



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Amauri Porto Ascenso Rosa

**Determinação simultânea de halogênios por espectrometria de absorção
molecular de alta resolução com forno de grafite com uso de ferramentas
quimiométricas**

Florianópolis

2024

Amauri Porto Ascenso Rosa

Determinação simultânea de halogênios por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com forno de grafite com uso de ferramentas quimiométricas

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Tatiane de Andrade Maranhão, Dra.

Coorientador: Prof. Adriano de Araújo Gomes, Dr. (IQ - UFRGS)

Florianópolis

2024

Rosa, Amauri Porto Ascenso

Determinação simultânea de halogênios por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com forno de grafite com uso de ferramentas quimiométricas / Amauri Porto Ascenso Rosa ; orientadora, Tatiane de Andrade Maranhão, coorientador, Adriano de Araújo Gomes, 2024.

131 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Química. 2. Bromo e flúor. 3. Calibração multivariada. 4. Vantagem de segunda ordem. I. Maranhão, Tatiane de Andrade. II. Gomes, Adriano de Araújo . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Amauri Porto Ascenso Rosa

Determinação simultânea de halogênios por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com forno de grafite com uso de ferramentas quimiométricas

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 25 de julho de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Patrícia Valderrama, Dra.
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Profa. Emilene Mendes Becker, Dra.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Diego Galvan, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Química.

Insira neste espaço a
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a
assinatura digital

Profa. Tatiane de Andrade Maranhão, Dra.
Orientadora

Florianópolis, 2024.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à CAPES, a todos que contribuíram para a elaboração desse trabalho e aos demais que também participaram dessa etapa.

RESUMO

Neste trabalho é proposto a determinação simultânea dos halogênios bromo e flúor via SrBr e SrF na janela espectral de 650,6815 a 651,5530 nm por Espectrometria de Absorção Molecular de Alta Resolução de Fonte Contínua com forno de grafite (HR-CS GF MAS). Foram utilizadas as temperaturas de 900 °C para pirólise e 2100 °C de vaporização, 1000 µg de Zr como modificador permanente e 150 µg de estrôncio como gerador. Os dados instrumentais adquiridos correspondem à matriz tempo × comprimento de onda para vários padrões e amostras que foram analisados via estrutura tensorial pelo Análise de Fatores Paralelos (PARAFAC), Mínimos Quadrados Parciais desdobrados e multidimensionais, ambos combinados com a etapa de pós-calibração de Bilinearização Residual (U e N-PLS/RBL). Apesar da diferença significativa de sensibilidade entre o bromo e o flúor, todas as abordagens forneceram resultados adequadamente exatos e precisos ao prever ambos os analitos em misturas sintéticas dentro de um ambiente controlado. Os valores de erro de previsão relativa (REP) para o bromo foram 29,8% (PARAFAC), 23,6% (N-PLS/RBL) e 13,1% (U-PLS/RBL), enquanto para o flúor, os valores de REP foram 3,4% (PARAFAC), 3,5% (N-PLS/RBL) e 3,2% (U-PLS/RBL). Ao aplicar esta abordagem para prever amostras desconhecidas, foi feita uma comparação entre as concentrações nominais estimadas de flúor e bromo obtidas usando um método de referência ou com base em valores rotulados ou massa adicionada, e aquelas obtidas usando o método proposto. Observou-se que o PARAFAC não foi capaz de prever as amostras com precisão, enquanto os valores de REP para a previsão de bromo e flúor usando os modelos N-PLS/RBL e U-PLS/RBL foram 19,3%/19,2% e 13,6%/13,1%, respectivamente. Este estudo contribui para o avanço da espectrometria de absorção molecular de alta resolução como uma ferramenta eficaz na determinação simultânea de múltiplos analitos em amostras complexas com auxílio da calibração de segunda ordem. Além disso, a metodologia também pode ser empregada para a determinação quantitativa de apenas um dos elementos, bromo ou flúor, caso necessário. Como resultados adicionais, explorou-se a potencial para determinação simultânea de flúor e cloro *via* CaF e CaCl por HR-CS GF MAS, considerando a calibração de segunda ordem. Zircônio foi utilizado como modificador permanente e as temperaturas de pirólise e vaporização foram otimizadas em 900 e 2200 °C, respectivamente. A massa do gerador, cálcio, foi otimizada univariadamente em 160 µg. A calibração de segunda ordem foi avaliada usando modelos PARAFAC, N-PLS e U-PLS em um conjunto de validação contendo apenas padrões em concentrações arbitrárias. Nessa avaliação inicial o PARAFAC foi o melhor modelo para o flúor, enquanto o U-PLS foi o mais adequado para o cloro. Desafios foram encontrados, destacando para a possível competição do cloro na análise do flúor, recomendando-se a investigação de estratégias adicionais para mitigar essa interferência. Em suma, este estudo contribui para ampliar o conhecimento sobre a determinação simultânea de halogênios por HR-CS GF MAS.

Palavras-chave: Bromo e flúor; Calibração multivariada; Vantagem de segunda ordem.

ABSTRACT

This work proposes the simultaneous determination of the halogens bromine and fluorine via SrBr and SrF in the spectral window from 650.6815 to 651.5530 nm using High-Resolution Continuous Source Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry (HR-CS GF MAS). Temperatures of 900°C for pyrolysis and 2100°C for vaporization were employed, with 1000 µg of Zr as a permanent modifier and 150 µg of strontium as a generator. The acquired instrumental data correspond to the time × wavelength matrix for various standards and samples, which were analyzed via tensorial structure by Parallel Factor Analysis (PARAFAC), Unfolded and Multidimensional Partial Least Squares (PLS) combined with Residual Bilinearization Post-Calibration (U and N-PLS/RBL). Despite the significant sensitivity difference between bromine and fluorine, all approaches provided adequately accurate and precise results in predicting both analytes in synthetic mixtures within a controlled environment. The relative prediction error (REP) values for bromine were 29.8% (PARAFAC), 23.6% (N-PLS/RBL), and 13.1% (U-PLS/RBL), while for fluorine, REP values were 3.4% (PARAFAC), 3.5% (N-PLS/RBL), and 3.2% (U-PLS/RBL). When applying this approach to predict unknown samples, a comparison was made between the estimated nominal concentrations of fluorine and bromine obtained using a reference method or based on labeled values or added mass, and those obtained using the proposed method. It was observed that PARAFAC was unable to predict the samples accurately, while the REP values for predicting bromine and fluorine using N-PLS/RBL and U-PLS/RBL models were 19.3%/19.2% and 13.6%/13.1%, respectively. This study contributes to advancing high-resolution molecular absorption spectrometry as an effective tool in the simultaneous analysis of multiple elements in complex samples with the aid of second order calibration. Additionally, the methodology can also be employed for the quantitative determination of only one of the elements, bromine or fluorine, if necessary. As additional results, the potential for simultaneous determination of fluorine and chlorine via CaF and CaCl by HR-CS GF MAS was explored, considering second-order calibration. Zirconium was used as a permanent modifier, and the pyrolysis and vaporization temperatures were optimized at 900 and 2200 °C, respectively. The mass of the generator, calcium, was univariately optimized at 160 µg. Second-order calibration was evaluated using PARAFAC, N-PLS, and U-PLS models in a validation set containing only standards at arbitrary concentrations. In this initial evaluation, PARAFAC was the best model for fluorine, while U-PLS was more suitable for chlorine. Challenges were encountered, particularly highlighting the possible competition of chlorine in fluorine analysis, suggesting that further investigation of additional strategies to mitigate this interference are recommended. In summary, this study contributes to expanding knowledge about the simultaneous determination of halogens by HR-CS GF MAS.

Keywords: Bromine and fluorine; Multiway calibration; Second-order advantage.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da decomposição em componentes principais	36
Figura 2 - Representação da decomposição em PLS	39
Figura 3 - Representação do tipo de dados obtidos em HR-CS GF MAS para (a) cada amostra, nos modo- j (tempo) e modo- k (comprimento de onda), e (b) o arranjo do dados para as várias i amostras.....	42
Figura 4 - Representação da decomposição em PARAFAC	44
Figura 5 - Representação do PARAFAC como um caso restrito de Tucker3.....	45
Figura 6 - Representação ilustrativa da decomposição PARAFAC destacando a obtenção dos vetores de pesos nos modos j e k	46
Figura 7 – (a) Absorvância integrada em função do comprimento de onda na região espectral de 650,6815 a 651,5530 nm; (b) espectro resolvido no tempo e comprimento de onda, na região espectral de 650,6815 a 651,5530 nm, para a molécula SrF. Utilizou-se 40 ng de F e 150 μ g de Sr. $T_{\text{pirólise}} = 900^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2100^{\circ}\text{C}$	65
Figura 8 – (a) Absorvância integrada em função do comprimento de onda na região espectral de 650,6815 a 651,5530 nm; (b) espectro resolvido no tempo e comprimento de onda, na região espectral de 650,6815 a 651,5530 nm, para a molécula SrBr. Utilizou-se 300 ng de Br e 150 μ g de Sr. $T_{\text{pirólise}} = 900^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2100^{\circ}\text{C}$	65
Figura 9 - Curvas de pirólise e vaporização obtidas para SrF em 651,1849 nm e SrBr em 651,0581 nm, utilizando de 10 ng de F, 100 ng de Br e 60 μ g de Sr. Curvas de pirólise obtidas em $T_{\text{vaporização}} = 2100^{\circ}\text{C}$ e curvas de vaporização obtidas em $T_{\text{pirólise}} = 900^{\circ}\text{C}$	68
Figura 10 - Sinal transiente para SrF em 651,1849 nm nas temperaturas de vaporização de 2000 e 2100 $^{\circ}\text{C}$, utilizando de 10 ng de F, 100 ng de Br e 60 μ g de Sr. $T_{\text{pirólise}} = 900^{\circ}\text{C}$	69
Figura 11 – Efeito da massa do gerador sobre a absorvância para SrF em 651,1849 nm e SrBr em 651,0581 nm, utilizando de 10 ng de F, 100 ng de Br e massa variável de Sr na forma de nitrato. $T_{\text{pirólise}} = 900^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2100^{\circ}\text{C}$	70
Figura 12 – Efeito da concentração de Ca sobre o sinal de absorvância para CaF em 606,4322 nm para SrF em 651,1849 nm e SrBr em 651,0581 nm, utilizando 10 ng de F, 100 ng de Br, 100 μ g de Sr. $T_{\text{pirólise}} = 900^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2100^{\circ}\text{C}$;	72

Figura 13 – Efeito da concentração de I sobre o sinal de absorvância para CaF em 606,4322 nm para SrF em 651,1849 nm e SrBr em 651,0581 nm, utilizando 10 ng de F, 100 ng de Br, 100 µg de Sr. $T_{\text{pirólise}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$	73
Figura 14 – Efeito da estabilidade do sinal durante 100 replicatas sobre a absorvância para SrF em 651,1849 nm e SrBr em 651,0581 nm, utilizando de 10 ng de F, 200 ng de Br, 150 µg de Sr na forma de nitrato. $T_{\text{pirólise}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Forno reaproveitado sem modificador. Dados normalizados pela média.	74
Figura 15 – Efeito da concentração de Cl sobre o sinal de absorvância para SrF em 651,1849 nm e SrBr em 651,0581 nm, utilizando 20 ng de F, 100 ng de Br, 100 µg de Sr e zircônio como modificador permanente. $T_{\text{pirólise}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$	76
Figura 16 - Curvas de pirólise e vaporização obtidas para SrF a 651,1849 nm e SrBr a 651,0581 nm, utilizando 5 ng de F, 100 ng de Br e 100 µg de Sr, com Zr preparado a partir do oxinitrato como modificador permanente. Curvas de pirólise obtidas em $T_{\text{vaporização}} = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e curvas de vaporização obtidas em $T_{\text{pirólise}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	77
Figura 17 - Sinal transiente para SrF em 651,1849 nm nas temperaturas de vaporização de 2000 e 2100 °C , utilizando de 5 ng de F, 100 ng de Br e 100 µg de Sr. $T_{\text{pirólise}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	78
Figura 18 - Efeito da massa do gerador na absorvância para SrF em 651,1849 nm e SrBr em 651,0581 nm, utilizando 5 ng de F, 100 ng de Br e massa variável de Sr na forma de nitrato com Zr preparado a partir do oxinitrato como modificador permanente. $T_{\text{pirólise}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$	79
Figura 19 – Efeito da estabilidade do sinal durante 100 replicatas sobre a absorvância para SrF em 651,1849 nm e SrBr em 651,0581 nm, utilizando de 10 ng de F, 250 ng de Br e 150 µg de Sr na forma de nitrato. $T_{\text{pirólise}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Forno com modificador permanente: 1000µg de Zr preparado a partir do oxinitrato de zircônio. Dados normalizados pela média.	81
Figura 20 – Dispersão dos sinais de absorvância para (a) SrBr em 651,0581 nm e (b) SrF em 651,1849 nm e, para os 70 experimentos contendo bromo e flúor, utilizando 150 µg de Sr na forma de nitrato. $T_{\text{pirólise}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Forno com modificador permanente: 1000µg de Zr preparado a partir do oxinitrato de zircônio.	83
Figura 21 - Dados de HR-CS GF MAS: (a) espectro típico de HR-CS GF MAS para 450 ng de bromo, 130 ng de flúor e a mistura de 320 ng de bromo e 120 ng de flúor, todas utilizando 150 µg de Sr em tubos revestidos com Zr. Em (b), (c) e (d) é	

apresentada a estrutura de dados aumentada no modo temporal. Em (e), (f) e (g) é apresentado o modelo espectral para bromo, flúor e mistura de ambos, respectivamente. Em (g), (h) e (i) os autovalores para a matriz aumentada são exibidos nos modos temporal (linha e quadrado) e espectral (linha e círculos).	85
Figura 22 - Perfis normalizados puros (linhas verdes representam flúor e vermelhas representam bromo) e recuperados (linha azul) pelo PARAFAC: (a) e (c) modo de tempo, (b) e (d) modo espectral para flúor e bromo, respectivamente.	87
Figura 23 - Valores previstos <i>versus</i> valores nominais para todos os casos.	89
Figura 24 – Sinal de HR-CS GF MAS registrado para as amostras usadas neste estudo: (a) Amostra PIR11 (bromo 31,2 mg L ⁻¹ ; flúor 10,5 mg L ⁻¹) e (b) amostra PAN11 (bromo 20,0 mg L ⁻¹ ; flúor 26,4 mg L ⁻¹).	90
Figura 25 – Gráficos de (a) Pareto e superfícies de resposta (b) bromo versus flúor e (c) bromo versus estrôncio, para o sinal de absorvância integrada para SrBr em 651,0581 nm, do planejamento composto central. T _{pirólise} = 900 °C e T _{vaporização} = 2100 °C.	95
Figura 26 - Gráficos de (a) Pareto e superfícies de resposta (b) flúor x bromo e (c) flúor x estrôncio, para o sinal de absorvância para SrF em 651,1849 nm, do planejamento composto central. T _{pirólise} = 900 °C e T _{vaporização} = 2100 °C	96
Figura 27 – Espectro resolvido no tempo e comprimento de onda, na região espectral de 606,1572 a 606,9390 nm, para a molécula (a) CaF utilizando 90 ng de F e para a molécula (b) CaCl utilizando 16 µg de Cl. A massa de 160 µg de Ca foi utilizada como gerador em ambos os casos. T _{pirólise} = 900°C e T _{vaporização} = 2200°C.	105
Figura 28 - Curvas de pirólise e vaporização obtidas para CaF em 606,4322 nm e CaCl em 606,6685 nm, utilizando de 10 ng de F, 15 µg de Cl e 100 µg de Ca. Curvas de pirólise obtidas em T _{vaporização} = 2100 °C e curvas de vaporização obtidas em T _{pirólise} = 900 °C.	106
Figura 29 - Sinal transiente para CaF em 606,4322 nm utilizando de 10 ng de F e CaCl em 606,6685 nm utilizando 16 µg de Cl. Condições: T _{vaporização} = 2100 °C, T _{pirólise} = 900 °C e 100 µg de Ca como gerador.	107
Figura 30 – Efeito da massa do gerador sobre a absorvância para Curvas de pirólise e vaporização obtidas para CaF em 606,4322 nm e CaCl em 606,6685 nm, utilizando de 10 ng de F, 15 µg de Cl e massa variável de Ca na forma de nitrato. T _{pirólise} = 900 °C e T _{vaporização} = 2100 °C.	108
Figura 31 - Valores previstos <i>versus</i> valores nominais para todos os casos	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Representação da relação entre a dimensionalidade dos dados e o tipo de calibração.....	33
Tabela 2 - Programa de temperatura usado para revestimento de tubo de grafite com o modificador Zr para determinação simultânea de bromo e flúor por HR-CS GF MAS.	58
Tabela 3 - Programa de temperatura otimizado para a determinação simultânea de bromo e flúor por HR-CS GF MAS.	59
Tabela 4 - Composição dos padrões preparados em duplicata autêntica usados para desenvolver conjuntos de calibração e validação.	60
Tabela 5 – Parâmetros de mérito da predição de bromo e flúor a partir do conjunto de amostras de validação (n=14).	88
Tabela 6 – Resultado da previsão de bromo em amostras desconhecidas.	91
Tabela 7 – Resultado da previsão de flúor em amostras desconhecidas.	92
Tabela 8 - Programa de temperatura otimizado para a determinação simultânea de flúor e cloro por HR-CS GF MAS.	102
Tabela 9 - Composição dos padrões preparados em duplicata autêntica usados para desenvolver conjuntos de calibração e validação.	103
Tabela 10 – Resumo estatístico da predição para flúor e cloro a partir do conjunto de validação.	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrometria de absorção atômica (do inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>)
AFOMs	Figuras de mérito analítico (do inglês <i>analytical figures of merit</i>)
ALS	Mínimos Quadrados Alternados (do inglês <i>Alternating Least Squares</i>)
ANN	redes neurais artificiais (do inglês <i>Artificial Neural Network</i>)
CORCONDIA	Diagnóstico de consistência de núcleo (do inglês <i>core consistency diagnostic</i>)
DTLD	Decomposição trilinear direta (do inglês <i>direct trilinear decomposition</i>)
ISE	Eletrodo íon seletivo (do inglês <i>Ion Selective Electrode</i>)
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
HR-CS AAS	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (do inglês <i>High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry</i>)
HR-CS GF MAS	Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com forno de grafite (do inglês <i>High Resolution Graphite Furnance Molecular Absorption Spectrometry</i>)
HR-CS MAS	Espectrometria de absorção molecular de alta resolução (do inglês <i>High Resolution Molecular Absorption Spectrometry</i>)
LIBS	Espectroscopia de emissão em plasma induzido por laser (do inglês <i>Laser Induced Breakdown Spectroscopy</i>)
LOD	Limite de detecção (do inglês <i>Limit of Detection</i>)
LOQ	Limite de quantificação (do inglês <i>Limit of Quantification</i>)
LSBC	Correção de fundo por mínimos quadrados (do inglês <i>Least Square Background Correction</i>)
MVC2 GUI	Interface gráfica do usuário de calibração multivariada 2 (do inglês <i>Multivariate Calibration 2 Graphical User Interface</i>)
PARAFAC	Análise de Fatores Paralelos (do inglês <i>Parallel Factor Analysis</i>)
REP	Erro relativo de previsão (do inglês <i>Relative Error of Prediction</i>)

RMSEP	Raiz do erro quadrático médio de previsão (do inglês <i>Root Mean Square Error of prediction</i>)
U-PLS	Mínimos quadrados parciais desdobrados (do inglês <i>Unfold Partial Least Squares</i>)
N-PLS	Mínimos quadrados parciais multidimensionais (do inglês <i>N-way Partial Least Squares</i>)
NIPALS	Mínimos quadrados parciais iterativo não-linear (do inglês <i>Nonlinear Iterative Partial Least Squares</i>)
SEN	Sensibilidade
SIMPLS	Modificação estatisticamente inspirada dos mínimos quadrados parciais (do inglês <i>Statistically Inspired Modification of the Partial Least Squares</i>)
PCA	Análise de componentes principais (do inglês <i>Principal Components Analysis</i>)
PLS	Mínimos quadrados parciais (do inglês <i>Partial Least Square</i>)
PRESS	Soma dos quadrados dos resíduos de previsão (do inglês <i>Prediction Residual Error Sum of Squares</i>)
RMSEP	Erro médio quadrático da previsão (do inglês <i>Root Mean Square Error of prediction</i>)
RBL	Bilinearização Residual (do inglês <i>Residual Bilinearization</i>)

SUMÁRIO

	CAPÍTULO PRINCIPAL	17
1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	HALOGÊNIOS	19
2.2	HR-CS MAS	23
2.2.1	Determinação de halogênios <i>via</i> HR-CS MAS	25
2.2.2	Determinação simultânea e sequencial em forno de grafite	27
2.3	ESTRUTURA DOS DADOS E CALIBRAÇÃO	32
2.4	CALIBRAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM	35
2.4.1	Calibração por regressão por mínimos quadrados parciais.....	37
2.5	CALIBRAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM	41
2.5.1	Análise de Fatores Paralelos (PARAFAC)	43
2.5.2	Mínimos Quadrados Parciais Desdobrados com Bilinearização Residual (U-PLS/RBL) e Mínimos Quadrados Parciais Multidimensionais com Bilinearização Residual (N-PLS/RBL).....	47
2.6	FIGURAS DE MÉRITO	48
3	ESTADO DA ARTE	51
4	OBJETIVOS.....	56
4.1	OBJETIVO GERAL	56
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	56
5	MATERIAIS E MÉTODOS	57
5.1	INSTRUMENTAÇÃO	57
5.2	REAGENTES.....	57
5.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	58
5.4	CALIBRAÇÃO E AMOSTRAS.....	59
5.5	TRATAMENTO QUIMIOMÉTRICO.....	62
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
6.1	MOLÉCULAS SELECIONADAS E COMPRIMENTO DE ONDA MONITORADO.....	64
6.2	ESTUDOS PRELIMINARES SOBRE DESEMPENHO DOS FORNOS SEM MODIFICADOR E POTENCIAIS MODIFICADORES.....	66

6.3	ESTUDOS EM FORNO REAPROVEITADO E SEM RECOBRIMENTO COM MODIFICADOR QUÍMICO	67
6.3.1	Comportamento térmico o SrBr e SrF.....	67
6.3.2	Massa da espécie geradora das moléculas	69
6.3.3	Estudos de linearidade em forno sem modificador	70
6.3.4	Efeito de outros geradores sobre a formação das moléculas com estrôncio	71
6.3.5	Evolução do sinal durante um número prolongado de experimentos: sem modificador.....	73
6.4	USO DE MODIFICADOR PERMANENTE DE ZIRCÔNIO.....	74
6.4.1	Avaliação do comportamento térmico e desempenho analítico com uso de modificador químico de zircônio	76
6.4.2	Evolução do sinal durante um número prolongado de experimentos: forno com modificador	80
6.4.3	Estudos de linearidade em forno com modificador.....	81
6.5	AVALIAÇÃO DA INVIABILIDADE DA CALIBRAÇÃO UNIVARIADA PARA A DETERMINAÇÃO VIA SRBR E SRF EM FORNO COM MODIFICADOR	82
6.6	ASPECTOS DE BILINEARIDADE/TRILINEARIDADE DOS DADOS DE HR-CS GF MAS.....	83
6.7	DECOMPOSIÇÃO PARAFAC E OS MODELOS U-PLS/RBL E N-PLS/RBL	86
6.8	APLICAÇÃO DOS MODELOS PARA PREVISÃO DE BROMO E FLÚOR EM AMOSTRAS DESCONHECIDAS	89
6.9	AVALIAÇÃO MULTIVARIADA DA INFLUÊNCIA DA MASSA DE GERADOR NA DETERMINAÇÃO DE SRF E SRBR	94
7	CONCLUSÃO	98
	CAPÍTULO ADICIONAL.....	99
8	CONTEXTUALIZAÇÃO/JUSTIFICATIVA	99
9	OBJETIVOS.....	101
9.1	OBJETIVO GERAL	101
9.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	101
10	METODOLOGIA	102
11	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	105
12	CONSIDERAÇÕES PARCIAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	112

REFERÊNCIAS	113
APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO DO DOUTORADO (2020-2024)	129
APÊNDICE B – DADOS SUPLEMENTARES	130

CAPÍTULO PRINCIPAL

1 INTRODUÇÃO

A análise multielementar sempre foi um objeto de interesse no desenvolvimento da instrumentação de espectrometria de absorção atômica, no entanto as limitações instrumentais à época, no início do desenvolvimento da técnica, adiaram a possibilidade. O surgimento, nos anos 2000, do instrumento de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS, do inglês *High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry*) resultou em vários artigos publicados abordando a análise multielementar nos últimos anos. Entretanto, não há na literatura trabalhos que abordem a determinação simultânea de mais de uma espécie molecular *via* espectrometria de absorção molecular de alta resolução (HR-CS MAS, do inglês *High Resolution Molecular Absorption Spectrometry*), a qual utiliza o mesmo equipamento desenvolvido para HR-CS AAS na determinação de não metais *via* espécies moleculares diatômicas.

A formação de espécies diatômicas moleculares nos atomizadores utilizados na absorção atômica sempre esteve associada a possibilidade de um problema nas análises, já que formavam espectros de absorção estruturados e, assim, geravam em muitos casos uma interferência espectral. Todavia, o surgimento do equipamento de HR-CS AAS, capaz de monitorar uma janela espectral contendo 200 *pixels* que corresponde a menos de 1 nm com resolução suficiente para resolver a estrutura rotacional hiperfina das moléculas diatômicas, tornou os problemas relacionados a interferência espectral encontradas em absorção atômica pelo surgimento de fundo estruturado de fácil correção, utilizando-se a correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC, do inglês *Least Square Background Correction*) com base em um espectro de referência da molécula interferente. Ao mesmo tempo, esse equipamento também oportunizou o surgimento da técnica de HR-CS MAS, onde espécies não metálicas que não eram analisadas por absorção atômica agora podiam ser determinadas monitorando-se linhas de absorção das espécies diatômicas moleculares formadas em fase gasosas.

Uma das dificuldades para análise simultânea em HR-CS MAS é a limitação da faixa espectral disponível para análise simultânea de espectros com estruturas hiperfinas, que limita a análise simultânea a espécies moleculares que apresentem linhas de absorção dentro de uma faixa menor que 1 nm. Outra dificuldade se refere

à necessidade de que absorção dessas espécies nessa região tenha sensibilidade suficiente para determinação nas amostras de interesse. Mesmo quando as espécies químicas atendem aos requisitos mencionados acima, ainda é necessário lidar com sobreposição espectral e diferenças de sensibilidade entre os analitos.

Considerando as limitações impostas acima, as moléculas SrF e SrBr utilizadas na literatura para determinação de flúor e bromo, respectivamente, se destacam das demais moléculas ao serem determinadas nos comprimentos de onda 651,187 nm e 651,058 nm, respectivamente, os quais são suficientemente próximos para uma proposta de monitoramento simultâneo. Entretanto, não há até o presente momento na literatura trabalhos explorando o monitoramento simultâneo de moléculas. Nesse sentido, o uso de estratégias matemáticas tais como a calibração multimodos surgem como uma ferramenta útil, para tirar máximo proveito dos dados de segunda ordem gerados, os espectros, em HR-CS GF MAS. Uma vantagem da calibração multimodos é a capacidade de prever com considerável razoabilidade os analitos mesmo na presença de interferentes não incluídos na etapa de calibração. Ademais, sabe-se que o uso de dados de maior dimensionalidade deve resultar em melhora na sensibilidade e no limite de detecção.

Nesse contexto, este trabalho se propõe a explorar as possibilidades de determinação simultânea de halogênios por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com forno de grafite fazendo ainda se valer do uso da calibração multimodos para extrair o máximo de informações dos dados obtidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HALOGÊNIOS

Os não metais flúor (F, Z=9; 19,00 g mol⁻¹), cloro (Cl, Z=17; 35,45 g mol⁻¹) e bromo (Br, Z=35; 79,90 g mol⁻¹) são elementos pertencentes ao grupo 17, também conhecidos como grupo dos halogênios. Juntamente com o oxigênio e o nitrogênio são os elementos mais eletronegativos. São também bastante reativos e se apresentam nas mais diversas formas químicas na natureza com diferentes estados de oxidação (ATKINS et al., 2010). Além disso, são encontrados em diversas amostras de origem industrial, biológica e de interesse ambiental, sendo sua elevada reatividade alvo de constante preocupação (TJABADI; MKETO, 2019).

A detecção de bromo, flúor e cloro, e de espécies que os contêm, é parte essencial no sentido de entender suas relações benéficas e o potencial tóxico desses elementos em fontes naturais abióticas e bióticas (SHTANGEEVA et al., 2022; SOLANKI et al., 2022).

Para o flúor existe maior atenção e maior número de estudos, havendo também um maior controle em relação à sua concentração em diversos tipos de amostras. Por exemplo, existem limites mínimos e máximos para concentração de flúor em água potável uma vez que é importante sua presença na água como estratégia de saúde pública na prevenção de cáries, mas em excesso pode provocar diversos problemas à saúde, o que por sua vez implica em limitações impostas pelos países sobre o seu uso em diversos setores (SOLANKI et al., 2022).

O uso de cloro é importante no processo de desinfecção da água, sendo a estratégia com melhor custo benefício disponível, contudo muitos subprodutos do processo de cloração são genotóxicos, carcinogênicos e mutagênicos, o que implica na necessidade de controle da concentração de cloro residual na água (KALI et al., 2021; SORLINI et al. 2014). O cloro residual liberado no meio ambiente pode ser tóxico para a vida aquática e o uso prolongado pode levar ao desenvolvimento de resistência microbiana (MAZHAR et al., 2020). Além disso, a cloro tem diversas aplicações nos mais diversos setores tais como na indústria farmacêutica e na produção industrial de forma geral (TJABADI; MKETO, 2019).

Por sua vez, o bromo ainda é uma espécie para a qual a literatura é mais escassa e a compreensão da sua importância biológica e seus efeitos sobre o meio ambiente ainda é limitada em muitas situações. É conhecido que a exposição

excessiva ao bromo pode resultar em uma síndrome chamada bromismo, a qual é caracterizada por sintomas dermatológicos e neuropsiquiátricos. Embora o bromismo tenha se tornado menos comum desde que alternativas mais seguras substituíram os sais de bromo em sedativos e medicamentos antiepilépticos, ainda ocorrem alguns casos devido ao consumo de produtos como sal do mar morto, agentes antitussígenos, medicamentos veterinários e suplementos dietéticos e, assim, seu papel não deve ser negligenciado (FRIEDMAN; CANTRELL, 2022; MONKS et al., 2020; SHTANGEEVA et al., 2022; THORNTON; HAWS, 2020).

Portanto, continua sendo relevante a busca por ferramentas analíticas eficazes para quantificar estas espécies químicas em amostras ambientais e outras. Existem várias técnicas disponíveis para determinação de halogênios, mas todas possuem suas próprias limitações, especialmente em relação aos requisitos de preparo da amostra.

A cromatografia iônica é uma técnica multielementar que utiliza colunas catiônicas ou aniônicas para separar as espécies iônicas presentes na amostra e realiza sua detecção por meio de condutividade elétrica. Ela se destaca com ampla aplicação na determinação de halogênios, fornecendo limites de detecção na ordem de ppb-ppm. Dentre as limitações dessa técnica pode-se destacar a incompatibilidade com a análise de sólidos de forma direta ou em suspensão, a dificuldades em lidar com amostras complexas e os requisitos do preparo da amostra, que é uma etapa crítica para análise por cromatografia iônica. Nesta técnica, apenas as espécies iônicas livres em solução são detectáveis e a presença de carbono orgânico dissolvido é pouco tolerada. Há ainda a possibilidade que alguns íons ou compostos iônicos solúveis eventualmente presentes nas amostras formem complexos e/ou absorva os analitos, interferindo assim na análise. Assim é crucial a escolha de uma estratégia de preparo de amostra que possa garantir a liberação dos elementos em solução em sua forma livre, controlar a concentração de outros íons e de carbono orgânico dissolvido, o que pode exigir procedimentos de preparo da amostra mais complexos e dispendiosos (NOVO et al., 2018; MORÉS et al., 2011; MÜLLER et al., 2012; TJABADI; MKETO, 2019; ZHANG et al., 2013).

Dentro da área de eletroquímica uma técnica utilizada para determinação de halogênios que se destaca pelo baixo custo de análise é a técnica de potenciometria com eletrodo íon seletivo (ISE, do inglês *Ion Selective Electrode*). Assim como na cromatografia iônica, uma etapa crítica para essa técnica é o preparo de amostra,

necessitando também que os íons estejam livres em solução, controlar a presença de outros íons e de carbono dissolvido (CRIZEL et al., 2015; LEE et al., 2015; LEVAGGI et al., 1971; PICOLOTO et al., 2019; ŠTEPEC et al., 2019).

Outra técnica com aplicação na determinação de halogênios é a fluorescência de raio X, uma técnica geralmente não destrutiva baseada na excitação dos níveis eletrônicos dos átomos por interação com radiação de raio X, que pode ser tanto por dispersão como por difração. Esta técnica geralmente não requer um preparo de amostra muito extenso, ou requer um preparo mínimo para diluição e/ou homogeneização da amostra. Nessa técnica os valores de limite de detecção (LOD, do inglês *Limit of Detection*) obtidos para bromo e cloro estão na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto para o flúor estão na ordem de mg L^{-1} . O valor de LOD mais alto para o flúor e frequente ocorrência de interferências de outros halogênios e sulfato para esse elemento torna a determinação de flúor por fluorescência de raio X incomum (MELLO et al., 2013; TARSOLY et al., 2010; TJABADI; MKETO, 2019).

A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado é uma técnica também utilizada para a determinação de halogênios que se baseia na medida da razão massa-carga de íons produzidos com auxílio de um plasma. Essa técnica se destaca pelos valores de LOD mais baixos, na ordem de ppt-ppb. Entretanto o fator que prejudica a sensibilidade dos halogênios é o alto potencial de ionização desses elementos o que resulta em uma baixa eficiência de ionização. Quando utilizando o sistema convencional de introdução de amostra com nebulizador pneumático, há diminuição da energia disponível para ionização, já que parte da energia fornecida pelo plasma é utilizada no processo de dessolvatação, mas ainda assim é possível a determinação satisfatória do bromo. No entanto, como a energia de ionização de flúor e cloro são ainda mais altas, se torna inviável a determinação com o sistema de nebulização pneumática e é preciso utilizar sistemas que forneçam um aerossol seco, como ablação a laser ou vaporização eletrotérmica (MELLO et al., 2013; TJABADI; MKETO, 2019; WELZ et al., 2009).

A técnica de Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado é uma técnica bastante popular na determinação de elementos traço que se baseia na medida da radiação eletromagnética emitida por átomos e íons excitados em um plasma ao retornar ao seu estado fundamental. Aqui valores de LOD na ordem de ppb-ppm podem ser alcançados. As mesmas ponderações inerentes ao plasma e energia de ionização dos halogênios podem ser feitas. Ademais, o fato das linhas de

emissão desses elementos se encontrarem na região do ultravioleta de vácuo torna necessária uma adaptação adicional a fim de manter o sistema em vácuo ou em purga com gás inerte, o que restringe a aplicação a determinados instrumentos com esse arranjo, além de serem necessários detectores especiais para a análise nessa região de comprimento de onda. Mesmo dessa forma é viabilizada apenas a análise de bromo e a análise de flúor permanece inviável por esta técnica (MELLO et al., 2013; TJABADI; MKETO, 2019; WELZ et al., 2009).

A espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por *laser* (LIBS, do inglês, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) é uma técnica multielementar baseada na incidência de pulsos de *laser* sobre a superfície da amostra, causando uma rápida vaporização e ionização da amostra com geração de um plasma. Os átomos e íons excitados no plasma voltam a um estado de menor energia com emissão de radiação eletromagnética. As linhas espectrais emitidas podem ser prontamente detectadas pelo sistema de espectroscopia de emissão óptica para obter informações sobre a composição química da amostra, já que cada elemento tem um perfil de emissão característico. A LIBS é mais comumente empregada para a análise de amostras sólidas, embora também seja possível a análise de amostras líquidas, geralmente com transformação em matriz sólida, e até amostras gasosas, com as devidas adaptações. O preparo de amostras sólidas é requerido para garantir a homogeneização e coesão das partículas sólidas, mas pode ser dispensado se a amostra apresentar características adequadas (COSTA et al., 2019).

