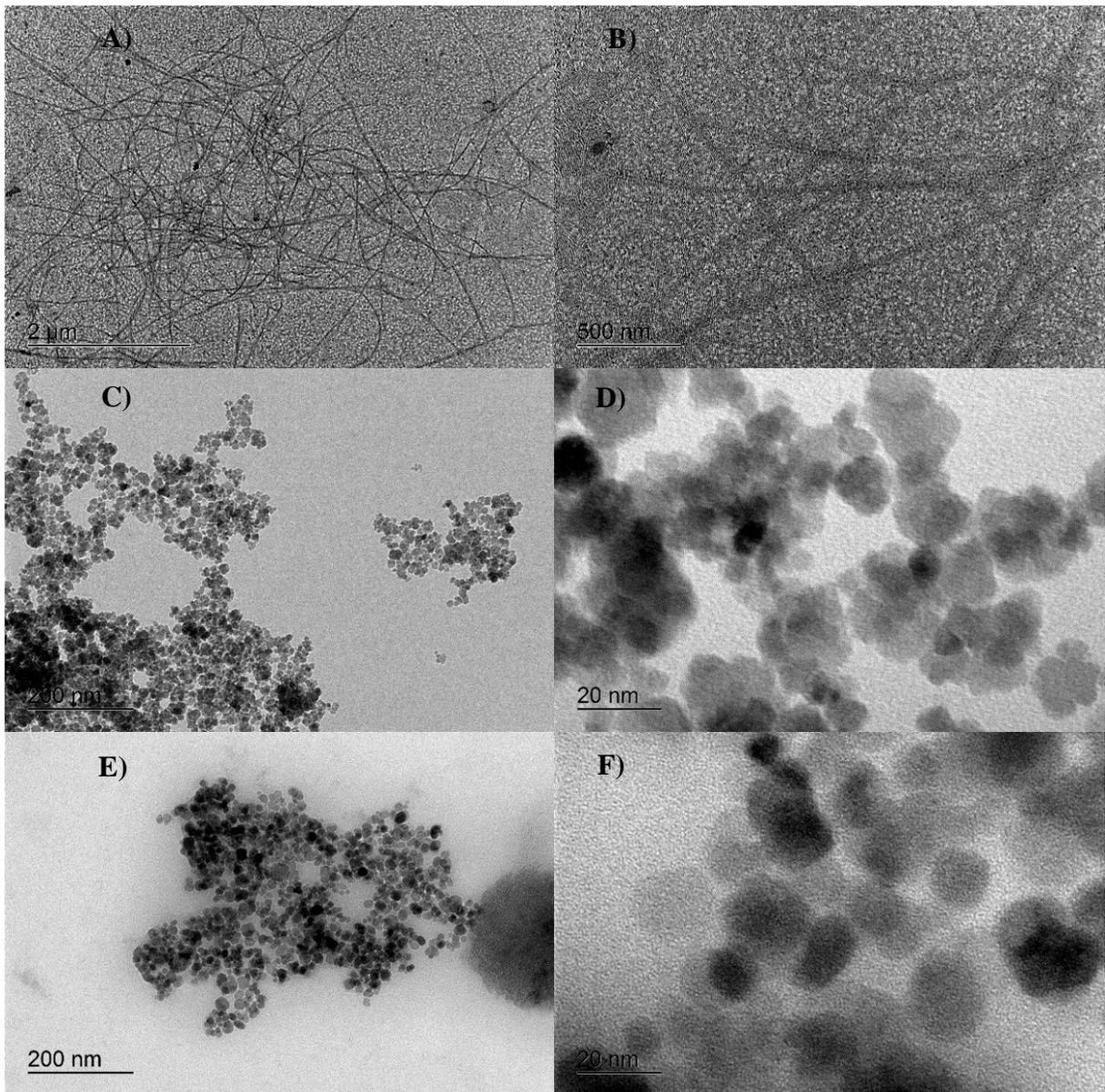
5.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Na Figura 18 – A e B, foi observada a estrutura complexa e amorfa da casca de laranja. Esta possui fibras de tamanhos variados e indefinidos. Devido ao uso direto da casca de laranja como o M-OPP, sem passar por processos específicos de modificação química ou tratamento ácido, é mais provável que sua estrutura tenha mantido uma natureza amorfa.

O M-OPP exibiu uma morfologia similar às MNP, consistindo em partículas esféricas de tamanhos não uniformes (Figura 18 - C e D). Observou-se um aumento na área superficial do M-OPP em comparação com a MNP.

As MNP (Figura 18 – E e F) exibiram um formato predominantemente esférico indicando uma distribuição mais uniforme, em termos de geometria. Além de morfologia de superfície lisa, sugerindo uma estrutura homogênea e regular na escala nanométrica, porém exibe uma leve aglomeração das partículas, mas não significativa experimentalmente.

Figura 18 – Microscopias Eletrônica de Transmissão (TEM) dos materiais: OPP, MNP e M-OPP.



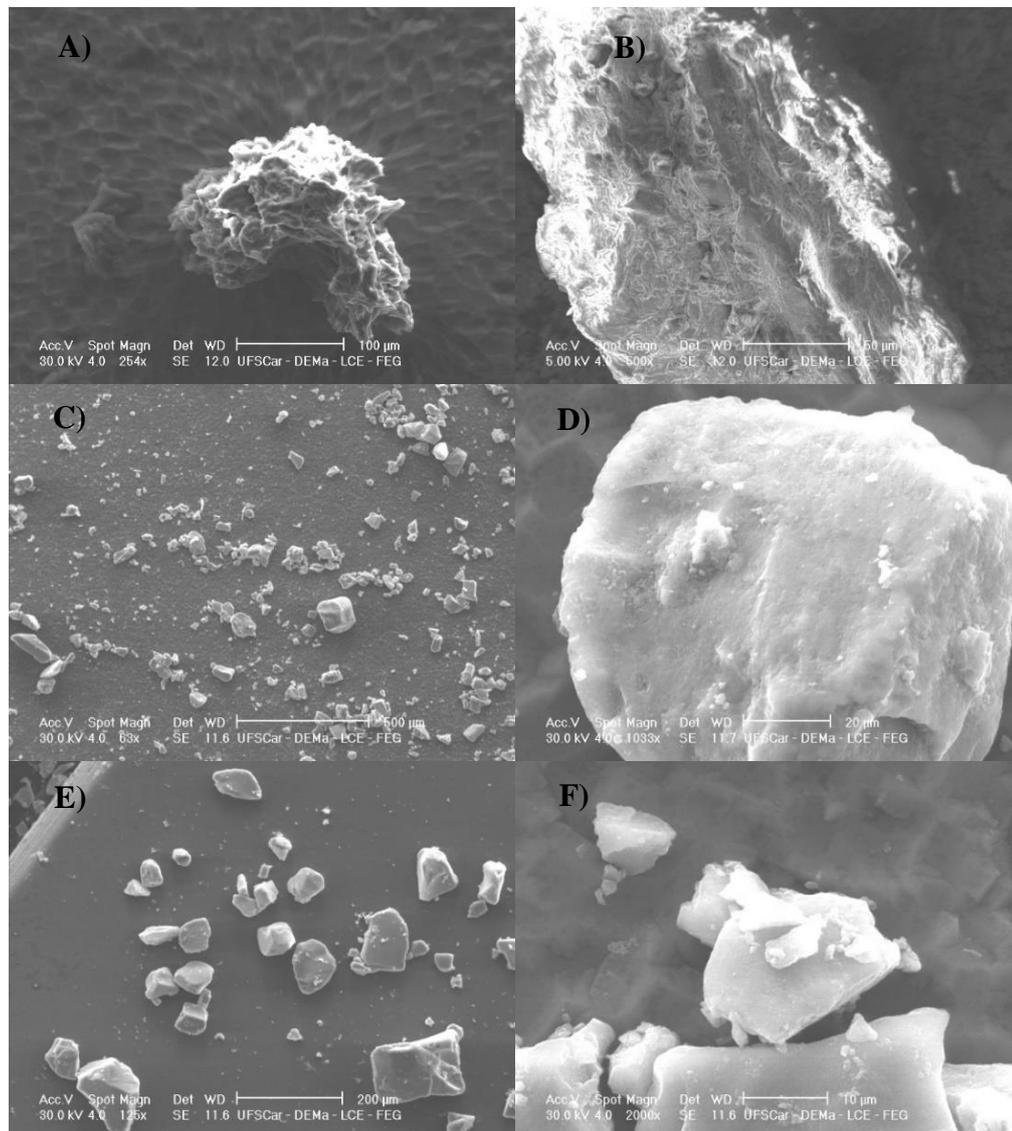
Fonte: Autor (2024).

Legenda: A) e B) - TEM da OPP com resolução de 4 e 10 Kx respectivamente, C) e D) - TEM do M-OPP com resolução de 25 e 200 Kx respectivamente, E) e F) - TEM da MNP com resolução de 25 e 200 Kx respectivamente.

5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas pelo MEV mostram uma análise ótica da superfície dos adsorventes, pelas quais evidencia-se as suas morfologias e texturas. Observa-se nestas imagens (Figura 19) superfícies heterogêneas, com tamanhos de partículas distintas e formas irregulares.

Figura 19 – Microscopias Eletrônica de Varredura (MEV) dos materiais: OPP, MNP e M-OPP.



Fonte: Autor (2024).

Legenda: A) e B) - MEV da OPP com resolução de 254 e 1000 Kx respectivamente, C) e D) - MEV do M-OPP com resolução de 63 e 1033 Kx respectivamente, E) e F) - MEV da MNP com resolução de 125 e 2000 Kx respectivamente.

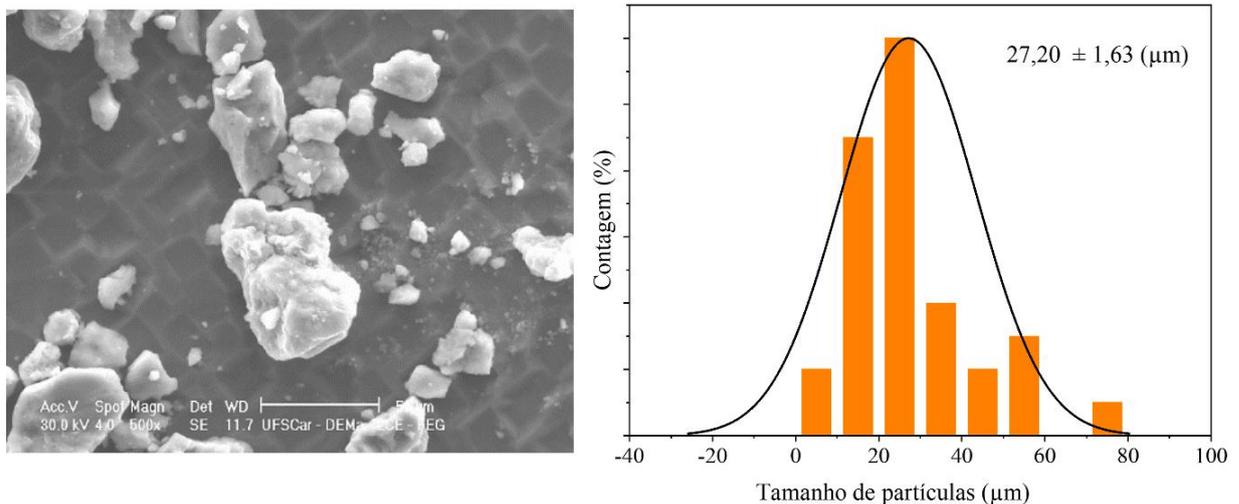
A topografia da OPP observada na Figura 19 – A e B, é irregular, com contornos rugosos e uma superfície heterogênea. As partículas apresentam uma forma complexa e não uniforme. Observou-se uma superfície rugosa, texturizada, com fibras irregulares e com várias cavidades e espaços entre as fibras que são favoráveis para atuarem como suporte para a MNP (Zhou *et al.*, 2023).

O M-OPP, a estrutura apresentada na Figura 19 – C e D, mostrou ser relativamente compacto e arredondado, com uma forma mais regular em comparação com a casca de laranja não modificada. Apresentou uma superfície lisa, com pouca rugosidade, textura leve e pequenas

protuberâncias que podem auxiliar na retenção de contaminantes (Praipipat *et al.*, 2023). Essa suavização em sua superfície é resultado da modificação da casca de laranja durante o processo de incorporação da magnetita, uma vez que essa incorporação foi confirmada pelas análises de FTIR e TGA.

A MNP, exibida na Figura 19 – E e F, mostra partículas com formas angulares, irregulares e com características de uma estrutura cristalina. Apresenta superfície lisa, plana e com bordas angulares. Pequenas partículas estão presentes na imagem, algumas delas aderidas à superfície das partículas maiores. Isso pode indicar agregação ou aglomeração de partículas menores de magnetita.

Figura 20 – Histograma do M-OPP.



Fonte: Autor (2024).

Analisando a distribuição dos tamanhos das partículas do M-OPP, constatou-se que houve uma distribuição ampla e assimétrica, com tamanhos variando aproximadamente de 0,8 até 80 µm. O histograma revelou um pico em torno de 20 a 30 µm, indicando que a maioria das partículas apresenta esse tamanho. A análise estatística dos dados estimou que o tamanho médio das partículas do M-OPP é de 27,20 µm com um desvio padrão de $\pm 1,63$ µm. Isso sugere que, embora a maioria das partículas estejam concentradas em torno de 20 a 30 µm, há uma variabilidade significativa nos tamanhos das partículas.

5.2.7 Área superficial específica e porosimetria

A análise da área superficial específica e da porosidade são propriedades essenciais em materiais porosos, ou seja, refere-se à estrutura física do M-OPP onde a adsorção ocorre. Os

poros são as cavidades ou canais na superfície ou no interior do material que permitem a passagem e retenção de moléculas adsorvidas, frequentemente são avaliadas por meio da técnica de “*Brunauer-Emmett-Teller - BET*” (Praipipat *et al.*, 2023).

Na prática, a análise BET consiste na adsorção de uma molécula de gás, geralmente nitrogênio, na superfície do material poroso. Essa adsorção é realizada a baixas pressões a 77 K, utilizando a capacidade de adsorção da monocamada e a área da seção transversal molecular do nitrogênio. A capacidade de adsorção da monocamada, que inevitavelmente incorpora adsorbatos em camadas de adsorção mais elevadas, conduz a uma superestimação significativa da área superficial (Zou *et al.*, 2021).

A área da seção transversal molecular do nitrogênio é uma constante empregada para calcular a área superficial específica com base na quantidade de gás adsorvido. Essa medida descreve a área ocupada por uma molécula de nitrogênio na superfície do material poroso, sendo influenciada pela pressão do sistema, tamanho dos poros e pela afinidade de adsorção (Zou *et al.*, 2021).

A análise da área superficial do M-OPP e da MNP, conforme apresentado na Tabela 6, revela que o M-OPP possui uma área superficial consideravelmente maior que a da MNP. Esse resultado sugere uma maior exposição dos locais de adsorção, aumentando a sua capacidade adsortiva. Isso se deve à presença de múltiplos grupos funcionais no M-OPP, que desempenham um papel crucial no aumento dessa capacidade.

Tabela 6 – Área superficial específica e porosimetria dos materiais: M-OPP e MNP.

MATERIAIS	ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (M ² /g)	VOLUME DOS POROS DE ADSORÇÃO (CM ³ /g)	DIÂMETRO MÉDIO DOS POROS (nm)
Biossorvente (M-OPP)	41,637	0,009	2,160
Magnetita (MNP)	11,974	0,002	2,111

Fonte: Autor (2024).

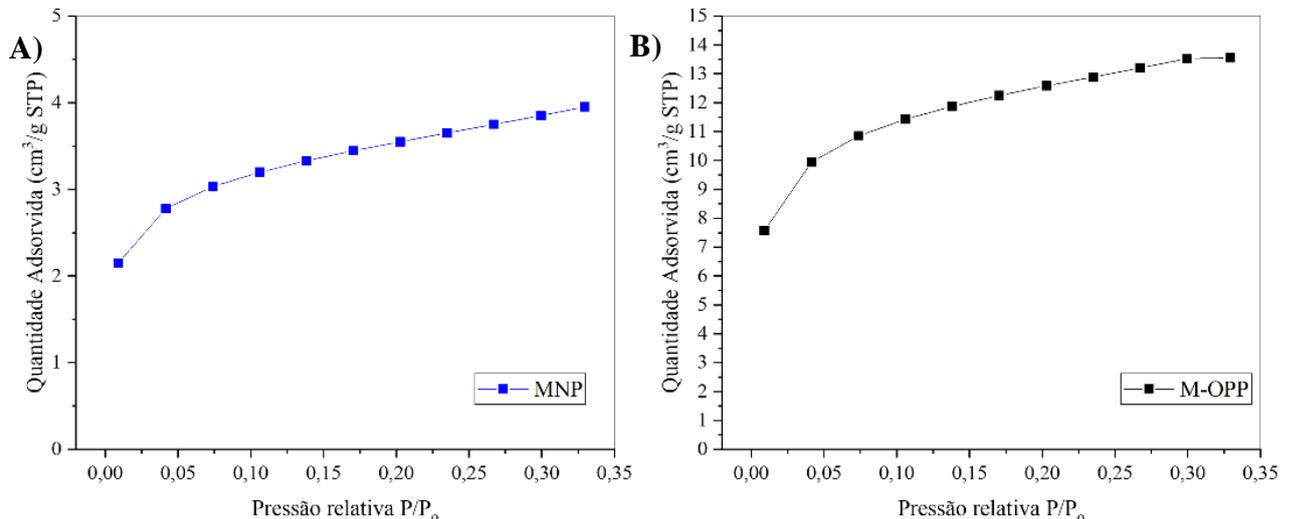
Os dados apresentados na Tabela 6, também mostram que os materiais em análise possuem diâmetros médios de poros semelhantes. De acordo a resolução da IUPAC, indica que o diâmetro médio dos poros do M-OPP (2,158 nm) e da MNP (2,111 nm) são caracterizados como materiais mesoporosos (materiais com poros cujo diâmetro varia entre 2 nm e 50 nm) (IUPAC,1991).

Com poros de 2,16 nm dentro de uma partícula de 27,20 nm, a integridade estrutural do M-OPP é mantida. Os poros são pequenos o suficiente para que a partícula possa suportar fisicamente a rede de canais internos sem desmoronar. Os pequenos poros aumentam a área de superfície disponível para adsorção, enquanto o tamanho total da partícula permite uma manipulação prática e eficiente do material (Liu *et al.*, 2021).

O M-OPP apresentou diâmetro médio de poros 2,3 % maior do que da MNP, isso pode sugerir uma maior resistência mecânica devido à sua estrutura menos densa. Também possui um volume de poros 4,5 vezes superior, facilitando a difusão de moléculas maiores. Essa diferença sugere que a distribuição de poros no M-OPP foi mais uniforme, enquanto o outro material pode apresentar uma distribuição mais concentrada em uma faixa estreita de diâmetros de poros, resultando em uma maior densidade de porosidade (Pourhakkak *et al.*, 2021).

No entanto, observando os resultados das isotermas obtidas para ambos os materiais (Figura 21), nota-se que, embora eles sejam considerados mesoporosos, pode haver uma quantidade significativa de microporos presentes, dominando o comportamento de adsorção, caracterizado como Tipo I, segundo a (IUPAC,1991). O diâmetro médio dos poros está muito próximo do limite inferior da faixa mesoporosa (2 nm), resultando em um comportamento similar ao dos microporos.

Figura 21 - Isotermas de adsorção do BET dos materiais: A) MNP e B) M-OPP.



Fonte: Autor (2024).

A presença de uma distribuição bimodal de poros, com uma fração significativa de microporos junto aos mesoporos, pode resultar em uma isoterma do Tipo I. Isso significa que a síntese do material pode ter produzido uma mistura de diferentes tamanhos de poros, resultando

em uma área de adsorção heterogênea. A presença de microporos pode melhorar a adsorção de pequenas moléculas, mas pode limitar a difusão de substâncias maiores (Sonwane; Bhatia, 2000).

Portanto, essa distribuição heterogênea de poros e de tamanho de partículas, pode ter interferido na análise das isotermas, fazendo ela parecer mais inclinada, apresentando características de uma isoterma do Tipo I ao invés do Tipo IV, que é o tipo mais relatado na literatura sobre biossorbentes a base de casca de laranja. Esse fenômeno também ocorre quando a curva de dessorção é menor que a de adsorção, sugerindo que a dessorção começa a ocorrer a pressões mais baixas do que a adsorção, típica de materiais com uma distribuição ampla de poros (Praipipat *et al.*, 2023).

