

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

MARIANA APARECIDA DOS SANTOS SILVA DE ALMEIDA

**SISTEMA DE ANÁLISE EM FLUXO CONTÍNUO, EMPREGANDO LÃ DE PET, PARA
DETERMINAÇÃO DE SELÊNIO EM AMOSTRAS DE ALIMENTOS**

**ALFENAS-MG
2025**

SISTEMA DE ANÁLISE EM FLUXO CONTÍNUO, EMPREGANDO LÃ DE PET, PARA
DETERMINAÇÃO DE SELÊNIO EM AMOSTRAS DE ALIMENTOS

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Química pelo Programa de Pós-Graduação em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Analítica.
Orientador: Prof. Dr. Pedro Orival Luccas

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Central

Almeida, Mariana Aparecida dos Santos Silva de.

Sistema de análise em fluxo contínuo, empregando lã de pet, para determinação de selênio em amostras de alimentos. Desenvolvimento Analítico / Mariana Aparecida Dos Santos Silva de Almeida - Alfenas, MG, 2025.

51 f. : il. –

Orientador(a): Pedro Orival Luccas.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2025.

Bibliografia.

1. Selênio. 2. Sistema FIA-FAAS. 3. Lã de PET. 4. Fibra de Poliéster. I. Luccas, Pedro Orival, orient. II. Título.

MARIANA APARECIDA DOS SANTOS SILVA DE ALMEIDA

SISTEMA DE ANÁLISE EM FLUXO CONTÍNUO, EMPREGANDO LÃ DE PET, PARA DETERMINAÇÃO DO SELÊNIO EM AMOSTRAS DE ALIMENTOS

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

Aprovada em: 27 de agosto de 2025.

Prof. Dr. Pedro Orival Luccas

Presidente da Banca Examinadora

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Julio Cesar José da Silva

Instituição: Universidade Federal de Juiz de Fora

Profa. Dra. Giovana de Fatima Lima Martins

Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por **Pedro Orival Luccas, Professor do Magistério Superior**, em 27/08/2025, às 11:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1602673** e o código CRC **341EBEB8**.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço à Deus que está acima de todas as coisas e tão próximo ao mesmo tempo em minhas lutas e vitórias como um Pai que ama sua filha. A Virgem Maria, em especial intitulada Nossa Senhora Aparecida e Nossa Senhora de Fátima que me protege me guarda. A minha família de origem, que tanto me apoiou nesse processo, minha mãe Lilia uma mulher admirável, que desde sempre levanta todos os dias buscando dar o melhor aos seus filhos. Aos meus irmãos, Valéria, Otávio e Lucas, e ao meu pai Tadeu. Minhas tias e tio por parte de mãe e pai, meu avô Chiquinho e minha avó Dona Lena que é minha saudade diária.

Com gratidão, reconheço a família abençoada que construí junto com meu esposo, Miguel. Ele tem sido meu companheiro não apenas na vida acadêmica, mas também no dia a dia, sempre me incentivando a perseguir meus sonhos. Minha filha Melissa, um presente divino, é o meu coração fora do peito, e sua presença me motiva a enfrentar todos os desafios com determinação. Orgulho-me de ser uma mãe que se dedica à ciência e à busca do conhecimento.

Agradeço também, as pessoas que Deus colocou em meu caminho, no qual tenho sorte em conhecê-las, Gizele minha cunhada (irmã), Katiane pela amizade e conversas, Nathália Costa que auxiliou nesta etapa final deste projeto e minha sogra Maria Teresa pelo seu carinho e apoio.

Por fim, gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Pedro Orival Luccas, no qual tenho a honra de conhecê-lo e ser orientada, por todos os ensinamentos, sábios conselhos e amizade que irei levar por toda a vida. Aos demais professores(as) e colegas do grupo de pesquisa, que por algum momento fizeram parte dessa jornada, minha gratidão.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Os medicamentos e amostras para testes da metodologia foram doados pela Farmácia Bernardes a qual agradeço a gentileza.

RESUMO

O selênio, mineral essencial com origem em processos naturais e atividades humanas, é crucial para a saúde, mas exige consumo moderado, sendo 400 mg a dose máxima diária recomendada para adultos. Seu desequilíbrio, seja por excesso ou deficiência, está associado a disfunções em sistemas vitais, o que justifica o monitoramento rigoroso em amostras alimentares. No contexto da determinação de elementos traços, para as técnicas analíticas que não possuem detectabilidade adequada, recursos adicionais, como SPE são valiosas para melhorar o desempenho. O presente estudo apresenta uma abordagem simples, ecológica e econômica para a extração de selênio (Se) em amostras de alimentos onde avaliou-se a lã de PET (Polietileno Tereftalato) como adsorvente em SPE, essa lã é composta 100% de poliéster. O sistema proposto para pré-concentração e determinação de selênio é baseado em análise em fluxo contínuo FIA com Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FIA-FAAS). O sistema FIA-SPE-FAAS foi otimizado com ferramentas quimiométricas de planejamento fatorial de AA, CAA, CE e VP, e subsequente matriz de Doehlert com três variáveis sendo AA, CAA e CE e as condições obtidas foram $[H^+] = 1,0 \times 10^{-2}$, a vazão de eluição de $5,0 \text{ mL min}^{-1}$, o eluente utilizado para dessorção foi KMnO_4 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$. Obteve-se uma faixa de resposta linear entre $8,28$ e $200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,9905$), fator de pré-concentração de 73, LD $2,48 \mu\text{g L}^{-1}$ e LQ $8,28 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. O método proposto possui uma boa precisão com desvio padrão relativo (RDS) $< 5\%$, a exatidão foi avaliada através de testes de adição e recuperação após a digestão ácida nos quais variaram entre 93,46 e 96,66%. A metodologia foi aplicada com eficiência na determinação em amostras de água de coco comerciais. Trata-se de uma alternativa de baixo custo, rápida e com precisão e exatidão adequadas para o monitoramento de teores de selênio.

Palavras-chave: Selênio; sistema FIA-FAAS; Lã de PET (fibras de poliéster).

ABSTRACT

Selenium, an essential mineral originating from natural processes and human activities, is crucial for health, but requires moderate consumption, with 400 mg being the maximum recommended daily dose for adults. Its imbalance, whether due to excess or deficiency, is associated with dysfunctions in vital systems, which justifies rigorous monitoring in food samples. In the context of trace element determination, for analytical techniques that lack adequate detectability, additional resources such as SPE are valuable for improving performance. This study presents a simple, ecological, and economical approach for the extraction of selenium (Se) in food samples, where PET (Polyethylene Terephthalate) wool was evaluated as an adsorbent in SPE; this wool is composed of 100% polyester. The proposed system for pre-concentration and determination of selenium is based on continuous flow analysis (FIA) with Flame Atomic Absorption Spectrometry (FIA-FAAS). The FIA-SPE- FAAS system was optimized with chemometric tools of factorial design for AA, CAA, CE and VP, and subsequent Doehlert matrix with three variables being AA, CAA and CE, and the conditions obtained were $[H^+] = 1.0 \times 10^{-2}$, the elution flow rate of 5.0 mL min⁻¹, and the eluent used for desorption was 0.07 mol L⁻¹ KMnO₄. A linear response range between 8.28 and 200 µg L⁻¹ ($r = 0.9905$) was obtained, with a preconcentration factor of 73, LOD of 2.48 µg L⁻¹, and LOQ of 8.28 µg L⁻¹. The proposed method exhibits good precision with a relative standard deviation (RSD) < 5%, and accuracy was evaluated through addition and recovery tests after acid digestion, which ranged between 93,46 and 96,66%. The methodology was efficiently applied to the determination of selenium levels in commercial coconut water samples. It is a low-cost, fast, and accurate alternative suitable for monitoring selenium levels.

Keywords: Selenium; FIA-FAAS system; PET wool (polyester fibers)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação dos elementos que compõem um espectrofotômetro de absorção atômica com chama.....	18
Figura 2 -	Reação de esterificação e estrutura molecular do poli(tereftalato de etileno) (PET).....	21
Figura 3 -	13º Censo de Reciclagem de PET do ano de 2024.....	22
Figura 4 -	Coluna de pré-concentração e material adsorvente (lã de PET).....	26
Figura 5 -	Diagrama de fluxo de um sistema em linha única.....	26
Figura 6 -	Gráfico de Pareto do sistema de determinação online de concentração de selênio 95% de confiança.....	33
Figura 7 -	Superfície de resposta obtidas através da Matriz de Doehlert para CE x AA.....	36
Figura 8 -	Superfície de resposta obtidas através da Matriz de Doehlert para CE x CAA...37	37
Figura 9 -	Superfície de resposta obtidas através da Matriz de Doehlert para AA x CAA...38	38
Figura 10 -	Estudo do volume de pré-concentração.....	40
Figura 11 -	Curva de calibração de Se: leitura direta no FAAS.....	41
Figura 12 -	Curva de Calibração leitura com pré-concentração utilizando lã de PET.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Recomendação de ingestão diária de selênio para cada estágio de vida ($\mu\text{g dia}^{-1}$).....	15
Tabela 2 - Níveis dos fatores de Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1}	28
Tabela 3 - Experimentos no Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1}	28
Tabela 4 - Níveis codificados e reais da Matriz de Doehlert para 3 fatores empregada na otimização do sistema de pré-concentração on-line de Se em lã de PET.....	29
Tabela 5 - Matriz de Doehlert utilizada na otimização no sistema de pré-concentração	35
Tabela 6 - Dados da ANOVA obtidos no planejamento.	39
Tabela 7 - Figuras de Mérito do sistema de pré-concentração pelo método proposto para determinação de Selênio.	42
Tabela 8 - Adição e Recuperação em amostras de água de coco, com a etapa de pré concentração.	44

LISTA DE ACRÔNIMOS

AA	Acidez da amostra
AAS	Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês: <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>)
ABIPET	Associação Brasileira da Indústria do PET
CAA	Concentração do ácido ascórbico
CE	Concentração do eluente
CM	Concentração média
CV	Coefficiente de variação
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (do inglês: <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
FIA	Análise por Injeção em Fluxo (do inglês: <i>Flow Injection Analysis</i>)
HG-AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (do inglês: <i>Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry</i>)
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês: <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês: <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
IOM	Instituto de Medicina (do inglês: <i>Institute of Medicine</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MQE	Média Quadrática do Erro
MQT	Média quadrática da falta de ajuste
PET	Poli(tereftalato de etileno) (do inglês: <i>Poly(ethylene terephthalate)</i>)

RSD	Desvio padrão relativo(do inglês : <i>Relative Standard Deviation</i>)
SPE	Extração em Fase Sólida (do inglês: <i>Solid Phase Extraction</i>)
SRM	Análise de superfícies de resposta (do inglês: <i>Surface Response Methodology</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO TEÓRICA	14
2.1	SELÊNIO	14
2.2	TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DE SELÊNIO	16
2.2.1	Análise por Injeção em Fluxo (FIA)	19
2.3	EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)	20
2.4	MATRIZ DE ADSORÇÃO – LÃ DE PET	21
2.5	OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA	22
3	OBJETIVOS	24
3.1	OBJETIVOS GERAIS	24
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
4	METODOLOGIA	25
4.1	EQUIPAMENTOS E MATERIAIS	25
4.2	SISTEMA FIA COM COLUNA DE PRÉ CONCENTRAÇÃO.....	25
4.3	ESTUDO DE VARIÁVEIS E DO SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO	27
4.3.1	Planejamento Fatorial fracionário de dois níveis (2^{4-1})	27
4.3.2	Matriz de Doehlert para três fatores	28
4.3.3	Estudo do volume de amostra	29
4.4	MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO	29
4.4.1	Curva analítica sem pré-concentração	29
4.4.2	Curva analítica com pré-concentração	29
4.5	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANALÍTICO DO MÉTODO	30
4.5.1	Limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ)	30
4.5.2	Precisão	30
4.5.3	Adição e Recuperação	31
4.5.4	Preparo de Amostra	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1	PROCEDIMENTO DE OTIMIZAÇÃO.....	33
5.1.1	Otimização utilizando planejamento de Doehlert para três variáveis	34
5.1.2	Estudo do volume com pré-concentração	39
6	CONCLUSÕES	45
	REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

O selênio (Se), é considerado um nutriente fundamental para vida humana e animal, sua origem natural é proveniente da liberação de gases vulcânicos, combustão do carvão e aerossóis marinhos. Práticas como mineração, processamento de carvão e metais, adubação agrícola promovem aumento na sua biodisponibilidade (Tan *et al.*, 2018).

Segundo a IOM (Institute of Medicine, 2000), a recomendação diária de ingestão máxima de selênio para o adulto é de 400 µg, para além disso, pode ser prejudicial a saúde humana. A toxicidade desse elemento pode causar diversas complicações, tais como: perda de cabelo, erupção na pele, distúrbios gastrointestinais, fragilidade das unhas, hálito ruim e funcionalidade anormal do sistema nervoso. Já problemas associados à deficiência de selênio são de tireoide, distrofia muscular, mialgia, degeneração pancreática, imunossupressão, redução no ganho de peso, infertilidade, aborto e retenção de placenta (Rayman, 2022).

A Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) é uma técnica amplamente utilizada para a determinação de selênio, sendo valorizada pelo baixo custo operacional, facilidade de uso e boa sensibilidade para concentrações moderadas, geralmente na faixa de mg/L. Seu princípio baseia-se na atomização dos analitos no estado gasoso por meio de uma chama, onde os átomos absorvem radiação em comprimentos de onda específicos, gerando um sinal analítico que permite a quantificação do elemento. Embora apresente limitações em matrizes complexas, a FAAS pode ser significativamente aprimorada com técnicas de preparo de amostras, como a pré-concentração, ampliando sua aplicabilidade e garantindo maior confiabilidade e eficiência nos resultados.

Segundo Wake *et al.* (2004), técnicas de extração por SPE tem sido uma das principais aplicações no prepreparo de amostras possuindo fácil automação, menores limites de detecção e acoplamento *online*. Os mecanismos mais empregados em SPE para pré-concentrar/separar Selênio são: adsorção, exclusão por tamanho, partição e troca iônica. (BARRIONUEVO, W. R.; LANÇAS, F. M, 2001).

Procedimento que envolve separações em linhas com SPE, também tem sido empregado na determinação de Se e apresentam vantagens de baixo consumo de reagentes e amostras e rapidez (Chico *et al.*, 2008).

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 SELÊNIO

O selênio, representado pela sigla (Se), é um mineral nutritivo fundamental para vida humana e animal, devido à sua ação antioxidante que auxilia nas funções metabólicas no organismo (Rayman, 2002).

Esse nutriente possui um papel importante como agente antioxidante e anticancerígeno. Tendo como principal fonte, para o consumo humano, os frutos do mar, cereais, carnes, peixe e ovos. As frutas, vegetais e leite podem apresentar baixos teores de selênio, devido a diferentes concentrações deste metal no solo das regiões em que foram cultivadas, sendo assim tal concentração é responsável pelo ciclo que afeta tanto animais que consomem os alimentos e/ou vegetais presentes e gerados neste solo, quanto os seres humanos que consomem alimentos que vem desses animais (Andrade, 2015).

A recomendação diária de limite máximo de ingestão deste elemento para o adulto, segundo o IOM é de 400 µg. A diferença entre as quantidades que podem causar deficiência e toxicidade de selênio são muito pequenas, teores na dieta menores que 0,1 mg kg⁻¹ são considerados deficientes e acima de 2 mg kg⁻¹ podem ser tóxicos (Gierus, 2007).

Segundo Goldhaber (2003), a toxicidade desse elemento em humanos pode causar perda de cabelo, erupção na pele, distúrbios gastrointestinais, fragilidade das unhas, hálito ruim e funcionalidade anormal do sistema nervoso. Já problemas associados à deficiência de selênio são de tireóide, distrofia muscular, mialgia, degeneração pancreática, imunossupressão, redução no ganho de peso, infertilidade, aborto e retenção de placenta (Almeida, 2019).

Em seres humanos os valores considerados normais de selênio no organismo variam entre 80 à 120 µg L⁻¹ no sangue e em torno de 30 µg L⁻¹ na urina quantidade diária de selênio recomendada para homens e mulheres por dia é de 55 µg, já para gestantes o valor aumenta de 60 e 70 µg (Teixeira, 2015).

A Tabela 1, mostra os valores de ingestão máxima diária de selênio por estágio de vida.

Tabela 1 - Recomendação de ingestão diária de selênio para cada estágio de vida ($\mu\text{g dia}^{-1}$)

Estágio de vida	Ingestão diária	
	Recomendada	Limite máximo tolerável
0 a 6 meses	-	45
7 a 12 meses	-	60
1 a 3 anos	20	90
4 a 8 anos	30	150
9 a 13 anos	40	280
>14 anos	55	400
14 a 50 anos (Gestantes)	60	400
14 a 50 anos (Lactantes)	70	400

Fonte: Goldhaber (2003).

O selenato [Se(VI)] e selenito [Se(IV)] implementam-se no processo metabólico do organismo humano, isso se deve por serem solúveis em água e na forma orgânica são encontrados como selênio aminoácidos e seleno proteínas (Akramipour *et al.*, 2019).

As formas oxidadas, selenato e selenito, são altamente solúveis em água, enquanto o selênio elementar é praticamente insolúvel. Na sua forma mais reduzida (H_2Se), o selênio ocorre como um gás tóxico que, na presença de oxigênio, é rapidamente oxidado ao selênio elementar. O selênio elementar também pode ser convertido em selenito por meio de processos microbiológicos ou por oxidação em meios alcalinos ou levemente ácidos (Rizzo *et al.*, 2007). A redução de selenito e selenato a selênio elementar (Se^0) utilizando ácido ascórbico é um processo químico conhecido. O ácido ascórbico, presente como agente redutor, pode converter selenito em selênio elementar, favoravelmente sob condições controladas ácidas. No entanto, a redução de selenato à selênio elementar pelo ácido ascórbico é menos comum e pode exigir condições mais rigorosas ou a presença de catalisadores, devido à maior estabilidade oxidativa do selenato em comparação ao selenito. (Seixas *et al.*, 2007).

Os suplementos minerais podem conter selênio tanto em formas inorgânicas quanto orgânicas. A forma inorgânica mais amplamente empregada em misturas minerais é o selenito de sódio. Por outro lado, as formas orgânicas são geralmente disponibilizadas por leveduras

enriquecidas, cultivadas em substratos com baixo teor de enxofre e alta concentração de selênio. Nessas condições, o selênio presente é predominantemente encontrado como selenometionina (SeMet), embora outras formas ainda não identificadas também possam estar presentes (Uden *et al.*, 2004).

2.2 TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DE SELÊNIO

A determinação de selênio em matrizes diversas pode ser realizada por uma ampla variedade de técnicas analíticas, que apresentam vantagens específicas, especialmente quando se trata de quantificar o elemento em concentrações muito baixas. Embora o selênio seja classificado como um não-metal ou semimetal, devido à sua posição no grupo 16 da Tabela Periódica, ele compartilha algumas características de metais traços quando aplicados em sistemas espectrométricos (Skoog *et al.*, 2014). Técnicas instrumentais como a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS – *Atomic Absorption Spectrometry*), a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES – *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) e a Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS – *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) são amplamente utilizadas para a quantificação de selênio em matrizes ambientais, alimentares e biológicas, devido à sua alta sensibilidade, seletividade e capacidade de detecção em níveis traço.

A elevada sensibilidade dessas técnicas analíticas permite a detecção de selênio em níveis traço, com limites de detecção que podem variar de miligramas por litro (mg/L), em métodos menos sensíveis como a FAAS, até valores inferiores a um picograma por litro (pg/L), quando técnicas de alta detectabilidade, como o ICP-MS, são empregadas (Araújo *et al.*, 2021). A AAS, especialmente na modalidade com geração de hidretos (HG-AAS), é comumente utilizada para determinar selênio, oferecendo boa sensibilidade e custo relativamente baixo, sendo particularmente adequada para matrizes simples. No entanto, para amostras com maior complexidade ou que requerem múltiplas determinações, técnicas como a ICP-OES e a ICP-MS se destacam pela alta seletividade e capacidade de realização de análises simultâneas com limites de detecção mais baixos (Harris, 2011).

O funcionamento da AAS baseia-se na absorção de radiação eletromagnética por átomos no estado gasoso, as espécies de selênio presentes na amostra, ao serem introduzidas na chama, sofrem atomização por decomposição térmica, resultando em átomos de selênio no estado fundamental. Estes átomos livres, ao interagirem com a radiação eletromagnética proveniente da fonte de linha (lâmpada de cátodo oco) em um comprimento de onda característico,

absorvem a energia e transitam para o estado eletrônico excitado. (Skoog *et al.*, 2014). Na AAS com geração de hidretos, compostos voláteis de selênio são formados quimicamente antes da atomização, o que melhora significativamente a sensibilidade e diminui interferências.

A análise de selênio por ICP-OES é frequentemente realizada em linhas de emissão no ultravioleta distante, como a linha mais sensível em 196,026 nm. Contudo, a presença de matrizes complexas, como as encontradas em amostras biológicas e ambientais, pode levar a significativas interferências espectrais. Essas interferências ocorrem quando a linha de emissão do selênio se sobrepõe ou está muito próxima de uma linha de emissão de outro elemento presente em alta concentração na amostra. Elementos como Ferro (Fe) e Fósforo (P) são frequentemente citados como os principais interferentes, especialmente em amostras de alimentos e suplementos, onde podem estar presentes em elevadas concentrações (Bradshaw, 2020).

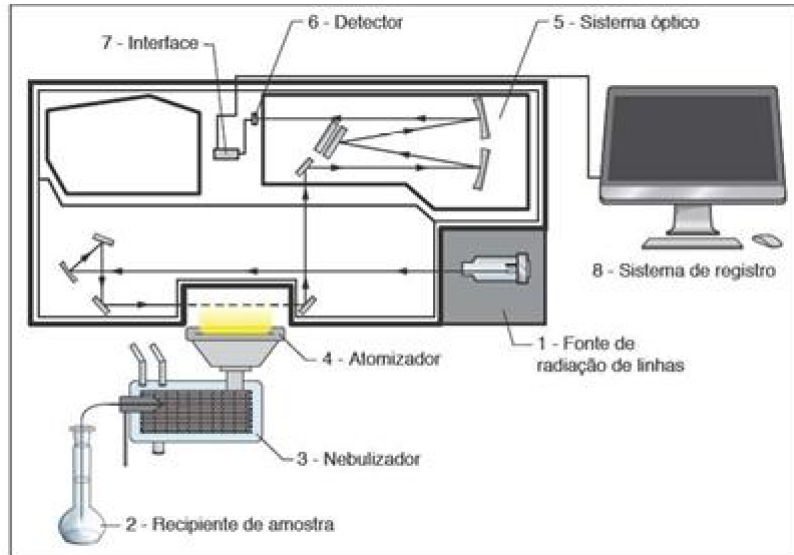
A ICP-MS oferece a sensibilidade necessária para a determinação de selênio em níveis de ultratrazo. No entanto, os isótopos de selênio, particularmente ^{78}Se e ^{80}Se , sofrem severas interferências poli-atômicas causadas por espécies formadas no plasma a partir da matriz da amostra ou dos gases do plasma (Ar) (Agilent Technologies, 2017).

Para contornar essas limitações, a tecnologia mais avançada é a ICP-MS de Quadrupolo Triplo (ICP-MS/MS). Esta técnica utiliza uma célula de reação/colisão com gases como o oxigênio (O_2) ou o hidrogênio (H_2) para transformar as espécies interferentes ou o analito em íons de massas diferentes, permitindo a separação e a medição livre de interferências (Zhang *et al.*, 2023; HU *et al.*, 2016). Por exemplo, a medição do selênio como um íon produto, como $^{80}\text{Se}^{16}\text{O}^+$ (m/z 96) ou $^{78}\text{Se}^{16}\text{O}^+$ (m/z 94), após reação com O_2 na célula de colisão, elimina eficazmente as interferências de ArAr^+ e ArCl^+ (Hu *et al.*, 2016).

Na determinação de selênio em matrizes analíticas complexas, a etapa de preparo de amostras é imperativa, englobando procedimentos de pré-concentração e separação de interferentes. Tais estratégias são cruciais para a obtenção de resultados confiáveis, especialmente em técnicas com sensibilidade inerentemente inferior, como a Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS) (Hagarová *et al.*, 2022).

Os principais componentes de um espectrofotômetro de absorção atômica encontram-se representados na Figura 1.

Figura 1- Representação dos elementos que compõem um espectrofotômetro de absorção atômica com chama



Fonte: Araújo; Iris (2021).

Na Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS), a radiação de linha, proveniente de uma lâmpada de cátodo oco (HCL), é específica para o elemento a ser analisado (Krüger *et al.*, 2024). O processo de introdução da amostra inicia-se pela nebulização, que converte a amostra líquida em um aerossol fino. Este aerossol é então transportado para o atomizador de chama, onde a energia térmica promove a desolvatação e a atomização do analito em átomos no estado fundamental, prontos para absorver a radiação característica (Krüger *et al.*, 2024).

Um sistema óptico integrado, composto por monocromadores, é responsável por isolar a radiação específica do processo de absorção atômica, eliminando interferências de radiação emitida pela própria chama. Além disso, a detecção de radiação é realizada por um dispositivo detector que mede sua intensidade e converte em sinais elétricos. Esses sinais são processados por meio de um sistema de interface que conecta o espectrofotômetro a um computador, permitindo a análise e o tratamento dos dados analíticos obtidos (Araújo; Iris, 2021; Skoog; Holler; Nieman, 2002).

A vasta aplicabilidade da Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) é fundamentada nas suas inerentes vantagens operacionais, que incluem a alta frequência analítica, o baixo custo operacional, a simplicidade e o potencial de automação (Pohl, 2020). Embora apresente limites de detecção na faixa de mg/L, sua robustez e baixa suscetibilidade a interferências, aliadas à sua capacidade de ser complementada por técnicas de pré-

concentração, a consolidam como uma metodologia versátil e propícia ao desenvolvimento de novas abordagens analíticas para a determinação de metais (Pohl, 2020).

