

**ALTERNATIVAS QUIMIOMÉTRICAS PARA A RESOLUÇÃO DE PROBLEMAS ANALÍTICOS CLÁSSICOS. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE MISTURAS DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO**

Patricio Peralta-Zamora, Lorena Cornejo-Ponce, Noemi Nagata e Ronei J. Poppi

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - CP 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 12/7/96; aceito em 3/3/97

**CHEMOMETRIC ALTERNATIVES FOR RESOLUTION OF CLASSICAL ANALYTICAL PROBLEMS. SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ZIRCONIUM-HAFNIUM MIXTURES.** The determination of zirconium-hafnium mixtures is one of the most critical problem of the analytical chemistry, on account of the close similarity of their chemical properties. The spectrophotometric determination proposed by Yagodin *et al.* show not many practical applications due to the significant spectral interference on the 200-220 nm region. In this work we propound the use of a multivariate calibration method called partial least squares ( PLS ) for colorimetric determination of these mixtures. By using PLS and 16 calibration mixtures we obtained a model which permits determination of zirconium and hafnium with accuracy of about 1-2% and 10-20%, respectively. Using conventional univariate calibration the inaccuracy of the determination is about 10-25% for zirconium and above 57% for hafnium.

**Keywords:** zirconium-hafnium; colorimetric determination; multivariate calibration.

**INTRODUÇÃO**

A determinação de misturas de zircônio e háfnio constitui-se como um dos grandes problemas da química analítica, o qual somente pode ser resolvido por aplicação de sofisticadas técnicas analíticas instrumentais<sup>1-3</sup> (ex.: espectrometria de massas, espectrometria de raios-x, espectroscopia de emissão de plasma, análises por ativação neutrônica, etc.). Alternativas analíticas mais clássicas ou de domínio universal dificilmente podem ser aplicadas, devido à estreita semelhança entre as propriedades químicas apresentadas por estes elementos<sup>1</sup>. Interessantes revisões sobre o tema foram realizadas por Brookes e Townshend<sup>2</sup> e Serbinovich e colaboradores<sup>3</sup>.

Muitas tentativas têm sido realizadas com o propósito de desenvolver metodologias simples capazes de ser utilizadas na determinação rotineira destas espécies químicas. Dentro deste contexto destacam-se as técnicas espectrofotométricas na região UV-VIS. A inexistência de agentes cromogênicos suficientemente específicos têm promovido o estudo de técnicas espectrofotométricas diferenciais, as quais fundamentam-se em comportamentos diferenciados de alguns complexos de zircônio e háfnio, em diferentes condições de acidez ou na presença de agentes mascarantes específicos. Dentro deste grupo de trabalhos destacam-se as propostas realizadas por Cheng<sup>4-6</sup>, que utilizou peróxido de hidrogênio como mascarante da reação de zircônio com alaranjado de xilenol, Elinson e Mirzoyan<sup>2,3</sup>, que aproveitaram a significativa redução de absorvância do complexo háfnio-Arsenazo III em meio fortemente ácido, e Challis<sup>7</sup>, que desenvolveu uma metodologia baseada nas significativas diferenças de absorção dos complexos com alaranjado de xilenol, em meios de diferente acidez.

Relativo sucesso tem sido mais recentemente obtido, através de técnicas espectrofotométricas derivativas em fase sólida<sup>8</sup>. Contudo, a maioria destas técnicas recorrem à utilização de agentes complexantes não comercializados.

Em 1966, Yagodin e colaboradores<sup>9</sup> propuseram uma metodologia analítica bastante simples para a determinação de misturas de zircônio e háfnio. A técnica baseia-se nas grandes diferenças de absorvância verificadas entre as espécies em questão, na forma de sulfato e em meio perclórico ou sulfúrico, na região compreendida entre 205 e 220 nm. Embora o

sinal espectrofotométrico apresentado por háfnio seja pouco significativo em relação ao sinal correspondente a zircônio (fato que deveria favorecer a determinação de zircônio) a determinação de misturas é absolutamente impraticável, em função de interações não específicas entre ambas as espécies. Estas interações, que podem ser explicadas em termo de alterações no equilíbrio de polimerização quando ambas as espécies formam parte de misturas, faz com que a esperada aditividade de absorvâncias não aconteça, o que dificulta e impede qualquer aplicação analítica.

No presente trabalho, estudou-se a viabilização da determinação espectrofotométrica de misturas de zircônio e háfnio, através do método proposto por Yagodin e colaboradores, aplicando-se ferramentas quimiométricas de calibração multivariada.

Métodos de calibração multivariada<sup>10</sup> têm sido cada vez mais utilizados em química analítica, principalmente quando os componentes presentes numa mistura necessitam ser determinados, mas a informação analítica disponível não apresenta seletividade, ou seja, em uma mistura não é possível identificar os componentes individuais de cada espécie a partir da resposta instrumental. A base da calibração multivariada é estabelecer uma relação entre duas matrizes (ou blocos) de dados químicos, quando houver uma dependência entre as propriedades que descrevem cada uma delas.