5.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM M-OPP

O estudo da capacidade de adsorção do M-OPP foi fundamental não apenas para avançar o conhecimento científico sobre suas propriedades, mas para poder avaliar sua capacidade de adsorção, para os metais Cd e Pb.

5.3.1 Ajuste dos modelos de cinética para Cd e Pb em M-OPP

Com os dados de absorvância e a curva de calibração obtida, ajustaram-se os modelos de cinética de Pseudo-primeira e segunda ordens, Elovich e Avrami. A Tabela 7, a seguir, apresenta as estimativas de parâmetros de diferentes modelos cinéticos ajustados aos dados de adsorção, com suas estimativas, desvio padrão (DP) e o valor-p.

Tabela 7 - Expressões, estimativas, desvio padrão e significância dos parâmetros dos modelos de cinética de adsorção de Cd e Pb em M-OPP.

MODELO	PARÂMETROS	ESTIMA-TIVA Pb	ESTIMA-TIVA Cd	DP Pb	DP Cd	VALOR-P Pb	VALOR-P Cd
PPO $q_t = q_{e1}(1 - \exp(-k_f t))$	q_{e1} (mg g ⁻¹)	5,323	0,177	0,112	0,001	<0,0001***	<0,0001***
	k_f (min ⁻¹)	2,878	3,396	0,391	0,128	<0,0001***	<0,0001***
PSO $q_t = \frac{q_{e2}^2 k_s t}{1 + q_{e2} k_s t}$	q_{e2} (mg g ⁻¹)	5,610	0,184	0,088	0,002	<0,0001***	<0,0001***
	k_s (g mg ⁻¹ . min ⁻¹)	0,734	29,800	0,095	3,230	<0,0001***	<0,0001***
ELOVICH $q_t = \frac{\ln(1 + \alpha \beta t)}{\beta}$	α (mg g ⁻¹ . min ⁻¹)	351,155	54,990	359,062	95,731	0,353	0,579
	β (mg g ⁻¹)	1,540	56,268	0,236	11,705	0,0001***	0,0090**
AVRAMI $q_t = q_e(1 - \exp(-k_{AV} t^{n_{AV}}))$	q_e (mg g ⁻¹)	5,490	0,178	0,122	0,001	<0,0001***	<0,0001***
	k_{AV} (min ⁻¹)	1,618	2,866	0,204	0,196	<0,0001***	<0,0001***

Fonte: Autor (2024).

Legenda: ** significativo a 1%; *** significativo a 0,1%. PPO: pseudo-primeira ordem, PSO: pseudo-segunda ordem, DP: desvio padrão.

A estimativa mostra o valor estimado do parâmetro baseado no ajuste do modelo aos dados experimentais. O DP indica a variabilidade ou incerteza na estimativa dos parâmetros, ou seja, valores menores indicam estimativas mais precisas. Já o valor-p indica a significância estatística do parâmetro. Valores-p menores que 0,05 geralmente indicam que a estimativa do parâmetro é estatisticamente significativa (Foo; Hameed, 2010; Rice, 1989):

- ***: Altamente significativo ($p < 0,001$);
- **: Significativo ($p < 0,01$);
- *: Moderadamente significativo ($p < 0,05$);
- Sem asteriscos: Não significativo ($p \geq 0,05$).

Ao que se pode observar na Tabela 7, todos os parâmetros dos modelos de cinética foram significativos ($p < 0,05$), com exceção do parâmetro α do modelo de Elovich, o que mostra que ele não foi adequado ao ajuste dos dados, pois apresentou valor-p não significativo.

De forma geral, para o Cd os modelos apresentaram coeficientes de determinação múltipla ajustado R^2_{ajust} : PPO (99,73%), PSO (99,05%), Elovich (95,70%) e Avrami (99,81%).

Para o Pb, os modelos apresentaram R^2_{ajust} : PPO (96,60%), PSO (98,57%), Elovich (93,03%) e Avrami (97,90%). Os valores de R^2 sugerem um bom ajuste dos dados aos modelos.

O coeficiente de determinação múltipla ajustado, frequentemente denotado como R^2_{ajust} , é uma medida estatística que leva em conta o número de preditores no modelo e o tamanho da amostra. É utilizado em modelos de regressão múltipla para avaliar a qualidade do ajuste do modelo, permitindo a exclusão de variáveis irrelevantes (Nyankson *et al.*, 2020).

Posteriormente foram avaliadas as pressuposições da regressão não linear (análise de resíduos), e os resultados são apresentados na Tabela 8:

Tabela 8 - Valor-p obtido para os testes da análise dos resíduos dos modelos de cinética de adsorção Cd e Pb em M-OPP.

MODELO	METAIS	TESTE DE SHAPIRO-WILK	TESTE DE BOXPEARSE	TESTE DE BREUSCH-PAGAN
PPO	Pb	0,0014**	0,244	0,646
	Cd	0,221	0,283	0,728
PSO	Pb	0,920	0,507	0,078
	Cd	0,888	0,468	0,0068**
AVRAMI	Pb	0,331	0,168	0,0198*
	Cd	0,417	0,787	0,285

Fonte: Autor (2024).

Legenda: PPO: pseudo-primeira ordem, PSO: pseudo-segunda ordem.

Esta Tabela 8, apresenta os valores-p obtidos a partir de três testes estatísticos diferentes aplicados aos resíduos dos modelos cinéticos de adsorção de Cd e Pb em M-OPP. Estes testes são (Cardoso *et al.*, 2023):

- Shapiro-Wilk: avalia a normalidade dos resíduos. Um valor-p maior que 0,05 indica que os resíduos não diferem significativamente de uma distribuição normal;
- Box-Pearse: verifica a presença de autocorrelação nos resíduos. Um valor-p maior que 0,05 indica que não há autocorrelação significativa;
- Breusch-Pagan: testa a homocedasticidade (constância da variância dos resíduos). Um valor-p maior que 0,05 sugere que a variância dos resíduos é constante.

Ao que se pode observar na Tabela 8, os resíduos do modelo PSO para o teste de Breusch-Pagan apresentou heterocedasticidade (variância não constante), pois o valor-p obtido foi menor que 0,05, para o Cd. Para o modelo PSO, os resíduos de Pb são normais e homocedásticos.

Para o modelo PPO, os resíduos de Pb não são normais ($p < 0,05$), mas são homocedásticos. Para Cd, os resíduos são normais e homocedásticos. Para o modelo de Avrami, os resíduos de Pb são normais, mas apresentam heterocedasticidade. Para Cd, os resíduos são normais e homocedásticos. Portanto, os modelos PPO e PSO apresentaram problemas específicos com os resíduos de Pb e Cd, respectivamente, enquanto o modelo Avrami apresentou heterocedasticidade para Pb. O modelo PPO não se ajustou bem a nenhum dos metais, apresentando problemas, por isso foi excluído da análise.

Os modelos PSO e de Avrami parecem ajustar-se melhor aos dados de adsorção de Pb e Cd respectivamente, em M-OPP, em termos de análise de resíduos, então prosseguiu-se com a seleção entre os modelos restantes obtendo-se os critérios de informação AICc, AIC e BIC (Tabela 9):

Tabela 9 - Critérios de seleção dos modelos de cinética de adsorção de Cd e Pb em M-OPP.

MODELOS	METAIS	AICC	AIC	BIC
AVRAMI	Cd	-48,962	-53,96	-51,702
	Pb	11,281	4,614	6,205
PSO	Cd	-13,922	-16,589	-14,894
	Pb	3,274	-0,154	1,038

Fonte: Autor (2024).

Legenda: AICc: critério de informação de Akaike corrigido, BIC: critério de informação Bayesiano, AIC: critério de informação de Akaike.

O critério de informação de Akaike (AIC) e o critério de informação Bayesiano (BIC) são métricas que mensuram a qualidade de um modelo estatístico visando também a sua simplicidade. Fornecem valores para comparação e seleção de modelos, em que menores valores de AIC e BIC representam uma maior qualidade e menor complexidade de análises, segundo estes critérios (Jian *et al.*, 2017).

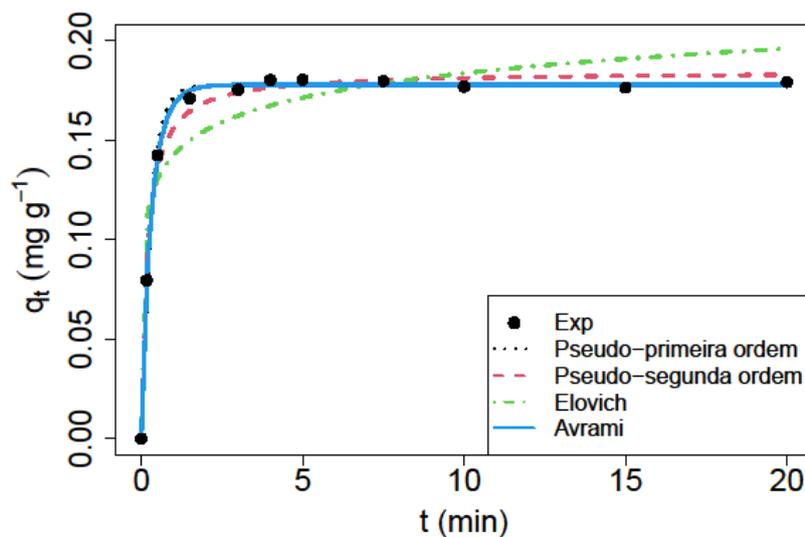
Conforme pode ser observado na Tabela 9, o modelo de ordem fracionária de Avrami apresentou os menores valores de todos os critérios de informação, com uma diferença maior que 2 unidades em relação ao de PSO. Portanto, é o modelo que melhor se ajustou aos dados

para o Cd. Já o modelo PSO foi o que melhor se ajustou aos dados de adsorção de Pb em M-OPP, uma vez que apresentou os menores valores de todos os critérios de informação.

As curvas de cinética de adsorção de Cd e Pb em M-OPP também mostram um melhor ajuste dos respectivos modelos, permitindo avaliar a quantidade máxima adsorvida (q_e) de Cd e Pb. Estes resultados indicam que o modelo de Avrami é mais adequado para descrever a cinética de adsorção de Cd, enquanto o modelo PSO é mais adequado para a adsorção de Pb. A escolha do modelo correto é essencial para uma compreensão precisa da dinâmica de adsorção e para a otimização dos processos de remoção de metais pesados utilizando M-OPP.

As curvas de cinética de adsorção de Cd e Pb em M-OPP e suas respectivas interpretações serão apresentadas nas Figuras 22 e 23.

Figura 22 - Modelos de cinética de adsorção de Cd em M-OPP.



Fonte: Autor (2024).

O gráfico apresentado mostra a cinética de adsorção do Cd no M-OPP, com melhor ajuste no modelo de ordem fracionária de Avrami, representado por uma linha contínua azul. De acordo com esse modelo, a capacidade máxima adsorptiva (q_e) do M-OPP na concentração de Cd de (1 mg L^{-1}), que foi estudada, foi de $0,178 \text{ mg g}^{-1}$ (intervalo de confiança de 95%: $0,178 \pm 0,180 \text{ mg g}^{-1}$) e a taxa de adsorção se estabilizou após 5 minutos.

Obteve-se um valor de k (constante de taxa de Avrami) com intervalo de confiança de 95%: $2,866 \pm 0,833 \text{ min}^{-1}$, significando que a adsorção ocorreu a uma taxa moderada, com um mecanismo de adsorção que pode não ser um simples crescimento linear, mas possivelmente um processo mais complexo ou de taxa decrescente, podendo indicar heterogeneidade no sistema ou uma combinação de diferentes mecanismos de adsorção. A unidade de k na equação

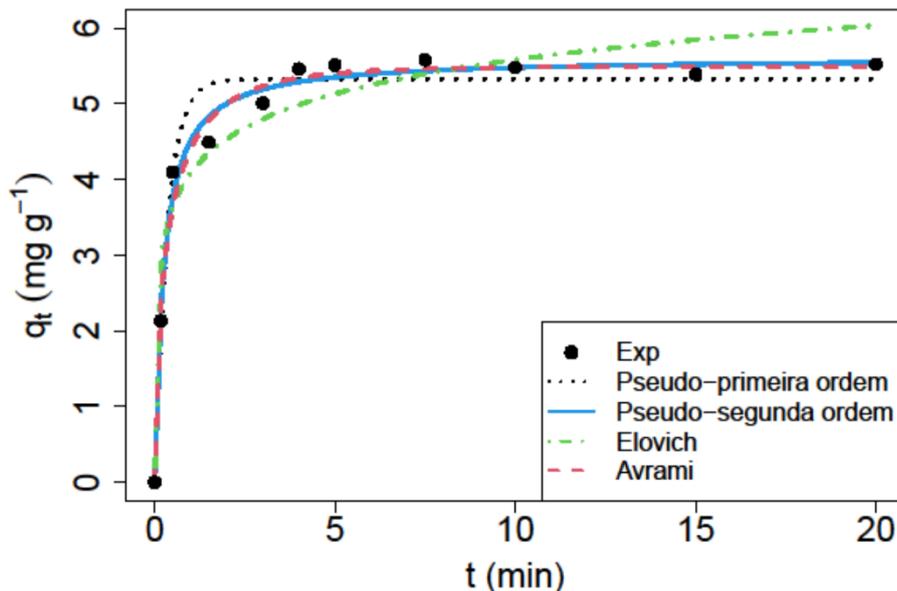
de Avrami depende do valor do expoente n . Se n é adimensional, então a unidade de k é inversa do tempo elevado à potência n :

$$k = \text{min}^{-n}$$

O expoente de Avrami refere-se a um número fracionário relacionado com possíveis alterações do mecanismo de adsorção durante o processo, o que significa que, ao invés do mecanismo de adsorção seguir apenas uma ordem de cinética inteira e constante, ele poderia seguir cinéticas de múltiplas ordens que se alteram durante o processo de adsorção (Zeng *et al.*, 2024).

O modelo de ordem fracionária considera possíveis mudanças em função da concentração do analito, pelo qual podem ocorrer a formação e o crescimento de camadas adsorvidas de maneira complexa. O modelo se aplicou ao M-OPP porque possivelmente ele apresenta superfícies heterogêneas, onde os poros de adsorção não são uniformes, refletindo variações na energia e na acessibilidade dos sítios de adsorção (Wang; Guo, 2023).

Figura 23 - Modelos de cinética de adsorção de Pb em M-OPP.



Fonte: Autor (2024).

O gráfico apresentado mostra a cinética de adsorção do Pb no M-OPP, com melhor ajuste no modelo de PSO, representado por uma linha contínua azul. Este modelo mostra um ajuste mais próximo aos dados experimentais ao longo de todo o tempo, especialmente após os primeiros minutos. De acordo com o modelo de PSO, a capacidade máxima adsorvida (q_e) do M-OPP na concentração de Pb estudada (20 mg L^{-1}) foi de $5,430 \text{ mg g}^{-1}$ (intervalo de confiança de 95%: $5,430 \pm 0,581 \text{ mg g}^{-1}$). Estabilizou a sua taxa de adsorção após 5 minutos.

Obteve-se um valor de k_2 (constante de taxa de pseudo-segunda ordem) com intervalo de confiança de 95%: $0,734 \pm 0,090 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, isso denotou uma taxa de adsorção rápida e eficiente no início, caracterizada pela disponibilidade de poros de adsorção, posteriormente, à medida que eles começam a ser ocupados, o processo envolveu a formação de ligações químicas entre o Pb e o M-OPP. Com o tempo, a taxa de adsorção foi diminuindo até atingir o equilíbrio, onde a quantidade de Pb adsorvida (q_e) ficou constante e a taxa de adsorção foi igual à taxa de dessorção. Esse mecanismo é característico da quimiossorção (Wang; Guo, 2023).

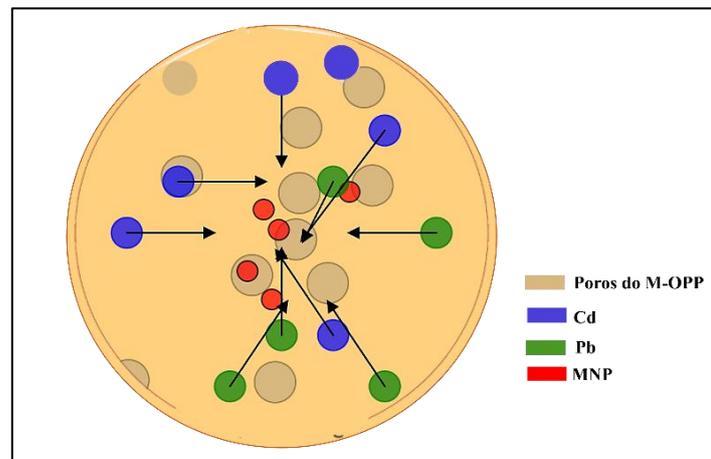
O modelo de PSO é amplamente utilizado para descrever a cinética em sistemas onde a adsorção é dependente da quantidade de adsorbato presente na superfície do adsorvente e as interações químicas entre o adsorbato e os poros de adsorção são significativas. Eles identificaram três condições em que o modelo PSO se aplica: quando C_0 é baixo, no estágio final do processo adsorptivo e quando há abundância de sítios de adsorção (Guo; Wang, 2019).

Segundo Wang; Guo (2023), o processo de adsorção desses metais pode ainda abranger uma etapa mais lenta de controle ou limitação da taxa devido as baixas concentrações estudadas. Compreender essa etapa limitante pode ajudar a melhorar o desempenho do biossorvente. Isso pode ser feito avaliando a possibilidade de resistência de difusão intrapartícula do Cd e do Pb.

A possibilidade de resistência de difusão intrapartícula pode controlar a taxa de adsorção e influenciar a eficiência do processo. Esse fenômeno refere-se à dificuldade ou barreira ao movimento de moléculas de adsorbato (substância que está sendo adsorvida) para o interior dos poros do adsorvente durante o processo de adsorção, o qual ocorre um movimento do adsorbato da superfície externa das partículas para os sítios de adsorção no interior das partículas. Este movimento pode ocorrer por difusão tanto em microporos quanto em macroporos (Grathwohl, 1998).

A seguir, um esquema generalizado representando o processo de difusão intrapartícula dos metais com o M-OPP:

Figura 24 - Ilustração do processo de difusão intrapartículas entre Cd e Pb no M-OPP.



Fonte: Autor (2024).

Esta representação, mostra como os íons metálicos se movem do exterior para o interior do M-OPP, onde interagem com os sítios ativos presentes nos poros e na superfície. Neste caso, a difusão intrapartícula é um processo chave na adsorção de íons metálicos, como Cd e Pb.

Estima-se que os íons Cd e Pb inicialmente entram em contato com a superfície do M-OPP e são adsorvidos nos sítios disponíveis na superfície externa. Em seguida, os íons metálicos começam a difundir-se para o interior dos poros do biossorvente. Este movimento é impulsionado pelo gradiente de concentração entre a superfície externa e o interior dos poros.

Conforme os íons metálicos se movem para o interior dos poros, eles encontram mais sítios ativos onde podem ser adsorvidos. Essa etapa pode ser limitada pela taxa de difusão dos íons através dos poros do M-OPP. Eventualmente, a concentração de Cd e Pb dentro dos poros atinge um equilíbrio com a concentração na solução, resultando na saturação dos sítios de adsorção e na quantidade de adsorbato adsorvida por unidade de massa do adsorvente quando o sistema atinge o equilíbrio (q_e) (Wang; Guo, 2023).

Portanto, a difusão intrapartícula no M-OPP é um processo multifásico que envolve a adsorção inicial na superfície, seguida pela difusão dos íons metálicos para os poros internos até atingir o equilíbrio. As MNP distribuídas dentro do M-OPP, atuam, neste caso, como facilitadoras na separação do adsorvente após o processo de adsorção.

Deste modo, avaliou-se este efeito utilizando o modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris, para Cd e Pb, cujas informações são apresentadas nas Tabelas 10 e 11 respectivamente:

Tabela 10 - Informações dos modelos de difusão intrapartícula de Weber - Morris no estudo de cinética de adsorção de Cd no M-OPP.

MODELO	PARÂMETROS	ESTIMATIVA	DP	VALOR-P	R ²
Modelo 1	C ₁ (mg g ⁻¹)	-0,0007	0,0020	0,7766	0,9995
	k _{id1} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	0,2013	0,0043	0,0137*	
Modelo 2	C ₂ (mg g ⁻¹)	0,1330	0,0101	0,0009***	0,8348
	k _{id2} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	0,0234	0,0060	0,0300*	
Modelo 3	C ₃ (mg g ⁻¹)	0,1817	0,0034	<0,0001***	0,2228
	k _{id3} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	-0,0009**	0,0010	0,4221	

Fonte: Autor (2024).

