

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA**

**JÉSSICA PASSOS DE CARVALHO**

**DESENVOLVIMENTO DE NOVA REDE METALORGÂNICA À BASE DE NÍQUEL  
[Ni(BDC)<sub>x</sub>]<sub>n</sub> PARA EXTRAÇÃO DE CORANTES EM PESCADO**

**VIÇOSA-MINAS GERAIS  
Julho, 2023**

**JÉSSICA PASSOS DE CARVALHO**

**DESENVOLVIMENTO DE NOVA REDE METALORGÂNICA À BASE DE NÍQUEL  
[Ni(BDC)<sub>x</sub>]<sub>n</sub> PARA EXTRAÇÃO DE CORANTES EM PESCADO**

Dissertação apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

**Orientador:** Prof. Dr. Jemmyson Romário de Jesus

**VIÇOSA-MINAS GERAIS  
Julho, 2023**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

C331d  
2023  
Carvalho, Jéssica Passos de, 1995-  
Desenvolvimento de nova rede metalorgânica à base de níquel [Ni(BDC)<sub>x</sub>]<sub>n</sub> para extração de corantes em pescado /  
Jéssica Passos de Carvalho. – Viçosa, MG, 2023.  
1 dissertação eletrônica (63 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Jemmyson Romario de Jesus.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,  
Departamento de Química, 2023.

Referências bibliográficas: f. 58-63.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.761>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Estruturas metalorgânicas. 2. Extração (Química).  
3. Poluentes. 4. Corantes. I. Jesus, Jemmyson Romario de,  
1989-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de  
Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica.  
III. Título.

CDD 22. ed. 547.05

Bibliotecário(a) responsável: Bruna Silva CRB-6/2552


**JÉSSICA PASSOS DE CARVALHO**

**DESENVOLVIMENTO DE NOVA REDE METALORGÂNICA À BASE DE  
NÍQUEL  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$  PARA EXTRAÇÃO DE CORANTES EM PESCADO**

Dissertação apresentado ao  
Departamento de Química da  
Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em  
Agroquímica para obtenção do título  
de *Magister Scientiae*.


APROVADO EM: 26 de julho de 2023

Assentimento:

Documento assinado digitalmente  
 **JESSICA PASSOS DE CARVALHO**  
Data: 14/12/2023 10:16:52-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Jéssica Passos de Carvalho  
Autora

Documento assinado digitalmente  
 **JEMMYSON ROMÁRIO DE JESUS**  
Data: 14/12/2023 10:55:24-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Jemmyson Romário de Jesus  
Orientador

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me permitido vivenciar e concluir a experiência da pós-graduação.

A minha família, em especial meus pais e irmã por todo apoio e amor doado a mim.

Ao meu noivo que esteve ao meu lado me apoiando ao longo de toda a minha trajetória acadêmica.

Aos meus amigos da UMP Viçosa e IPV que me acolheram em Viçosa durante esses anos, se tornando minha família do coração.

As amigas de república pelo convívio e apoio durante todo o curso.

Aos meus amigos de Ipatinga, que mesmo longe me incentivaram sempre a persistir.

Aos meus amigos do curso digo: O curso foi difícil, mas teria sido muito mais sem o apoio de vocês.

A Universidade Federal de Viçosa, ao departamento de Química e em especial aos meus professores que contribuíram para o meu crescimento profissional.

Ao Laboratório de Pesquisa em Bionanomateriais (LPbio) e ao meu orientador, que não mediram esforços para me auxiliar e ensinar no presente trabalho.

Ao CNPq (405828/2022-5) e FAPEMIG (APQ-01786-22 e RED-00144-22) pelo suporte financeiro e à CAPES pela bolsa.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma fizeram parte da minha formação.

## RESUMO

de Carvalho, Jéssica Passos, M.Sc. Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2023. **Desenvolvimento de nova rede metalorgânica à base de níquel  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$  para extração de corantes em pescado.** Orientador: Jemmyson Romário de Jesus.

Este estudo reporta a síntese, caracterização e aplicação de uma rede metalorgânica ( $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ ) à base de níquel (Ni) e ácido 1,4-benzenodicarboxílico (BDC) como adsorvente alternativo para a extração de dois corantes (i) violeta cristal, (VC, catiônico), e (ii) vermelho congo (VG, aniônico) em pescado (camarão e peixe), usando a técnica de dispersão da matriz em fase sólida (MSPD) para aplicação analítica. Para isso, uma análise multivariada, envolvendo um planejamento fatorial  $2^3$  e um delineamento composto central (DCC), foi realizada para definir as condições ótimas de extração. Nesse estudo, três fatores foram avaliados: (i) proporção metanol/água (1:4; 1:1; 4:1, v/v); (ii) natureza do adsorvente (alta, média e baixa polaridade) e a razão adsorvente:amostra (1:1; 1:5 e 1:10 m/m). Para a análise multivariada, três adsorventes comerciais com diferentes polaridades foram inicialmente avaliados: (i) carvão ativado (baixa polaridade), (ii) alumina neutra (média polaridade) e (iii) sílica gel (alta polaridade). Como resultado, foi observado que o material foi sintetizado com sucesso, sendo evidenciado por dados de espectroscopia de infravermelho, difratometria de raio X e microscopia eletrônica de varredura. Além disso, análise termogravimétrica evidenciou alta estabilidade térmica do material preparado. Em relação à otimização multivariada, foi observado que usando a proporção metanol/ água 4:1(v/v), razão (m/m) de 1:3 de material/amostra e a utilização de adsorvente de média (alumina neutra) a alta polaridade (sílica gel) apresentaram as melhores condições de extração dos corantes nas amostras de camarão e peixe. O material sintetizado foi avaliado usando as condições otimizadas. Pelos estudos de isoterma de adsorção, observou-se que o material sintetizado ( $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ ) apresentou menor afinidade com o corante catiônico VC ( $q_{\text{max}}=0,6691 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $R^2= 0,9863$ ), quando comparado com o corante aniônico VG, ( $q_{\text{max}}=9,1158 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $R^2=0,9679$ ). O estudo cinético sugeriu uma adsorção seguindo um modelo pseudo-segunda ordem ( $R^2 = 0,75052$ ) para VC e modelo de pseudo primeira ordem ( $R^2=0,97629$ ) para VG. O método analítico

espectrofotométrico proposto foi validado, obtendo satisfatórios limite de detecção ( $<0,101 \text{ mg L}^{-1}$ ) e limite de quantificação ( $<0,337 \text{ mg L}^{-1}$ ) para os corantes, com uma faixa de trabalho variando de 1 a  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e  $R^2 > 0,9984$ .

**Palavras-chave:** Poluentes emergentes, Corantes, Dispersão da matriz em fase sólida (MSPD), matrizes alimentícias, Redes metalorgânicas (MOFs)

## ABSTRACT

de Carvalho, Jéssica Passos, M.Sc. Federal University of Viçosa, July 2023. **Development of a new nickel-based metal-organic framework [Ni(bdc)<sub>x</sub>]<sub>n</sub> for dye extraction in fish.** Advisor: Jemmyson Romário de Jesus.

This study reports the synthesis, characterization, and application of a metal-organic framework ([Ni(BDC)<sub>x</sub>]<sub>n</sub>) based on nickel (Ni) and 1,4-benzenedicarboxylic acid (BDC) as an alternative adsorbent for the extraction of two dyes: (i) crystal violet (VC, cationic) and (ii) congo red (VG, anionic) from fish (shrimp and fish) using the matrix solid-phase dispersion (MSPD) technique. For this purpose, a multivariate analysis involving a 2<sup>3</sup> factorial design and a central composite design (CCD) was performed to define the optimal extraction conditions. In this study, three factors were evaluated: (i) methanol/water ratio (1:4, 1:1, 4:1, v/v); (ii) nature of the adsorbent (high, medium, and low polarity), and the adsorbent:sample ratio (1:1, 1:5, and 1:10 w/w). For the multivariate analysis, three commercial adsorbents with different polarities were initially evaluated: (i) activated carbon (low polarity), (ii) neutral alumina (medium polarity), and (iii) silica gel (high polarity). The successful synthesis of the material was confirmed by infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy. Additionally, thermogravimetric analysis revealed high thermal stability of the prepared material. Concerning the multivariate optimization, it was observed that using the methanol/water ratio 4:1 (v/v) and a material/sample ratio of 1:3, along with the use of a medium polarity adsorbent (neutral alumina) and high polarity adsorbent (silica gel), presented the best extraction conditions for the dyes in shrimp and fish samples. The synthesized material was evaluated using the optimized conditions. From the adsorption isotherm studies, it was observed that the synthesized material ([Ni(BDC)<sub>x</sub>]<sub>n</sub>) exhibited lower affinity with the cationic dye VC ( $q_{\max}=0.6691 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $R^2=0.9863$ ) compared to the anionic dye VG ( $q_{\max}=9.1158 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $R^2=0.9679$ ). Kinetic studies suggested an adsorption following a pseudo-second-order model ( $R^2=0.75052$ ) for VC and a pseudo-first-order model ( $R^2=0.97629$ ) for VG. The proposed method was validated, obtaining satisfactory limit of detection ( $<0.101 \text{ mg L}^{-1}$ ) and limit of quantification

(<0.337 mg L<sup>-1</sup>) for the dyes, with a working range varying from 1 to 10 mg L<sup>-1</sup> and R<sup>2</sup>=>0.9984.

**Keywords:** Emerging pollutants, Dyes, Matrix solid-phase dispersion (MSPD), Food matrices, Metal-organic frameworks (MOFs).

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> -Rotas de contaminação dos PEs no meio ambiente.....	15
<b>Figura 2</b> -Estruturas moleculares de (A) violeta cristal e (B) vermelho congo ..	17
<b>Figura 3</b> - Etapas da técnica de dispersão da matriz em fase sólida.....	21
<b>Figura 4</b> -Esquema da construção de uma rede metalorgânica, onde as bolas vermelhas indicam o centro metálico, e a estrutura cinza representa o ligante orgânico.....	22
<b>Figura 5</b> -Esquema ilustrativo de síntese hidrotermal/solvotermal de MOFs....	25
<b>Figura 6</b> - Espectro FTIR de (a) $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ (b) Ácido benzeno 1,4-dicarboxílico (BDC) .....	36
<b>Figura 7</b> -Difratograma de (a) $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ e (b) Ácido benzeno-1,4-dicarboxílico (BDC) .....	38
<b>Figura 8</b> -Micrografia de $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ (A) ampliado 100x e (b) ampliado 2000x	39
<b>Figura 9</b> -Termograma de $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ .....	40
<b>Figura 10</b> -Experimento de ponto de carga zero (pcz) para $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ .....	41
<b>Figura 11</b> - (A) Superfícies de resposta e (B) curvas de níveis para os fatores avaliados na extração de VC a partir da amostra de peixe .....	43
<b>Figura 12</b> -(A) Gráfico de pareto e (B) Gráfico de valores preditos para a extração de violeta cristal.....	45
<b>Figura 13</b> -(A) Superfícies de resposta e (B) curvas de níveis para os fatores avaliados na extração de VG a partir da amostra de peixe.....	47
<b>Figura 14</b> -(A) Gráfico de pareto e (B) Gráfico de valores preditos para a extração de vermelho congo .....	49
<b>Figura 15</b> - Isoterma de adsorção para (A) Violeta Cristal e (B) Vermelho Congo .....	50
<b>Figura 16</b> - Cinética de adsorção para (A) violeta cristal e (B) vermelho congo	52
<b>Figura 17</b> -Comparação da recuperação de extratos de pescados com o corante violeta cristal utilizando adsorventes comerciais versus $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ : (a) Camarão (b) Peixe .....	54
<b>Figura 18</b> -Comparação da recuperação de extratos de pescados com o corante vermelho congo utilizando adsorventes comerciais versus $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ : (a) Camarão (b) Peixe .....	55

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> -Propriedades físico-química dos corantes de violeta cristal e vermelho congo .....	18
<b>Tabela 2</b> -Matriz para o planejamento DCC codificada.....	33
<b>Tabela 3</b> -Os níveis descodificados das variáveis de análise .....	33
<b>Tabela 4</b> - Análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio (CNH).....	39
<b>Tabela 5</b> -Análise de variância (ANOVA) para a extração do corante VC .....	44
<b>Tabela 6</b> -Análise de Variância para a extração do corante vermelho congo. ..	48
<b>Tabela 7</b> - Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich ..	51
<b>Tabela 8</b> -Parâmetros dos modelos matemáticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para as extrações de violeta cristal (VC) e vermelho congo (VG).....	53
<b>Tabela 9</b> -Figuras de mérito do método .....	56

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

**Θ** - Teta

**BDC**- ácido 1,4-benzenodicarboxílico

**CHN**- Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

**DRX**- difração de raios-X

**ETE**- Estação de tratamento de água e esgoto

**LD**- limite de detecção

**LQ**- limite de quantificação

**MEV**-microscopia eletrônica de varredura

**MOFs** - *metal organic framework* (redes metalorgânicas)

**MSPD** – *Matrix Solid Phase Dispersion* (dispersão da matriz em fase sólida)

**Ni** - níquel

**PPCPs**- *Pharmaceuticals and Personal Care Products* (Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal)

**PCZ**- Ponto de carga zero

**PEs**- Poluentes Emergentes

**pH**- Potencial hidrogeniônico

**pKa**- potencial de dissociação ácida

**PSM**- mudança pós sintética

**PVDF**- polifluoreto de vinilideno

**SBU** - *secondary building unit* (unidade de construção secundária)

**SPE** - *solid phase extraction* (extração em fase sólida)

**SPME** - *Solid Phase Microextraction* (micoreextração em fase sólida)

**TGA**- análise termogravimétrica

**UV/Vis**- Ultra violeta/ visível

**VC**- violeta cristal

**VG**- vermelho congo

## SÚMARIO

1.	INTRODUÇÃO .....	13
2.	REFERENCIAL TEÓRICO .....	14
2.1.	Poluentes emergentes em matrizes alimentícias .....	14
2.1.1.	Corantes em ambientes aquáticos .....	16
2.2.	Análises de monitoramento para inspeção de segurança alimentar ...	19
2.2.1.	Dispersão da matriz em fase sólida (MSPD) .....	20
2.2.2.	<i>Rede metalorgânica (MOFs)</i> .....	21
2.2.2.1.	Síntese de rede metalorgânica .....	24
3.	OBJETIVOS .....	26
3.1.	Objetivo geral .....	26
3.2.	Objetivos específicos .....	26
4.	MATERIAIS E METODOS .....	26
4.1.	Produtos químicos e materiais .....	26
4.2.	Amostras .....	27
4.3.	Síntese da rede metalorgânica ( $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ ) .....	27
4.4.	Caracterização .....	28
4.3-1.	Espectroscopia eletrônica de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	28
4.3-2.	Difratometria de Raio X (DRX) .....	28
4.3-3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	28
4.3-4.	Análise elementar por CHN.....	28
4.3-5.	Análise termogravimétrica.....	29
4.5.	Determinação do ponto de carga zero (PCZ).....	29
4.6.	Espectroscopia na região UV-Vis.....	29
4.7.	Isoterma de adsorção.....	30
4.8.	Cinética de adsorção.....	31
4.9.	Otimização das condições de extração para corantes .....	32
4.10.	Extração .....	34
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	36
5.1.	Caracterização de $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ .....	36
5.1-1.	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	36
5.1-2.	Difratometria de raio X (DRX) .....	37
5.1-3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	38
5.1-4.	Análise elementar por CHN.....	39

5.1-5.	Análise termogravimétrica.....	40
5.1-6.	Determinação do ponto de carga zero (PCZ).....	40
5.2.	Otimização das condições de extração para os corantes .....	41
5.3.	Isoterma de adsorção.....	50
5.4.	Cinética de adsorção.....	52
5.5.	Avaliação da eficiência de extração usando $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ comparado com adsorventes comerciais .....	54
5.6.	Avaliação das figuras de mérito para o método proposto .....	56
6.	conclusão .....	57
7.	Referencias bibliográficas .....	58

## 1. INTRODUÇÃO

Devido ao rápido avanço populacional e tecnológico, uma grande quantidade de poluentes químicos gerados a partir de setores agrícolas e rejeitos industriais tem se tornado uma importante preocupação em termos de segurança alimentar e saúde pública (Noguera-Oviedo and Aga, 2016). Esses poluentes são motivos de preocupação global devido aos seus efeitos cancerígenos, de desregulação endócrina, alergias e outros problemas de saúde associados a esses resíduos em humanos e animais (Morin-Crini *et al.*, 2022). Entre esses contaminantes, os corantes têm recebido atenção especial. O descarte incorreto de efluentes, juntamente com a falta de tratamento adequado para esses poluentes nas estações de água e esgoto têm levado à contaminação do ambiente aquático, resultando em sua bioacumulação ao longo da cadeia alimentar e representando riscos para os seres humanos por meio do consumo de alimentos (Kantiani *et al.*, 2010; Gomes *et al.*, 2020).

A contaminação aquática afeta especialmente os animais presentes nesses ecossistemas, tais como peixe e camarão. Considerando que os pescados são uma fonte de alimento amplamente consumida em todo o mundo, a prevenção e controle da contaminação em alimentos é uma prioridade de saúde pública e por isso tem sido objeto de recentes e intensas investigações científicas (Vandermeersch *et al.*, 2015). Nesse cenário, métodos analíticos têm sido desenvolvidos para garantir a segurança alimentar por meio de estratégias confiáveis de quantificação de contaminantes emergentes, respeitando o que preconiza a química verde (Zhang *et al.*, 2019).

Devido à complexidade da matriz, etapas prévias de limpeza e pré-concentração dos analitos são necessárias. Nesse sentido, técnicas de extração, tais como a extração em fase sólida (SPE) e as suas variações (por exemplo, microextração em fase sólida, SPME, dispersão da matriz em fase sólida, MSPD, entre outras) têm desempenhado um papel importante no preparo das amostras e em análises químicas.

Atualmente, materiais alternativos com alto poder de reuso vêm sendo estudados e utilizados no tratamento de amostras alimentícias (Huang *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2019). Entre esses materiais, as estruturas metalorgânicas

(MOFs do inglês *metal organic framework*) têm se destacado como adsorventes em análises multirresíduos de contaminantes, devido às suas importantes propriedades físico-químicas, tais como (i) alta área superficial, (ii) alta porosidade, (iii) satisfatória capacidade de funcionalização e (iv) alta estabilidade térmica e química (Furukawa *et al.*, 2013; Huang *et al.*, 2017; Kotova *et al.*, 2022).