Apesar da rapidez e possibilidade de análise em tempo real, a técnica de LIBS apresenta valores de LOD insatisfatórios para halogênios utilizando suas linhas atômicas, devido à baixa eficiência de excitação e alta energia de ionização desses elementos. Uma alternativa encontrada para melhorar os limites de detecção de halogênios em LIBS foi o uso dos espectros de emissão de espécies moleculares diatômicas, um exemplo disso é o trabalho de Wakil e Alwahabi (2020) sobre a determinação de flúor e bromo utilizando LIBS assistida por micro-ondas com base na emissão de CaF a 603,3 nm e CaBr a 605 nm, que reportam LOD na ordem de 100 ppm para flúor e 0,2 % para bromo (WAKIL; ALWAHABI, 2020). Além disso, a análise quantitativa por LIBS pode não ser nada trivial dada a complexidade dos espectros, efeitos de matriz e a dificuldade de obter padrões de calibração adequados. Nesse sentido técnicas de calibração por adição de padrão, calibração por compatibilização

de matriz, calibração multivariada, entre outras estratégias, são comumente empregadas para viabilizar a análise quantitativa por LIBS (COSTA et al., 2019).

A espectrometria de absorção atômica, apesar de ter ampla aplicação na determinação de elementos, possui limitações instrumentais associadas a região de absorção dos halogênios as quais, associadas a ausência de lâmpadas específicas para fonte de radiação, faz da absorção atômica uma técnica preterida para determinação de halogênios. Com a evolução da técnica associada ao desenvolvimento do instrumento de HR-CS AAS novas perspectivas passaram a ser possíveis e em especial se propiciou o desenvolvimento de um novo ramo de estudo com aplicação na quantificação de halogênios, que utiliza o mesmo instrumento de HR-CS AAS para determinação de halogênios *via* espécies moleculares diatômicas, a espectrometria de absorção molecular de alta resolução (HR-CS MAS, do inglês *High Resolution Continuum Source Molecular Absorption Spectrometry*).

2.2 HR-CS MAS

Como as linhas de ressonância dos halogênios estão localizadas na região de ultravioleta de vácuo a determinação desses elementos não é realizada por espectrometria de absorção atômica mas sim de forma indireta *via* espécies moleculares diatômicas, utilizando o equipamento de HR-CS AAS para monitoramento do espectro rotacional hiperfino dessas moléculas, uma técnica conhecida como HR-CS MAS (BORGES et al., 2005; WELZ et al., 2009).

O primeiro espectrômetro de absorção de alta resolução comercial foi lançado em 2004 pela Analytik Jena. Esse aparelho utiliza uma lâmpada de arco curto de xenônio como fonte de radiação de espectro contínuo, um monocromador duplo echelle com pré dispersão realizada por um prisma e dispersão fina realizada por uma rede de difração *echelle*, organizados em configuração óptica Littrow, e detector do tipo arranjo linear de dispositivos de carga acoplada que permite o monitoramento de 200 *pixels* que funcionam independentemente com leitura simultânea, fornecendo uma faixa espectral de 0,2 a 1,0 nm dependendo do comprimento de onda utilizado, o que implica em uma resolução na ordem de 2 pm. Além disso, há um sistema de correção de fundo para correção de eventos contínuos, com base em espectros de referência obtidos antes de cada medida, que permite correção das diferenças de intensidade causadas por variação de potência da lâmpada, contínuos de dissociação

e radiação espúria (RESANO et al., 2013; WELZ et al., 2003; WELZ et al., 2005; WELZ et al., 2014)

Os sistemas de vaporização/atomização, compartimento responsável por gerar as espécies no estado vapor que interagirão com o feixe de radiação, mais amplamente explorados são a chama e o forno de grafite. Dentre os sistemas de vaporização mais utilizados, o forno de grafite se torna mais popular em relação à chama por fornecer menores valores de LOD, além disso evita interferências devido às espécies moleculares que podem ser geradas na chama (BUTCHER, 2013). A técnica se baseia em submeter uma alíquota de amostra a um programa de temperatura com etapas crescentes de temperatura, cada etapa com objetivos diferentes. Um programa típico de forno de grafite é composto de pelo menos 4 etapas: Secagem (para eliminação de solventes), pirólise (para eliminação da matriz), atomização/vaporização (etapa que fornece energia para gerar espécies no estado gasoso) e limpeza (para eliminar resquícios da alíquota inserida evitando efeito de memória). Cada temperatura do programa é otimizada e esta é uma etapa crítica dos estudos associados ao uso de fornos de grafite. A análise de sólidos, seja de forma direta ou por suspensão, é uma possibilidade quando se usa fornos de grafite justamente devido a etapa de pirólise que permite a remoção da matriz evitando muitas das interferências espectrais (NOMURA et al., 2008).

Uma estratégia utilizada no forno de grafite com o objetivo de melhorar o desempenho do método é uso de modificadores químicos. As substâncias utilizadas como modificadores químicos tem mais comumente a função de converter o analito em uma forma mais estável. Isso, para permitir o uso de uma temperatura de pirólise mais elevada, e assim melhorar a remoção da matriz, sem que haja perda de sinal analítico para a espécie de interesse. Outra abordagem válida, mas menos usual, é utilizar modificadores com a função de aumentar a volatilidade da matriz. Mas em suma, a principal função das substâncias utilizadas como modificadores químicos é aumentar a eficiência da etapa de pirólise em remover a matriz sem perda de analito (ORTNER et al., 2002; VOLYNSKY, 2000; WELZ et al., 1992).

Os modificadores químicos mais populares são os metais do grupo da platina e a mistura de nitrato de paládio com nitrato de magnésio, uma combinação conhecida com modificador universal pelo seu bom desempenho como modificador para uma gama de elementos. É comum se observar sistemas em que o modificador interage tanto com a espécie de interesse como com a própria superfície do forno de grafite.

Por exemplo os metais do grupo da platina podem formar compostos de intercalação bastante estáveis com a estrutura de grafite da qual o forno é constituído e modificadores como, como W ou Zr, formam carbetos refratários, estáveis em elevadas temperaturas, permanecendo no forno de grafite mesmo após a etapa de limpeza (ORTNER et al., 2002; VOLYNSKY, 2000; WELZ et al., 1992).

2.2.1 Determinação de halogênios *via* HR-CS MAS

O espectro de absorção molecular difere do espectro de absorção para átomos pois, além das transições eletrônicas, para moléculas também são possíveis transições vibracionais e rotacionais. Assim, para as espécies moleculares diatômicas são observados espectros estruturados referente às transições rotacionais com distância entre as bandas hiperfinas (similares a linhas) de absorção na ordem de 10 μm (WELZ et al., 2005).

A análise de halogênios por espectrometria de absorção molecular foi estudada ainda na década de 1970, mas as limitações dos equipamentos de AAS disponíveis resultavam em um baixo desempenho. Com o surgimento do instrumento de HR-CS AAS tornou-se possível monitorar a estrutura rotacional hiperfina o que estimulou a análise de não metais *via* espécies moleculares diatômicas (BUTCHER, 2013).

A formação e eventual observação de espécies moleculares eram a princípio um problema nas análises por absorção atômica pois algumas moléculas eram produzidas naturalmente no forno de grafite ou na chama podendo estar atuando como interferente espectral. Por exemplo, amostras ricas em enxofre ou fósforo geram espontaneamente as moléculas de CS e PO sem adição de reagentes adicionais no forno de grafite. Isso, dentre outros possíveis interferentes como NO, SiO e na chama em especial a molécula de OH que também se forma espontaneamente dada a disponibilidade de oxigênio e hidrogênio na chama (BUTCHER, 2013; KOWALEWSKA et al.; 2021a, 2021b).

Com o surgimento do instrumento de HR-CS AAS a correção das interferências causadas por espécies moleculares se torna muito menos problemática, já que é possível com base em um espectro de referência facilmente corrigir os espectros matematicamente com algoritmo da LSBC. Além disso, são atendidos os requisitos necessários para fazer melhor proveito da possibilidade de “enxergar” com resolução espectros hiperfinos de espécies diatômicas de forma a proporcionar a

determinação de não metais. Assim, a associação da ocorrência das moléculas como problemas analítico passa a ser encarada como solução analítica, ao passo que se torna uma alternativa viável para a quantificação de espécies para as quais a absorção atômica encontra limitações (BUTCHER, 2013; KOWALEWSKA et al.; 2021a, 2021b).

Assim, as moléculas que eram interferentes mais comumente observados nas análises por absorção atômica, como CS e PO, foram as primeiras a serem exploradas para fins de HR-CS MAS, exatamente pela facilidade com que se formam no sistema de atomização/vaporização. Uma vez que as espécies geradoras, carbono e oxigênio, estão amplamente disponíveis no sistema de atomização/vaporização, as moléculas CS e PO são prontamente formadas na presença de enxofre ou fósforo, viabilizando a determinação desses elementos. Com a expansão da técnica passou-se a explorar também outras moléculas como as moléculas diatômicas formadas pelos halogênios. Os geradores para as moléculas com os halogênios precisam ser adicionados em grande quantidade, por não serem elementos já comumente disponíveis no próprio sistema de atomização/vaporização. Assim, eram também ocorrências menos comuns como interferência espectral na absorção atômica, pois requeria que houvesse na amostra quantidade suficiente de ambas as espécies que constituiria a molécula diatômica (WELZ et al., 2009).

Aqui temos a apresentação do termo espécie geradora, ou gerador, que nada mais é que um elemento capaz de, nas condições de temperatura de análise, interagir de forma suficientemente estável com o analito no estado de vapor formando uma espécie molecular diatômica. Essa espécie geradora é geralmente adicionada em grande excesso para evitar que seja o regente limitante na formação dessa molécula, assim o sinal analítico será proporcional à quantidade de analito presente na amostra e garantir a linearidade. Por exemplo se AIF for utilizado para determinação de alumínio a espécie geradora é o flúor, mas se AIF for utilizado para determinação de F, a espécie geradora é o alumínio, e de fato ambas as aplicações são encontradas na literatura para a molécula de AIF (ARAMENDÍA et al., 2011; BÜCKER; ACKER, 2012).

Um fato interessante a ser destacado e que pavimentou o caminho, servindo de base para guiar posteriormente a aplicação dessas espécies para fins de determinação indireta de não metais, após o surgimento do instrumento de HR-CS AAS, foram os estudos realizados no intuito de entender o comportamento dessas moléculas e conhecer seus espectros de absorção visando controlar interferências na

absorção atômica, bem como os estudos onde foram feitas tentativas de adaptação dos instrumentos de absorção atômica para permitir o uso dessas moléculas para fins de quantificação.

Esta foi a grande mudança de perspectiva proporcionada, pois enquanto na absorção atômica a formação das moléculas diatômicas representava um problema, que teve sua correção facilitada pelo instrumento de HR-CS AAS, estas passaram a ser uma nova solução para limitações da própria AAS, ao permitir análise satisfatória de outros elementos através do monitoramento dessas moléculas diatômicas.

Um guia bastante utilizado ao escolher as moléculas diatômicas promissoras é observar a energia de dissociação destas, onde é esperado que moléculas com energia de dissociação superior a 500 kJ mol^{-1} possuam estabilidade suficiente para fornecer resultados satisfatórios para aplicação em HR-CS MAS (WELZ et al., 2009). Cabe notar que isso não chega a ser uma regra e são encontradas na literatura espécies com energia inferior a 500 kJ mol^{-1} com aplicação em HR-CS MAS, como por exemplo as moléculas de CaBr, SrBr e TlBr, utilizadas para determinação de bromo, que possuem energias de dissociação de 311 kJ mol^{-1} , 333 kJ mol^{-1} e 334 kJ mol^{-1} , respectivamente (CACHO et al., 2018).

2.2.2 Determinação simultânea e sequencial em forno de grafite

Apesar de todo o progresso notável alcançado com a instrumentação HR-CS GF MAS, desenvolver metodologias analíticas para quantificação multimolecular é bastante desafiador devido à faixa espectral estreita disponível nos instrumentos comerciais para análise simultânea dos espectros de estrutura hiperfina. Isso limita esse tipo de abordagem apenas a espécies moleculares que apresentam linhas de absorção dentro de uma faixa que varia de 0,2 – 1,0 nm a depender do comprimento de onda central. Outro requisito que torna a análise simultânea HR-CS MAS ainda mais desafiadora é que todas as espécies-alvo devem apresentar sensibilidade suficiente nessa faixa espectral estreita para serem quantificadas com precisão aceitável. E para além disso, outra limitação refere-se ao comportamento térmico das espécies que deve ser suficientemente similar para que a análise simultânea seja possível (RESANO et al., 2013).

Uma análise verdadeiramente simultânea implicaria em analitos sendo atomizados/vaporizadas ao mesmo tempo em uma única etapa de atomização/vaporização e, portanto, requer um comportamento térmico

suficientemente similar, o que nem sempre é possível. Por outro lado, um comportamento térmico divergente entre as espécies não pode ser visto como algo sempre indesejado pois é nesse sentido que a análise sequencial de mais de uma espécie, na mesma alíquota de amostra, surge como alternativa com suas próprias vantagens e desvantagens. Na análise sequencial de espécies com comportamento térmico diferente, são adicionadas dentro do programa de aquecimento etapas de vaporização/atomização distintas para cada espécie. Entre essas etapas do programa de aquecimento é possível realizar mudança de comprimento de onda. Assim, a partir de uma mesma alíquota de amostra, é possível obter espectros de absorção para cada analito em suas condições ideais de comprimento e temperatura (RESANO et al., 2013).

Esse tema foi primeiramente explorado para determinação de metais e, portanto, abordaremos alguns trabalhos de HR-CS AAS. Um exemplo é o trabalho de Resano et al. (2013) onde os autores realizaram a determinação simultânea de Co (283,393 e 283,443 nm), Fe (283,245 nm), Ni (283,455 nm) e Pb (283,306 nm) utilizando uma temperatura de atomização compromisso de 2500 °C. Faz-se interessante ressaltar que, já que o comportamento térmico do Pb difere do comportamento térmico dos demais elementos, o sinal obtido para Pb estava separado temporalmente do sinal para os demais elementos. A atomização simultânea foi realizada utilizando uma temperatura compromisso para atomizar todos os elementos em uma única etapa de atomização, e embora uma atomização sequencial também fosse possível nesse caso. Os autores avaliam que a perda de sensibilidade para Pb pelo uso da temperatura compromisso em relação ao que seria obtido se a temperatura ótima para Pb houvesse sido utilizada era de 30%, mas que para este trabalho foi considerado um sacrifício justo em prol de alcançar a determinação simultânea.

Por outro lado, a vantagem da divisão do programa de temperatura foi observada por Zvěřina et al. (2019) em seu trabalho onde analisou Cd em 228,802 nm e Fe em 228,725 nm e constatou que o uso de duas temperaturas de atomização forneceu melhores resultados que a utilização de uma temperatura compromisso de 2325 °C. Com duas etapas de atomização houve melhora para o sinal de Cd em 60%, além ajudar na correção da interferência causada pela molécula PO ao separar temporalmente o sinal para PO do sinal para Cd. Aqui apesar da divisão da etapa de atomização os autores caracterizam a análise como simultânea.

É relevante denotar que como no artigo de Zvěřina et al. (2019) abordado acima, alguns autores chamam a estratégia dividida em mais de uma etapa de atomização, mas realizada em um mesmo comprimento de onda, de análise de simultânea. Assim não é incomum encontrar trabalhos indicados como simultâneos sendo realizados com uma atomização sequencial dos elementos (DOS SANTOS et al., 2009; DOS SANTOS et al., 2009a; VIGNOLA et al. 2010; ZVĚŘINA et al. 2019). Isso mostra que o termo simultâneo é um tanto quanto subjetivo e abre espaço a diferentes interpretações quanto aos requisitos para uma análise ser dita simultânea, quando se envolvem espécies com comportamento térmico diferente.

Considerando a análise de metais mas agora trazendo a visão da análise sequencial, um exemplo é o trabalho de Resano et al. (2011) em que se comparou a análise de Cd e Ni, em material de referência certificado de repolho branco, com atomização simultânea de Cd (228,802 nm) e Ni (228,998 nm) na temperatura de 2300 °C com os resultados obtidos ao se considerar a atomização sequencial de Cd (228,802 nm) a 1300 °C e Ni (234,554 nm) a 2500 °C. Aqui a atomização sequencial se mostrou mais adequada para o objetivo do trabalho ao permitir o uso de temperatura e o comprimento de onda ótimos para cada elemento e melhorar o sinal de ambos. Isso vem reforçar que a análise sequencial tem suas próprias vantagens em relação à análise simultânea, embora isso possa vir com uma diminuição da frequência analítica pela adição de etapas ao programa de temperatura e pelo tempo necessário para mudança do comprimento de onda.

Abriremos agora um espaço para relacionar as interpretações utilizadas para o termo simultâneo na literatura para análise de metais por HR-CS ASS, expandido essas interpretações para a análise de não metais por HR-CS MAS. Em HR-CS MAS não seria interessante categorizar as análises com vaporização sequencial sem mudança do comprimento de onda como uma análise sequencial. Afinal em HR-CS MAS a diferença entre uma vaporização sequencial ou simultânea é bem mais crítica, já que vaporizações que ocorrem em simultâneo implicam em possibilidades de interações totalmente diferentes daquelas em que a vaporização ocorre de forma sequencial, como por exemplo a possibilidade de competição na formação das espécies. Para esclarecimento, o presente trabalho tem como objetivo a vaporização simultânea de duas espécies moleculares diatômicas, vaporizadas na mesma temperatura e possuindo um comportamento térmico bastante similar, o que inclui a

possibilidade de competição na formação das espécies e esse tipo de análise verdadeiramente simultânea que este projeto se propõe estudar.

Para análise de não metais via espécies moleculares diatômicas, por sua vez, a estratégia sequencial foi aplicada pela primeira vez com mais de uma espécie molecular por HR-CS MAS por Rosa (2020), trabalho de autoria do mesmo que agora escreve esse documento, que realizou a determinação de bromo e flúor, em uma única alíquota de amostra, por vaporização sequencial de bromo *via* TIBr (342,9797 nm) a 900 °C e flúor *via* CaF (606,4322 nm) a 2100 °C, a estratégia sequencial foi considerada devido o comportamento térmico distinto dos analitos de forma que o programa de temperatura foi sequencialmente pensado de forma que a vaporização da primeira espécie mais volátil representasse a pirólise da segunda espécie menos volátil. Esse método foi aplicado com sucesso na determinação de bromo e flúor em amostras de medicamento e material de referência certificado de alga marinha, mas na amostra de poeira de estrada apenas o bromo pode ser determinado adequadamente.

Ainda sobre moléculas, considerando que ainda não foram apresentados trabalhos de determinação de não metais envolvendo mais de uma espécie molecular monitoradas simultaneamente por HR-CS MAS, o que se pode é ponderar sobre os desafios na vaporização simultânea, os quais são bastante diferentes daqueles encontrados na vaporização sequencial. Para avaliar essas diferenças de forma específica para moléculas apresentadas na literatura para bromo e flúor, vamos ponderar sobre duas abordagens em relação ao gerador das moléculas: o uso do mesmo gerador para ambas moléculas e o uso de geradores diferentes.

Para a vaporização sequencial considerando que as moléculas apresentadas na literatura para determinação de bromo e flúor com o mesmo gerador, como por exemplo CaBr e CaF, BaBr e BaF ou SrBr e SrF, possuem temperaturas de vaporização muito próximas, a divisão do programa de temperatura em duas etapas seria dificilmente possível com a moléculas já exploradas na literatura, visto que ambas as moléculas vaporizariam simultaneamente. Nesse caso, pode-se optar pelo uso de geradores diferentes e que possuam temperatura de vaporização suficientemente diferentes, o que não deve levar a grandes complicações já que é esperado que o gerador da primeira molécula se volatilize durante a primeira vaporização tal que esteja ausente na segunda vaporização, e da mesma forma é esperado que o gerador da segunda molécula não esteja disponível para reação na

fase de vapor na primeira etapa de vaporização. Todavia, no trabalho de Rosa (2020) utilizando geradores diferentes para vaporização sequencial de Br *via* TIBr e F *via* CaF, foi observado que para uma das amostras o gerador da primeira molécula influenciou negativamente na vaporização da segunda molécula. Isso indica que para algumas amostras pode sim ocorrer situações indesejadas como resultado dessa maior complexidade do sistema, o que demanda estudos adicionais para avaliar de que forma isso se dá, e isso só reafirma a necessidade de bons critérios analíticos para aplicação de um método a um novo tipo de amostra.

Já na vaporização simultânea, o fato de as moléculas apresentadas na literatura para esses halogênios que possuem o gerador em comum possuírem temperatura de vaporização similar é um ponto favorável. O uso de geradores diferentes poderia acarretar em um sistema muito complexo, considerando que cada halogênio pode potencialmente interagir com ambos os geradores (OZBEK; AKMAN, 2018a). Assim, o uso de um mesmo gerador se mostra como uma opção mais atrativa para a vaporização simultânea num primeiro momento. Vale ressaltar que nesse tipo de sistema é possível a ocorrência de interferência não espectral devido a competição pelo gerador para formação das moléculas diatômicas e essa preocupação se origina da observação dos estudos de interferência apresentados na literatura (OZBEK; AKMAN, 2019), onde é comum que um halogênio sofra interferência não espectral na presença de um excesso de outro halogênio. Essa quantidade considerada excessiva depende tanto da molécula quanto do halogênio em questão.

Para a determinação simultânea, outro requisito é a necessidade de encontrar bandas de absorção com sensibilidade adequada para ambas as moléculas dentro da pequena faixa espectral disponível para monitoramento simultâneo. Mesmo quando os requisitos de sensibilidade, comportamento térmico e ocorrência na mesma janela espectral são observados para as espécies de interesse, ainda é necessário considerar os desafios relacionados à possibilidade de sobreposição espectral e diferenças de sensibilidade entre as espécies.

Ainda que a literatura de preparo de amostras seja vasta em estratégias para resolver problemas de interferência química, estas envolvem tratamento de amostras por meio de abordagens que incluem o uso de solventes, extração e mascaramento de interferentes, entre outras alternativas que aumentam o tempo total de análise e aumentam as incertezas que podem levar a uma redução na precisão dos resultados. Nesse sentido, a quimiometria surge como ferramenta útil na resolução de problemas

de quantificação simultânea na presença de sobreposição espectral e/ou interferência desconhecida. Um requisito fundamental para alcançar precisão mesmo na presença de interferência é que a técnica analítica seja capaz de gerar dados de segunda ordem (GOMES et al., 2023; ESCANDAR et al., 2014).







2.3 ESTRUTURA DOS DADOS E CALIBRAÇÃO

A estrutura dos dados pode ser classificada por sua ordem para indicar o número de dimensões nas quais os dados foram gerados. Os dados considerados de ordem zero são os organizados em uma única dimensão, por exemplo um valor de absorbância integrada no tempo, um escalar para cada amostra. Os dados de ordem zero são sujeitos a calibração univariada, que modela a relação entre a resposta analítica (no exemplo, absorbância) e a concentração de um único analito, geralmente por regressão linear (OLIVIERI; ESCANDAR, 2014).

Os dados de primeira ordem são organizados em duas dimensões, por exemplo uma série de espectros de absorção, gerando um vetor para cada amostra. Esses dados de primeira podem ser submetidos à calibração multivariada (de primeira ordem) onde as relações multivariadas entre os múltiplos espectros de absorção e as concentrações de um ou mais analitos são modeladas simultaneamente (OLIVIERI; ESCANDAR, 2014).

Os dados de segunda ordem são dados organizados em três dimensões, um exemplo é um conjunto de espectros de absorção x tempo, coletados para diferentes concentrações de vários analitos, gerando uma matriz para cada amostra. A calibração multimodos (de segunda ordem) pode ser aplicada a esses dados de segunda ordem para modelar as interações entre as variáveis espectrais, temporais e de concentração. Portanto, a estrutura dos dados e a escolha da ferramenta de calibração estão intimamente relacionadas e à medida que a ordem dos dados aumenta a calibração multimodos torna-se uma ferramenta útil para extrair o máximo de informação dos conjuntos de dados analíticos (OLIVIERI; ESCANDAR, 2014). A Tabela 1 traz a representação da relação entre a dimensionalidade dos dados e o tipo de calibração aplicável.

Tabela 1 – Representação da relação entre a dimensionalidade dos dados e o tipo de calibração.

Ordem dos dados	Exemplos	Arranjo		Calibração
		Uma amostra	Conjunto de amostras	
Zero	Leitura de um eletrodo íon-seletivo	Escalar (tensor de ordem zero) 	Vetor (tensor de primeira ordem) 	<u>Univariada</u>
Primeira	Espectros de UV-vis, de fluorescência, de infravermelho, de ressonância magnética nuclear, voltamogramas	Vetor (tensor de primeira ordem) 	Matriz (tensor de segunda ordem) 	Multivariada (primeira ordem)
Segunda	Matrizes de excitação-emissão, matrizes obtidas acoplando equipamentos que produzem dados de primeira ordem, como a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas	Matriz (tensor de segunda ordem) 	Arranjo de matrizes (tensor de terceira ordem) 	Multimodos (segunda ordem)

Fonte: Adaptado de Escandar et al. (2014).

Outra alternativa de nomenclatura nesse contexto é a organização dos dados em diferentes dimensões ou modos. Ao descrever os dados por modos, a ênfase é dada em capturar a estrutura de variabilidade presente nos dados, identificando padrões e relações entre as diferentes fontes de variação nos dados para construção de modelos mais robustos e informativos. Na calibração multimodos, os dados são frequentemente organizados em três modos, representando cada fonte de variação nos dados. Por exemplo, em um conjunto de dados um modo pode representar as diferentes frequências espectrais, outro modo pode representar os diferentes tempos de observação e o terceiro modo pode representar as diferentes amostras (ESCANDAR et al., 2014).

Assim, as terminologias "segunda ordem" e "três modos" se referem ao mesmo conceito de organização dos dados em diferentes dimensões, mas enfocam aspectos diferentes da estrutura dos dados. O termo "Segunda ordem" foca no número de modos de uma única amostra, dados bidimensionais, enquanto "três modos" foca no número de modos de um conjunto de amostras, dados tridimensionais. Entre químicos analíticos a utilização da nomenclatura baseada na

ordem é mais comum, entretanto, a nomenclatura baseada em modos é preferida dentro da quimiometria (ESCANDAR et al., 2014).

Quando se trabalha com dados de segunda ordem, torna-se fundamental na escolha do algoritmo de calibração a avaliação quanto aos aspectos de bilinearidade/trilinearidade dos dados. A bilinearidade refere-se à capacidade de decompor um conjunto de dados em duas partes que podem ser multiplicadas entre si para recriar os dados originais (OLIVIERI; ESCANDAR, 2014, SMILDE et al., 2004).

Para explicar a bilinearidade, considere a equação para uma matriz de dados **X**:

$$\mathbf{X} = \mathbf{B} \mathbf{C}^T \quad (1)$$

A Equação 1 representa a decomposição da matriz de dados **X** de dimensão $I \times J$. Consideremos que cada linha represente o espectro de absorção para uma amostra i , tem-se assim dois modos, o modo- j de espectros e modo- i de amostras. A matriz **X** é decomposta em pesos e escores para gerar a matriz **B** de pesos e a matriz **C** de escores. A matriz **B** de dimensão $N \times J$, contém os N vetores de pesos que representam o perfil recuperado de cada constituinte da amostra que gera um sinal de absorção, e a matriz **C** de dimensões $I \times N$, contém os I vetores de escores que indicam a contribuição em intensidade de cada perfil recuperado na matriz de pesos em cada amostra i . A multiplicação de **B** x **C** permite reconstruir os dados da matriz **X**. Os dados são considerados bilineares se o número de colunas na matriz **B** (N) for igual ao número de constituintes que produzem sinal no sistema medido em **X**, e, portanto, haja concordância entre o número de perfis recuperados e o número real de constituintes da amostra. Dados não bilineares requerem um N consideravelmente maior que o número de constituintes como resultado da ocorrência de fenômenos mutualmente dependentes nos dois modos (ESCANDAR et al., 2014; OLIVIERI; ESCANDAR, 2014).

A trilinearidade por extensão é a capacidade de expressar dados tridimensionais, ou ditos de três modos, como o produto de três conjuntos de vetores ou matrizes e ao fixar os parâmetros em todos os modos exceto um, o efeito sobre os demais é linear e isso seja válido para todos os modos. Considere os dados formando um arranjo tridimensional de dimensões $I \times J \times K$, contendo um número i de amostras e as matrizes de dados de dimensão $J \times K$. Aqui, além dos modos j e k , de pesos, também teremos o modo “amostras”, o modo- i de escores. Por extensão do explicado para a bilinearidade os dados serão considerados trilineares se o número de colunas

N for igual ao número de constituintes que produzem sinal no sistema medido e dados não trilineares requerem um N consideravelmente maior que o número de constituintes. A mesma ideia pode ser expandida para definir a n -linearidade de dados n -dimensionais (ESCANDAR et al., 2014; OLIVIERI; ESCANDAR, 2014; SMILDE et al., 2004).

De maneira resumida, existem três tipos principais de dados. O primeiro tipo são os dados multilineares, ideais para modelos multilineares, podendo ser apropriadamente processado pelo algoritmo PARAFAC, por exemplo. O segundo tipo são os dados não multilineares que podem ser desdobrados em uma matriz de dados bilineares, apropriados para modelos de matriz bilinear aumentada, podendo ser apropriadamente processado pelos algoritmos de MCR-ALS ou U-PLS/RBL, por exemplo. O terceiro tipo consiste em outros dados não multilineares que não podem ser desdobrados, nesse caso pode-se recorrer a modelos de variáveis latentes e utilizar algoritmos como o N-PLS/RBL (ESCANDAR et al., 2014).

Para continuar a discussão sobre os modelos de calibração, dispensaremos a explicação dos, métodos de calibração univariada, que são bastante conhecidos e de uso mais amplamente difundido, principalmente quando falamos da regressão linear por mínimos quadrados (JURADO et al., 2017). Os tópicos seguintes discorrem sobre a calibração de primeira ordem e, em seguida, avança na discussão sobre os métodos de calibração de segunda ordem.

2.4 CALIBRAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM

Para facilitar a compreensão do texto deste ponto em diante, o presente parágrafo abre espaço para definir algumas notações e convenções utilizadas no presente trabalho. Os escalares (x) serão representados por letras em itálico, vetores (x) por letras minúsculas, matrizes (\mathbf{X}) por letras maiúsculas em negrito e arranjo de matrizes ($\underline{\mathbf{X}}$) por letras maiúsculas em negrito sublinhadas. As dimensões de matrizes e arranjo de matrizes podem ser apresentadas de forma explícita, por exemplo \mathbf{X} ($I \times J$) é um vetor de I linhas e J colunas.

Vários algoritmos de calibração de primeira ordem, podem ser empregados para lidar com dados de primeira ordem, tais como os algoritmos de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês *Partial Least Square*), regressão de componentes principais (PCR, do inglês *Principal Components Regression*), a resolução de curvas com mínimos quadrados alternantes (MCR-ALS, do inglês

Multivariate Curve Resolution alternating least squares) e redes neurais artificiais (ANN do inglês *Artificial Neural Network*).

A PCR é bastante popular e tem por base a análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Components Analysis*). A PCA é um algoritmo de decomposição de matrizes de dados, gerado pelas diferentes amostras, na soma de produtos vetoriais. Decomposições sucessivas geram novos componente, sendo que a primeira componente explica mais informações que a segunda, que por sua vez explica mais informações que terceira e assim sucessivamente (BRO, 2003; OLIVIERI, 2018). Cada componente corresponde a um par de vetores de pesos e escore. O vetor de pesos é referente a um padrão de distribuição dos dados comum às amostras com uma intensidade definida pelo vetor de escores. Uma representação da decomposição em componentes principais é apresentada na Figura 1.

Figura 1 - Representação da decomposição em componentes principais

$$\begin{array}{c}
 \boxed{\mathbf{X}} \\
 (I \times J)
 \end{array}
 =
 \begin{array}{c}
 \text{Pesos } (1 \times J) \\
 \hline
 \begin{array}{c}
 \boxed{\phantom{\mathbf{X}}} \\
 \text{Escore } (I \times 1)
 \end{array} \\
 \hline
 \text{Componente principal}
 \end{array}
 + \dots +
 \begin{array}{c}
 \boxed{\mathbf{E}} \\
 (I \times J) \\
 \text{Resíduo}
 \end{array}$$

Fonte: O autor, 2024.

Mas enquanto na PCA apenas uma matriz de dados participa da decomposição na regressão PLS tanto a matriz de dados quanto a matriz de concentrações participam da etapa de decomposição. Enquanto a decomposição em PCA busca a direção de maior variância em uma matriz de dados, no PLS o cálculo procura a direção nas duas matrizes tal que a correlação entre os escores seja maximizada (OLIVIERI, 2018).

O modelo multivariado da MCR-ALS é do tipo aditivo bilinear em que é avaliada a contribuição do espectro de cada substância pura na composição do espectro final. Isso, partindo da suposição que o espectro final é combinação linear dos espectros puros. A MCR-ALS utiliza um processo iterativo, chamado Mínimos Quadrados Alternados (ALS, do inglês *Alternating Least Squares*), para encontrar uma

solução que minimiza a diferença entre os dados originais e os dados reconstruídos a partir dos componentes identificados. Durante cada iteração, o algoritmo ajusta iterativamente os perfis e os espectros para alcançar uma solução ótima. Geralmente fornece resultados comparáveis àqueles obtidos por PLS. Enquanto a MCR-ALS tem a vantagem de reconstrução dos espectros puros, a PLS por sua vez se destaca por geralmente conseguir fornecer melhor exatidão, sendo o modelo mais utilizado para calibração multivariada (PARASTAR; SHAYE, 2015).

Se um sistema não consegue ser descrito por modelos lineares, uma saída é utilizar um modelo não linear. Assim, quando um conjunto de dados é possivelmente não linear. Uma linha lógica de desenvolvimento é testar primeiro um modelo linear, como PCR ou PLS, e utilizar modelos capazes de estabelecer relações não lineares entre variáveis dependentes e a matriz de calibração decomposta, tal como a calibração por ANN, apenas se os resultados obtidos não forem satisfatórios (OLIVIERI, 2018).

Os métodos de PLS e ANN são os mais comumente utilizados em absorção atômica para calibração multivariada. Por exemplo, Gruszka et al. (2021) utilizou PLS para a análise quantitativa de prata e nanopartículas de prata por absorção atômica em amostras de tônico para pele e prata coloidal, já Hernández-Caraballo et al. (2005) utilizou ANN na determinação de Cd em material de referência certificado de metais traço em água potável por absorção atômica para modelar o perfil não linear da curva de calibração, estendendo a faixa de calibração. Os modelos de PLS tem a vantagem de oferecer resultados que abrem mais espaço para interpretações químicas, comparado ao uso de modelos de ANN que, pelo seu funcionamento como uma “caixa preta”, dificulta interpretações químicas, mas em muitas situações viabiliza a obtenção de maior exatidão em relação a outros modelos (ANDRADE et al., 2008).

2.4.1 Calibração por regressão por mínimos quadrados parciais

A calibração por PLS, assim como o PCR, é baseado em “compressão dos dados” em que, ao invés de procurar selecionar variáveis altamente seletivas e lineares, se busca aproveitar toda a informação disponível no espectro. Essa “compressão dos dados” nada mais é do que a seleção de um subespaço de dimensão reduzida dos dados originais. Modelos de PLS fazem essa “compressão de dados” numa estrutura de variáveis latentes (BRO, 2003).