Legenda: ***significativo a 0,1%, ** significativo a 1%, DP: desvio padrão.

Tabela 11 - Informações dos modelos de difusão intrapartícula de Weber - Morris no estudo de cinética de adsorção de Pb no M-OPP.

MODELO	PARÂMETROS	ESTIMATIVA	DP	VALOR-P	R ²
Modelo 1	C ₁ (mg g ⁻¹)	-0,0652	0,178	0,7766	0,9957
	k _{id1} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	57,643	0,3777	0,0416*	
Modelo 2	C ₂ (mg g ⁻¹)	33,105	0,1723	0,0027**	0,9756
	k _{id2} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	10,272	0,1149	0,0123*	
Modelo 3	C ₃ (mg g ⁻¹)	55,258	0,1062	<0,0001***	0,0300
	k _{id3} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	-0,0117	0,0332	0,7426	

Fonte: Autor (2024).

Legenda: ***significativo a 0,1%; ** significativo a 1%, DP: desvio padrão.

As tabelas fornecidas descrevem os resultados dos modelos de difusão intrapartícula de Weber-Morris no estudo da cinética de adsorção do M-OPP. Os parâmetros do modelo incluem C (constante relacionada à espessura da camada limite), k_{id} (constante de taxa de difusão intrapartícula) e o valor-p, que aponta a significância estatística do parâmetro. Valores menores sugerem maior significância. O R^2 indica o quão bem os dados se ajustam ao modelo. Valores mais próximos de 1 indicam um ajuste melhor (Grathwohl, 1998).

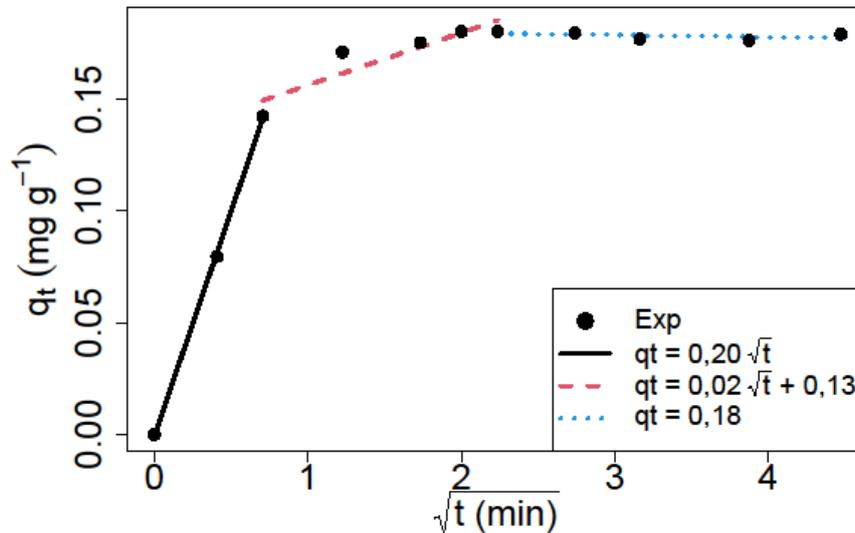
Conforme as Tabelas 10 e 11, os modelos 1 e 2 mostraram-se estatisticamente significativos, uma vez que os parâmetros kid_1 e kid_2 , que representam as taxas de difusão intrapartícula, foram significativos para Cd ($p = 0,0137$ e $p = 0,0300$, respectivamente) e Pb ($p = 0,0416$ e $p = 0,0123$, respectivamente).

Observou-se também que os modelos apresentaram alta correlação com os dados de Cd ($\rho_1 = 0,9998$ e $\rho_2 = 0,9137$, respectivamente) e Pb ($\rho_1 = 0,9979$ e $\rho_2 = 0,9877$, respectivamente). No entanto, para o modelo 1, o parâmetro C não foi significativo. Esses resultados sugerem que a velocidade do processo de adsorção foi influenciada por duas etapas determinantes (Grathwohl, 1998):

- a) taxas de difusão intrapartícula (kid_1 e kid_2): estas taxas indicam a velocidade com que os contaminantes Cd e Pb se difundem dentro das partículas adsorventes. São parâmetros que influenciam diretamente a velocidade do processo de adsorção, pois afetam a eficiência com que os contaminantes são capturados pelos sítios de adsorção;
- b) correlação com os dados experimentais (ρ_1 e ρ_2): a alta correlação de correlação ρ_1 e ρ_2 indica quão bem os modelos 1 e 2 se ajustam aos dados experimentais de adsorção de Cd e Pb. Essa precisão no ajuste é crucial para validar a capacidade preditiva dos modelos em descrever o comportamento do processo de adsorção.

Nas Figuras 25 e 26 são apresentados os modelos de Weber-Morris para os dados de cinética de adsorção. Os gráficos irão apresentar os diferentes modelos que foram ajustados aos dados experimentais para descrever as diferentes fases do processo de adsorção do M-OPP, permitindo assim uma análise detalhada dos modelos ajustados a fim de compreender melhor os mecanismos de adsorção e a eficiência do M-OPP.

Figura 25 - Modelos de difusão intrapartícula de Weber-Morris para a cinética de adsorção de Cd em M-OPP.



Fonte: Autor (2024).

O gráfico da Figura 25 mostra as etapas da difusão intrapartícula do M-OPP sobre o íon Cd presente na amostra em função da raiz quadrada do tempo (\sqrt{t}). Observou-se que no início, na linha preta sólida, que representa o ajuste linear inicial aos dados experimentais, iniciou-se uma fase pela qual a adsorção foi rápida e controlada pela difusão. Que é o principal mecanismo controlando a adsorção, com taxa de $0,20 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{0,5}$.

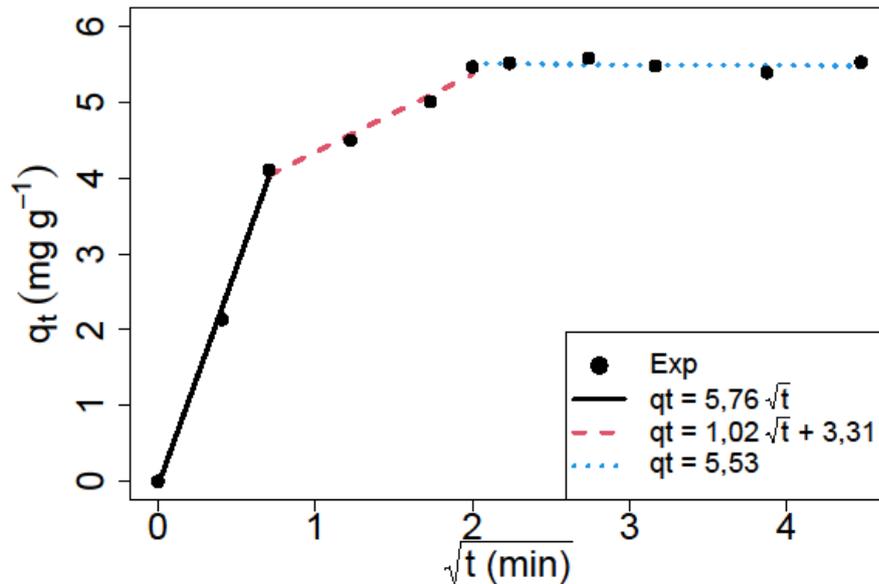
Na segunda fase, indicada pela linha tracejada vermelha, sugere que a adsorção continua de modo mais lento, onde a adsorção ainda segue uma relação linear, mas com um coeficiente angular menor e um intercepto positivo ($C = 0,13$), sugerindo uma difusão intrapartícula continuada, mas com uma possível resistência de filme ou outras limitações.

Na terceira fase, representada pela linha tracejada azul, indica que após um certo período, a quantidade adsorvida atinge um valor constante, indicando que o equilíbrio de adsorção foi alcançado e que a difusão intrapartícula não é mais o fator limitante. Neste ponto, a quantidade de adsorbato adsorvida não muda mais com o tempo, indicando que a capacidade de adsorção do adsorvente foi atingida.

De modo geral, o gráfico mostrou as três etapas distintas do processo de adsorção do íon Cd pelo biossorvente M-OPP. A análise mostrou que inicialmente, a adsorção foi rápida e controlada pela difusão intrapartícula, com uma alta taxa de adsorção devido à abundância de sítios ativos superficiais. Posteriormente, a taxa diminuiu, indicando a transição para uma fase, pela qual a resistência de barreira ou limitações na difusão intrapartícula tornaram-se significativas. Finalmente, o sistema atingiu o equilíbrio com a quantidade adsorvida tornando-

se constante, refletindo a saturação dos sítios de adsorção e a capacidade máxima do bioissorvente.

Figura 26 - Modelos de difusão intrapartícula de Weber-Morris para a cinética de adsorção de Pb em M-OPP.



Fonte: Autor (2024).

Neste gráfico, observa-se as etapas da difusão intrapartícula do M-OPP sobre o íon Pb presente na amostra em função da raiz quadrada do tempo (\sqrt{t}). Sendo a inclinação da linha preta ($q_t = 5,76 \sqrt{t}$) a que representa a taxa inicial de adsorção, indicando que foi um processo rápido, além disso, houve um bom ajuste dos dados experimentais nos primeiros minutos, indicando que, inicialmente, a adsorção seguiu uma relação linear com o tempo.

A linha tracejada vermelha ($q_t = 1,02 \sqrt{t} + 3,31$) capturou a etapa de desaceleração da taxa de adsorção, mostrando também um bom ajuste e uma relação linear. No entanto, essa linha apresentou uma inclinação menor (1,02) e incluiu um termo constante (3,31), sugerindo que, após um certo tempo, a taxa de adsorção diminuiu e o valor de q_t se aproximou de um valor constante.

A linha pontilhada azul representa o momento em que o valor de q_t foi constante, independentemente do tempo, ou seja, a adsorção atingiu um equilíbrio, pelo qual a quantidade adsorvida não aumentou mais significativamente. Após um certo tempo ($\sqrt{t} > 2$) a adsorção atingiu um platô em que q_t se aproximou de um valor constante (5,53 mg/g).

De forma geral, esse gráfico ilustrou a cinética de adsorção em três fases distintas: uma fase inicial rápida, uma fase intermediária com desaceleração da taxa de adsorção e uma fase

final de equilíbrio. Esses comportamentos são característicos de processos de adsorção onde a disponibilidade de sítios ativos e a difusão do adsorbato controlam a dinâmica do sistema.

5.3.2 Ajuste dos modelos de isothermas para Cd e Pb em M-OPP

Obtidos os dados, ajustou-se os principais modelos de isothermas de adsorção em dois parâmetros para modelagem da adsorção de Cd e Pb em M-OPP. Na Tabela 12 a seguir estão apresentadas as principais informações das isothermas ajustadas:

Tabela 12 - Estimativas, desvio padrão e significância dos parâmetros das isotermas de dois parâmetros para adsorção de Cd e Pb em M-OPP.

MODELOS	METAIS	PARÂMETROS	ESTIMATIVAS	DP	VALOR-P
Langmuir $q_e = \frac{q_{\max} b c_e}{1 + b c_e}$	Cd	q_{\max}	1,08	0,14	<0,0001***
		b	0,24	0,05	0,0007***
	Pb	q_{\max}	7,98	0,30	<0,0001***
		b	0,63	0,11	0,0007***
Freundlich $q_e = k_F c_e^{1/n_F}$	Cd	n_F	0,21	0,01	<0,0001***
		k_F	1,41	0,1	<0,0001***
	Pb	n_F	3,84	0,29	<0,0001***
		k_F	4,59	0,60	0,0001***
Dubinin-Radushkevich $q_e = (q_s) \exp(-k_{ad} e^2)$ $e = RT \ln(1 + 1/c_e)$	Cd	q_s	0,54	0,03	<0,0001***
		k_{ad}	$3,1 \times 10^{-7}$	$4,7 \times 10^{-8}$	0,0001***
	Pb	q_s	6,98	0,42	<0,0001***
		k_{ad}	$2,9 \times 10^{-7}$	$9,8 \times 10^{-8}$	0,0227*
Temkin $q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T c_e)$	Cd	b_T	21760,78	3413,66	0,0001***
		A_T	11,46	4,77	0,0372*
	Pb	b_T	1948,15	181,7	<0,0001***
		A_T	16,29	7,35	0,0621
Jovanovic $q_e = q_{\max} (1 - e^{-K_J c_e})$	Cd	q_{\max}	0,68	0,06	<0,0001***
		K_J	0,37	0,06	<0,0001***
	Pb	q_{\max}	7,32	0,3	<0,0001***
		K_J	0,44	0,07	0,0004***

Fonte: Autor (2024).

Legenda: * significativo a 5%, ** significativo a 1%, *** significativo a 0,1%, DP.: desvio padrão.

A Tabela 12 fornece as estimativas, desvio padrão (DP) e a significância dos parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção de dois parâmetros para a adsorção de Cd e Pb no M-OPP. Os modelos de isotermas avaliados foram: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin e Jovanovic. Cada modelo ofereceu diferentes “insights” sobre o comportamento da

adsorção, pelos quais pode-se observar que o Pb teve uma capacidade de adsorção significativamente maior do que o Cd em todos os modelos avaliados. Os parâmetros foram altamente significativos (principalmente a 0,1%), indicando confiabilidade nos ajustes dos modelos.

A adsorção de Cd e Pb foi bem descrita por múltiplos modelos, sugerindo que ambos os metais se adsorvem eficientemente no M-OPP. Entretanto, apenas a isoterma de Temkin apresentou um parâmetro com estimativa estatisticamente não significativa para o Pb, sendo então desconsiderada da análise para ele.

Em seguida, foram ajustadas as isotermas em três parâmetros dos modelos que foram significativos e as principais informações são apresentadas na Tabela 13:

Tabela 13 - Estimativas, desvio padrão e significância dos parâmetros das isotermas de três parâmetros para adsorção de Cd e Pb em M-OPP.

MODELOS	PARÂMETROS	ESTIMATIVA Pb	DP Pb	ESTIMATIVA Cd	DP Cd
Sips $q_e = \frac{q_{\max} K_S c_e^{1/b_{eS}}}{1 + a_S c_e^{1/b_{eS}}}$	q_{\max}	9,02	1,32	0,15	0,0007***
	K_S	0,60	0,13	0,11	0,0086**
	b_{eS}	1,47	0,47	0,12	0,0001***
Radke- Prausnitz $q_e = \frac{q_{RP\text{II}} K_{RP\text{II}} c_e}{1 + K_{RP\text{II}} c_e^{m_{RP\text{II}}}}$	$q_{RP\text{II}}$	5,93	1,38	21,05	0,2876
	$K_{RP\text{II}}$	1,31	0,91	0,01	0,3051
	$m_{RP\text{II}}$	0,91	0,07	0,62	0,0008***
Toth $q_e = \frac{q_{\max} k_T c_e}{[1 + (k_T c_e)^{n_T}]^{1/n_T}}$	q_{\max}	9,37	1,93	0,02	<0,0001***
	k_T	1,55	1,65	0,02	<0,0001***
	n_T	0,57	0,28	2,38	0,0359*
Redlich-Peterson $q_e = \frac{K_{RP} + c_e}{1 + a_{RP} c_e^{g_{RP}}}$	K_{RP}	7,80	3,69	0,01	<0,0001***
	a_{RP}	1,31	0,91	0,01	0,3051
	g_{RP}	0,91	0,07	0,62	0,0008***
Hill $q_e = \frac{q_{\max} c_e^{n_H}}{K_H + c_e^{n_H}}$	q_{\max}	9,02	1,32	0,15	0,0007***
	n_H	0,68	0,22	0,19	0,0001***
	K_H	1,65	0,35	0,81	0,0086**

Fonte: Autor (2024).

Legenda: * significativo a 5%, ** significativo a 1%, *** significativo a 0,1%.

Ao que se pode observar da Tabela 13, as isotermas de Radke-Prausnitz, Toth e Redlich-Peterson apresentaram parâmetros com estimativas estatisticamente não significativas ao nível de 5%, demonstrando não serem adequadas para modelagem dos dados de adsorção de Pb em M-OPP. Já para o Cd, as isotermas de Radke-Prausnitz e Redlich-Peterson foram as que não apresentaram parâmetros não significativos ao nível de 5%, demonstrando não serem adequados para modelagem dos dados de adsorção em M-OPP.

Prosseguiu-se então para análise das pressuposições (Tabela 14) dos modelos restantes apresentados nas tabelas anteriores:

Tabela 14 - Valor-p obtido para os testes da análise das pressuposições das isotermas de adsorção de Cd e Pb em M-OPP.

MODELO	METAIS	TESTE DE SHAPIRO-WILK	TESTE DE BOXPEARSE	TESTE DE BREUSCH-PAGAN
Langmuir	Pb	0,4474	0,0319*	0,0263*
	Cd	0,9667	0,3132	0,0865
Freundlich	Pb	0,7924	0,3230	0,2350
	Cd	0,999	0,1669	0,0272*
Dubini-Radushkevich	Pb	0,8806	0,7672	0,0316*
	Cd	0,4312	0,0194*	0,1468
Sips	Pb	0,0810	0,1381	0,2744
	Cd	0,1484	0,3115	0,5863
Hill	Pb	0,0810	0,1381	0,2744
	Cd	0,1484	0,3115	0,5863
Jovanovic	Pb	0,9310	0,1871	0,0537
	Cd	0,8183	0,3415	0,1768
Toth	Cd	0,1352	0,5746	0,4902

Fonte: Autor (2024).

Nota-se na Tabela 14 que os modelos de Langmuir e Dubini-Radushkevich apresentaram resíduos não homocedásticos e o de Langmuir resíduos não independentes para o Pb. Os modelos de Freundlich e Temkin apresentaram resíduos não homocedásticos e o de Dubini-Radushkevich resíduos não independentes, com violações nas pressuposições ($p < 0,05$)

para o Cd. Portanto, estes modelos foram desconsiderados da análise para seus respectivos metais. A próxima etapa de seleção dos modelos, obtiveram-se os critérios de informação na Tabela 15:

Tabela 15 - Critérios de seleção dos modelos de isotermas de adsorção de Cd e Pb em M-OPP.

MODELOS	METAIS	AICC	AIC	BIC
Langmuir	Cd	-50,7162	-53,7162	-52,2614
	Pb	-	-	-
Freundlich	Cd	-	-	-
	Pb	23,37	18,57	19,16
Dubini-Radushkevich	Cd	-35,5272	-38,5272	-37,0725
	Pb	-	-	-
Sips	Cd	-47,9639	-53,6782	-51,7386
	Pb	24,87	14,87	15,66
Hill	Cd	-47,9639	-53,6782	-51,7386
	Pb	24,87	14,87	15,66
Jovanovic	Cd	-52,6722	-55,6722	-54,2175
	Pb	26,21	21,41	22,00

Fonte: Autor (2024).

Legenda: AICC: critério de informação de Akaike corrigido, BIC: critério de informação Bayesiano, AIC: critério de informação de Akaike.

Para a diferenciação entre os modelos por meio dos critérios de seleção, a diferença entre os valores desses critérios deve ser maior ou igual a dois, sendo que, quanto menor o valor dos critérios, mais adequado é o modelo. Perante disso, conforme a Tabela 15, o modelo que apresentou os menores valores dos critérios AICC, AIC e BIC foi a isoterma de Toth para o Cd. Diante a todos os resultados discutidos, pode-se concluir, então, que o modelo de Toth é o mais adequado para a modelagem da adsorção de Cd em M-OPP.