Nesse estudo, a síntese de uma nova rede metalorgânica, utilizando ácido 1,4-benzenodicarboxílico (BDC) como ligante orgânico e o níquel (Ni) como centro metálico, é apresentada com o objetivo de aplicá-la como um adsorvente alternativo na extração de dois corantes: (i) violeta cristal (VC, catiônico) e (ii) vermelho congo (VG, aniônico) em amostras de camarão e peixes.

## **2. REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1. Poluentes emergentes em matrizes alimentícias**

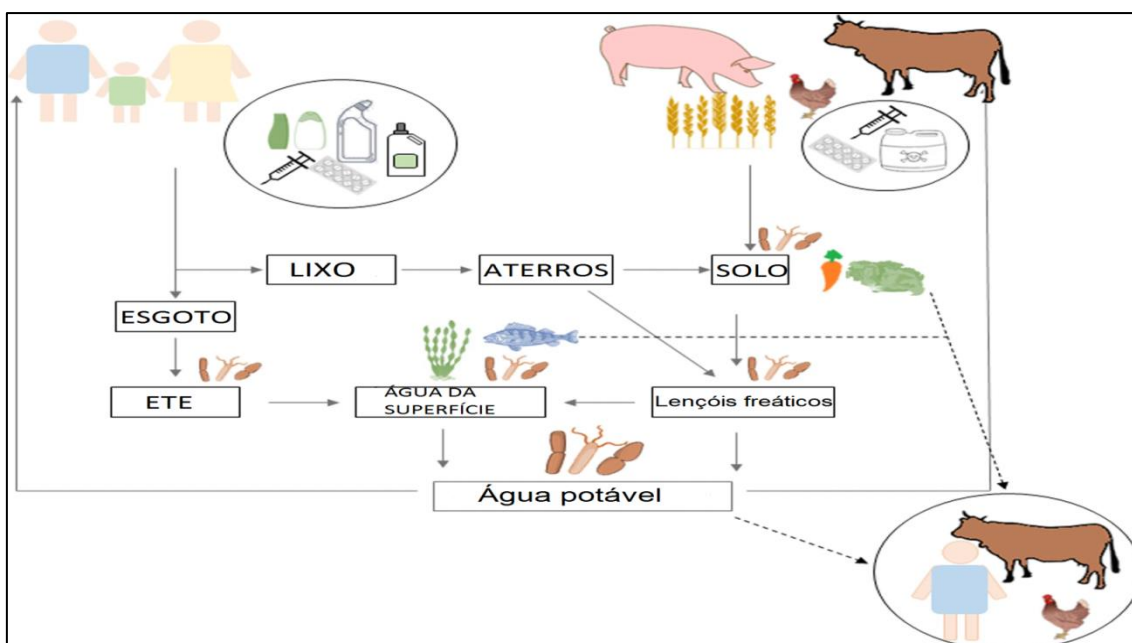
A presença de poluentes emergentes (PEs) no ambiente tem sido uma preocupação crescente devido aos impactos negativos que podem causar à saúde humana e ao ecossistema. O aumento do desenvolvimento industrial, urbanização e produção agrícola têm contribuído para o aumento desses poluentes (Morin-Crini *et al.*, 2022). A Convenção de Estocolmo em 2001 propôs um acordo global para eliminar ou reduzir a liberação de poluentes orgânicos persistentes (uma subclasse de poluente emergente) no meio ambiente, destacando a importância de monitorar e controlar essas substâncias (Wöhrnschimmel *et al.*, 2016).

PEs são caracterizados por serem produtos químicos que apresenta um risco iminente à saúde humana, porém não possuem regulamentação específica ou informação aprofundada dos seus danos, exigindo revisão dos limites regulatórios existentes (Vandermeersch *et al.*, 2015; Morin-Crini *et al.*, 2022). Entre esses poluentes, os corantes têm recebido destaque devido aos seus potenciais efeitos adversos à saúde humana e animal. A falta de tratamento específico para esses poluentes nas estações de água e esgoto, juntamente com o descarte inadequado de efluentes industriais e residenciais, contribuem para a contaminação do ambiente aquático e o acúmulo desses

resíduos ao longo da cadeia alimentar (Kantiani *et al.*, 2010; Gomes *et al.*, 2020). Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PPCPs), pesticidas, retardadores de chama, drogas ilícitas, hormônios e biotoxinas também fazem parte dessa classe de poluentes. A persistência desses produtos no meio ambiente torna-os propensos à bioacumulação e biomagnificação, podendo ser transportados para diferentes localidades através de correntes de água ou migração de organismos (Wöhrnschimmel *et al.*, 2016).

Os PEs podem ser levados ao meio ambiente por diversas formas. A Figura 1 ilustra alguns exemplos das diversas rotas de contaminação.

**Figura 1**-Rotas de contaminação dos poluentes emergentes no meio ambiente.



Fonte: Adaptado de GOMES, *et al.*, 2020 (Gomes *et al.*, 2020)

A falta de regulamentação específica para esses poluentes tem consequências diretas no tratamento de efluentes e no abastecimento de água potável, uma vez que as medidas de controle e remoção desses contaminantes não são direcionadas e eficazes o suficiente (Gomes *et al.*, 2020). Entre as principais fontes de contaminação, destaca-se a atividade pecuária, que utiliza antibióticos e hormônios no crescimento animal, contribuindo para a presença desses poluentes nos efluentes (Noguera-Oviedo and Aga, 2016) (Figura 1). Além disso, a atividade humana, por meio do descarte inadequado de fármacos, e a atividade agrícola, com a utilização de pesticidas, também são

importantes fontes de poluição (Damalas and Eleftherohorinos, 2011) (Figura 1). Essas descargas contaminantes provenientes de diferentes setores afetam os rios e os ecossistemas adjacentes, aumentando os riscos ambientais e para a saúde (Vandermeersch *et al.*, 2015) (Figura 1).

As matrizes alimentícias aquáticas, como peixes e camarões, são particularmente suscetíveis à contaminação por poluentes, pois são organismos que ocupam posições mais elevadas na cadeia alimentar. Esses animais podem acumular uma variedade de poluentes em seus tecidos, representando riscos potenciais para a saúde humana quando consumidos como alimentos (Ondarza *et al.*, 2019; Bano *et al.*, 2021; Fehrenbach *et al.*, 2022). Além disso, a contaminação aquática também pode afetar a vida selvagem e os ecossistemas aquáticos como um todo.

### **2.1.1. Corantes em ambientes aquáticos**

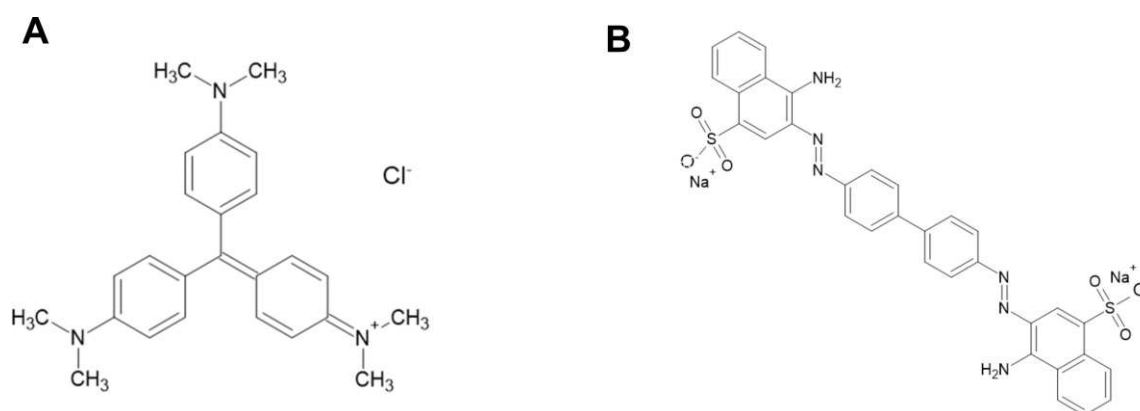
A contaminação de corantes em pescados é um problema significativo que afeta a segurança alimentar e a saúde pública. A presença de corantes em pescados pode ocorrer devido a diversas fontes, incluindo a aplicação de corantes na aquicultura para melhorar a aparência e a comercialização dos peixes (Tkaczyk, Mitrowska and Posyniak, 2020), bem como a contaminação proveniente de efluentes industriais descartados no meio ambiente (Sharma, Sharma and Soni, 2021).

A indústria têxtil é uma grande consumidora de água durante o processo de tingimento, resultando na geração de águas residuais contendo corantes e outros produtos químicos. Essas águas residuais são uma fonte significativa de poluição da água, representando cerca de 17 a 20% do total de poluentes liberados pelas indústrias. Os corantes sintéticos, especialmente os corantes catiônicos, são amplamente utilizados na indústria têxtil e são frequentemente encontrados nos efluentes industriais (Sharma, Sharma and Soni, 2021). Durante o processo de tingimento, uma quantidade considerável de água colorida é desperdiçada, estimando-se que aproximadamente 15% dos corantes utilizados sejam perdidos nos efluentes. Estudos apontam que anualmente milhares de toneladas de corantes têxteis são inadequadamente descartadas, contribuindo para a contaminação do meio ambiente. Essa

contaminação pode afetar as águas superficiais e subterrâneas nas proximidades das indústrias têxteis (Sharma, Sharma and Soni, 2021; Amalina *et al.*, 2022).

Além de serem utilizados em processos industriais, eles também encontraram importantes aplicações na indústria farmacêutica e cosmética, onde conferem cores atraentes e distintas a produtos de cuidados pessoais e medicamentos. O descarte inadequado de medicamentos contendo corantes vencidos ou não utilizados, restos de tinturas de cabelo, cosméticos que contêm corantes e o descarte de produtos químicos domésticos nos esgotos contribuem para a presença desses corantes no ambiente aquático (Tkaczyk, Mitrowska and Posyniak, 2020) acarretando um impacto significativo no meio ambiente e na saúde humana (Sharma, Sharma and Soni, 2021). Entre os corantes mais utilizados nas indústrias têxteis, de papel e de plástico, estão os corantes violeta cristal (VC) (Figura 2A) e vermelho congo (VG) (Figura 2B).

**Figura 2**-Estruturas moleculares de (A) violeta cristal e (B) vermelho congo



O corante VC, também conhecido como violeta de metilo ou cristal violeta, é um corante sintético catiônico que possui uma tonalidade púrpura intensa. Ele possui atividades antibacterianas, antifúngicas, anti-helmínticas, antitripanossômicas, antiangiogênicas e antitumorais. Sua história remonta há muito tempo, e tem sido amplamente utilizado de forma eficaz tanto como tratamento principal quanto como auxiliar no combate a diversas doenças (Maley and Arbiser, 2013). Estudos demonstraram que o VC pode ser tóxico

para algumas formas de vida aquática, como peixes e invertebrados. Ele pode causar efeitos adversos, como a interferência na reprodução e no desenvolvimento dos organismos aquáticos. Além disso, o VC é um corante persistente no ambiente, o que significa que ele pode permanecer por longos períodos de tempo antes de se degradar. Essa persistência aumenta o risco de infecção em organismos vivos ao longo da cadeia alimentar. Já o VG tem uma cor avermelhada intensa e é conhecido por sua capacidade de se ligar a várias substâncias, incluindo proteínas e fibras amiloides (Siddiqui *et al.*, 2023). A Tabela 1 resume as propriedades físico-químicas dos corantes VC e VG.

**Tabela 1**-Propriedades físico-química dos corantes de violeta cristal e vermelho congo

Corantes	Ponto de fusão / °C	Massa molar / g mol <sup>-1</sup>	pKa	Solubilidade em água / g L <sup>-1</sup>	Solubilidade em etanol / g L <sup>-1</sup>	Solubilidade em éter / g L <sup>-1</sup>
Violeta Cristal	189-194	408	5,31; 8,64	16	100	insolúvel
Vermelho Congo	360	696,7	4,1	20	1	insolúvel

Fonte: PubChem

Estudos epidemiológicos e toxicológicos têm sido realizados para analisar a extensão dos danos causados por contaminação por corantes, investigando os efeitos na qualidade nutricional dos produtos pesqueiros e os riscos para a saúde dos consumidores. Alguns resultados apontam que lixiviados têxteis induzem citotoxicidade em linhagens de células de peixes, causando reações diversas (Carney Almroth *et al.*, 2021). Alguns corantes sintéticos permitidos na indústria têxtil e retirados da indústria alimentícia ou não autorizados na indústria pesqueira foram encontrados em produtos destinados ao consumo humano (Tkaczyk, Mitrowska and Posyniak, 2020). Os resultados desses estudos são fundamentais para compreender melhor os impactos e desenvolver estratégias de controle mais eficazes. Além disso, é essencial a existência de legislação específica de corantes em pescados, estabelecendo limites máximos permitidos, métodos de detecção e responsabilidades dos produtores e reguladores. A inspeção inadequada de

alimentos pode favorecer a contaminação. A aplicação rigorosa e fiscalização dessas leis são fundamentais para garantir a segurança dos consumidores (Vandermeersch *et al.*, 2015; Tkaczyk, Mitrowska and Posyniak, 2020).

Nesse contexto, é fundamental desenvolver e aplicar técnicas analíticas confiáveis e sensíveis para a detecção e quantificação de corantes em matrizes de produtos pesqueiros, tais como peixe e camarão. Além disso, a avaliação de risco e a definição de limites regulatórios apropriados são essenciais para monitorar e controlar a presença desses contaminantes, bem como para estabelecer estratégias de tratamento adequadas (Huang *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2019). A legislação e a regulamentação desempenham um papel crucial na proteção da saúde pública e na preservação do meio ambiente, estabelecendo normas e padrões de qualidade que devem ser seguidos pelas indústrias e governos.

## **2.2. Análises de monitoramento para inspeção de segurança alimentar**

A produção aquícola, principalmente de peixes, representa um importante setor alimentar mundial (Lopes, Oliveira and Ramos, 2016). No entanto, o grande volume de descargas que ocorre nos rios devido à atividade aquícola provoca a contaminação nesse ramo, trazendo preocupações significativas para a segurança alimentar e a saúde pública (Fehrenbach *et al.*, 2022). A presença de substâncias tóxicas nos alimentos que possam causar doenças nos seres humanos é uma preocupação universal, levando as agências reguladoras a intensificar seus esforços no desenvolvimento de legislações rigorosas para garantir a segurança alimentar (Liu *et al.*, 2018).

No entanto, a análise e detecção de corantes em pescados apresentam desafios devido à complexidade das amostras alimentícias e aos seus níveis (geralmente na ordem de  $\text{mg L}^{-1}$  ou  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) (Liu, Zhou and Jiang, 2014). Além disso, a diversidade de poluentes encontrados em matrizes alimentícias exige o desenvolvimento de métodos de detecção multirresidual, capazes de determinar diversas classes de produtos em uma única análise (Siedlewicz *et al.*, 2021). Nesse sentido, a depender do tipo de análise, diferentes técnicas analíticas podem ser aplicadas. No entanto, na maioria das vezes, etapas

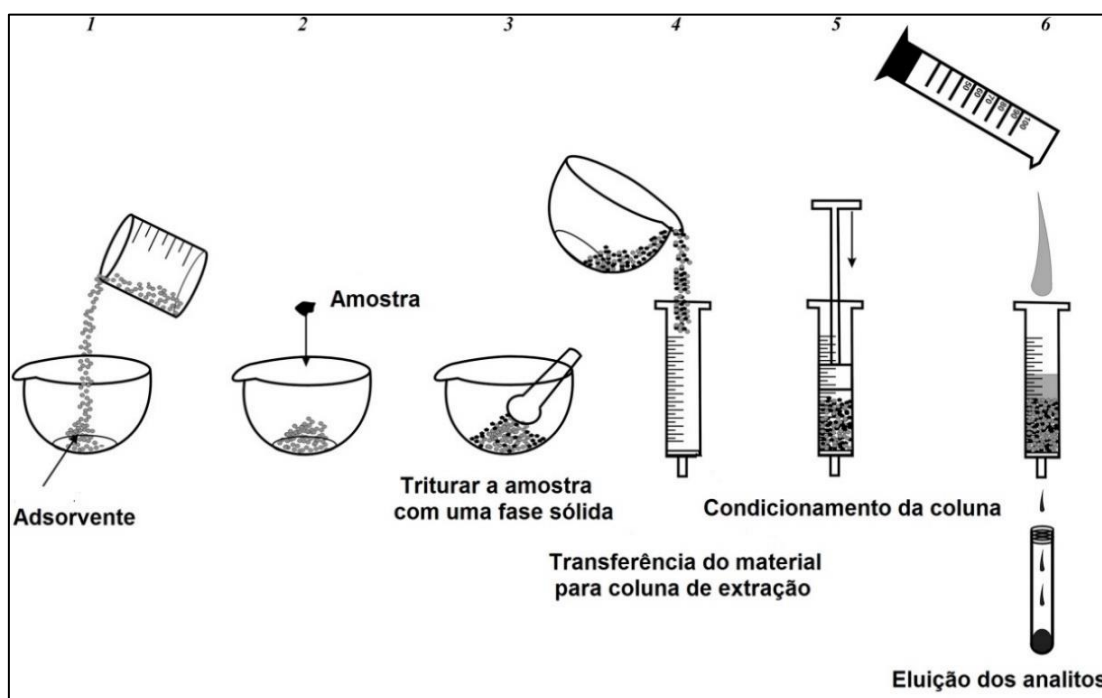
prévias de preparo de amostra são necessárias em conjunto com a instrumentação analítica (Zhang *et al.*, 2019).

A etapa de preparo de amostra permite simplificar a heterogeneidade da amostra e pré-concentrar o analito, garantindo dados confiáveis, exatos e precisos (Huang *et al.*, 2017). As técnicas de preparo mais comumente utilizadas são àquelas baseadas em extração de fase sólida, tal como a técnica de MSPD (Silva and Collins, 2011).