A análise de selênio (Se) em matrizes complexas por técnicas espectro-analíticas demonstra um campo de pesquisa dinâmico e em constante evolução, impulsionado pela necessidade de métodos cada vez mais sensíveis e robustos. O panorama atual revela uma complementaridade entre as técnicas. A Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS), apesar de sua menor sensibilidade intrínseca, mantém sua relevância devido ao baixo custo operacional e simplicidade (Pohl, 2020), especialmente quando sua capacidade analítica é expandida por meio de acoplamentos em linha.

A integração da FAAS com a Análise por Injeção em Fluxo (FIA) e a Extração em Fase Sólida (SPE), ou suas variantes como a Extração no Ponto Nuvem (CPE), é crucial para a pré-concentração do analito e a remoção de interferentes de matriz. Trabalhos recentes, como a revisão de Hagarová *et al.* (2022) sobre a aplicação da CPE, e segundo a metodologia de Tutar *et al.* (2025), que detalha o acoplamento HPLC-CFHG-FAAS para especificação, demonstram o rigor metodológico empregado para garantir a confiabilidade dos resultados em níveis de traço.

Por outro lado, técnicas mais avançadas, como a ICP-OES e, principalmente, a ICP-MS, oferecem sensibilidade superior para a análise de níveis ultratraço. A precisão dessas metodologias é garantida por estudos que detalham a mitigação de interferências, como o trabalho de Zhang *et al.* (2023), que descreve o uso da tecnologia ICP-MS/MS com célula de colisão para superar as interferências poli-atômicas e obter resultados exatos em amostras complexas.

Em suma, a escolha da técnica para a determinação de selênio deve ser pautada na concentração esperada do analito e na complexidade da matriz. O desenvolvimento contínuo de metodologias de preparo de amostra em linha e o aprimoramento das técnicas de detecção reforçam a importância da pesquisa na área, garantindo a exatidão e a confiabilidade necessárias para o monitoramento desse elemento vital.

2.2.1 Análise por Injeção em Fluxo (FIA)

Sistema de análise por injeção em fluxo (FIA), é uma técnica que se baseia na combinação da inserção da amostra e na dispersão controlada em tempo reproduzível. Proposto por Ruzicka e H. Hansen, no ano de 1975 e introduzido no Brasil em 1976 por pesquisadores no CENA da USP em Piracicaba SP.

Esse sistema tem sido de grande aceitação no âmbito de estudos científicos, por possuir

baixo custo, instrumentação simples e ser versátil, permitindo então essa implementação em diversos equipamentos. O sistema de linha única, considerado mais simples, consiste em um fluxo principal, constituído de uma solução carregadora, em que são inseridas alíquotas da amostra a ser transportada até o detector, no trajeto, podem ocorrer interações entre amostra e fluxo carregador provocando reações de interesse (Magalhães *et al.* 2013).

Segundo Lira *et al.* (2011), esse sistema possibilita alta frequência analítica, possui potencial de miniaturização, rapidez, versatilidade e facilidade na automação. Diversas técnicas e configurações podem ser aplicadas, desde o sistema mais simples como uma única linha e zona de mesclagem a múltiplas seringas e injeções sequenciais.

O sistema FIA tem sido aplicado em diversos estudos, sendo um deles o acoplamento desse sistema ao instrumento de Absorção Atômica, com colunas de SPE, em que proporciona procedimentos de separação e/ou pré-concentração de analitos (Zang, 1988).

O funcionamento consiste no uso de colunas, que são as partes permanentes desse sistema, a amostra líquida é introduzida por meio de injeção ou aspiração contínua.

O uso de colunas de separação e pré-concentração em linhas possui várias vantagens, tais como: 1) É um sistema mais robusto que a maioria de métodos comuns. 2) A estratégia é mais fácil de se aplicar comparado a outros sistemas de separação. 3) Possui alta versatilidade, devido a ampla disponibilidade do número de solventes, eluentes e sistemas complexantes (Sergio *et al.*, 2018).

Por proporcionar pré-tratamento de amostras por fluxo em linhas, como por exemplo, pré-concentração, o sistema FIA pode ser acoplado no FAAS para pré-concentrar e determinar o analito na amostra, melhorando a seletividade e sensibilidade na detecção de selênio. (Azzi *et al.*, 2020). Diante dessas vantagens, no presente trabalho propôs-se aplicar essa técnica juntamente com SPE para determinação de selênio em amostras de alimento.

2.3 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)

A Extração em fase sólida (SPE - *Solid Phase Extraction*) é uma técnica amplamente aplicada em análises ambientais, farmacêuticas e alimentares, devido às vantagens como baixo consumo de solventes, boa eficiência na recuperação dos analitos, possibilidade de automação e reutilização da fase extratora, além de apresentar seletividade conforme o tipo de fase sólida utilizada (Figueiredo *et al.*, 2015).

Nesse método, a fase sólida desempenha o papel de retenção de analitos específicos

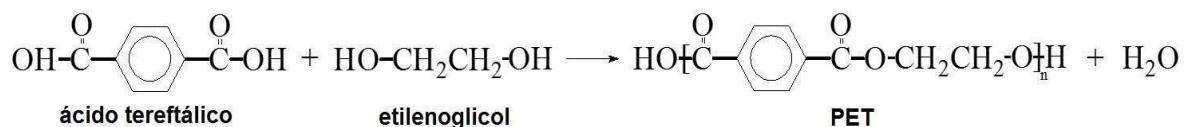
presentes em um líquido. O isolamento ocorre por processos como adsorção na superfície, divisão entre fases líquido-sólido, troca iônica ou exclusão molecular. Após a remoção, os analitos podem ser eluídos utilizando um solvente adequado, permitindo sua introdução direta em sistemas de detecção. Desta forma, a SPE é eficiente na pré-concentração, isolamento e limpeza das amostras (Figueiredo *et al.*, 2015).

2.4 MATRIZ DE ADSORÇÃO – LÃ DE PET

O PET, poli(tereftalato de etileno), é um termoplástico da categoria dos poliésteres, muito utilizado pela sua resistência mecânica e química, conservação de alimentos e bebidas, além disso, possuiu alto impedimento para gases e odores, no qual auxilia na segurança e higiene dos produtos embalados.

Esse material foi desenvolvido pelos químicos Whinfield e Dickson nos anos 40, a partir da reação de condensação entre o etilenoglicol e o ácido tereftálico (TPA) (Polk, 2003). Como representado pela Figura 2.

Figura 2- Reação de esterificação e estrutura molecular do poli(tereftalato de etileno)(PET)



Fonte: Santos *et al.* (2018).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET), a inserção do material no Brasil foi no final da década de 1980, que com a evolução tecnológica nas fábricas, permitiu maior demanda na produção. Atualmente, no Brasil há unidades que produzem em torno de 500 mil toneladas por ano.

Por ser um material 100% reaproveitável pelo processo de reciclagem, o PET gera inúmeras aplicações ambientais positivas, e suas aplicações são extensas, tais como: fibras têxteis, cordas, filmes, tapetes, embalagens entre outros. O Brasil ocupa uma colocação de destaque em relação a reciclagem desse material, reaproveitamento no qual resulta em benefícios tanto econômicos, como sociais e ambientais, sendo o plástico mais reciclado no Brasil e no mundo (Abipet, 2024).

De acordo com 13° Censo de Reciclagem do PET no Brasil, publicada em 2024 pela ABIPET, cerca de de 410 mil toneladas do material foram recicladas, equivalente a 84,0%.

Como apresentado na Figura 3.

Figura 3 - 13º Censo de Reciclagem de PET do ano de 2024



Fonte: ABIPET (2024).

Em 2024, o índice de reciclagem brasileiro das embalagens de PET descartadas pela população, representou um aumento de 14,2% em relação ao volume registrado em 2021, a proporção de resíduos sólidos de PET ainda é significativa, que então aponta a necessidade de melhora do reaproveitamento do material (Abipet, 2024).

As possíveis aplicações de PET reciclado, de produtos 100% reciclável é a fibra de poliéster, procedente de garrafas do material sem resina. Sua maior finalidade é o isolamento acústico em diversos ambientes, densidades e dimensões. Além das propriedades termoacústicas, a Lã de Pet é hipoalergénica, resiste a umidade, alta resistência a micro-organismos e mecânica (Portal, 2019).

A vantagem da sua aplicabilidade se deve também ao seu baixo custo e suas propriedades físicas, resultando em alta produção nos últimos anos. Contudo, o quesito descarte ainda está em desenvolvimento, pois parte significativa do material é depositado em aterros sanitários em condições de armazenamentos não benéficas ambientalmente, de modo a proporcionar novas soluções para redução do impacto desses materiais (Rostami *et al.*, 2020).

Esse trabalho teve como intuito utilizar a lã de PET como material adsorvente para determinação de Selênio por meio do sistema FIA acoplado ao FAAS.

2.5 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

A otimização de um sistema consiste em verificar os melhores valores para cada fator

que influencia no resultado esperado. São dois tipos de planejamento para obter-se a otimização: univariado e multivariado. O univariado, possui a desvantagem de as variáveis e suas influências sobre o sistema serem estudadas separadamente, desse modo, consome maior tempo de análise, maior gasto de reagentes, além de não consideração das interações entre os fatores. O planejamento multivariado, permite menor tempo de experimento, com menos gasto de reagente, menor custo e mais agilidade, obtendo resultados confiáveis, e possibilita avaliar as interações entre as variáveis significativas (Neto; Bruns, 1996).

A otimização multivariada, geralmente se inicia com uma etapa de triagem empregando planejamento fatorial. Nesse planejamento são investigadas as influências das variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação nas respostas. Se a combinação de k fatores é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial será de 2^k experimentos, na codificação são dados sinais menos (-) para o nível mais baixo e mais (+) para o nível mais alto (Ferreira *et al.*, 2004). Após a realização dos experimentos de triagem, os fatores são selecionados e são empregados a uma metodologia de análise de superfícies de respostas (SRM) para otimização do experimento.

Essa metodologia SRM, consiste na construção de modelos matemáticos empíricos que normalmente aplicam funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado e, conseqüentemente, dão condições de explorar o sistema até sua otimização, o modelo aplicado no presente trabalho foi a Matriz de Doehlert (Derringer; Suich, 1980).

A aplicação sistemática de planejamentos fatoriais e superfícies de resposta em espectrometria atômica tem sido amplamente explorada na literatura nacional. Em estudo voltado à determinação de cádmio e chumbo em leite por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), foi utilizado o planejamento fatorial para seleção de variáveis críticas no preparo da amostra, demonstrando a efetividade da triagem multivariada na redução de ensaios experimentais e no controle de variabilidade analítica (Pereira *et al.*, 2010).

Além disso, em investigação relacionada à quantificação de metais em amostras vegetais utilizando ICP-OES, foi adotada a matriz de Doehlert como estratégia de otimização de múltiplos parâmetros operacionais, como tempo e temperatura de digestão. Através dessa abordagem, Pereira-Filho e colaboradores conseguiram desenvolver modelos preditivos altamente ajustados, com excelente precisão e exatidão, reforçando o potencial da otimização multivariada não apenas para ganho de eficiência, mas também como ferramenta crítica para garantir a confiabilidade metrológica dos métodos desenvolvidos (Martins; Pereira-Filho, 2011). Os estudos conduzidos pelo pesquisador corroboram a aplicação do planejamento multivariado em contextos analíticos diversos, incluindo alimentos, resíduos industriais e

sistemas automatizados de análise em fluxo.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERIAS

Este trabalho teve como objetivo principal o emprego de lã de PET para extrair/pré-concentrar selênio e propiciar sua determinação por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Montar e otimizar sistema FIA com extração/pre-concentração em lã de PET;
- b) Testar a adsorção de selênio em lã de PET;
- c) Validação do método analítico;
- d) Aplicação da metodologia em amostras de alimentos.

4 METODOLOGIA

4.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

Foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama de ar-acetileno (modelo AA-7000, Shimadzu, Japão), equipado com uma lâmpada de cátodo oco de selênio (Hamamatsu Photonics, Japão; 5 mA, 196,4 nm) e um sistema de correção de fundo com lâmpada de deutério (Shimadzu, Japão).

No sistema FIA, a propulsão dos fluidos foi realizada por meio de uma bomba peristáltica de oito canais (Ismatec IPC-08, Glattzbrugg, Suíça), equipada com tubos de Tygon. Um injetor comutador 2-3-2, confeccionado em acrílico, foi empregado para alternar entre as etapas de pré-concentração e eluição. A condução dos fluidos foi feita por tubos de polietileno com diâmetro interno de 0,8 mm.