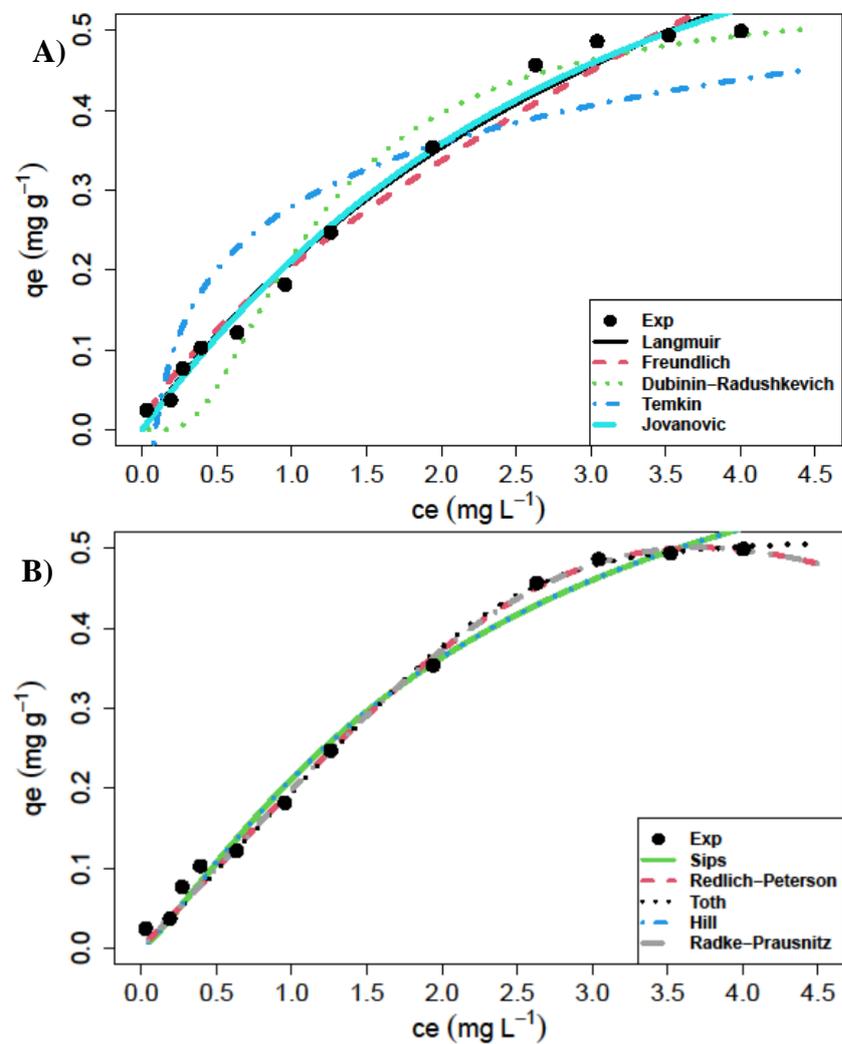
Todavia, para o Pb, não foi possível diferenciar os modelos de Freundlich, Sips e Hill por meio dos valores de AICC, pois apresentaram valores muito próximos, portanto avaliou-se os menores valores dos critérios AIC e BIC obtidos, pelos quais foram apresentados pelas isotermas de Sips e Hill. Como os dois modelos têm a mesma estrutura, uma forma de diferenciá-los entre eles foi pela comparação das medidas de curvatura, devido ao efeito de

parâmetros (cep), de modo que, quanto menor o valor da curvatura, melhor é o ajuste do modelo aos dados.

Para a isoterma de Sips, obteve-se $cep = 3,71$ e, para a de Hill, $cep = 6,79$. Com isso, também por todos os resultados discutidos anteriormente, pode-se concluir que o modelo de Sips é o mais adequado para a modelagem dos dados de adsorção de Pb em M-OPP.

Nas Figuras 27 e 28 serão apresentados os gráficos das isotermas de Cd e pb de dois e três parâmetros respectivamente:

Figura 27 - Isotermas de adsorção de Cd em M-OPP.



Fonte: Autor (2024).

Legenda: A) Isotermas de dois parâmetros: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin e Jovanovic,

B) Isotermas de três parâmetros: Sips, Redlich-Peterson, Toth, Hill e Radke-Prausnitz.

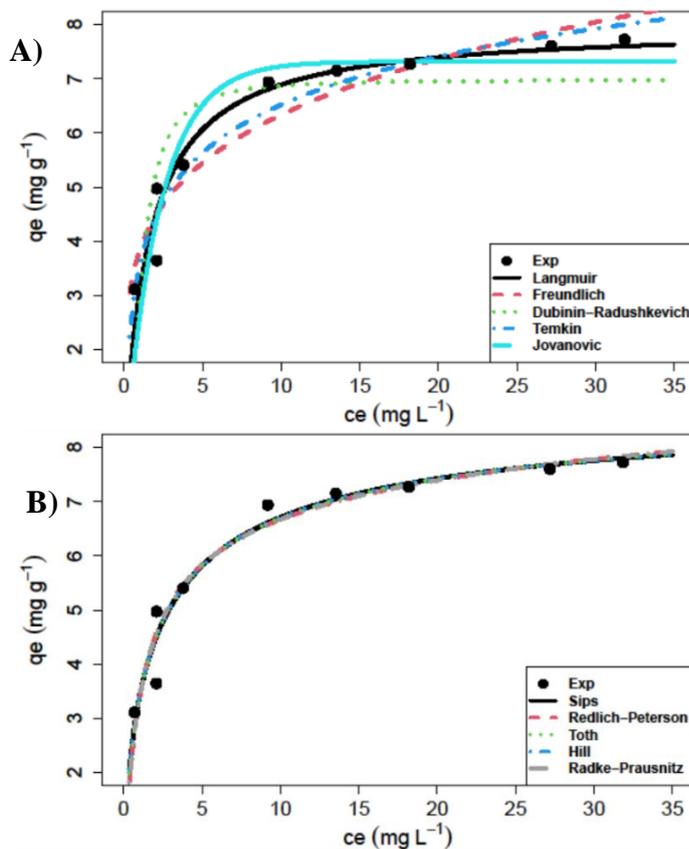
Os gráficos apresentados enfatizam a qualidade geral de todos os modelos ajustados. Porém, com o auxílio dos demais testes, constatou-se um melhor ajuste para o modelo de Toth

(Figura 27 – B), com $R^2_{ajust} = 99,60\%$ e intervalo de confiança de 95%: $q_{max} = 0,460 - 0,550$ $mg\ g^{-1}$.

A isoterma de Toth é uma extensão da isoterma de Langmuir, que é baseada na suposição de que a adsorção ocorre em sítios específicos e independentes na superfície do adsorvente. No entanto, a isoterma de Toth leva em conta a heterogeneidade da superfície de adsorção, assumindo que os sítios de adsorção podem ter diferentes afinidades pelo adsorbato (Downarowicz; Aleksandrak, 2017).

A equação de Toth é derivada da consideração de uma distribuição contínua de energias de adsorção, ao invés de um valor único, como na isoterma de Langmuir. Isso permite que a isoterma de Toth descreva de forma mais precisa a adsorção em superfícies com diferentes tipos de sítios de adsorção, podendo ser usada para explicar o processo de adsorção em monocamada em adsorventes microporosos. Além disso, considerando que o modelo de Langmuir apenas se ajusta bem na região de baixa pressão, a isoterma de Toth é adequada para a região de saturação finita (Rahman *et al.*, 2021).

Figura 28 - Isotermas de adsorção de Pb em M-OPP.



Fonte: Autor (2024).

Legenda: A) Isotermas de dois parâmetros: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin e Jovanovic,

B) Isotermas de três parâmetros: Sips, Redlich-Peterson, Toth, Hill e Radke-Prausnitz.

Os gráficos apresentados enfatizam a qualidade geral de todos os modelos ajustados. Porém, com auxílio dos demais testes, constatou um melhor ajuste para o modelo de Sips para o Pb (Figura 28 – B), com $R^2_{\text{ajust}} = 92,69\%$ e intervalo de confiança de 95%: $q_{\text{max}} 5,78 - 12,26 \text{ mg g}^{-1}$.

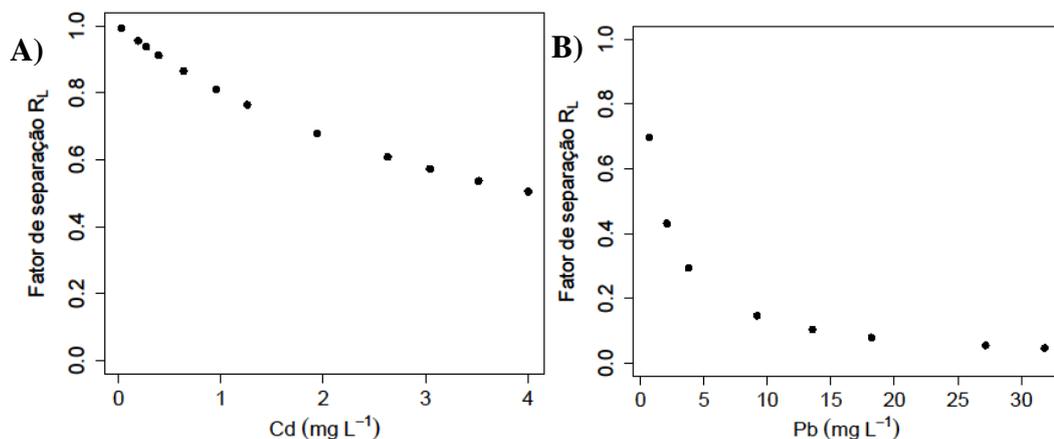
A isoterma de Sips também é uma generalização da isoterma de Langmuir, mas é derivada de uma abordagem estatística diferente. A isoterma de Sips é baseada no conceito de adsorção em superfícies heterogêneas, onde diferentes sítios de adsorção podem ter diferentes afinidades pelo adsorbato. Ela é derivada de um modelo estatístico que considera uma distribuição de afinidades de adsorção em vez de um único valor.

Assim como a isoterma de Langmuir, a de Sips assume que a adsorção ocorre em sítios discretos e que a adsorção de uma molécula não afeta a adsorção de outras moléculas. No entanto, a isoterma de Sips é mais flexível do que a de Langmuir, permitindo uma descrição mais precisa da adsorção em superfícies com heterogeneidade.

Ambas as teorias, portanto, refletem avanços em relação à isoterma de Langmuir, oferecendo formas mais precisas de descrever a adsorção em sistemas com superfícies heterogêneas. Elas são amplamente utilizadas na modelagem e interpretação de dados experimentais de adsorção em uma variedade de sistemas.

Mediante o estudo das isotermas, a isoterma de Langmuir foi utilizada para avaliar o grau de desenvolvimento do processo de adsorção, com base nos valores do fator de separação R_L para Cd e Pb. O fator de separação R_L é um indicador da favorabilidade do processo de adsorção. Valores de R_L entre 0 e 1 indicam uma adsorção favorável, valores $R_L = 1$ indicam uma adsorção linear, $R_L > 1$ indicam uma adsorção desfavorável, e $R_L = 0$ indica uma adsorção irreversível (Abate *et al.*, 2020).

Figura 29 - Fator de separação para a adsorção de A) Cd e de B) Pb em M-OPP.



Fonte: Autor (2024).

Os gráficos apresentados mostram a relação entre o fator de separação R_L e a concentração dos metais Cd e Pb em mg L^{-1} em solução. Os valores obtidos de R_L na Figura 29 – A, estão na faixa de 0,50 a 0,99 e para Figura 29 – B estão na faixa de 0,05 - 0,7, indicando que a adsorção ocorreu de modo favorável em toda faixa de concentração analisada.

Neste gráfico da Figura 29 - A, observa-se que o fator de separação diminuiu à medida que a concentração de Cd aumenta. No início, para baixas concentrações de Cd, o R_L está próximo de 1, indicando uma adsorção desfavorável. À medida que a concentração aumenta, o R_L diminui, caindo abaixo de 0,5 e chegando próximo de 0 para concentrações mais altas. Isso sugere que a adsorção de Cd torna-se mais favorável com o aumento da concentração do metal na solução.

Para o gráfico da Figura 29 – B, observa-se um comportamento semelhante ao do Cd. Para baixas concentrações de Pb, o fator de separação R_L foi maior, começando próximo de 1, indicando uma adsorção menos favorável. À medida que a concentração de Pb aumentou, o R_L diminui significativamente, caindo abaixo de 0,2 e se aproximando de 0 para concentrações mais altas. Isso indica que a adsorção de Pb também se torna mais favorável com o aumento da concentração do metal na solução.

Para ambos os metais, Cd e Pb, os gráficos mostram que a adsorção é mais favorável em concentrações mais altas, conforme indicado pela diminuição do fator de separação R_L . Portanto, à medida que a concentração dos metais aumenta, a adsorção se torna cada vez mais eficiente.

Esses resultados são consistentes com as características das isotermas de adsorção, que sugerem que, em superfícies heterogêneas, a adsorção tende a ser mais favorável em altas concentrações devido à ocupação dos sítios de alta afinidade inicialmente, seguidos pelos sítios de afinidade menor. Também sugere que ambos os metais têm maior afinidade pelas nanopartículas de M-OPP do que pela água (Abbou *et al.*, 2021; Jian *et al.*, 2017).

5.4 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

A otimização do método analítico foi uma etapa crucial no desenvolvimento e aplicação da técnica DMSS-FAAS para as amostras de chás e cafés, pois possibilitou melhorar a precisão, exatidão e a eficiência das análises. A utilização de ferramentas de planejamento fatorial, como o planejamento fatorial 2^3 , ofereceu uma abordagem sistemática para investigar e otimizar múltiplos fatores experimentais simultaneamente. Com isso, foi possível a identificação dos fatores críticos e as interações entre eles.

A otimização pode levar a uma maior eficiência no uso de reagentes e amostras, reduzindo o tempo necessário para a análise e o consumo de recursos. Isso é especialmente importante em ambientes laboratoriais onde o custo e o tempo são fatores críticos. Além disso, foi possível melhorar os LD e LQ do método. No caso do DMSS-FAAS, isso significa ser capaz de detectar e quantificar cádmio e chumbo em concentrações mais baixas, o que é essencial para a análise de metais potencialmente tóxicos em alimentos.

5.4.1 Teste de pH das amostras

O pH influencia significativamente a carga superficial dos biossorventes e a especiação dos contaminantes. Avaliar o pH de forma univariável permite identificar o pH ótimo para a máxima eficiência de adsorção sem a interferência de outros fatores e prever como os contaminantes se comportarão no sistema de tratamento. A acidez ou alcalinidade da solução exerce uma forte influência na superfície do biossorvente e em sua capacidade de adsorção durante reações de hidrólise e complexações químicas (Elgarahy *et al.*, 2021).

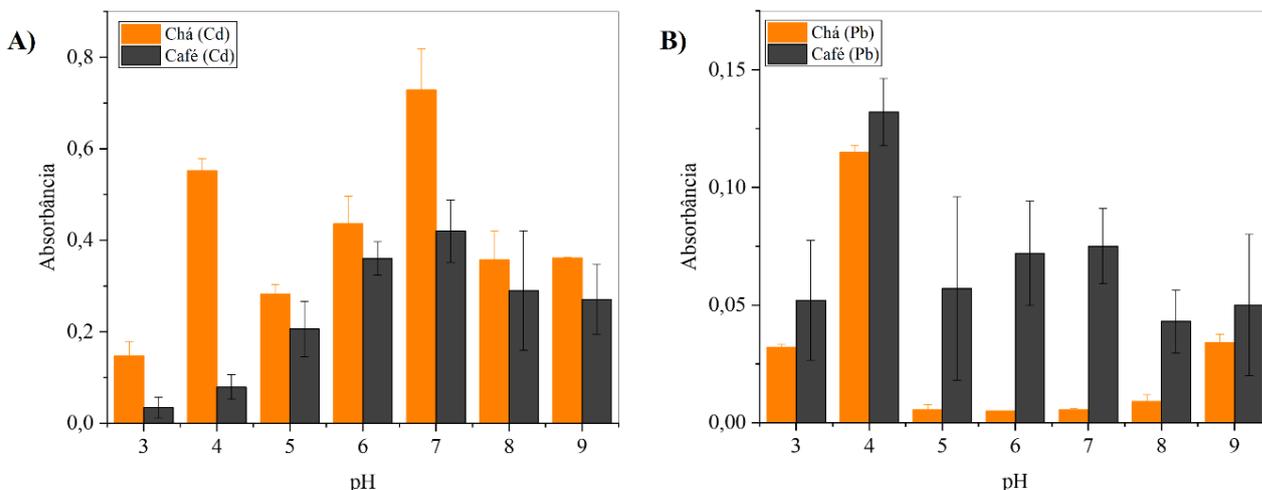
Isso é particularmente relevante para a casca de laranja, cujos grupos funcionais predominantes responsáveis pela adsorção são os carboxílicos e hidroxilas. A disponibilidade desses centros ativos está diretamente ligada ao pH do meio. A compreensão e controle do pH são essenciais para maximizar a eficácia da biossorção e otimizar o processo de remoção de íons metálicos (Elgarahy *et al.*, 2021).

A investigação do efeito do pH no sistema de adsorção foi conduzida de forma univariada, na faixa de 3,0 a 9,0. O pH representa a variável independente principal que foi manipulada para observar seus efeitos na absorvância dos analitos. Considerou-se essa faixa de pH apropriada por abranger uma gama relevante para diversos processos de adsorção.

Observa-se nos gráficos obtidos (Figura 30) que os valores médios de absorvâncias de Cd e Pb variaram com o pH, e a confiabilidade dessas diferenças depende do tamanho das barras de erro, que indicam a variabilidade dos dados. Se as barras de erro entre os diferentes pHs para uma bebida não se sobrepõem, isso sugere que as diferenças entre esses valores são estatisticamente significativas (Cholico-González *et al.*, 2020).

Para determinar o melhor pH de adsorção (Figura 30), considerou-se os valores que apresentaram maior absorção e onde as barras de erro não se sobrepuseram. No caso do Cd, o melhor pH foi 7,0 e para o Pb, o melhor pH foi 4,0.

Figura 30 – Gráficos referente a otimização de pH das amostras: chá e café, A) Cd e B) Pb.



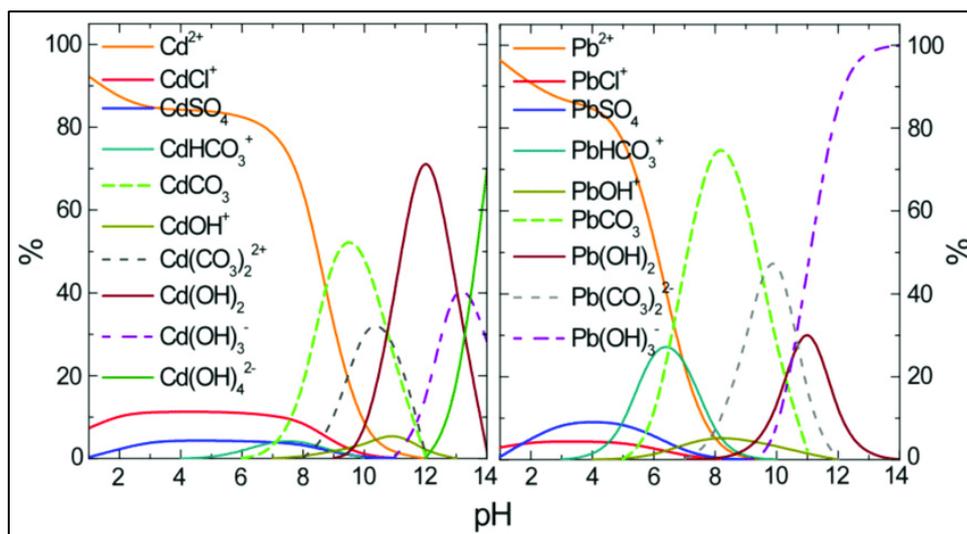
Fonte: Autor (2024).

Foi observado que nos pH inferiores a 3,0 resultaram na degradação da matriz do café utilizada. Esse processo causou a degradação de certos compostos aromáticos e ácidos clorogênicos, levando à formação de precipitados indesejados e alteração na cor. A formação de precipitados não é desejável, pois pode obstruir os poros do M-OPP e gerar uma absorbância falsa no equipamento (Kowalska, 2021).

Além disso, conforme observado na análise do Potencial Zeta, há a possibilidade de o adsorvente repelir os íons Cd e Pb ao invés de atraí-los, devido à concentração elevada de íons de hidrogênio (H^+) na superfície do material.

Um diagrama de especiação de pH para o Cd e Pb, mostra as diferentes formas químicas (espécies) que esses metais assumem em solução aquosa em função do pH. Esses diagramas são fundamentais para entender como os metais se comportam em diferentes condições de pH. A seguir, um diagrama mostrando as especiações de pH de Cd e Pb:

Figura 31 – Diagrama de especiação de pH de Cd e Pb.



Fonte: Kokkinos *et al.* (2020).

Como pode ser visto no gráfico, em uma amostra podem existir diferentes espécies de Cd e Pb, e diferentes regiões de pH podem favorecer a disponibilidade de uma espécie ou outra. As linhas no diagrama indicam as transições entre diferentes espécies predominantes. Essas fronteiras são determinadas pelas constantes de equilíbrio das reações de formação das espécies. Para o Cd, as espécies comuns incluem Cd^{2+} , $\text{Cd}(\text{OH})^+$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, CdCO_3 , entre outras. Para o Pb, as espécies comuns incluem Pb^{2+} , $\text{Pb}(\text{OH})^+$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, PbCO_3 , entre outras (Kokkinos *et al.*, 2020).