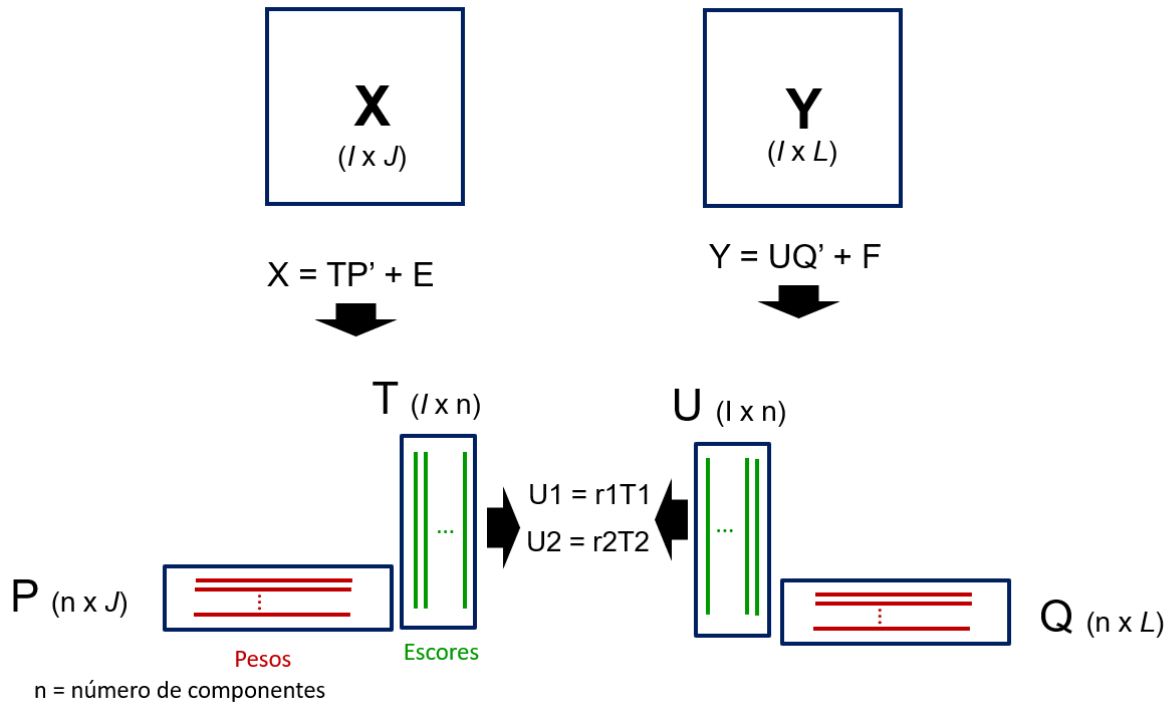
Consideremos duas matrizes de dados: a matriz **X** contendo as medidas instrumentais para cada amostra e a matriz **Y** contendo as concentrações dos elementos na amostra, que pode ser apenas um vetor y caso apenas um elemento da amostra é de interesse. O método de PLS tenta correlacionar a informação de **X** com **Y**. Onde geralmente a matriz **X** corresponde às medidas, ou algum outro tipo de informações, que se relacionam com os dados a serem preditos em **Y** e, por sua vez, **Y** corresponde aos valores a serem preditos a partir da matriz **X** (OLIVIERI, 2018).

O cálculo necessário é prontamente realizado com auxílio de softwares específicos que realizam as operações de forma automatizada. Existem uma gama de softwares pagos e gratuitos capazes de realizar cálculos de PLS para os diversos níveis de familiaridade do usuário, dentre elas temos interfaces gráficas desenvolvidas em R®, GNU octave®, Python® e Matlab®, ou até mesmo o statistica® que é um software dedicado a métodos estatísticos. Os softwares disponíveis vão desde os que permitem o controle sobre as linhas de comando e fornecem mais flexibilidade na sequência de processos a serem realizados até softwares com interface mais amigável ao usuário, por vezes dedicados a um uso mais específico e pensados para facilitar a interação de usuários que tem pouca familiaridade com essas ferramentas. A escolha fica mais a critério da familiaridade do usuário e da necessidade ou disposição do usuário em usar um software mais personalizável e flexível às automatizações que se deseje fazer ou em usar um ou mais softwares mais específicos e talvez menos flexíveis e mais limitados.

Para a decomposição do PLS em variáveis latentes imagine que inicialmente o conjunto de dados é projetado no espaço. Cálculos são realizados para encontrar uma direção dentro desse espaço em que os dados estão dispostos de tal forma que a covariância entre os dados da matriz **X** e **Y** seja maximizada, ou seja, um compromisso entre ajustar **X** e prever **Y**. Assim, no cálculo a matriz de dados é decomposta em $\mathbf{X} = \mathbf{TP}' + \mathbf{E}$, onde **T** contém os vetores de escores, **P'** contém os vetores de pesos e **E** são os resíduos. De forma análoga poderíamos fazer o mesmo para o conjunto **Y** obtendo $\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}' + \mathbf{F}$, onde **U** é a matriz contendo os vetores de escores, **Q'** é a matriz contendo os vetores de pesos e matriz **F** são os resíduos. Os vetores de pesos em PLS capturam a estrutura subjacente dos dados, padrões nem sempre óbvios. Os escores, por sua vez, representam definem as intensidades de cada vetor de pesos presente nos dados amostrais. Por fim, os resíduos são os dados que não puderam ser explicados pelos vetores de peso e que idealmente no modelo

final contém apenas o sinal do ruído (BRO, 2003). Uma representação da calibração por PLS é apresentada na Figura 2.

Figura 2 - Representação da decomposição em PLS



Fonte: O autor, 2024.

A decomposição em PLS gera vetores que são ortogonais. Assim, obtenção dos conjuntos de vetores de pesos e escores, acontece de forma sequencial: o resíduo após obtenção do primeiro par de vetores de pesos e escores é decomposto para obtenção o segundo par de vetores de pesos e escores, e assim sucessivamente. Quanto maior o número de pares de vetores pesos e escores são obtidos mais dos dados originais são explicados pelo modelo. No entanto, um número alto de variáveis latentes pode causar sobreajuste, que se caracteriza pela adição de ruído ao modelo (OLIVIERI, 2018).

A decomposição em PLS é feita de tal forma que o primeiro escore em X tem maior covariância com o primeiro escore em Y , tornando possível prever os escores em Y a partir dos escores em X . Para a relação T vs U , quanto mais próximo de 1 o valor do coeficiente de determinação (R^2) maior será a capacidade de predição dos valores de uma matriz a partir de outra, e esse é o tipo de situação que os algoritmos utilizados em PLS tentam maximizar. Por fim, uma medida de qualidade muito importante na avaliação do desempenho dessa regressão é o erro médio quadrático

da previsão (RMSEP, do inglês *Root Mean Square Error of prediction*) ou erro total, que reflete tanto erro aleatório quanto o erro sistemático (OLIVIERI, 2018).

A determinação do número de componentes, ou variáveis latentes, em PLS pode ser definido por vários métodos sendo o mais comumente empregado o método de validação cruzada deixando uma amostra de fora a cada vez. A cada rodada do uma amostra é excluída do conjunto utilizado para construção do modelo. O modelo obtido é utilizado para prever em todo o conjunto de dados, incluindo a amostra que foi deixada de fora na construção do modelo. Esse processo é repetido até que todas as amostras tenham sido deixadas de fora uma vez (ANDRADE et al., 2008).

O número de variáveis latentes pela validação cruzada pode ser determinado com base na evolução da soma dos quadrados dos resíduos de previsão (PRESS, do inglês *Prediction Residual Error Sum of Squares*) ao aumentar o número de variáveis latentes, dado pela equação:

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2 \quad (2)$$

onde n são o número de observações, y são os valores observados e \hat{y} são os valores previstos para os dados da etapa de previsão. De forma conveniente, pode-se usar o critério de Haaland descrito no trabalho de Haaland e Thomas (1988) utilizando a probabilidade p . Com base em resultados empíricos, o menor número de variáveis para o qual o valor p se torna menor que 0,75 deve apresentar um bom compromisso entre sobreajuste e falta de ajuste (OLIVIERI et al., 2009).

Para o PLS o algoritmo considerado padrão, e de uso mais difundido, é o de mínimos quadrados parciais iterativo não-linear (NIPALS, do inglês *Nonlinear Iterative Partial Least Squares*). Alternativamente é utilizado o também bastante popular modificação estatisticamente inspirada dos mínimos quadrados parciais (SIMPLS, do inglês *Statistically Inspired Modification of the Partial Least Squares*) ou, ainda, alguma das variações menos populares destes algoritmos. (ALIN; AGOSTINELLI, 2017; COOK; FORZANI, 2021; LOU et al., 2024).

A regressão por PLS é baseada em combinações lineares dos regressores e as variáveis alvo. Enquanto o algoritmo NIPALS, utilizado na PLS, é funcional para decomposição de dados que apresentam tanto relações lineares quanto não lineares a modelo falha na etapa de predição se a relação entre preditores e resposta é não linear. Contudo mesmo nessa condição, se a fuga da linearidade do sistema subjacente for leve o modelo ainda consegue boas predições (ANDRADE et al., 2008; COOK; FORZANI, 2021).

Há ainda a distinção de dois tipos de PLS o PLS-1 e PLS-2. Na PLS-1 um modelo de calibração é construído para cada analito individualmente, assim, o conjunto de dados é decomposto de forma a maximizar o ajuste para um único analito de cada vez. Nisso, a matriz **Y** se torna equivalente a um vetor y , e o que se busca é máxima covariância entre o vetor y e os escores da matriz **X**, e em seguida o mesmo processo pode ser repetido para os demais analitos. Assim, os dados mais relevantes para cada analito são maximizados em cada modelo individual. Já a PLS-2 é mais adequada para aplicação em casos onde há correlações nas colunas da matriz **Y**, ou seja, haja correlações entre os analitos. Na PLS-2 apenas um modelo é construído englobando todos os analitos e o algoritmo tenta otimizar a calibração dos analitos simultaneamente utilizando escores ortogonais em **Y**, para aliviar os efeitos da correlação entre os analitos (OLIVIERI, 2018).

2.5 CALIBRAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM

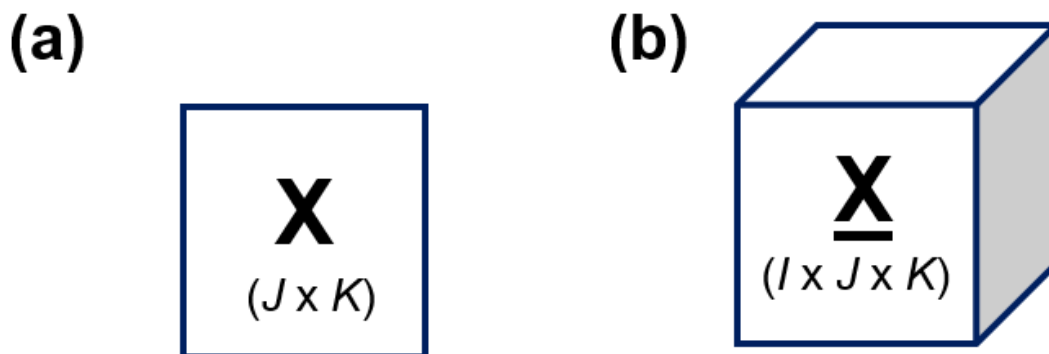
A calibração multimodos, também conhecida como calibração de ordem superior, é uma generalização das abordagens tradicionais de calibração univariada e multivariada, para dados de ordem maior, oferecendo vantagens significativas na modelagem de sistemas mais complexos e na resolução de problemas de sobreposição de sinais. Uma das características distintivas da calibração multimodos é a sua capacidade de processar a estrutura de dados de ordem superior, onde múltiplas fontes de variação estão presentes simultaneamente. Em contraste com a calibração univariada, que se concentra em uma única dimensão de dados, e a calibração multivariada, que lida com duas dimensões, a calibração multimodos se propõe a modelar e interpretar informações em três ou mais dimensões. Uma vantagem da calibração multimodos, viabilizada pelo uso dos dados em três ou mais dimensões, é a capacidade de lidar com a chamada "vantagem de segunda ordem". Além disso, ao aumentar a ordem dos dados analíticos, é possível obter maior sensibilidade e melhores limites de detecção e quantificação (OLIVIERI; ESCANDAR, 2014).

Os dados de segunda ordem são caracterizados pelo sinal analítico que surge do monitoramento da amostra em dois modos instrumentais (genericamente denominados modo- j e modo- k). Cada item de informação registrada (x) é identificado pelas coordenadas j e k . Todas as informações coletadas são organizadas em uma matriz **X** ($J \times K$), representada na Figura 3. No caso dos dados de HR-CS GF MAS,

os modos instrumentais são tempo e comprimento de onda, onde são registradas matrizes de tempo \times comprimento de onda. Quando um conjunto de i amostras é analisado por HR-CS GF MAS, são obtidas i matrizes \mathbf{X} (tempo \times comprimento de onda).

Dados de segunda ordem podem ser modelados, utilizando os algoritmos apropriados, para alcançar a vantagem de segunda ordem, que consiste na quantificação de espécies químicas com exatidão aceitável, mesmo na presença de interferência não presente na etapa de construção do modelo. Dentre os algoritmos de calibração de segunda ordem, os mais conhecidos são os de análise de fatores paralelos (PARAFAC, do inglês *Parallel Factor Analysis*), resolução de curva multivariada - mínimos quadrados alternados (MCR-ALS, do inglês *Multivariate Curve Resolution - Alternative Least Squares*), mínimos quadrados parciais desdobrados (U-PLS, do inglês *Unfold Partial Least Squares*) e mínimos quadrados parciais multidimensionais (N-PLS, do inglês *N-way Partial Least Squares*). Os algoritmos de U-PLS e N-PLS são acoplados a uma etapa de pós-calibração chamada bilinearização residual (RBL, do inglês *Residual Bilinearization*) para garantir a vantagem de segunda ordem (ANZARDI et al., 2021; BRO, 1997; GOMES et al., 2014, 2015).

Figura 3 - Representação do tipo de dados obtidos em HR-CS GF MAS para (a) cada amostra, nos modo- j (tempo) e modo- k (comprimento de onda), e (b) o arranjo do dados para as várias i amostras.



Os métodos PARAFAC, U-PLS e N-PLS serão melhores discutidos nos tópicos a seguir. Como já abordado no tópico 2.5, enquanto a MCR-ALS tem a vantagem de reconstrução dos espectros puros, a PLS por sua vez se destaca por geralmente conseguir fornecer melhor exatidão, sendo o modelo mais utilizado para calibração multivariada (PARASTAR; SHAYE, 2015).

O modelo para dados de segunda ordem da MCR-ALS utiliza a estrutura de dados desdobrados e é bastante utilizado para lidar com dados cromatográficos. Os dados cromatográficos fogem da trilinearidade devido à falta de repetibilidade do tempo de eluição, entretanto, devem reter a bilinearidade necessária para aplicação satisfatória da MCR-ALS que utiliza os dados desdobrados (ANZARDI et al., 2021). Modelos bilineares como os de MRC-ALS, e o próprio PLS, possuem mais de uma resposta possível para alcançar um mesmo ajuste pode ser necessário impor restrições na etapa de decomposição para obter uma resposta com significado analítico tais como, por exemplo: não negatividade (para definir que valores negativos não são permitidos nos modos dos dados), unimodalidade (para definir que o modo espectral pode possuir um único máximo para cada analito, aplicável a dados cromatográficos, por exemplo) e trilinearidade (para forçar o mesmo perfil dentro de cada modo de dados), dentre outras (CÂMARA et al., 2024; OLIVIERI; ESCANDAR, 2014).

2.5.1 Análise de Fatores Paralelos (PARAFAC)

O PARAFAC é uma extensão da PCA para dados de ordem superior. Uma vez que o PCA consegue lidar apenas com dados bidimensionais (tensorial de segunda ordem, ou ditos matriciais), tensores de ordem superior para serem processados por PCA deveriam ser desdobrados, sendo a matriz resultante desse desdobramento também chamada de matriz aumentada. Entretanto, o desdobramento leva a aumento dos graus de liberdade e a dita vantagem de segunda ordem não é alcançada. A análise de componentes principais de três modos, conhecida como Tucker3, trata diretamente os dados tensoriais, sem desdobramento em matrizes. O Tucker3 é um caso restrito da PCA para ordem superior. O PARAFAC, por sua vez, é um caso restrito de Tucker3 para dados trilineares (BRO 1997; EVERITT; KROONENBERG, 1986; OLIVIERI; ESCANDAR, 2014; SMILDE et al., 2004).

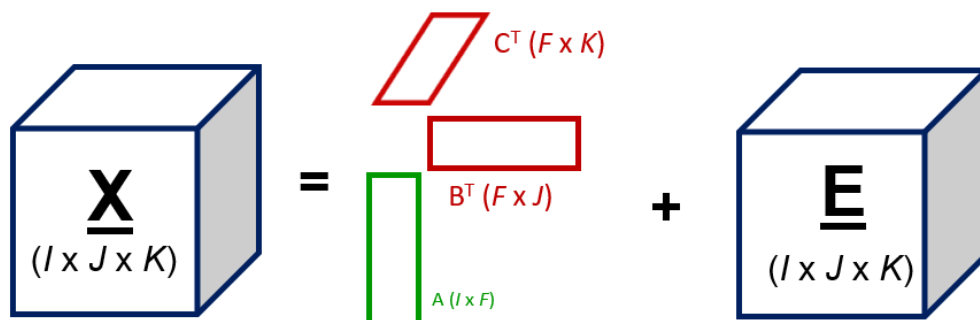
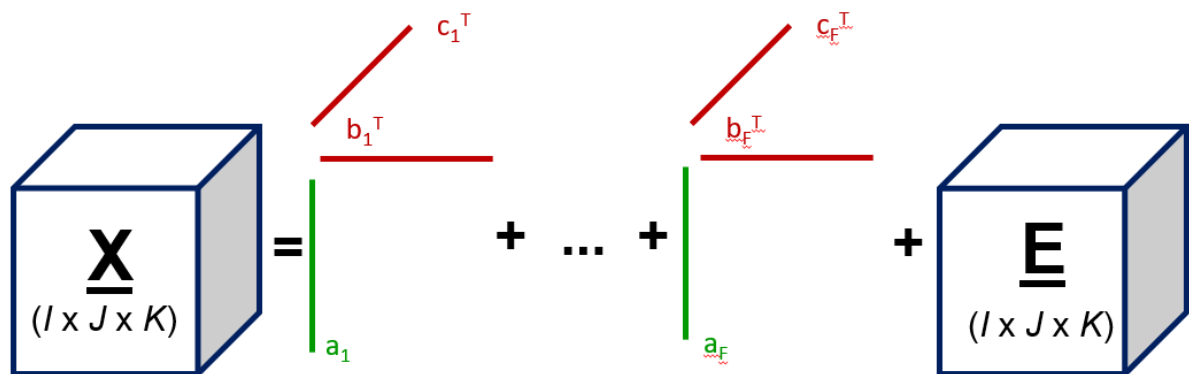
A ideia básica por trás do PARAFAC é decompor um tensor de terceira ordem na soma de produtos de três vetores, os ditos componentes principais, aqui composto de vetor de escores e dois vetores de peso. Ao contrário da PCA, as componentes no PARAFAC não são necessariamente ortogonais entre si, o que significa que a variação explicada não pode ser atribuída separadamente à cada componente. Em vez disso, a inclusão ou exclusão de componentes afeta todas as outras. Essa decomposição em PARAFAC geralmente é feita por Mínimos Quadrados Alternados (ALS, do inglês Alternating Least Squares) (BRO 1997; EVERITT; KROONENBERG, 1986; OLIVIERI; ESCANDAR, 2014; SMILDE et al., 2004).

O PARAFAC é expresso em notação matricial como:

$$\underline{\mathbf{X}} = \mathbf{A}(\mathbf{B} \odot \mathbf{C})^T + \underline{\mathbf{E}} \quad (3)$$

onde \mathbf{A} , \mathbf{B} e \mathbf{C} são os modos do tensor de dados, \odot é o produto Khatri-Rao, equivalente a um o produto Kronecker realizado coluna a coluna, e $\underline{\mathbf{E}}$ são os resíduos (BRO; KIERS, 2003). Uma representação da decomposição em fatores paralelos é apresentada na Figura 4.

Figura 4 - Representação da decomposição em PARAFAC



F = número de fatores

Fonte: O autor, 2024.

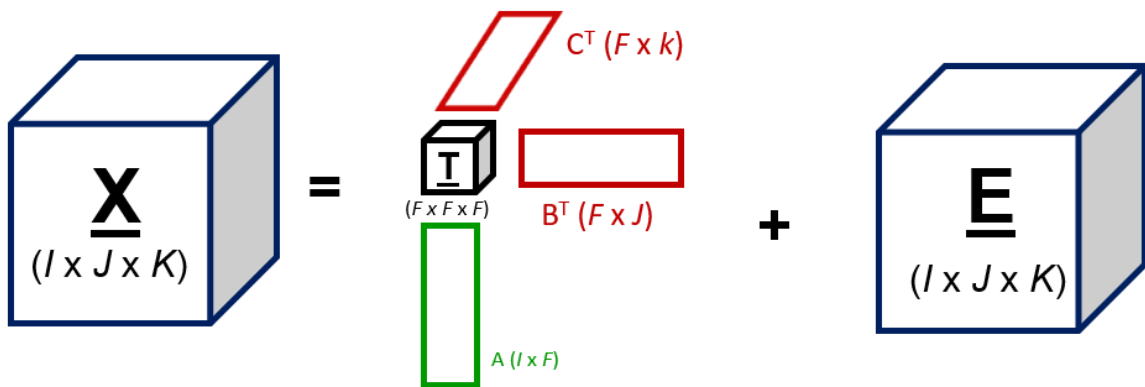
O Tucker3, por sua vez, é expresso em notação matricial como:

$$\underline{\mathbf{X}} = \underline{\mathbf{A}}\underline{\mathbf{G}}(\underline{\mathbf{B}} \otimes \underline{\mathbf{C}})^T + \underline{\mathbf{E}} \quad (4)$$

onde $\underline{\mathbf{G}}$ é o tensor de núcleo e \otimes é o produto Kronecker (KOMPANY-ZAREH et al., 2012).

O PARAFAC é um caso restrito de Tucker3 no qual o tensor de núcleo $\underline{\mathbf{G}}$ tem em sua superdiagonal valores 1 e fora dela valores zero, esse tensor binário específico identificaremos como $\underline{\mathbf{I}}$ (BRO; KIERS, 2003). Uma representação do PARAFAC descrito como um caso restrito de Tucker3 é apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Representação do PARAFAC como um caso restrito de Tucker3.



F = número de fatores

Fonte: O autor, 2024.

Uma etapa crítica do PARAFAC é a determinação do número de fatores. Um indicativo do número de fatores adequado para evitar sobreajuste do modelo PARAFAC pode ser indicado pelo valor do diagnóstico de consistência de núcleo (CORCONDIA, do inglês *core consistency diagnostic*), proposto por Bro e Kiers (2003). Essa medida avalia a similaridade entre o tensor $\underline{\mathbf{G}}$ e o tensor superdiagonal $\underline{\mathbf{I}}$ de uns implícitos.

$$CORCONDIA = 100 \times \left(1 - \frac{\sum_{d=1}^F \sum_{e=1}^F \sum_{f=1}^F (g_{def} - t_{def})^2}{\sum_d^F \sum_e^F \sum_f^F t_{def}^2} \right) \quad (5)$$

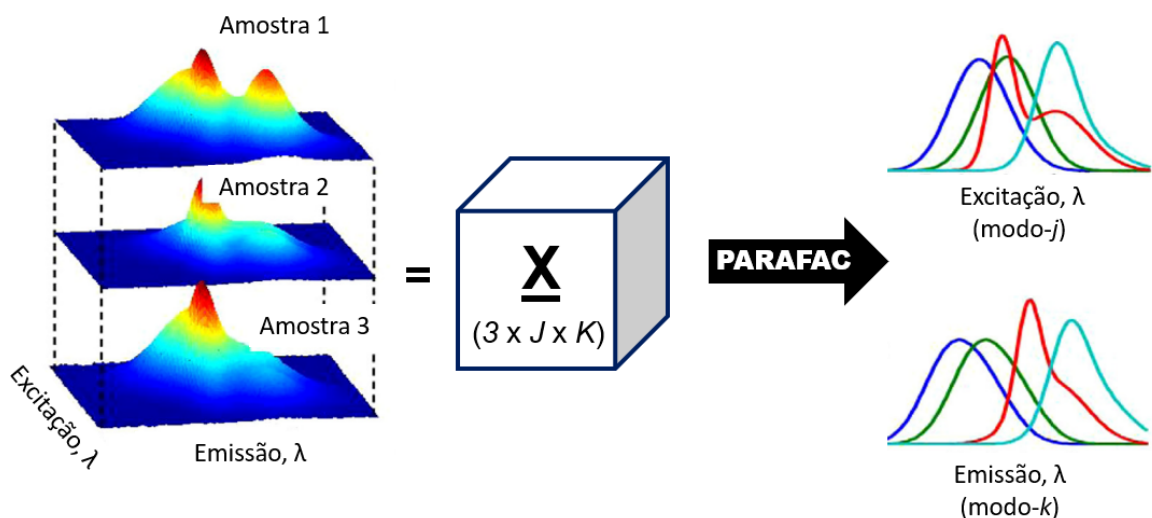
Onde g_{def} são os elementos do tensor $\underline{\mathbf{G}}$ e t_{def} são os elementos do tensor $\underline{\mathbf{T}}$ para um número determinado de fatores (F).

O valor de CORCONDIA indica o grau de ajuste entre o modelo obtido e os dados originais. O modelo será considerado adequado quando o valor de CORCONDIA estiver acima de 90%, problemático se estiver próximo de 50% e inválido se estiver próximo de zero ou for negativo. Entretanto, considerando que o valor CORCONDIA é uma avaliação conservativa, outras métricas devem ser consideradas para complementar a definição do número de fatores, além de ser importante avaliar se os perfis obtidos pelo modelo são coerentes com o conhecimento químico do sistema (BRO; KIERS, 2003; HALBERG et al. 2023).

Uma vantagem do PARAFAC é a propriedade de unicidade, ou seja, uma única resposta para a decomposição do modelo sem a necessidade de impor restrições. Isso se deve ausência de liberdade rotacional e está diretamente ligado à vantagem de segunda ordem, a possibilidade de quantificação mesmo na presença de interferentes não presentes na construção do modelo (OLIVIERI; ESCANDAR, 2014).

Uma representação visualmente mais amigável da decomposição em PARAFAC é apresentada na Figura 6. Nesse exemplo adaptado da literatura pode-se observar a decomposição dos dados de excitação × emissão para três amostras. Cada amostra contém diferentes proporções de quatro substâncias e a decomposição PARAFAC permite obter o perfil recuperado nos modos de excitação e de emissão para as quatro substâncias.

Figura 6 - Representação ilustrativa da decomposição PARAFAC destacando a obtenção dos vetores de pesos nos modos j e k .



Fonte: adaptado de Escandar et al. (2014).

2.5.2 Mínimos Quadrados Parciais Desdobrados com Bilinearização Residual (U-PLS/RBL) e Mínimos Quadrados Parciais Multidimensionais com Bilinearização Residual (N-PLS/RBL)

O método de mínimos quadrados parciais desdobrados com Bilinearização Residual (U-PLS, do inglês *Unfold Partial Least Squares*) é a adaptação do PLS para dados de segunda ordem, que consiste em desdobrar a matriz de dados para aplicação do PLS tradicional, particularmente útil quando os dados fogem da linearidade em um, ou nos dois, modos de dados. Há de se observar que o desdobramento dos dados aumenta os graus de liberdade e a vantagem de segunda ordem não é alcançada. Entretanto, o algoritmo de bilinearização residual (RBL, do inglês *residual bilinearization*) surge para permitir a obtenção de vantagem de segunda ordem. O U-PLS acoplado a etapa de bilinearização residual (U-PLS/RBL) permite, assim, lidar com dados que fogem da trilinearidade em um ou dois modos e ainda alcançar a vantagem de segunda ordem.

O algoritmo de RBL é utilizado para separar os efeitos indesejados de interferentes em amostras de teste, isolando apenas as informações relevantes sobre os constituintes calibrados. Para isso, a matriz de resíduos das amostras teste são modelados considerando um modelo bilinear, como a PCA para identificar e então remover os efeitos indesejados. Os dados das amostras testes são então separados na contribuição dos dados aptos a calibração por PLS e a contribuição de interferentes. No final, o que a RBL faz é minimizar o erro residual para que este corresponda apenas ao ruído. Assim, no modelo final de U-PLS/RBL é necessário definir tanto o número de componentes, associado às espécies de interesse, na etapa de calibração por PLS, como definir o número de componentes, associados aos interferentes no conjunto de teste, na etapa de RBL (CULZONI et al., 2007; OLIVIERI; ESCANDAR, 2014).

A etapa de RBL realizada para o conjunto de amostras de teste pode ser expressa pela equação:

$$\mathbf{X}_{\text{teste}} = \mathbf{t}_{\text{RBL}}\mathbf{P} + \mathbf{B}_{\text{RBL}}\mathbf{C}_{\text{RBL}} + \mathbf{E}_{\text{RBL}}$$

onde $\mathbf{B}_{\text{RBL}}\mathbf{C}_{\text{RBL}}$ representa a contribuição dos interferentes, \mathbf{E}_{RBL} contém os resíduos a serem minimizados na etapa de RBL e \mathbf{P} é a matriz de pesos mantida constante e \mathbf{t}_{RBL} é o vetor de escores corrigido da contribuição das interferências na etapa de RBL (OLIVIERI; ESCANDAR, 2014).

O método de mínimos quadrados parciais multidimensionais (N-PLS, do inglês *N-way Partial Least Squares*) é uma generalização do PLS tradicional para dados de segunda ordem, ou superior. O N-PLS/RBL utiliza uma abordagem de bilinearização residual para alcançar a vantagem de segunda ordem. Podemos ver o N-PLS como uma mistura do PARAFAC e do PLS-1, que também pode ser generalizado considerando o PLS-2. Assim, é realizada a decomposição do tensor \underline{X} no produto de um vetor de escores e dois vetores de pesos, uma tríade. A decomposição no N-PLS é feita de tal forma que o primeiro escore em \underline{X} tenha a maior covariância com os escores de y , tornando possível prever os scores em y a partir dos escores em \underline{X} . Como os vetores aqui não serão ortogonais é necessário levar em consideração todos os vetores de escores (BRO, 1996; SMILDE, 1997).

2.6 FIGURAS DE MÉRITO

As figuras de calibração univariada (de ordem zero) são determinadas por equações bastante conhecidas. Entretanto, para os modelos de calibração multivariada e multimodos algumas figuras não podem ser estimadas da mesma forma que em uma calibração univariada e a definição das figuras de mérito se torna bastante complexas. Para a calibração de primeira ordem um relatório técnico da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*) foi publicado por Olivieri et al. (2006) como revisão das propostas de generalização das figuras de mérito para a calibração multivariada. Valderrama et al. (2009) também apresenta uma revisão sobre as figuras de mérito em calibração multivariada.

Na calibração de primeira ordem, a generalização de muitas das figuras de mérito já é bem estabelecida, sendo até relativamente simples a generalização de figuras de mérito como exatidão e precisão, mas requerendo um cálculo um pouco mais complexo para estimar figuras como sensibilidade e razão sinal/ruído. Já para os métodos de calibração de segunda ordem, o cálculo tem um grau de complexidade adicional. Uma descrição completa das figuras de mérito analítico na calibração de segunda ordem pode ser encontrada no artigo de revisão de Olivieri (2014).

Duas métricas bastante utilizadas na calibração multivariada e multimodos são a raiz do erro quadrático médio de previsão (RMSEP, do inglês *Root Mean Square Error of Prediction*) e o erro relativo de previsão (REP, do inglês *Relative Error of Prediction*).

O RMSEP é uma medida da diferença entre os valores observados e os valores previstos pelo modelo e pode ser calculado como a raiz quadrada da média dos quadrados dos erros entre os valores observados e os valores previstos:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2}{n}} \quad (6)$$

onde n são o número de observações, y são os valores observados e \hat{y} são os valores previstos para os dados da etapa de previsão. O valor de RMSEP é expresso na mesma unidade que a variável de resposta e quanto menor o seu valor melhor ajuste do modelo aos dados. Por sua vez, o REP é geralmente expresso em percentagem e pode ser calculado pela equação:

$$REP(\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2}{y_i^2 \times n}} \times 100\% \quad (7)$$

onde n são o número de observações, y são os valores observados e \hat{y} são os valores previstos para os dados da etapa de previsão (BRAGA et al., 2007).

Outras figuras de mérito em calibração multivariada e multimodos incluem a sensibilidade (SEN), o inverso da sensibilidade analítica (γ^{-1}) e limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ).

Na calibração de primeira ordem a SEN é específica de cada analito pois a sensibilidade nesse caso é resultado do perfil recuperado de cada analito e não da intensidade do sinal nos dados originais.

Na calibração de segunda ordem, a SEN representa a razão entre a incerteza do sinal analítico (σ_x) e a incerteza da concentração (σ_y) e tem unidades de concentração⁻¹ sendo que um valor de sensibilidade é definido para cada amostra individualmente. O inverso da sensibilidade analítica (γ^{-1}) indica a diferença mínima que os modelos podem discriminar, considerando o ruído instrumental como única fonte de erros experimentais. O inverso da sensibilidade analítica é estimado como a razão entre o ruído instrumental e a sensibilidade, e tem unidades de concentração. O limite de detecção (LOD, do inglês *limit of detection*) e o limite de quantificação (LOQ, do inglês *limit of quantification*) podem ser estimados como:

$$LOD_n = 3,3 \left(SEN_n^{-2} \sigma_x^2 + h_0 SEN_n^{-2} \sigma_x^2 + h_0 \sigma_{y_{cal}}^2 \right)^{1/2} \quad (8)$$

$$LOQ_n = 10 \left(SEN_n^{-2} \sigma_x^2 + h_0 SEN_n^{-2} \sigma_x^2 + h_0 \sigma_{y_{cal}}^2 \right)^{1/2} \quad (9)$$

onde n é o analito de interesse, h_0 é a variância do branco.

O LOD e LOQ na calibração de segunda ordem são específicos de cada amostra na calibração de segunda, já que estará relacionado ao grau de dificuldade, encontrado pelo algoritmo, na separação do sinal do analito dos demais dados.

3 ESTADO DA ARTE

Não foram encontrados na literatura trabalhos envolvendo a determinação simultânea de não metais *via* espécies moleculares utilizando HR-CS MAS tampouco com o uso de ferramentas quimiométricas para determinação. Essa ausência na literatura de trabalhos que relatem o uso da estratégia de vaporização simultânea na determinação de não metais, *via* espécies moleculares diatômicas, por HR-CS MAS, é uma lacuna no conhecimento científico, o que denota a relevância da exploração dessa temática.

Abad et al. (2017) utilizou o modelo PLS na determinação da razão isotópica de boro *via* molécula de BH e esta foi a única aplicação encontrada de calibração multivariada utilizando HR-CS MAS encontrada na literatura.

Boschetti et al. (2016) realizou a determinação simultânea e sequencial de quatro elementos utilizando HR-CS AAS e HR-CS MAS, na primeira etapa do programa de aquecimento foi monitorado Cd (228,802 nm) com atomização em 1700 °C e em seguida foram monitorados Cr (425,433 nm), Fe (425,076 nm) e Al (425,315 nm) simultaneamente com atomização em 2600 °C, onde Al foi monitorado *via* AlH.

Pires et al. (2020) realizou a determinação simultânea e sequencial de três elementos utilizando HR-CS AAS e HR-CS MAS, na primeira etapa do programa de aquecimento foi monitorado Cl *via* InCl em 267,2181 nm com temperatura de vaporização de 1800 °C e em seguida foram monitorados Si (252,8508 nm) e Fe (252,7435 nm) simultaneamente em 2600 °C.

Uma das aplicações interessantes da técnica de HR-CS MAS é a sua utilização para determinação isotópica. Nakadi et al. (2016) realizou a determinação isotópica de Br *via* CaBr monitorando Ca^{81}Br em 600,467 nm e Ca^{79}Br em 600,492nm, destacando o potencial para calibração por diluição isotópica. Abad et al. (2017) realizou a determinação da razão isotópica de boro ^{10}B e ^{11}B *via* molécula de BH utilizando calibração multivariada com regressão por PLS.

Rosa (2020) realizou a determinação de Br *via* TIBr (342,9797 nm; $T_{\text{vaporização}}=900$ °C) e F *via* CaF (606,4322 nm; $T_{\text{vaporização}}=2100$ °C) por vaporização sequencial, sendo a primeira vez que essa estratégia foi aplicada com mais de uma espécie molecular. Essa estratégia se diferencia das demais mostradas na literatura tanta pela presença de dois geradores diferentes bem como pela divisão em duas etapas de vaporização distinta para cada molécula, onde a vaporização da primeira molécula

funciona como a pirólise da molécula seguinte. Assim, é um trabalho relevante ao pavimentar o caminho na exploração de novas possibilidades em HR-CS GF MAS.