A calibração multivariada consiste basicamente de duas fases : a calibração e a previsão. Na fase de calibração, tomando como exemplo o caso a ser estudado neste trabalho, "n" espectros de misturas dos metais são obtidos em "p" comprimentos de onda diferentes, formando uma matriz **X**, com "n" linhas e "p" colunas, para um conjunto de amostras com composição conhecida. Também uma matriz **Y** com os valores de concentração pode ser formada contendo "n" linhas, correspondendo as diferentes amostras, e "q" colunas, indicando o número de diferentes metais presentes nas amostras. Os dados utilizados nesta etapa constituem o conjunto de treinamento.

O próximo passo é desenvolver um modelo matemático apropriado que melhor possa reproduzir **Y** a partir dos dados da matriz **X**. Esse modelo é utilizado na fase de previsão para estimar as concentrações dos constituintes de novas amostras, a partir de seus espectros. Os dados utilizados nesta fase formam o conjunto de teste.

Os dados para a calibração multivariada podem ser organizados conforme mostrado na figura 1. Os valores de absorvância dos espectros, a cada comprimento de onda, são as variáveis independentes, e as concentrações dos metais nas amostras, as variáveis dependentes.

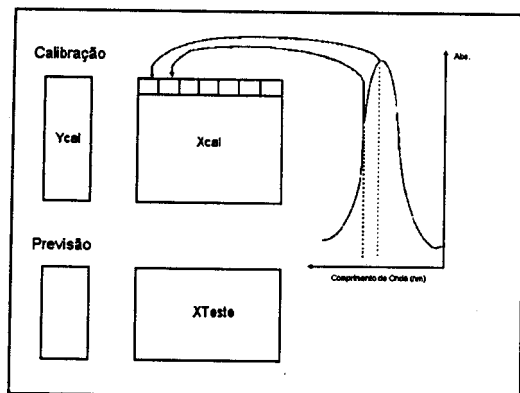


Figura 1. Organização dos dados para calibração multivariada.

Existem vários métodos matemáticos para a realização da calibração multivariada, como a regressão linear múltipla<sup>11</sup>, a regressão de componentes principais<sup>12</sup> e o método dos mínimos quadrados parciais<sup>13</sup> (do inglês partial least squares - PLS). Dentre esses métodos, há um enorme destaque ao PLS, que vem ganhando importância devido principalmente à simplicidade do algoritmo e excelente poder de previsão, sendo este método utilizado nos cálculos aqui realizados.

A base do método dos mínimos quadrados parciais (PLS) está na decomposição de uma matriz de dados  $\mathbf{X}$ , em termos da soma de várias matrizes  $\mathbf{M}_i$ , que tem dimensionalidade um, mais uma matriz de erros (que corresponde a parte não modelada de  $\mathbf{X}$ ). As matrizes  $\mathbf{M}_i$  constituem os chamados componentes principais, e são formadas pelo produto de dois vetores,  $\mathbf{t}$  (os escores) e  $\mathbf{p}$  (os pesos):

$$\mathbf{X} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \dots + \mathbf{M}_a + \mathbf{E} \quad \text{ou,}$$

$$\mathbf{X} = \mathbf{t}_1\mathbf{p}_1 + \mathbf{t}_2\mathbf{p}_2 + \dots + \mathbf{t}_a\mathbf{p}_a + \mathbf{E} \quad \text{ou,}$$

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}' + \mathbf{E}$$

A dimensionalidade do espaço original é igual ao número de colunas em  $\mathbf{X}$ , ou seja, o número de variáveis originais. No novo modelo, a dimensionalidade é descrita pelo número de matrizes  $\mathbf{M}_i$  necessárias para descrever  $\mathbf{X}$ . Assim, se for possível descrever uma matriz  $\mathbf{X}$  que tenha muitas variáveis, por um número pequeno dessas matrizes  $\mathbf{M}_i$ , haverá um decréscimo na dimensionalidade, sem perda de informação.