Em baixos valores de pH (condições ácidas), as formas predominantemente presentes são as formas livres e solúveis, como Cd^{2+} e Pb^{2+} . À medida que o pH aumenta (condições mais alcalinas), as formas hidroxiladas começam a se formar, como $\text{Cd}(\text{OH})^+$ e $\text{Pb}(\text{OH})^+$. Em pH ainda mais altos, os hidróxidos insolúveis como $\text{Cd}(\text{OH})_2$ e $\text{Pb}(\text{OH})_2$ podem precipitar. A presença de carbonatos ou outras espécies complexantes também pode influenciar a especiação, formando compostos como CdCO_3 e PbCO_3 (De Gisi *et al.*, 2016).

Portanto, os pHs otimizados para esta análise encontram-se em uma região em que há uma ampla disponibilidade de íons livres de Cd e Pb, solubilizados na amostra. Isso é ideal para maximizar a concentração dos metais na forma solúvel, facilitando sua detecção e análise.

Além disso, acima do pH 7, foi notada uma alteração na cor do chá, indicando uma possível degradação dos compostos fenólicos presentes na amostra. É importante considerar essas condições para garantir a precisão e a integridade dos resultados obtidos na análise.

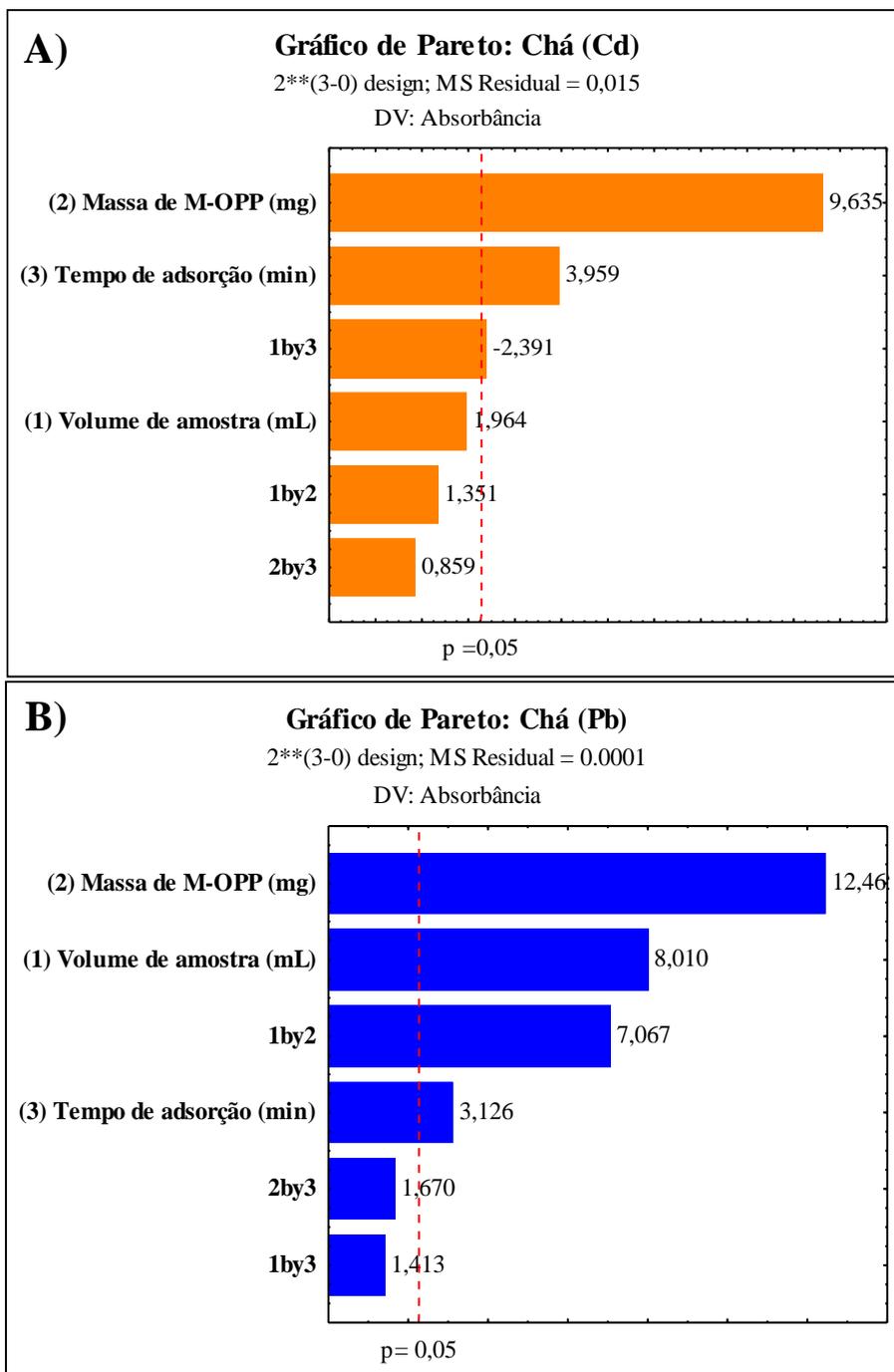
5.4.2 Planejamento Fatorial 2³

A função principal do gráfico de Pareto no planejamento fatorial é fornecer uma representação clara da importância relativa dos diferentes fatores em relação ao efeito que têm sobre a resposta ou variável de interesse. Os fatores que têm maior impacto são representados no gráfico por barras mais longas, enquanto os fatores menos significativos têm barras mais curtas e a linha vertical indica a significância estatística para $p=0,05$, ou seja, as variáveis com valores que ultrapassem a linha vertical são estatisticamente significativas ao nível de confiança de 95% (Gamela *et al.*, 2020).

São as combinações específicas de fatores que podem ter efeitos conjuntos diferentes daqueles previstos simplesmente pela soma ou multiplicação dos efeitos individuais dos fatores principais. As interações são importantes para entender se os efeitos dos fatores são modificados quando eles estão presentes simultaneamente. O objetivo é entender como as diferentes combinações desses fatores afetam a resposta observada.

Os gráficos de Pareto apresentados nas Figuras 32 e 33 mostram os efeitos padronizados das variáveis (massa de material, volume de amostra e tempo de adsorção) e suas interações (1by3, 2by3, 1by2) na determinação de Cd e Pb em amostras de chá e café utilizando a técnica DMSS-FAAS.

Figura 32 – Gráficos de Pareto para a amostra de chá, A) Cd e B) Pb.



Fonte: Autor (2024).

Legenda: nível de confiança de 95%. Interações (1) – Volume de amostra, (2) – Massa de material, (3) – Tempo de adsorção.

Observou-se que a interação na amostra chá (Pb) entre volume e massa de material (1by2) foi a característica mais significativa do que em comparação a interação com o tempo de adsorção. Isso se deve ao fato de o bioissorvente possuir uma área superficial significativa, proporcionando mais áreas de adsorção para interagir com os componentes dessa amostra. Uma

maior área superficial geralmente resulta em uma capacidade de adsorção mais elevada, ou seja, o material foi capaz de reter eficientemente os analitos da amostra em volumes maiores de chá.

Quando dois fatores interagem, o efeito combinado desses fatores na resposta analítica não é simplesmente a soma dos efeitos individuais de cada fator. Em vez disso, a presença de um fator pode modificar o efeito do outro (Aguilar-Rosero *et al.*, 2022).

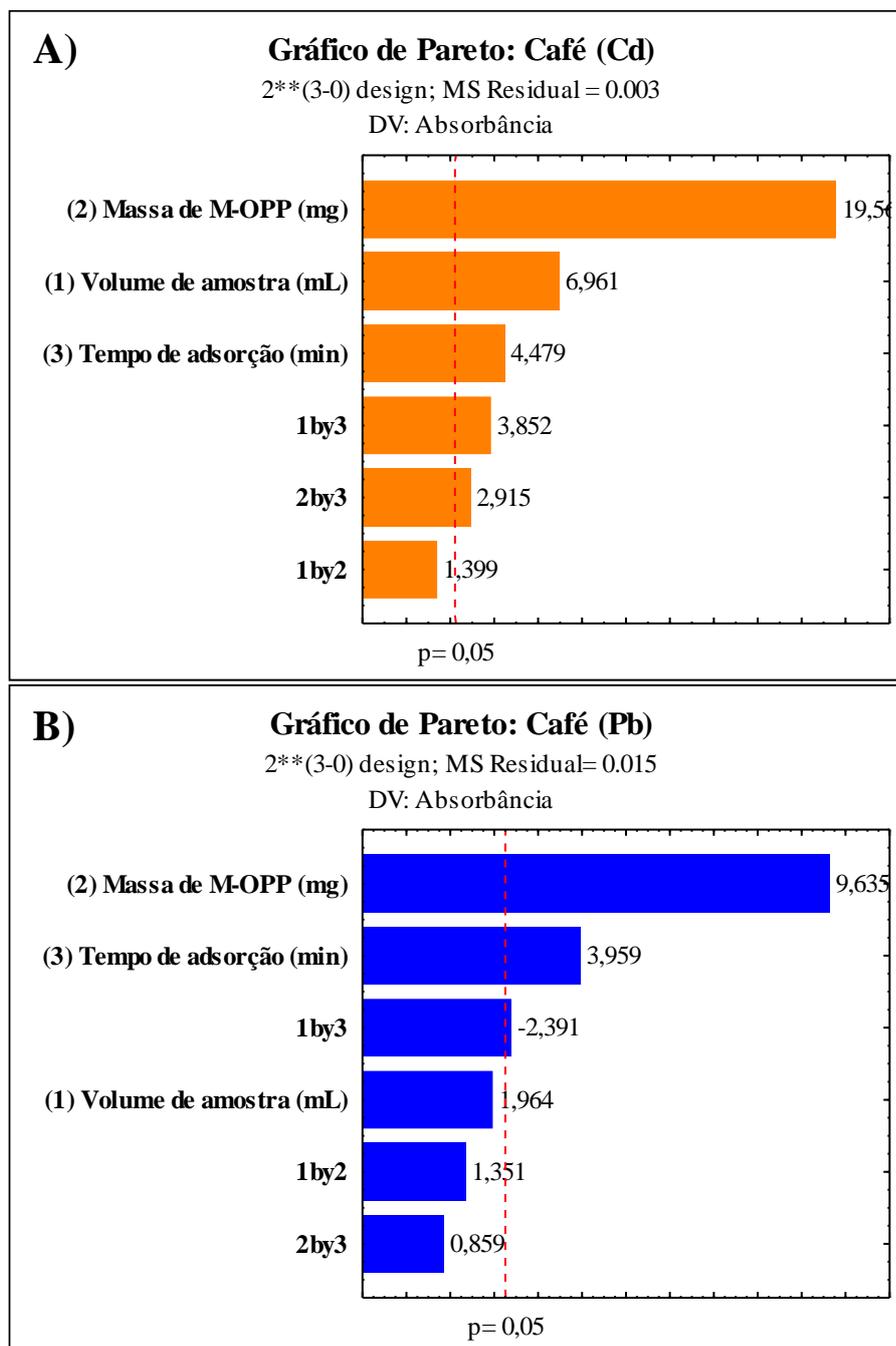
No caso do volume de amostra e da massa de material, a interação pode afetar a capacidade de captura e detecção dos analitos de forma complexa. Ou seja, se aumentar o volume de amostra pode aumentar a quantidade de analitos disponíveis para captura pelo sorvente magnético. Isso pode melhorar a sensibilidade do método ao aumentar a concentração de analitos na amostra final analisada. No entanto, se o volume de amostra for muito grande, pode diluir os analitos a ponto de reduzir a eficiência da captura ou dificultar o manuseio da amostra.

Aumentar a massa do sorvente magnético pode aumentar a capacidade de adsorção, permitindo capturar uma maior quantidade de analitos da amostra. Contudo, uma massa excessiva dele pode resultar em dificuldades técnicas na manipulação e introdução na chama do FAAS, além de potenciais problemas de saturação (Borges *et al.*, 2023).

Para a amostra chá (Cd), O tempo de adsorção também é significativo, embora seu efeito seja menos impactante comparado à massa de M-OPP. O volume da amostra e as interações entre os fatores têm menos impacto, sendo algumas interações até mesmo não significativas. Houve uma significância para a interação 1by3 entre volume de amostra e o tempo de adsorção, diferente do comportamento do analito anterior. A interação 1by3 indica que os efeitos do tempo de adsorção na absorvância variam dependendo do volume de amostra.

Esta interação também ocorreu em ambas as amostras de café (1by3), pelo qual aumentar o volume de amostra pode permitir a coleta de mais analitos, aumentando a sensibilidade da técnica. Um tempo de adsorção mais longo pode melhorar a eficiência de captura dos analitos pelo sorvente magnético. A seguir, o gráfico obtido para a amostra de café:

Figura 33 – Gráficos de Pareto para a amostra de café, A) Cd e B) Pb.



Fonte: Autor (2024).

Legenda: nível de confiança de 95%. Interações (1) – Volume de amostra, (2) – Massa de material, (3) – Tempo de adsorção.

Se ambos os fatores são aumentados simultaneamente, pode haver um ponto ótimo onde a quantidade máxima de analitos é capturada eficientemente, sem sobrecarregar o sistema ou introduzir variabilidade excessiva. Entretanto, se um desses fatores for aumentado em demasia sem ajuste do outro, pode resultar em saturação do sorvente ou perda de analitos, impactando negativamente a precisão e exatidão (Aguilar-Rosero *et al.*, 2022).

Para a amostra café (Cd) a interação massa-tempo (2by3) apresentou significância, ou seja, conforme o tempo de adsorção progrediu, aumentando o tempo de contato, mais moléculas do analito foram retidas na superfície do M-OPP formando uma monocamada adsorvida, atingindo assim um estado de equilíbrio dinâmico, no qual as taxas de adsorção e dessorção se igualaram. Esse fenômeno está associado as características adequadas do M-OPP como área superficial e afinidade química (Ribas; Silva, 2022).

A análise dos gráficos de Pareto (Figuras 24 e 25) revelaram que, para ambas as amostras, a massa do adsorvente se destacou como o fator mais significativo, seguida pelo volume da amostra, enquanto o tempo de adsorção exibiu menor relevância, mas também contribuiu significativamente para a variação na resposta. Com exceção do chá (Cd) em que o tempo de adsorção foi o segundo fator mais significativo e não apresentou significância estatística para o volume de amostra. Todos os parâmetros apresentaram valores estatisticamente positivos, indicando que os maiores fatores estudados foram os mais significativos.

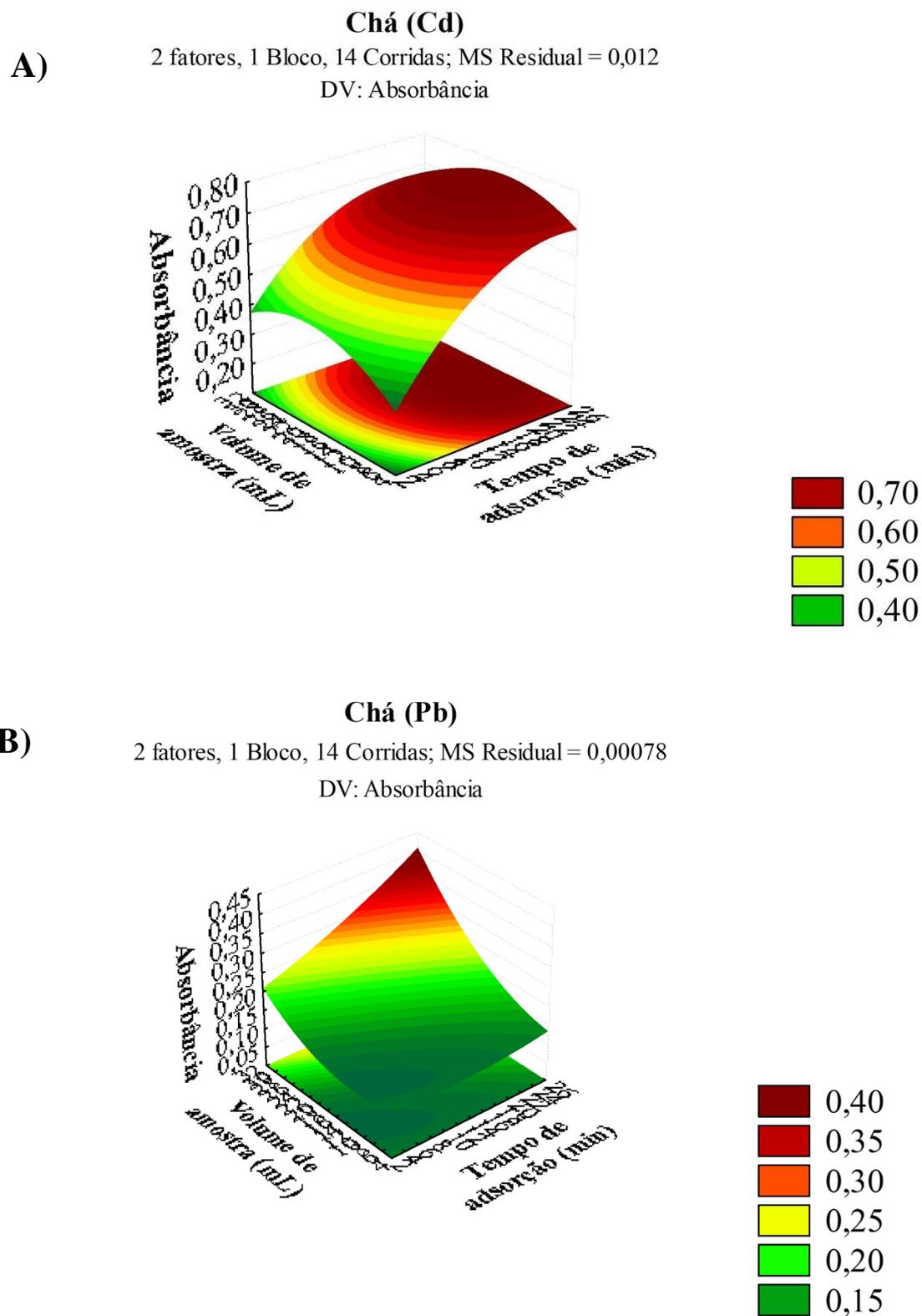
5.4.3 Matriz de Doehlert

A função da Matriz de Doehlert é explorar uma ampla gama de condições experimentais em um espaço multidimensional, permitindo a identificação das condições ideais para otimizar a resposta. Ela é particularmente útil quando há mais de dois fatores que influenciam a resposta do experimento. Assim, considerando a importância de cada fator na resposta analítica, procedeu-se à aplicação da Matriz de Doehlert para determinar as melhores condições experimentais visando maximizar a eficiência do processo de biossorção (Jankovic *et al.*, 2021).

Optou-se então por fixar a massa em 3 mg de biossorvente, uma vez que os experimentos indicaram maiores absorvências no ponto máximo de massa utilizado. Embora massas superiores tenham resultado em gotas excessivamente grandes que não queimaram completamente na chama, mas originaram outros fenômenos, como a associação entre as partículas de adsorvente, reduzindo assim o número de pontos de adsorção e diminuindo a absorvência.

Nos gráficos (Figuras 34 e 35) são superfícies ajustadas que mostram a resposta analítica de Cd e Pb em chá e café, com massa fixada em 3 mg em função de dois fatores: volume de amostra e tempo de adsorção, que foram refinados, ampliando a faixa de volume para 10 a 40 mL e o tempo para 10 a 40 minutos.

Figura 34 – Matrizes de Doehlert para as amostras de chá, A) Cd e B) Pb.



Fonte: Autor (2024).

Para Chá (Cd), a resposta é maior (indicada pelas cores mais quentes, como vermelho e laranja) quando o volume de amostra está em valores intermediários a altos. Isso indica que

aumentar o volume de amostra até certo ponto melhora a captura e detecção de Cd. O aumento do tempo de adsorção também contribui para o aumento do sinal analítico, mas há um ponto em que o aumento do tempo não resulta em um aumento significativo na resposta.

A interação entre o volume de amostra e o tempo de adsorção é evidente pela forma curva da superfície. Para volumes menores, um tempo de adsorção maior é necessário para obter uma resposta alta. Já para volumes maiores, a necessidade de um tempo de adsorção prolongado diminui um pouco, mas ainda é importante.