Diversas moléculas diatómicas foram utilizadas na literatura para determinação de bromo e flúor por HR-CS MAS com forno de grafite. Para bromo foram utilizadas as moléculas: **AlBr** (HUANG et al. 2008), **BaBr** (TURHAN et al., 2019), **CaBr** (FLÓREZ; RESANO, 2013; HUANG et al., 2008; NAKADI et al., 2016; LIMBURG; EINAX, 2013; PEREIRA et al., 2014), **SrBr** (GUNDUZ; AKMAN, 2014) e **TlBr** (CACHO et al., 2018; ROSA; MARANHÃO, 2022). O número de aplicações para flúor foi bem maior e nos últimos 12 anos as moléculas utilizadas na literatura foram: **AlF** (BÜCKER; ACKER, 2012), **BaF** (OZBEK; AKMAN, 2014), **CaF** (AKHDHAR et al., 2020; BOSCHETTI et al., 2017; BORGES et al., 2014, 2016; CADORIM et al., 2018; DE GOIS et al., 2016; HUANG et al., 2014; KRAWCZYK-CODA; STANISZ, 2017; MACHADO et al., 2015; MORO et al., 2021; OZBEK; AKMAN, 2013b, 2015, 2016a, 2016b, 2018b; ROSA; MARANHÃO, 2022; XING et al., 2018), **InF** (CADORIM et al., 2018), **GaF** (CADORIM et al., 2018; GAWOR et al. 2021; GEHRENKEMPER et al., 2021; KRÜGER et al., 2012; LEY et al., 2017; METZGER et al., 2019; QIN et al., 2012; WÜRTENBERGER; GUST, 2014) e **SrF** (OZBEK; AKMAN, 2012; OZBEK et al., 2016).

Nos trabalhos acima descritos o uso de fornos de grafite com recobrimento permanente, foi a estratégia mais comum, utilizado principalmente no intuito de aumentar a vida útil do forno. Alguns trabalhos não utilizaram nenhum modificador químico e em um número menor de trabalhos se utilizou modificadores químicos adicionados em solução. Apenas 6 trabalhos utilizaram modificadores adicionados em solução, foram estes: nitrato de paládio, nanopartículas de paládio e nitrato de prata, utilizados como modificador na determinação de bromo; nitrato de bário, Pd/Mg + zircônio e nitrato de cálcio, utilizados na determinação de flúor.

As temperaturas de vaporização para a maioria das moléculas utilizadas para determinação de bromo e flúor foram próximas de 2000 °C. Apenas as moléculas TlBr e GaF destacaram-se por possuir temperaturas de vaporização de 900°C e 1550 °C, respectivamente, bastante diferente das demais.

Quanto aos valores de limite de detecção para bromo, Limburg e Einax (2013) obtiveram limite de detecção de 0,078 ng utilizando a molécula de CaBr; Cacho et al. (2018) obteve um LOD de 0,3 para TlBr e os demais trabalhos não tiveram um grande diferença nos valores de LOD, os quais ficaram entre 1,6 e 5,4 ng. Já para flúor a molécula de GaF se mostrou a mais sensível com limites de detecção por volta de

0,005 ng, enquanto CaF teve limites de detecção por volta de 0,2 ng, similar aos obtidos para as demais moléculas utilizadas na determinação de flúor.

A molécula de CaF foi a molécula mais utilizada para a determinação de flúor e, embora cada molécula tenha um comportamento individual, algumas situações experimentais observáveis para essa molécula são de certa forma uma ocorrência prováveis de se observar para outras moléculas. Assim, observar a literatura disponível para CaF nos ajuda na tentativa de compreender melhor sistemas semelhantes. Huang et al. (2014) utilizou HR-CS MAS com amostragem direta de sólidos para determinação de flúor *via* CaF (606,44 nm; $T_{\text{vaporização}} = 2300 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e observou a presença de interferência espectral e não espectral por formação de CaCl na presença de um excesso de cloro. Além disso, destacou a função simultânea do cálcio como formador da molécula e modificador, diminuindo a volatilização do flúor durante a pirólise o que tornou desnecessário o uso de modificadores adicionais.

Abad et al. (2018) avaliou o zircônio, com estrutura cúbica de ZrO_2 , como modificador permanente e propôs a ocorrência de um mecanismo de catálise heterogênea em superfície para formação da molécula de CaF. Onde o ZrO_2 é ativado na pirólise a $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e NaF e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ são adsorvidos na superfície recoberta do tubo de grafite, formando o estado de transição $\text{ZrO}(\text{OCaF})$ e liberando Na e NO_x . Entretanto, para a molécula de CaBr houve diminuição do sinal com o uso de Zr e isso deve ocorrer porque o bromo se adsorve melhor em tubos de grafite não recobertos, pela formação de compostos de intercalação estáveis, conforme relatado pela literatura.

Ozbek e Akman (2018a, 2019) avaliaram a interferência ocasionada presença dos metais Ga, Al, Ba e Sr e sais de cloro, bromo e sulfato na determinação de F *via* CaF. Eles denotam que interferências podem ocorrer tanto devido a presença dos metais quanto dos não metais envolvendo o analito e o gerador da molécula. Indicam ainda que a formação da molécula ocorre por combinação na fase gasosa e interações na fase gasosa são a principal fator na supressão de sinal analítico pela presença dos interferentes.

Ozbek; Akman (2013a) investigaram os mecanismos de formação da molécula de SrF em HR-CS GF MAS. Eles indicam que a formação da molécula fundamentalmente ocorre através de combinação de Sr e F na fase gasosa. Independentemente se as soluções contendo F e Sr fossem injetadas em compartimentos separados ou em um mesmo compartimento a mesmo perfil do sinal

era obtido. A curva de pirolise para as soluções misturadas, apesar de fornecer o mesmo perfil observado para a condição de injeção separada, forneceu um sinal cerca de 10% maior, que mesmo sendo uma pequena diferença indica que as interações entre os elementos na fase condensada, nessa situação é esperada a formação de SrF_2 durante a secagem e isso pode e isso pode levar a uma melhor e mais rápida interação dos elementos na fase gasosa. Além disso, ao se injetar uma solução concentrada de gálio em um compartimento separado na plataforma e Sr e F misturados no outro compartimento, é possível observa uma diminuição do sinal de SrF devido a formação de GaF, reforçando que, apesar das interações fases condensadas ocorrerem, a combinação em fase gasosa tem papel determinante na formação destas moléculas.

Zaitceva et al. (2014) fizeram um estudo detalhado com simulação computacional termodinâmica do equilíbrio utilizando o software HSC 6.1 e desenvolveram um algoritmo para avaliar cada etapa do programa de temperatura para formação de SrF. Foi verificada a formação de SrF com decomposição de SrF_2 quando Sr e F são injetados juntos e a combinação em fase gasosa quando os elementos são injetados separados. Além disso, o autor indica que a simulação apresentou boa concordância com os dados práticos, quanto o perfil das curvas de pirólise, formação da molécula SrF e ocorrência de interferência pela presença de gálio. Assim, a simulação pode ser uma ferramenta útil para explorar esses sistemas.

Ozbek et al. (2012) utilizaram a molécula SrF para determinação de flúor por HR-CS GF MAS e, dentre os comprimentos de onda investigados para monitorar essa molécula, foi encontrado que a banda de absorção em 651,187 nm forneceu a maior sensibilidade. A temperatura de vaporização utilizada foi de 2200 °C e quanto ao uso de modificadores os autores avaliaram o uso de Ir, Zr, Pd e Pd + Mg como modificadores e em todos os casos o uso de modificador foi desfavorável com redução da sensibilidade e diminuição da reprodutibilidade. Mais recentemente Kowalewska (2024) utilizou a molécula de SrF no comprimento de onda 651,187 nm para determinação de flúor por HR-CS MAS com vaporização na chama e denotou o surgimento da molécula de SrBr como um interferente espectral mas como o objetivo era apenas determinar o flúor, a correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC) e a curva de adição padrão foram usadas para corrigir a interferência espectral por SrBr e possíveis interferências não espectrais.

Já Gunduz e Akman (2014) utilizaram a molécula de SrBr para determinação

de bromo por HR-CS GF MAS no comprimento de onda 651,058 nm com temperatura de vaporização de 2200 °C. Destaca-se que o comprimento de onda aqui utilizado se encontra dentro da mesma janela espectral utilizada na determinação de SrF no comprimento de onda 651,187 nm utilizado por Ozbek et al. (2012). Ademais, a temperatura utilizada para vaporização das moléculas em ambos os trabalhos foi de 2200°C, mostrando que as moléculas possuem comportamento térmico semelhante. Quanto ao uso de modificadores foi encontrado que o uso de Zr resultou em aumento do sinal para SrBr em cerca de 10%.

Uma estratégia comum no âmbito de HR-CS MAS é observar as energias de formação para as moléculas diatômicas na expectativa de que moléculas com maior energia de dissociação devem ser mais estáveis e, portanto, fornecer melhores resultados. A energia de dissociação para SrBr é de 93,5 kcal mol⁻¹ e para SrF é de 127,3 kcal mol⁻¹, que são comparáveis às energia de dissociação das moléculas mais populares, CaBr com 97,2 kcal mol⁻¹ e CaF com 128,4 kcal mol⁻¹ (GUNDUZ; AKMAN, 2014; MENZINGER, 1974).

Apesar de haverem trabalhos que mostrem moléculas com comprimentos de onda suficientemente próximos e, no caso específico das moléculas SrF e SrBr, com boa sensibilidade para ambos elementos e comportamento térmico similar, até o presente momento não há trabalhos que explorem a potencialidade de análise simultânea de halogênios *via* HR-CS MAS. Assim, se mostra bastante atrativa a exploração dessa fronteira do conhecimento científico, considerando ainda o uso da quimiometria no âmbito de calibração de segunda ordem como potencial ferramenta para melhorar a viabilidade da análise simultânea nesse sistema para controle de possíveis interferências.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver métodos para a determinação simultânea dos halogênios bromo e flúor por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com vaporização em forno de grafite, considerando o uso da calibração de segunda ordem.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar os programas de temperatura na presença e ausência de modificadores químicos
- Avaliar a massa do gerador das moléculas
- Avaliar o efeito de possíveis interferentes relevantes
- Avaliar os dados quanto aos aspectos de multilinearidade
- Avaliar a viabilidade da aplicação dos modelos de calibração de segunda ordem para quantificação em matrizes de diferentes complexidades
- Estabelecer e comparar parâmetros de mérito.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 INSTRUMENTAÇÃO

As medições foram realizadas utilizando um espectrômetro de absorção atômica de fonte de continuidade de alta resolução contrAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha) equipado com um amostrador automático MPE 60 e tubos de grafite com plataforma de grafite pirolítico integrada (Analytik Jena Part No. 407-A81.025). A janela espectral monitorada foi de 650,7951 nm a 651,6521 nm utilizando correção de linha de base iterativa - molecular (IBCm). Gás argônio com pureza de 99,996% (White Martins, Rio de Janeiro, Brasil) foi utilizado para purga e proteção. Uma balança analítica (M254Ai Bel Engineering, Itália) e uma microbalança (desvio padrão $\pm 0,001$ mg da Sartorius, M2P, Alemanha) foram utilizadas nos procedimentos de pesagem. Um cromatógrafo de íons 761 Compact IC (Metrohm, Suíça) foi utilizado para determinar o valor de referência para o flúor. O conjunto analítico incluía uma pré-coluna (Metrosep A Supp 4/5 Guard - Metrohm) e uma coluna cromatográfica (Metrosep Supp 5–150/4,0 mm - Metrohm). Ambos com fase estacionária de álcool polivinílico com grupos de amônio quaternário (NR_4^+). Um sistema de supressão química e um detector de condutividade foram utilizados. A análise foi realizada com uma taxa de fluxo de fase móvel de $0,7 \text{ mL min}^{-1}$ e um volume de injeção de $20 \mu\text{L}$.

5.2 REAGENTES

Todos os reagentes estavam com pureza mínima de grau analítico. Água deionizada com $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ foi obtida de um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Nos passos de otimização e estudos exploratórios as soluções foram preparadas por diluição a partir de soluções estoque. As soluções estoque foram preparadas dissolvendo-se sais em quantidades suficientes para obter as soluções estoque flúor a $2,00 \text{ g L}^{-1}$ (NaF, 99,9%, Riedel-de-Häen, Seelze, Alemanha); bromo a $1,50 \text{ g L}^{-1}$ (NaBr, Vetec, São Paulo, Brasil); estrôncio a 20 g L^{-1} ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Merck, Darmstadt, Alemanha); cloro a $2,00 \text{ g L}^{-1}$ (NaCl, 99,95%, Merck, Darmstadt, Alemanha); cálcio a $10,0 \text{ g L}^{-1}$ ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Alphatec, Brasil) e tálio a $10,0 \text{ g L}^{-1}$ (TlNO_3 , Merck, Darmstadt, Alemanha). Soluções padrão de calibração e validação foram obtidas a partir de diluição a partir da solução estoque de 1000 mg L^{-1} de flúor (NaF, Sigma-Aldrich, EUA) e bromo (NaBr, Sigma-Aldrich, EUA). Como modificador

permanente foi utilizado zircônio a 1 g L^{-1} preparado com $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99 %, Sigma-Aldrich, Saint Louis, EUA) mas também foi avaliado inicialmente o uso de Zr a 1 g L^{-1} como ZrOCl_2 em $\text{HCl} \sim 2 \text{ mol L}^{-1}$ (Fluka - Sigma-Aldrich, Suíça).

5.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados usando um tubo revestido com $1000 \mu\text{g}$ de zircônio. O procedimento de revestimento seguiu o programa automático de revestimento do equipamento descrito na Tabela 2. No total, foram realizados 20 ciclos de injeção, cada um utilizando $50 \mu\text{L}$ de solução de Zr a 1 g L^{-1} , para obter uma massa final de $1000 \mu\text{g}$ de revestimento de Zr. Em cada ciclo de injeção, a solução submetida a uma secagem em três etapas a 90, 110 e $130 \text{ }^\circ\text{C}$, identificadas como as etapas 1, 2 e 3. Apenas no último ciclo de injeção o forno era submetido às etapas 4, 5 e 6 onde era aquecido a temperaturas mais elevadas.

Tabela 2 - Programa de temperatura usado para revestimento de tubo de grafite com o modificador Zr para determinação simultânea de bromo e flúor por HR-CS GF MAS.

Etapa	Temperatura, $^\circ\text{C}$	Rampa, $^\circ\text{C s}^{-1}$	Permanência, s	Vazão do gás, L min^{-1}
1	90	5	40	2,0
2	110	1	40	2,0
3	130	1	40	2,0
4	1200	300	26	0
5	2100	500	8	0
6	2100	0	5	1,0

Fonte: O autor (2024).

O volume da solução padrão ou da amostra adicionado ao tubo foi de $10 \mu\text{L}$ durante todas as análises. As soluções padrão foram preparadas como soluções multielementares quando mais de uma espécie precisava ser adicionada. O gerador, nitrato de estrôncio, cuja massa otimizada foi de $150 \mu\text{g}$ equivalente a um volume de $10 \mu\text{L}$ de uma solução a 15 g L^{-1} , foi sempre aspirado pelo amostrador automático antes da aspiração da solução padrão ou da amostra. O volume total adicionado ao forno a cada vez era, portanto, $20 \mu\text{L}$, sendo $10 \mu\text{L}$ do gerador mais $10 \mu\text{L}$ da solução padrão ou da amostra. Após adição do volume total da alíquota no forno, o programa de temperatura mostrado na Tabela 3 era imediatamente executado.

Tabela 3 - Programa de temperatura otimizado para a determinação simultânea de bromo e flúor por HR-CS GF MAS.

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, °C s⁻¹	Permanência, s	Vazão do gás, L min⁻¹
Secagem 1	90	5	15	2,0
Secagem 2	120	5	30	2,0
Pirólise	900	300	10	2,0
Adaptação do gás	900	0	5	0
Vaporização	2100	2000	10	0
Limpeza	2500	500	4	2,0

Fonte: O autor (2024).

5.4 CALIBRAÇÃO E AMOSTRAS

Foi preparado um conjunto de calibração individual, um para flúor outro para bromo, contendo cinco soluções padrão em cinco níveis de concentração, de 5 a 45 mg L⁻¹ para bromo e de 8 a 28 mg L⁻¹ para flúor. Um conjunto de validação com sete soluções padrão, consistindo em uma mistura de bromo e flúor em concentrações arbitrárias dentro da faixa de calibração, foi planejado para uma inspeção inicial da compreensão quimiométrica do sistema de dados de segunda ordem gerado pela instrumentação HR-CS GF MAS. Para todos os casos, as soluções foram preparadas em duplicatas autênticas, e uma descrição completa da composição de calibração e validação está disponível na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição dos padrões preparados em duplicata autêntica usados para desenvolver conjuntos de calibração e validação.

Padrão	Bromo (mg L ⁻¹)	Flúor (mg L ⁻¹)
Br1	5	0
Br2	15	0
Br3	25	0
Br4	35	0
Br5	45	0
F1	0	8
F2	0	13
F3	0	18
F4	0	23
F5	0	28
V1	32	12
V2	39	13
V3	24	8
V4	7	16
V5	20	9
V6	36	15
V7	11	13

Fonte: O autor (2024).

Legenda: Br – conjunto de calibração para bromo. F – conjunto de calibração para flúor. V – conjunto de validação.

Para avaliar o desempenho da metodologia proposta em um cenário analítico real, foram geradas amostras fortificadas em triplicata usando três matrizes complexas diferentes: (i) PIR – o material de referência certificado NCS DC 73301 (Rochas) que possui valor certificado de 2350 $\mu\text{g g}^{-1}$ para flúor; (ii) PAN - o medicamento pantoprazol, que contém um composto organofluorado, contendo quantidade equivalente à 3,96 mg de flúor por comprimido; e (iii) BUT - o medicamento brometo de butilbrometo de escopolamina, uma solução aquosa contendo 1814 mg L^{-1} de bromo na forma iônica. PAN e BUT foram adquiridos em farmácias locais.

A amostra (i) apresentava como constituintes majoritários: SiO_2 (72,8%) e Al_2O_3 (13,4%), K_2O (5,0%), Na_2O (3,1%), TFe_2O_3 (2,1%), CaO (1,6%), FeO (1,0%). Dentre os constituintes minoritários da amostra (i) destaca-se o cloro, com valor de referência de 127 $\mu\text{g g}^{-1}$ de cloro. O cloro tem potencial de interferência por formar a espécie SrCl . No entanto, após o preparo da solução para análise, a concentração final de cloro é 0,6 mg L^{-1} e, nessa concentração, não é esperada interferência por competição

desse halogênio pelo estrôncio disponível para formação de SrBr e SrF. Os medicamentos (ii) e (iii) não possuíam cloro em sua composição. Outros constituintes dessas amostras eram os excipientes do medicamento (ii): carbonato de sódio, crospovidona, manitol, povidona, estearato de cálcio, hipromelose, macrogol, óxido de ferro amarelo, dióxido de titânio, copolímero de ácido metacrílico e etilacrilato, citrato de trietila, talco e hidróxido de sódio. E o veículo do medicamento (iii) constituído de ciclamato de sódio, metilparabeno, polipropilparabeno, essência de licor de abadia, água purificada.

A preparação da amostra PIR foi realizada usando um sistema de piroidrólise desenvolvido seguindo a metodologia descrita por Marim et al. (2023). O sistema consistia em um forno mufla modelo R1800 (EDG, Brasil) com controle de temperatura, capaz de atingir uma temperatura máxima de 1000 °C. Uma bomba peristáltica modelo IPC 4 (ISMATEC, Alemanha) operada a uma taxa de 0,1 mL min⁻¹, e uma bomba de ar modelo U-2800 (Boyu, China) mantiveram uma taxa de fluxo de 0,2 L min⁻¹. As condições de piroidrólise aplicaram uma temperatura de 1000 °C, um tempo de reação de 30 min, 5 min de limpeza entre as amostras, e como solução absorvente foi utilizado 20 mL de solução de NH₃ a 50 mmol L⁻¹.

As amostras PIR foram preparadas usando piroidrólise após adicionar massa suficiente material de referência certificado NCS DC 73301 (Rochas) em um suporte de alumina para atingir uma concentração final de flúor de 10,5 mg L⁻¹ (replicata 1), 11,5 mg L⁻¹ (replicata 2) e 11,2 mg L⁻¹ (replicata 3). O bromo foi adicionado usando sal de NaBr em quantidade suficiente para que as concentrações finais fossem de 31,3 mg L⁻¹ (replicata 1), 32,9 mg L⁻¹ (replicata 2) e 34,4 mg L⁻¹ (replicata 3). O sal de bromo foi adicionado ao suporte de alumina envolvido no pedaço de papel usado para pesar. Para as amostras PIR, as concentrações de flúor foram estimadas usando cromatografia de íons, a quais foram utilizadas como referência para a proposta de comparação. As concentrações de bromo foram baseadas na massa adicionada.

As amostras BUT foram preparadas em triplicata por simples diluição e fortificação com flúor. Para cada replicata, utilizou-se uma alíquota de 300 µL do medicamento butilbrometo de escopolamina e, após fortificação com flúor, o volume foi ajustado para 15 mL, resultando em uma solução com concentrações de 36,3 mg L⁻¹ de bromo e 20 mg L⁻¹ de flúor. As concentrações de bromo e flúor foram baseadas no valor indicado e na massa adicionada, respectivamente.

As amostras PAN foram preparadas em triplicata dissolvendo comprimidos de pantoprazol sódico sesquihidratado em 3 mL de uma solução de KOH a 1% (m/v). Após a completa dissolução, o volume final foi ajustado para 15 mL com água. Posteriormente, esta solução foi diluída 10 vezes (v/v) e fortificada com bromo. A solução final concentrações finais de 20 mg L⁻¹ de bromo e 26,4 mg L⁻¹ de flúor. As concentrações de bromo e flúor foram baseadas na massa adicionada e no valor indicado, respectivamente.

5.5 TRATAMENTO QUIMIOMÉTRICO

O tratamento quimiométrico dos dados para calibração multimodos foi realizado no ambiente MatLab® 2012 usando a interface gráfica do usuário de Calibração Multivariada 2 (MVC2 GUI, do inglês *Multivariate Calibration 2 Graphical User Interface*), disponível em <<https://www.iquir-conicet.gov.ar/eng/pers2.php?campo1=82&area=12>> (CHIAPPINI et al., 2023). Os cálculos PARAFAC foram realizados sem nenhuma restrição com base na inicialização de decomposição trilinear direta (DTLD, do inglês *direct trilinear decomposition*). A confiabilidade da decomposição PARAFAC foi avaliada com base na variância explicada e no valor de CORCONDIA (HALBERG et al., 2023). Além disso, para comparar os perfis puros normalizados medidos experimentalmente com os perfis recuperados pelo PARAFAC, o grau de sobreposição entre eles foi utilizado, conforme definido pela Equação (10).

$$S_{12} = \frac{||\mathbf{s}_1^T \times \mathbf{s}_2||}{||\mathbf{s}_1|| \times ||\mathbf{s}_2||} \quad (10)$$

onde S_{12} é o grau de sobreposição entre os vetores \mathbf{s}_1 (espectro puro) e o vetor \mathbf{s}_2 (perfil puro recuperado pelo PARAFAC). É importante notar que S_{12} é o cosseno do ângulo entre os vetores \mathbf{s}_1 e \mathbf{s}_2 . Isso significa que S_{12} assume valores de 0 (ângulo de 90° entre os vetores ou ausência de correspondência entre o perfil real e o perfil estimado) a 1 (ângulo de 0°, correspondência perfeita entre o perfil experimental e o perfil estimado) (MOREIRA et al., 2015). No cálculo de N-PLS e U-PLS, o número de variáveis latentes ótimas foi determinado por validação cruzada deixando uma amostra de fora de cada vez (LOOCV, do inglês *leaving one out cross validation*). O número de fatores RBL foi estimado considerando a comparação entre os resíduos da calibração (S_{cal}) e os resíduos da amostra antes (S_p) e depois (S_u) da

aplicação da abordagem RBL (GOMES et al., 2014, 2015). Além disso, para avaliar o desempenho preditivo dos modelos, foram consideradas as seguintes figuras de mérito analítico (AFOMs, do inglês *analytical figures of merit*): raiz do erro quadrático médio de previsão (RMSEP), erro relativo de previsão (REP), coeficiente de determinação (R^2), sensibilidade (SEN), inverso da sensibilidade analítica (γ^{-1}), limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ).

Para confirmar que a massa de estrôncio utilizado como gerador foi adequada foi realizada planejamento do tipo composto central com 3 fatores: a concentração de bromo a concentração de flúor e a concentração de estrôncio. A tratamento dos dados obtidos para o planejamento foi realizado no ambiente do software Statistica 13.5 disponível no terminal de softwares da UFSC.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

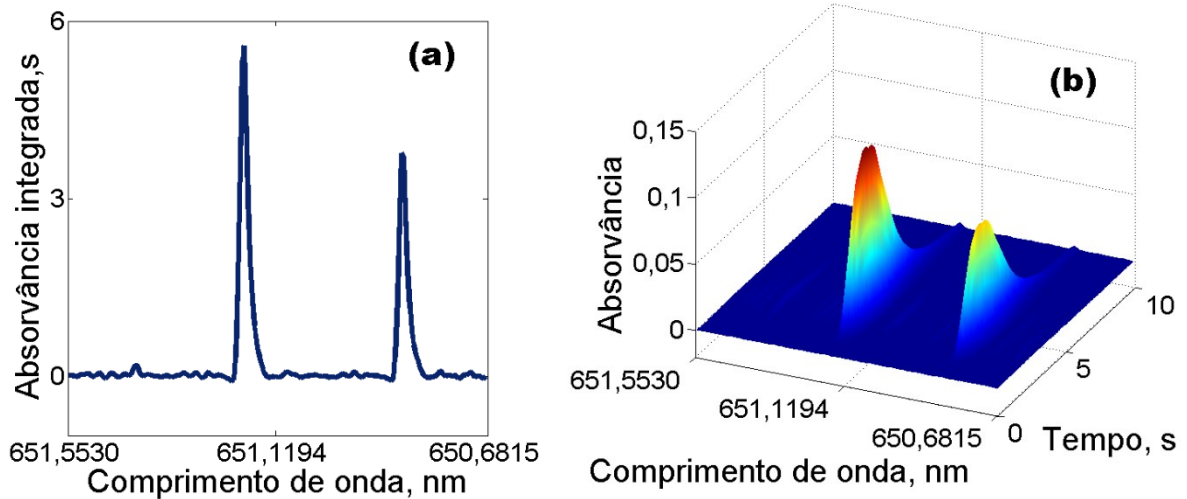
6.1 MOLÉCULAS SELECIONADAS E COMPRIMENTO DE ONDA MONITORADO

É esperado que moléculas com maior energia de dissociação sejam mais estáveis. Portanto, é bastante recorrente na metodologia HR-CS GF MAS observar as energias formação dessas moléculas diatômicas na busca daquelas que são candidatas a serem determinadas através da técnica analítica. Esta estratégia é útil ao selecionar moléculas que provavelmente fornecerão resultados confiáveis e precisos na análise quantitativa. Dentre as moléculas relatadas na literatura, para análise de bromo e flúor por HR-CS GF MAS, SrBr e SrF foram selecionados porque ambas exibem boa sensibilidade em comprimentos de onda próximos o suficiente para quantificação simultânea. Além disso, as energias de dissociação de SrBr e SrF são de $93,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $127,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, semelhantes às energia de dissociação das moléculas de CaBr ($97,2 \text{ kcal mol}^{-1}$) e CaF ($128,4 \text{ kcal mol}^{-1}$) que usam cálcio como gerador, que são as mais relatadas na literatura para o propósito de determinação por HR-CS GF MAS (GUNDUZ; AKMAN, 2014; MENZINGER, 1974).

O intervalo espectral de 650,6815 até 651,5530 nm, centrado em 651,1194 nm, foi utilizado para obter informações sobre o duplete referente à molécula de SrF e o tripleto referente a molécula de SrBr. Este intervalo espectral abrange os comprimentos de onda de 651,0581 nm e 651,1849 nm, que já foram usados em trabalhos da literatura em que SrBr e SrF foram monitorados separadamente.

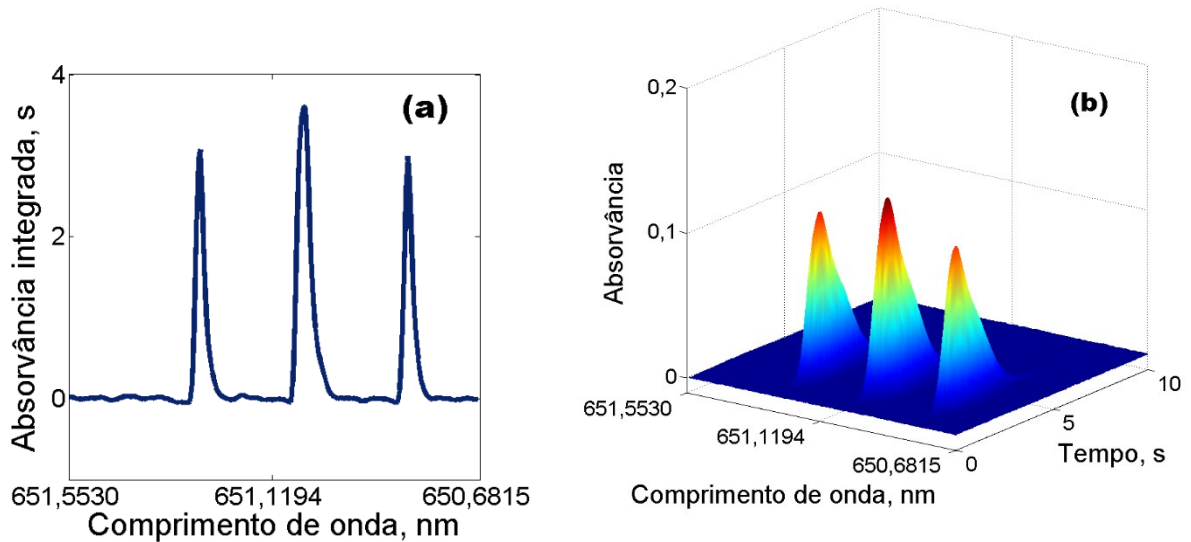
O espectro de absorção centralizado em 651,22243 nm é apresentado nas Figura 7 para SrF e Figura 8 para SrBr.

Figura 7 – (a) Absorvância integrada em função do comprimento de onda na região espectral de 650,6815 a 651,5530 nm; (b) espectro resolvido no tempo e comprimento de onda, na região espectral de 650,6815 a 651,5530 nm, para a molécula SrF. Utilizou-se 40 ng de F e 150 μ g de Sr. $T_{\text{pirólise}} = 900^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2100^{\circ}\text{C}$.



Fonte: O autor (2024).

Figura 8 – (a) Absorvância integrada em função do comprimento de onda na região espectral de 650,6815 a 651,5530 nm; (b) espectro resolvido no tempo e comprimento de onda, na região espectral de 650,6815 a 651,5530 nm, para a molécula SrBr. Utilizou-se 300 ng de Br e 150 μ g de Sr. $T_{\text{pirólise}} = 900^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2100^{\circ}\text{C}$.



Fonte: O autor (2024).

6.2 ESTUDOS PRELIMINARES SOBRE DESEMPENHO DOS FORNOS SEM MODIFICADOR E POTENCIAIS MODIFICADORES

Os estudos iniciais do desenvolvimento do presente trabalho consideraram o uso de um forno novo recém formatado. No ContrAA 700 o processo chamado pelo fabricante de formatação é de submissão obrigatória para um forno de grafite novo, mas também é realizada em fornos usados. Trata-se de um programa com 9 estágios de temperatura (300 → 1500 → 300 → 1500 → 300 → 1000 → 1600 → 2000 → 2400 °C) durante o qual temperaturas de controle no interior do tubo são medidas para fornecer um fator de formatação do tubo que fica salvo no software. A formatação pode ser realizada para: forçar o oxigênio do ar para fora do forno e adaptar a força de pressão de contato da parte móvel do forno, recalibrar a temperatura do forno, formatar um novo tubo de grafite instalado e para limpar o forno após períodos de inatividade.

Na exploração inicial constatou-se que ao utilizar um forno novo não era possível observar sinal para SrBr e SrF nas concentrações esperadas com base na literatura. Contudo, quando utilizadas massas de bromo ou flúor bastante superiores às utilizadas na literatura, era possível observar sinal ainda que muito baixo. Por outro lado, quando se experimentou o uso de fornos sem recobrimento com modificador, mas que já estavam parcialmente desgastados de estudos anteriores, ou seja, fornos usados, o sinal para as espécies SrBr e SrF era observado dentro dos níveis de concentração de bromo e flúor esperados, com base no que é relatado na literatura.

As constatações do parágrafo anterior se baseiam em testes realizados em dois fornos novos e dez fornos desgastados/reaproveitados (que haviam sido previamente utilizados em diferentes tipos de experimentos). Nos fornos desgastados era possível a obtenção de sinal analítico com intensidade adequada para fins de quantificação. Os sinais obtidos nos fornos desgastados apresentavam-se dentro ordem de grandeza esperada, embora houvesse diferença de intensidade, devido as diferentes condições de desgaste de cada forno. Por outro lado, avaliando o uso de dois fornos novos sem modificador, um com plataforma e outro sem plataforma, o sinal para SrF e SrBr não era observado em concentrações esperadas, demonstrando que talvez o mecanismo de formação das moléculas no estado vapor seja catalisado pelo carbono do grafite mais disponível com excesso de queimas dos tubos.

Outra observação importante era que ao se recobrir com um modificador permanente um forno novo, os sinais para SrF e SrBr eram observados dentro dos níveis esperados, de forma semelhantemente aos fornos reaproveitados. Os fornos reaproveitados avaliados tinham no mínimo 200 queimas e apresentavam diferentes níveis de desgaste. Todas observações parecem indicar que, de alguma forma, a superfície de grafite pirolítico íntegra de um forno novo pode inibir a formação das espécies SrF e SrBr, já que apenas fornos desgastados ou com recobrimento era possível obter sinal para estas moléculas. Isso reforça que tanto o carbono quanto como o modificador pode estar atuando com catalisador na formação dessas espécies moleculares.

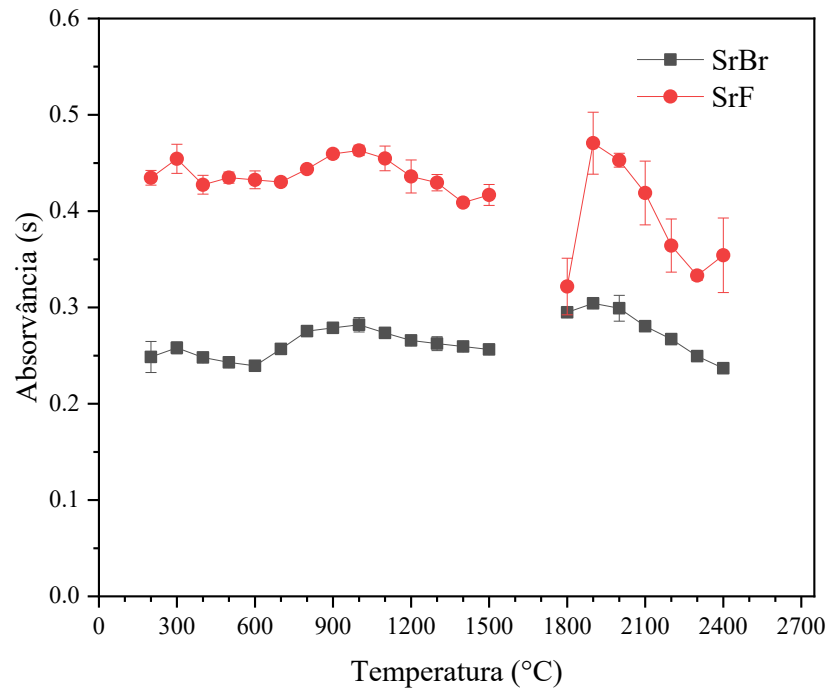
A possibilidade de reaproveitamento de fornos já desgastados de estudos anteriores é atrativa, até pela conseqüente economia financeira. Dado que reaproveitamento dos fornos não representava nenhuma limitação óbvia em relação à disponibilidade destes no laboratório, os primeiros estudos foram realizados com estes fornos reaproveitados sem recobrimento com modificadores químicos.

6.3 ESTUDOS EM FORNO REAPROVEITADO E SEM RECOBRIMENTO COM MODIFICADOR QUÍMICO

6.3.1 Comportamento térmico o SrBr e SrF

A primeira etapa do trabalho foi avaliar o comportamento térmico das espécies Br e F com Sr. Assim, curvas pirólise e vaporização foram obtidas para as moléculas de SrBr e SrF simultaneamente utilizando-se uma massa de 60 µg de Sr. A massa de 60 µg de Sr foi escolhida como condição compromisso nesse primeiro momento baseando-se na observação das curvas de otimização de massa apresentadas na literatura para formação individual de SrBr e SrF. Na Figura 9 pode se observar as curvas de pirólise e vaporização para as moléculas SrF em 651,1849 nm e SrBr em 651,0581 nm.