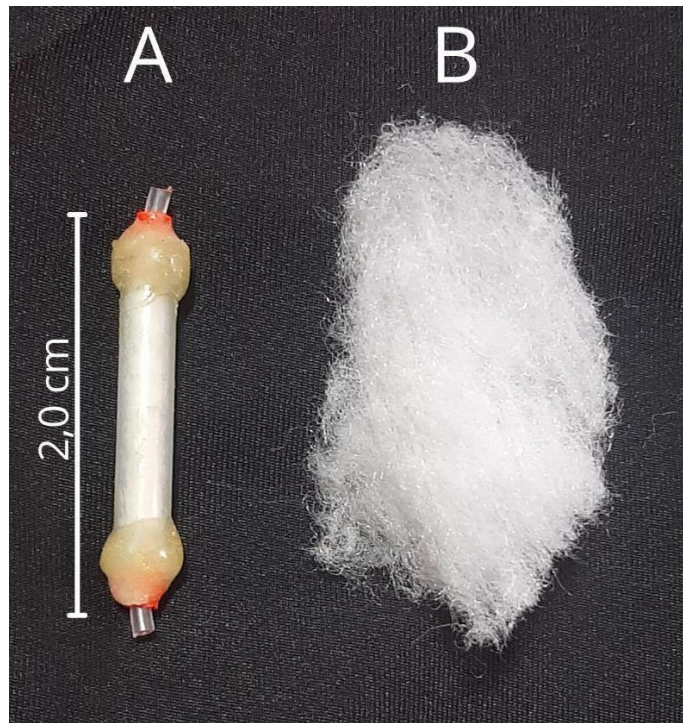
Para as medições de pH, utilizou-se um pHmetro (Metrohm 827), enquanto a pesagem dos reagentes foi realizada em uma balança analítica de alta precisão (Metler Toledo, modelo HD), com margem de erro de $\pm 0,1$ mg.

4.2 SISTEMA FIA COM COLUNA DE PRÉ CONCENTRAÇÃO

O material Lã de PET foi disponibilizado pelo Departamento de Infraestrutura da UNIFAL-MG na cidade de Alfenas- MG.

A montagem da coluna consistiu em pesar aproximadamente 0,2 g do material Lã de PET e realizar o empacotamento em seringa descartável para Insulina de fibra cirúrgica de volume 1 mL (marca Descarpac, com 2,0 cm de comprimento e 1,0 cm de diâmetro interno) (Figura 4). Um pequeno pedaço de tecido de algodão foi colocado em cada extremidade da mini coluna, inserindo conexões de tubo de Tygon[®] na borda da mini coluna cilíndrica para impedir perdas do adsorvente durante as etapas de pré-concentração.

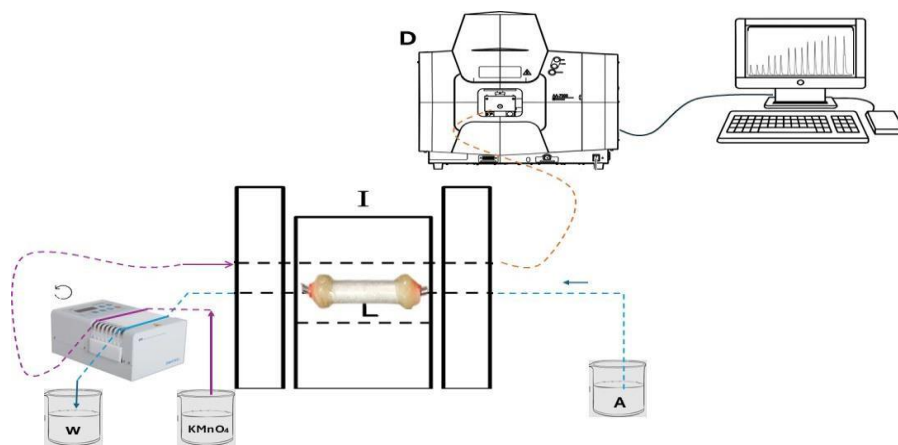
Figura 4- Coluna de pré-concentração e material adsorvente (lã de PET)



Fonte: Autoria própria.

Legenda: A- coluna de pré-concentração construída com seringa; B- fibra de poliéster (lã de PET).

Figura 5- Diagrama de fluxo de um sistema em linha única.



Fonte: Autoria

Legenda : I – injetor-comutador com barra deslizante na posição de leitura; L – Coluna PET; D – FAAS; A – amostra; KMnO_4 ($0,07 \text{ mol L}^{-1}$); W – descarte de soluções.

A Figura 5 representa o esquema de montagem do sistema de Análise por Injeção em Fluxo (FIA), acoplado à espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), desenvolvido para a determinação de selênio em amostras alimentares, com etapa de extração/pre-concentração em coluna empacotada com lã de PET (poliéster reciclado).

O sistema é composto por uma bomba peristáltica responsável pela propulsão das soluções, conectado a um reservatório contendo água destilada e solução eluente de KMnO_4 , respectivamente. A amostra, previamente tratada com ácido ascórbico para redução de selenito e selenato à selênio, é introduzida no sistema por meio da comutação manual, sendo direcionada à microcoluna (L), onde ocorre a retenção seletiva de selênio na coluna contendo PET.

Durante a etapa de pré-concentração, a amostra é conduzida pela coluna a uma vazão de 5 mL/min promovendo a adsorção do selênio no material. Em seguida, realiza-se a dessorção do analito utilizando o eluente (KMnO_4), permitindo sua liberação e transporte ao sistema nebulizador do FAAS. O sinal analítico gerado é monitorado e processado por meio de um sistema computacional acoplado.

4.3 ESTUDO DE VARIÁVEIS E DO SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO.

4.3.1 Planejamento Fatorial fracionário de dois níveis (2^{4-1})

As 4 variáveis escolhidas para serem investigadas no sistema de pré-concentração, foram acidez da amostra (AA), que desempenha um papel crucial na capacidade de redução das espécies de selênio. A concentração do ácido ascórbico (CAA), que como agente redutor auxilia na formação de selênio elementar (Ganther; kraus, 1989). A vazão de pré-concentração (VP) a qual esta relacionada com a cinética de adsorção do analito. Por fim, a concentração do eluente (CE) permanganato de potássio (KMnO_4) que exerce a função de oxidar e dessorver o selênio da fase sólida, tornando-o disponível para detecção subsequente por FAAS. O estudo dessas variáveis foram através planejamento fatorial fracionário de dois níveis (2^{4-1}) envolvendo no total de 8 experimentos realizados em duplicata. Os níveis selecionados para os fatores estão descritos na tabela 2, em que os valores codificados (-1) e (+1) correspondem ao nível baixo e alto, respectivamente.

Para a realização dos experimentos do planejamento fatorial, a concentração da solução padrão de selênio foi fixada em $50 \mu\text{g L}^{-1}$, com volume de pré-concentração de 20 mL e os experimentos realizados em ordem aleatória.

Em um balão volumétrico de 100 mL, foi adicionado 1 mL de uma solução padrão de 5 ppm de selênio, em seguida adicionou-se o volume correspondente de ácido ascórbico proveniente de uma estoque de 10% (m/V), o volume de ácido clorídrico de uma solução estoque de 1 mol/L proporcional a condição desejada, e ajustou-se o menisco com água

purificada. Aguardou-se 30 minutos para garantia de reação completa. Os dados experimentais foram processados no software EXCEL® estabelecendo significância estatística com nível de confiança de 95%.

Tabela 2 - Níveis dos fatores de Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1}

Fator	Sigla	Níveis	
		Mínimo (-)	Máximo (+)
Acidez da Amostra (mol L ⁻¹)	AA	1,00 x 10 ⁻⁴	1,00 x 10 ⁻²
Concentração do eluente (mol L ⁻¹)	CE	0,01	0,10
Concentração do Ácido Ascórbico % (m/V)	CAA	1,00	3,00
Vazão de Pré Concentração (mL/min)	VP	5,00	7,00

Fonte: Autora (2025).

Tabela 3 - Experimentos no Planejamento Fatorial Fracionado 2^{4-1}

Experimentos	Fatores			
	AA	CE	CAA	VP
1	- (10 ⁻⁴)	-(0,01)	-(1,00)	-(5,00)
2	- (10 ⁻⁴)	+(0,10)	+(3,00)	-(5,00)
3	- (10 ⁻⁴)	-(0,01)	+(3,00)	+(7,00)
4	- (10 ⁻⁴)	+(0,10)	-(1,00)	+(7,00)
5	+ (10 ⁻²)	-(0,01)	+(3,00)	-(5,00)
6	+ (10 ⁻²)	+(0,10)	-(1,00)	-(5,00)
7	+ (10 ⁻²)	-(0,01)	-(1,00)	+(7,00)
8	+ (10 ⁻²)	+(0,10)	+(3,00)	+(7,00)

Fonte: Autora (2025).

4.3.2 Matriz de Doehlert para três fatores

Diante dos resultados obtidos com o planejamento fatorial fracionado de 2^{4-1} , foi proposto um planejamento de Doehlert para três fatores (CA, CE e CAA). Na Tabela 3 encontra-se o

planejamento da matriz de Doehlert utilizado na otimização do sistema de pré-concentração online FIA-SPE-FAAS para determinação de Selênio. Os experimentos foram realizados em triplicata no ponto central para cálculo do erro experimental juntamente com a solução padrão de selênio de $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 4 - Níveis codificados e reais da Matriz de Doehlert para 3 fatores empregada na otimização do sistema de pré-concentração on-line de Se em lã de PET

Fatores	Níveis Codificados e Reais						
CAA %(m/V)		(-1) 0,25	(-0,5) 0,60	(0) 1,00	(0,5) 1,40	(1) 1,80	
CE (mol/L)	(-0,866) 0,01	(-0,577) 0,04	(-0,289) 0,07	(0) 0,10	(0,289) 0,14	(0,577) 0,17	(0,866) 0,20
AA			(-0,817) 10^{-6}	(0) 10^{-4}	(0,817) 10^{-2}		

Fonte: Autora (2025).

Nota: Os valores entre parênteses são codificados.

4.3.3 Estudo do volume de amostra

Para o estudo de volume de amostra, fez se experimentos univariado. Os volumes inseridos no sistema foram de 20; 30; 40; 60; 80 e 100 mL de uma solução de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Se o procedimento foi realizado em duplicata usando o sistema FIA-SPE-FAAS. O estudo univariado do volume de pré-concentração da solução padrão foi realizado nas condições ótimas obtidas através do planejamento de Doehlert, acidificando o meio com HCL $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e concentração do eluente KMnO_4 $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ e vazão de pré concentração $5,0 \text{ mL min}^{-1}$.

4.4 MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO

4.4.1 Curva analítica sem pré-concentração

Foram preparados 10 soluções padrão de Selênio nas concentrações de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg L^{-1} . Essas soluções foram injetadas diretamente na chama do FAAS e as leituras foram realizadas em triplicata.

4.4.2 Curva analítica com pré-concentração

Foram preparados sete padrões de selênio nas seguintes concentrações: 10, 15, 20, 50, 100, 150 e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. Foram utilizados 20 mL da solução padrão, adicionados de 12 mL de ácido ascórbico (como agente redutor) e 1 mL de HCl 0,01 mol L^{-1} , o que resultou em acidez da amostrada aproximado de 1×10^{-4} . As leituras analíticas foram realizadas em triplicata, empregando o sistema FIA-SPE-FAAS.

4.5 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANALÍTICO DO MÉTODO

4.5.1 Limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ)

Define-se o limite de detecção (LD) como a menor quantidade de analito detectável por um método. Podendo ser ainda definido como a menor quantidade que pode ser detectada estatisticamente diferente do branco.

O Limite de Quantificação (LQ) indica, com precisão e exatidão consideráveis, a menor quantidade do analito que pode ser medida na amostra. Segundo a IUPAC os cálculos referentes ao limite de detecção e quantificação baseiam-se na razão entre o desvio padrão obtido de dez leituras do branco (σ) e o coeficiente angular da curva analítica (b). Multiplicando-se o valor obtido por três obtém-se o LD e multiplicando-se por dez o LQ (Equação 1 e 2, respectivamente).

$$\text{LD} = (3 \times \sigma) / b \quad (1)$$

$$\text{LQ} = (10 \times \sigma) / b \quad (2)$$

Legenda: σ = Desvio padrão dos sinais de branco, b = coeficiente angular da curva analítica.

4.5.2 Precisão

A precisão é definida como a medida da dispersão dos resultados obtidos em ensaios independentes realizados sob condições específicas, utilizando o mesmo padrão, amostra ou amostras semelhantes. Essa característica pode ser expressa por meio do desvio padrão relativo (RSD), ou pelo coeficiente de variação (CV). O CV é calculado multiplicando o desvio padrão (SD) por 100 e dividindo pelo valor da concentração média (CM) (Brito, *et al.*, 2003). Conforme representado pela equação 3:

$$CV= 100 \times SD/CM \quad (3)$$

4.5.3 Adição e Recuperação

O ensaio de adição e recuperação é uma estratégia amplamente empregada na validação de métodos analíticos aplicados a matrizes complexas, como por exemplo alimentos, onde há risco de interferências provenientes da matriz. A técnica consiste na adição de quantidades conhecidas do analito (selênio) a uma amostra real, seguida da aplicação do procedimento analítico completo. A eficiência do método é então avaliada pelo percentual de recuperação, calculado pela razão entre o valor obtido experimentalmente e o valor teórico adicionado. Recuperações satisfatórias, geralmente compreendidas entre 80% e 120%, indicam que o método é confiável para aplicação em amostras reais e que não há perdas significativas ou interferências relevantes durante as etapas de adsorção, eluição ou detecção (Brites *et al.*, 2010).