### **2.2.1. Dispersão da matriz em fase sólida (MSPD)**

A técnica de MSPD foi introduzida em 1989 por Barker e desde então seu uso mostrou eficiência no isolamento de analitos de interesse (Barker, 2007; Capriotti *et al.*, 2013). Nesta técnica, ocorre uma mistura mecânica do suporte sólido com a amostra produzindo um material homogêneo. Essa etapa de dispersão da matriz tem como objetivo promover uma maior interação entre o analito e o adsorvente, melhorando assim a eficiência de extração. Após a etapa de dispersão, o material obtido é transferido para um cartucho de polietileno, simulando uma coluna de extração em fase sólida, onde ocorre a eluição dos analitos de interesse. O mecanismo utilizado nesse processo é ilustrado na Figura 3 (Wianowska and Gil, 2019).

**Figura 3-** Etapas da técnica de dispersão da matriz em fase sólida



Fonte: Adaptado de WIANOWSKA e GIL, 2019 (Wianowska and Gil, 2019).

É importante destacar que as etapas de pré-concentração e limpeza são realizadas com o auxílio de materiais adsorventes. Portanto, a escolha do sorvente é fundamental para melhorar a seletividade e eficiência na extração do analito de interesse (Hashemi, Zohrabi and Shamsipur, 2018). Embora os adsorventes comerciais mais comumente utilizados sejam a sílica quimicamente ligada, polímeros e materiais à base de carbono, a baixa estabilidade química e física em mudanças de pH e a capacidade limitada de reutilização têm levado ao estudo de novos materiais adsorventes (Hashemi, Zohrabi and Shamsipur, 2018).

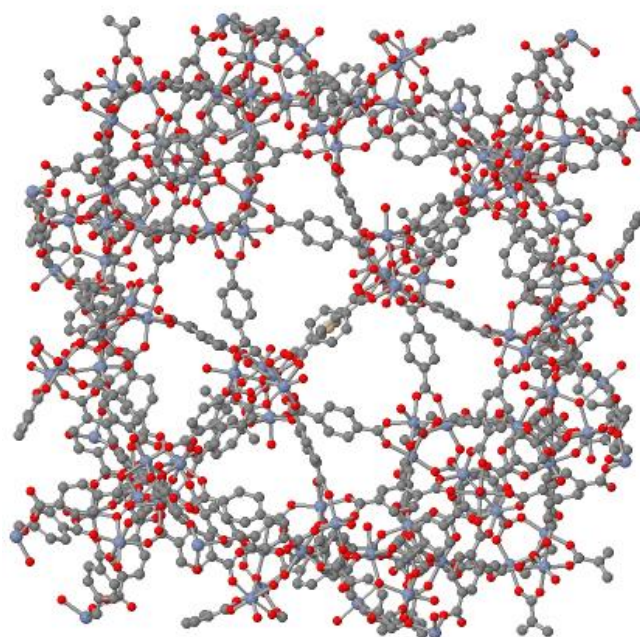
Uma classe promissora de materiais com propriedades adsorventes são os MOFs, que têm demonstrado bom desempenho na extração de contaminantes. Esses materiais têm se mostrado como potenciais alternativas como fase estacionárias para a extração em fase sólida de contaminantes em diferentes matrizes, incluindo matrizes alimentícias (Hasan and Jung, 2015).

### **2.2.2. Rede metalorgânica (MOFs)**

Os MOFs surgiram como uma classe de materiais híbridos altamente versáteis e promissores, com aplicações em diversas áreas, devido às suas

propriedades únicas. Esses materiais são formados pela coordenação entre íons ou *clusters* (aglomerados) metálicos, conhecidos como unidades de construção secundária (SBU do inglês *secondary building unit*) e ligantes orgânicos polidentados, que se combinam para criar uma rede cristalina tridimensional, como ilustrado na Figura 4 (Hasan and Jhung, 2015), formando estruturas de rede estendidas em até três dimensões.

**Figura 4**-Esquema da construção de uma rede metalorgânica, onde as bolas vermelhas indicam o centro metálico, e a estrutura cinza representa o ligante orgânico.



Fonte: Weller et al. (Zhang *et al.*, 2020)

Uma das características mais marcantes dos MOFs é a sua alta porosidade, resultando em uma grande área superficial disponível para interações com moléculas alvos. Isso os torna excelentes candidatos para aplicações em adsorção e separação de substâncias em preparos de amostras (Naghdi *et al.*, 2023).

Além da alta porosidade, os MOFs apresentam uma série de outras propriedades atrativas, como alta estabilidade química e térmica, estrutura cristalina bem definida e modularidade na sua construção. Essa modularidade permite ajustar as propriedades dos MOFs por meio da seleção cuidadosa de

metais e ligantes utilizados na síntese. Essa flexibilidade sintética proporciona a capacidade de controlar características importantes, como a morfologia dos cristais, o tamanho e a forma dos poros, a funcionalidade superficial e a capacidade de interação com diferentes moléculas (He *et al.*, 2022; 王杰 冯亚青, 2022).

Essas propriedades únicas dos MOFs têm impulsionado sua aplicação em diversas áreas. Por exemplo, na área da catálise, os MOFs têm sido explorados como catalisadores altamente seletivos e eficientes para uma ampla gama de reações químicas. Sua estrutura porosa oferece um ambiente confinado, permitindo uma maior eficiência catalítica e seletividade em comparação com os catalisadores convencionais. Além disso, a capacidade de incorporar diferentes metais e ligantes nos MOFs permite projetar catalisadores sob medida para aplicações específicas, otimizando a eficiência e a seletividade das reações (Le *et al.*, 2022),

Outra área de destaque é o armazenamento de energia, na qual os MOFs têm sido investigados como materiais para armazenamento de gases, como hidrogênio e dióxido de carbono. Devido à sua alta porosidade, os MOFs apresentam uma grande capacidade de adsorção desses gases, tornando-os promissores para aplicações em armazenamento e transporte de energia. Além disso, a possibilidade de ajustar a funcionalidade dos MOFs permite sintonizar suas propriedades de adsorção para maximizar a capacidade e a seletividade de adsorção de gases específicos (Peng *et al.*, 2022).

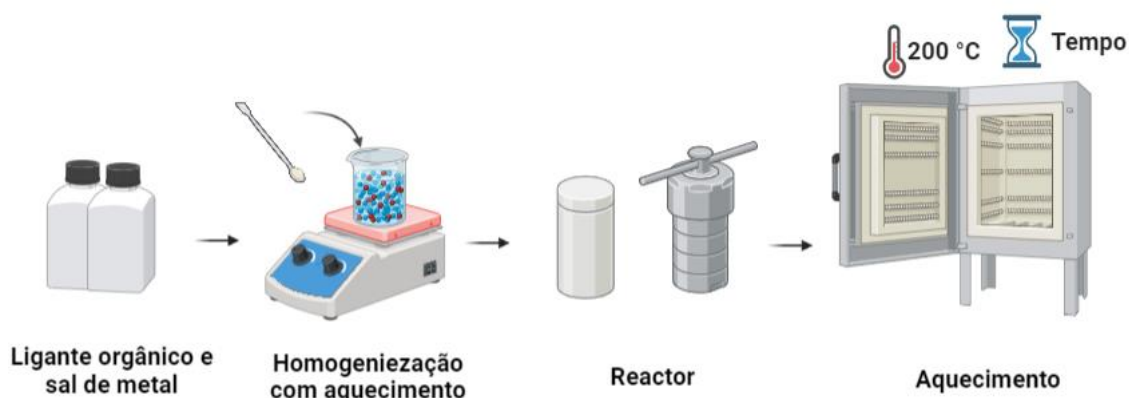
Uma característica interessante dos MOFs é a possibilidade de modificações funcionais. As propriedades adsorptivas podem ser melhoradas devido à capacidade de síntese racional. Parâmetros como área superficial, tamanho e forma dos poros podem ser ajustados modificando a natureza do metal e o comprimento dos ligantes. Outra possibilidade é a mudança pós sintética (PSM) no material, em que as propriedades podem ser alteradas por meio de grupos funcionais sem comprometer a estrutura original observada (Hasan and Jhung, 2015).

Os MOFs são excelentes candidatos para a adsorção seletiva de contaminantes em preparos de amostra devido à sua capacidade de ajustar a estrutura, e a alta área superficial. Eles podem adsorver uma ampla variedade

de analitos, desde pequenas moléculas orgânicas até íons metálicos, compostos poluentes e produtos químicos tóxicos. A aplicação dos MOFs em SPE é amplamente utilizada na extração e purificação de amostras complexas. Dependendo da natureza da amostra e das necessidades analíticas, os MOFs podem ser utilizados em diferentes configurações, como colunas empacotadas ou partículas dispersas. A adsorção seletiva dos contaminantes pelos MOFs permite a remoção eficiente de interferentes, melhorando a sensibilidade e seletividade das análises subsequentes. Além disso, os MOFs apresentam estabilidade química e física, permitindo sua reutilização em múltiplas extrações. Isso contribui para a redução de resíduos e custos, tornando os MOFs uma opção sustentável para análises de amostras em diversos campos, como o ambiental, alimentício e farmacêutico.

### **2.2.2.1. Síntese de rede metalorgânica**

Os MOFs são geralmente obtidos por meio de síntese *one pot*, em que a formação do material ocorre em uma única etapa. Existem diferentes rotas sintéticas utilizadas para a obtenção dos MOFs, incluindo metodologias solvotérmicas, sonoquímicas, eletroquímicas e mecanoquímicas (Frem *et al.*, 2018). Entre essas rotas, o método solvotérmico/hidrotérmico é o mais comumente empregado (Figura 5). Nesse processo, um sal metálico e um ligante são adicionados a um solvente orgânico/solução aquosa em uma autoclave inoxidável, sendo levados a altas temperaturas por um longo período de tempo (Al Amery *et al.*, 2020; He *et al.*, 2022).

**Figura 5**-Esquema ilustrativo de síntese hidrotermal/solvotermal de MOFs.

Fonte: Própria autoria.

Embora o método solvotérmico seja amplamente utilizado, a toxicidade dos solventes orgânicos tem levantado preocupações ambientais, exigindo o desenvolvimento métodos de síntese que agridam menos o ambiente (*eco-friendly*). Nesse contexto, os métodos hidrotermais têm sido utilizados com sucesso, em que uma solução aquosa é utilizada, minimizando a presença de solventes orgânicos [33]. Essa abordagem mais sustentável tem ganhado destaque, contribuindo para reduzir os impactos ambientais associados à síntese dos MOFs (Al Amery *et al.*, 2020).

Em relação aos ligantes, existem diferentes tipos de ligantes orgânicos que podem ser usados na síntese de MOFs. Alguns exemplos comuns incluem os ácidos carboxílicos, tais como ácido 1,4-benzenodicarboxílico e o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico. Esses ligantes contêm grupos carboxílicos que podem doar pares de elétrons aos íons metálicos de transição com orbitais disponíveis formando uma rede de coordenação. Outros ligantes orgânicos são os azotetrazolatos (como o ligante 3,5-dinitro-1H-pirazolato) e imidazoloatos (como o ligante 2-metilimidazolato). Outras classes de ligantes podem ser utilizadas como aminoácidos e proteínas. A escolha do ligante depende das propriedades desejadas para o MOF final, como estrutura, estabilidade, propriedades de adsorção ou catálise. A combinação de diferentes ligantes orgânicos e metais pode levar à formação de MOFs com uma ampla gama de propriedades e aplicações.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo geral**

Este estudo tem como objetivo a síntese e aplicação de uma rede metalorgânica a base de Ni e BDC como um adsorvente alternativo para a extração e quantificação de corantes (VC e VG) em amostras de peixe e camarão.

#### **3.2. Objetivos específicos**

- Sintetizar um novo MOF utilizando Ni como centro metálico e BDC como ligante orgânico;
- Caracterizar o MOF através de técnicas como difração de raios X (DRX), análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV) e análise termogravimétrica (TGA);
- Realizar experimentos de ponto de carga zero (PCZ)
- Identificar a melhor condição de extração dos poluentes emergentes utilizando adsorventes comerciais (como sílica gel, alumina neutra e carvão ativado), avaliando diferentes proporções de metanol:água como eluente e razões adsorvente/amostra através de um planejamento experimental.
- Realizar experimentos de isotermas de adsorção para avaliar a capacidade do MOF em adsorver os corantes;
- Investigar a cinética de adsorção para compreender o mecanismo de adsorção;
- Realizar a quantificação dos poluentes utilizando espectroscopia de absorção molecular na região do UV/Vis;
- Avaliar figuras de mérito do método desenvolvido, avaliando a exatidão, precisão, limite de detecção e limite de quantificação.

### **4. MATERIAIS E METODOS**

#### **4.1. Produtos químicos e materiais**

Neste trabalho, empregou-se uma variedade de reagentes químicos de grau analítico ou superior. A acetonitrila (Tedia, EUA), o nitrato de níquel

hexahidratado e o óxido de alumínio ativo neutro (Merck, Alemanha), o ácido benzeno-1,4-dicarboxílico (Sigma-Aldrich, Alemanha), o ácido nítrico (65%, sciavico, Brasil), o ácido clorídrico (37%, Neon, Brasil), o ácido cítrico monohidratado (Dinâmica, Brasil), o hidróxido de sódio (Isofar, Brasil), a sílica gel 60 (0,063-0,200 mm) e o citrato de potássio monohidratado (Vetec, Brasil), juntamente com o carvão ativo em pó (Nuclear, Brasil), foram os reagentes selecionados. Para a extração, utilizaram-se cartuchos Luer Slip Descarpack de 5,00 mL e lâ de vidro como suporte para selar o cartucho, evitando a perda de massa do material (Perfyl Tech, Brasil).

#### 4.2. Amostras

As amostras de peixe tilápia (*Oreochromis niloticus*, ~500 g) e camarão pitú (*Macrobrachium acanthurus*, ~500 g) foram adquiridas em feira livre na cidade de Viçosa, Minas Gerais. Para o preparo das amostras, estas foram trituradas utilizando processadores de alimentos e em seguida congeladas a -20 °C. Posteriormente, o material foi submetido ao processo de liofilização para desidratação. As amostras foram armazenadas em sacos de polietileno dentro de um dessecador até o momento das análises.

#### 4.3. Síntese da rede metalorgânica ([Ni(BDC)<sub>x</sub>]<sub>n</sub>)

Para a síntese do MOF, o método hidrotermal descrito por Moinfar et al. (Moinfar *et al.*, 2022) com pequenas modificações foi utilizado. Inicialmente, 3 mmol de nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) foram dissolvidos em 15 mL de água deionizada. Em seguida, 3 mmol de BDC foram adicionado lentamente à solução, que foi agitada mecanicamente por 30 minutos. Para incorporar o meio reacional, foram adicionados 215 µL de ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub>, 65%). A mistura resultante foi transferida para um reator de PVDF (polifluoreto de vinilideno) com capacidade de 25,00 mL e colocado em uma autoclave de aço inoxidável, sendo levado à forno por 12 horas a uma temperatura de 200 °C. Após o tempo de reação, a autoclave foi resfriada à temperatura ambiente. O sedimento formado foi separado da solução por centrifugação a 4000 rpm por 5 minutos. O precipitado coletado foi lavado duas

vezes com água deionizada e acetonitrila para remoção de impurezas. Em seguida, o material foi seco em estufa a 60 °C por 4 horas.

#### **4.4. Caracterização**

##### **4.3-1. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do infravermelho (FTIR)**

A identificação dos grupos funcionais presentes na estrutura do  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$  foi realizada por meio da espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), utilizando um espectrômetro Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, EUA), equipado com um acessório ATR contendo um cristal de germânio. O monitoramento foi realizado na faixa do infravermelho médio, variando de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

##### **4.3-2. Difratometria de Raio X (DRX)**

A análise das estruturas cristalinas foi obtida através da técnica de difração de raios-X em pó, utilizando um difratômetro Rigaku com configuração Bragg-Brentano em colaboração com o Prof. Dr. Camilo Bruno Ramos de Jesus do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe. O experimento foi conduzido em condições de temperatura ambiente, abrangendo a faixa de  $2\theta$  de 25 a 700, com o uso de radiação  $\text{CuK}\alpha$ .

##### **4.3-3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram adquiridas com um microscópio JEOL JSM-360 - LV operando a 20 kV com imagens de elétrons secundários. As amostras foram analisadas em um suporte de amostra de Cu-Zn metalizado com uma camada de ouro de 10 nm (revestimento por pulverização Bal-tec MED020).

##### **4.3-4. Análise elementar por CHN**

A determinação elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) no material sintetizado foi realizada, utilizando um instrumento Varian MACRO equipado com um detector de condutividade. O processo de análise consistiu

na montagem de um tubo de combustão a uma temperatura de 1150 °C e um tubo de redução a 850 °C. Para calibração, utilizou-se sulfanilamida como um padrão CHN com composição em peso de C = 41,81%, N = 16,26%, H = 4,65%.

#### 4.3-5. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em uma termobalança (2950, TA Instruments). Para isso, aproximadamente 3,00 mg do sólido sintetizado foram colocados em porta-amostras de alumina e a análise subsequente foi realizada. As amostras foram analisadas sob fluxo de nitrogênio (50 mL min<sup>-1</sup>), aquecido de 25 a 900 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

#### 4.5. Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

O método utilizado para determinar o ponto de carga zero (PCZ) do material foi baseado no procedimento de 11 pontos desenvolvido por Regalbuto e Robles (Regalbuto and Robles, 2004), conforme descrito por Moinfar et al. (Moinfar *et al.*, 2022), com algumas adaptações. Inicialmente, foram preparadas 10 soluções aquosas de NaNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, com um volume de 10 mL cada. Em seguida, o pH de cada solução foi ajustado utilizando soluções de HCl e NaOH (ambas a 0,1 mol L<sup>-1</sup>), de modo a obter um pH inicial variando entre 2 e 11. Em seguida, aproximadamente 50,00 mg do material foram adicionados a cada solução, e as misturas resultantes foram submetidas a agitação mecânica (40 rpm) por um período de 24 horas, à temperatura ambiente. O pH<sub>PCZ</sub> é determinado no pH no qual a carga superficial líquida do material é zero. Nesse pH, a diferença entre o pH<sub>final</sub> e o pH<sub>inicial</sub> ( $\Delta$ pH) é zero. O  $\Delta$ pH foi determinado pela equação 1:

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}} \quad (1)$$

#### 4.6. Espectroscopia na região UV-Vis

Para as análises auxiliadas por métodos espectroscópicos, foi utilizado um espectrofotômetro Thermo Scientific modelo Evolution Array. Uma cubeta

de quartzo foi utilizada para as análises que possuía um caminho óptico de 1 mm. Os valores de absorvância foram medidos na faixa de comprimento de onda de 200 a 750 nm. Nos espectros, foram avaliados os valores de máxima absorvâncias em  $\lambda = 586$  nm e 501 nm para o corante VC e VG, respectivamente.