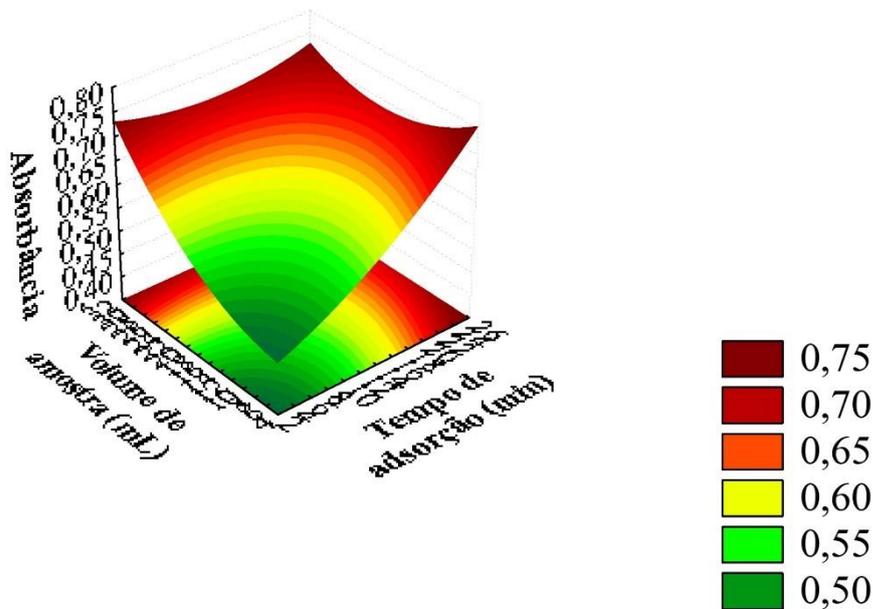
Para chá (Pb) a resposta é maior para valores intermediários a altos de volume de amostra. Isso sugere que aumentar o volume de amostra melhora a captura de Pb. Similar ao Cd, um aumento no tempo de adsorção tende a melhorar a resposta, mas isso é mais efetivo quando combinado com um volume adequado de amostra. A influência do volume de amostra parece ser mais linear, enquanto o tempo de adsorção tem um efeito mais pronunciado.

Para as amostras café (Cd) e café (Pb), observou-se na Figura 34 que os maiores fatores estudados também foram os mais significativos e apresentaram comportamentos semelhantes aos observados para o chá (Pb).

Figura 35 – Matrizes de Doehlert para a amostra de café, A) Cd e B) Pb.

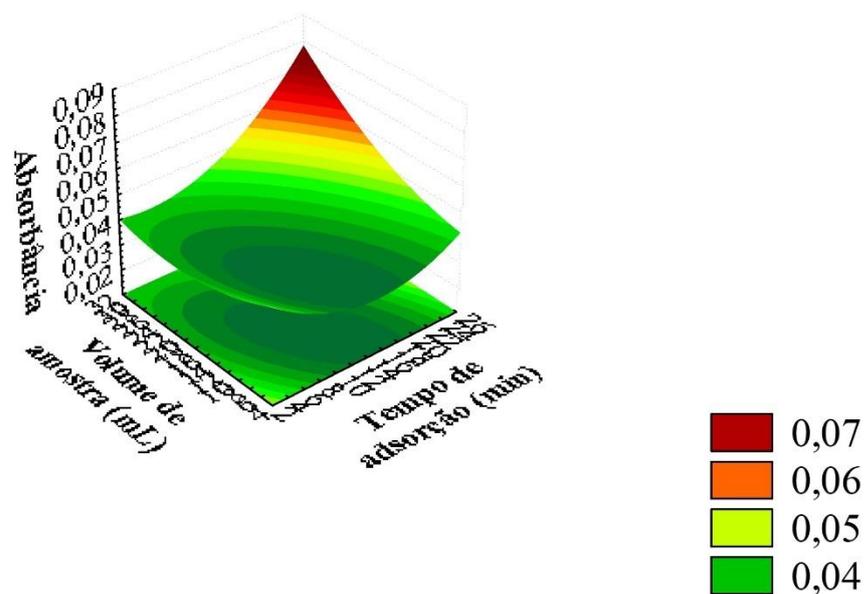
Café (Cd)

A) 2 fatores, 1 Bloco, 14 Corridas; MS Residual = 0,0004
DV: Absorbância



Café (Pb)

B) 2 fatores, 1 Bloco, 14 Corridas; MS Residual = 0,00003
DV: Absorbância



Para ambas as amostras, o método não foi completamente otimizado com um ajuste satisfatório. Para alcançar essa resposta ideal, seria necessário testar com volumes ainda maiores, o que não seria viável, tanto por questões econômicas quanto ambientais, no qual resultaria em um grande volume de descarte que podem representar graves riscos ambientais e de saúde.

Portanto, analisando os gráficos nas Figuras 34 e 35, para a otimização do método analítico, manteve-se os fatores máximos estudados anteriormente, com volume de 30 mL e tempo de adsorção de 25 minutos, unificando as amostras. Não foi alterado para 40 mL e 40 minutos, pois observou-se que não houve mudança significativa.

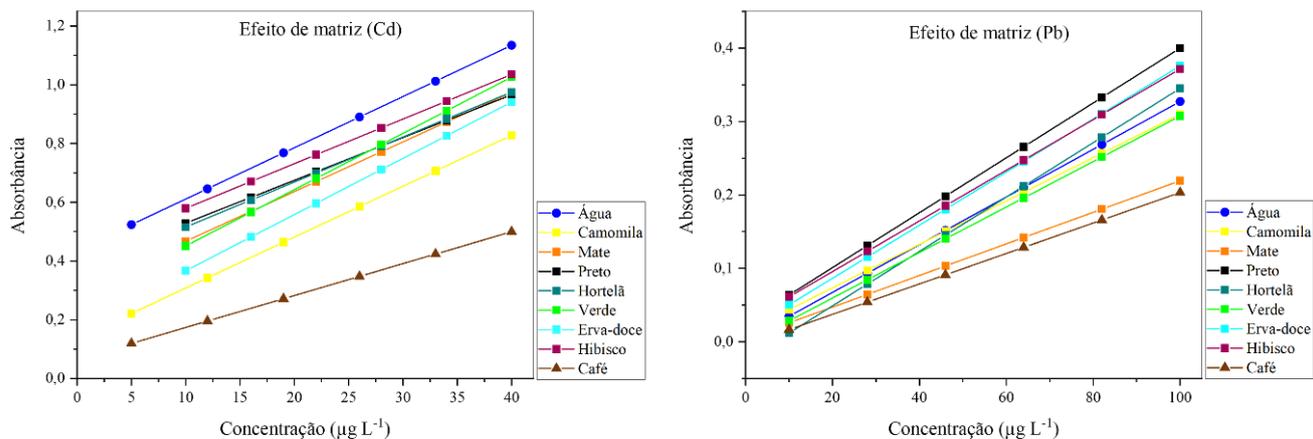
5.5 ESTUDO DO EFEITO DE MATRIZ DAS AMOSTRAS

A utilização de amostras reais, como chás e cafés, permitiu avaliar os possíveis efeitos de interferências de compostos presentes na matriz. As amostras comerciais (sachês e a granel) apresentaram diferentes comportamentos, sugerindo que a matriz pode afetar a detectabilidade e a quantificação dos metais pesados.

Esse tipo de análise é crucial para garantir que o método seja aplicável em diversas condições reais e matrizes complexas. A composição da matriz de uma amostra real pode interferir na precisão e na exatidão dos resultados analíticos. Essas interferências podem vir de componentes naturais da amostra que não estão presentes em soluções padrão.

A aplicação do estudo de efeito de matriz permite a identificação dessas interferências, a fim de detectar e quantificar possíveis interferências provenientes da matriz. Também para fazer ajustes necessários para minimizar ou corrigir essas interferências, garantindo a precisão e exatidão dos resultados.

Figura 36 – Estudo de efeito de matriz em amostras de chás e cafés, A) Cd e B) Pb.



Fonte: Autor (2024).

Analisando os gráficos da Figura 36, observa-se que o efeito de matriz mais proeminente entre as amostras foi o café, para ambos os metais. Entre as amostras de chás, em ambos os metais, foi pequena, no entanto, existe uma diferença, pela qual não seria possível validar em apenas um deles, porque possivelmente as concentrações seriam subestimadas. O chá de camomila apresentou o maior efeito de matriz, seguido pelo de erva-doce para Cd e o chá de erva mate, seguido pelo chá verde, apresentaram maior efeito de matriz para o Pb.

Essa análise permitiu ressaltar que não seria possível também realizar a validação em água e posteriormente aplicá-la nessas amostras, pois, a água, sendo uma matriz muito mais simples e com menos interferentes potenciais, não oferece o mesmo desafio analítico que produtos alimentícios complexos como chás e cafés.

5.6 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

Para esta validação, seguiu-se a RDC nº 166, de 24 de julho de 2017 da ANVISA. As curvas de calibração obtidas a partir dos chás e cafés serão apresentadas nas Tabelas 16 e 17 abaixo. Os dados mostraram um excelente ajuste ao modelo linear, com coeficientes de correlação (r) acima de 0,99 conforme exigido pelo guia de validação da ANVISA para métodos analíticos (ANVISA, 2017).

Os métodos analíticos foram validados utilizando amostras de chás e cafés fortificados para considerar os efeitos e interferências dos compostos da matriz. Além disso, a faixa de trabalho abrangeu os LMT para Cd ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) e Pb ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) estabelecidos pela ANVISA

para bebidas não alcoólicas. Portanto, o método desenvolvido pôde ser aplicado de forma adequada para as análises desses metais, atendendo às normas regulatórias.

Tabela 16 – Figuras de mérito para amostras de chás e pool de cafés – Cd.

PARÂMETROS (Cd)	CAMOMILA	ERVA-MATE	PRETO	ERVA-DOCE	HORTELÃ	VERDE	HIBISCO	CAFÉ	
Equação de reta	$y = 0,017x + 0,135$	$y = 0,017x + 0,298$	$y = 0,015x + 0,384$	$y = 0,019x + 0,175$	$y = 0,015x + 0,363$	$y = 0,019x + 0,259$	$y = 0,015x + 0,427$	$y = 0,002x - 0,004$	
Linearidade (<i>r</i>)	0,996	0,995	0,991	0,998	0,994	0,995	0,995	0,997	
LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	5	10	10	10	10	10	10	5	
LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3,239	4,686	6,490	5,062	5,241	4,850	4,624	3,866	
Ruído	0,004	0,005	0,003	0,002	0,003	0,002	0,003	0,001	
Precisão DPR (%)	<i>a</i>	10,770	7,767	1,334	5,614	6,100	12,330	2,281	15,274
	<i>b</i>	8,861	5,751	3,740	5,458	2,506	4,283	2,571	10,388
	<i>c</i>	16,166	2,424	9,730	3,560	7,977	8,150	3,471	6,528
Exatidão ER (%)	<i>a</i>	-18,097	-7,282	-15,492	15,379	12,901	15,998	14,438	5,284
	<i>b</i>	6,372	8,571	7,332	-8,784	-7,531	-7,724	-5,640	-11,432
	<i>c</i>	-1,816	-2,295	1,335	0,814	-0,707	1,660	2,523	2,611
DPR (%)	<i>a</i>	17,644	13,814	9,097	7,679	9,362	14,921	6,481	17,500
Inter-dias, dois dias	<i>b</i>	7,611	10,810	8,147	5,246	5,334	6,433	1,800	11,718
	<i>c</i>	11,446	5,522	4,713	5,460	11,670	5,623	2,477	7,194
ER (%)	<i>a</i>	6,632	-0,071	-11,753	-17,555	-6,546	-11,880	-14,010	-15,870
Inter-dias, dois dias	<i>b</i>	20,438	9,563	7,702	-6,853	8,423	-18,122	-18,970	-15,820
	<i>c</i>	6,587	-1,123	2,465	-3,330	7,731	-8,152	-17,074	-6,750
Faixa de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$): 5, ^a 10, 15, ^b 20, 30 e ^c 40									

Fonte: Autor (2024).

Tabela 17 – Figuras de mérito para amostras de chás e pool de cafés – Pb.

PARÂMETROS (Pb)	CAMOMILA	ERVA-MATE	PRETO	ERVA-DOCE	HORTELÃ	VERDE	HIBISCO	CAFÉ	
Equação de reta	$y = 0,003x + 0,014$	$y = 0,002x + 0,004$	$y = 0,004x + 0,026$	$y = 0,004x + 0,014$	$y = 0,004x - 0,025$	$y = 0,003x + 0,002$	$y = 0,003x + 0,027$	$y = 0,002x - 0,004$	
Linearidade (<i>r</i>)	0,998	0,997	0,991	0,997	0,999	0,998	0,995	0,997	
LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10	10	10	10	10	10	10	10	
LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4,081	1,890	2,506	3,166	2,786	1,564	5,998	3,865	
Ruído	0,003	0,001	0,003	0,003	0,002	0,003	0,001	0,002	
Precisão DPR (%)	<i>a</i>	20,000	8,549	10,493	4,275	10,126	6,617	19,521	13,274
	<i>b</i>	3,772	14,437	9,385	3,279	4,657	8,726	7,215	14,757
	<i>c</i>	9,625	17,865	6,683	4,253	10,043	9,651	9,412	7,308
Exatidão ER (%)	<i>a</i>	7,292	-8,620	-15,115	4,787	10,012	-1,789	14,684	-3,552
	<i>b</i>	6,122	2,501	12,351	-5,161	-8,831	-1,422	-3,574	-3,436
	<i>c</i>	-0,482	-3,265	-5,464	0,759	2,334	-2,556	3,986	3,341
DPR (%) Inter-dias: Dois dias	<i>a</i>	17,493	11,596	8,723	8,395	11,903	9,043	4,775	7,075
	<i>b</i>	4,796	11,249	14,819	5,648	11,542	8,795	6,246	12,163
	<i>c</i>	8,194	11,958	9,313	7,479	17,804	3,969	8,612	5,045
ER (%) Inter-dias: Dois dias	<i>a</i>	1,878	8,097	-18,223	-10,196	8,871	18,226	-11,752	9,707
	<i>b</i>	-8,766	5,932	-20,000	-5,622	-19,376	-16,983	-13,471	-6,136
	<i>c</i>	-13,932	6,016	-15,087	-2,606	-5,912	-10,928	-17,898	-2,123
Faixa de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$): 10, ^a 20, 30, ^b 50, 70 e ^c 100									

Fonte: Autor (2024).

Para uma maior confiabilidade, os valores de LQ foram mantidos como os primeiros pontos da curva de calibração obtidos com precisão e exatidão na faixa de 5-10 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ambos os metais. Já os LD foram calculados de forma teórica levando em consideração os desvios padrões dos brancos amostrais, obtendo-se valores entre 3,239 e 6,487 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Cd) e de 1,564 a 5,998 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Pb). Esses valores indicam que o método foi sensível o suficiente para detectar e quantificar baixos níveis de Cd e Pb, estando abaixo dos LMT estabelecidos pela ANVISA.

A precisão do método, avaliada pela porcentagem de desvio padrão relativo (DPR%), dispostos nas tabelas 16 e 17, variou amplamente entre 3,280 e 20,000% (Pb) e 2,281 e 16,166% (Cd). Entretanto estão dentro do estabelecidos pela norma (DPR < 20%), indicando que houve precisão para as concentrações avaliadas.

A exatidão foi avaliada em termos da porcentagem de erro relativo (ER%). Obteve-se intervalos de -15,110 a 10,012% (Pb) e -18,097 a 16,000% (Cd). O erro relativo mostrou variações entre valores negativos e positivos, que indicam desvios tanto para baixo quanto para cima das concentrações reais. No entanto, estão dentro do estabelecidos pela norma (ER < 20%), indicando que houve exatidão com as concentrações estudadas, segundo (ANVISA, 2017).

A repetibilidade do método foi avaliada em diferentes dias, em termos da precisão e exatidão, apresentando valores de:

- **DPR% inter-dias:** variou entre 1,800 e 17,644% (Cd) e 3,970 e 17,500% (Pb), confirmando a consistência do método ao longo do tempo;
- **ER% inter-dias:** mostrou variações significativas, com valores entre -15,87% e 20,438% (Cd) e -20,000% a 18,226% (Pb), indicando que o método é capaz de reproduzir resultados consistentes em diferentes dias de análise.

Obteve-se baixos ruídos, tanto intra-dias quanto inter-dias, com desvio padrão dos brancos menores que 0,006. Isso significa que o ruído de fundo foi insignificante em comparação com os sinais analíticos obtidos. Isso sugere que o método analítico possuiu uma alta precisão.

A partir destes resultados, confirma-se a excelente capacidade do método em fornecer resultados lineares dentro da faixa de concentração estudada, denotando que o método é adequado para a quantificação de Cd e Pb nas amostras analisadas.

5.7 APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS DE CHÁS E CAFÉS

Após a validação do método, foi realizada a aplicação do método em 33 amostras reais (sachês e a granel) locais, em triplicatas, para a determinação do teor de Cd e Pb .

Das 33 amostras analisadas para Cd e Pb, apenas 5 apresentaram concentrações acima do LQ de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Essas amostras foram dos seguintes produtos contendo Pb: Chás de hortelã **a**, **b** e Cafés Tradicional **c**, Forte **a** e **b** com as seguintes concentrações: $10,669 \pm 0,191$; $16,027 \pm 0,156$; $12,604 \pm 0,003$; $15,818 \pm 0,557$; $21,122 \pm 0,278 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. No entanto, todas as amostras encontraram-se dentro dos LMT pela ANVISA.

Os desvios padrão relativo obtidos foram menores que 15%, os quais estão de acordo com as diretrizes da ANVISA e da AOAC internacional. A "*Association of Official Analytical Collaboration – AOAC*" estabelece diretrizes internacionais para validação analítica para suplementos dietéticos, produtos botânicos, entre outros (AOAC, 2002).

Das 23 amostras de chás analisadas, apenas uma foi testada in natura. O chá foi preparado com folhas de hortelã colhidas em uma horta local na região de Paraguaçu-MG. Essa amostra apresentou a maior detectabilidade para Cd, com absorvância de 0,245. Entretanto ficou abaixo do limite de quantificação. As demais amostras de chás foram preparadas usando sachês ou a granel e todas ficaram abaixo do $\text{LQ} < 5 \mu\text{g L}^{-1}$.

Nas amostras de café, o metal Cd foi detectado em apenas uma amostra de café forte, com absorvância de 0,078 e concentração de $1,189 \mu\text{g L}^{-1}$ ($\text{LQ} < 5 \mu\text{g L}^{-1}$).

Os resultados obtidos refletem com precisão os níveis de contaminantes de Cd e Pb em amostras de chás e cafés que são consumidos, demonstrando a aplicabilidade do método. Embora nenhuma amostra estivesse fora dos limites estabelecidos, foi possível ver que o método é adequado para monitorar contaminantes nesses alimentos.

5.8 MÉTODO DMSS-FAAS

A técnica DMSS-FAAS destacou-se pelo ganho expressivo de sensibilidade em amostras de chás e cafés, sem a necessidade de preparo de amostras como digestões ácidas, aberturas de amostra, uso de solventes orgânicos, entre outros. Apenas com o emprego da pré-concentração e da análise direta no queimador do FAAS, foi possível reduzir a complexidade da matriz, a complexidade operacional e o tempo de análise (Borges *et al.*, 2023; Costa *et al.*, 2023; Dos Santos *et al.*, 2023).