4.5.4 Preparo de Amostra

A preparação adequada das amostras constitui uma etapa crítica em métodos analíticos voltados à determinação de elementos em níveis traço, especialmente em matrizes alimentares complexas. No presente estudo, empregou-se a digestão ácida com ácido nítrico concentrado equivalendo a uma concentração de 20 % (v/v) de HNO₃, como estratégia de mineralização das amostras, visando a liberação eficiente do selênio (Se) para posterior etapa de pré-concentração e quantificação. Inicialmente, adicionaram-se 20 mL de ácido nítrico concentrado a 200 mL da amostra líquida de água de coco, realizando-se o aquecimento da mistura em capela com temperatura controlada entre 65 e 80 °C por 40 minutos. Durante a digestão ácida, a diminuição do volume e o aparecimento da coloração amarelada são indicativos da oxidação da matéria orgânica presente na amostra, confirmando a efetividade do processo (Apha *et al.*, 2017).

O uso do ácido nítrico é amplamente recomendado para digestões úmidas devido ao seu elevado poder oxidante e à sua capacidade de reagir com a matéria orgânica, promovendo a completa decomposição dos constituintes orgânicos e liberando os analitos de interesse na forma solúvel (Zorrilla *et al.*, 2005; AOAC, 2000). Além disso, a formação de subprodutos gasosos, como NO_x, durante o processo contribui para a eliminação de resíduos que poderiam interferir na análise subsequente, resultando em soluções mais claras e homogêneas, adequadas para procedimentos de pré-concentração (Montaser, 1998).

Após a digestão ácida, a solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, no qual foi realizada a preparação para a etapa de pré-concentração por extração em

fase sólida (SPE). Para essa preparação, foram adicionados 12,1 ml de ácido ascórbico (solução a 10%), em seguida, adicionou-se 1 mL de solução de ácido clorídrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, com a finalidade de ajustar o pH da solução para um valor compatível com as condições ideais de adsorção do selênio. A solução foi homogeneizada e deixada em repouso por 40 minutos à temperatura ambiente, a fim de garantir a redução completa do selênio à forma Se(IV). Após esse período, a solução foi utilizada imediatamente na etapa de pré-concentração. O volume foi então completado com a amostra digerida até atingir 100 mL.

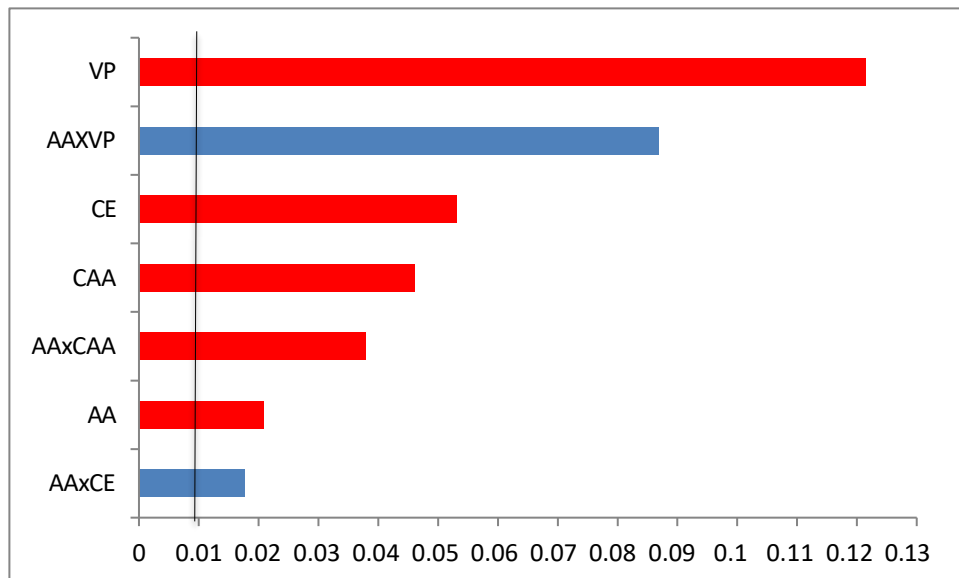
Posteriormente, uma alíquota de 20 mL dessa solução tratada foi submetida à etapa de pré-concentração em uma vazão de $5,0 \text{ mL min}^{-1}$, passando por uma coluna de SPE preenchida com lã de PET (poliéster 100%), previamente acondicionada. Durante essa etapa, o selênio na forma reduzida foi retido na fase sólida por interação com as fibras da lã. Após a adsorção, realizou-se a dessorção (comutação) do analito utilizando permanganato de potássio (KMnO_4) $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ aplicado na vazão de $7,0 \text{ mL min}^{-1}$ como eluente, promovendo a oxidação do selênio e sua liberação da fase sólida para posterior quantificação instrumental por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PROCEDIMENTO DE OTIMIZAÇÃO

Os resultados experimentais obtidos a partir do planejamento fatorial 2^3 estão no Diagrama de Pareto (Figura 6). Este gráfico é fundamental para a identificação estatisticamente embasada dos efeitos principais e das interações entre as variáveis estudadas.

Figura 6- Gráfico de Pareto do sistema de determinação online de concentração de selênio. 95% de confiança



Fonte: Autora (2025).

Legenda: Efeitos negativos (vermelho) e efeitos positivos (azul). Vazão de pré-concentração (VP), Acidez da amostra(AA), Concentração do Eluente (CE), Concentração de ácido ascórbico (CAA).

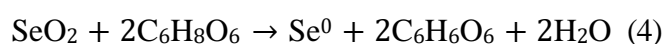
A avaliação dos efeitos principais e das interações obtida a partir do planejamento fatorial revelou que a vazão de pré-concentração (VP) apresentou o efeito mais significativo sobre a resposta de absorvância, porém com sinal negativo quando analisado isoladamente. Esse comportamento pode ser explicado pela cinética de adsorção, vazões menores resultam em maior tempo de contato favorecendo a adsorção mesmo em processos mais lentos.

Entretanto, a interação VP \times acidez da amostra (AA) mostrou-se positiva e relevante. Tal efeito sinérgico indica que o aumento da vazão de amostra só resulta em maior resposta quando a acidez é adequada. Em condições de acidez controlada, a superfície da fibra PET apresenta propriedades químicas favoráveis à adsorção de Se^0 , minimizando perdas e permitindo que vazões maiores contribuam efetivamente para o aumento da adsorção. Esse

fenômeno confirma que “o efeito de um fator pode mudar drasticamente de magnitude e até de sinal na presença de interações” (Montgomery, 2019).

A concentração do ácido ascórbico (CAA) foi o segundo fator mais significativo, exibindo um efeito positivo (0,045), o que sugere a otimização em seu nível superior de 3% (m/V). O ácido ascórbico (CAA) é responsável pela redução do Se(VI) ou Se(IV) a Se⁰, apresentou efeito moderado, mas sua interação com a acidez da amostra (A × CAA) também se mostrou relevante. Tal interação pode ser atribuída à influência conjunta desses fatores na eficiência da etapa de redução e, conseqüentemente, na quantidade de Se⁰ disponível para adsorção na coluna. Segundo Montgomery (2019), “quando dois fatores estão intimamente ligados por mecanismos químicos ou físicos, a interpretação isolada dos efeitos principais é inadequada e pode levar a conclusões incorretas sobre o processo”.

Esses resultados reforçam que, no contexto de otimização de métodos analíticos para pré-concentração em fase sólida, o efeito de um fator não pode ser interpretado de forma independente, devendo-se considerar suas interações para compreensão real do sistema. A abordagem baseada em planejamento fatorial e análise de interações, conforme discutido por Montgomery (2019), é essencial para identificar essas relações e para evitar interpretações simplistas que poderiam comprometer a definição das condições ótimas do processo. Como representado na Equação 4:



Testes preliminares indicaram a ausência de adsorção de ânions selenito e selenato na lã de PET. Contudo, a redução dos compostos de selênio com ácido ascórbico demonstrou sucesso na adsorção. A formação de selênio elementar a partir de compostos inorgânicos de selênio pode ser visualmente identificada por uma mudança de coloração para laranja-avermelhado, característica do selênio elementar (Jacque *et al.*, 2001).

5.1.1 Otimização utilizando planejamento de Doehlert para três variáveis

Após a triagem das variáveis, os valores ótimos de CAA, CE e AA foram determinados por meio da aplicação da matriz de doehlert. Os resultados obtidos estão detalhados na Tabela 4 e foram utilizados para gerar a superfície de resposta apresentada na Figura 7.

Tabela 5 - Matriz de Doehlert utilizada na otimização no sistema de pré-concentração.

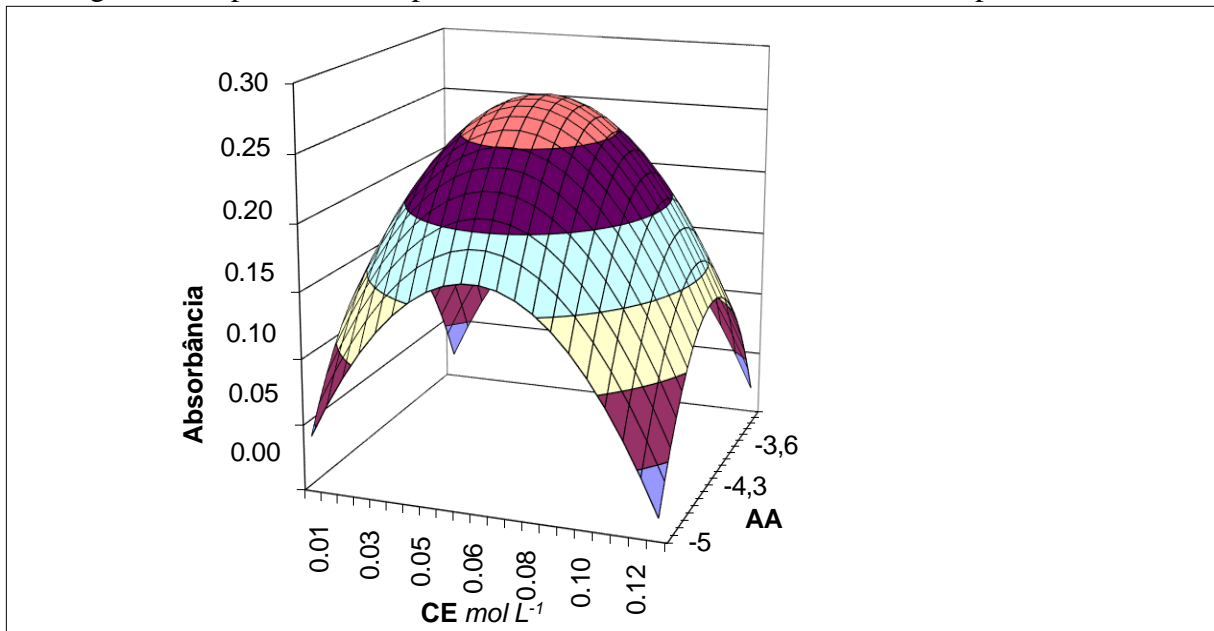
Experimentos	Fatores			Absorbância	
	CAA	CE	AA	Sinal 1	Sinal 2
1	1,00 (0)	0,10 (0)	10^{-4} (0)	0,301	0,303
2	1,80 (1)	0,10(0)	10^{-4} (0)	0,267	0,206
3	1,40 (0,5)	0,20 (0,866)	10^{-4} (0)	0,161	0,173
4	1,40 (0,5)	0,14 (0,289)	10^{-2} (0,817)	0,147	0,155
5	0,25 (-1)	0,10 (0)	10^{-4} (0)	0,166	0,176
6	0,60 (-0,5)	0,01 (-0,866)	10^{-4} (0)	0,238	0,240
7	0,60 (-0,5)	0,07 (-0,289)	10^{-6} (-0,817)	0,168	0,166
8	1,40 (0,5)	0,01 (-0,866)	10^{-4} (0)	0,292	0,281
9	1,40 (0,5)	0,07 (-0,289)	10^{-6} (-0,817)	0,208	0,202
10	0,60 (-0,5)	0,20 (0,866)	10^{-4} (0)	0,162	0,148
11	1,00 (0)	0,17 (0,577)	10^{-6} (-0,817)	0,164	0,162
12	0,60 (-0,5)	0,14 (0,289)	10^{-2} (0,817)	0,158	0,162
13	1,00 (0)	0,04 (-0,577)	10^{-2} (0,817)	0,229	0,221

Fonte: Autora (2025).

Nota: O primeiro número representa valores codificados, os números em parênteses são os valores reais.

A partir dos resultados obtidos no planejamento foi possível gerar a superfície de resposta mostrada na Figura 7. Assim, o valor máximo calculado de acidez da amostra foi de $1,00 \times 10^{-4}$ e de concentração do ácido ascórbico de 1,20% (m/V).

Figura 7 - Superfície de resposta obtidas através da Matriz de Doehlert para CE x AA



Fonte: Autora (2025).