No PLS, tanto a matriz das variáveis independentes  $\mathbf{X}$ , como a das variáveis dependentes  $\mathbf{Y}$  são representadas pelos escores e pesos:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}' + \mathbf{E}$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}' + \mathbf{F}$$

Uma relação entre as duas matrizes de dados  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$  pode ser construída, correlacionando-se os escores de cada bloco, utilizando um modelo linear:

$$\mathbf{u}_a = \mathbf{b}_a\mathbf{t}_a \quad \text{ou,}$$

$$\mathbf{U} = \mathbf{bT}$$

Esse modelo entretanto não é o melhor possível. Isto porque cada matriz ( $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$ ) é decomposta separadamente, podendo resultar numa relação não muito satisfatória (não linear) entre os escores dos dois blocos. Deve-se buscar um modelo onde as matrizes de resíduos  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{F}$  sejam as menores possíveis e, ao mesmo tempo, conseguir uma relação linear entre  $\mathbf{t}$  e  $\mathbf{u}$ . No PLS isto é realizado por uma leve mudança nos valores dos

escores, de forma a produzir a melhor relação possível. Como pode ser notado, existe um compromisso entre a habilidade em descrever as amostras nos espaços individuais (modelagem dos blocos  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$ ), e o aumento na correlação entre  $\mathbf{t}$  e  $\mathbf{u}$ . Uma informação mais detalhada sobre esta metodologia pode ser encontrada nas referências 10 e 13.

## EXPERIMENTAL

### Reagentes e soluções Padrão

Solução padrão de zircônio foi preparada por dissolução direta do sal ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  PA, 99,5%, Riedel-de Haen) em  $\text{HCl}$  2 molL<sup>-1</sup>.

Solução padrão de háfnio foi preparada a partir de  $\text{HfO}_2$  "specpure" (Johnson, Mathey & Co., limited). O óxido foi dissolvido com mistura  $\text{HF-H}_2\text{SO}_4$  (1:1 v/v) e levado a secar repetidas vezes com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. O resíduo foi dissolvido em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , os hidróxidos foram precipitados em solução aquosa de  $\text{NH}_3$  e finalmente dissolvidos em  $\text{HCl}$  2 molL<sup>-1</sup>. Nestas soluções foram adicionadas  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  em quantidades suficientes para atingir uma concentração final de 0,070 molL<sup>-1</sup>.

Ambas as soluções foram padronizadas utilizando-se método gravimétrico consistindo em precipitação dos respectivos tetramandelatos<sup>14</sup>.

Ácidos, bases e sais foram de grau analítico PA.

### Procedimento analítico

Alíquotas contendo entre 100 e 400 gL<sup>-1</sup> de zircônio e entre 40 e 150 gL<sup>-1</sup> de háfnio, foram tomadas em balões volumétricos de 10 mL, completando-se o volume com  $\text{HCl}$  2,0 molL<sup>-1</sup>. A partir dessas soluções, foram preparadas 16 misturas de zircônio e háfnio na faixa de 100 a 400 mgL<sup>-1</sup> para a construção do modelo de calibração.

Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Hitachi, modelo U-2000 entre 205 e 220 nm, utilizando-se celas de 1 cm de caminho óptico.

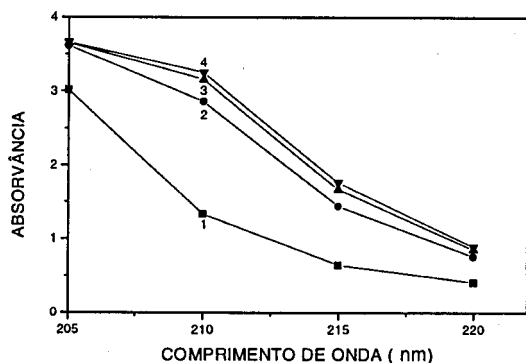
### Tratamento dos dados

A calibração da metodologia em estudo foi realizada através de método univariado convencional e o método dos mínimos quadrados parciais (PLS), utilizando-se como variáveis independentes os valores de absorvância registrados entre 205 e 220 nm, em intervalos de 1 nm. Para a realização dos cálculos do PLS foi utilizado o pacote PLS Toolbox para Matlab versão 1.5.1<sup>15</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

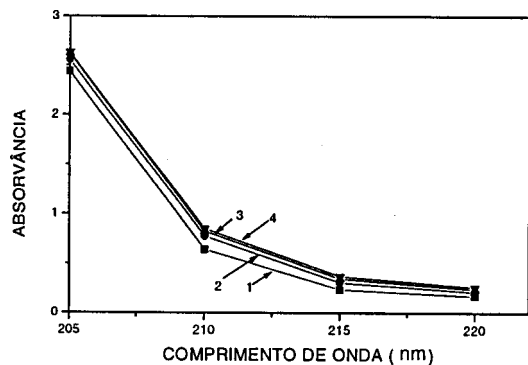
### Efeito do sulfato

As figuras 2 e 3 mostram uma série de espectros obtidos para zircônio e háfnio na região compreendida entre 205 e 220 nm, na presença de diversas quantidades de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Para zircônio (figura 2) verifica-se uma absorção bastante alta, principalmente quando utilizam-se concentrações de sulfato superiores a 0,042 molL<sup>-1</sup>. Esta quantidade de sulfato, que corresponde a uma relação molar ( $\text{Zr}:\text{SO}_4^{2-}$ ) de 1:3, garante máxima formação do respectivo complexo e, conseqüentemente, máximo sinal de absorvâncias na região estudada. Para háfnio (figura 3) verifica-se uma absorção pouco significativa e um efeito também pouco significativo da adição de sulfato. Para experimentos posteriores decidiu-se adicionar  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nas soluções padrão de zircônio e háfnio, de maneira que a sua concentração, nestas soluções padrão, atingisse o valor de 0,070 molL<sup>-1</sup>, concentração que proporciona uma relação molar de 1:5 e 1: 7 ( $\text{Zr}:\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Hf}:\text{SO}_4^{2-}$ , respectivamente), suficientes para garantir sinais máximos de absorvância.