Figura 9 - Curvas de pirólise e vaporização obtidas para SrF em 651,1849 nm e SrBr em 651,0581 nm, utilizando de 10 ng de F, 100 ng de Br e 60 µg de Sr. Curvas de pirólise obtidas em $T_{\text{vaporização}} = 2100 \text{ }^\circ\text{C}$ e curvas de vaporização obtidas em $T_{\text{pirólise}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$.



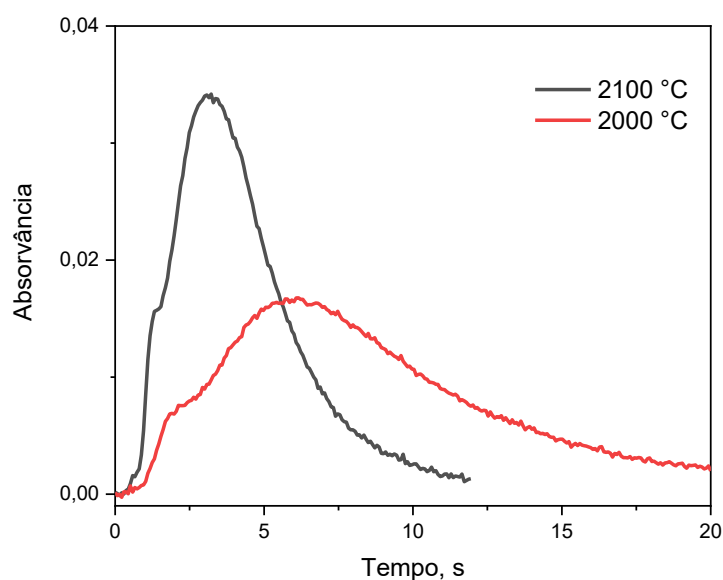
Fonte: O autor (2024).

As curvas de pirólise para SrF e SrBr apresentaram comportamento térmico similar. É possível observar que temperaturas acima de 800 °C parecem favorecer a estabilização de ambas as moléculas até 900 °C para SrF enquanto que SrBr é estável até 1100 °C, acima desta temperatura parecem indicar uma leve queda no sinal de SrBr e uma queda mais acentuada para SrF. A temperatura de pirólise 900 °C foi escolhida como condição otimizada, por ser uma temperatura suficiente pra garantir a remoção eficiente da maioria dos constituintes da matriz, passíveis de serem removidos durante a pirólise, e utilizar temperaturas superiores resultariam em maior potencial de desgaste do forno sem ganho real na remoção de interferentes.

O comportamento térmico na etapa de vaporização foi bastante similar para as moléculas SrF e SrBr com um perfil descendente que é mais acentuado para a molécula de SrF. A temperatura de $T_{\text{vaporização}} = 2100 \text{ }^\circ\text{C}$ foi escolhida como condição otimizada por sem um compromisso entre intensidade do sinal e tempo necessário para retorno do sinal à linha base, principalmente para SrF que demorava mais em retornar à linha base. Assim, a temperatura de 2100 °C permitia obter um sinal mais

curto com um tempo de 10 s para SrF que comparado a temperatura de 2000 °C, que requeria um tempo de 20 s vaporização, conforme pode-se observar na Figura 10. Essa etapa de vaporização mais curta representa uma vantagem no sentido de evitar um desgaste acelerado do forno de grafite pela permanência em altas temperatura por período prolongado.

Figura 10 - Sinal transiente para SrF em 651,1849 nm nas temperaturas de vaporização de 2000 e 2100 °C , utilizando de 10 ng de F, 100 ng de Br e 60 µg de Sr. $T_{\text{pirólise}} = 900 \text{ °C}$.

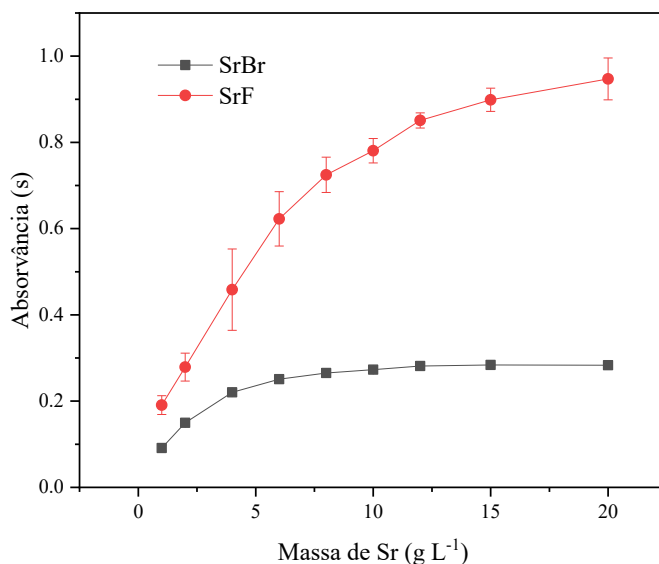


Fonte: O autor (2024).

6.3.2 Massa da espécie geradora das moléculas

Para a otimização de massa do gerador o sinal de bromo e flúor, via SrBr e SrF, estes foram monitorados em 651,1849 nm e 651,0581 nm, respectivamente com a adição de massas crescentes de estrôncio. Conforme pode-se observar na Figura 11 o aumento do sinal para SrBr se torna um platô em massas superiores a 50 µg enquanto que o sinal para SrF continua a aumentar, com indicio de formação de um platô em massas acima de 100 µg de Sr. Entretanto, como o uso de massas muito elevadas poderia acelerar o desgaste do tubo e, considerando que o ganho em intensidade de sinal para SrF não era o objetivo inicial, visto que este já é bastante sensível, a massa de 100 µg, que corresponde a um volume de 10 µL de uma solução 10 g L⁻¹ foi a condição selecionada para prosseguir os estudos.

Figura 11 – Efeito da massa do gerador sobre a absorvância para SrF em 651,1849 nm e SrBr em 651,0581 nm, utilizando de 10 ng de F, 100 ng de Br e massa variável de Sr na forma de nitrato. $T_{\text{pirólise}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Fonte: O autor (2022).

6.3.3 Estudos de linearidade em forno sem modificador

A linearidade foi avaliada de forma individual para o flúor e o bromo. O flúor apresentou linearidade até 20 mg L^{-1} com um $R = 0,9998$ e sensibilidade de $0,4282\text{ mg}^{-1}\text{ L s}$. O bromo, por outro lado, apresentou linearidade até 25 mg L^{-1} com um $R = 0,996$ e sensibilidade de $0,0182\text{ mg}^{-1}\text{ L s}$. Considerando a razão das sensibilidades obtidas, a molécula com o flúor apresentou uma sensibilidade 23,5 vezes superior à da molécula com o bromo. Quanto à faixa linear, enquanto o limite superior de linearidade obtido neste trabalho para a molécula de SrF foi 2 vezes superior ao reportado na literatura (OZBEK; AKMAN, 2012), o limite superior de linearidade para a molécula SrBr foi 4 vezes inferior ao valor relatado para esta molécula na literatura, que relata linearidade até 100 mg L^{-1} com um $R = 0,9999$ (GUNDUZ; AKMAN, 2014). O LOD para bromo foi de $0,3\text{ mg L}^{-1}$ e o LOD para flúor foi de $0,03\text{ mg L}^{-1}$.

A não linearidade do Br para concentrações superiores a 25 mg L^{-1} utilizando fornos sem modificador difere do que é relatado na literatura, que relata um comportamento linear com $R = 0,9999$ até uma concentração de 100 mg L^{-1} , sendo que a maior diferença entre as condições no presente estudo e no estudo apresentado na literatura para SrBr é a utilização de Zr como modificador permanente que foi

utilizado no trabalho da literatura, enquanto que aqui foi utilizado um forno sem modificador.

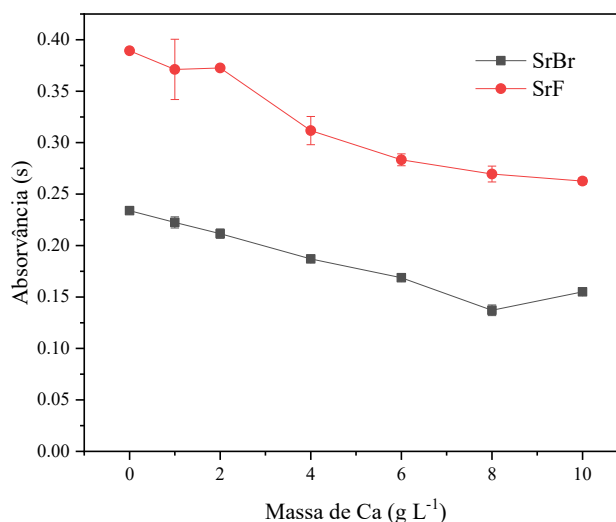
Para investigar se a linearidade menor do que a esperada para o bromo era causada pelo uso do forno reutilizado de estudos anteriores fez-se o levantamento do histórico prévio de uso do forno. O forno havia sido utilizado em estudos envolvendo o uso de cálcio e tálio em concentrações na ordem de g L^{-1} . Esses elementos são possíveis geradores de espécies moleculares com flúor e bromo. Portanto, foi realizado um estudo de interferência desses elementos sobre a formação de SrF e SrBr.

6.3.4 Efeito de outros geradores sobre a formação das moléculas com estrôncio

Considerando que foi necessário utilizar fornos já desgastados de estudos anteriores para os experimentos descritos até aqui, conforme explicado em seção anterior, e que o forno utilizado para os experimentos tinha sido previamente utilizado em estudos que envolvia o uso de altas concentrações de cálcio e tálio, realizou-se o estudo do efeito desses elementos, que também são geradores utilizados na literatura para formar as moléculas de CaF, CaBr e TlBr, sobre a formação de SrF e SrBr.

Avaliando o efeito da concentração cálcio sobre a formação das moléculas de SrF e SrBr, foi realizada a adição de massas crescente de cálcio sob a condição fixa de formação de SrF e SrBr (10 ng de F, 100 ng de Br, 100 μg de Sr), o resultado obtido pode ser observado na Figura 12. A presença de cálcio tem efeito supressor na formação destas moléculas. Isso ocorre porque o cálcio compete com o estrôncio para formação de espécies moleculares com bromo e flúor. Assim, na presença de cálcio numa amostra em concentrações superiores a 1 g L^{-1} é esperada a ocorrência de interferência não espectral.

Figura 12 – Efeito da concentração de Ca sobre o sinal de absorvância para CaF em 606,4322 nm para SrF em 651,1849 nm e SrBr em 651,0581 nm, utilizando 10 ng de F, 100 ng de Br, 100 µg de Sr. $T_{\text{pirólise}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$;

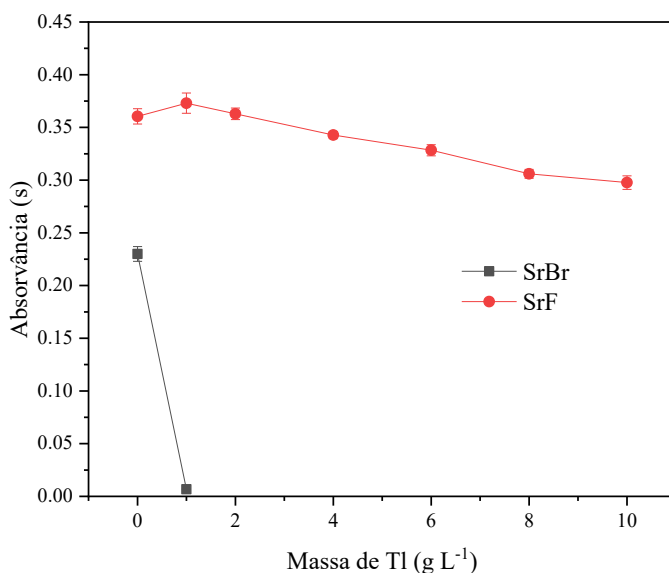


Fonte: O autor (2022).

Avaliando o efeito da concentração tálio sobre a formação das moléculas de SrF e SrBr, estudo semelhante ao realizado para o cálcio foi conduzido e pode-se observar na Figura 13. A presença de tálio tem um leve efeito supressor na formação da molécula de SrF e um acentuado efeito sobre a molécula de SrBr. Isso era um acontecimento esperado, baseando-se inclusive em um trabalho anterior envolvendo as moléculas de TIBr e CaF onde se observou que o bromo pode prontamente formar a molécula TIBr em 900 °C numa primeira etapa de vaporização, sem que haja perda da flúor, o qual poderia ser então vaporizado numa segunda etapa como CaF a 2100 °C. Além disso a presença do cálcio, capaz de formar a molécula CaBr a 2100 °C, não interferia na formação de TIBr a 900 °C.

Como no presente trabalho o objetivo não é a vaporização sequencial de diferentes moléculas, o tálio tem o papel de potencial interferente não espectral para bromo. Por outro lado, em outros trabalhos ele pode ser uma alternativa para remoção de bromo durante a pirólise numa abordagem em que o flúor venha a ser a única espécie de interesse. Ademais, como o tálio é um elemento bastante incomum de ser encontrado em altas concentrações na maioria nas amostras, mais comumente analisadas, o tálio não é uma espécie de preocupação na aplicabilidade do presente método em amostras, num primeiro momento.

Figura 13 – Efeito da concentração de Tl sobre o sinal de absorvância para CaF em 606,4322 nm para SrF em 651,1849 nm e SrBr em 651,0581 nm, utilizando 10 ng de F, 100 ng de Br, 100 µg de Sr. $T_{\text{pirólise}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Fonte: O autor (2022).

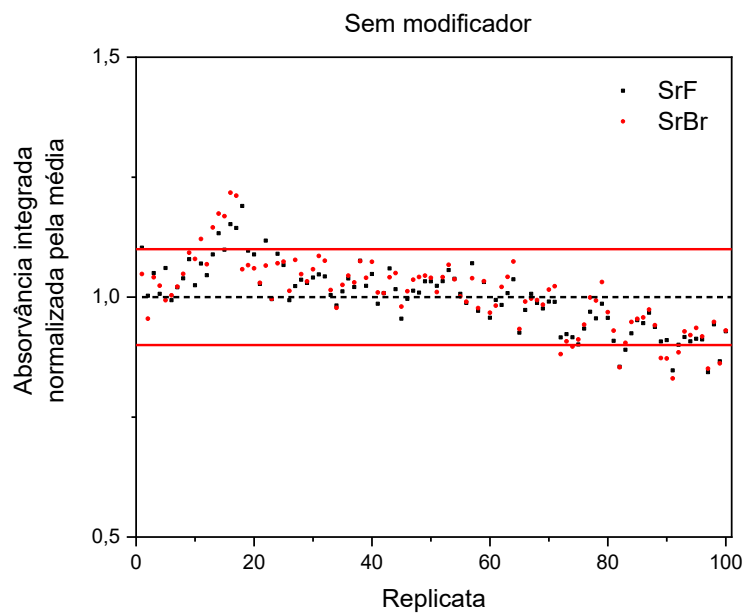
Quanto à especulação sobre efeito de possível quantidade residual de cálcio e tálio afetar a formação da molécula de SrBr. Fez-se a averiguação de que, nestes estudos em que houve uso de uma quantidade excessiva de cálcio e tálio, que tão logo havia a interrupção da adição de cálcio e tálio o sinal retornava aos valores de absorvância observados antes da adição destes elementos. Isso indica que o histórico de uso com cálcio e tálio não é o responsável pelos comportamentos inesperados da molécula de SrBr. Assim, especula-se que a diferença do limite de linearidade para o sinal da molécula de SrBr é provavelmente devido à ausência do modificador químico.

6.3.5 Evolução do sinal durante um número prolongado de experimentos: sem modificador

Uma preocupação era quanto a estabilidade do sinal, assim, para entender melhor o comportamento do sinal analítico durante um número prolongado de experimentos, portanto decidiu-se acompanhar a evolução do sinal para uma solução contendo 1 mg L⁻¹ de flúor e 20 mg L⁻¹ de bromo durante 100 replicatas. A sinal de absorvância integrada foi monitorado de forma univariada para SrBr e SrF é mostrado na Figura 14, considerando um forno reaproveitado sem modificador. O que se observa é que os dados tem uma aparente tendência de queda na segunda metade

do experimento o que não foi considerado adequado, pensando em análises mais extensas, em que fosse necessário fazer curva de calibração, seguido de um número grande de amostras.

Figura 14 – Efeito da estabilidade do sinal durante 100 replicatas sobre a absorvância para SrF em 651,1849 nm e SrBr em 651,0581 nm, utilizando de 10 ng de F, 200 ng de Br, 150 µg de Sr na forma de nitrato. $T_{\text{pirólise}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Forno reaproveitado sem modificador. Dados normalizados pela média.



Fonte: O autor (2024).

Tendo em vista que os resultados variaram mais que 10% da absorvância normalizada e os resultados mostram uma tendência de queda, avaliou-se a utilização de modificador químico permanente. Essa decisão levou em consideração tanto a falta de estabilidade do sinal quanto, também, a ponderação de que a falta de uniformidade na condição de desgaste prévio dos fornos, como quando se considera usar fornos reaproveitados de outros estudos, poderia vir a representar uma preocupação adicional quanto à garantia de reprodutibilidade entre fornos em diferentes estados de desgaste.

6.4 USO DE MODIFICADOR PERMANENTE DE ZIRCÔNIO

Quanto, ao uso de modificador sabe-se, com base na literatura, que o uso de Zr como modificador permanente pode fornecer cerca de 10% de ganho de sinal

analítico para SrBr (GUNDUZ; AKMAN, 2014). Entretanto, para SrF a literatura relata que os modificadores Pd, Pd + Mg, Ir e Zr não promovem melhoria em termos de ganho de sinal analítico e que o uso de Zr pode diminuir a precisão das medições para SrF (OZBEK; AKMAN, 2012). No entanto, o uso do Zr pode ser adotado como um compromisso aceitável no sentido de priorizar o desempenho da molécula SrBr que é menos sensível e também menos estável de acordo com as energias de dissociação. Assim, o uso de Zr como modificador permanente se mostra como uma opção atrativa.

Os padrões de zircônio inicialmente disponíveis no laboratório possuíam em sua composição cloro ou flúor. Considerando que o flúor era um analito de interesse, optou-se por avaliar o uso de uma solução preparada a partir do cloreto de zircônio. Entretanto, o cloro é um potencial interferente, bastante relevante tanto na determinação de flúor quanto na determinação de bromo por HR-CS GF MAS.

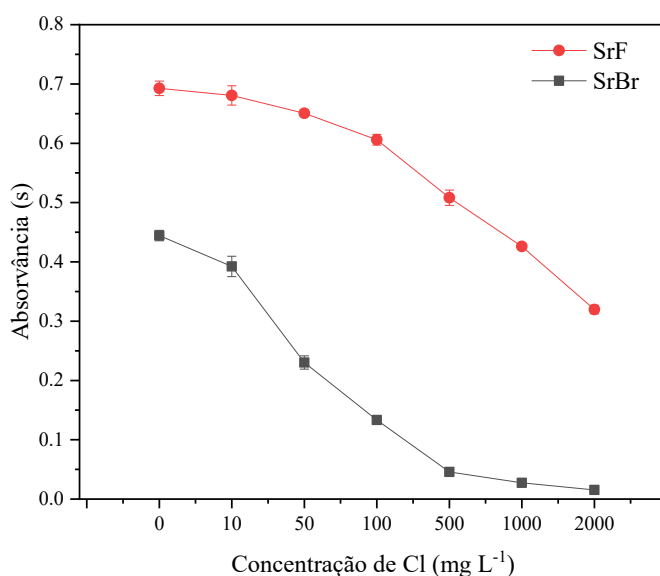
Portanto para utilizar o recobrimento de Zr usando cloreto de zircônio, considerou-se necessária a adição de uma etapa de remoção do cloro residual. O guia para essa etapa de remoção do cloro foi adicionar 100 µg de Sr e monitorar o sinal da molécula de SrCl em 635,862 nm. O que se observou experimentalmente é que era necessário o uso de extensivos ciclos de aquecimento (aproximadamente 30) para remoção do cloro após o recobrimento. Assim, considerando que essa etapa se mostrou extensa e diminuiria a vida útil do forno optou-se por adquirir um padrão de oxinitrato de zircônio para ser usado como modificador permanente.

Como checagem final, para confirmar a relevância da etapa proposta de remoção do cloro, caso se optasse pelo uso do cloreto de zircônio, o papel do cloro como interferente foi avaliado variando a concentração de cloro e acompanhando o sinal de absorvância para SrF e SrBr em um forno recoberto com zircônio. É possível observar na Figura 15 que o cloro tem efeito supressor considerável principalmente sobre a molécula de SrBr. O resultado observado é compreensível já que o cloro pode formar a espécie diatômica SrCl. De acordo com a literatura a molécula de SrCl tem absorção em 635,862 nm que não pode ser acompanhada simultaneamente junto ao SrF (651,1849 nm) e SrBr (651,0581 nm) por limitações instrumentais, o que impediria o monitoramento simultâneo de mais essa molécula. Por fim, a preferência o recobrimento a partir da solução de oxinitrato de zircônio foi reafirmada como uma melhor opção.

Assim, no presente trabalho utilizou-se uma solução de Zr 1 g L⁻¹ preparada a partir do sal de oxinitrato de zircônio para recobrimento do forno de grafite. O

recobrimento foi realizado pelo programa de recobrimento padrão do equipamento, descrito no item 5.3, e foram realizados 20 ciclos de aquecimento onde a cada ciclo eram adicionados 50 μL da solução de Zr 1 g L^{-1} , totalizando uma massa de 1000 μg de Zr.

Figura 15 – Efeito da concentração de Cl sobre o sinal de absorvância para SrF em 651,1849 nm e SrBr em 651,0581 nm, utilizando 20 ng de F, 100 ng de Br, 100 μg de Sr e zircônio como modificador permanente. $T_{\text{pirólise}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2100 \text{ }^\circ\text{C}$.

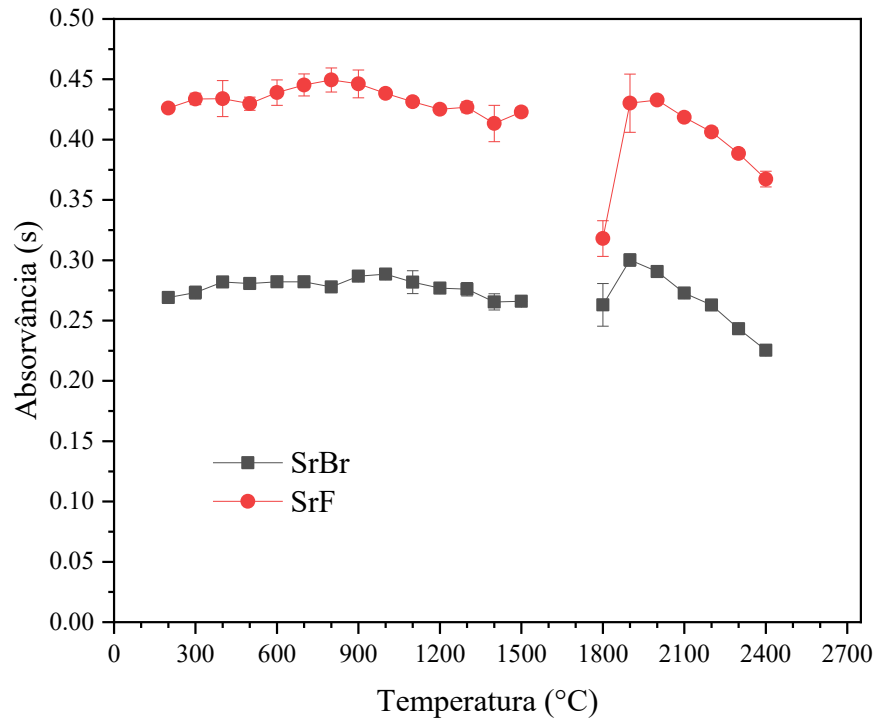


Fonte: O autor (2024).

6.4.1 Avaliação do comportamento térmico e desempenho analítico com uso de modificador químico de zircônio

A Figura 16 mostra curvas de pirólise e vaporização registradas simultaneamente tanto para SrF em 651,1849 nm quanto para SrBr em 651,0581 nm, usando uma solução multielementar para fornecer 5 ng de flúor e 100 ng de bromo e uma solução de nitrato de estrôncio para fornecer 100 μg de Sr considerando um forno com 1000 μg de Zr depositado. Como pode ser observado, as curvas de pirólise para SrF e SrBr apresentaram comportamento térmico similar e com um perfil de estabilidade. É possível observar que em temperaturas acima de 600 $^\circ\text{C}$ há estabilidade térmica para ambas as moléculas, sendo SrF estável até 900 $^\circ\text{C}$ e SrBr estável até 1200 $^\circ\text{C}$, acima destas temperaturas parece haver uma leve queda no sinal.

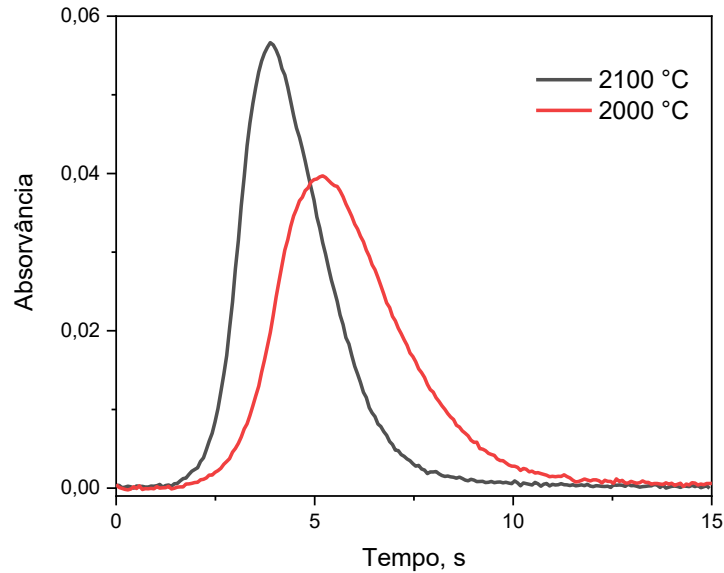
Figura 16 - Curvas de pirólise e vaporização obtidas para SrF a 651,1849 nm e SrBr a 651,0581 nm, utilizando 5 ng de F, 100 ng de Br e 100 µg de Sr, com Zr preparado a partir do oxinitrato como modificador permanente. Curvas de pirólise obtidas em $T_{\text{vaporização}} = 2100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e curvas de vaporização obtidas em $T_{\text{pirólise}} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$.



Fonte: O autor (2024).

A $T_{\text{pirólise}} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ foi escolhida como condição otimizada, pois é suficiente para garantir a remoção eficiente da matriz. Além disso, o uso de temperaturas mais altas resultaria em maior potencial de desgaste do forno, o que é indesejável. Na etapa de vaporização, foi observado um perfil descendente similar para ambas as moléculas, com base nisso $2100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ foi escolhido como a condição otimizada. Esta temperatura de vaporização permitiu obter um sinal mais curto para CaF, apenas 9 s, em comparação ao que era observado a $2000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, que exigia 12 s de tempo de vaporização, conforme pode-se observar na Figura 17. O sinal para o bromo era sempre mais curto que o de SrF e, portanto, CaF determinava o tempo da etapa de vaporização. Nesse sentido a temperatura de $2100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ foi adotada para minimizar o desgaste do forno de grafite.

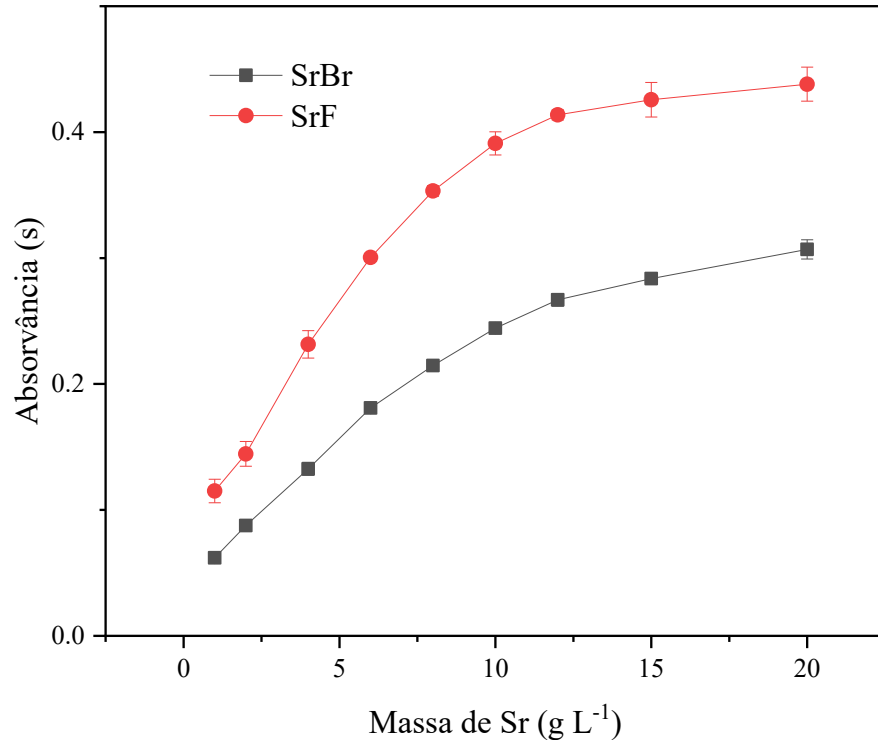
Figura 17 - Sinal transiente para SrF em 651,1849 nm nas temperaturas de vaporização de 2000 e 2100 °C , utilizando de 5 ng de F, 100 ng de Br e 100 µg de Sr. $T_{\text{pirólise}} = 900 \text{ °C}$.



Fonte: O autor (2024).

A avaliação da massa de estrôncio foi realizada monitorando os sinais de bromo, através do sinal de SrBr em 651,1849 nm, e flúor, através do sinal de SrF em 651,0581 nm, durante adições sucessivas e crescentes de estrôncio até o limite de 200 µg. Conforme mostrado na Figura 18, o sinal de SrF exibe um perfil ascendente que se estabiliza em um platô para uma massa de estrôncio igual ou maior que 120 µg. O perfil do sinal de SrBr, por sua vez, sugere que um platô só seria alcançado com massas mais altas do agente formador. No entanto, levando em consideração que o uso de massas maiores de Sr aceleraria significativamente o desgaste do tubo, uma massa de 150 µg foi escolhida como uma condição compromisso. Essa quantidade corresponde a um volume de 10 µL de uma solução de 15 g L⁻¹.

Figura 18 - Efeito da massa do gerador na absorvância para SrF em 651,1849 nm e SrBr em 651,0581 nm, utilizando 5 ng de F, 100 ng de Br e massa variável de Sr na forma de nitrato com Zr preparado a partir do oxinitrato como modificador permanente. $T_{\text{pirólise}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2100 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: O autor (2024).

Embora uma estratégia multivariada fosse uma escolha mais robusta para a avaliação da massa, deve-se destacar que a condição selecionada, com base em avaliação específica e como um compromisso para evitar um desgaste excessivo do tubo, demonstra proporções molares relativamente altas de analito/Sr. Considerando a concentração de bromo e flúor nos últimos pontos das curvas de calibração, a proporção molar foi de 1:365 para Br/Sr e de 1:2470 para F/Sr. Essas proporções excedem significativamente aquelas relatadas na literatura para a avaliação individual das mesmas moléculas, especificamente 1:65 para Br/Sr (GUNDUZ; AKMAN, 2014) e 1:922 para F/Sr (OZBEK et al., 2016; OZBEK; AKMAN, 2012, 2013a), ao considerar os pontos mais altos da faixa linear relatada nesses estudos. Portanto, as altas proporções molares utilizadas devem ser suficientes para garantir a formação quantitativa das espécies moleculares.

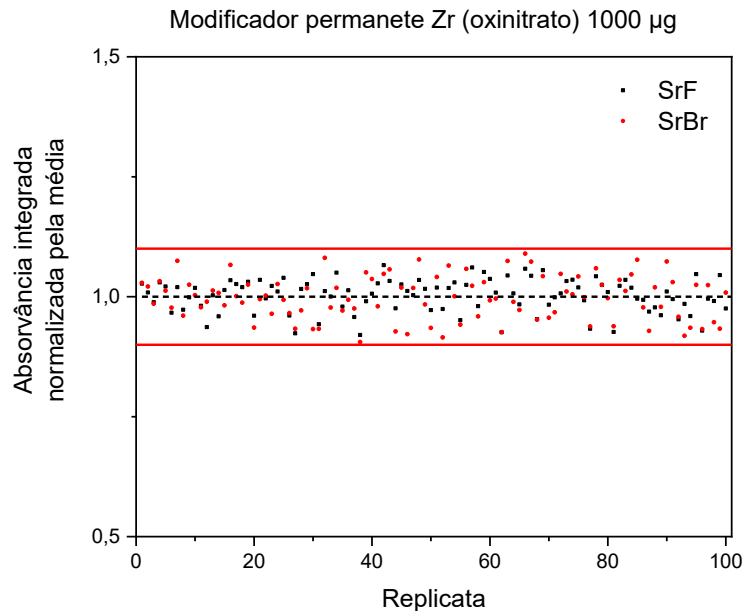
A literatura anterior não relatou nenhum desgaste significativo do tubo quando massas de estrôncio de 20 μg (OZBEK et al., 2016; OZBEK; AKMAN, 2012, 2013a) ou 60 μg (GUNDUZ; AKMAN, 2014) foram utilizadas. No entanto, no presente

trabalho, em experimentos envolvendo massas mais altas, observou-se que massas superiores a 150 μg de Sr levaram a uma redução na vida útil do tubo devido ao afinamento progressivo da plataforma de grafite. Portanto, consideramos que a condição de compromisso de 150 μg , selecionada com base tanto no estudo de massa apresentado quanto na literatura disponível, pode ser apropriada para garantir a formação simultânea de ambas as espécies moleculares numa estratégia simultânea.

6.4.2 Evolução do sinal durante um número prolongado de experimentos: forno com modificador

Tendo em vista as variações que podem ocorrer durante as medidas analíticas ao longo do tempo com relação ao número de queimas, decidiu-se acompanhar a evolução do sinal em um número prolongado de experimentos. O sinal de absorvância integrada foi monitorado em 651,0581 nm para SrBr e 651,1499 nm para SrF durante 100 replicatas, para uma solução contendo 1 mg L^{-1} de flúor e 20 mg L^{-1} de bromo. Pode-se observar na Figura 19 que o perfil apresentado é de estabilidade com dispersão homogênea dos dados ao redor da média, em que os dados variam menos que 10% em torno do valor de absorvância integrada. Esse resultado é uma grande melhora em relação ao que se observou quando um forno sem recobrimento foi usado, considerado o uso de Zr como modificador permanente adequado para prosseguimento dos estudos.

Figura 19 – Efeito da estabilidade do sinal durante 100 replicatas sobre a absorvância para SrF em 651,1849 nm e SrBr em 651,0581 nm, utilizando de 10 ng de F, 250 ng de Br e 150 µg de Sr na forma de nitrato. $T_{\text{pirólise}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Forno com modificador permanente: 1000µg de Zr preparado a partir do oxinitrato de zircônio. Dados normalizados pela média.



Fonte: O autor (2024).

6.4.3 Estudos de linearidade em forno com modificador

No estudo de linearidade univariada, avaliou-se de forma individual flúor através da molécula de SrF 651,1849 nm em e o bromo através da molécula de SrBr em 651,0581 nm, o flúor apresentou linearidade até 40 mg L⁻¹ com um R = 0,9999 e sensibilidade de 0,3280 mg⁻¹ L s. O bromo por outro lado apresentou linearidade até 20 mg L⁻¹ com um R = 0,992 e sensibilidade de 0,0268 mg⁻¹ L s. O LOD para bromo foi de 0,2 mg L⁻¹ e o LOD para flúor foi de 0,01 mg L⁻¹.

Comparando com os dados obtidos forno com modificador permanente de zircônio aos dados obtidos anteriormente em um forno sem modificador, observou-se que, para o bromo, houve aumento da sensibilidade, que passou de 0,0182 para 0,0268 mg⁻¹ L s, representando um ganho de 47%. No entanto, esse ganho de sensibilidade foi acompanhado por uma diminuição do limite superior de linearidade, que reduziu de 25 para 20 mg L⁻¹. Com relação ao flúor, os resultados mostram que houve diminuição da sensibilidade, que de 0,4282 passou para 0,3280 mg⁻¹ L s, uma perda de 23% em sensibilidade. Porém, essa perda de sensibilidade foi acompanhada por um aumento do limite superior da faixa linear, que passou de 20 para 40 mg L⁻¹.