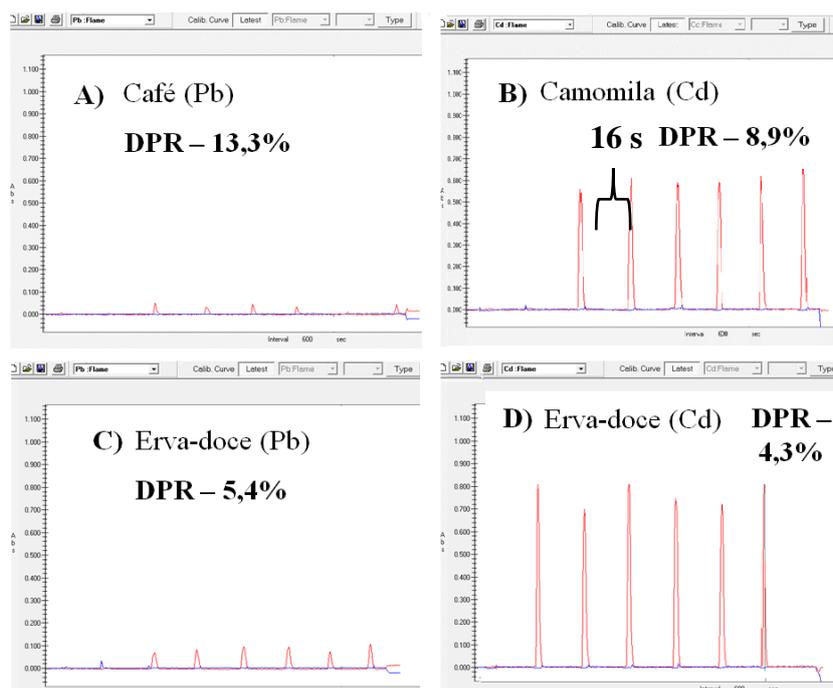
Entretanto, suas principais desvantagens estiveram relacionadas à dificuldade em obter análises reprodutíveis, devido a diversos fatores que interferiram no processo, como tremor das mãos, posição da sonda, quantidade exata de massa de biossorvente, entre outros. Adicionalmente, há o risco de entupimento do queimador se o método não for manuseado adequadamente, já que as cinzas residuais podem cair dentro do queimador, causando obstrução da chama.

Para mitigar essas dificuldades, têm sido desenvolvidos mecanismos futuros, como a automação da injeção das partículas adsorvidas na chama do FAAS. Além disso, foi adicionado à sonda um anel de silicone projetado para melhorar a reprodutibilidade das análises, tornando a técnica ainda mais precisa e funcional.

Além do mais, foram feitas otimizações do método analítico, empregando ferramentas quimiométricas, que permitiram avaliar a quantidade adequada de material adsorvente, volume de amostra e tempo de adsorção. Essas características são imprescindíveis para o sucesso da análise quando bem ajustadas.

A seguir, estão disponíveis alguns registros de sinais analíticos obtidos empregando a técnica DMSS-FAAS na validação analítica. Os picos de absorbâncias foram analisados quanto à sua altura, largura, definição, presença de ruído e interferências.

Figura 37 – Sinais analíticos obtidos experimentalmente, em sextuplicata, para a concentração de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb em amostras de chá de camomila, erva-doce e café.



Fonte: Autor (2024).

A análise dos picos de absorbância mostrados na Figura 37, que representam sinais analíticos obtidos pelo FAAS, permite avaliar a qualidade e a precisão da análise dos metais Cd e Pb nas amostras de chá de camomila, erva-doce e café, com concentração de $20 \mu\text{g L}^{-1}$, concentração em comum em ambas as faixas de trabalho estudadas, o que facilita a comparação entre os diferentes tipos de amostras.

Os sinais analíticos demonstram a baixa variabilidade entre os picos de uma mesma amostra, indicando boa precisão e repetibilidade do método. Quanto à amplitude dos picos, eles se mostraram bem definidos e com alta intensidade, indicando uma boa detectabilidade do método. Os picos relacionados às amostras dopadas com Pb parecem menores devido ao ajuste de escala que não foi realizado no momento da captura da imagem.

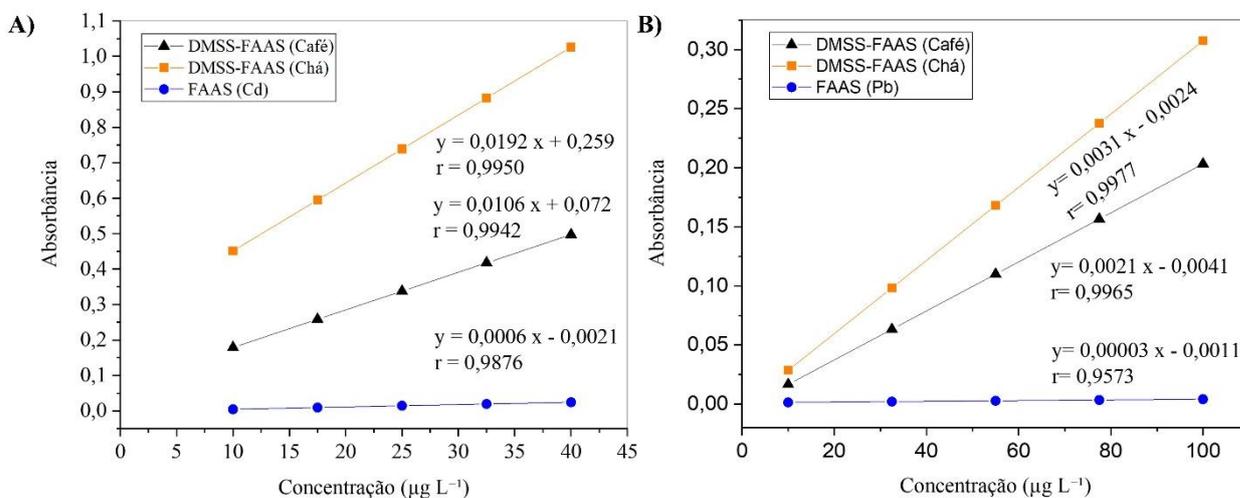
A forma dos picos fornece informações sobre a homogeneidade e especificidade das análises. Foram obtidos picos distintos e bem definidos, indicando uma boa separação dos elementos.

Com isso, foram obtidas respostas adequadas para uma boa análise no FAAS, com picos finos, boa resolução, não distorcidos, linha de base estável, baixo ajuste de fundo “*background*”, ou seja, pouca interferência na análise, respostas rápidas, sendo que cada leitura dura aproximadamente 16 segundos, tempo necessário para a queima do M-OPP, ser ionizado e capturado pelo feixe ótico. Normalmente cada ensaio durou aproximadamente 7 minutos. Além de obter respostas precisas, com desvios padrões aceitáveis pela legislação, e reprodutíveis.

5.9 ESTUDO COMPARATIVO ENTRE O MÉTODO DMSS-FAAS E FAAS

Foram obtidos dois gráficos, um para o analito Cd e outro Pb, aplicados nas amostras de chá, café e água ultrapura, com a finalidade de comparar os coeficientes lineares (m), obtidos por meio das equações de reta, os quais expressam a sensibilidade do método em relação ao método convencional de análise FAAS e o método proposto DMSS-FAAS:

Figura 38 – Teste comparativo entre o método DMSS-FAAS e FAAS para as amostras de chá e café, A) Cd e B) Pb.



Fonte: Autor (2024).

Os gráficos mostram que tanto para o café quanto para o chá, o método DMSS-FAAS apresenta um comportamento linear positivo, com o chá apresentando um coeficiente angular maior do que o café. Isso implica que a concentração detectada de Cd e Pb aumenta proporcionalmente mais rapidamente no chá do que no café com o aumento do sinal analítico.

Os coeficientes angulares das equações para café e chá são elevados, sugerindo uma maior sensibilidade do método DMSS-FAAS para essas matrizes. Houve uma diferença significativa entre os coeficientes angulares obtidos pelos métodos, sendo para chás de 32 e 103,3 vezes mais sensível para Cd e Pb respectivamente e para cafés de 17,7 e 70 vezes mais sensível para Cd e Pb respectivamente em comparação a análise direta do FAAS.

Para a análise direta de Cd e Pb, os gráficos mostram uma linha horizontal, indicando que o sinal analítico permanece constante independente da concentração. Isso sugere que a análise direta não está detectando efetivamente as variações na concentração de Cd e Pb nas amostras. O coeficiente linear é praticamente zero, o que demonstra que a análise direta tem baixa sensibilidade e não é adequada para detecção de Cd e Pb nessas condições.

A DMSS-FAAS, tanto para café quanto para chá, foi o melhor método entre os avaliados para a detecção de Cd e Pb, devido aos seus coeficientes lineares significativos que indicam uma alta sensibilidade e precisão na detecção desses metais. A análise direta não se mostrou eficaz neste contexto, portanto, não sendo adequada para a análise de Cd e Pb nas amostras de café e chá.

O método desenvolvido foi comparado com outros da literatura para determinação de Cd e Pb em amostras de chás e cafés.

Tabela 18 – Comparação do método proposto com outros da literatura.

AMOSTRA	METAL	TÉCNICA ANALÍTICA	PREPARO DE AMOSTRA	LQ	REFERÊNCIA
Infusões de Café e cafés instantâneos	Cd e Pb	ICP-OES	Mineralização a seco, após diluída com HNO ₃ 1 M	0,585 e 69,82 µg kg ⁻¹ para Cd e Pb respectivamente	(Winiarska-Mieczan <i>et al.</i> , 2023)
chá verde	Ca, K, Mg, Na, P, Mn, Fe, Zn, Cu, Co, Cr, Ni, Cd e Pb	FAAS	Digestão ácida	0,009 e 0,012 mg/100g de Cd e Pb respectivamente	(Brzezicha-Cirocka <i>et al.</i> , 2016)
Ervas medicinais	Cd e Pb	G-FAAS	Digestão ácida	1,8 e 4,7 mg kg ⁻¹ , de Cd e Pb respectivamente	(Nath <i>et al.</i> , 2020)
Infusões de chá	Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb	ICP-OES	Mineralização ácida e análise direta	0,46 e 1,08 mg L ⁻¹ de Cd e Pb respectivamente	(Ahmed <i>et al.</i> , 2024)
Infusões de chás	Al, As, Cd, Cr e Pb	ICP-MS	Diluição das amostras e análise direta	Em média, obteve-se 19,9 µg L ⁻¹ para Cd e Pb	(De Oliveira <i>et al.</i> , 2018)
Café torrado e moído	Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn	FAAS	Digestão ácida	10 e 5 µg L ⁻¹ de Cd e Pb respectivamente	(Gure <i>et al.</i> , 2018)
Café instantâneo	As, Cu, Cd, Pb, Mn, Zn e Ni	G-FAAS	Digestão ácida	25 e 51 µg L ⁻¹ de Cd e Pb respectivamente	(Alipour <i>et al.</i> , 2024)
Infusões de chás verde e outros alimentos	Cd	FAAS	Microextração dispersiva em fase sólida (d-µSPE)	0,49 µg L ⁻¹ (referente ao chá)	(Tokaloğlu <i>et al.</i> , 2024)
Infusões de chás e cafés	Cd e Pb	DMSS-FAAS	d-SPE, com biossorbente magnético de casca de laranja	10 µg L ⁻¹ para a maioria das amostras (Cd e Pb), exceto para o chá de camomila e café, com um LQ de 5 µg L ⁻¹ para Cd	Este trabalho

Fonte: Autor (2024).

Observa-se pela Tabela 18 que grande parte dos métodos emprega a digestão ácida na determinação de metais potencialmente tóxicos, como Cd e Pb. No método proposto, evita-se o uso de elevadas temperaturas, pressões e volumes de ácidos e agentes oxidantes. Além disso, o método desenvolvido apresentou LQ semelhantes ou menores que os outros, empregando FAAS ou até mesmo equipamentos mais sensíveis.

Pode-se ainda dizer que a d-SPE com a DMSS-FAAS pode ser mais simples, rápida e ter melhor custo-benefício do que metodologias que utilizam mineralização ou vários ciclos de d-SPE. Essas características vantajosas, somadas à adequada validação do método proposto, mostram que o método DMSS-FAAS é eficiente para a extração de metais de amostras complexas e que pode ser aplicado em análises de rotina para verificar a qualidade de chás e cafés para consumo.

5.10 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL RISCO À SAÚDE DE INGESTÃO DE CÁDMIO E CHUMBO NOS CHÁS E CAFÉS

A avaliação dose-resposta é uma parte importante da caracterização do perigo dentro do paradigma de avaliação de risco. Avaliação dose-resposta é usado para desenvolver critérios para estimar o risco do consumo desses alimentos. As abordagens geralmente assumem uma de duas formas: 1) análises que fornecem uma estimativa quantitativa ou qualitativa do risco; e 2) análises que estabelecem valores de orientação baseados em saúde, como um nível aceitável ingestão diária (IDA) ou ingestão diária tolerável (TDI), que são níveis de exposição humana considerada “sem risco apreciável para a saúde” (WHO, 2009).

Tabela 19 – Cálculo das estimativas TDI, EDI e do HI.

AMOSTRA DE CHÁS E CAFÉS	CONCENTRAÇÃO (Mg/Kg)	TAXA DE CONSUMO (Kg/DIA/PER CAPTA)	NOAEL (Mg/Kg)	TDI (Mg/Kg/DIA)	EDI (Mg/Kg/DIA)	HI
Hortelã <i>a</i>	10,669 E ⁻³	0,0003	0,050	0,005	4,672 E ⁻⁸	9,344 E ⁻⁶
Hortelã <i>b</i>	16,027 E ⁻³	0,0003	0,050	0,005	7,019 E ⁻⁸	1,404 E ⁻⁵
Café trad. <i>c</i>	12,604 E ⁻³	0,014	0,050	0,005	2,576 E ⁻⁶	5,152 E ⁻⁴
Café forte <i>a</i>	15,818 E ⁻³	0,014	0,050	0,005	3,233 E ⁻⁶	6,460 E ⁻⁴
Café forte <i>b</i>	21,122 E ⁻³	0,014	0,050	0,005	4,320 E ⁻⁶	8,640 E ⁻⁴

Fonte: Autor (2024).

Com base na Tabela 19, realizou-se os cálculos nas amostras que foram detectados e quantificados com precisão e exatidão os contaminantes Cd e Pb, neste caso apenas o Pb, pois para Cd todas as amostras deram abaixo do limite de quantificação.

Os valores de TDI referem-se a ingestão diária tolerável, ou seja, a quantidade de uma substância que pode ser ingerida diariamente ao longo da vida sem causar danos à saúde. Esses valores são estipulados pela ANVISA e pela OMS.

Os valores obtidos para o EDI referem-se à quantidade de Pb que uma pessoa adulta consome diariamente através da infusão de chá ou café adquiridos localmente na região de Alfenas e Paraguaçu - MG, baseando-se na taxa de consumo estimada do país e no peso médio da população (68,5 kg) segundo a um levantamento feito em 2019 pelo IBGE em parceria com a Pesquisa Nacional de Saúde (PNS).

Finalmente, nenhuma das amostras apresentou um HI maior que 1, sugerindo que o consumo diário de Pb através dessas bebidas está abaixo dos níveis de risco potencial, apontando que são alimentos seguros a serem consumidos diariamente. Contudo, é sempre importante monitorar e minimizar a exposição ao Pb e Cd devido aos seus efeitos tóxicos e acumulativos.

6 CONCLUSÃO

Os resultados demonstraram que o método DMSS-FAAS é sensível, confiável e adequado para a determinação de Cd e Pb em diversas matrizes de chá e café. O alto valor de correlação (r) confirma a linearidade do método, essencial para a precisão das quantificações. Os baixos valores de limite de quantificação (LQ) e limite de detecção (LD) destacam a capacidade do método de detectar concentrações extremamente baixas de metais, crucial para garantir a segurança alimentar.

Embora tenha havido algumas variações nos valores de desvio padrão relativo (%DPR) e erro relativo (%ER), porém aceitáveis pela legislação, o método demonstrou boa repetibilidade e consistência dos resultados, tanto intra quanto inter-dias. As análises são rápidas e não exigem preparações complexas e demoradas, tornando o processo eficiente e prático.

A utilização do bioissorvente, que é facilmente obtido, abundante na natureza, não tóxico e de baixo custo, também contribui para a sustentabilidade, apesar da limitação de não poder ser reaproveitado após a queima. As técnicas de caracterização revelaram que o compósito obtido possui as funcionalidades das nanopartículas magnéticas, o que facilita e aprimora o processo de adsorção de contaminantes inorgânicos. Observou-se uma boa distribuição do tamanho dos poros, aumento da área superficial e um número elevado de sítios de adsorção, características atribuídas aos grupos funcionais presentes na casca de laranja, fundamentais para a capacidade de sorção dos metais.

Além disso, a caracterização do material com diversas técnicas (MEV, TEM, DLS, IFTF, TG, porosimetria de sorção de gases, potencial Zeta) possibilitou obter o melhor ajuste dos modelos de cinética (Avrami para Cd e PSO para Pb) e isoterma (Toth para Cd e Sips para Pb). O método foi otimizado e validado em diferentes amostras de chá e café, alcançando excelentes figuras de mérito. A quantificação de Pb em cinco amostras reais permitiu realizar uma avaliação de risco, destacando a importância do método para a segurança alimentar.

Limitações do estudo incluem a impossibilidade de reaproveitamento do bioissorvente após a queima e possíveis variações nas condições de análise que podem afetar a precisão em amostras altamente complexas. Futuras pesquisas podem explorar a reutilização do bioissorvente ou desenvolver métodos complementares como a automação da inserção da sonda magnética, para aumentar a eficiência e aplicabilidade do método em diferentes tipos de amostras.

REFERÊNCIAS

ABATE, G. Y. *et al.* Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution onto activated carbon of *Catha edulis* stem as a low-cost bio-adsorbent. **Environmental Systems Research**, Ethiopia, v. 9, n. 1, p. 29, 19 Dec. 2020.

ABBOU, B. *et al.* Removal of Cd(II), Cu(II), and Pb(II) by adsorption onto natural clay: a kinetic and thermodynamic study. **Turkish Journal of Chemistry**, Kenitra, v. 45, n. 2, p. 362–376, 28 Apr. 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **ANVISA in n° 160**: Instrução Normativa 160 da RDC n° 722, 1 de julho de 2022. Estabelece os limites máximos tolerados (LMT) de contaminantes em alimentos. Rio de Janeiro: ANVISA, 2022. Disponível em: https://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/IN_160_2022_.pdf. Acesso em: 21 out. 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **ANVISA Portaria n° 397**. Portaria de 30 de abril de 1999: Estabelece as diretrizes básicas para avaliação de risco e segurança dos alimentos. Rio de Janeiro: ANVISA, 1999. Disponível em: https://bvsm.sau.gov.br/bvs/sau/legis/anvisa/1999/prt0397_30_04_1999.html. Acesso em: 04 jun. 2024.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **ANVISA RDC n° 166**: Resolução da Diretoria Colegiada – RDC n° 166, 24 de julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro: ANVISA, 2017. Disponível em: https://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf. Acesso em: 21 abr. 2024.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **ANVISA RDC n° 722**: Resolução da Diretoria Colegiada – RDC n° 722, 1 de julho de 2022. Dispõe sobre os limites máximos tolerados (LMT) de contaminantes em alimentos, os princípios gerais para o seu estabelecimento e os métodos de análise para fins de avaliação de conformidade. Rio de Janeiro: ANVISA, 2022. Disponível em: https://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RDC_722_2022_.pdf/15cda9ff-74a4-456e-9fd3-6610125adb75. Acesso em: 21 out. 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **ANVISA RDC n° 868**. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC n° 868, 16 de maio de 2024. Dispõe sobre as novas diretrizes básicas para avaliação de risco e segurança dos alimentos. Rio de Janeiro: ANVISA, 2024. Disponível em: https://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/6757583/RDC_868_2024_.pdf/2e65e40f-a61a-4880-ac87-cb0022fad00a. Acesso em: 04 jun. 2024.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Contaminantes em alimentos**: explica sobre as atribuições da Anvisa na regulação de contaminantes em alimentos, incluindo método para definição de limites e principais regulamentos. Rio de Janeiro: ANVISA, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/alimentos/contaminantes>. Acesso em: 13 out. 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Coordenação de Processos Regulatórios. **Biblioteca de alimentos**: manual que compreende regulamentos relacionados aos contaminantes em alimentos, pertinente a ANVISA. Rio de Janeiro: CPROR, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/regulamentacaoL-legislacao/bibliotecas-tematicas/arquivos/biblioteca-de-alimentos>. Acesso em: 13 out. 2023

AHMED, M. *et al.* Assessment of carcinogenic and non-carcinogenic risk of exposure to potentially toxic elements in tea infusions: determination by ICP-OES and multivariate statistical data analysis. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, Lahore, v. 84, p. 127454, July 2024.

ALIPOUR, V. *et al.* Concentration of Potentially Toxic Elements (PTEs) in rapid coffee products in bandar abbas, iran: probabilistic non-carcinogenic and carcinogenic risk assessment. **Biological Trace Element Research**, Bandar Abbas, 16 May 2024.