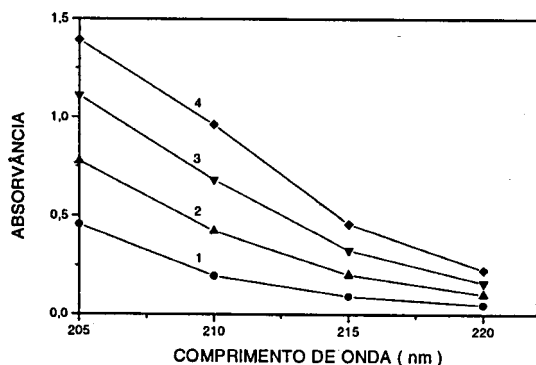
**Figura 2.** Efeito da concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  no sinal espectrofotométrico de zircônio.

Zr:  $1254 \text{ mgL}^{-1}$ ; Meio:  $\text{HCl}$ :  $2,0 \text{ molL}^{-1}$ ; 1: Sem adição de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 2:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,042 \text{ molL}^{-1}$ ; 3:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,094 \text{ molL}^{-1}$ ; 4:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,145 \text{ molL}^{-1}$ .



**Figura 3.** Efeito da concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  no sinal espectrofotométrico de háfnio.

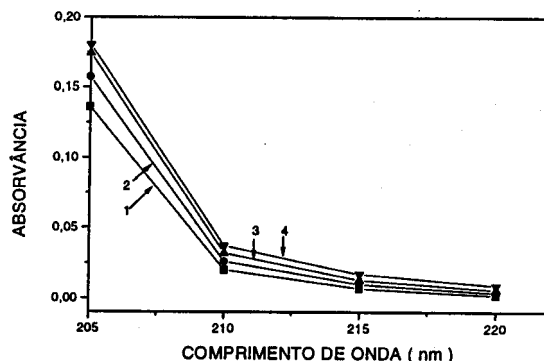
Hf:  $1891 \text{ mgL}^{-1}$ ; Meio:  $\text{HCl}$ :  $2,0 \text{ molL}^{-1}$ ; 1: Sem adição de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 2:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,044 \text{ molL}^{-1}$ ; 3:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,099 \text{ molL}^{-1}$ ; 4:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,150 \text{ molL}^{-1}$ .



**Figura 4.** Efeito da concentração no sinal espectrofotométrico de zircônio. Meio:  $\text{HCl}$ :  $2,0 \text{ molL}^{-1}$ ; 1: Zr  $100,3 \text{ mgL}^{-1}$ ; 2: Zr  $200,6 \text{ mgL}^{-1}$ ; 3: Zr  $300,9 \text{ mgL}^{-1}$ ; 4: Zr  $401,2 \text{ mgL}^{-1}$ .

### Calibração univariada convencional

Os espectros obtidos para uma série de soluções de zircônio e háfnio de concentração crescente são mostrados nas figuras 4 e 5. Observa-se que existe uma relação proporcional e direta entre a concentração das espécies em estudo e o sinal espectrofotométrico obtido em todo o intervalo de comprimentos de onda amostrado. Nas tabelas 1 e 2 apresenta-se a correlação entre a concentração e a absorvância para quatro comprimentos de onda selecionados (220 nm, 215 nm, 210 nm, 205 nm). Na tabela 1, observa-se uma excelente correlação entre a concentração de zircônio e a absorvância nestes comprimentos de onda. Embora



**Figura 5.** Efeito da concentração no sinal espectrofotométrico de háfnio. Meio:  $\text{HCl}$ :  $2,0 \text{ molL}^{-1}$ ; 1: Hf  $37,8 \text{ mgL}^{-1}$ ; 2: Hf  $75,6 \text{ mgL}^{-1}$ ; 3: Hf  $113,5 \text{ mgL}^{-1}$ ; 4: Hf  $151,3 \text{ mgL}^{-1}$ .

a correlação exista para o háfnio (tabela 2), dificilmente poderá proporcionar resultados adequados, fundamentalmente em função dos baixíssimos valores de absorvância.