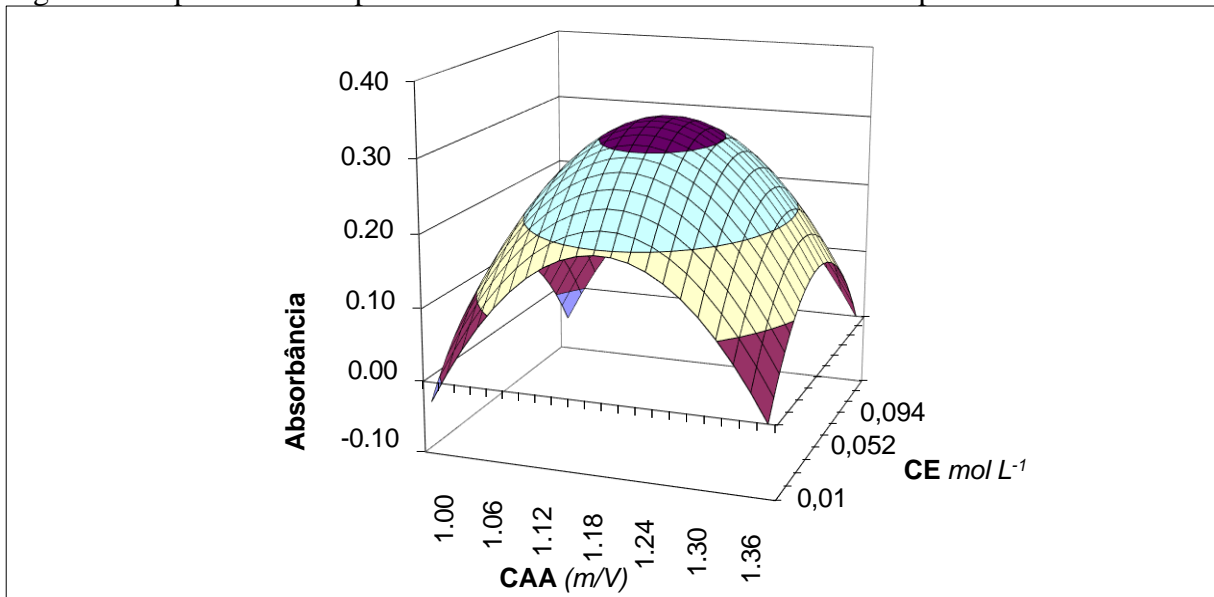
Legenda: concentração de eluente (CE) e concentração da amostra (AA) sobre a absorbância do sistema. Nota: Valores negativos de AA representam o expoente de 1E-(x).

A Figura 7 ilustra a superfície de resposta gerada a partir da matriz de Doehlert, evidenciando a influência simultânea das variáveis concentração do eluente (CE) e concentração de acidez da amostra (AA) sobre a resposta do sistema, mensurada por meio da absorbância. Observa-se uma superfície gerada na qual é possível verificar que há uma região de máximo sinal analítico (FERREIRA, 2015).

A presença de uma região de máximo local, sugere a existência de uma combinação ideal entre CE e AA capaz de promover a maior absorbância, o que reflete um desempenho otimizado do sistema. Essa característica demonstra que o aumento isolado de um dos fatores, sem considerar a interação com o outro, pode não resultar em uma melhoria na resposta, ou mesmo ocasionar redução na eficiência do sistema, possivelmente por efeitos de saturação ou competição entre componentes (Montgomery, 2017; Ferreira *et al.*, 2007).

Além disso, a forma arredondada da superfície em torno do ponto ótimo indica uma zona de estabilidade operacional, na qual pequenas variações nas concentrações dos reagentes não acarretam perdas significativas na resposta, favorecendo a robustez do processo (Box, 2007). Portanto para compreender as interações complexas entre os parâmetros experimentais e proporcionar um modelo preditivo confiável a otimização se faz necessário. Esse processo permite maior precisão e eficiência na análise dos dados experimentais (Doehlert, 1970; Bezerra *et al.*, 2008).

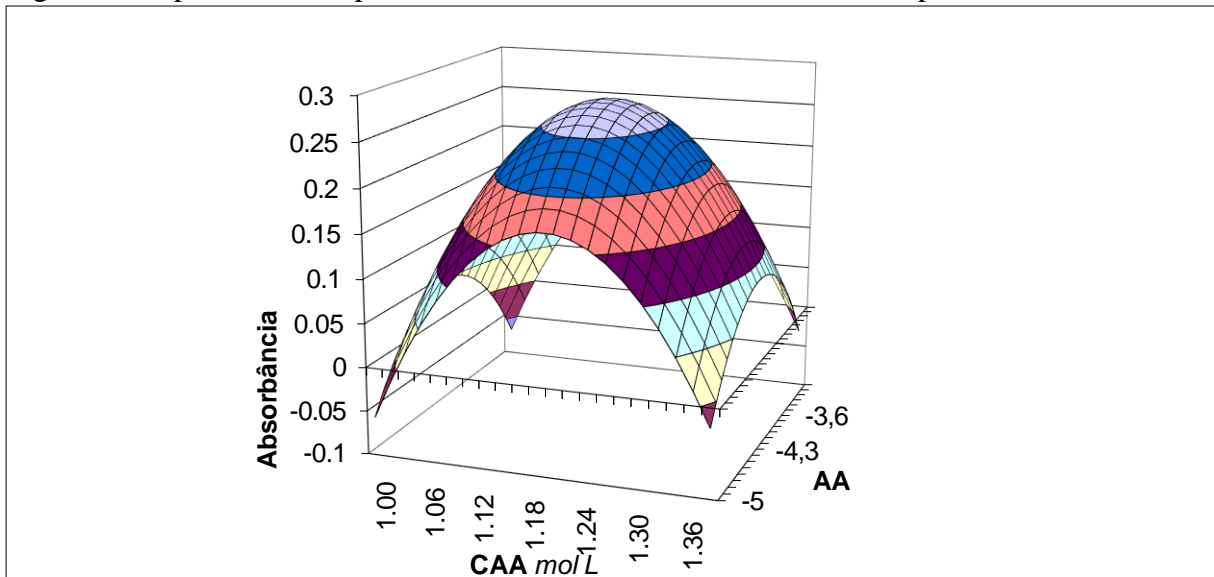
Figura 8 - Superfície de resposta obtidas através da Matriz de Doehlert para CE x CAA



Fonte: Autora (2025).

A Figura 8 apresenta a superfície de resposta obtida a partir do planejamento experimental demonstrando o efeito combinado das variáveis: concentração do eluente (CE) e concentração de ácido ascórbico (CAA) sobre a absorbância do sistema. A geometria da superfície evidencia uma região de máxima local, indicando uma combinação ótima de CE e CAA capaz de proporcionar o maior valor de absorbância, o que reflete uma condição experimental ideal para maximizar a eficiência do sistema. Observa-se também que, fora dessa região, o aumento isolado de qualquer um dos fatores pode levar à diminuição da resposta, sugerindo a ocorrência de fenômenos como saturação, instabilidade do meio ou até mesmo interação antagônica entre os componentes (Montgomery, 2017; Ferreira *et al.*, 2007). A presença de uma zona suavemente curvada ao redor do ponto ótimo reforça a existência de uma faixa de estabilidade, onde pequenas variações nos parâmetros não comprometem significativamente o desempenho, o que é desejável para a reprodutibilidade e robustez do processo (Box *et al.*, 2007). Assim, a utilização da Matriz de Doehlert mostrou-se eficaz tanto para a delimitação da região de resposta máxima quanto para o entendimento das interações complexas entre CE e CAA, permitindo o desenvolvimento de um modelo preditivo sólido e orientando a futura otimização do sistema com segurança e precisão (Doehlert, 1970; Bezerra *et al.*, 2008).

Figura 9 - Superfície de resposta obtidas através da Matriz de Doehlert para AA x CAA



Fonte: Autora (2025)..

Nota: Valores negativos de AA representam o expoente de 1E-(x).

A Figura 9 representa a superfície de resposta obtida a partir do planejamento experimental, descrevendo o comportamento da absorbância em função da acidez da amostra (AA) e da concentração de ácido ascórbico (CAA). A superfície apresenta um formato suavemente parabólico, com um ponto de máximo local bem definido, evidenciando que a combinação ideal entre os níveis de AA e CAA resulta em maior absorbância e, conseqüentemente, melhor desempenho do sistema. A interação entre os fatores é clara, já que o aumento isolado de CAA ou AA pode não elevar a resposta de forma significativa, podendo até mesmo reduzi-la, o que sugere possíveis efeitos de competição, excesso de agente redutor ou instabilidade química do meio (Montgomery, 2017; Bezerra *et al.*, 2008).

A topografia da superfície ao redor do ponto ótimo demonstra uma zona de estabilidade operacional, caracterizada por baixa sensibilidade a pequenas variações nos parâmetros, o que contribui para a robustez analítica do sistema (Box *et al.*, 2007). Assim como nas demais superfícies analisadas, a metodologia de Doehlert se mostrou eficaz para identificar as melhores condições operacionais, reduzindo a quantidade de experimentos e proporcionando dados valiosos sobre as interações entre os fatores avaliados (Doehlert, 1970; Ferreira *et al.*, 2007).

O modelo de regressão quadrático, construído a partir dos dados obtidos no planejamento Doehlert, estabelece a relação entre os dois fatores que foram pH e CAA e o sinal analítico. Deste modo, com as informações obtidas durante todo o processo de otimização multivariada do sistema chegou-se as seguintes condições otimizadas: AA= $1,00 \times 10^{-4}$ e CAA=

10,00 % (m/V).

A análise de variância (ANOVA) mostrou que 98,5% da fonte de variação deste modelo é explicada pela regressão a um nível de confiança de 95% como apresentado na tabela 5. A validação dos dados foi realizada verificando se valores previstos estão próximos aos valores experimentais obtidos experimentalmente. Primeiro foi analisada a regressão e a falta de ajuste obtida pelo planejamento, utilizando o teste F.

A regressão foi avaliada a partir da razão entre a média quadrática da regressão (MQR) e a média quadrática do resíduo (MQr). Espera-se que o $F_{cal} \geq F_{tab}$, o que foi observado, indicando que o planejamento resultou em uma regressão significativa. O segundo teste analisado foi o teste F relacionado à falta de ajuste, analisando-se a razão entre as médias quadrática da falta de ajuste (MQT) e do erro puro (Mqe). Espera-se que o $F_{cal} < F_{tab}$, o que foi observado, sendo assim, o planejamento não apresentou falta de ajuste. Essa adequação é desejável para obter previsões precisas e confiáveis com base no modelo estatístico utilizado.

Tabela 6 - Dados da ANOVA obtidos no planejamento

F(calculado)		F (tabelado)	
MQR/MQr	21644,89	9,01	Regressão é significativa
MQT/Mqe	1,0	18,51	Sem falta de ajuste
R ²	0,9995	-	-

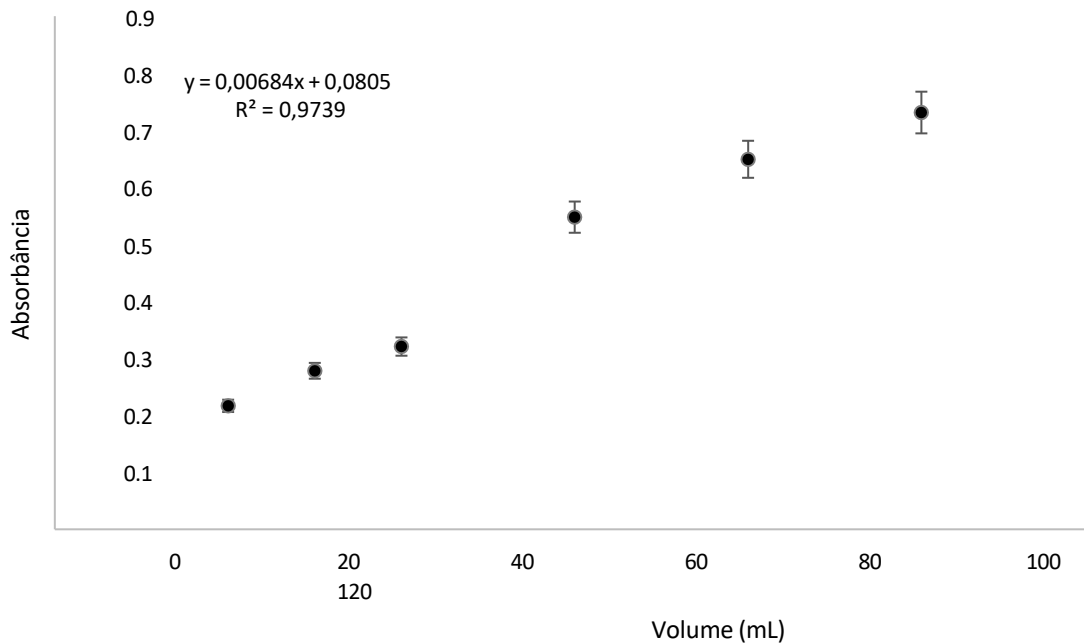
Fonte: Autora (2025).