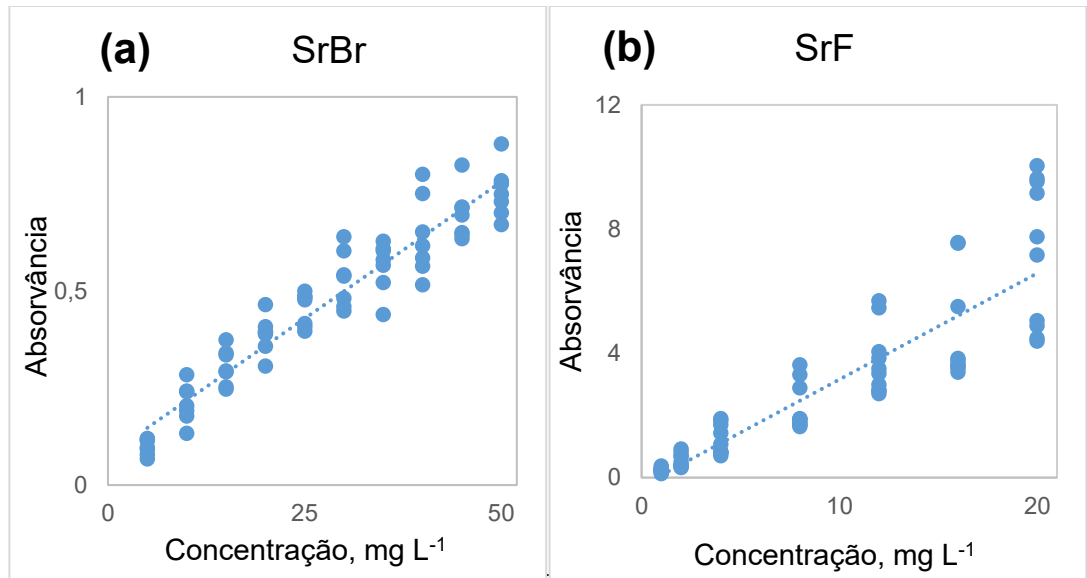
A molécula de SrF apresenta figuras de mérito melhores, em comparação com a molécula de SrBr, como maior sensibilidade, menor LOD e faixa linear mais ampla. Portanto, ainda que a melhora no desempenho para a molécula de SrBr possa ser acompanhado de um efeito negativo no desempenho da molécula de SrF é uma situação vantajosa. Isso porque a diferença de sensibilidade entre os dois elementos se torna menor e, quando se pensa na proporção em que esses elementos possam estar presentes em amostras reais, há melhores perspectivas de aplicação da análise simultânea desses dois elementos se o desempenho para o bromo for aprimorado, mesmo que em detrimento do desempenho para o flúor.

6.5 AVALIAÇÃO DA INVIABILIDADE DA CALIBRAÇÃO UNIVARIADA PARA A DETERMINAÇÃO VIA SrBr e SrF EM FORNO COM MODIFICADOR

Uma avaliação de como se comportaria uma curva de calibração externa contendo os dois analitos juntos foi realizada. Para isso, considerou-se a combinação binária de concentrações de flúor, em 7 níveis, e bromo, em 10 níveis. Os 70 experimentos resultantes das combinações de concentração de bromo e flúor foram executados em ordem aleatória. O bromo variou em 10 níveis de concentração entre 5 e 50 mg L⁻¹ e o flúor variou em 7 níveis de concentração entre 1 e 20 mg L⁻¹.

A Figura 20 mostra a dispersão dos dados para SrBr e SrF nos 70 experimentos. É possível notar que há interferência da presença de flúor sobre o sinal do bromo e também há interferência da presença do bromo sobre o sinal do flúor. Por exemplo, com base na Figura 20a, uma amostra que tivesse uma absorvância integrada de aproximadamente 0,5 para bromo poderia assumir valores entre 25 e 40 ppm, considerando que as amostras possuísem uma concentração de flúor variando entre 1 e 20 ppm. Portanto, o uso de calibração com adição de padrão para cada amostra individual seria uma estratégia inevitável em uma perspectiva univariada. Isso motivou a avaliação da aplicabilidade da calibração multimodos a esses dados como solução para a determinação simultânea de bromo e flúor.

Figura 20 – Dispersão dos sinais de absorvância para (a) SrBr em 651,0581 nm e (b) SrF em 651,1849 nm e, para os 70 experimentos contendo bromo e flúor, utilizando 150 µg de Sr na forma de nitrato. $T_{\text{pirólise}} = 900 \text{ °C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2100 \text{ °C}$. Forno com modificador permanente: 1000µg de Zr preparado a partir do oxinitrato de zircônio.



Fonte: O autor (2024).

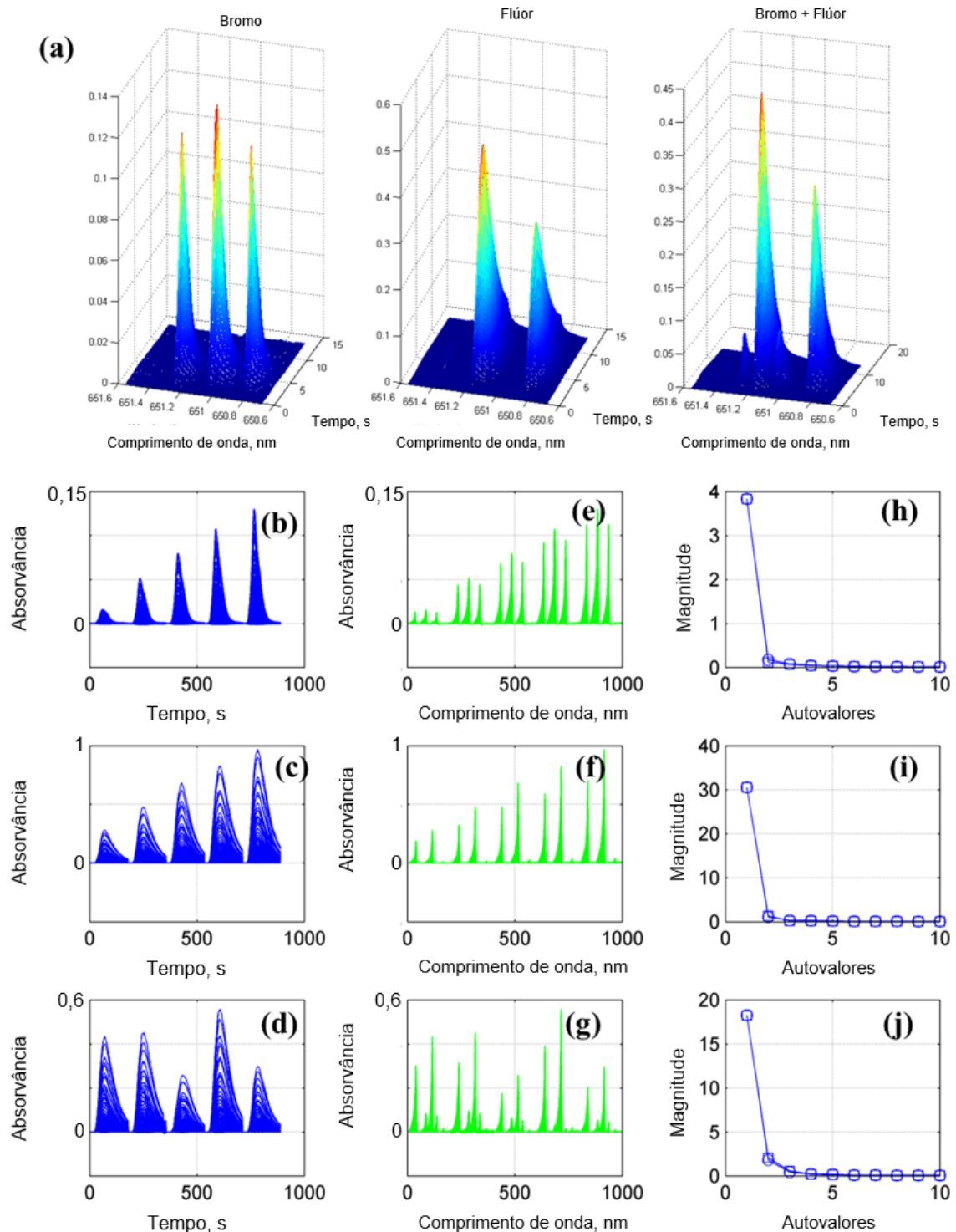
6.6 ASPECTOS DE BILINEARIDADE/TRILINEARIDADE DOS DADOS DE HR-CS GF MAS

O tipo de dados gerados em um sistema HR-CS GF MAS atende aos critérios de dados de segunda ordem. Isso significa que, para cada amostra analisada, uma matriz de resposta instrumental, comprimento de onda \times tempo, \mathbf{X} ($J \times K$) é gerada, como pode ser visto na Figura 21a, onde estão representados os espectros típicos para SrBr, SrF e para a mistura de ambos. Dado que a exploração desse tipo de dados é inexistente na literatura, pelo menos até onde sabemos, é importante verificar seus aspectos em relação à bilinearidade e trilinearidade. Nas Figura 21b, Figura 21c e Figura 21d são mostrados os perfis de tempo aumentados para todas as concentrações no conjunto de calibração para bromo, flúor e uma mistura de ambos, respectivamente. Pode-se observar que o modo de tempo apresenta um perfil unimodal com uma posição máxima bem definida.

Na dimensão espectral, o bromo *via* SrBr apresenta três picos que são compatíveis com seu tripleto (Figura 21e), enquanto o flúor *via* SrF possui apenas dois (Figura 21f). É necessário destacar a sobreposição parcial entre eles (Figura 21g), bem como a sensibilidade do flúor, que é muito maior do que a exibida pelo bromo.

As matrizes aumentadas nos modos instrumentais de tempo (**Xtempo**) e espectral (**Xspectral**) para o sinal de calibração gerado para cada solução padrão foram dispostas lado a lado. O mesmo procedimento foi seguido para o sinal registrado para o conjunto de amostras de validação. Posteriormente, essas matrizes foram submetidas à decomposição em valores singulares para inspecionar os autovalores significativos nas dimensões temporais e espectrais. Note que na Figura 21h e Figura 21i, onde havia apenas a presença de bromo ou flúor para ambas as matrizes aumentadas, apenas um autovalor significativo foi observado. Quando as matrizes aumentadas continham o sinal registrado para misturas de bromo/flúor, torna-se possível ver (Figura 21j) dois autovalores significativos. Essa concordância entre os postos matemáticos e químicos é uma forte indicação de que a estrutura de dados HR-CS GF MAS deve satisfazer os requisitos de bilinearidade/trilinearidade.

Figura 21 - Dados de HR-CS GF MAS: (a) espectro típico de HR-CS GF MAS para 450 ng de bromo, 130 ng de flúor e a mistura de 320 ng de bromo e 120 ng de flúor, todas utilizando 150 μg de Sr em tubos revestidos com Zr. Em (b), (c) e (d) é apresentada a estrutura de dados aumentada no modo temporal. Em (e), (f) e (g) é apresentado o modelo espectral para bromo, flúor e mistura de ambos, respectivamente. Em (g), (h) e (i) os autovalores para a matriz aumentada são exibidos nos modos temporal (linha e quadrado) e espectral (linha e círculos).



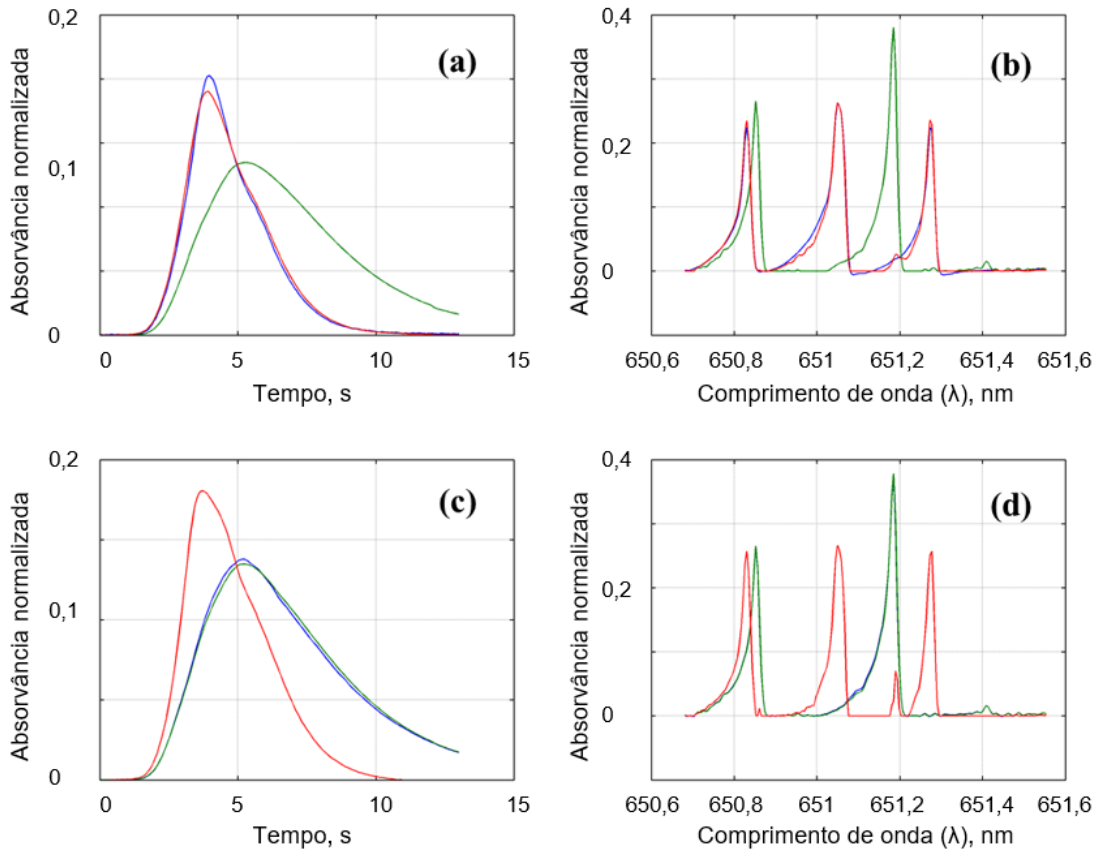
Fonte: O autor (2024).

6.7 DECOMPOSIÇÃO PARAFAC E OS MODELOS U-PLS/RBL E N-PLS/RBL

Após inspecionar os dados por meio da decomposição em valores singulares, foi observado um acordo entre as classificações químicas e matemáticas, caracterizado pela presença de dois fatores de acordo com as duas fontes de variação, o bromo e o flúor. Para atender aos requisitos do PARAFAC, os dados de calibração e validação para cada molécula foram organizados em uma estrutura tridimensional, consistindo de amostras \times tempo \times comprimento de onda. Após menos de 50 interações (27 para o bromo e 46 para o flúor), para ambos os casos, o PARAFAC alcançou convergência, obtendo uma variância explicada de 99,7% (bromo) e 99,7% (flúor). Além disso, os valores de CONCORDIA foram 99,9% para ambos os casos. A comparação entre os perfis puros normalizados medidos experimentalmente e aqueles recuperados pelo PARAFAC pode ser vista na Figura 22.

Como pode ser observado na Figura 22 os perfis recuperados e experimentais exibem grande similaridade. Além da inspeção visual da semelhança entre eles, o grau de sobreposição foi calculado pela Equação (1). As similaridades encontradas foram de 98,3% para bromo e 99,0% para flúor no modo temporal e 98,3% para bromo 99,2% para flúor no modo espectral.

Figura 22 - Perfis normalizados puros (linhas verdes representam flúor e vermelhas representam bromo) e recuperados (linha azul) pelo PARAFAC: (a) e (c) modo de tempo, (b) e (d) modo espectral para flúor e bromo, respectivamente.



Fonte: O autor (2024).

Os mesmos conjuntos de dados tridimensionais foram usados como entrada para N-PLS/RBL e dados desdobrados para U-PLS/RBL. O número de variáveis latentes foi definido com base no critério de Haaland em que o valor de p menor que 0,75 indicou o compromisso entre sobreajuste e subajuste. Um resumo estatístico da predição de bromo e flúor a partir do conjunto de amostras de validação é apresentado na Tabela 5. O modelo de MCR-ALS também foi avaliado, mas, como os resultados não apresentaram exatidão razoável, os resultados para esse modelo não foram apresentados.

Tabela 5 – Parâmetros de mérito da predição de bromo e flúor a partir do conjunto de amostras de validação (n=14).

Modelo	Bromo			Flúor		
	PARAFAC (2) ^a	U-PLS (1) ^b /RBL (1) ^d	N-PLS (1) ^c /RBL (1) ^d	PARAFAC (2) ^a	U-PLS (1) ^b /RBL (1) ^d	N-PLS (1) ^c /RBL (1) ^d
RMSEP, mg L ⁻¹	7,55	3,3	5,9	0,61	0,62	0,57
REP, %	29,8	13,1	24,6	3,4	3,5	3,2
R ²	0,984	0,951	0,983	0,986	0,980	0,984
SEN*	0,034	0,034	0,035	0,39	0,28	0,29
γ^{-1} *, mg L ⁻¹	0,06	0,04	0,04	0,01	0,01	0,01
LOD*, mg L ⁻¹	3,1	0,2	0,2	1,4	0,06	0,4
LOQ*, mg L ⁻¹	9,4	0,5	0,4	4,4	0,2	1,1

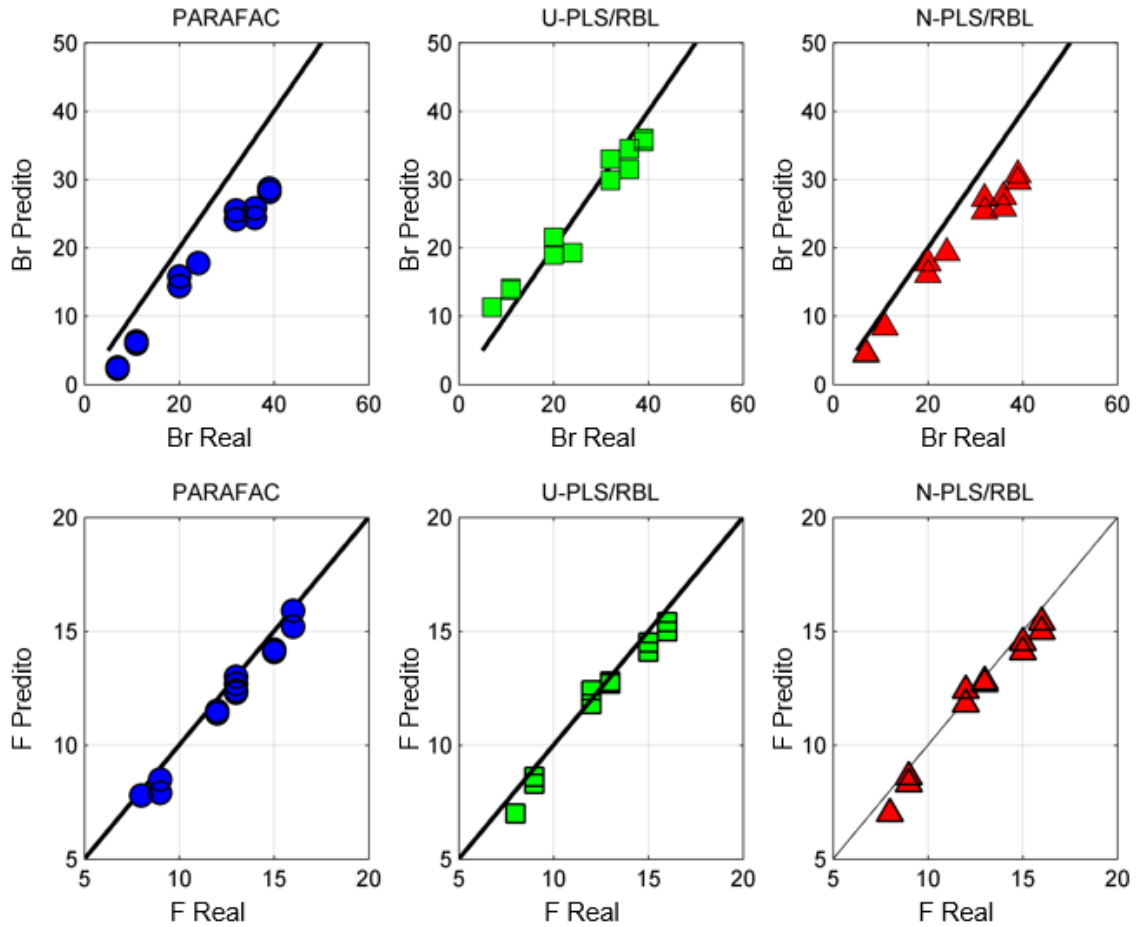
Fonte: O autor (2024).

Legenda: Número de fatores para os modelos ^aPARAFAC, ^bU-PLS, ^cN-PLS e a etapa de ^dRBL. *Valor médio.

Em geral, as previsões para o flúor foram melhores do que para o bromo. Isso se deve à grande diferença de sensibilidade entre as duas moléculas. Esse cenário já era esperado a partir da inspeção dos sinais registrados. No caso específico do bromo, observamos que o erro relativo de previsão variou de cerca de a 13% a 30%, com o melhor valor obtido U-PLS/RBL, enquanto o N-PLS/RBL apresentou um valor intermediário e, por fim, o PARAFAC apresentou o pior resultado. A previsão do flúor, por sua vez, apresentou um valor de REP inferior a 5 % para todos os casos. Além dos AFOMs resumidos acima, a Figura 23 mostra os valores previstos versus valores nominais para ambas as moléculas, incluindo todos os modelos estudados.

A inspeção da Figura 23, além de corroborar a dados mostrados na Tabela 5, mostra que os modelos baseados na estrutura latente (U-PLS e N-PLS) exibem resultados mais concordantes em relação aos valores nominais e previstos. No entanto, a estrutura desdobrada do U-PLS exibe uma distribuição mais simétrica em torno da linha ideal (linha preta sólida). Isso é particularmente notável ao prever o bromo, pois o PARAFAC e o N-PLS, além de exibirem baixa exatidão, apresentam uma tendência a prever valores sempre abaixo dos valores nominais (um viés negativo).

Figura 23 - Valores previstos *versus* valores nominais para todos os casos.

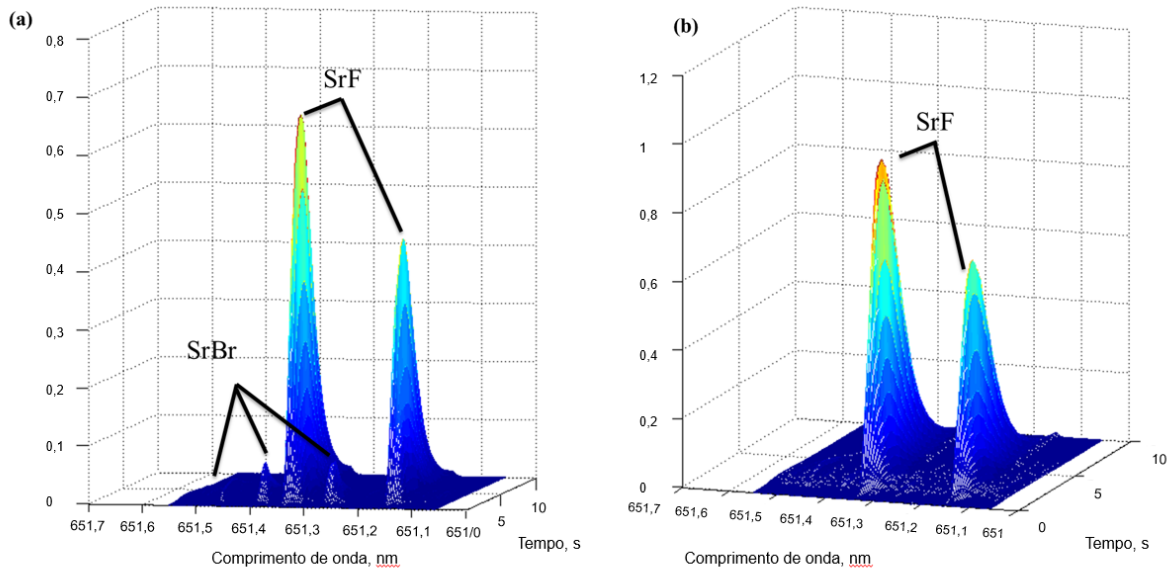


Fonte: O autor (2024).

6.8 APLICAÇÃO DOS MODELOS PARA PREVISÃO DE BROMO E FLÚOR EM AMOSTRAS DESCONHECIDAS

Após aplicar a estratégia proposta em um cenário controlado no tópico anterior, os modelos PARAFAC, U-PLS e N-PLS acoplados ao RBL foram aplicados a amostras desconhecidas para prever bromo e flúor. O principal desafio enfrentado ao determinar ambas as moléculas simultaneamente é o fato de que o flúor, mesmo em menor concentração, exibe um sinal mais alto do que o bromo. A Figura 24 mostra o registro do sinal para dois tipos diferentes de amostras que foram previstas neste estudo.

Figura 24 – Sinal de HR-CS GF MAS registrado para as amostras usadas neste estudo: (a) Amostra PIR11 (bromo 31,2 mg L⁻¹; flúor 10,5 mg L⁻¹) e (b) amostra PAN11 (bromo 20,0 mg L⁻¹; flúor 26,4 mg L⁻¹).



Fonte: O autor (2024).

Observe que na Figura 24a, a concentração nominal de bromo (concentração adicionada) é de 31,2 mg L⁻¹, enquanto a concentração de flúor é de 10,5 mg L⁻¹ (determinada pelo método de referência). Nesse cenário específico, a concentração de bromo é aproximadamente três vezes maior do que a de flúor. Essa grande diferença permite a detecção dos picos de bromo na presença de flúor. No entanto, outro cenário abordado neste estudo envolve amostras como a ilustrada na Figura 24b, onde a concentração de flúor (26,4 mg L⁻¹) supera a de bromo (20,0 mg L⁻¹). Visualmente, já não é possível identificar o sinal de bromo nesse caso. Isso já sugere um cenário desafiador para algoritmos quimiométricos. Quando os modelos de calibração de segunda ordem foram empregados para prever ambas as moléculas, observou-se que o PARAFAC não conseguiu prever valores com exatidão razoável para todas as amostras. Conseqüentemente, os resultados não foram apresentados. Os resultados obtidos a partir da aplicação de U-PLS/RBL e N-PLS/RBL são exibidos na Tabela 6 para bromo e na Tabela 7 para flúor.

Nas Tabelas Tabela 6 e Tabela 7, é possível observar a diminuição da variância após a aplicação da etapa de RBL, tornando-a compatível com a dimensão do ruído no modelo de calibração. Isso indica a efetividade da etapa de RBL em

separar os efeitos indesejados de interferentes em amostras de teste, isolando apenas as informações relevantes sobre os constituintes calibrados. Observa-se que, na maioria dos casos, apenas um componente foi necessário na etapa de RBL, o que pode estar relacionado à separação do sinal do flúor na determinação do bromo, e à separação do bromo na determinação do flúor. No entanto, na determinação de bromo na amostra PIR foram necessários dois componentes na etapa de RBL, sugerindo que, além do flúor, pode haver outro interferente inesperado nessa amostra para a determina.

Tabela 6 – Resultado da previsão de bromo em amostras desconhecidas.

Amostras	Nominal, mg L ⁻¹	U- PLS (1) /RBL (1 ^a ou 2 ^b) Scal= 0,0004				N- PLS (1) /RBL (1 ^a ou 2 ^b) Scal= 0,0005			
		Predito, mg L ⁻¹	SD	Sp	Su	Predito, mg L ⁻¹	SD	Sp	Su
^b PIR11	31,2	28,7	0,7	0,0511	0,0010	28,8	0,7	0,0511	0,0010
^b PIR12	31,2	26,1	0,7	0,0512	0,0009	26,2	0,7	0,0513	0,0009
^b PIR13	31,2	27,2	0,7	0,0504	0,0010	27,2	0,7	0,0505	0,0010
^b PIR21	32,9	26,7	0,7	0,0534	0,0008	26,7	0,7	0,0535	0,0008
^b PIR22	32,9	24,7	0,6	0,0540	0,0009	24,7	0,7	0,0540	0,0009
^b PIR23	32,9	26,2	0,7	0,0531	0,0010	26,2	0,7	0,0531	0,0010
^b PIR31	34,4	29,9	0,8	0,0498	0,0008	29,9	0,8	0,0498	0,0008
^b PIR32	34,4	32,5	0,8	0,0506	0,0009	32,5	0,8	0,0506	0,0009
^b PIR33	34,4	27,6	0,7	0,0472	0,0008	27,7	0,7	0,0472	0,0007
^a BUT11	36,3	33,2	2,0	0,0707	0,0010	33,1	2,2	0,0707	0,0031
^a BUT12	36,3	35,1	2,1	0,0716	0,0011	35,2	2,2	0,0716	0,0035
^a BUT13	36,3	34,0	2,1	0,0719	0,0010	33,8	2,2	0,0719	0,0034
^a BUT21	36,3	34,8	2,1	0,0710	0,0009	34,7	2,2	0,0711	0,0032
^a BUT22	36,3	31,9	2,0	0,0693	0,0017	31,8	2,1	0,0693	0,0040
^a BUT23	36,3	31,4	1,9	0,0684	0,0010	31,3	2,1	0,0684	0,0031
^a BUT31	36,3	30,4	1,9	0,0653	0,0013	30,3	2,0	0,0653	0,0032
^a BUT32	36,3	31,6	2,0	0,0684	0,0010	31,5	2,1	0,0684	0,0033
^a BUT33	36,3	33,7	2,0	0,0686	0,0008	33,8	2,1	0,0686	0,0030
^a PAN11	20,0	40,5	2,8	0,0960	0,0009	40,1	2,9	0,0960	0,0052
^a PAN12	20,0	42,3	2,8	0,0955	0,0010	42,1	3,0	0,0955	0,0054
^a PAN13	20,0	40,1	2,8	0,0953	0,0010	39,8	3,0	0,0953	0,0054
^a PAN21	20,0	41,7	2,9	0,0978	0,0012	41,1	3,0	0,0978	0,0050
^a PAN22	20,0	40,0	2,8	0,0972	0,0011	39,3	3,0	0,0973	0,0056
^a PAN23	20,0	40,8	2,8	0,0971	0,0011	40,3	3,0	0,0972	0,0058
^a PAN31	20,0	39,5	2,8	0,0964	0,0013	38,8	2,9	0,0964	0,0054
^a PAN32	20,0	40,2	2,8	0,0968	0,0012	39,5	3,0	0,0968	0,0059
^a PAN33	20,0	39,4	2,8	0,0965	0,0012	38,7	2,9	0,0965	0,0052

Fonte: O autor (2024).

Legenda: SD: desvio padrão. Variância residual da amostra antes (Sp) e após (Su) a aplicação do RBL, respectivamente.

Tabela 7 – Resultado da previsão de flúor em amostras desconhecidas.

Amostras	Nominal, mg L ⁻¹	U- PLS (1) /RBL (1) Scal= 0,0004				N- PLS (1) /RBL (1) Scal= 0,0005			
		Predito, mg L ⁻¹	SD	Sp	Su	Predito, mg L ⁻¹	SD	Sp	Su
PIR11	10,5	11,4	0,2	0,0079	0,0030	11,9	0,2	0,0080	0,0030
PIR12	10,5	11,5	0,2	0,0100	0,0030	13,5	0,2	0,0100	0,0030
PIR13	10,5	11,9	0,2	0,0068	0,0027	12,2	0,2	0,0069	0,0028
PIR21	11,5	12,5	0,2	0,0059	0,0023	12,8	0,2	0,0061	0,0027
PIR22	11,5	12,8	0,2	0,0055	0,0020	12,9	0,2	0,0059	0,0029
PIR23	11,5	12,3	0,2	0,0058	0,0019	12,4	0,2	0,006	0,0025
PIR31	11,2	11,8	0,2	0,0068	0,0025	12,1	0,2	0,0070	0,0030
PIR32	11,2	12,4	0,2	0,0071	0,0029	12,8	0,2	0,0072	0,0030
PIR33	11,2	11,0	0,2	0,0063	0,0024	11,0	0,2	0,0064	0,0028
BUT11	20,0	17,4	0,3	0,0108	0,0016	17,4	0,3	0,0111	0,0030
BUT12	20,0	17,5	0,3	0,0139	0,0021	17,5	0,3	0,0141	0,0034
BUT13	20,0	17,7	0,3	0,0099	0,0016	17,7	0,3	0,0102	0,0033
BUT21	20,0	17,4	0,3	0,0119	0,0018	17,4	0,3	0,0121	0,0032
BUT22	20,0	17,0	0,3	0,0111	0,0030	17,0	0,3	0,0113	0,0037
BUT23	20,0	16,8	0,3	0,0110	0,0017	16,8	0,3	0,0112	0,0031
BUT31	20,0	16,0	0,2	0,0102	0,0019	16,0	0,2	0,0104	0,0032
BUT32	20,0	16,8	0,3	0,0094	0,0017	16,8	0,3	0,0098	0,0032
BUT33	20,0	16,7	0,3	0,0133	0,0019	16,8	0,3	0,0134	0,003
PAN11	26,4	23,7	0,4	0,0109	0,0018	23,7	0,4	0,0119	0,0046
PAN12	26,4	23,4	0,4	0,0166	0,0028	23,4	0,4	0,0172	0,0051
PAN13	26,4	23,4	0,4	0,0147	0,0025	23,4	0,4	0,0153	0,0047
PAN21	26,4	24,2	0,4	0,0073	0,0017	24,2	0,4	0,0085	0,0038
PAN22	26,4	24,1	0,4	0,0054	0,0016	24,1	0,4	0,0076	0,0043
PAN23	26,4	24,0	0,4	0,0075	0,0019	24,0	0,4	0,0091	0,0054
PAN31	26,4	23,9	0,4	0,0052	0,0023	23,9	0,4	0,0070	0,0040
PAN32	26,4	24,0	0,4	0,0056	0,0020	24,0	0,4	0,0077	0,0040
PAN33	26,4	24,0	0,4	0,0047	0,0014	24,0	0,4	0,0068	0,0042

Fonte: O autor (2024).

Legenda: SD - desvio padrão. Variância residual da amostra antes (Sp) e após (Su) a aplicação do RBL, respectivamente.

A previsão do bromo foi realizada nas amostras designadas como PIR e BUT, nas quais a concentração de flúor é menor do que a de bromo. Nesse caso, foi possível estimar as concentrações de bromo com exatidão satisfatória, visto que as amostras passaram por todo o estágio de tratamento. No entanto, quando a concentração de flúor era maior do que a de bromo, como nas amostras PAN, as estimativas da concentração de bromo foram mais afetados, resultando em uma

exatidão insatisfatória. Este mesmo cenário foi observado tanto para os modelos U-PLS/RBL quanto para os modelos N-PLS/RBL.

Os AFOMs associados à exatidão encontrados para o bromo ao usar U-PLS/RBL e N-PLS para previsão nessas amostras foram: RMSEP igual a 4,7; REP 19,2% e R^2 0,70 para ambos os modelos. A previsão de flúor apresentou melhor desempenho com exatidão razoável em todas as amostras e valores de RMSEP/REP/ R^2 igual a 2,4/13,1%/0,96 para U-PLS/RBL e 2,4/13,6%/0,95 para N-PLS/RBL.

A recuperação dada pela Equação (11) foi avaliada conforme o recomendado pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) (INMETRO, 2020). A recuperação variou entre 75% e 97% para bromo considerando as amostras PIR e BUT na previsão por U-PLS/RBL e entre 80 e 113% para flúor nas amostras PIR, BUT e PAN na previsão por U-PLS/RBL, o que foi considerado adequado.

$$\text{Recuperação} = \frac{\text{valor previsto}}{\text{valor nominal}} \times 100\% \quad (11)$$

Ressaltamos que, no último ponto das curvas de calibração, as razões molares entre analito/gerador foram de 1:366 para Br/Sr e 1:2470 para F/Sr, maiores do que as encontradas na literatura de 1:65 para Br/Sr (GUNDUZ; AKMAN, 2014) e de 1:922 para F/Sr (OZBEK et al., 2016; OZBEK; AKMAN, 2012, 2013a) o que pode ser considerado apropriado para garantir a formação simultânea de ambas as espécies moleculares, SrBr e SrF. Portanto, acreditamos que a condição de compromisso de massa de estrôncio que selecionamos, com base nas informações apresentadas e na literatura existente, foi adequada tendo ainda em vista que resultados razoavelmente precisos na previsão de ambos os analitos puderam ser obtidos. No entanto, no intuito de se ter uma certificação adicional de que a condição selecionada foi adequada se realizou um estudo posterior de otimização multivariada que será apresentado no tópico a seguir.