O fato do zircônio absorver fortemente numa região espectral onde a absorção de háfnio é pouco significativa, poderia proporcionar uma excelente condição no desenvolvimento de uma metodologia analítica para a determinação de misturas de zircônio e háfnio. O zircônio poderia ser determinado diretamente em 205 nm, comprimento de onda em que a absorção de háfnio é desprezível, enquanto que o teor de háfnio poderia ser estimado por diferença em 220 nm, comprimento de onda em que seu sinal é muito mais significativo. Infelizmente, as reações em que estas espécies participam, geralmente são alteradas em função de certos efeitos inespecíficos de uma espécie, nas reações de polimerização da outra. Zircônio e háfnio são duas espécies químicas que apresentam grande tendência a polimerizar, através de reações que dependem de muitas variáveis experimentais (ex. pH, concentração de zircônio e háfnio, natureza e concentração de ácidos inorgânicos, idade da solução, temperatura, etc.). A presença de háfnio, embora não seja significativa do ponto de vista de seu aporte ao sinal espectrofotométrico total, muito interfere na determinação, já que de alguma maneira modifica o comportamento de zircônio, fazendo com que a aditividade das absorvâncias não seja válida. A química de zircônio e háfnio está intimamente relacionada com a sua capacidade de formar espécies poliméricas do tipo:  $[\text{Zr}_x(\text{OH})_y]^{4x-y}$ , sendo que muitos tipos de reações químicas são subordinadas a este equilíbrio de polimerização. O íon sulfato apresenta a capacidade de deslocar os grupos hidroxila destas formas poliméricas hidroxiladas, formando complexos estáveis<sup>1</sup>. Deste ponto de vista, a determinação destas espécies na forma de sulfatos, não deveria ser significativamente influenciada por reações paralelas de polimerização. Os resultados, no entanto, indicam uma importante influência de uma espécie nas reações de polimerização do seu respectivo congêneres, influência que não tem sido profundamente estudada.

Na tabela 3 pode-se verificar o comportamento anômalo do sinal de absorvância em misturas de zircônio e háfnio. Observa-se claramente que para medições em 205 nm desvios superiores a 9%, entre valores de absorvância teóricos e experimentais, são obtidos em todos os casos. Para medições em 220 nm o desvio é muito menor, em função da absorção quase nula das soluções de háfnio. A existência de um efeito de interação significativo entre as duas espécies em estudo, fica claramente demonstrada através do planejamento experimental apresentado na tabela 4. A partir da sua interpretação geométrica (figura 6), pode-se observar que os valores de absorvância registrados em 205 nm, não aumentam de maneira proporcional quando o elemento encontra-se na presença de concentrações diferentes do respectivo congêneres.

**Tabela 1.** Correlação entre concentração de zircônio e sinal espectrofotométrico.

Concentração Zr (mgL <sup>-1</sup> )	Absorvância			
	220 nm	215 nm	210 nm	205 nm
100,3	0.048	0.094	0.196	0.456
200,6	0.102	0.203	0.423	0.777
300,9	0.161	0.326	0.682	1.111
401,2	0.225	0.458	0.963	1.394
r	0,9993	0,9991	0,9989	0,9994
Equação da reta	A = 5,88 x 10 <sup>-4</sup> B = 0,0135	A = 1,21 x 10 <sup>-3</sup> B = - 0,0335	A = 2,55 x 10 <sup>-3</sup> B = - 0,074	A = 3,14 x 10 <sup>-3</sup> B = 0,1475

**Tabela 2.** Correlação entre concentração de háfnio e sinal espectrofotométrico.

Concentração Hf ( mgL <sup>-1</sup> )	Absorvância			
	220 nm	215 nm	210 nm	205 nm
37,8	0.002	0.004	0.006	0.009
75,6	0.007	0.010	0.013	0.017
113,5	0.020	0.026	0.032	0.037
151,3	0.136	0.157	0.174	0.180
r	0,8420	0,8465	0,8517	0,8561
Equação da reta	A = 1,09 x 10 <sup>-3</sup> B = - 0,0624	A = 1,25 x 10 <sup>-3</sup> B = - 0,0694	A = 1,38 x 10 <sup>-3</sup> B = - 0,074	A = 1,41 x 10 <sup>-3</sup> B = -0,072