#### 4.7. Isoterma de adsorção

Os estudos de adsorção foram conduzidos seguindo o método descrito por Soni et al. (Soni *et al.*, 2020) com algumas modificações. Para isso, foram utilizados 10,00 mg de  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$  em soluções diluídas de 1,50 mL contendo concentrações variando de 0,5 a 14,0 mg L<sup>-1</sup> para o corante VC e de 2,0 a 80,0 mg L<sup>-1</sup> para o corante VG, ambos em tampão citrato com pH 3,5. Com base nas informações apresentadas na Tabela 1, podemos observar que os corantes estão completamente protonados em um pH de 3,5. Além disso, na Figura 9, é possível constatar que o material sintetizado exibe uma carga líquida negativa também no pH 3,5. Essas cargas opostas favorecem a interação eletrostática, o que, por sua vez, melhora significativamente o processo de adsorção. A coloração do corante VG sofreu uma mudança para um tom de marrom claro no pH descrito. Para obter resultados mais precisos e representativos, foi necessário realizar ajustes nas concentrações utilizadas no estudo. As soluções foram agitadas por 24 horas e mantidas em temperatura ambiente. Posteriormente, as soluções foram centrifugadas a 4000 rpm e a concentração do sobrenadante foi determinada pelo comprimento de onda máximo dos corantes. A quantidade de corante adsorvido no equilíbrio ( $q_e$ , mg g<sup>-1</sup>) foi calculada utilizando a equação 2:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

Onde,  $C_i$  e  $C_e$  representam a concentração inicial e a concentração no equilíbrio, respectivamente, em mg mL<sup>-1</sup>.  $V$  é o volume da solução de corante em mL, e  $m$  é a massa de  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$  utilizada em gramas.

Para determinar o tipo de adsorção presente, modelos matemáticos de isotermas de adsorção foram ajustados aos dados experimentais. Os modelos mais comumente utilizados são a isoterma de Langmuir (equação 3) e a isoterma de Freundlich (equação 4). As equações correspondentes são (Mannarswamy *et al.*, 2009):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_i} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (\text{isoterma de Langmuir}) \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{isoterma de Freundlich}) \quad (4)$$

Onde  $Q_{\max}$  é o termo utilizado para denotar a capacidade máxima de adsorção em unidades de  $\text{mg g}^{-1}$ . A constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir,  $K_L$ , está relacionada à energia de adsorção e é expressa em unidades de  $\text{L mg}^{-1}$ . Por outro lado, a constante de equilíbrio de Freundlich,  $K_F$ , é uma medida da capacidade de adsorção do sistema e suas unidades são  $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ . O parâmetro  $n$  é adimensional e representa o índice de heterogeneidade, ou seja, indica que cada sítio de ligação pode apresentar diferentes força de interação com o analito. Quando  $n > 1$ , há uma alta força de interação, enquanto  $n < 1$ , indica baixa força de interação (Mannarswamy *et al.*, 2009; Nascimento *et al.*, 2014).

#### 4.8. Cinética de adsorção

No estudo cinético, foram adicionados 100,00 mg do material a uma solução contendo 50,00 mL de corante VC com uma concentração de 3,00  $\text{mg g}^{-1}$  e 50,00 mL do corante VG a 60,00  $\text{mg g}^{-1}$ . Ambos os corantes estavam dispersos em um tampão citrato com pH 3,5. Devido à protonação dos corantes e à alteração de cor observada para o corante VG no pH de estudo, foi necessário realizar ajustes na sua concentração. O sistema foi agitado mecanicamente a 4000 rpm e amostras foram retiradas em intervalos de tempo fixos. Após a quantificação, as amostras foram devolvidas ao sistema. A

quantidade de corante adsorvida ( $q_t$ , em  $\text{mg g}^{-1}$ ) em cada tempo ( $t$ ) foi calculada usando a equação 5.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (5)$$

Existem modelos matemáticos utilizados para descrever a taxa de adsorção dos analitos no material. Os modelos mais frequentemente empregados são o modelo de pseudo primeira ordem (equação 6) e o modelo de pseudo segunda ordem (equação 7). Esses modelos matemáticos fornecem equações correspondentes que permitem estimar o mecanismo de adsorção.

$$\ln(q - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 \times t)^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

Onde,  $K_1$  e  $K_2$  são os termos associados à constante da taxa de adsorção ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}$ ).

#### 4.9. Otimização das condições de extração para corantes

Com o objetivo de determinar as condições ótimas para a extração dos corantes, uma análise multivariada foi aplicada, usando inicialmente planejamento fatorial completo do tipo  $2^3$  e em seguida ajustando o modelo com delineamento composto central (DCC). Três fatores que influenciam a extração foram avaliados: (i) natureza do adsorvente (baixa, média e alta polaridade); (ii) proporção metanol/ água (4:1, 1:1; 1:4, v/v) e a razão massa amostra:adsorvente (1/10; 1/5; 1/1, m/m). Considerando a solubilidade dos corantes em solvente orgânico e visando uma análise ambientalmente amigável com o mínimo de solvente orgânico, a razão entre metanol (MeOH):água (v/v) foi avaliada em relação a força do eluente, sendo 1/4 (força baixa); 1/1 (força média) e 4/1 (força alta). Além disso, para esses

experimentos, adsorventes comerciais com natureza conhecida foram testados. Assim, carvão ativado (CA, baixa polaridade), alumina neutra (NA, média polaridade) e sílica gel (SG, alta polaridade) foram usados. A Tabela 2 mostra a matriz do planejamento fatorial gerada pelo software Statistica 7.0.

**Tabela 2**-Matriz para o planejamento DCC codificada

<b>Corrida</b>	<b>Adsorvente</b>	<b>Eluente</b>	<b>Razão</b>
8	1	1	1
16 (C)	0	0	0
3	-1	1	-1
11	0	-1,682	0
5	1	-1	-1
15 (C)	0	0	0
9	-1,682	0	0
4	-1	1	1
13	0	0	-1,682
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1
7	1	1	-1
10	1,681	0	0
12	0	1,681	0
14	0	0	1,681
6	1	-1	1

A Tabela 3 mostra os níveis descodificados das variáveis analisadas na Tabela 2.

**Tabela 3**-Os níveis descodificados das variáveis de análise

<b>Varáveis</b>	<b>Níveis</b>		
	-1	0	1
Suporte sólido	C.A*	A.N**	S.G***
Proporção de metanol/água	1/4	1/1	4/1
Razão amostra/suporte sólido	1/1	1/5	1/10

\*carvão ativado; \*\*alumina neutra; \*\*\*sílica gel

Para checar a eficiência de extração, experimentos de fortificação e recuperação foram realizados. Assim, as amostras de camarão e peixe foram fortificadas com soluções padrões de concentração conhecida de CV ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) e VG ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ). As concentrações selecionadas para as análises foram cuidadosamente escolhidas, pois proporcionaram espectros de alta qualidade e com informações relevantes. As análises foram realizadas de forma aleatória, conforme descritas na Tabela 3.

#### **4.10. Extração**

A extração dos corantes VC e VG a partir das amostras de camarão e peixe foi realizada utilizando a técnica de MSPD. Essa técnica envolve a homogeneização das amostras liofilizadas juntamente com o material adsorvente, que é posteriormente empacotada em cartuchos de extração com capacidade de 5,00 mL. Antes de adicionar o material (adsorvente + amostra), ao cartucho, a base do cartucho foi preenchida com lã de vidro para selar a coluna e evitar perda de massa do material. A amostra homogeneizada é inserida no cartucho e, em seguida, os analitos são eluídos usando 10 mL do solvente apropriado, conforme descrito na Figura 3 (seção 2.2.1).

#### **4.11. Figuras de mérito**

As figuras de mérito são parâmetros quantitativos que são utilizados para medir o desempenho ou a eficácia de um método, instrumento ou sistema. Essas medidas são cruciais para avaliar se os resultados obtidos estão em conformidade com as expectativas e requisitos estabelecidos. As figuras de mérito variam dependendo do contexto, mas alguns parâmetros comumente usadas incluem: (i) precisão, (ii) exatidão; (iii) limite de detecção; (iv) limite de quantificação; e (v) linearidade (Maroneze, 2004; Ribani *et al.*, 2004). As figuras de mérito foram obtidas baseadas em padronização externas, preparadas em solução aquosa com concentração variando entre  $0,5\text{-}5 \text{ mgL}^{-1}$  para o corante VC e  $2\text{-}10 \text{ mgL}^{-1}$  para o corante VG.

A precisão refere-se à proximidade dos resultados obtidos em relação ao valor verdadeiro. É uma medida de quão bem o método consegue evitar erros

sistemáticos. A precisão pode ser checada pelo desvio-padrão (SD) ou pelo coeficiente de variação (C.V) que foi obtida pelas réplicas.

A exatidão é uma medida de quão próximo o valor medido está do valor considerado como verdadeiro, considerando os erros aleatórios. A exatidão pode ser avaliada pelo erro absoluto entre os valores encontrados e os valores aceitos como verdadeiros.

O limite de detecção (LD) é definido como a menor quantidade do analito que pode ser identificado de forma confiável pelo método, mas não necessariamente quantificado. Já o limite de quantificação (LQ) refere-se aos níveis inferiores de concentração em que o método pode quantificar de forma confiável o analito. LD e LQ são importantes para determinar a sensibilidade do método. O LD e o LQ podem ser calculados, usando as equações 8 e 9, respectivamente:

$$LD = \frac{(3 \times SD)}{S} \quad (8)$$

$$LQ = \frac{(10 \times SD)}{S} \quad (9)$$

Onde SD representa o desvio padrão do branco, e S representa a inclinação da curva (*slope*).

A linearidade avalia se a resposta do método é proporcional à concentração ou magnitude da amostra. É especialmente relevante em métodos quantitativos. A linearidade do método foi avaliada por meio da curva analítica obtida.

O método de padronização externa foi aplicado nesse estudo. A aplicação do método dos mínimos quadrados forneceu uma equação de regressão linear (Ribani *et al.*, 2004). A partir dos parâmetros obtidos na equação, foi possível calcular o LD e LQ.

As agências reguladoras, tais como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a European Food Safety Authority (EFSA) e a Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), têm como função estabelecer os limites máximos de resíduos (LMR) permitidos em alimentos. Embora existam poucos corantes permitidos e regulamentados em pescados, a

preocupação aumenta devido à crescente presença de outros corantes nesses produtos. No âmbito dessa preocupação, a ANVISA definiu valores específicos de IDA (Ingestão Diária Aceitável) para 14 corantes artificiais presentes em alimentos em geral, sendo que esses valores são fixados em níveis inferiores a  $25 \text{ mg kg}^{-1}$  (Prado and Godoy, 2003). Com base nessas referências, foram então estabelecidas as faixas de trabalho para o estudo em questão.

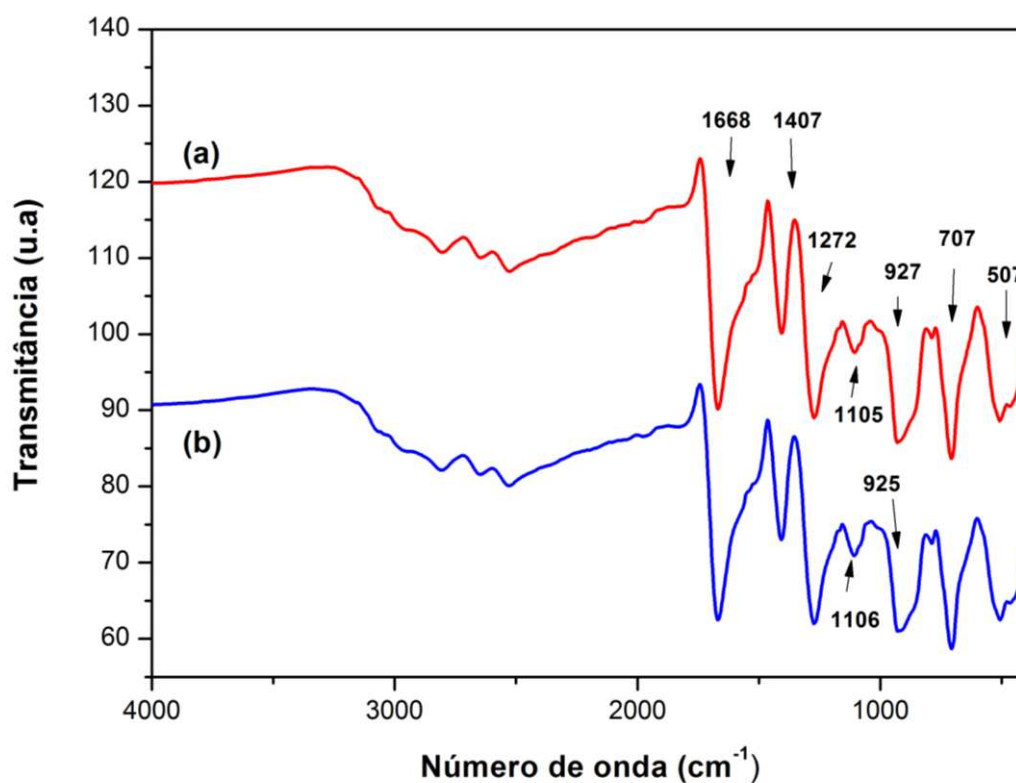
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização de $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$

#### 5.1-1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise dos grupos funcionais presentes no material sintetizado foi comparada com o espectro do ligante BDC, conforme ilustrado na Figura 6.

**Figura 6-** Espectro FTIR de (a)  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$  (b) Ácido benzeno 1,4-dicarboxílico (BDC)



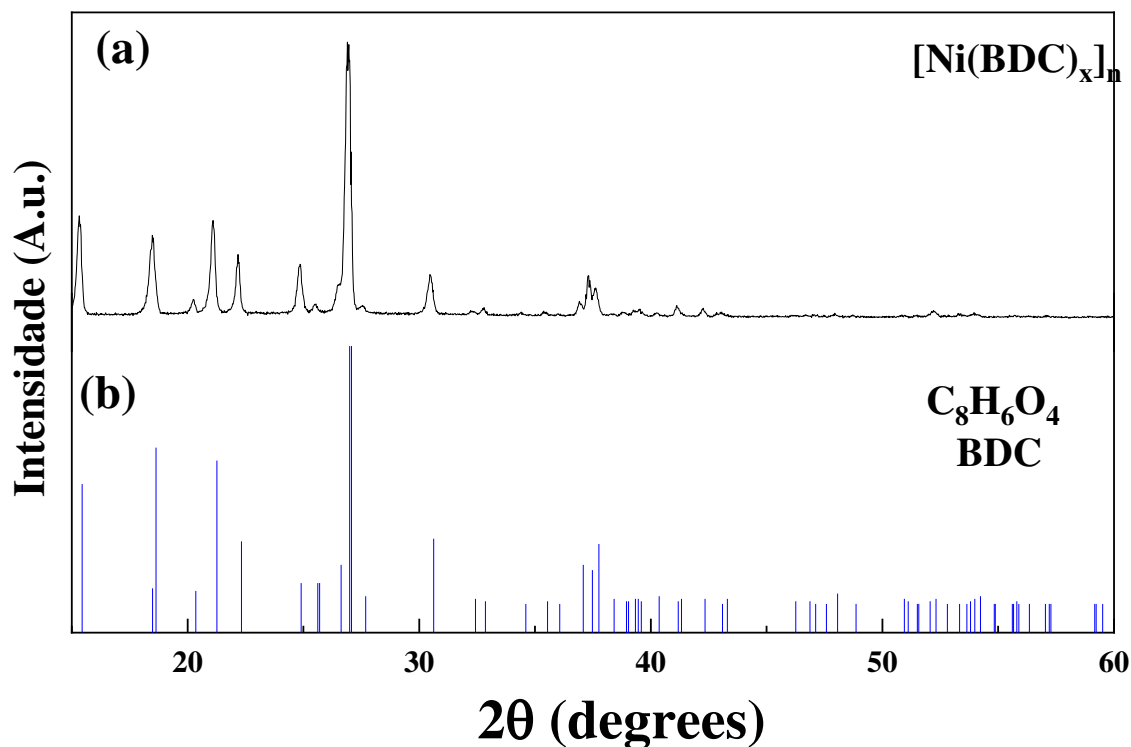
Com base na Figura 6, foram observados picos com frequência em torno de  $1668\text{ cm}^{-1}$  em ambos os espectros, sendo atribuídos ao estiramento das vibrações C=O dos ácidos carboxílicos presentes na estrutura do ligante. Além disso, um pico em  $1407\text{ cm}^{-1}$  foi identificado como estiramento não simétrico dos grupos  $-\text{CO}_2$  (Noorani and Mehrdad, 2023).

Os estiramentos vibracionais em  $1272$ ,  $707$  e  $507\text{ cm}^{-1}$ , presentes tanto no ligante (Figura 6B) quanto no MOF (Figura 6A), assim como os picos em  $1106$  e  $925\text{ cm}^{-1}$  para BDC (Figura 5B) e  $1105$  e  $927\text{ cm}^{-1}$  para o material (Figura 6A), são característicos dos planos de ligação do anel benzeno (Wu *et al.*, 2018; Soni *et al.*, 2020). Além disso, sutis deslocamentos nas bandas de espectros, bem como alteração na intensidade das bandas foram observados para o material sintetizado, evidenciando modificações na estrutura e nas interações moleculares (Ryu, Noda and Jung, 2010; Zierkiewicz, Czarnik-Matusiewicz and Michalska, 2011). Essas observações fortalecem a conclusão de que o processo de coordenação ocorreu e resultou na formação do material desejado.