AL-MALIKY, E. A.; GZAR, H. A.; AL-AZAWY, M. G. Determination of point of zero charge (PZC) of concrete particles adsorbents. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, Iraq, v. 1184, n. 1, p. 012004, 1 Sept. 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS. **Relatório anual 2023**: relatório anual da associação brasileira da indústria de alimentos. Dispõe sobre indicadores de importação, exportação e comércio de alimentos e bebidas do país no ano de exercício referente a 2022. São Paulo: ABIA, 2024. Disponível em: <https://www.abia.org.br/vsn/temp/z2023417RelatorioAnual2023interativoFINAL.pdf>. Acesso em 21 jul. 2024.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. **Indicadores da indústria de café no Brasil**: dispõe sobre certificações e indicadores da indústria de café, como o consumo interno de café no Brasil em sacas e per-capita. Rio de Janeiro: ABIC, 2024. Disponível em: <https://estatisticas.abic.com.br/estatisticas/indicadores-da-industria/indicadores-da-industria-de-cafe-2023/>. Acesso em: 27 mar. 2024.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL COLLABORATION. **Guidelines for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals**: international guidelines for food validation. Rockville: AOAC, 2002. Disponível em: https://www.aoac.org/wp-content/uploads/2019/08/app_f.pdf. Acesso em: 18 Jun. 2024.

ATASOY, A. D.; DURMUS, Y.; ATASOY, A. F. Effects of tea origin, type, concentration and brewing time on essential and trace elements in tea infusion and daily intake by human. **Environmental Engineering and Management Journal**, Sanliurfa, v. 23, n. 2, p. 309–318, 2024.

ATIF, M. *et al.* Physisorption and chemisorption trends in surface modification of carbon black. **Surfaces and Interfaces**, Punjab, v. 31, p. 102080, 1 July 2022.

AZIZIAN, S.; ERIS, S. Adsorption isotherms and kinetics. **Interface Science and Technology**, Hamedan, v. 33, p. 445–509, 1 Mar. 2021.

BASUALTO, C. *et al.* Lanthanide sorbent based on magnetite nanoparticles functionalized with organophosphorus extractants. **Science and Technology of Advanced Materials**, Santiago, v. 16, n. 3, p. 035010, 20 June 2015.

BORGES, F. A. *et al.* Lead determination in commercial juice samples by direct magnetic sorbent sampling flame atomic absorption spectrometry (DMSS-FAAS). **Food Chemistry**, Alfenas, v. 413, p. 135676, 1 July 2023.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de Garantia da Qualidade Analítica: Áreas de Identidade e Qualidade de Alimentos e de Insumos: Descrever parâmetros e critérios para validação de método analítico aplicado em alimentos e outros**. Biblioteca Nacional de Agricultura - BINAGRI. Brasília: MAPA, 2015. Disponível em: https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/lfda/legislacao-metodos-da-rede-lfda/pov/manualdegarantiadaqualidadeanalitica_2015.pdf. Acesso em 06 jun. 2024

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria MAPA n° 123, de 13 de maio de 2021: Estabelece os padrões de identidade e qualidade para bebida composta, chá, refresco, refrigerante, soda e, quando couber, os respectivos preparados sólidos e líquidos. **Diário Oficial da União**. Brasília: MAPA, 2021. Disponível em: <https://in.gov.br/web/dou/-/portaria-mapa-n-123-de-13-de-maio-de-2021-319830736> . Acesso em: 05 ago. 2023.

BRZEZICHA-CIROCKA, J.; GREMBECKA, M.; SZEFER, P. Monitoring of essential and heavy metals in green tea from different geographical origins. **Environmental Monitoring and Assessment**, Gdansk, v. 188, n. 3, p. 183, 22 Mar. 2016.

CÂMARA, J. S. *et al.* Green Extraction Techniques as Advanced Sample Preparation Approaches in Biological, Food, and Environmental Matrices: A Review. **Molecules**, Funchal, v. 27, n. 9, p. 2953, 6 May 2022.

CARDOSO, F. C. *et al.* Normality tests: a study of residuals obtained on time series tendency modeling. **Exacta**, Rio Verde, v. 1, p. 26, 3 Apr. 2023.

CARREIRA, A. R. F. *et al.* Sorption as a pre-concentration step for metal ions recovery in multi-elemental systems. **Chemical Engineering Research and Design**, Aveiro, v. 192, p. 546–555, Apr. 2023.

CHOLICO-GONZÁLEZ, D. *et al.* Adsorption Behavior of Pb(II), Cd(II), and Zn(II) onto Agave Bagasse, Characterization, and Mechanism. **ACS Omega**, Morélia, v. 5, n. 7, p. 3302–3314, 25 Feb. 2020.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Report of the 14° session of the Codex committee on contaminants in food: maximum permissible limits of contaminants present in food at the international level**. Geneva: CODEX, 2021. Disponível em: https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252FMeetings%252FCX73514%252FREPORT%252FFinalReport%252FREP21_CFe.pdf. Acesso em: 31 out. 2023.

COSTA, L. M. *et al.* Direct magnetic sorbent sampling flame atomic absorption spectrometry (DMSS-FAAS) for highly sensitive determination of trace metals. **Analytica Chimica Acta**, Alfenas, v. 1251, p. 340709, 1 Apr. 2023.

DE GISI, S. *et al.* Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, Bari, v. 9, p. 10–40, 2 Sept. 2016.

DE OLIVEIRA, L. M. *et al.* Metal concentrations in traditional and herbal teas and their potential risks to human health. **Science of The Total Environment**, Gainesville, v. 633, p. 649–657, 1 Aug. 2018.

DEY, S. *et al.* Characteristic and biosorption capacities of orange peels biosorbents for removal of ammonia and nitrate from contaminated water. **Cleaner Materials**, Andhra Pradesh, v. 1, p. 100001, 1 Dec. 2021.

DI, J. *et al.* Optimization of Preparation of Fe₃O₄-L by Chemical Co-Precipitation and Its Elgarahy, A. M. *et al.* A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process. **Cleaner Engineering and Technology**, Port Said, v. 4, p. 100209, 1 Oct. 2021.

EL-HOSRY, L. *et al.* Sample Preparation and Analytical Techniques in the Determination of Trace Elements in Food: A Review. **Foods**, Zouk Mosbeh, v. 12, n. 4, p. 895, 20 Feb. 2023.

EUROMONITOR INTERNATIONAL. **Global Tea: Consumer trends converge around brewed beverages**. Londres: Euromonitor Internacional, 2019. Disponível em: https://www.euromonitor.com/global-tea-consumer-trends-converge-around-brewed-beverages/report?utm_campaign=Content%20Distribution&utm_medium=PR&utm_source=Partner&utm_content=APEX. Acesso em: 29 May. 2024.

FENG, N. *et al.* Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, Yinchuan, v. 185, n. 1, p. 49–54, 2 Jan. 2011.

FIGUEIREDO, E. C. *et al.* **Processos de análise de metais retidos em sorventes magnéticos inseridos diretamente na chama ou dentro de tubos atomizadores sobre a chama do espectrômetro de absorção atômica**. Procurador: Eduardo da Costa Figueiredo. Patente nº BR102021018436-1 A2. Depósito: 16 set. 2021.

FIGUEIREDO, E. C.; BORGES, K. B.; QUEIROZ, M. E. C. **Preparo de amostras para análise de compostos orgânicos**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

FONTANALS, N.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F. Materials for solid-phase extraction of organic compounds. **Separations**, Tarragona, v. 6, n. 4, p. 56, 6 Dec. 2019.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, George Town, v. 156, n. 1, p. 2–10, 1 Jan. 2010.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Guidelines for the simple evaluation of dietary exposure to food additives**: this guide covers the main guidelines for assessing exposure to food contaminants and additives. Canada: FAO, 2014.

Disponível em: https://www.google.com/url?client=internal-element-cse&cx=018170620143701104933:qq82jsfba7w&q=https://www.fao.org/input/download/standards/6/cxg_003e.pdf&sa=U&ved=2ahUKewjy4Mv9icKGAxWFLrkGHRmIA18QFnoECAUQAQ&usq=AOvVaw1Rzwicl4_X0whHy4l6By-X&fexp=72519171,72519168. Acesso em: 23 mar. 2024

FUNDAÇÃO INSTITUTO OSWALDO CRUZ. **Pesquisa Nacional de Saúde: ciclos de vida**: Fornece dados e indicadores de saúde e saúde pública da população em geral. Rio de Janeiro: PNS, 2019. Disponível em: <https://www.pns.icict.fiocruz.br/wp-content/uploads/2021/12/liv101846.pdf>. Acesso em: 04 jun. 2024

GAMELA, R. R.; COSTA, V. C.; PEREIRA-FILHO, E. R. Multivariate optimization of ultrasound-assisted extraction procedure for the determination of Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, and Zn in pepper samples by ICP-OES. **Food Analytical Methods**, Jequié, v. 13, n. 1, p. 69–77, 11 Jan. 2020.

GANAPATHE, L. S. *et al.* Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles in biomedical application: from synthesis to surface functionalisation. **Magnetochemistry**, Selangor, v. 6, n. 4, p. 68, 3 Dec. 2020.

GOLMOHAMMAD, M. *et al.* Synthesis and characterization of bar-like maghemite (γ -Fe₂O₃) as an anode for Li-ion batteries. **Ceramics International**, Teerã, v. 48, n. 18, p. 27148–27153, 5 Sept. 2022.

GUO, X.; WANG, J. A general kinetic model for adsorption: theoretical analysis and modeling. **Journal of Molecular Liquids**, Beijing, v. 288, p. 111100, 3 Aug. 2019.

GUPTA, V. K.; NAYAK, A. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, Roorkee, v. 180, p. 81–90, 15 Jan. 2012.

GURE, A.; S. CHANDRAVANSI, B.; W. GODETO, T. Assessment of metals in roasted indigenous coffee varieties of Ethiopia. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, Ethiopia, v. 32, n. 1, p. 27, 12 Apr. 2018.

HABER, J. Manual on catalyst characterization. **Pure and Appl. Chem.**, Kraków, v. 63, p. 1227-1246, 1991.

IRIS, A. *et al.* **Análise Instrumental: uma abordagem prática**. 1. ed. Rio de Janeiro: GEN LTC, 2021.

JANKOVIC, A.; CHAUDHARY, G.; GOIA, F. Designing the design of experiments (DOE): an investigation on the influence of different factorial designs on the characterization of complex systems. **Energy and Buildings**, Trondheim, v. 250, p. 111298, 6 Nov. 2021.

JIAN, W. *et al.* A variable selection method for soft sensor development through mixed integer quadratic programming. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Hangzhou, v. 167, p. 85–95, Aug. 2017.

KAINTH, S.; SHARMA, P.; PANDEY, O. P. Green sorbents from agricultural wastes: a review of sustainable adsorption materials. **Applied Surface Science Advances**, Patiala, v. 19, p. 100562, Feb. 2024.

KOKKINOS, E. *et al.* Improvement of manganese ferrihydrite's surface charge with exchangeable Ca^{2+} ions to Maximize Cd^{2+} and Pb^{2+} uptake from water. **Materials**, Thessaloniki, v. 13, n. 7, p. 1762, 9 Apr. 2020.

KOWALSKA, G. The safety assessment of toxic metals in commonly used herbs, spices, tea, and coffee in Poland. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, Poland, v. 18, n. 11, p. 5779, 27 May 2021.

KUMAR, K. *et al.* Equilibrium study of dried orange peel for its efficiency in removal of cupric ions from water. **International Journal of Phytoremediation**, Karnataka, v. 20, n. 6, p. 593–598, 12 May 2018.

KUMAR, V. *et al.* A review of ecological risk assessment and associated health risks with heavy metals in sediment from India. **International Journal of Sediment Research**, Karnataka, v. 35, n. 5, p. 516–526, 22 Oct. 2020

LETECHIPIA, J. O. *et al.* Removal of arsenic from semiarid area groundwater using a biosorbent from watermelon peel waste. **Heliyon**, Zacatecas, v. 9, n. 2, p. e13251, 15 Feb. 2023.

LI, H. *et al.* Application of magnetic nanocomposites in water treatment: core–shell Fe_3O_4 material for efficient adsorption of Cr(VI). **Water**, Harbin, v. 15, n. 15, p. 2827, 4 Aug. 2023.

LI, X. *et al.* Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Changchun, v. 317, n. 1–3, p. 512–521, 7 Mar. 2008.

LIU, W. *et al.* Effect of pore size distribution and amination on adsorption capacities of polymeric adsorbents. **Molecules**, Nanjing, v. 26, n. 17, p. 5267, 30 Aug. 2021.

MALIK, L. A. *et al.* Detection and removal of heavy metal ions: a review. **Environmental Chemistry Letters**, Srinagar, v. 17, n. 4, p. 1495–1521, 28 Dec. 2019.

MIRZAEI, N. *et al.* Estimating human health risks associated with heavy metal exposure from bottled water using Monte Carlo simulation. **Heliyon**, Kashan, v. 9, n. 10, p. e20647, 13 Oct. 2023.

MOHAMMADI-JAM, S.; WATERS, K. E.; GREENWOOD, R. W. A review of zeta potential measurements using electroacoustics. **Advances in Colloid and Interface Science**, Canada, v. 309, p. 102778, 1 Nov. 2022.

NASERI, K. *et al.* Health risk assessment of Cd, Cr, Cu, Ni and Pb in the muscle, liver and gizzard of hen's marketed in East of Iran. **Toxicology Reports**, Birjand, v. 8, p. 53–59, 18 May 2021.

NATH, A.; Chakraborty, D.; Das, S. Assessment of lead and cadmium in fifty-four Indian herbal medicine: tribal and marketed varieties. **Environmental Science and Pollution Research**, Silchar, v. 27, n. 4, p. 4127–4136, 11 Feb. 2020.

NATHAN, R. J. *et al.* Simultaneous removal of heavy metals from drinking water by banana, orange and potato peel beads: a study of biosorption kinetics. **Applied Water Science**, New Zealand, v. 11, n. 7, p. 116, 22 July 2021.

NOUR, S. M. F. *et al.* Estimated daily intake of epichlorohydrin and certain heavy metals of bagged and loose black teas. **Journal of Food Science and Technology**, Alexandria, v. 60, n. 2, p. 666–678, 6 Feb. 2023.

NYANKSON, E. *et al.* Synthesis and kinetic adsorption characteristics of Zeolite/CeO₂ nanocomposite. **Scientific African**, Accra, v. 7, p. e00257, 13 Feb. 2020.

PASINSZKI, T.; PRASAD, S. S.; KREBSZ, M. Quantitative determination of heavy metal contaminants in edible soft tissue of clams, mussels, and oysters. **Environmental Monitoring and Assessment**, Suva, v. 195, n. 9, p. 1066, 19 Sept. 2023.

PINHEIRO, N. A. P. *et al.* Pectinas de frutas cítricas: Isolamento, Amidação, Caracterização e Capacidade adsorvente de íons chumbo. **Research, Society and Development**, Ceará, v. 11, n. 4, p. e50111427455, 25 Mar. 2022.

POURHAKKAK, P. *et al.* Fundamentals of adsorption technology. **Interface Science and Technology**, Tehran, v. 33, p. 1–70, 19 Mar. 2021.

PRAIPIPAT, P.; NGAMSURACH, P.; JORALEEPRASERT, T. Synthesis, characterization, and lead removal efficiency of orange peel powder and orange peel powder doped iron (III) oxide-hydroxide. **Scientific Reports**, Thailand, v. 13, n. 1, p. 10772, 4 July. 2023.

RAHMAN, M. D. M. *et al.* Study on optimum IUPAC adsorption isotherm models employing sensitivity of parameters for rigorous adsorption system performance evaluation. **Energies**, Fukuoka, v. 14, n. 22, p. 7478, 9 Nov. 2021.

RAKOCEVIC, M. *et al.* Stability of leaf yerba mate (*ilex paraguariensis*) metabolite concentrations over the time from the prism of secondary sexual dimorphism. **Plants**, Parana, v. 12, n. 11, p. 2199, 2 June. 2023.

REZAEI, B. *et al.* Effect of polymer and cell membrane coatings on theranostic applications of nanoparticles: a review. **Advanced Healthcare Materials**, Texas, 25 June. 2024.

RIBAS, F. B. T.; Silva, W. L. Da. Biossorção: uma revisão sobre métodos alternativos promissores no tratamento de águas residuais. **Matéria (Rio de Janeiro)**, Santa Maria, v. 27, n. 2, 2022.

RICE, W. R. Analyzing Tables of Statistical Tests. **Evolution**, Albuquerque, v. 43, n. 1, p. 223, 14 Jan. 1989.

RUBIO, C. *et al.* Dietary exposure to trace elements (B, Ba, Li, Ni, Sr, and V) and toxic metals (Al, Cd, and Pb) from the consumption of commercial preparations of *Spirulina*

platensis. **Environmental Science and Pollution Research**, Tenerife, v. 28, n. 17, p. 22146–22155, 8 May. 2021.

SANTOS, C. M. *et al.* Application of orange peel waste in the production of solid biofuels and biosorbents. **Bioresource Technology**, Sorocaba, v. 196, p. 469–479, 1 Nov. 2015.

SIFOU, A. *et al.* Dietary intake and health risk assessment of lead and cadmium in green tea from Morocco. **Journal of Consumer Protection and Food Safety**, Rabat, v. 18, n. 2, p. 189–198, 20 June 2023.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Thompson, 2006.

SOCAŁA, K. *et al.* Neuroprotective Effects of Coffee Bioactive Compounds: a review. **International Journal of Molecular Sciences**, Lublin, v. 22, n. 107, 24 Dec. 2020.

SONWANE, C. G.; BHATIA, S. K. Characterization of pore size distributions of mesoporous materials from adsorption isotherms. **The Journal of Physical Chemistry B**, Brisbane, v. 104, n. 39, p. 9099–9110, 1 Oct. 2000.

SURI, S.; SINGH, A.; NEMA, P. K. Current applications of citrus fruit processing waste: a scientific outlook. **Applied Food Research**, Haryana, v. 2, n. 1, p. 100050, June. 2022.

TAO, J.; RAPPE, A. M. Physical adsorption: theory of van der waals interactions between particles and clean surfaces. **Physical Review Letters**, Philadelphia, v. 112, n. 10, p. 106101, 10 Mar. 2014.

TOKALIOĞLU, Ş. *et al.* Nickel–manganese–cobalt tetragonal spinel ternary oxide nanocomposite as an effective adsorbent for dispersive solid phase micro-extraction of cadmium in food and water samples. **Food Chemistry**, Kayseri, v. 454, p. 139780, 9 Nov. 2024.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (BRAZIL). **Foreigner agricultura service**: são responsáveis pela preparação dos relatórios setoriais, relatórios de commodities, análises de produtos e estudos de acesso ao mercado, visando orientar os exportadores americanos dispostos a entrar no mercado brasileiro e consolidar a sua presença no Brasil. São Paulo: USDA, 2023. Disponível em: <https://usdabrazil.org.br/sobre-o-usda-brasil/>. Acesso em: 13 out. 2023.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Integrated risk information system**: a EPA utiliza a avaliação de riscos para caracterizar a natureza e a magnitude dos riscos à saúde dos seres humanos e dos receptores ecológicos de contaminantes químicos e outros estressores que podem estar presentes no meio ambiente. Washington: USEPA, 2024. Disponível em: <https://www.epa.gov/risk>. Acesso em: 03 jun. 2024

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetics and isotherm models of heavy metals by various adsorbents: an overview. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Beijing, v. 53, n. 21, p. 1837–1865, 2 Nov. 2023.

WANG, R. *et al.* Pectin-based adsorbents for heavy metal ions: A review. **Trends in Food Science & Technology**, Nanchang, v. 91, p. 319–329, 22 Sept. 2019.

WIERUCKA, M.; BIZIUK, M. Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, Gdańsk, v. 59, p. 50–58, 18 July. 2014.

WINIARSKA-MIECZAN, A. *et al.* Cadmium and lead concentration in drinking instant coffee, instant coffee drinks and coffee substitutes: safety and health risk assessment. **Biological Trace Element Research**, Lublin, v. 201, n. 1, p. 425–434, 25 Jan. 2023.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental health criteria 240**: principles and methods for the risk assessment of chemicals in food. Canada: WHO, 2009. Disponível em: https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/44065/WHO_EHC_240_eng.pdf. Acesso em: 04 Jun. 2024.

WU, W. *et al.* Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, Republic of China, v. 16, n. 2, p. 023501, 28 Apr. 2015.

ZENG, G. *et al.* Adsorption behavior of lead, cadmium, and arsenic on manganese-modified biochar: competition and promotion. **Environmental Geochemistry and Health**, Wuhan, v. 46, n. 3, p. 86, 17 Mar. 2024.

ZHOU, Q. *et al.* Synthesis of porous carbon from orange peel waste for effective volatile organic compounds adsorption: role of typical components. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, Wuhan, v. 17, n. 7, p. 942–953, 27 July 2023.