Em perspectiva de aplicações futuras, é importante destacar a compatibilidade do HR-CS GF MAS com procedimentos simplificados de preparo de amostras, tais como simples diluição de amostras líquidas ou mesmo a análise de sólidos diretamente ou em suspensão. Além disso, embora a proposta presente tenha sido determinar ambas as espécies, bromo ou flúor, o método apresentado, utilizando

calibração de segunda ordem, também pode ser empregado quando apenas um dos elementos precisa ser quantificado.

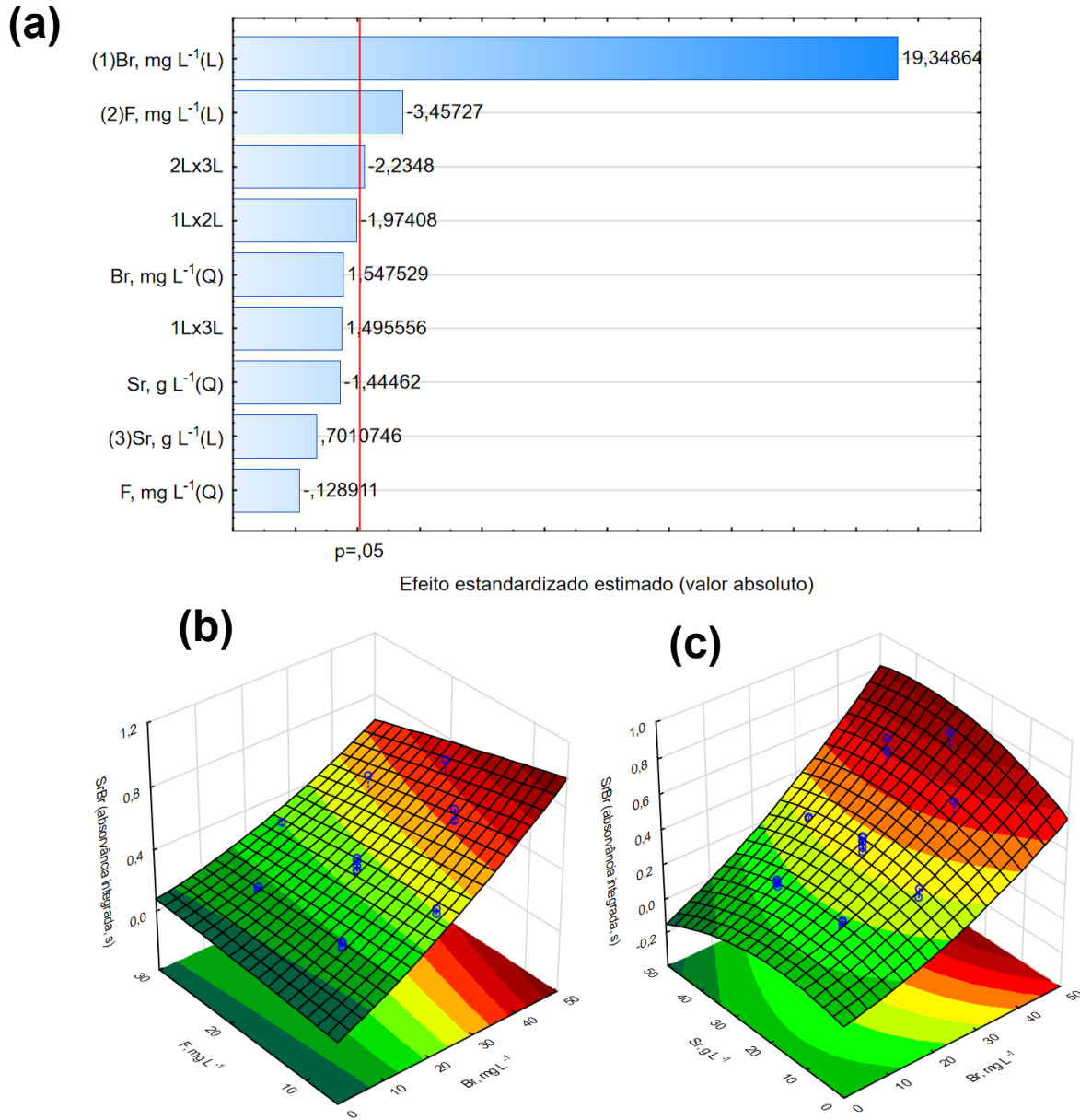
6.9 AVALIAÇÃO MULTIVARIADA DA INFLUÊNCIA DA MASSA DE GERADOR NA DETERMINAÇÃO DE SrF E SrBr

Para checagem final sobre a massa de estrôncio, utilizado como gerador, se realizou uma avaliação multivariada da influência da massa de gerador na determinação de SrF e SrBr através de um planejamento do tipo composto central com 3 fatores. Os fatores avaliados foram a concentração de bromo, a concentração de flúor e a concentração de estrôncio. O experimento foi realizado com triplicata do ponto central e duas replicatas reais. O total de 34 experimentos foram executados em ordem aleatória com duplicata instrumental. Como resposta foi considerado o sinal individual para cada molécula SrF em 651,1849 nm e SrBr em 651,0581 nm. Os intervalos de concentração foram de 8 a 45 mg L⁻¹ para bromo, 8 a 28 g L⁻¹ para flúor e 10 a 40 g L⁻¹ para estrôncio, todos avaliados em 5 níveis segundo o modelo de composto central. Os dados brutos obtidos para esse experimento são apresentados na Tabela B1 do apêndice B.

Os resultados considerando a resposta de absorvância integrada para SrBr em 651,0581 nm forneceu um modelo com valor de coeficiente de determinação (R^2) de 0,95, entretanto a falta de ajuste foi significativa para um valor de significância (α) de 0,05 já que o modelo forneceu um valor $p=0,03$. Assim, embora os dados estejam bem ajustados o modelo não é adequado para fazer previsões, restando a análise qualitativa dos resultados. Pode-se especular que a falta de ajuste pode derivar da sobreposição de sinal de SrBr e SrF nesse comprimento de onda.

O gráfico de Pareto (Figura 25a) indica que para o sinal de absorvância de SrBr o a concentração de bromo resulta em aumento linear do sinal, e este foi o que teve maior efeito sobre o modelo, enquanto o comportamento quadrático não foi significativo, indicando linearidade entre a relação concentração de bromo \times sinal analítico dentro da faixa avaliada, o que era desejado. Por outro lado, também foi significativo o efeito da concentração de flúor de forma linear e a interação entre flúor e estrôncio, ambos com pequeno efeito negativo sobre o sinal, tendo uma intensidade menor que o efeito da concentração de bromo. Isso pode ser observado de forma ilustrativa pelas superfícies de resposta bromo \times flúor na Figura 25b e bromo \times estrôncio Figura 25c.

Figura 25 – Gráficos de (a) Pareto e superfícies de resposta (b) bromo versus flúor e (c) bromo versus estrôncio, para o sinal de absorvância integrada para SrBr em 651,0581 nm, do planejamento composto central. $T_{\text{pirólise}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2100 \text{ }^\circ\text{C}$.

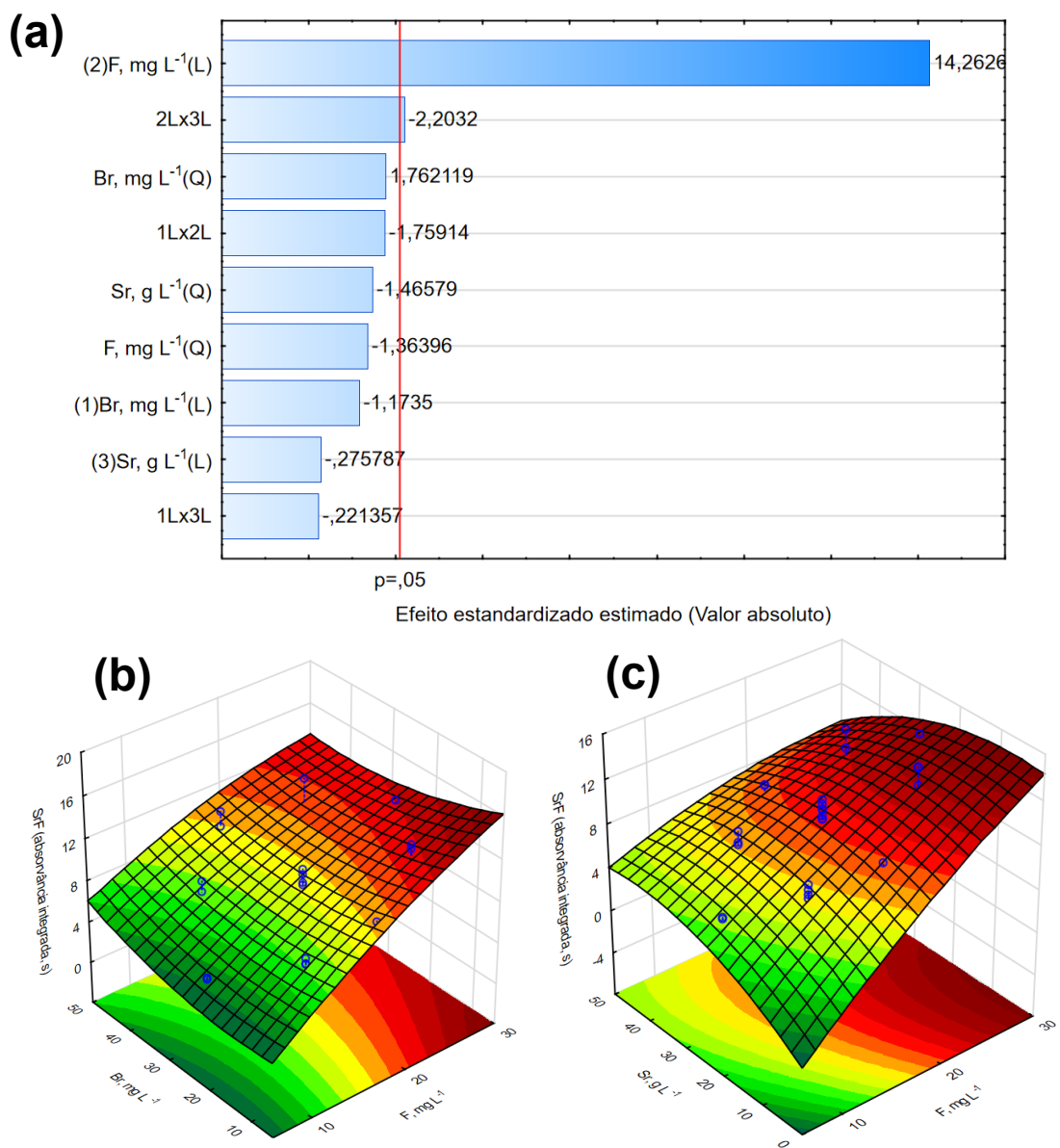


Fonte: O autor (2024).

O modelo considerando a molécula de SrF apresentou um valor de $R^2=0,89$ e a falta de ajuste aqui não foi significativa para $\alpha=0,05$ com valor de $p=0,16$. O gráfico de Pareto (Figura 26a) indica que para o sinal de absorvância integrada para SrF em 651,1849 nm o comportamento linear com o aumento da concentração de flúor teve o maior efeito e o comportamento quadrático não foi significativo, indicando linearidade dentro da faixa avaliada. O bromo não teve efeito significativo sobre o sinal, indicando

que este não influencia a análise de flúor o que já era esperado uma vez que o sinal de flúor tem uma intensidade muito maior que o de bromo. O estrôncio dentro da faixa de variação de 10 a 40 g L⁻¹ não teve efeito linear ou quadrático significativo sobre o sinal para SrF, restando apenas a interação entre flúor e estrôncio com efeito significativo sobre o sinal de SrF. Isso pode ser observado de forma ilustrativa pelas superfícies de resposta flúor × bromo na Figura 26b e flúor x estrôncio na Figura 26c.

Figura 26 - Gráficos de (a) Pareto e superfícies de resposta (b) flúor x bromo e (c) flúor x estrôncio, para o sinal de absorvância para SrF em 651,1849 nm, do planejamento composto central. T_{pirólise} = 900 °C e T_{vaporização} = 2100 °C



Fonte: O autor (2024).

Os dados apontam que dentro da faixa de 10 a 40 g L⁻¹ não há vantagem em uso de massas mais elevadas de estrôncio, pelo contrário as interações com massas altas de estrôncio têm efeito negativo. Portanto a massa de estrôncio selecionada nesse estudo, equivalente a uma solução 18 g L⁻¹ não se mostrou inadequada considerando o que se observou neste estudo multivariado e pode ser utilizada com alguma segurança.

7 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi proposta uma metodologia que visa explorar a estrutura de dados de segunda ordem gerada pelo HR-CS GF MAS para prever simultaneamente flúor e bromo. Assim, foi possível pela primeira vez a determinação simultânea de bromo e flúor por HR-CS GF MAS, ao acompanhar o sinal das moléculas SrBr e SrF.

Os programas de temperatura, massa do gerador foram otimizados em forno sem modificador e com modificador de zircônio. O estudo de estabilidade ao longo de um número elevado de medidas levou a decisão final de utilizar forno com zircônio como modificador permanente. Ao se considerar o uso de cloreto de zircônio para recobrimento do forno, um estudo de interferência do cloro sobre as moléculas de SrF e SrBr revelou supressão significativa do sinal. Isso, implicou na necessidade de uma etapa longa de ciclos de aquecimento para remoção do cloro, o que motivou a escolha do uso da solução de zircônio preparada a partir do oxinitrato para recobrimento dos fornos de grafite no presente trabalho.

A concordância entre os dados químicos e matemáticos indicou que os dados devem atender aos requisitos de bilinearidade/trilinearidade. O principal desafio do trabalho foi a previsão do bromo, devido à grande diferença de sensibilidade entre os dois compostos. A principal descoberta é que é possível prever ambos os compostos simultaneamente, e preferencialmente o bromo deve ocorrer em uma concentração mais alta do que o flúor para alcançar exatidão satisfatória com recuperação entre 75% e 97% para bromo. Em todos os casos, a estrutura de dados desdobrada do U-PLS acoplado ao RBL mostrou-se a melhor estratégia quimiométrica no processamento de dados do HR-CS GF MAS.

CAPÍTULO ADICIONAL

8 CONTEXTUALIZAÇÃO/JUSTIFICATIVA

Este estudo traz uma exploração adicional dentro do tema mais amplo de análise simultânea de halogênios. Todo o referencial teórico e de desenvolvimento do capítulo anterior motivou uma tentativa de expansão do trabalho pensando em um cenário que dentre os halogênios o flúor e cloro viessem a ser as espécies de interesse. Isso seria uma expansão dentro do contexto discutido no capítulo anterior que era direcionado a análise de bromo e flúor. Portanto, o presente capítulo tem a intenção de, de forma simplificada, apresentar uma exploração experimental preliminar para investigar a determinação simultânea de flúor e cloro por HR-CS GF MAS.

A determinação simultânea é uma área de grande interesse dentro da química analítica ao possibilitar maior frequência analítica, maior economia de amostra e reagentes, dentre outras vantagens. Os halogênios flúor (F) e o cloro (Cl) são frequentemente encontrados em diversas matrizes. O flúor é adicionado à água para prevenir a cárie dentária, mas pode ser prejudicial em altas concentrações (SOLANKI et al., 2022). O cloro é importante no processo de desinfecção da água, entretanto o cloro residual em altos níveis de concentração pode propiciar o desencadeamento de problemas de saúde (SORLINI et al. 2014). Além disso, ambos os elementos são amplamente utilizados em diversos setores de produção industrial e farmacêutica. A determinação de flúor e cloro nessas amostras se mostra portanto relevante em diversos contextos, tais como saúde pública, segurança alimentar, controle da qualidade da água e controle processos industriais e farmacêuticos (TJABADI; MKETO, 2019).

O trabalho de Méndez-López et al. (2023) realizou a determinação de flúor e cloro pelo sinal de emissão para CaF e CaCl utilizando LIBS e obteve LOD de 5 ppm para flúor e 192 ppm para bromo em amostras líquidas para tal a solução é transformada em uma matriz sólida que também atua como a fonte de cálcio. Outra estratégia apresenta por Tang et al. (2021) foi o uso de pellets de CaCO₃ como substrato fornecedor de cálcio, um processo demorado e com alto consumo de reagentes, contudo forneceu melhores limites de detecção. 0,38 ppm para flúor e 1,03 ppm para cloro. Uma vantagem de se utilizar a HR-CS GF MAS para análise de flúor e cloro por CaF e CaCl é que a transformação em matriz sólida se torna desnecessária

e gerador pode ser adicionado como uma solução líquida no forno. Assim, HR-CS GF MAS surge como uma alternativa interessante e atrativa para a determinação simultânea desses elementos.

9 OBJETIVOS

9.1 Objetivo Geral

Explorar a perspectiva de determinação simultânea de flúor e cloro por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com vaporização em forno de grafite, considerando o uso da calibração de segunda ordem e aplicabilidade para determinação de flúor em amostras ricas em cloro com determinação simultânea do conteúdo de cloro.

9.2 Objetivos específicos

- Otimizar o programa de temperatura
- Avaliar a massa do gerador das moléculas
- Avaliar a viabilidade da determinação simultânea de flúor e cloro utilizando calibração de segunda ordem
- Estabelecer e comparar parâmetros de mérito.

10 METODOLOGIA

A metodologia segue o que já foi descrito no capítulo anterior. A janela espectral monitorada aqui foi de 606,1572 a 606,9390 nm utilizando correção de linha de base iterativa (IBC). Nos passos de otimização e estudos exploratórios as soluções foram preparadas por diluição a partir de soluções estoque já descritas no capítulo anterior. Como modificador permanente foi utilizado 1000 µg de Zr preparado a partir do sal de $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$.

O volume da solução padrão ou da amostra adicionado ao tubo foi de 10 µL durante todas as análises. As soluções padrão foram preparadas como soluções multielementares quando mais de uma espécie precisava ser adicionada. O gerador, nitrato de cálcio, cuja massa otimizada foi de 160 µg (10 µL de uma solução a 16 g L⁻¹), foi sempre aspirado pelo amostrador automático antes da aspiração da solução padrão ou da amostra. O volume total adicionado ao forno a cada vez era, portanto, 20 µL. Por fim, o programa de temperatura mostrado na Tabela 8 era imediatamente executado.

Tabela 8 - Programa de temperatura otimizado para a determinação simultânea de flúor e cloro por HR-CS GF MAS.

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, °C s ⁻¹	Permanência, s	Vazão do gás, L min ⁻¹
Secagem 1	90	5	15	2,0
Secagem 2	130	5	25	2,0
Pirólise	900	300	10	2,0
Adaptação do gás	900	0	5	0
Vaporização	2200	2000	8	0
Limpeza	2650	500	4	2,0

Fonte: O autor (2024).

Para avaliar a potencialidade de aplicação da calibração de segunda ordem foi realizado um experimento no qual foram preparados, em duplicata, um conjunto de calibração para flúor em cinco níveis de concentração entre 1 a 9 mg L⁻¹, um conjunto de calibração para o cloro em cinco níveis de concentração entre 40 a 160 mg L⁻¹ e um conjunto de calibração com nove soluções padrão contendo mistura de flúor e cloro em concentrações arbitrárias. Uma descrição da composição dos conjuntos de calibração e validação é apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 - Composição dos padrões preparados em duplicata autêntica usados para desenvolver conjuntos de calibração e validação.

Padrão	Flúor (mg L⁻¹)	Cloro (mg L⁻¹)
F1	1	0
F2	3	0
F3	5	0
F4	7	0
F5	9	0
CI1	0	40
CI2	0	70
CI3	0	100
CI4	0	130
CI5	0	160
V1	6	113
V2	1	57
V3	4	102
V4	7	42
V5	5	154
V6	2	135
V7	9	87
V8	3	71
V9	8	125

Fonte: O autor (2024).

Legenda: F – conjunto de calibração para Flúor. CI – conjunto de calibração para Cloro. V – conjunto de validação.

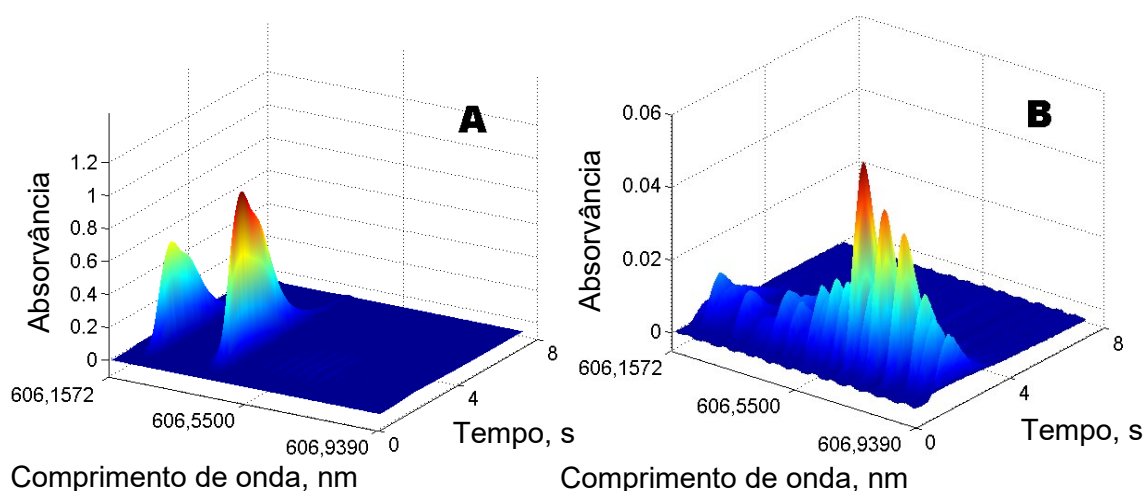
O tratamentos quimiométrico dos dados para calibração multimodos foi realizado no ambiente MatLab® 2012 usando o MVC2 GUI, disponível em <<https://www.iquir-conicet.gov.ar/eng/pers2.php?campo1=82&area=12>> (CHIAPPINI et al., 2023). Os cálculos PARAFAC foram realizados sem nenhuma restrição com base na inicialização de DTLTD. A confiabilidade da decomposição PARAFAC foi avaliada com base na variância explicada e no valor de CORCONDIA (HALBERG et al., 2023). No cálculo de N-PLS e U-PLS, o número de variáveis latentes ótimas foi determinado por LOOCV. O número de fatores RBL foi estimado considerando a comparação entre os resíduos da calibração (S_{cal}) e os resíduos da amostra antes (S_p)

e depois (S_u) da aplicação da abordagem RBL (GOMES et al., 2014, 2015). Para avaliar o desempenho preditivo dos modelos foram consideradas as seguintes AFOMs: RMSEP, REP, R^2 , SEN, LOD e LOQ.

11 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As moléculas de CaF e CaCl monitoradas na janela espectral de 606,1572 a 606,9390 nm, centralizada em 606,5500 nm foram selecionadas para avaliação da potencialidade de determinação simultânea. A energia de dissociação da molécula da molécula de CaF é $128,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ e da molécula de CaCl $115,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (MENZINGER, 1974). No geral, as moléculas baseadas em cálcio são as mais relatadas na literatura para o propósito de determinação por HR-CS MAS. O espectro de absorção centralizado em 606,5500 nm para CaF e CaCl é apresentado nas Figura 27.

Figura 27 – Espectro resolvido no tempo e comprimento de onda, na região espectral de 606,1572 a 606,9390 nm, para a molécula (a) CaF utilizando 90 ng de F e para a molécula (b) CaCl utilizando 16 μg de Cl. A massa de 160 μg de Ca foi utilizada como gerador em ambos os casos. $T_{\text{pirólise}} = 900^\circ\text{C}$ e $T_{\text{vaporização}} = 2200^\circ\text{C}$.



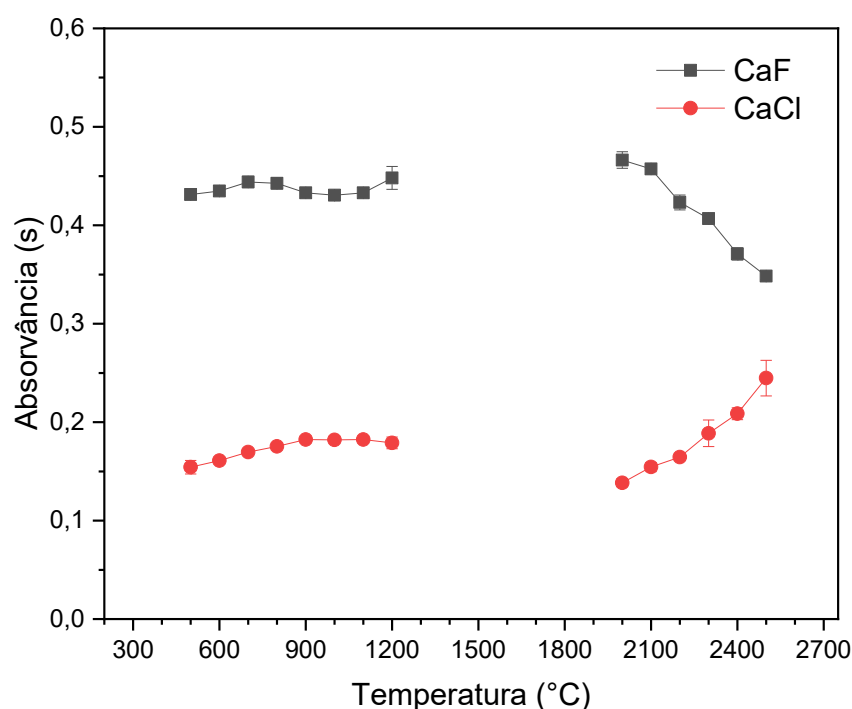
Fonte: O autor (2024).

O trabalho de Abad et al. (2018) investigou o uso de zircônio como modificador permanente sobre a formação das moléculas de cálcio com halogênios em HR-CS GF MAS o resultado por ele apontado é de melhora do sinal para CaF e pouca influência sobre o sinal de CaCl. O mecanismo da atuação do zircônio como modificador para o flúor envolve a formação de um intermediário $\text{ZrO}(\text{OCaF})$ em que o cálcio além de gerador também participa como modificador. O cloro por sua vez forma compostos de intercalação estáveis com o grafite e poderia ser mais favorecido com o uso do grafite não revestido para melhor adsorção nas camadas de grafite. Entretanto a influência negativa do modificador permanente de zircônio sobre o sinal e CaCl relatado na literatura foi mínimo, sendo ainda viável a sua utilização. Levando em conta o que foi

exposto, o uso do modificador permanente de zircônio foi selecionado no intuito principal de aumentar a vida útil do forno com a vantagem de melhorar o sinal para CaF ao mesmo tempo que tem pouca influência sobre a formação de CaCl. Zircônio já foi usado na literatura como modificador permanente tanto para a determinação de flúor *via* CaF em, quanto para a determinação de cloro *via* CaCl (XING et al., 2018)

Curvas pirólise e vaporização foram obtidas para as moléculas de CaF e CaCl simultaneamente utilizando-se uma massa de 100 µg de Ca. Na Figura 28 pode se observar as curvas de pirólise e vaporização para as moléculas CaF em 606,4322 nm e CaCl em 606,6685 nm utilizando 1000 µg de Zr preparado a partir do oxinitrato como modificador permanente.

Figura 28 - Curvas de pirólise e vaporização obtidas para CaF em 606,4322 nm e CaCl em 606,6685 nm, utilizando de 10 ng de F, 15 µg de Cl e 100 µg de Ca. Curvas de pirólise obtidas em $T_{\text{vaporização}} = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e curvas de vaporização obtidas em $T_{\text{pirólise}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$.



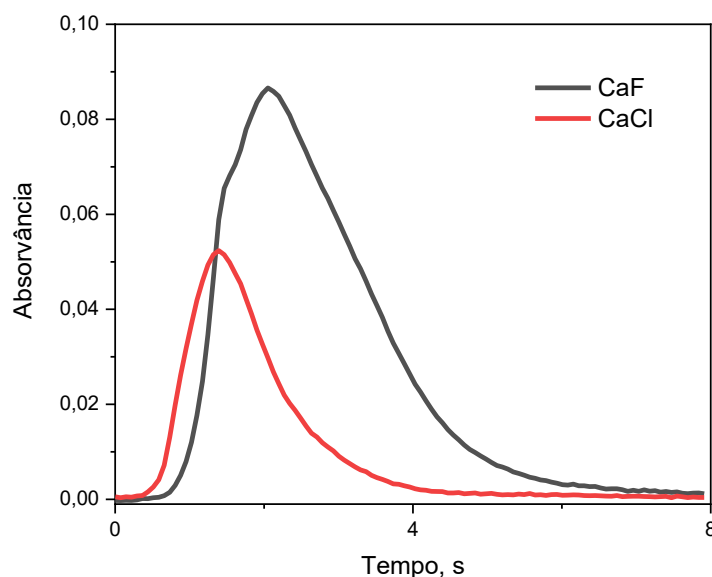
Fonte: O autor (2024).

As curvas de pirólise para CaF e CaCl apresentaram comportamento térmico que é estável até altas temperaturas, mas se observa um leve ganho de sinal para CaCl com o uso de temperaturas mais altas, até se estabilizar a partir de 900 °C. Assim, foi selecionada a $T_{\text{pirólise}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ considerando o ganho em sinal para CaCl,

ao mesmo tempo que deve ser uma temperatura suficiente para remoção da matriz. O comportamento térmico na etapa de vaporização foi antagônico para as moléculas CaF e CaCl com um perfil descendente para CaF e ascendente para CaCl. A temperatura de $T_{\text{vaporização}} = 2200 \text{ }^\circ\text{C}$ com tempo de integração de 8 segundos foi escolhida como condição compromisso, embora o uso de temperaturas mais altas fosse interessante para favorecer a molécula de CaCl que possui linhas de absorção com baixa sensibilidade nesse comprimento de onda, assim pesou mais a tentativa de minimizar o desgaste do forno com uma temperatura amena, levando em conta que o desgaste do tubo é bastante acelerado quando o cálcio é utilizado como gerador.

A Figura 29 mostra o sinal transiente para CaF em 606,4322 nm utilizando de 10 ng de F e CaCl em 606,6685 nm utilizando 16 μg de Cl, onde pode-se observar que um tempo de vaporização de 8 segundos é suficiente para vaporização de ambas as moléculas.

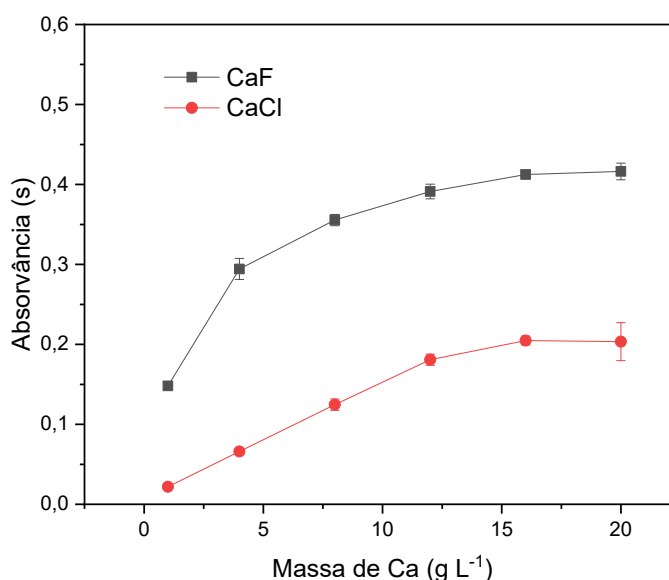
Figura 29 - Sinal transiente para CaF em 606,4322 nm utilizando de 10 ng de F e CaCl em 606,6685 nm utilizando 16 μg de Cl. Condições: $T_{\text{vaporização}} = 2100 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{pirólise}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ e 100 μg de Ca como gerador.



Fonte: O autor (2024).

A massa do gerador foi otimizada de forma univariada monitorando o sinal para CaF em 606,4322 nm e CaCl 606,6685 nm com a adição de massas crescentes de cálcio. Conforme pode-se observar na Figura 30 inicialmente o sinal aumenta com o aumento da massa de cálcio até que entre 16 e 20 g L⁻¹ não há ganho de sinal, mas há um aumento do desvio padrão para ambas as moléculas. Com base nesse estudo se selecionou a massa de 160 µg como condição a ser adotada para os estudos subsequentes. Essa massa corresponde a inserção de uma alíquota de 10 µL de uma solução 16 g L⁻¹ de cálcio na forma de nitrato.

Figura 30 – Efeito da massa do gerador sobre a absorvância para Curvas de pirólise e vaporização obtidas para CaF em 606,4322 nm e CaCl em 606,6685 nm, utilizando de 10 ng de F, 15 µg de Cl e massa variável de Ca na forma de nitrato. T_{pirólise} = 900 °C e T_{vaporização} = 2100 °C.



Fonte: O autor (2024).

Para avaliar a potencialidade de aplicação da calibração de segunda ordem o conjunto de calibração para flúor em cinco níveis de concentração entre 1 a 9 mg L⁻¹, o conjunto de calibração para o cloro em cinco níveis de concentração entre 40 a 160 mg L⁻¹ e o conjunto de calibração com nove soluções padrão contendo mistura de flúor e cloro em concentrações arbitrárias dentro da faixa de calibração foram avaliados quanto aos modelos PARAFAC, N-PLS e U-PLS. O modelo de MCR-ALS também foi avaliado mas, como os resultados não apresentaram exatidão razoável, os resultados para esse modelo não foram apresentados.

Um resumo de alguns parâmetros de mérito analíticos considerando os modelos PARAFAC, N-PLS/RBL e U-PLS/RBL é apresentado na Tabela 10. Pode-se observar que para flúor o melhor modelo foi o PARAFAC com menor erro relativo de previsão e sensibilidade, e embora tenha fornecido o maior valor de limite de quantificação, esse ainda se encontra abaixo da faixa de trabalho proposta. Para o cloro o U-PLS/RBL pode ser considerado aqui o melhor modelo considerando o limite de detecção e o menor erro relativo de previsão, entretanto foi também o que apresentou menor sensibilidade. Por outro lado, se observa que o PARAFAC obteve a maior sensibilidade embora também tenha fornecido o maior valor de limite de quantificação de 53 mg L⁻¹, o qual se encontra mais alto que a concentração mais baixa da faixa de trabalho proposta para calibração, que era de 40 mg L⁻¹. Com uma mudança da faixa de trabalho para concentrações mais altas pode ser que PARAFAC venha a se mostrar uma opção viável.

Tabela 10 – Resumo estatístico da predição para flúor e cloro a partir do conjunto de validação (n=18).

Modelo	Flúor			Cloro		
	PARAFAC (1) ^a	U-PLS (2) ^b /RBL (1) ^d	N-PLS (2) ^c /RBL (1) ^d	PARAFAC (2) ^a	U-PLS (1) ^b /RBL (1) ^d	N-PLS (2) ^c /RBL (1) ^d
RMSEP, mg L ⁻¹	1,4	2,6	2,4	22	15	20
REP, %	29	51	49	22	15	20
SEN*	1,2	0,30	0,35	0,0026	0,0010	0,0013
LOD*, mg L ⁻¹	0,2	0,02	0,02	17	3	3
LOQ*, mg L ⁻¹	0,63	0,07	0,06	53	9	10

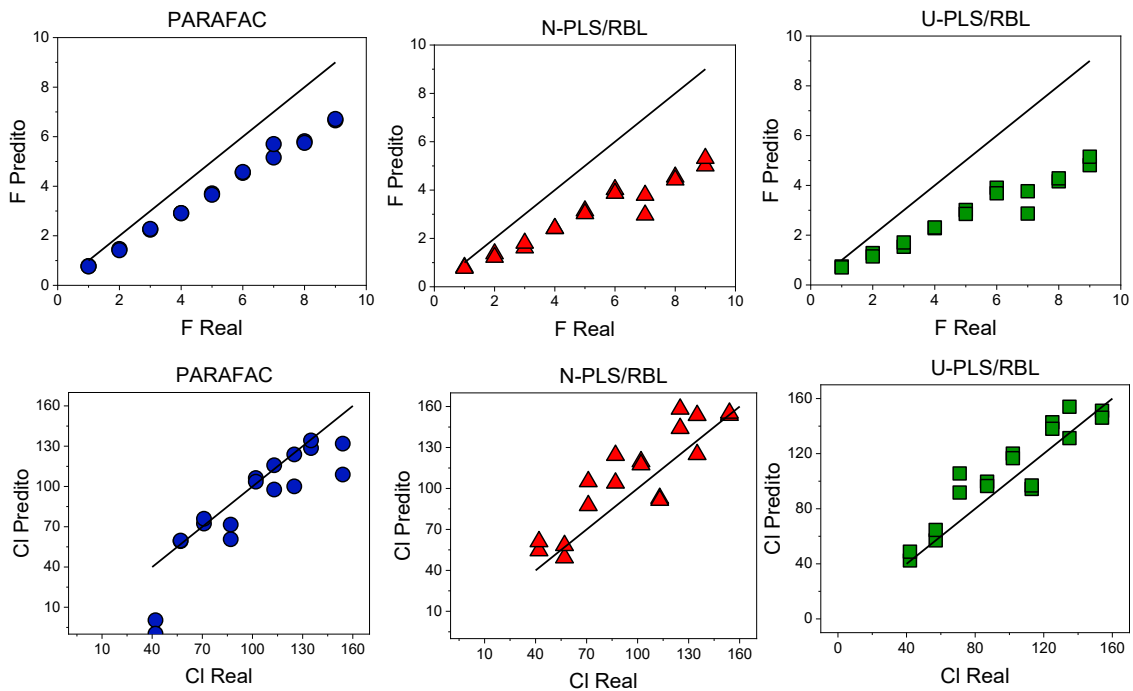
Fonte: O autor (2024).