### 5.1-2. Difratomia de raio X (DRX)

A difração de raios-X (XRD) desempenha um papel fundamental na caracterização de estruturas cristalinas. Essa técnica utiliza um feixe de raios-X que incide sobre a célula unitária do cristal, produzindo padrões de difração característicos (Callister, 2002). Ao medir os ângulos de difração ( $2\theta$ ) e a intensidade dos feixes difratados, é possível obter informações precisas sobre as estruturas dos materiais analisados. Essa abordagem proporciona informações significativas sobre a organização atômica e molecular dos cristais, permitindo uma compreensão mais aprofundada de suas propriedades físicas e químicas (Callister, 2002; Silva, 2020). Na Figura 7 (a), é apresentado o difratograma do  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ , enquanto a Figura 7 (b) mostra, de forma comparativa, as posições dos picos de BDC obtidos na livreria do difratômetro. O padrão de difração observado para o material é consistente com o do ligante BDC, indicando que o MOF foi sintetizado.

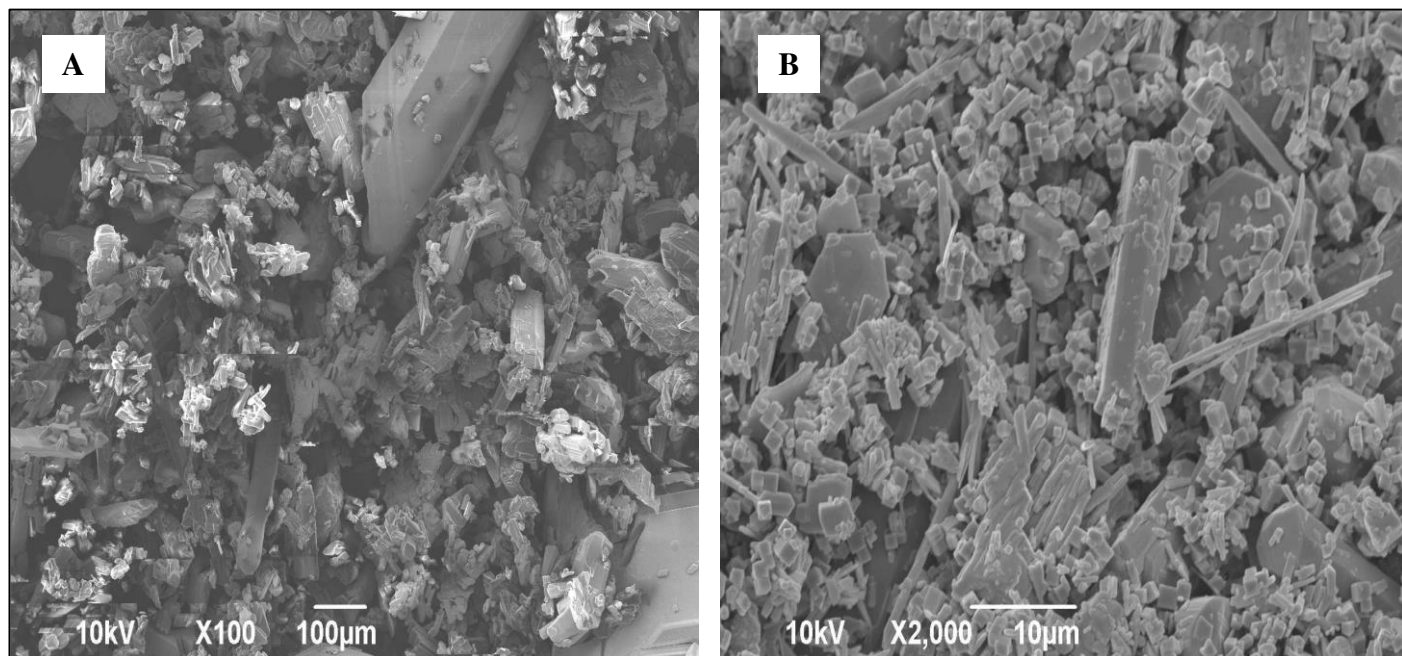
**Figura 7**-Difratograma de (a)  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$  e (b) Ácido benzeno-1,4-dicarboxílico (BDC)



### 5.1-3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica amplamente empregada na caracterização de materiais (Dedavid, Gomes and Machado, 2007). Neste trabalho, a MEV desempenhou um papel fundamental ao explorar a morfologia da amostra em estudo, fornecendo informações cruciais para compreender sua estrutura e propriedades. Ao realizar a análise por MEV, foi possível observar uma predominância de estruturas cúbicas na morfologia do material, conforme visto na Figura 8. Além disso, outras morfologias foram identificadas na imagem, assemelhando-se a lamelas. Essas lamelas podem estar associadas à agregação do material durante o processo de síntese. Além disso, foram observadas formas macroscópicas semelhantes a prismas, que podem estar relacionadas a impurezas presentes no processo de fabricação.

**Figura 8-**Micrografia de  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$  (A) ampliado 100x e (B) ampliado 2000x.



#### 5.1-4. Análise elementar por CHN

A análise elementar de CHN corroborou o sucesso da síntese do MOF, fornecendo informações fundamentais sobre sua composição química e a presença de elementos C, H e N. Na Tabela 4, é apresentado os valores teóricos calculados e experimentalmente obtidos de CHN para a estrutura de  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ . Observa-se que os valores são consistentes, o que indica a formação do material desejado.

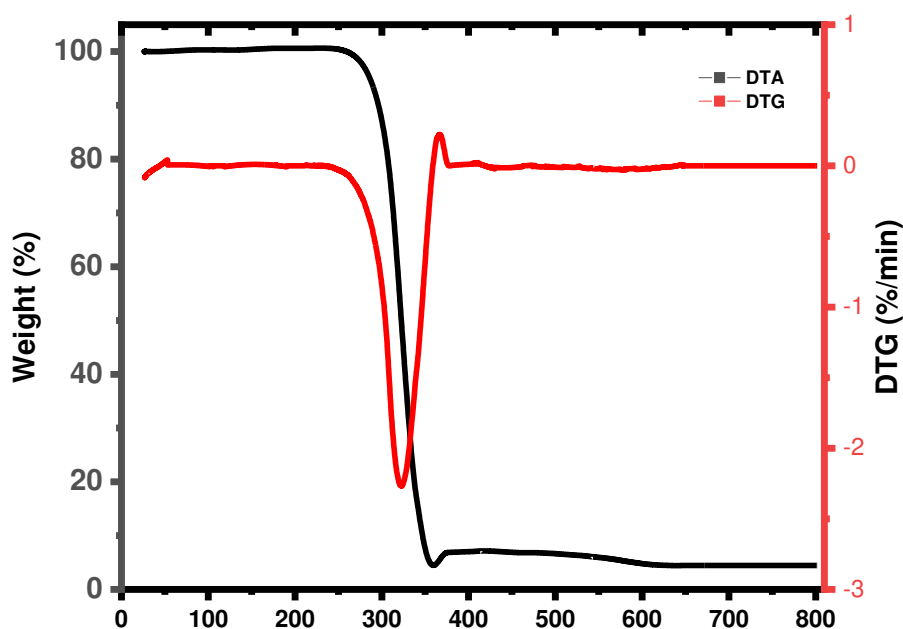
**Tabela 4-** Análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio (CNH).

Amostra	Análise elementar					
	Calculado / %			Experimental / %		
	C	N	H	C	N	H
$[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$	57,59	-	3,63	61,45	0,0159	3,818

### 5.1-5. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) permitiu avaliar a estabilidade térmica do material sintetizado, bem como a composição e as mudanças físicas ou químicas ao longo do tempo. Através da TGA, foi possível monitorar a variação de massa do MOF enquanto ela foi submetida a um programa de aquecimento controlado. Essa técnica permitiu identificar eventos térmicos significativos do material sintetizado, indicando a sua estabilidade térmica. A Figura 9 ilustra o termograma do material sintetizado.

**Figura 9**-Termograma de  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$

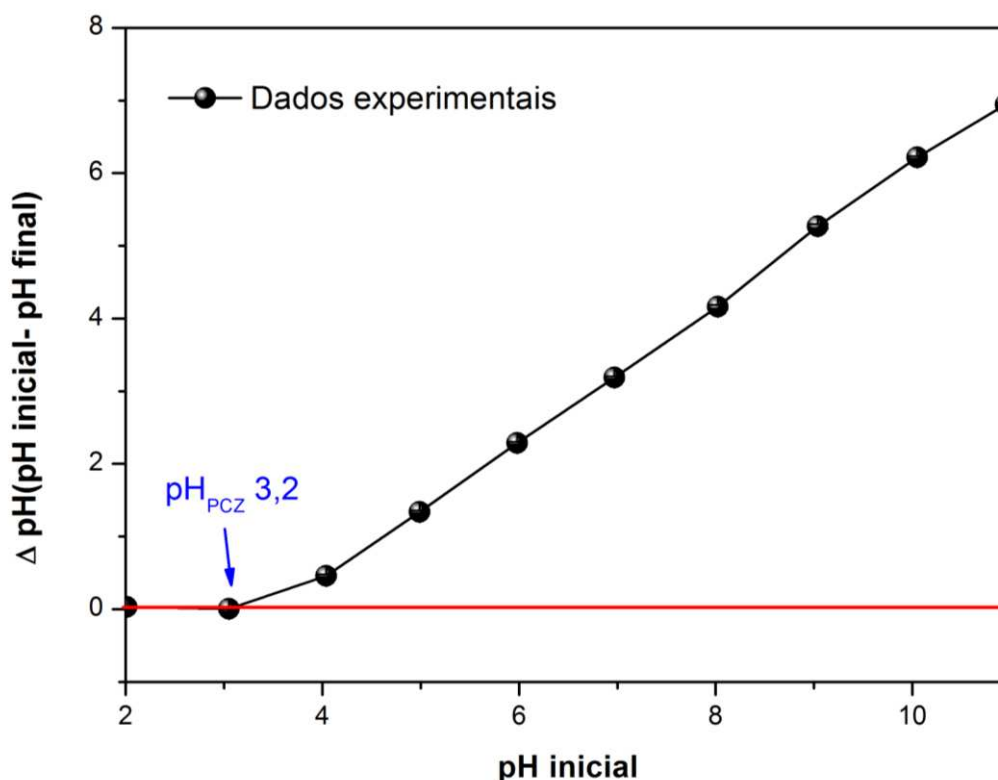


Com base na Figura 9, observou-se um importante evento térmico em 320 °C, com uma perda significativa de massa de mais de 90%. Essa perda significativa de massa pode estar associada à degradação térmica do ligante orgânico (BDC), resultando apenas no óxido metálico residual (Getachew *et al.*, 2014; Alaide de Oliveira *et al.*, 2023). A alta temperatura necessária para a ocorrência da degradação indica que o material possui uma satisfatória estabilidade térmica.

### 5.1-6. Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) permite compreender as propriedades das superfícies e interfaces de materiais. Ele representa o pH no qual a carga líquida na superfície de um material se iguala a zero, resultando em neutralidade elétrica (Čerović *et al.*, 2007). Nos experimentos realizados, os valores nulos obtidos pela diferença entre os valores de pH inicial e final correspondem ao PCZ (Bakatula *et al.*, 2018). Na Figura 10, pode-se observar que o valor de PCZ para o  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$  é 3,2. Isso significa que, para valores de pH abaixo desse ponto, a superfície do material apresenta predominantemente cargas positivas, enquanto acima do PCZ, as cargas predominantes são negativas. Esse resultado é de extrema importância para a compreensão das propriedades de adsorção do material, fornecendo informações valiosas sobre seu comportamento de adsorção do material em diferentes condições de pH (Čerović *et al.*, 2007; Bakatula *et al.*, 2018).

**Figura 10**-Experimento de ponto de carga zero (pcz) para  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$



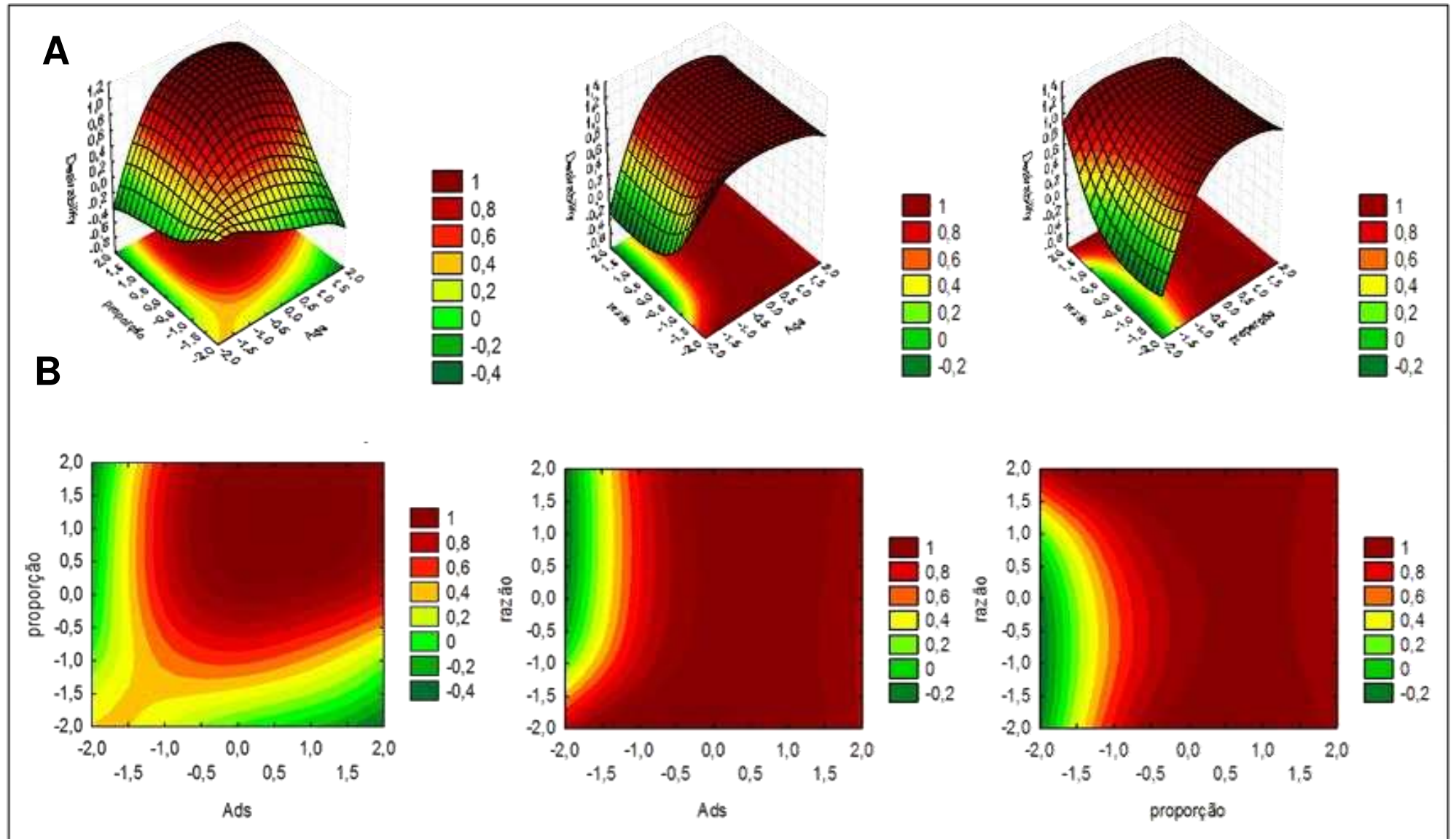
## 5.2. Otimização das condições de extração para os corantes

Após a caracterização do material, foi iniciada a otimização das condições de extração dos corantes em amostras de pescado, usando  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ .

A otimização de experimentos desempenha um papel fundamental no desenvolvimento e aprimoramento de processos e produtos. Uma abordagem comumente utilizada é o planejamento de experimentos, conhecido como *design of experiments* (DOE). Essa metodologia estatística multivariada permite relacionar as variáveis importantes do processo com a resposta obtida (Lee *et al.*, 2022), obtendo um máximo de informações com um número reduzido de experimentos (Onder, Tomak and Oksel Karakus, 2023). Nesse estudo, duas estratégias de DOE foram aplicadas: (i) planejamento fatorial completo do tipo  $2^3$  e (ii) o delineamento do composto central

DCC permite realizar ajustes no modelo de forma a obter a condição ótima do processo. Essa metodologia utiliza uma representação gráfica tridimensional para mostrar a influência dos parâmetros nas respostas desejadas, denominada de superfície de resposta, identificando os pontos ótimos de extração (Altıok *et al.*, 2022; Onder, Tomak and Oksel Karakus, 2023). A Tabela 3 e a Tabela 4 (ver seção 4.9) resumem a matriz do planejamento fatorial para a extração dos corantes VC e VG a partir da amostra de peixe, usando a técnica MSPD. A Figura 11 apresenta as superfícies de respostas (Figura 11A) e as curvas de níveis (Figura 11B) resultantes da extração do corante VC.