5.1.2 Estudo do volume com pré-concentração

A Figura 10 apresenta os resultados obtidos com o aumento gradual do volume de pré-concentração da solução de selênio. Observe-se que, conforme o volume de pré-concentração aumenta, há um incremento significativo no sinal analítico. Isso indica que, para melhorar a detectabilidade do sistema, é possível pré-concentrar volumes maiores de amostra sem comprometer a capacidade de adsorção. Além disso, a mini coluna demonstrou boa resistência

à passagem de grandes volumes de amostra, sem apresentar efeito de memória, mesmo quando processados 100 mL de solução através da coluna composta por lã de PET (fibras de poliéster). Considerando uma boa frequência analítica, o volume de pré-concentração foi fixado em 20 mL para a realização dos experimentos subsequentes.

Figura 10 - Estudo do volume de pré-concentração

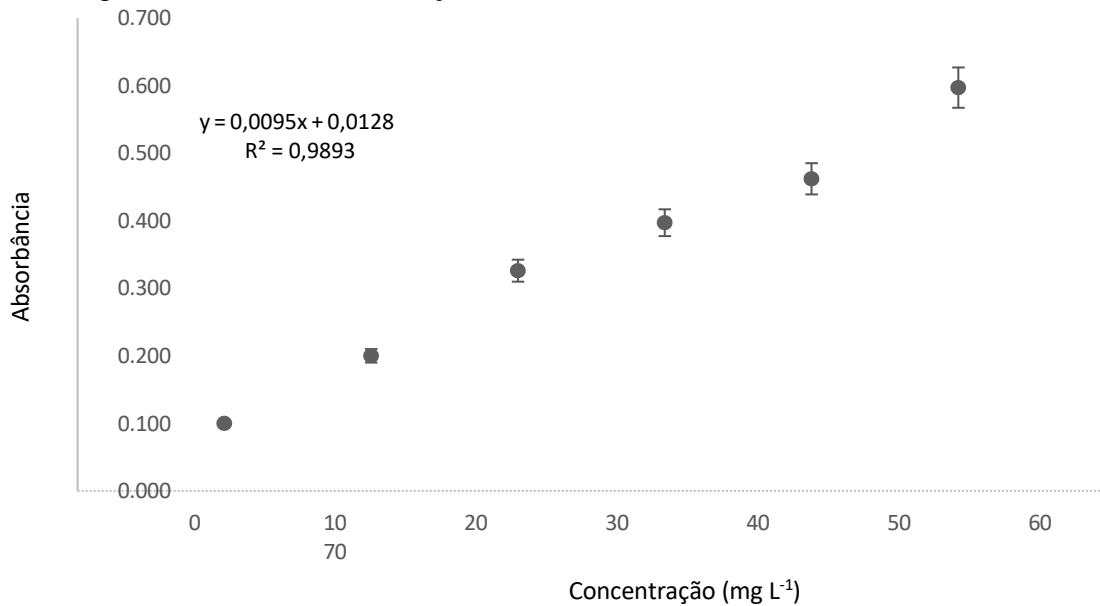


Fonte: Autora (2025).

5.2 CURVA ANALÍTICA

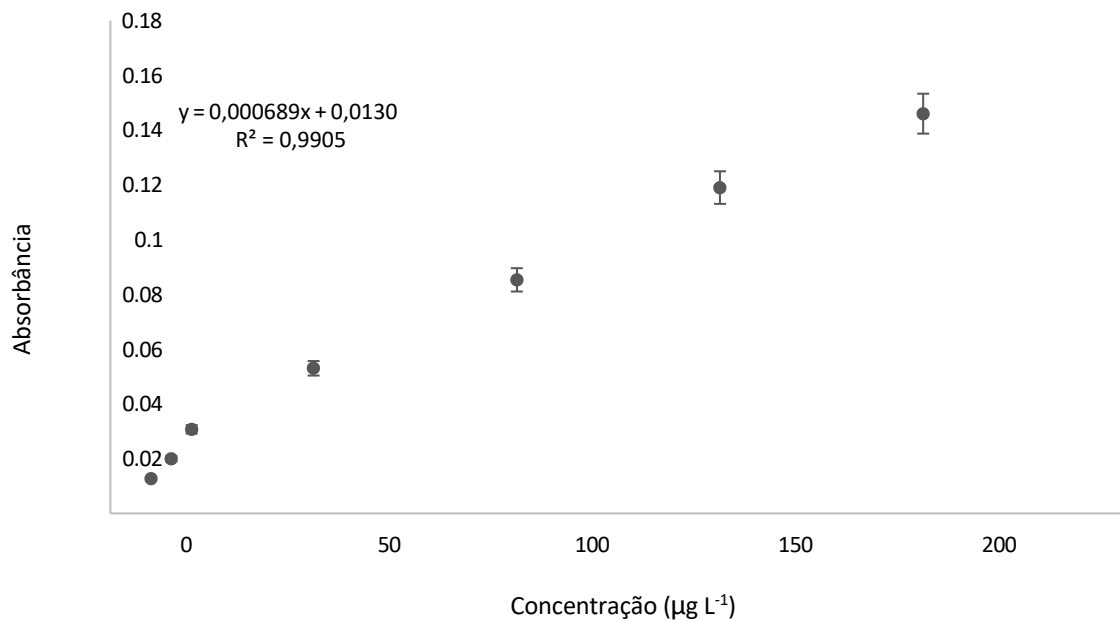
A curva analítica sem pré-concentração (Figura 11) foi construída a partir de seis soluções padrão de selênio nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg L⁻¹, acidificada com HCL 0,100 mol/L⁻¹. As amostras foram injetadas diretamente na chama e as leituras realizadas em triplicata. A faixa linear foi de 10 – 50 mg L⁻¹, (R=0,9893) com uma equação de regressão linear $A = 0,0095 [\text{Se}] + 0,0128$.

Figura 11 - Curva de calibração de Se: leitura direta no FAAS



Fonte: Autora (2025).

Figura 12 - Curva de Calibração leitura com pré-concentração utilizando lã de PET



Fonte: Autora (2025).

Após a otimização do sistema FIA-SPE-FAAS, foram preparadas sete soluções padrão de selênio com concentrações de 10, 15, 20, 50, 100, 150 e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$, as quais foram submetidas à etapa de pré-concentração utilizando mini colunas empacotadas com lã de PET. As condições empregadas seguiram os novos parâmetros otimizados, acidez da amostra ajustada para 1×10^{-4} com HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, adição de 12,1 mL de ácido ascórbico (10% m/V)

como agente redutor e volume total de pré-concentração on-line fixado em 20 mL. As leituras foram realizadas em triplicata.

Tabela 7 - Figuras de Mérito do sistema de pré-concentração pelo método proposto para determinação de Selênio

Figuras de Mérito	Valor	Unidade
Faixa Linear	10 – 200	$\mu\text{g L}^{-1}$
Sensibilidade	0,000689	$\text{L } \mu\text{g}^{-1}$
Limite de Detecção	2,48	$\mu\text{g L}^{-1}$
Limite de Quantificação	8,28	$\mu\text{g L}^{-1}$
Fator de Pré-Concentração	73	-

Fonte: Autora (2025).

Como pode-se observar, A curva de calibração utilizando a pré-concentração no material adsorvente, juntamente com sistema FIA acoplado ao FAAS mostrado na Figura 10 apresenta faixa linear $8 \mu\text{g L}^{-1}$, a $200 \mu\text{g L}^{-1}$, ($R^2 = 0,9905$) com uma regressão linear $A = 0,000689 [\text{Se}] + 0,013037$. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) $2,48$ e $8,28 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O fator de pré-concentração (73) foi calculado, com base na razão entre o coeficiente angular das curvas obtidas com e sem pré- concentração. A Tabela 6 apresenta as figuras de mérito do método proposto.

O fator de pré-concentração (FPC) foi calculado como 73, indicando que o sinal obtido por unidade de concentração aumentou sessenta vezes quando a etapa de pré-concentração foi incluída no sistema. Esse valor é consistente com o uso de técnicas de extração em fase sólida (SPE) acopladas a sistemas em fluxo, as quais são amplamente reconhecidas por proporcionarem ganhos de sensibilidade e seletividade (MOREIRA *et al.*, 2014). Além da melhoria no desempenho analítico, a utilização da lã de PET reciclada como fase sólida confere ao método um caráter sustentável, alinhado aos princípios da química verde. A mini coluna foi eficiente ao longo dos experimentos e não apresentou sinais de saturação ou perda de desempenho, mesmo após diversas reutilizações. Além disso, destaca-se o baixo custo do material e a facilidade de obtenção. A durabilidade também é um ponto positivo, uma vez que foi utilizado apenas uma mini coluna para o desenvolvimento do método, e a mesma não perdeu sua capacidade adsortiva. Esse resultado é consistente com a literatura, a inclusão de uma etapa de extração em fase sólida (SPE) antes da detecção é uma das estratégias mais

eficazes para aumentar a sensibilidade de métodos analíticos, especialmente na determinação de elementos em níveis traço (Harris, 2011). A pré-concentração promove o enriquecimento do analito na fase sólida, o que com o uso de volumes menores de eluente resulta em concentrações mais altas no momento da detecção e favorecendo altas frequências analíticas e baixo consumo de reagentes (Moreira *et al.*, 2014; Ruzicka *et al.*, 1975). Essa melhoria torna o método aplicável à análise de amostras com teores muito baixos de selênio, como é comum em alimentos.

5.3 AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO E APLICAÇÃO DA METODOLOGIA

O método desenvolvido foi aplicado em 3 amostras de água de coco comerciais. Para avaliação da exatidão, as mesmas amostras foram enriquecidas com quantidades conhecidas de Selênio, isto, é fez-se teste de adição e recuperação, estratégia amplamente recomendada em análises químicas para validar métodos aplicados a matrizes complexas (Harris, 2011).

As amostras de selênio e os valores de recuperação obtidos variaram de 98,92% e 99,89% (ANVISA, 2017) conforme apresentado na Tabela 8. Tais resultados indicam boa exatidão do método, mesmo na faixa de concentração de microgramas por litro, evidenciando a eficácia da metodologia para quantificação de traços do elemento.

Diante da complexidade da matriz, especialmente o elevado teor de matéria orgânica naturalmente presente na água de coco, foi necessário realizar um pré-tratamento das amostras com ácido nítrico concentrado, utilizando-se uma proporção de 20% (v/v) em relação ao volume total por meio de aquecimento. Esse tipo de digestão oxidativa com HNO₃ é recomendado para análises de metais traço, pois promove a quebra eficiente da matéria orgânica sem provocar perda dos analitos voláteis (Souza *et al.*, 2021; Döker *et al.*, 2013). A adoção desse procedimento permitiu a obtenção de resultados consistentes e reprodutíveis, pois o tratamento com ácido nítrico se mostrou eficaz na minimização dos efeitos da matéria orgânica, sem comprometer a estabilidade do sistema ou a integridade do analito.

Além da boa exatidão, o método demonstrou rapidez analítica, com uma frequência de aproximadamente 10 determinações por hora, utilizando-se um volume de injeção de 20 mL por amostra. Esses resultados reforçam a viabilidade da metodologia proposta para aplicação em matrizes alimentares complexas.

Tabela 8- Adição e Recuperação em amostras de água de coco, com a etapa de pré concentração

Amostra Água de Coco	Concentração adicionada (ug L⁻¹)	Concentração obtida (ug L⁻¹)	% Recuperação
A	0	11,61	-
	50,00	59,94	96,66
B	0	12,73	-
	50,00	59,46	93,46
C	0	12,58	-
	50,00	59,94	94,72

Fonte: Autora (2025).

Segundo Aleixo *et al.* (2000), a concentração de selênio em amostras de água de coco varia entre 6,5 e 21,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, com recuperação próxima à 100%, utilizando GFAAS sem digestão prévia da matriz. Por outro lado, o método proposto neste trabalho, baseado em FAAS acoplado a um sistema de pré-concentração em fluxo, representa uma alternativa de baixo custo, simplicidade operacional e boa sensibilidade. Os teores de selênio encontrados nas amostras de água de coco analisadas foram compatíveis com aqueles relatados na literatura para GFAAS, demonstrando que a estratégia de pré-concentração com lã de PET foi eficaz em compensar a menor sensibilidade intrínseca do FAAS. A metodologia desenvolvida mostrou-se adequada para a quantificação de selênio em matrizes reais, conciliando eficiência analítica, viabilidade econômica e princípios de sustentabilidade. Para além, o método apresentou boa precisão com desvio padrão relativo menor que 10 %. Assim, os resultados obtidos com esse ensaio fornecem evidências da robustez e confiabilidade da metodologia desenvolvida, reforçando sua aplicabilidade em análises de rotina voltadas à vigilância e controle de teores de selênio em alimentos (Silva *et al.*, 2004).

6 CONCLUSÕES

A Lã de PET apresentou boas propriedades de adsorção de selênio. A aplicação de ferramentas quimiométricas, utilizando o planejamento fatorial e a matriz de Doehlert, possibilitou a otimização de um método de forma confiável e com um número reduzido de experimentos. Isso resultou em economia de tempo e custos, com uma frequência de leituras de 10 por hora. Adicionalmente, é relevante mencionar que o material empregado é passível de reciclagem.

O sistema FIA-SPE-FAAS, também contribuiu para a redução do consumo de reagentes, alinhando-se aos princípios da química verde. Além do mais, o método proposto demonstrou um bom desempenho em relação aos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), sensibilidade indicaram bom desempenho para a determinação de selênio em níveis traço. Entretanto, para aplicação em matrizes alimentares mais complexas, como a água de coco, houve necessidade de uma digestão da amostra.