**Tabela 3.** Comportamento anômalo do sinal de absorvância em misturas de Zr e Hf.

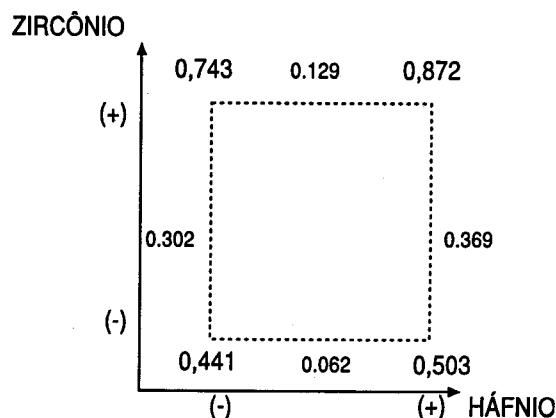
Zr (mgL <sup>-1</sup> )	Absorv. Zr (205nm)	Absorv. Zr (220nm)	Hf (mgL <sup>-1</sup> )	Absorv. Hf (205nm)	Absorv. Hf (220nm)	Absorv. mistura (205nm)	Absorv. mistura (220nm)	Diferença (%) <sup>1</sup> 205:220nm
100,3	0,456	0,048	37,8	0,136	0,002	0,441	0,051	-25 : +2
100,3	0,456	0,048	151,3	0,180	0,009	0,503	0,060	-20 : +5
200,6	0,777	0,102	37,8	0,136	0,002	0,743	0,101	-19 : -3
200,6	0,777	0,102	151,3	0,180	0,009	0,872	0,119	-9 : +7
300,9	1,111	0,161	37,8	0,136	0,002	1,108	0,162	-11 : -1
300,9	1,111	0,161	151,3	0,180	0,009	1,178	0,176	-9 : +4
401,2	1,394	0,225	37,8	0,136	0,002	1,391	0,224	-9 : -1
401,2	1,394	0,225	151,3	0,180	0,009	1,439	0,241	-9 : +3

1: Diferença entre valores teóricos (calculados por somatória dos valores individuais de absorvância obtidos para padrões puros) e experimentais (obtidos para misturas).

**Tabela 4.** Estudo do efeito da concentração de Zr e Hf no valor médio de absorvância obtido para misturas, via planejamento fatorial 2<sup>2</sup>.

Fator		Nível (-)	Nível (+)
Concentração de Zr (mgL <sup>-1</sup> )		100,3	200,6
Concentração de Hf (mgL <sup>-1</sup> )		37,8	151,3
Conc. Zr	Conc. Hf	Conc. Zr x Conc. Hf	Absorvância (205 nm)
-	-	+	0,441
+	-	-	0,743
-	+	-	0,503
+	+	+	0,872

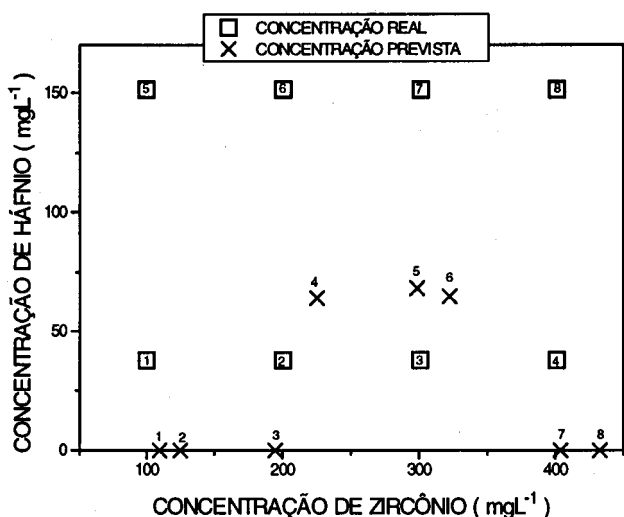
Efeito principal da concentração de Zr: 0,336 ± 0,005 e de Hf: 0,096 ± 0,005; Efeito de interação Zr x Hf: 0,034 ± 0,005

**Figura 6.** Interpretação geométrica do planejamento fatorial.

**Tabela 5.** Determinação de Zr e Hf a partir de misturas sintéticas, utilizando-se calibração univariada convencional.

Concentração Real (g <sup>L</sup> <sup>-1</sup> )		Conc. Calculada Zr <sup>1</sup> (% ERRO)	Absorv. 205 nm Zr <sup>2</sup>	Absorv. 205 nm Hf <sup>3</sup>	Conc. Calculada Hf <sup>4</sup> (% ERRO)
Zr	Hf				
100,3	37,8	109,6 (+9)	0,491	- 0,050	- (-)
100,3	151,3	125,0 (+25)	0,540	- 0,037	- (-)
200,6	37,8	194,7 (-3)	0,758	- 0,015	- (-)
200,6	151,3	225,2 (+12)	0,854	+ 0,018	64,2 (-58)
300,9	37,8	298,4 (-1)	1,084	+ 0,024	68,4 (+81)
300,9	151,3	322,2 (+7)	1,159	+ 0,019	64,9 (-57)
401,2	37,8	403,8 (+1)	1,415	- 0,024	- (-)
401,2	151,3	432,6 (+7)	1,505	- 0,066	- (-)

1: Concentração de Zr calculada a partir da absorvância registrada para a mistura em 220 nm, desprezando-se o aporte de Hf; 2: Absorvância de Zr em 205 nm, estimada por interpolação na respectiva curva de calibração e a partir da concentração previamente calculada; 3: Absorvância teórica de Hf em 205 nm. Corresponde à absorvância da mistura, menos o sinal correspondente a Zr; 4: Concentração de Hf calculada a partir da absorvância residual em 205 nm.