**Figura 11-** (A) Superfícies de resposta e (B) curvas de níveis para os fatores avaliados na extração de VC a partir da amostra de peixe



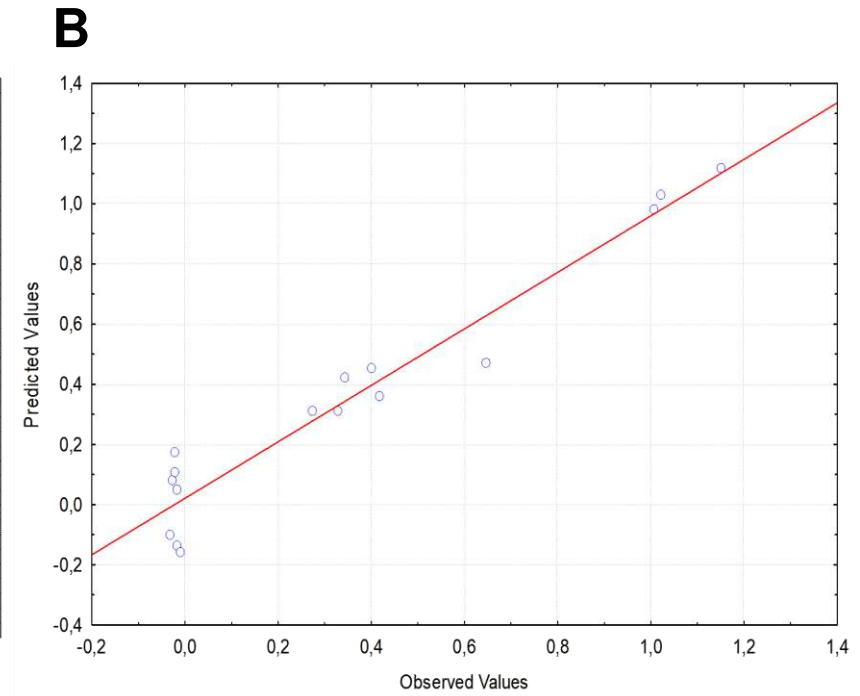
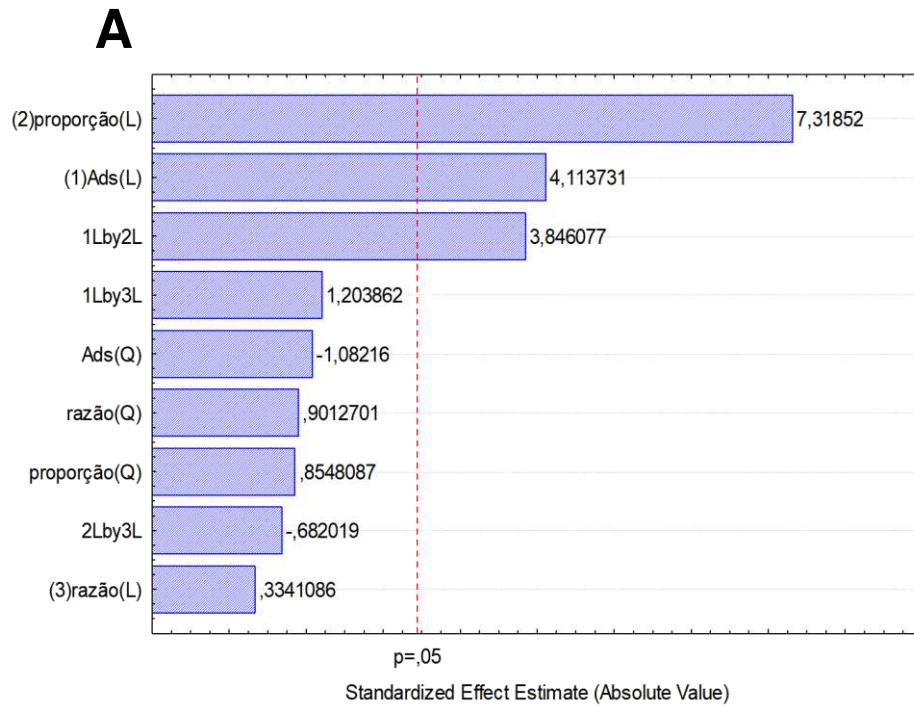
Com base nas superfícies de resposta geradas na Figura 11, as condições ótimas de extração do corante VC foram definidas, resultando em (i) razão de MeOH:água (4:1, v/v), (ii) uso de adsorvente de média polaridade (AN) e a (iii) razão material/amostra de 1:3 (m/m). Os resultados estatísticos foram avaliados com um nível de confiança de 95%. Para o corante VC, a análise de variância (ANOVA), demonstrado na Tabela 5, destacou que tanto a força do solvente, quanto o tipo de adsorvente influenciaram significativamente na extração de VC.

**Tabela 5**-Análise de variância (ANOVA) para a extração do corante VC

	SQ	G.L	MQ	F	p
x <sub>1</sub> (L)	0,448158	1	0,448158	16,92278	0,006260
x <sub>1</sub> (Q)	0,031013	1	0,031013	1,17106	0,320746
x <sub>2</sub> (L)	1,418425	1	1,418425	53,56074	0,000332
x <sub>2</sub> (Q)	0,019351	1	0,019351	0,73070	0,425467
x <sub>3</sub> (L)	0,002956	1	0,002956	0,11163	0,749666
x <sub>4</sub> (Q)	0,021511	1	0,021511	0,81229	0,402171
x <sub>1</sub> L by x <sub>2</sub> L	0,391738	1	0,391738	14,79231	0,008499
x <sub>1</sub> L by x <sub>3</sub> L	0,038381	1	0,038381	1,44928	0,273978
x <sub>2</sub> L by x <sub>3</sub> L	0,012318	1	0,012318	0,46515	0,520671
Erro puro	0,001445	1	0,001445		
Total SQ	2,590173	15			
R <sup>2</sup>	0,938650				
R2 ajustado	0,846640				
MQ residual	0,264826				

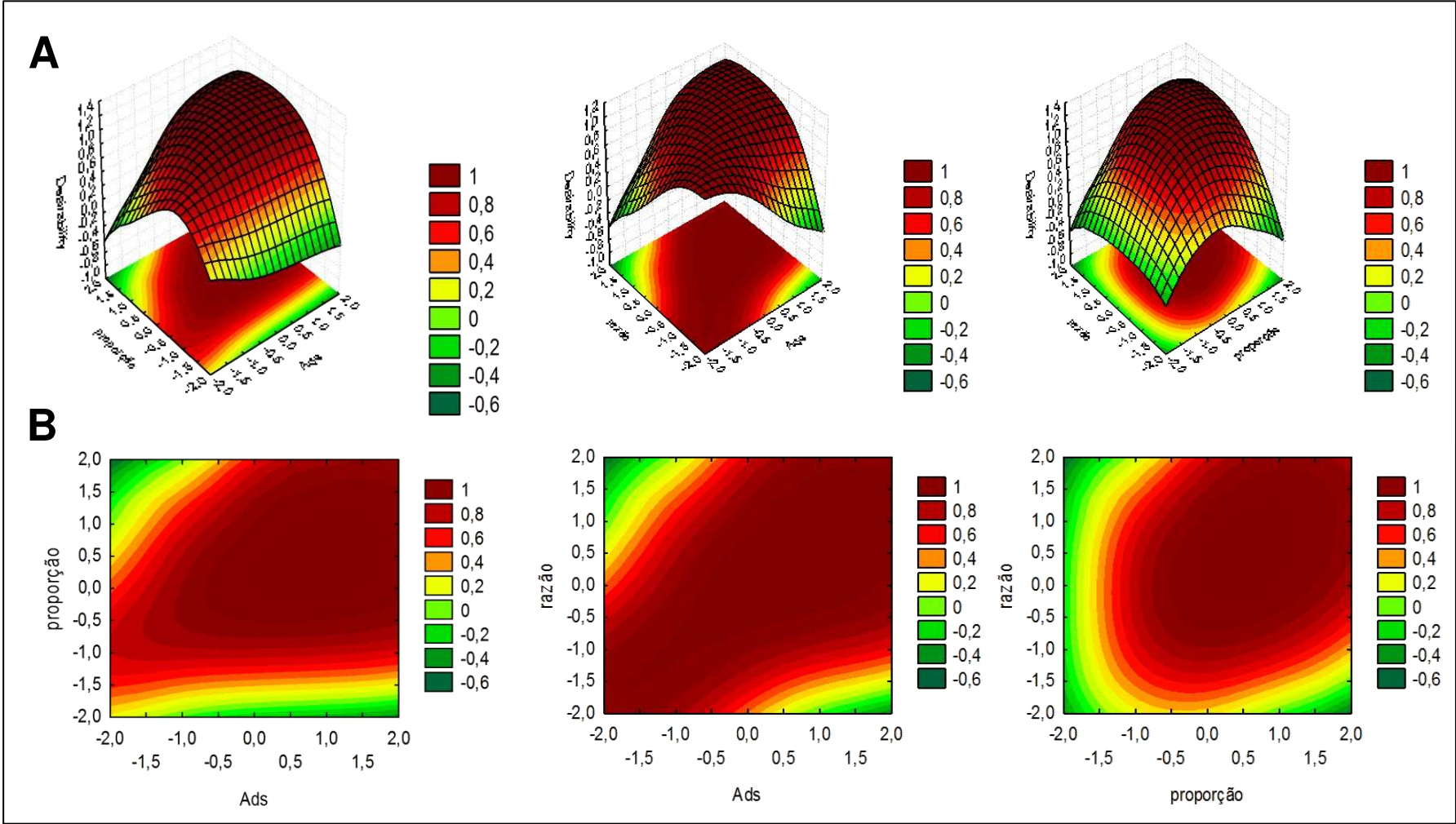
x<sub>1</sub> – Adsorvente; x<sub>2</sub> -Razão MeOH:água (v/v); x<sub>3</sub> – Razão adosrvente:amostra (m/m); L- Linear; Q- Quadrático; SQ-Soma quadrática; G.L-Graus de liberdade; MQ-Média quadrática; F- Teste F; P- Valor de probabilidade p.

O coeficiente de regressão (R<sup>2</sup>) de 0,938 (Tabela 5) indica um bom ajuste do modelo e previsão dos dados. O Gráfico de Pareto (Figura 12A) ilustra a significância dos fatores e as suas influências no processo. Pela Figura 12A, observa-se que tanto a força do eluente (razão MeOH:água) quanto o tipo de adsorvente apresentaram uma influência linear positiva na eficiência de extração do corante CV na amostra de pescado. A Figura 12B ilustra o ajuste dos dados que compara os dados experimentais dos valores preditos. Quanto mais próximo os pontos estiverem da linha vermelha mais ajustados estão os dados, sugerindo a obtenção das condições ótimas de extração de CV.

**Figura 12-**(A) Gráfico de pareto e (B) Gráfico de valores preditos para a extração de violeta cristal

No caso do corante VG, as superfícies de resposta (Figura 13A) e as curvas de níveis (Figura 13B) permitiram definir as condições ótimas da extração, que definiram também a (i) força do eluente de (razão MeOH:água, 4:1, v/v); (ii) e razão adsorvente:amostra de 1:3 (m/m) como fatores significativos que influenciam no processo de extração do corante. No entanto, para VG, o adsorvente de maior polaridade (SG) se apresentou como melhor opção de extração. Essas diferenças na otimização entre VC e VG ressaltam a influência da natureza específica de cada corante.

**Figura 13-**(A) Superfícies de resposta e (B) curvas de níveis para os fatores avaliados na extração de VG a partir da amostra de peixe.



A análise de variância (Tabela 6) também evidenciou significância dos mesmos fatores (natureza de adsorvente e força do eluente) encontrados para o corante VG.

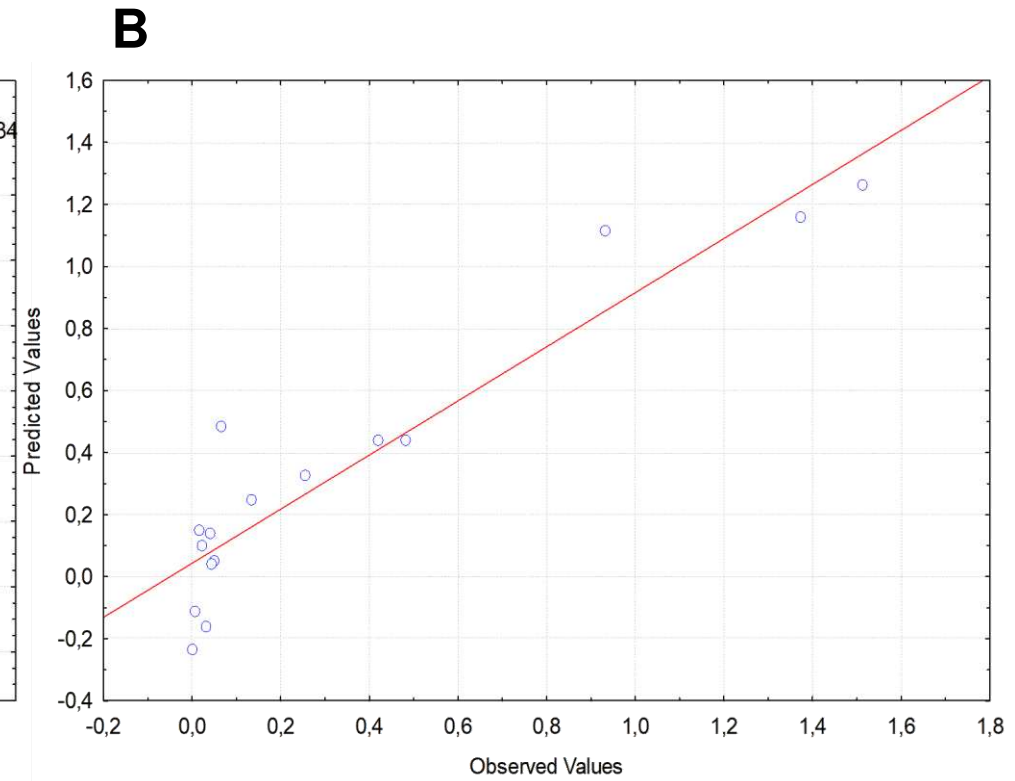
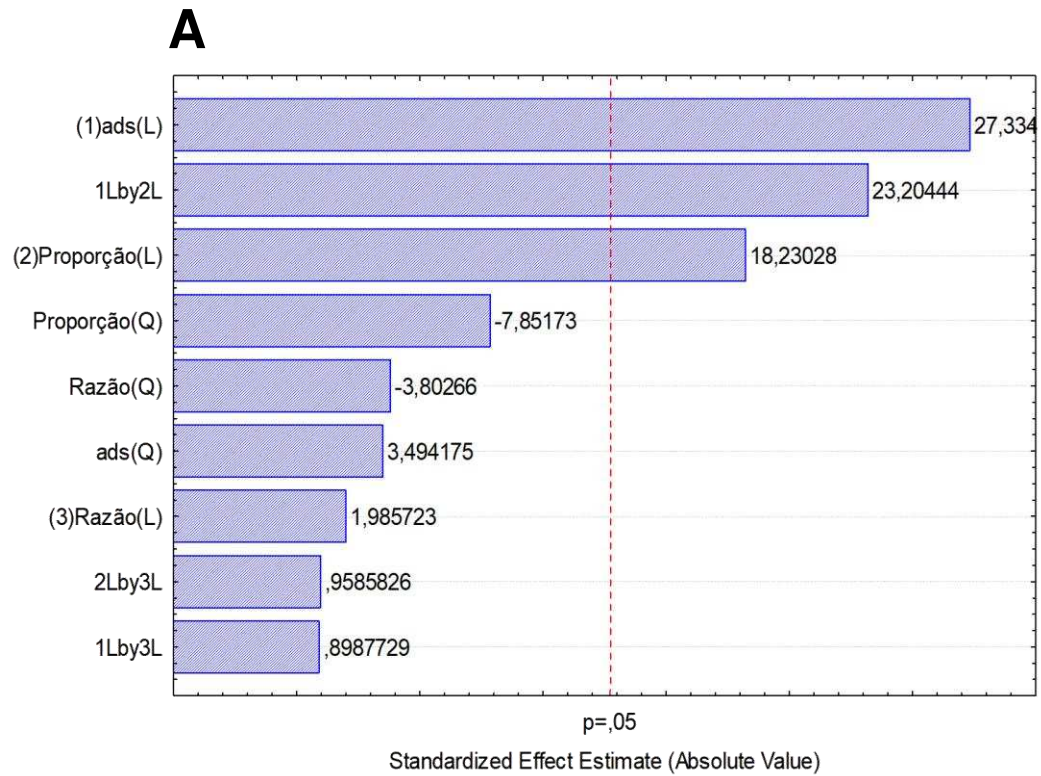
**Tabela 6-**Análise de Variância para a extração do corante vermelho congo.

	<b>SQ</b>	<b>G.L</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
x <sub>1</sub> (L)	1,390652	1	1,390652	747,18602	0,023279
x <sub>1</sub> (Q)	0,022724	1	0,022724	12,20926	0,177451
x <sub>2</sub> (L)	0,618552	1	0,618552	332,34325	0,034886
x <sub>2</sub> (Q)	0,114741	1	0,114741	61,64966	0,080646
x <sub>3</sub> (L)	0,007339	1	0,007339	3,94310	0,296995
x <sub>3</sub> (Q)	0,026913	1	0,026913	14,46022	0,163708
x <sub>1</sub> L by x <sub>2</sub> L	1,002148	1	1,002148	538,44598	0,027418
x <sub>1</sub> L by x <sub>3</sub> L	0,001503	1	0,001503	0,80779	0,533907
x <sub>2</sub> L by x <sub>3</sub> L	0,001710	1	0,001710	0,91888	0,513460
Erro puro	0,001861	1	0,001861		
Total SQ	3,734615	15			
R <sup>2</sup>	0,872080				
R <sup>2</sup> ajustado	0,680190				
MQ residual	0,001861				

x<sub>1</sub> – Adsorvente; x<sub>2</sub> -Razão MeOH:água (v/v); x<sub>3</sub> – Razão adsorvente:amostra (m/m); L- Linear; Q- Quadrático; SQ-Soma quadrática; G.L-Graus de liberdade; MQ-Média quadrática; F- Teste F; P- Valor de probabilidade p.

O coeficiente de regressão (R<sup>2</sup>) de 0,872 também indica um bom ajuste do modelo e previsão dos dados para o corante VG (Tabela 7). O Gráfico de Pareto para o corante VG também ilustra a significância da natureza do adsorvente e da força do eluente no processo de extração (Figura 14A). Pela Figura 14B, observa-se um bom ajuste dos dados experimentais com os valores preditos, indicando confiança dos dados obtidos a partir da otimização multivariada de extração para VG.