Legenda: ^{a,b,c,d} Número de fatores de cada modelo e da etapa RBL. *Valor médio.

Considerando uma perspectiva de aplicação para determinação de flúor em amostras ricas em cloro, mas contendo uma baixa concentração relativa de flúor, pode ser interessante usar uma faixa de trabalho em concentrações mais altas para cloro.

Entretanto isso nas condições atuais se mostra uma opção inviável uma vez que acentuaria o efeito de interferência não espectral do cloro sobre o flúor. Essa possível interferência não espectral é inferida com base na observação detalhada dos dados preditos onde se observa um viés negativo acentuado para a predição de flúor, com recuperações entre 70-80%, embora a precisão seja adequada. Assim, se inferiu que isso provavelmente se deve a uma interferência não espectral do cloro presente em alta concentração. Os dados para cloro, por outro lado, embora não apresentaram indício de viés, apresentaram baixa precisão. Todas essas observações são ilustradas na Figura 31 que apresenta valores previstos versus valores nominais para a predição em todos os modelos.

Figura 31 - Valores previstos *versus* valores nominais para todos os casos



Fonte: O autor (2024).

Essa combinação de determinação de flúor e cloro seria uma estratégia interessante pois, se necessário for, o bromo também poderia ser monitorado com a associação das estratégias sequencial e simultânea em que o bromo fosse vaporizado em uma etapa anterior à vaporização de CaF e CaCl, para possibilitar a determinação flúor, cloro e bromo na mesma alíquota de amostra. Possibilidade essa baseada no que é exposto no trabalho de Rosa (2020) sobre a vaporização sequencial de bromo por TIBr e flúor por CaCl. Assim, não há preocupação quanto uma possível

interferência de bromo na análise de flúor pois seria uma situação para o qual já há indicações de soluções possíveis.

12 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Foi proposta a determinação simultânea de cloro e flúor monitorando CaF e CaCl por HR-CS GF MAS. Considerando o uso de um forno recoberto com zircônio as seguintes condições experimentais foram otimizadas: temperatura de pirólise, temperatura de vaporização e a massa de gerador avaliada de forma univariada.

A análise dos modelos de calibração de segunda ordem revelou informações importantes sobre a sensibilidade e precisão na predição de flúor e cloro ao utilizar os modelos PARAFAC, U-PLS/RBL e N-PLS/RBL. O melhor modelo para o flúor foi o PARAFAC e para o cloro o melhor foi o U-PLS/RBL mas especula-se que em uma faixa de trabalho com concentrações mais altas para cloro o PARAFAC também possa vir a se mostrar um bom modelo.

O trabalho encontrou desafios, como a interferência não espectral do cloro nas análises de flúor e a necessidade de equilibrar a sensibilidade e o limite de quantificação dos modelos de calibração. Os resultados ampliam o panorama das potencialidades de determinação simultânea de halogênios por HR-CS GMAS indicando a necessidade da investigação adicional para avaliar a possibilidade de contornar os desafios apresentados.

Como próximos passos, sugere-se a investigação de estratégias adicionais para mitigar a interferência do cloro e melhorar a sensibilidade dos modelos de calibração, maior investigação quanto ao uso de modificadores permanentes ou em solução ou até mesmo investigação de outras moléculas ou regiões espectrais que tornem exequível a determinação simultânea desses elementos para por fim, realizar a aplicação em amostras reais para avaliar a real eficácia e viabilidade em aplicabilidade em amostras reais.

Estes resultados representam uma contribuição significativa para o panorama da determinação simultânea de halogênios por HR-CS GF MAS, demonstrando tanto o seu potencial quanto os desafios encontrados para aplicações analíticas desse tipo de sistema.

REFERÊNCIAS

- ABAD, C.; FLOREK, S.; BECKER-ROSS, H.; et al. Determination of boron isotope ratios by high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry using graphite furnace vaporizers. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 136, p. 116–122, 2017.
- ABAD, C.; FLOREK, S.; BECKER-ROSS, H.; et al. Zirconium permanent modifiers for graphite furnaces used in absorption spectrometry: Understanding their structure and mechanism of action. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 33, n. 12, p. 2034–2042, 2018.
- AKHDHAR, A.; SCHNEIDER, M.; ORME, A.; et al. The use of high resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR -MAS) for total fluorine determination in extractable organofluorines (EOF). **Talanta**, v. 209, p. 120466, 2020.
- ALIN, A.; AGOSTINELLI, C. Robust iteratively reweighted SIMPLS. **Journal of Chemometrics**, v. 31, n. 3, p. e2881, 2017.
- ANDRADE, J. M.; CAL-PRIETO, M. J.; GÓMEZ-CARRACEDO, M. P.; CARLOSENA, A.; PRADA, D. A tutorial on multivariate calibration in atomic spectrometry techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 23, n. 1, p. 15–28, 2008.
- ANZARDI, M. B.; ARANCIBIA, J. A.; OLIVIERI, A. C. Processing multi-way chromatographic data for analytical calibration, classification and discrimination: A successful marriage between separation science and chemometrics. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 134, p. 116128, 2021.
- ARAMENDÍA, M.; FLÓREZ, M. R.; PIETTE, M.; VANHAECKE, F.; RESANO, M. Al determination in whole blood samples as AIF via high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry: potential application to forensic diagnosis of drowning. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, n. 10, p. 1964–1973, 2011.
- ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG,

F. A. **Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry**. 5^o ed. Oxford University Press, USA, 2010.

BORGES, A. R.; DUARTE, Á. T.; POTES, M. DA L.; et al. Fluorine in eye shadow: Development of method using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry via calcium mono-fluoride with direct solid sample introduction. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 410–415, 2016.

BORGES, A. R.; FRANÇOIS, L. L.; WELZ, B.; CARASEK, E.; VALE, M. G. R. Determination of fluorine in plant materials via calcium mono-fluoride using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry with direct solid sample introduction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, n. 9, p. 1564–1569, 2014.

BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, v. 1, n. 18, p. 58–67, 2005.

BOSCHETTI, W.; DESSUY, M. B.; PIZZATO, A. H.; VALE, M. G. R. New analytical method for total fluorine determination in soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 130, p. 276–280, 2017.

BOSCHETTI, W.; ORLANDO, M.; DULLIUS, M.; et al. Sequential and simultaneous determination of four elements in soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic and molecular absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, n. 6, p. 1269–1277, 2016.

BRAGA, J. W. B.; BOTTOLI, C. B. G.; JARDIM, I. C. S. F.; et al. Determination of pesticides and metabolites in wine by high performance liquid chromatography and second-order calibration methods. **Journal of Chromatography A**, v. 1148, n. 2, p. 200–210, 2007.

BRO, R. MULTIWAY CALIBRATION. MULTILINEAR PLS. **JOURNAL OF CHEMOMETRICS**, v. 10, p. 47–61, 1996.

BRO, R. PARAFAC. Tutorial and applications. **Chemometrics and Intelligent**

Laboratory Systems, v. 38, n. 2, p. 149–171, 1997.

BRO, R. Multivariate calibration: What is in chemometrics for the analytical chemist? **Analytica Chimica Acta**, v. 500, n. 1–2, p. 185–194, 2003.

BRO, R.; KIERS, H. A. L. A new efficient method for determining the number of components in PARAFAC models. **Journal of Chemometrics**, v. 17, n. 5, p. 274–286, 2003.

BÜCKER, S.; ACKER, J. Spectrometric analysis of process etching solutions of the photovoltaic industry - Determination of HNO₃, HF, and H₂SiF₆ using high-resolution continuum source absorption spectrometry of diatomic molecules and atoms. **Talanta**, v. 94, p. 335–341, 2012.

BUTCHER, D. J. Molecular absorption spectrometry in flames and furnaces: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 804, p. 1-15, 2013.

CACHO, F.; MACHYNAK, L.; NEMECEK, M.; BEINROHR, E. Determination of bromide in aqueous solutions via the TIBr molecule using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 144, p. 63–67, 2018.

CADORIM, H. R.; DE GOIS, J. S.; BORGES, A. R.; et al. Determination of fluorine in copper concentrate via high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis – Comparison of three target molecules. **Talanta**, v. 176, p. 178–186, 2018.

CÂMARA, A. B. F.; DA SILVA, W. J. O.; NEVES, A. C. D. O.; et al. Excitation-emission fluorescence spectroscopy coupled with PARAFAC and MCR-ALS with area correlation for investigation of jet fuel contamination. **Talanta**, v. 266, 2024.

CHIAPPINI, F. A.; MUÑOZ DE LA PEÑA, A.; GOICOECHEA, H. C.; OLIVIERI, A. C. An upgrade of MVC2, a MATLAB graphical user interface for second-order multivariate calibration: Beyond trilinear models. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 237, n. March, p. 104814, 2023.

COOK, R. D.; FORZANI, L. PLS regression algorithms in the presence of

nonlinearity. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 213, p. 104307, 2021.

COSTA, V. C.; AUGUSTO, A. S.; CASTRO, J. P.; et al. LASER INDUCED-BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS): HISTÓRICO, FUNDAMENTOS, APLICAÇÕES E POTENCIALIDADES. **Quim. Nova**, v. 42, n. 5, p. 527–545, 2019.

CRIZEL, M. G.; HARTWIG, C. A.; NOVO, D. L. R.; et al. A new method for chlorine determination in commercial pet food after decomposition by microwave-induced combustion. **Analytical Methods**, v. 7, n. 10, p. 4315–4320, 2015.

CULZONI, M. J.; DAMIANI, P. C.; GARCÍA-REIRIZ, A.; GOICOECHEA, H. C.; OLIVIERI, A. C. Experimental study of non-linear second-order analytical data with focus on the second-order advantage. **Analyst**, v. 132, n. 7, p. 654–663, 2007. The

DREYFUS, G. Neural Networks: An Overview. **Neural Networks: Methodology and Applications**. v. 3, p.1–83, 2005.

ESCANDAR, G. M.; GOICOECHEA, H. C.; MUÑOZ DE LA PEÑA, A.; OLIVIERI, A. C. Second- and higher-order data generation and calibration: A tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v. 806, p. 8–26, 2014.

FLÓREZ, M. R.; RESANO, M. Direct determination of bromine in plastic materials by means of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 88, p. 32–39, 2013.

FRIEDMAN, N. A.; CANTRELL, F. L. Mind the gap: Bromism secondary to internet-purchased supplements. **The American Journal of Emergency Medicine**, v. 60, p. 229.e5-229.e6, 2022.

FURTADO, M. I. V. **Redes Neurais Artificiais: Uma Abordagem Para Sala de Aula**. Ponta grossa: Atena Editora, 2019.

GAWOR, A.; TUPYS, A.; RUSZCZYŃSKA, A.; BULSKA, E. An Improved Methodology for Determination of Fluorine in Biological Samples Using High-Resolution Molecular Absorption Spectrometry via Gallium Fluorine Formation in a

Graphite Furnace. **Applied Sciences**, v. 11, n. 12, p. 5493, 2021.

GEHRENKEMPER, L.; SIMON, F.; ROESCH, P.; et al. Determination of organically bound fluorine sum parameters in river water samples—comparison of combustion ion chromatography (CIC) and high resolution-continuum source-graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS-GFMAS). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 413, n. 1, p. 103–115, 2021.

DE GOIS, J. S.; ALMEIDA, T. S.; ALVES, J. C.; ARAUJO, R. G. O.; BORGES, D. L. G. Assessment of the Halogen Content of Brazilian Inhalable Particulate Matter (PM10) Using High Resolution Molecular Absorption Spectrometry and Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, with Direct Solid Sample Analysis. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 6, p. 3031–3038, 2016.

GOMES, A. DE A.; ALCARAZ, M. R.; GOICOECHEA, H. C.; ARAÚJO, M. C. U. The Successive Projections Algorithm for interval selection in trilinear partial least-squares with residual bilinearization. **Analytica Chimica Acta**, v. 811, p. 13–22, 2014.

GOMES, A. DE A.; AZCARATE, S. M.; ŠPÁNIK, I.; KHVALBOTA, L.; GOICOECHEA, H. C. Pattern recognition techniques in food quality and authenticity: A guide on how to process multivariate data in food analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 164, p. 117105, 2023.

GOMES, A. DE A.; SCHENONE, A. V.; GOICOECHEA, H. C.; DE ARAÚJO, M. C. U. Unfolded partial least squares/residual bilinearization combined with the Successive Projections Algorithm for interval selection: enhanced excitation-emission fluorescence data modeling in the presence of the inner filter effect. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 407, n. 19, p. 5649–5659, 2015.

GRAUPE, D. **Advanced Series on Circuits and Systems – Vol. 6** : Principles of Artificial Neural Networks. 2 ed. Chicago: World Scientific, 2013.

GRUSZKA, J.; MARTYNA, A.; GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ, B. Chemometric approach to discrimination and determination of binary mixtures of silver ions and nanoparticles in consumer products by graphite furnace atomic absorption

spectrometry. **Talanta**, v. 230, p. 122319, 2021.

GUNDUZ, S.; AKMAN, S. Determination of bromine by high resolution molecular absorption of strontium mono bromide generated in a graphite furnace.

Microchemical Journal, v. 116, p. 1–6, 2014.

HAALAND, D. M.; THOMAS, E. V. Partial Least-Squares Methods for Spectral Analyses. 1. Relation to Other Quantitative Calibration Methods and the Extraction of Qualitative Information. **Analytical Chemistry**, v. 60, n. 11, p. 1193–1202, 1988.

HALBERG, H. F. F.; BEVILACQUA, M.; RINNAN, Å. Is core consistency a too conservative diagnostic? **Journal of Chemometrics**, v. 37, n. 5, p. 1–7, 2023.

HERNÁNDEZ-CARABALLO, E. A.; RIVAS, F.; ÁVILA DE HERNÁNDEZ, R. M. Evaluation of a generalized regression artificial neural network for extending cadmium's working calibration range in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 381, n. 3, p. 788–794, 2005.

HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; OKRUSS, M. High-resolution continuum source electrothermal absorption spectrometry of AlBr and CaBr for the determination of bromine. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 63, n. 5, p. 566–570, 2008.

HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; OKRUSS, M.; et al. Direct determination of fluorine in niobium oxide using slurry sampling electrothermal high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 94–95, p. 34–38, 2014.

INMETRO. **DOQ-CGCRE-008**: Orientação sobre validação de métodos analíticos. 2002. RJ.

Brasil. JURADO, J. M.; ALCÁZAR, A.; MUÑIZ-VALENCIA, R.; CEBALLOS-MAGAÑA, S. G.; RAPOSO, F. Some practical considerations for linearity assessment of calibration curves as function of concentration levels according to the fitness-for-purpose approach. **Talanta**, v. 172, p. 221–229, 2017.

KALI, S.; KHAN, M.; GHAFAR, M. S.; et al. Occurrence, influencing factors, toxicity, regulations, and abatement approaches for disinfection by-products in chlorinated drinking water: A comprehensive review. **Environmental Pollution**, v. 281, p. 116950, 2021.

KOMPANY-ZAREH, M.; AKHLAGHI, Y.; BRO, R. Tucker core consistency for validation of restricted Tucker3 models. **Analytica Chimica Acta**, v. 723, p. 18–26, 2012.

KOWALEWSKA, Z. Strontium monofluoride – a new molecule to measure fluorine using high-resolution continuum source flame molecular absorption spectrometry and its application for gasoline analysis. **Fuel**, v. 356, n. August 2023, p. 129501, 2024.

KOWALEWSKA, Z.; BRZEZIŃSKA, K.; ZIELIŃSKI, J.; PILARCZYK, J. Method for organic fluorine determination in gasoline and its components using high-resolution continuum source flame molecular absorption spectrometry with gallium fluoride as a target molecule. **MethodsX**, v. 8, 2021a.

KOWALEWSKA, Z.; BRZEZIŃSKA, K.; ZIELIŃSKI, J.; PILARCZYK, J. Method development for determination of organic fluorine in gasoline and its components using high-resolution continuum source flame molecular absorption spectrometry with gallium fluoride as a target molecule. **Talanta**, v. 227, 2021b.

KRAWCZYK-CODA, M.; STANISZ, E. Determination of fluorine in herbs and water samples by molecular absorption spectrometry after preconcentration on nano-TiO₂ using ultrasound-assisted dispersive micro solid phase extraction. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 409, n. 27, p. 6439–6449, 2017.

KRÜGER, M.; HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; et al. Quantification of the fluorine containing drug 5-fluorouracil in cancer cells by GaF molecular absorption via high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 69, p. 50–55, 2012.

LEE, J.; AN, J.; YOON, H. O. Determination of fluorine contents in plant samples by means of facilitated extraction with enzyme. **Talanta**, v. 132, p. 648–652, 2015.

LEVAGGI, D. A.; OYUNG, W.; FELDSTEIN, M. Microdetermination of Fluoride in

Vegetation by Oxygen Bomb Combustion and Fluoride Ion Electrode Analysis. **Journal of the Air Pollution Control Association**, v. 21, n. 5, p. 277–279, 1971.

LEY, P.; STURM, M.; TERNES, T. A.; MEERMANN, B. High-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry compared with ion chromatography for quantitative determination of dissolved fluoride in river water samples. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 409, n. 30, p. 6949–6958, 2017.

LIMBURG, T.; EINAX, J. W. Determination of bromine using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry in a graphite furnace. **Microchemical Journal**, v. 107, p. 31–36, 2013.

LOU, Z.; LU, S.; WANG, Y.; MA, X. Analytical solution to partial least squares. **Information Sciences**, v. 670, p. 120583, 2024.

MACHADO, P. M.; MORÉS, S.; PEREIRA, É. R.; et al. Fluorine determination in coal using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 105, p. 18–24, 2015.

MARIM, R. G. et al. Assessment of chlorine, fluorine, and sulfur concentrations in depth profile of drill cuttings from onshore and offshore oil and gas exploration wells. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 34, n. 3, p. 414-425, 2023.

MARINI, F.; BUCCI, R.; MAGRÌ, A. L.; MAGRÌ, A. D. Artificial neural networks in chemometrics: History, examples and perspectives. **Microchemical Journal**, v. 88, n. 2, p. 178–185, 2008.

MAZHAR, M. A.; KHAN, N. A.; AHMED, S.; et al. Chlorination disinfection by-products in municipal drinking water – A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 273, p. 123159, 2020.

MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; DUARTE, F. A.; et al. Analytical methods for the determination of halogens in bioanalytical sciences: A review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 24, p. 7615–7642, 2013.

MÉNDEZ-LÓPEZ, C.; FERNÁNDEZ-MENÉNDEZ, L. J.; GONZÁLEZ-GAGO, C.; PISONERO, J.; BORDEL, N. Novel optical method based on nebulization assisted laser induced plasma on inexpensive paper substrates for online determination of halogens and metals in liquid samples. **Optics & Laser Technology**, v. 164, p. 109536, 2023. Elsevier.

MENZINGER, M. Electronic Chemiluminescence in $M + X_2$ Reactions: Dissociation Energies of the Alkaline Earth Monohalides MX ($M = Ca, Sr, Ba$; $X = F, Cl, Br$). **Canadian Journal of Chemistry**, v. 52, n. 9, p. 1688–1699, 1974.

METZGER, M.; LEY, P.; STURM, M.; MEERMANN, B. Screening method for extractable organically bound fluorine (EOF) in river water samples by means of high-resolution–continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS GF MAS). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 411, n. 19, p. 4647–4660, 2019.

MONKS, S.; YEN, M.; MYERS, J. Bromism: An overlooked and elusive toxidrome from chronic dextromethorphan abuse. **American Journal of Emergency Medicine**, v. 38, n. 8, p. 1696.e1, 2020.

MOREIRA, E. D. T.; PINTO, L.; GOMES, A. A.; GOICOECHEA, H. C.; ARAÚJO, M. C. U. A fast chromatographic method for determination of daidzein and genistein in spiked water river samples using multivariate curve resolution. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 8, p. 1573–1582, 2015.

MORÉS, S.; MONTEIRO, G. C.; SANTOS, F. D. S.; CARASEK, E.; WELZ, B. Determination of fluorine in tea using high-resolution molecular absorption spectrometry with electrothermal vaporization of the calcium mono-fluoride CaF . **Talanta**, v. 85, n. 5, p. 2681–2685, 2011.

MORO, T. T.; ARCÊNIO, P. P.; DE OLIVEIRA, F. J. S.; et al. Determination of extractable fluorine from residue of oil and gas industry by HR-CS MAS applying toxicity characteristic leaching procedure. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 252, p. 109917, 2021.

MÜLLER, A. L. H.; MÜLLER, C. C.; ANTES, F. G.; et al. Determination of Bromide, Chloride, and Fluoride in Cigarette Tobacco by Ion Chromatography after Microwave-

Induced Combustion. **Analytical Letters**, v. 45, n. 9, p. 1004–1015, 2012.

NAKADI, F. V.; DA VEIGA, M. A. M. S.; ARAMENDÍA, M.; GARCÍA-RUIZ, E.; RESANO, M. Br isotope determination: Via the monitoring of CaBr transitions using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. Potential for direct determination of Br in solid samples using isotope dilution. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, n. 7, p. 1381–1390, 2016.

NOMURA, C. S.; DA SILVA, C. S.; OLIVEIRA, P. V. Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite: Uma revisão. **Quimica Nova**, v. 31, n. 1, p. 104–113, 2008.

NOVO, D. L. R.; PEREIRA, R. M.; COSTA, V. C.; HARTWIG, C. A.; MESKO, M. F. A novel and eco-friendly analytical method for phosphorus and sulfur determination in animal feed. **Food Chemistry**, v. 246, p. 422–427, 2018.

OLIVIERI, A. C. Analytical figures of merit: From univariate to multiway calibration. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 10, p. 5358–5378, 2014.

OLIVIERI, A. C. **Introduction to Multivariate Calibration**. Springer, 2018.

OLIVIERI, A. C.; ESCANDAR, G. M. **Practical Three-Way Calibration**. Elsevier, 2014.

OLIVIERI, A. C.; FABER, N. M.; FERRÉ, J.; et al. Uncertainty estimation and figures of merit for multivariate calibration (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 78, n. 3, p. 633–661, 2006.

OLIVIERI, A. C.; WU, H. L.; YU, R. Q. MVC2: A MATLAB graphical interface toolbox for second-order multivariate calibration. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 96, n. 2, p. 246–251, 2009.

ORTNER, H. M.; BULSKA, E.; ROHR, U.; et al. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry - Mechanisms of action (A tutorial review). **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 12, p. 1835–1853, 2002.

OZBEK, N.; AKMAN, S. Method development for the determination of fluorine in water samples via the molecular absorption of strontium monofluoride formed in an electrothermal atomizer. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 69, p. 32–37, 2012.

OZBEK, N.; AKMAN, S. Molecule formation mechanisms of strontium mono fluoride in high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytical Sciences**, v. 29, n. 7, p. 741–746, 2013a.

OZBEK, N.; AKMAN, S. Determination of fluorine in milk samples via calcium-monofluoride by electrothermal molecular absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 138, n. 1, p. 650–654, 2013b.

OZBEK, N.; AKMAN, S. Determination of fluorine in milk and water via molecular absorption of barium monofluoride by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometer. **Microchemical Journal**, v. 117, p. 111–115, 2014.

OZBEK, N.; AKMAN, S. Determination of fluorine in Turkish wines by molecular absorbance of CaF using a high resolution continuum source atomic absorption spectrometer. **LWT - Food Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 112–116, 2015.

OZBEK, N.; AKMAN, S. Optimization and Application of a Slurry Sampling Method for the Determination of Total Fluorine in Flour Using a High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometer. **Food Analytical Methods**, v. 9, n. 10, p. 2925–2932, 2016a.

OZBEK, N.; AKMAN, S. Solid sampling determination of total fluorine in baby food samples by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 211, p. 180–184, 2016b.

OZBEK, N.; AKMAN, S. Formation of calcium monofluoride in graphite furnace molecular absorption spectrometry, part I: Interference mechanisms of competitive metals Ga, Al, Ba, and Sr. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 33, n. 1, p. 111–117, 2018a.

OZBEK, N.; AKMAN, S. Application of Solid Sampling for the Determination of Total Fluorine in Fish and Seafood by High-Resolution Continuum Source Graphite

Furnace Molecular Absorption Spectrometry. **Analytical Letters**, v. 51, n. 17, p. 2778–2791, 2018b.

OZBEK, N.; AKMAN, S. Formation of calcium monofluoride in graphite furnace molecular absorption spectrometry, part 2: Interference mechanisms of chloride, bromide and sulfate salts. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 34, n. 3, p. 583–587, 2019.

OZBEK, N.; BALTACI, H.; BAYSAL, A. Investigation of fluorine content in PM2.5 airborne particles of Istanbul, Turkey. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 13, p. 13169–13177, 2016.

PARASTAR, H.; SHAYE, H. Comparative study of partial least squares and multivariate curve resolution for simultaneous spectrophotometric determination of pharmaceuticals in environmental samples. **RSC Advances**, v. 5, n. 86, p. 70017–70024, 2015.

PEREIRA, É. R.; CASTILHO, I. N. B.; WELZ, B.; et al. Method development for the determination of bromine in coal using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 96, p. 33–39, 2014.

PICOLOTO, R. S.; ENDERS, M. S. P.; DONEDA, M.; et al. An in situ pre-concentration method for fluorine determination based on successive digestions by microwave-induced combustion. **Talanta**, v. 194, p. 314–319, 2019.

PIRES, L. N.; ALMEIDA, J. S.; DIAS, F. DE S.; TEIXEIRA, L. S. G. Sequential and simultaneous determination of chlorine, iron, and silicon in beer samples by high-resolution continuum source graphite furnace molecular and atomic absorption spectrometry. **Food Analytical Methods**, v. 13, n. 9, p. 1746–1754, 2020.

QIN, Z.; MCNEE, D.; GLEISNER, H.; et al. Fluorine Speciation Analysis Using Reverse Phase Liquid Chromatography Coupled Off-Line to Continuum Source Molecular Absorption Spectrometry (CS-MAS): Identification and Quantification of Novel Fluorinated Organic Compounds in Environmental and Biologicals. **Analytical Chemistry**, v. 84, n. 14, p. 6213–6219, 2012.

RESANO, MARTÍN; BOLEA-FERNÁNDEZ, E.; MOZAS, E.; et al. Simultaneous determination of Co, Fe, Ni and Pb in carbon nanotubes by means of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, n. 5, p. 657–665, 2013..

RESANO, M.; FLÓREZ, M. R.; GARCÍA-RUIZ, E. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 88, p. 85–97, 2013.

RESANO, M.; RELLO, L.; FLÓREZ, M.; BELARRA, M. A. On the possibilities of high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple atomic lines. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 66, n. 5, p. 321–328, 2011.

ROSA, A. P. A. **Determinação sequencial de bromo e flúor, na mesma alíquota, em amostras ambientais e de medicamentos por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com forno de grafite**, 2020. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina.

ROSA, A. P. A.; MARANHÃO, T. DE A. Determination of bromine and fluorine via sequential vaporization of TIBr and CaF molecules from the same aliquot by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 197, p. 106525, 2022.

DOS SANTOS, LISIA M.G.; ARAUJO, R. G. O.; WELZ, B.; et al. Simultaneous determination of Cd and Fe in grain products using direct solid sampling and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 78, n. 2, p. 577–583, 2009.

DOS SANTOS, LISIA M. G.; WELZ, B.; ARAUJO, R. G. O.; et al. Simultaneous Determination of Cd and Fe in Beans and Soil of Different Regions of Brazil Using High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry and Direct Solid Sampling. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 21, p. 10089–10094, 2009.

SHTANGEEVA, I.; NIEMELÄ, M.; PERÄMÄKI, P. Bioavailability and toxicity of

bromine and neodymium for plants grown in soil and water. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 44, n. 1, p. 285–293, 2022.

SMILDE, A.; BRO, R.; GELADI, P. **Multi-way analysis with applications in the chemical sciences**. John Wiley & Sons, 2004.

SMILDE, A. K. COMMENTS ON MULTILINEAR PLS. **Journal of Chemometrics**, v. 11, p. 367–377, 1997.

SOLANKI, Y. S.; AGARWAL, M.; GUPTA, A. B.; GUPTA, S.; SHUKLA, P. Fluoride occurrences, health problems, detection, and remediation methods for drinking water: A comprehensive review. **Science of the Total Environment**, v. 807, p. 150601, 2022.

SORLINI, S.; GIALDINI, F.; BIASIBETTI, M.; COLLIVIGNARELLI, C. Influence of drinking water treatments on chlorine dioxide consumption and chlorite/chlorate formation. **Water Research**, v. 54, p. 44–52, 2014.

ŠTEPEC, D.; TAVČAR, G.; PONIKVAR-SVET, M. Measurement uncertainty evaluation and traceability assurance for total fluorine determination in vegetation by fluoride ion selective electrode. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 217, p. 22–28, 2019.

TANG, Z.; HAO, Z.; ZHOU, R.; et al. Sensitive analysis of fluorine and chlorine elements in water solution using laser-induced breakdown spectroscopy assisted with molecular synthesis. **Talanta**, v. 224, p. 121784, 2021.

THORNTON, C. S.; HAWS, J. T. Bromism in the Modern Day: Case Report and Canadian Review of Bromide Intoxication. **Journal of General Internal Medicine**, v. 35, n. 8, p. 2459–2461, 2020.

TJABADI, E.; MKETO, N. Recent developments for spectrometric, chromatographic and electroanalytical determination of the total sulphur and halogens in various matrices. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 18, p. 207-222 2019.

TURHAN, N.; OZBEK, N.; AKMAN, S. Method development for the determination of bromine: Via molecular absorption of barium monobromide by high-resolution

continuum source molecular absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 34, n. 3, p. 577–582, 2019.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1278–1287, 2009.

VIGNOLA, F.; BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; BECKER-ROSS, H. Simultaneous determination of Cd and Fe in sewage sludge by high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sampling. **Microchemical Journal**, v. 95, n. 2, p. 333–336, 2010.

VOLYNSKY, A. Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, n. 2, p. 103–150, 2000.

WAKIL, M. A.; ALWAHABI, Z. T. Quantitative fluorine and bromine detection under ambient conditions via molecular emission. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 35, n. 11, p. 2620–2626, 2020.

WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; VALE, M. G. R. High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry - What can we expect? **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 220-229, 2003.

WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. **High-Resolution Continuum Source AAS: The better way to do atomic absorption spectrometry**. Germany: Wiley, 2005.

WELZ, B.; LEPRI, F. G.; ARAUJO, R. G. O.; et al. Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces-A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 647, n. 2, p. 137-148, 2009.

WELZ, B.; SCHLEMMER, G.; MUDAKAVI, J. R. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 7, n. 8, p. 1257–1271, 1992.

WELZ, B.; VALE, M. G. R.; PEREIRA, É. R.; CASTILHO, I. N. B.; DESSUY, M. B. Continuum source atomic absorption spectrometry: Past, present and future aspects—a critical review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 5, p. 799–821, 2014.

WÜRTENBERGER, I.; GUST, R. A highly sensitive method for in vitro testing of fluorinated drug candidates using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry (HR-CS MAS). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 406, n. 14, p. 3431–3442, 2014.

XING, Y.; FUSS, H.; LADEMANN, J.; et al. A new concept of efficient therapeutic drug monitoring using the high-resolution continuum source absorption spectrometry and the surface enhanced Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 142, p. 91–96, 2018.

ZAITCEVA, P. V.; PUPYSHEV, A. A.; KURMACHEV, I. A. Mechanism of molecule SrF formation in determination of fluoride by electrothermal molecular absorption spectrometry. **Аналитика и контроль**, v. 18, n. 3, p. 287–301, 2014.

ZHANG, S.; ZHAO, T.; WANG, J.; et al. Determination of fluorine, chlorine and bromine in household products by means of oxygen bomb combustion and ion chromatography. **Journal of Chromatographic Science**, v. 51, n. 1, p. 65–69, 2013.

ZVĚŘINA, O.; KUTA, J.; COUFALÍK, P.; KOSEČKOVÁ, P.; KOMÁREK, J. Simultaneous determination of cadmium and iron in different kinds of cereal flakes using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 298, 2019.

APÊNDICE A – Produção científica no período do doutorado (2020-2024)

Artigos publicados:

ROSA, A. P. A. ONÇA, L. O.; GOMES, A. A.; MARANHÃO, T. DE A. Second-order calibration high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry-based determination of bromine and fluorine. **Talanta**, v. 270, p. 125605, 2024. (ARTIGO DA TESE)

MARIM, R. G.; ROSA, A. P. A.; MARANHÃO, T. DE A.; CHAVES, E. S. Determination of sulfur in petroleum coke by ion chromatography after pyrohydrolysis sample preparation and Box–Behnken design optimization. **Chemical Papers**, v. 78, n. 3, p. 1947-1957, 2024.

ROSA, A. P. A.; MARANHÃO, T. DE A. Determination of bromine and fluorine via sequential vaporization of TIBr and CaF molecules from the same aliquot by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 197, p. 106525, 2022.

Trabalhos em eventos:

MARIM, R. G.; ROSA, A. P. A.; MARANHÃO, T. DE A.; CHAVES, E. S. Determinação de enxofre em coque de petróleo por cromatografia de íons após preparo de amostra por piroidrólise. 28ª edição da Reunião da Sociedade Brasileira de Química - Regional Sul (SBQ-Sul). Categoria: Apresentação oral. 2022.

APÊNDICE B – Dados suplementares

Tabela B1 – Planejamento do tipo composto central para bromo, flúor e estrôncio para a avaliar o comportamento multivariado da massa de gerador.

(Continua)

Ordem de execução	Br, g L ⁻¹	F, g L ⁻¹	Sr, g L ⁻¹	Absorvância integrada para SrBr, s	Absorvância integrada para SrF, s
1	13	24	16	0,1831	13,66
2	45	18	25	0,7904	11,18
3	38	13	34	0,7180	8,203
4	38	24	16	0,5901	13,74
5	25	18	25	0,4115	10,72
6	13	24	34	0,1847	13,24
7	25	18	25	0,3919	10,21
8	8	18	25	0,1064	10,28
9	38	13	34	0,6426	7,211
10	45	18	25	0,6926	9,707
11	13	13	16	0,2073	7,592
12	25	18	25	0,3577	9,417
13	13	13	16	0,1978	7,103
14	25	28	25	0,3246	13,27
15	25	8	25	0,4210	4,559
16	25	18	10	0,3308	8,904
17	13	24	16	0,1578	12,10
18	38	24	16	0,4475	10,98
19	25	18	25	0,3141	8,860
20	13	13	34	0,1695	6,994
21	38	13	16	0,5027	6,685
22	25	8	25	0,3915	4,415
23	13	24	34	0,1471	11,56

Tabela B1 – Planejamento do tipo composto central para bromo, flúor e estrôncio para a avaliar o comportamento multivariado da massa de gerador.

(Conclusão)

Ordem de execução	Br, g L⁻¹	F, g L⁻¹	Sr, g L⁻¹	Absorvância integrada para SrBr, s	Absorvância integrada para SrF, s
24	25	18	25	0,3312	8,880
25	25	18	40	0,3283	9,187
26	8	18	25	0,0905	9,360
27	38	13	16	0,5018	6,325
28	25	18	25	0,3117	8,469
29	13	13	34	0,1641	6,811
30	25	18	40	0,3218	9,076
31	25	18	10	0,2785	7,204
32	38	24	34	0,4619	10,06
33	38	24	34	0,4305	9,765
34	25	28	25	0,2708	12,23

Fonte: O autor (2024).