**Figura 7.** Representação esquemática dos resultados da determinação de misturas sintéticas de Zr e Hf através de calibração univariada convencional.

Calculando-se a concentração das espécies a partir das respectivas curvas de calibração, obtém-se os resultados apresentados na tabela 5. A representação esquemática apresentada na figura 7, permite visualizar facilmente a grande dispersão entre as concentrações reais e experimentais. Pode-se observar que esta dispersão é muito mais crítica nas misturas que possuem elevadas quantidades de háfênio.

### Calibração multivariada

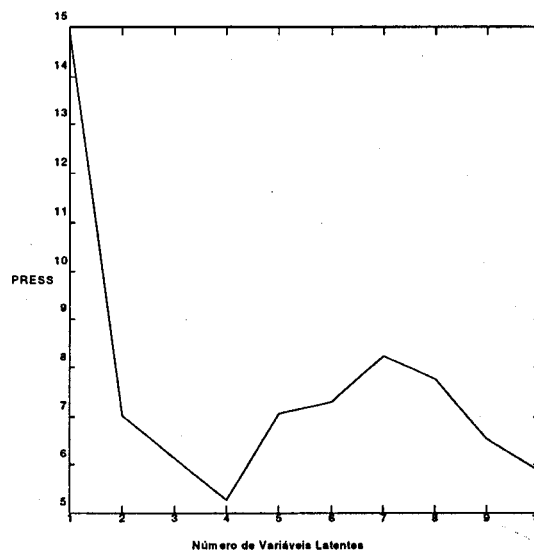
Na calibração multivariada utilizando-se o método dos mínimos quadrados parciais (PLS), o primeiro passo a ser seguido é a determinação do número de componentes principais necessários para os cálculos. Em princípio, esse número deve estar relacionado com o número de espécies presentes em solução.

Para encontrar o número de componentes principais, é possível recorrer ao sistema de "validação cruzada completa". Neste procedimento, a calibração é repetida *n* vezes (onde *n* é o número de amostras no conjunto de calibração) sendo que em cada oportunidade trata-se uma das amostras do conjunto de calibração, como amostra da previsão. Neste caso, todas as

amostras da calibração são tratadas como amostras da previsão. A soma residual dos quadrados da previsão estimada (PRESS) é finalmente utilizada para determinar o número de componentes principais necessários. É escolhido como o número de componentes principais adequado, aquele que apresentar o menor valor do PRESS.

Como este procedimento é baseado em processos de calibrações sucessivas, que podem ser bastante demoradas, é comum a realização da validação em segmentos do conjunto de calibração. Neste caso, segmentos com 6 amostras da calibração foram utilizados como amostras da previsão.

Na figura 8, apresenta-se o gráfico que determina o número de componentes principais necessários para estabelecer o modelo. A partir deste gráfico pode-se verificar que o mínimo valor da soma residual dos quadrados (PRESS), é obtida para um sistema que opera com quatro componentes principais. Isto é, para um conjunto de calibração em que devem correlacionar-se valores de concentração de duas espécies de interesse, deve-se utilizar 4 componentes. A necessidade de contar com um sistema de 4 componentes principais para ajustar o modelo, demonstra a



**Figura 8.** Gráfico do PRESS como função do número de Componentes Principais.

**Tabela 6.** Determinação de misturas sintéticas de Zr e Hf utilizando-se a calibração multivariada.

Concentração Real (g L <sup>-1</sup> )		Conc. Zr Estimada (g L <sup>-1</sup> )	Diferença (%)	Conc. Hf Estimada (g L <sup>-1</sup> )	Diferença (%)
Zr	Hf				
150,4	56,7	152,7	+ 1,5	41,2	- 27,3
250,8	56,7	253,0	+ 0,9	45,8	- 19,2
351,1	56,7	358,1	+ 1,9	52,3	- 7,8
150,4	75,6	156,1	+ 3,8	82,4	+ 9,0
250,8	75,6	253,8	+ 1,2	88,2	+ 16,7
351,1	75,6	355,6	+ 1,3	92,7	+ 22,6

existência de fatores inespecíficos (não linearidade, interações inter-elementos, etc.) que devem estar presentes no sistema em estudo.