**Figura 14-**(A) Gráfico de pareto e (B) Gráfico de valores preditos para a extração de vermelho congo

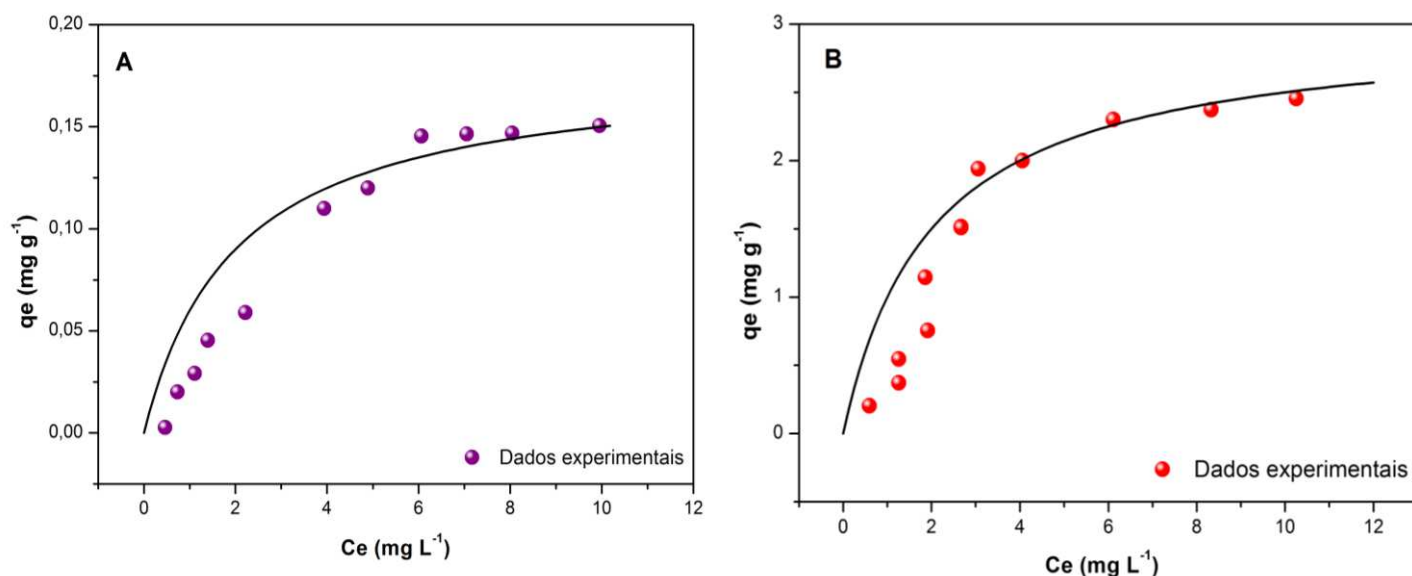


### 5.3. Isoterma de adsorção

O processo de adsorção de analitos em um adsorvente pode ser melhor compreendido, usando isoterma de adsorção. Essa isoterma estabelece a relação entre a quantidade de substância adsorvida na superfície do material e a concentração do analito em equilíbrio (Mannarswamy *et al.*, 2009). Por meio da análise dos dados experimentais, é possível compreender o mecanismo de interação no sistema. Diversos modelos matemáticos são utilizados para descrever as isotermas de adsorção, sendo os modelos de Langmuir e Freundlich dois dos mais aplicados métodos (Khayyun and Mseer, 2019).

O modelo de Langmuir pressupõe que a adsorção ocorre de maneira uniforme em monocamadas na superfície do adsorvente, enquanto o modelo de Freundlich sugere uma adsorção heterogênea e em multicamadas (Mannarswamy *et al.*, 2009). A Figura 15 ilustra o perfil das isotermas de adsorção para os corantes VC (Figura 15 A) e VG (Figura 15 B).

**Figura 15-** Isoterma de adsorção para (A) Violeta Cristal e (B) Vermelho Congo



Ao analisar os dados de adsorção obtidos para os corantes VC e VG usando  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$  como adsorvente, observa-se que o modelo de Langmuir se ajusta melhor aos dados, apresentando um  $R^2$  mais elevado em comparação com o modelo de Freundlich. A Tabela 7 resume os parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich para o estudo de adsorção.

**Tabela 7-** Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich

	<b>Parâmetros</b>	<b>VC*</b>	<b>VG**</b>
<b>Langmuir</b>	$R^2$	0,9863	0,9679
	$q_{\text{max}}/ \text{mg g}^{-1}$	0,6691	9,1158
	$K_L/ \text{L mg}^{-1}$	0,0433	0,0373
<b>Freundlich</b>	$R^2$	0,9633	0,9046
	$K_f/ \text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$	0,03	0,4032
	$n$	1,2356	1,0778

\*violeta cristal; \*\*vermelho congo

Os resultados demonstrados na Tabela 7 indicam que a quantidade máxima de adsorção ( $q_{\text{max}}$ ) para o corante VC é de  $0,6691 \text{ mg g}^{-1}$ , enquanto para VG é de  $9,1158 \text{ mg g}^{-1}$ . Isso sugere que o material apresenta uma maior afinidade pela adsorção do corante VG.

Estudos anteriores realizados com diferentes MOFs na adsorção de corantes também corroboraram a ocorrência de uma adsorção monocamada, conforme descrito pela isoterma de Langmuir (Firoozi, Rafiee and Dashtian, 2020; Ghosh and Das, 2020; Dahlan *et al.*, 2023). Além disso, esses estudos demonstraram que diferentes MOFs exibiram valores semelhantes de  $q_{\text{max}}$  para a adsorção de corantes, reforçando a eficiência desses materiais como adsorventes de corantes em geral.

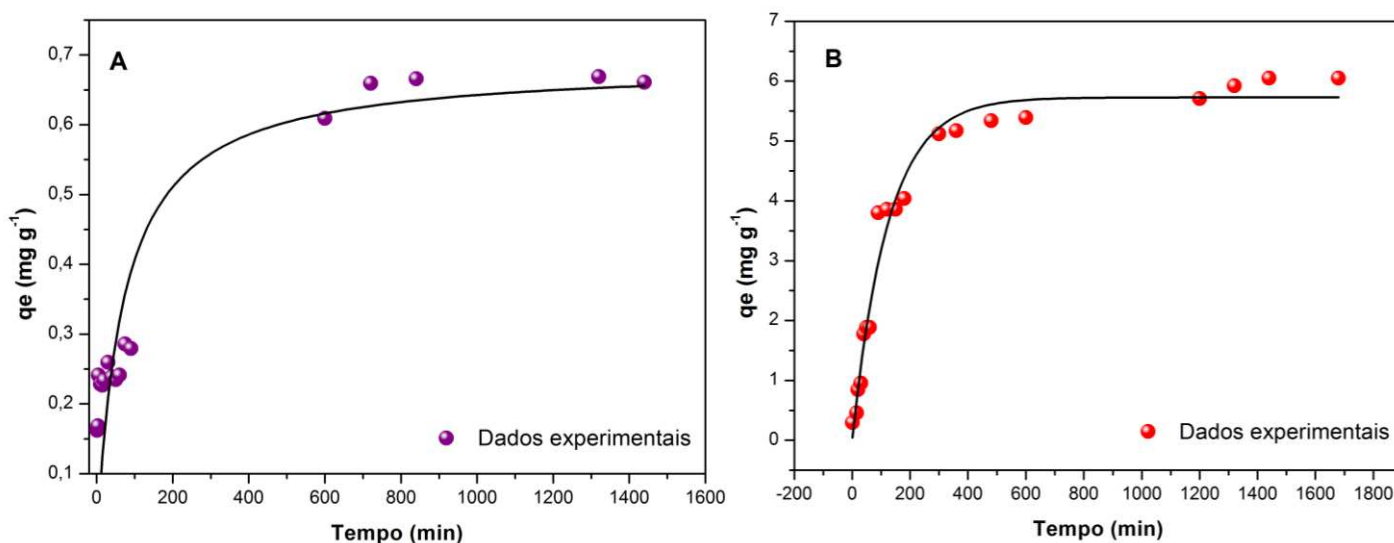
#### 5.4. Cinética de adsorção

Outro estudo importante que permite compreender o mecanismo de adsorção do corante na superfície do MOF é o estudo de cinética de adsorção. A partir desse estudo é possível compreender o mecanismo de adsorção e o tempo necessário para ocorrer o processo de adsorção de uma substância no adsorvente.

Para descrever matematicamente a cinética de adsorção, são utilizados modelos como a cinética de pseudo-primeira ordem e a cinética de pseudo-segunda ordem (Nascimento *et al.*, 2014)

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi proposto como uma forma de correlacionar os dados experimentais quando a adsorção é descrita considerando que a taxa adsortiva é proporcional à diferença de concentração entre a solução e a interface adsorvente. Esse modelo assume que a adsorção é limitada pela disponibilidade de sítios de adsorção na superfície do adsorvente (Piccin *et al.*, 2012). Já o modelo de segunda ordem envolve a difusão dos analitos no adsorvente, além de envolver reações químicas com os sítios de adsorção (Sen Gupta and Bhattacharyya, 2011; Piccin *et al.*, 2012). A Figura 16 ilustra os gráficos de cinética de adsorção para os corantes VC (Figura 16 A) e VG (Figura 16 B).

**Figura 16-** Cinética de adsorção para (A) violeta cristal e (B) vermelho congo



Ao analisar os dados experimentais (Tabela 8), verificou-se que o corante VC obedece ao modelo cinético de pseudo segunda ordem tendo em vista que o seu  $R^2$  ( $=0,750$ ) foi maior que o  $R^2$  ( $= 0,701$ ) do modelo de pseudo primeira ordem, sugerindo valores de  $q_e$  máximo e constante de taxa ( $K$ ) de  $0,686 \text{ mg g}^{-1}$  e  $2,1 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}$ , respectivamente. Esses resultados estão em concordância com os dados obtidos no experimento de isoterma, o que indica que a adsorção de VC pode ocorrer em no mínimo duas etapas, sendo uma etapa mais rápida e outra etapa mais lenta. A velocidade de reação nesse caso é influenciada tanto pela concentração do material adsorvente quanto pela concentração do corante VC. Por outro lado, o corante VG pode seguir um modelo cinético matemático de pseudo primeira ordem, uma vez que o seu  $R^2$  ( $=0,9763$ ) foi maior que o  $R^2$  ( $= 0,9762$ ) do modelo de pseudo segunda ordem, indicando valores de  $q_e$  máximo e constante de taxa ( $K$ ) de  $5,7283 \text{ mg g}^{-1}$  e  $8,1 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}$ , respectivamente. Esses resultados indicam que, nesse sistema, a velocidade de reação é proporcional somente à concentração do corante VG estudado. Além disso, é relevante destacar que o corante VC atinge o equilíbrio de adsorção de forma mais rápida em comparação ao corante VG. Esses resultados têm grande importância na avaliação e compreensão do comportamento do material em relação a diferentes analitos, evidenciando a influência da natureza do corante na cinética de adsorção.

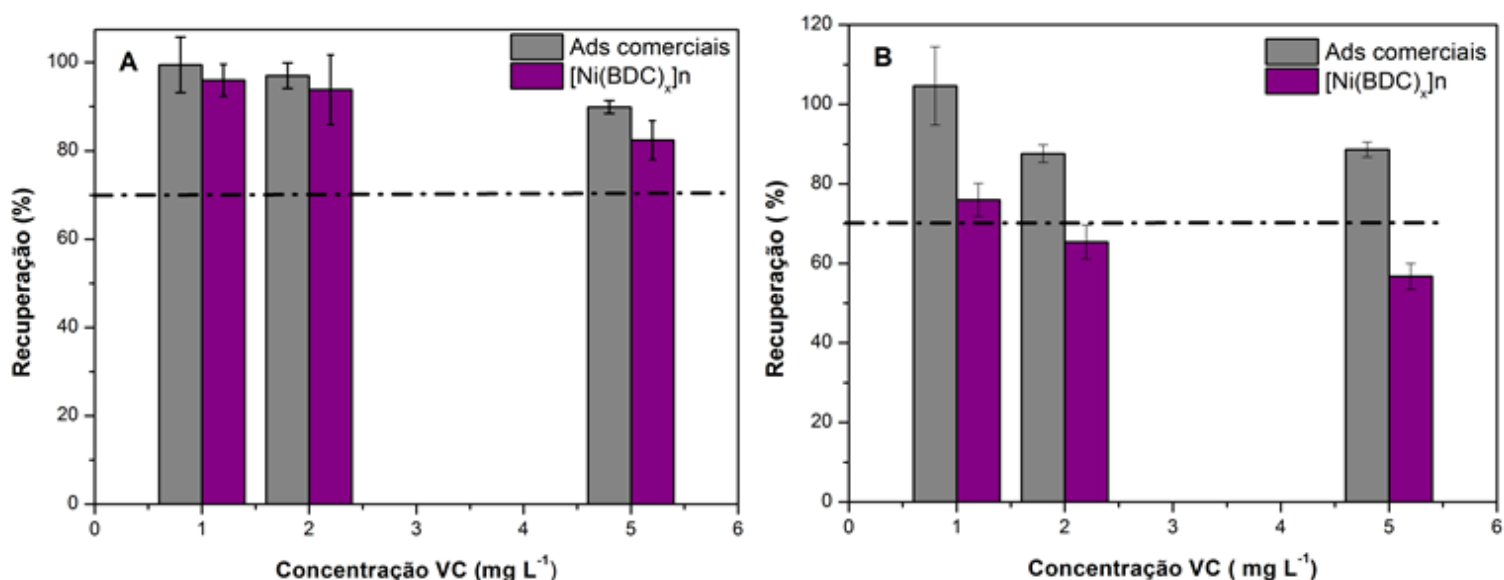
**Tabela 8-**Parâmetros dos modelos matemáticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para as extrações de violeta cristal (VC) e vermelho congo (VG).

	Parâmetros	VC	VG
<b>Pseudo primeira ordem</b>	$R^2$	0,70109	0,97629
	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	0,64522	5,7283
	$K_1$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}$ )	$1,04 \times 10^{-2}$	$8,09 \times 10^{-3}$
<b>Pseudo segunda ordem</b>	$R^2$	0,75052	0,97618
	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	0,68686	6,46771
	$K_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}$ )	$2,1 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-3}$

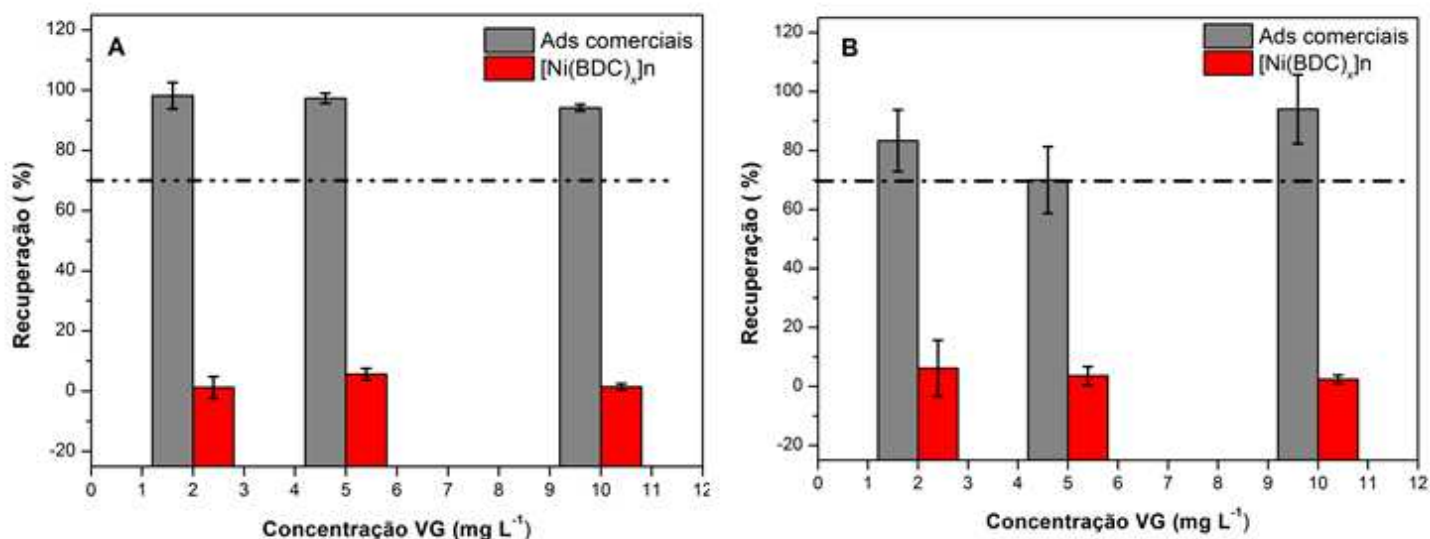
### 5.5. Avaliação da eficiência de extração usando $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ comparado com adsorventes comerciais

Para avaliar a eficiência de extração dos corantes (VC e VG) usando  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ , em amostras de peixe e camarão, dados de extração usando adsorventes comerciais (NA e SG) foram usados em comparação aos dados obtidos usando  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ . Para isso, AN foi aplicado para o corante VC, e SG foi aplicado para o corante VG. Os experimentos foram realizados em triplicata para garantir a repetitividade dos resultados. Os resultados de recuperação estão apresentados na Figura 16 e 17.

**Figura 17-** Comparação da recuperação de extratos de pescados com o corante violeta cristal utilizando adsorventes comerciais versus  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ : (A) Camarão (B) Peixe.



**Figura 18**-Comparação da recuperação de extratos de pescados com o corante vermelho congo utilizando adsorventes comerciais versus  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ : (a) Camarão (b) Peixe



Na literatura, é comumente aceito que valores de recuperação de amostras devem estar na faixa de 70-120% para serem considerados satisfatórios. Pela Figura 15, observa-se que  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$  apresentou uma maior eficiência de extração do corante VC para ambas amostras (peixe e camarão), sendo superior a  $70 \pm 4\%$  ( $n=3$ ). Além disso, observou-se que não houve diferença no desempenho de extração de VC usando  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$  quando comparado ao adsorvente comercial (AN). Esses resultados são coerentes com os experimentos de adsorção, nos quais  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$  apresentou maior interação com o corante VC do que com VG. Isso contribui para uma melhor extração. Por outro lado, a recuperação do corante VG foi menos satisfatória ( $< 10 \pm 3\%$  ( $n=3$ )), o que também está em concordância com a baixa capacidade de adsorção do  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$  para esse corante. A diferença de afinidade entre os corantes VG e VC pode ser explicada pelas forças de interação no sistema. O corante VG, de tamanho maior e com mais grupos contendo nitrogênio e oxigênios em sua estrutura, forma interações de ligação de hidrogênio com o ligante BDC do material sintetizado ( $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ ). Essas interações fortalecem a afinidade do corante VG com o material, resultando em maior capacidade de

adsorção em comparação com o corante VC, que é menor e possui menos grupos funcionais para interações de ligação de hidrogênio.

As recuperações de VC e VG, usando os adsorventes comerciais (NA e SG) foram superiores a  $70 \pm 5\%$  ( $n=3$ ) para ambos os corantes.