Dessa forma, conclui-se que o sistema desenvolvido é promissor para aplicações em amostras de alimentos.

REFERÊNCIAS

ABIPET: **A História da Embalagem PET**. São Paulo: abipet, 2010. Disponível em: <https://abipet.org.br/historia-da-embalagem-pet/>. Acesso em: 20 jul. 2025.

ABIPET: **Benefícios da Reciclagem**. São Paulo: abipet, 2010. Disponível em: <https://abipet.org.br/beneficios-da-reciclagem/>. Acesso: 20 jul. 2025.

ABIPET. **O que é PET**. São Paulo: abipet, 2010. Disponível em: <http://www.abipet.org.br/oqepet.php>. Acesso em: 20 jul. 2025.

AGILENT TECHNOLOGIES. **Agilent ICP-MS Journal**. USA: Agilent Technologies, 2017. Disponível em: https://www.agilent.com/cs/library/periodicals/public/5991_7900PTBR_Low_Res.pdf. Acesso em: 26 jun. 2025.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. RDC nº 166: **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**. Brasília, DF: ANVISA, 2017.

AKRAMIPOUR, R.; KARIMI, H.; FARD, M. K. A new solid phase extraction sorbent prepared based on rice husk for preconcentration and determination of selenium in water and food samples. **Food Chemistry, S. l.**, v. 210, p. 421–426, 2016.

ALEIXO, P. C. *et al.* Determinação direta de selênio em água de coco e em leite de coco utilizando espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite. **Química Nova, S.l.**, v. 23, n. 3, p. 310-312, 2000.

ALMEIDA, J. C. C.; AGUIAR, T. Selênio em uma perspectiva geral: aspectos ambientais e biológicos. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento**, São Paulo, v. 5, n. 10, p. 149-163, out. 2019.

AKRAMIPOUR, REZA *et al.* Optimization of a new methodology for trace determination of elements in biological fluids: Application for speciation of inorganic selenium in children's blood. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 140, p. 155-161, 2017.

ANDRADE, KIVYA DIAS DE. **Qualidade do leite de búfala (*Bubalus bubalis*) suplementada com selênio**. 2015. 61 f. Dissertação (Mestrado em Produção Animal) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Macaíba, 2015.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2017.

ARAÚJO, H.; IRIS, A. **Análise Instrumental: Uma Abordagem Prática**. São Paulo: Grupo GEN, 2021.

ASHA, G. S.; INDIRA, M. Combined effect of selenium and ascorbic acid on alcohol induced hyperlipidemia in male guinea pigs. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, S.l.**, v. 137, n. 2, p. 109-114, 2004.

AZZI, D. C. *et al.* Determinação de rutina em formulações farmacêuticas utilizando um sistema de análise por injeção em fluxo envolvendo multicomutação. **Eclética Química Journal**, *S.l.*, ano 2016, v. 41, p. 32-42, 24 ago. 2020.

BARBOSA, A. F. *et al.* Restricted access carbon nanotubes for direct extraction of cadmium from Human serum samples followed by atomic absorption spectrometry analysis. **Talanta**, *S.l.*, v. 131, p. 213-220, 2014.

BARBOSA, V. M. P. *et al.* Direct extraction of lead (II) from untreated human blood serum using restricted access carbon nanotubes and its determination by atomic absorption spectrometry. **Talanta**, *S.l.*, v. 147, p. 478-484, 2016.

BARRIONUEVO, W. R.; LANÇAS, F. M. Extração em fase sólida (SPE) e micro extração em fase sólida (SPME) de piretróides em água. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 2, p. 172-175, 2001.

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

BRADSHAW, D. K. Influence of Spectral Interferences on the Reliability of Data When Using Analyte Addition Techniques with ICP-OES. **Spectroscopy**, *S.l.*, v. 35, n. 2, 2020.

CATANIA, A. S.; BARROS, C. R. ; FERREIRA, S. R. G. Vitaminas e minerais com propriedades antioxidantes e risco cardiometabólico: controvérsias e perspectivas. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia**, *S.l.*, v.53, p. 550-559, 2009.

CHICO, J. *et al.* Restricted access materials for sample clean-up in the analysis of trace levels of tetracyclines by liquid chromatography: Application to food and environmental analysis. **Journal of Chromatography A**, *S.l.*, v. 1181, n. 1-2, p. 1-8, 2008.

DERRINGER G., SUICH R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables, **Journal of Quality Technology**., Russia, v. 12, p. 214 – 219, 1980.

DOEHLERT, D. H. Uniform Shell Designs. **Journal of the Royal Statistical Society**. Series C (Applied Statistics), *S. l.*, v. 19, n. 3, p. 231–239, 1970.

ZHAOLUN, F. *et al.* On-line separation and preconcentration in flow injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, *S.l.* v. 214, p. 41-55, 1988.

FERREIRA, K. S. *et al.* Concentrações de selênio em alimentos consumidos no Brasil. **Revista Panamericana de Salud Pública**, *S.l.*, v. 11, n. 3, p. 172-177, 2002.

FERREIRA, S. L. C. *et al.* Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry review. **Talanta**., Paraná. 63, p. 1061-1067, 2004.

FERREIRA, S. L. C. *et al.* Atomic absorption spectrometry—A multi element technique. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, *S.l.*, v. 100, p. 1-6, 2018.

GANTHER, H. E.; KRAUS, R. J. Chemical stability of selenious acid in total parenteral nutrition solutions containing ascorbic acid. **Journal of Parenteral and Enteral Nutrition**, *S.l.*, v. 13, n. 2, p. 185-188, 1989.

GIERUS, M. Fontes orgânicas e inorgânicas de selênio na nutrição de vacas leiteiras: digestão, absorção, metabolismo e exigências. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v.37, n. 4, p. 1212-1220, ago. 2007.

GOLDHABER, S.B. Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, *S.l.*, v.38, p.232-242, 2003.

GOMES, P. B. Caracterização de materiais: uma abordagem das possibilidades de algumas técnicas instrumentais. **Monografia. Curso de Química**. Universidade Federal de São João del-Rei, 2015.

GONÇALVES, R. A.; OLIVEIRA, P. V. Preparação de amostras em química analítica: aspectos fundamentais e aplicações recentes. **Química Nova**, *S.l.*, v. 36, n. 5, p. 684–691, 2013.

HAGAROVÁ, I.; NEMČEK, L. Reliable Quantification of Ultratrace Selenium in Food, Beverages, and Water Samples by Cloud Point Extraction and Spectrometric Analysis. **Nutrients**, *S.l.*, v. 14, n. 17, 3530, 2022.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

HU, X. *et al.* Accurate determination of arsenic and selenium in plant food samples by using ICP-MS/MS. *S.l.*: Analytical Methods, 2016. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/ay/c6ay01414c>. Acesso em: 15 jul. 2025.

INSTITUTE OF MEDICINE. **IOM**. Dietary Reference Intakes for Vitamin C, Vitamin E, Selenium, and Carotenoids; The National Academies Press: Washington, DC, USA, 2000; p. 528.

JACQUES-SILVA, M. C. *et al.* Diphenyl diselenide and ascorbic acid changes deposition of selenium and ascorbic acid in liver and brain of mice. **Pharmacology & toxicology**, *S.l.*, v. 88, n. 3, p. 119-125, 2001.

KRÜGER, D. *et al.* Insights into the Versatility of Using Atomic Absorption Spectrometry in Antibacterial Research. **Molecules**, *S.l.*, v. 29, n. 13, 3120, 2024.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras, fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. Piracicaba, 2008.

LIRA, L. F. B. *et al.* Determination of phosphorus in biodiesel using FIA with spectrophotometric detection. **Fuel**, *S.l.*, v. 90, n. 11, p. 3254–3258, 2011.

MAGALHÃES, *et al.* Influência de processos antagônicos no desenvolvimento de sistema de análises em fluxo para a determinação espectrofotométrica de propiltiouracil em medicamentos, **Quim. Nova**, São Paulo, v. 36, n. 1, p.91-96, 2013.

MARTINS, M. C.; PEREIRA-FILHO, E. R. Doehlert matrix as a tool for optimization of sample preparation for determination of metals in plant materials by ICP OES. **Microchemical Journal**, *S.l.*, v. 99, n. 1, p. 126–130, 2011.

MOREIRA, Bruna *et al.* Desenvolvimento de um sistema de análise por injeção em fluxo utilizando materiais alternativos de baixo custo para fins didáticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, p. 1566-1572, 2014.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 8. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2013.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Unicamp, 2 ed., 1996.

PAVIA, D. L. **Introdução à Espectroscopia** – 4ª edição; Editora Cengage Learning (2010).

POHL, P. A revisited FAAS method for very simple and fast determination of total concentrations of Cu, Fe, Mn and Zn in grape juices with sample preparation developed by modeling experimental design and optimization. **Microchemical Journal**, v. 157, 104928, 2020.

POOLE, C. F.; GUNATILLEKA, A. D.; Sethuraman, R. Contributions of theory to method development in solid-phase extraction, **Journal of Chromatography**, Genebra, v. 885, p. 17 - 39,2000.

POLK, M. B. Depolymerization and recycling. **Synthetic Methods in Step-Growth Polymers**, *S.l.*, p. 527-574, 2003.

TUTAR, B. K. *et al.* An analytical approach for inorganic selenium speciation in tap water samples: HPLC–continuous flow hydride generation–FAAS. **Journal of Food Composition and Analysis**, *S.l.*, v. 147, 108079, 2025.

PEREIRA-FILHO, E. R.; RODRIGUES, R. P.; FERREIRA, R. M. Avaliação do uso da lã de aço em sistemas FIA-SPE na determinação de metais por espectrometria de absorção atômica. **Química Nova**, *S. l.*, v. 29, n. 4, p. 765–769, 2006.

RAYMAN, M.P. The argument for increasing selenium intake. **Proceedings of the Nutrition Society**, *S.l.*, v.61, p.203-215, 2002.

RIEUX, L. *et al.* Restricted-access material-based high-molecular-weight protein depletion coupled on-line with nano-liquid chromatography-mass spectrometry for proteomics applications. **Journal of Chromatography**, *S.l.*, v. 1149, n. 2, p. 169-177, 2007.

RIZZO, A. C. L. *et al.*, **Processos biológicos de remoção de selênio e efluentes**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007.

ROSTAMI, Rouhollah *et al.* A review on performance of polyester fibers in alkaline and cementitious composites environments. **Construction and Building Materials**, Espanha, v. 241, p. 117998, 2020.

SANTOS, C. A. *et al.* Processo de reciclagem química de PET em meio alcalino: efeito da concentração do íon hidróxido, da cor do PET e do tempo de reação. **Revista Matéria**, *S.l.*, v.23, n. 4, 2018.

SEIXAS, T. G.; DO A KEHRIG, H. O selênio no meio ambiente. **O ecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 2, p. 264-276, 2007.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; Nieman, T. A.; **Princípios de Análise Instrumental**, 6ª ed., Bookman: São Paulo, SP, 2009.

SILVA, S. A. *et al.* Adsorção do Corante Têxtil Azul Remazol por Pecíolo de Buriti

(*Mauritia flexuosa* L.f.). **Cadernos de Pesquisa**, *S.l.*: 18 Out 2012 Disponível em: <https://cajapio.ufma.br/index.php/cadernosdepesquisa/article/view/1082>. Acesso em: 26 jul 2025.

UDEN, P.C. *et al.* Selective detection and identification of Se containing compounds—review and recent developments. *Journal of Chromatography A*, v.1050, p.85–93, 2004.

Unesco. **Manual de Boas Práticas em Laboratório**: Manual de Qualidade e Segurança em Laboratório de Pesquisa Biomédica e Saúde. Genebra: Organização Mundial da Saúde, 2001 Disponível em: <https://unesdoc.unesco.org/>. Acesso em: 10 dez. 2024.

VANDERLELIE, J.; PERKINS, A. V. A. Selenium and preeclampsia: a global perspective. *Pregnancy Hypertension: An International Journal of Women's Cardiovascular Health*, *S.l.*, v. 1, n. 3-4, p. 213-224, 2011.

WAKE, *et al.* Modern preconcentration methods for the determination of selenium species in environmental water samples. *Trends Anal. Chem.*, v. 23, n. 7, p. 491- 500,2004.

PEREIRA-FILHO, E. R. *et al.* Determination of cadmium and lead in milk by FAAS after sample preparation using dilute nitric acid and ultrasonic bath: An evaluation of the factors affecting the analytical signal using factorial design. **Microchemical Journal**, *S.l.*, v. 96, n. 2, p. 352–356, 2010.

ZHANG, G. *et al.* A simple, rapid method for simultaneous determination of multiple elements in serum by using an ICP-MS equipped with collision cell. **BMC Chemistry**, *S.l.* v. 17, n. 1, p. 1-11, 2023.

ZORRILLA, S. E. *et al.* Comparison of digestion procedures for selenium determination in fish tissues by hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS). **Talanta**, *S.l.*, v. 67, n. 5, p. 1031–1037, 2005.