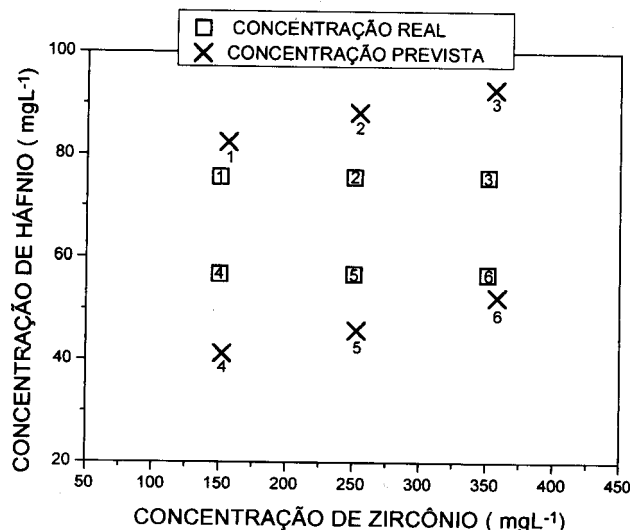
A validação do método de calibração multivariada utilizado, foi realizada por análise de seis misturas sintéticas. Os resultados, apresentados na tabela 6, mostram claramente que o modelo permite a determinação de zircônio com diferenças típicas, entre valores reais e encontrados, da ordem de 1 a 4%. Para háfnio, os resultados mostram erros que se distribuem entre 10 e 30%. Quando comparada com o método de calibração univariado convencional, que leva a obtenção de resultados regulares para zircônio, e que se mostra absolutamente inadequado para a determinação de háfnio, as vantagens da técnica multivariada mostram-se evidentes. Somente o sistema de calibração multivariado apresenta capacidade para modelar uma situação como esta, que se caracteriza por relações não absolutamente lineares entre concentração e absorvância, como produto das interferências inter-elementos.

Uma representação esquemática que permite visualizar as diferenças observadas entre concentrações reais e previstas pelo modelo multivariado é apresentada na figura 9.

## CONCLUSÕES

A determinação de misturas de zircônio e háfnio continua sendo um dos grandes problemas analíticos, fundamentalmente devido a fatores como: estreita semelhança nas propriedades químicas e efeitos inespecíficos de uma espécie nas reações de polimerização da outra. Alternativas analíticas espectrofotométricas simples, que possam servir como técnica de controle rotineiro, costumam ser inviáveis em função dos fatores antes mencionados e da falta de reagentes cromogênicos específicos. Neste caso particular, procedimentos de calibração univariada tornam-se inviáveis, em função das sérias interferências espectrais e das anomalias detectadas no sinal de absorvância registrado para misturas destes elementos. Tais fatores redundam na obtenção de resultados discretos para zircônio e inviabilizam completamente a determinação de háfnio.

Através da aplicação de métodos de calibração multivariada é possível contornar problemas de interferência espectral, assim como outros efeitos menos evidentes, que concedem a misturas como estas um comportamento anômalo. A utilização do método dos mínimos quadrados parciais (PLS) mostra-se altamente conveniente para melhorar o desempenho analítico desta metodologia estudada, viabilizando a determinação de zircônio e melhorando significativamente os resultados obtidos para háfnio. Trata-se de uma alternativa que oferece grande simplicidade operacional, já que não é necessária a utilização de um conjunto muito numeroso de dados e em função da disponibilidade comercial de pacotes quimiométricos que agilizam enormemente a realização dos cálculos.

**Figura 9.** Representação esquemática dos resultados da determinação de misturas sintéticas de Zr e Hf através de calibração multivariada.

## REFERÊNCIAS

1. Mukherji, A. K.; *Analytical Chemistry of Zirconium and Hafnium*, Pergamon Press, Oxford, 1970.
2. Brookes, A. e Townshend, A.; *Analyst* **1970**, *95*, 529.
3. Serbinovich, U. V.; Antonovich, V. P. e Pshetakovskaya, N. A.; *J. Anal. Chem. USSR* **1986**, *41*, 867.
4. Cheng, K. L.; *Talanta* **1959**, *2*, 266.
5. Cheng, K. L.; *ibid.* **1959**, *3*, 81.
6. Cheng, K. L.; *Anal. Chim. Acta* **1963**, *28*, 41.
7. Challis, H. J. G.; *Analyst* **1969**, *94*, 94.
8. Kavaratskheli, Y. K.; Demim, Y. V.; Pchelkin, V. A.; Kukushkin, G. R. e Melchakova, N. V.; *J. Anal. Chem. USSR* **1983**, *38*, 1091.
9. Yagodin, G. A.; Chekmarev, A. M. e Vladimirova, L. M.; *Russ. J. Inorg. Chem.* **1966**, *11*, 167.
10. Martens, H. e Naes, T.; *Multivariate Calibration*, John Wiley & Sons, Chichester, 1991.
11. Mardia, K. V.; *Multivariate Analysis*, Academic Press, London, 1979.
12. Beebe, K. R.; Kowalski, B. R.; *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1007A.
13. Geladi, P.; Kowalski, B. R.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, *185*, 1.
14. Barbieri, R. S.; Rocha, J. C.; Terra, V. R. e Marques Neto, A.; *Eclét. Quím.* **1989**, *14*, 101.
15. Wise, B. M.; Gallagher, N. B.; *PLS Toolbox for use with MATLAB*, ver. 1.5.1, 1995.