### 5.6. Avaliação das figuras de mérito para o método proposto

O método proposto foi submetido a uma avaliação abrangente das figuras de méritos, incluindo a exatidão, precisão, limite de detecção e limite de quantificação. Os dados da calibração externa utilizados nesse estudo estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9-** Figuras de mérito do método

Corantes	Faixa de trabalho (mg L <sup>-1</sup> )	Validação do método			
		Equação da reta	LD (mg g <sup>-1</sup> )	LQ (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
VG	1-5	$y = 0,0472x + 0,0742$	0,101	0,337	0,99
VC	2-10	$y = 0,2781x - 0,0029$	0,013	0,045	0,99

Os valores de recuperação de amostras devem estar na faixa de 70-120% para serem considerados satisfatórios. Além disso, para garantir uma precisão adequada, o coeficiente de variação (CV) não deve ultrapassar 20% para contaminantes em níveis traços. Esses critérios são estabelecidos para avaliar a confiabilidade dos resultados analíticos e a consistência dos procedimentos de extração (Oyugi *et al.*, 2023).

A exatidão foi considerada satisfatória para o corante VC na matriz de camarão, embora alguns valores tenham sido ligeiramente inferiores a  $70 \pm 4\%$  ( $n=3$ ) na matriz de peixe. Essas diferenças podem ser atribuídas a interações adicionais que ocorrem durante a mudança de matriz, resultando em uma maior adsorção do corante no meio. No caso do corante VG, a exatidão não atingiu os níveis desejados de acordo com a literatura, indicando a baixa capacidade que o  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$  tem de adsorver corantes de natureza aniônica.

A precisão apresentou resultados satisfatórios apenas para o corante VC, o que indica uma baixa variabilidade nos experimentos realizados. No entanto, para o corante VG, os resultados revelaram uma maior dispersão e

variação entre as replicas, indicando uma precisão menos satisfatória. Essa diferença pode ser atribuída às propriedades específicas do corante e à sua interação com o material adsorvente  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ . Em suma, a metodologia proposta utilizando  $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$  foi validada e mostrou-se promissora para a extração do corante VC em amostras de pescado, proporcionando resultados satisfatórios de recuperação. Porém, a extração do corante VG mostrou-se mais desafiadora.

Além disso, foi observado que o método proposto apresentou LD e LQ iguais a  $0,101 \text{ mg g}^{-1}$  e  $0,337 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente, para VG, e LD e LQ iguais a  $0,013 \text{ mg g}^{-1}$  e  $0,045 \text{ mg g}^{-1}$  para VC, respectivamente, indicando que o método apresenta satisfatória sensibilidade para a detecção de corantes em matriz de pescado, considerando os parâmetro da calibração externa.

Esses resultados destacam o potencial do material sintetizado para aplicações em processos adsorptivos específicos, especialmente para a remoção eficiente do corante com natureza catiônica, tal como VC.

## 6. CONCLUSÃO

Neste estudo, foi reportado a síntese, caracterização e aplicação uma rede metalorgânica ( $[\text{Ni}(\text{BDC})_x]_n$ ) para a extração de corantes com diferentes naturezas (catiônico e aniônico) em amostras de pescado. A caracterização do material confirmou o sucesso da síntese. O MOF foi aplicado como adsorvente alternativo em extrações dos corantes VC e VG, usando a técnica de MSPD. Os resultados indicaram que o material apresentou um desempenho promissor na extração do corante catiônico VC, com resultados comparáveis aos adsorventes comerciais (AN). No entanto, para o corante aniônico VG, os resultados não foram satisfatórios. Apesar disso, o material demonstrou potencial para futuras aplicações adsorventes de outros corantes catiônicos. Esses resultados destacam a relevância e o potencial das redes metalorgânicas como adsorventes eficazes para a extração de corantes em amostras alimentícias. Novos estudos e otimizações podem fornecer informações adicionais para o aprimoramento desses materiais e sua aplicação em análises de contaminantes em alimentos.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alaide de Oliveira, M. *et al.* (2023) 'M-BDC (M = Co and/ or Fe) MOFs as effective catalysts for hydrogen generation via hydrolysis of sodium borohydride', *Applied Surface Science*, 628, p. 157361. doi:10.1016/j.apsusc.2023.157361.

Altiok, E. *et al.* (2022) 'Investigations on the effects of operational parameters in reverse electrodialysis system for salinity gradient power generation using central composite design (CCD)', *Desalination*, 336, p. 115508. doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115508.

Amalina, F. *et al.* (2022) 'Dyes removal from textile wastewater by agricultural waste as an absorbent – A review', *Cleaner Waste Systems*, 3, p. 100051. doi:10.1016/j.clwas.2022.100051.

Al Amery, N. *et al.* (2020) 'Facile directions for synthesis, modification and activation of MOFs', *Materials Today Chemistry*, 17, p. 100343. doi:10.1016/j.mtchem.2020.100343.

Bakatula, E.N. *et al.* (2018) 'Determination of point of zero charge of natural organic materials', *Environmental Science and Pollution Research*, 25(8), pp. 7823–7833. doi:10.1007/s11356-017-1115-7.

Bano, N. *et al.* (2021) 'Effect of pesticides on erythrocytes of indigenous fish *Labeo rohita*', *Journal of King Saud University - Science*, 33(7), p. 101586. doi:10.1016/j.jksus.2021.101586.

Barker, S.A. (2007) 'Matrix solid phase dispersion (MSPD)', *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 70(2), pp. 151–162. doi:10.1016/j.jbbm.2006.06.005.

Callister, W.D. (2002) *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 5th edn. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos.

Capriotti, A.L. *et al.* (2013) 'Recent trends in matrix solid-phase dispersion', *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 43, pp. 53–66. doi:https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.09.021.

Carney Almroth, B. *et al.* (2021) 'Assessing the effects of textile leachates in fish using multiple testing methods: From gene expression to behavior', *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207, p. 111523. doi:10.1016/j.ecoenv.2020.111523.

Čerović, L.S. *et al.* (2007) 'Point of zero charge of different carbides', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 297(1–3), pp. 1–6. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.10.012.

Dahlan, I. *et al.* (2023) 'Synthesis and characterization of MOF-5 incorporated waste-derived siliceous materials for the removal of malachite green dye from aqueous solution', *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 31, p. 100954. doi:10.1016/j.scp.2022.100954.

Damalas, C.A. and Eleftherohorinos, I.G. (2011) 'Pesticide Exposure, Safety Issues, and Risk Assessment Indicators', *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 8(5), pp. 1402–1419. doi:10.3390/ijerph8051402.

Dedavid, B.A., Gomes, C.I. and Machado, G. (2007) 'MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores', *Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)*, p. 60.

Fehrenbach, G.W. *et al.* (2022) 'Implications for the seafood industry, consumers and the environment arising from contamination of shellfish with pharmaceuticals, plastics and potentially toxic elements: A case study from Irish waters with a global orientation', *Science of The Total Environment*, 844, p. 157067. doi:10.1016/j.scitotenv.2022.157067.

Firoozi, M., Rafiee, Z. and Dashtian, K. (2020) 'New MOF/COF Hybrid as a Robust Adsorbent for Simultaneous Removal of Auramine O and Rhodamine B Dyes', *ACS Omega*, 5(16), pp. 9420–9428. doi:10.1021/acsomega.0c00539.

Frem, R. *et al.* (2018) 'MOFs (METAL-ORGANIC FRAMEWORKS): UMA FASCINANTE CLASSE DE MATERIAIS INORGÂNICOS POROSOS', *Química Nova*, 41, pp. 1178–1191. doi:10.21577/0100-4042.20170285.

Furukawa, H. *et al.* (2013) 'The chemistry and applications of metal-organic frameworks', *Science*, 341(6149). doi:10.1126/science.1230444.

Getachew, N. *et al.* (2014) 'Room temperature synthesis of metal organic framework MOF-2', *Journal of Porous Materials*, 21(5), pp. 769–773. doi:10.1007/s10934-014-9823-6.

Ghosh, A. and Das, G. (2020) 'Green synthesis of Sn(II)-BDC MOF: Preferential and efficient adsorption of anionic dyes', *Microporous and Mesoporous Materials*, 297, p. 110039. doi:10.1016/j.micromeso.2020.110039.

Gomes, I.B. *et al.* (2020) 'Emerging contaminants affect the microbiome of water systems—strategies for their mitigation', *npj Clean Water*, 3(1), p. 39. doi:10.1038/s41545-020-00086-y.

Sen Gupta, S. and Bhattacharyya, K.G. (2011) 'Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review', *Advances in Colloid and Interface Science*, 162(1–2), pp. 39–58. doi:10.1016/j.cis.2010.12.004.

Hasan, Z. and Jhung, S.H. (2015) 'Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions', *Journal of Hazardous Materials*, 283, pp. 329–339.

doi:10.1016/j.jhazmat.2014.09.046.

Hashemi, B., Zohrabi, P. and Shamsipur, M. (2018) 'Recent developments and applications of different sorbents for SPE and SPME from biological samples', *Talanta*, 187, pp. 337–347. doi:10.1016/j.talanta.2018.05.053.

He, Q. *et al.* (2022) 'Recent progress of industrial preparation of metal–organic frameworks: synthesis strategies and outlook', *Materials Today Sustainability*, 17, p. 100104. doi:10.1016/j.mtsust.2021.100104.

Huang, X. *et al.* (2017) 'Recent progress in the application of nanomaterials in the analysis of emerging chemical contaminants', *Analytical Methods*, 9(19), pp. 2768–2783. doi:10.1039/C7AY00859G.

Kantiani, L. *et al.* (2010) 'Emerging food contaminants: a review', *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 398(6), pp. 2413–2427. doi:10.1007/s00216-010-3944-9.

Khayyun, T.S. and Mseer, A.H. (2019) 'Comparison of the experimental results with the Langmuir and Freundlich models for copper removal on limestone adsorbent', *Applied Water Science*, 9(8), p. 170. doi:10.1007/s13201-019-1061-2.

Kotova, A.A. *et al.* (2022) 'Metal-organic frameworks as stationary phases for chromatography and solid phase extraction: A review', *Coordination Chemistry Reviews*, 455, p. 214364. doi:https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214364.

Le, M. *et al.* (2022) 'Construction of Acylamide-functionalized MOFs for efficient catalysis on the conversion of CO<sub>2</sub>', *Molecular Catalysis*, 533, p. 112786. doi:10.1016/j.mcat.2022.112786.

Lee, B.C.Y. *et al.* (2022) 'A comprehensive review of Design of experiment (DOE) for water and wastewater treatment application - Key concepts, methodology and contextualized application', *Journal of Water Process Engineering*, 47, p. 102673. doi:https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102673.

Liu, J.-M. *et al.* (2018) 'Emerging functional nanomaterials for the detection of food contaminants', *Trends in Food Science & Technology*, 71, pp. 94–106. doi:https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.11.005.

Liu, Q., Zhou, Q. and Jiang, G. (2014) 'Nanomaterials for analysis and monitoring of emerging chemical pollutants', *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 58, pp. 10–22. doi:https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.02.014.

Lopes, I.G., Oliveira, R.G. and Ramos, F.M. (2016) 'Perfil do Consumo de Peixes pela População Brasileira', *Biota Amazônia*, 6(2), pp. 62–65. doi:10.18561/2179-5746/biotaamazonia.v6n2p62-65.

Maley, A.M. and Arbiser, J.L. (2013) 'Gentian Violet: a 19th century drug re-emerges in the 21st century', *Experimental Dermatology*, 22(12), pp. 775–780.

doi:10.1111/exd.12257.

Mannarswamy, A. *et al.* (2009) 'D-optimal experimental designs for Freundlich and Langmuir adsorption isotherms', *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 97(2), pp. 146–151. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2009.03.008>.

Maroneze, A.M. (2004) *Validação de procedimento analítico empregando SPE e GC-ECD para determinação de pesticidas organoclorados em água e avaliação da permeabilidade destes nos dialisadores utilizados em hemodiálise*. Universidade Federal de Santa Maria.

Moinfar, S. *et al.* (2022) 'Development of a SPE/GC–MS method for the determination of organophosphorus pesticides in food samples using syringe filters packed by GNP/MIL-101(Cr) nanocomposite', *Food Chemistry*, 371, p. 130997. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130997>.

Morin-Crini, N. *et al.* (2022) 'Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review', *Environmental Chemistry Letters*, 20(4), pp. 2311–2338. doi:10.1007/s10311-022-01447-4.

Naghdi, S. *et al.* (2023) 'Recent advances in application of metal-organic frameworks (MOFs) as adsorbent and catalyst in removal of persistent organic pollutants (POPs)', *Journal of Hazardous Materials*, 442, p. 130127. doi:10.1016/j.jhazmat.2022.130127.

Nascimento, R.F. *et al.* (2014) *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária.

Noguera-Oviedo, K. and Aga, D.S. (2016) 'Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment', *Journal of Hazardous Materials*, 316, pp. 242–251. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.04.058.

Noorani, N. and Mehrdad, A. (2023) 'Improving performance of mesoporous MOF AITp impregnated with ionic liquids for CO<sub>2</sub> adsorption', *Scientific Reports*, 13(1), p. 3227. doi:10.1038/s41598-023-30267-x.

Ondarza, P.M. *et al.* (2019) 'Pharmaceuticals, illicit drugs and their metabolites in fish from Argentina: Implications for protected areas influenced by urbanization', *Science of The Total Environment*, 649, pp. 1029–1037. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.08.383.

Onder, A.C., Tomak, A. and Oksel Karakus, C. (2023) 'Optimizing the dispersion of calcium phosphate nanoparticles for cellular studies using statistical design of experiments', *Ceramics International*, 49(16), pp. 26890–26899. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.226>.

Oyugi, M. *et al.* (2023) 'Method Validation and New Peak Detection for the Liquid Chromatography-Mass Spectrometry Multi-Attribute Method', *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, p. 115564.

doi:10.1016/j.jpba.2023.115564.

Peng, Y. *et al.* (2022) 'Metal-organic framework (MOF) composites as promising materials for energy storage applications', *Advances in Colloid and Interface Science*, 307, p. 102732. doi:10.1016/j.cis.2022.102732.

Piccin, J.S. *et al.* (2012) 'Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste', *Chemical Engineering Journal*, 183, pp. 30–38. doi:10.1016/j.cej.2011.12.013.

Prado, M.A. and Godoy, H.T. (2003) 'Corantes artificiais em alimentos', *Alimentos e Nutrição*, 14(2), pp. 237–250.

Regalbuto, J.R. and Robles, J. (2004) 'The engineering of Pt/carbon catalyst preparation'. University of Illinois: Chicago.

Ribani, M. *et al.* (2004) 'Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos', *Química Nova*, 27(5), pp. 771–780. doi:10.1590/S0100-40422004000500017.

Ryu, S.R., Noda, I. and Jung, Y.M. (2010) 'What is the Origin of Positional Fluctuation of Spectral Features: True Frequency Shift or Relative Intensity Changes of Two Overlapped Bands?', *Applied Spectroscopy*, 64(9), pp. 1017–1021. doi:10.1366/000370210792434396.

Sharma, J., Sharma, S. and Soni, V. (2021) 'Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review', *Regional Studies in Marine Science*, 45, p. 101802. doi:10.1016/j.rsma.2021.101802.

Siddiqui, S.I. *et al.* (2023) 'Investigation of Congo Red Toxicity towards Different Living Organisms: A Review', *Processes*, 11(3), p. 807. doi:10.3390/pr11030807.

Siedlewicz, G. *et al.* (2021) 'The present and future challenges in the development of multiresidue analytical methods for the determination of pharmaceuticals in seawater samples', in *Pharmaceuticals in Marine and Coastal Environments*. Elsevier, pp. 275–301. doi:10.1016/B978-0-08-102971-8.00015-9.

Silva, C.G.A. da and Collins, C.H. (2011) 'Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes', *Química Nova*, 34(4), pp. 665–676. doi:10.1590/S0100-40422011000400020.

Silva, R.F. da (2020) 'A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais', *Revista Processos Químicos*, 14(27), pp. 73–82. doi:10.19142/rpq.v14i27.577.

Soni, S. *et al.* (2020) 'Utilisation of cobalt doped Iron based MOF for enhanced removal and recovery of methylene blue dye from waste water', *Journal of Molecular Liquids*, 314, p. 113642. doi:10.1016/j.molliq.2020.113642.

Tkaczyk, A., Mitrowska, K. and Posyniak, A. (2020) 'Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review', *Science of The Total Environment*, 717, p. 137222. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.137222.

Vandermeersch, G. *et al.* (2015) 'Environmental contaminants of emerging concern in seafood – European database on contaminant levels', *Environmental Research*, 143, pp. 29–45. doi:https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.06.011.

Wianowska, D. and Gil, M. (2019) 'New insights into the application of MSPD in various fields of analytical chemistry', *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 112, pp. 29–51. doi:10.1016/j.trac.2018.12.028.

Wöhrnschimmel, H. *et al.* (2016) 'Ten years after entry into force of the Stockholm Convention: What do air monitoring data tell about its effectiveness?', *Environmental Pollution*, 217, pp. 149–158. doi:10.1016/j.envpol.2016.01.090.

Wu, Y. *et al.* (2018) 'Synthesis of rod-like metal-organic framework (MOF-5) nanomaterial for efficient removal of U(VI): batch experiments and spectroscopy study', *Science Bulletin*, 63(13), pp. 831–839. doi:https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.05.021.

Zhang, J. *et al.* (2020) 'Recent Progress on Metal–Organic Framework and Its Derivatives as Novel Fire Retardants to Polymeric Materials', *Nano-Micro Letters*, 12(1), p. 173. doi:10.1007/s40820-020-00497-z.

Zhang, Y. *et al.* (2019) 'Recent advances in emerging nanomaterials based food sample pretreatment methods for food safety screening', *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 121, p. 115669. doi:https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115669.

Zierkiewicz, W., Czarnik-Matusiewicz, B. and Michalska, D. (2011) 'Blue Shifts and Unusual Intensity Changes in the Infrared Spectra of the Enflurane···Acetone Complexes: Spectroscopic and Theoretical Studies', *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(41), pp. 11362–11368. doi:10.1021/jp205081r.

王杰 冯亚青张宝 (2022) 'MOF-COF框架杂化材料', *化学进展*, 34(6), p. 1308. doi:10.7536/PC210838.