

Avaliação de modelos de calibração linear e quadrático na determinação de metais por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS)

Evaluation of linear and quadratic calibration models in the determination of metals by flame atomic absorption spectrometry (FAAS)

João Vitor dos Anjos de Alcântara

Bolsista PCI, Técnico em química.

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador, Químico, D.Sc.

Resumo

A avaliação comparativa dos modelos de calibração linear e quadrático para a determinação de Fe, Cu e Zn por FAAS demonstrou que o modelo quadrático é o mais adequado, por ter apresentado melhor ajuste aos dados e resíduos mais aleatórios, superando o modelo linear, que indicou falta ajustamento em ambas as faixas de concentração (baixas e altas).

Abstract

The comparative evaluation of linear and quadratic calibration models for the determination of Fe, Cu, and Zn by FAAS showed that the quadratic model is the most suitable, as it provided a better fit to the data and more random residuals, outperforming the linear model, which showed a lack of fit across both concentration ranges (low and high).

1. Introdução

A Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) é usada para quantificar metais, baseando-se na relação linear da Lei de Lambert-Beer ($A=\epsilon \cdot b \cdot c$) (NOGUEIRA et al, 2025). No entanto, desvios da linearidade, como a saturação em altas concentrações, podem ocorrer, exigindo modelos de ajuste não lineares, como o quadrático ou cúbico (AGILENT, 2023). O software SpectrAA (Agilent Technologies) oferece esses algoritmos, permitindo selecionar o modelo mais adequado. A avaliação da qualidade do ajuste não deve depender apenas do coeficiente de correlação (r), pois um valor próximo de 1 não garante o melhor ajuste se a distribuição dos resíduos não for aleatória. Por isso, a análise de resíduos, teste F (falta de ajuste) e o teste de Cochran são necessários para indicar o grau de adequação do modelo e garantir exatidão, precisão e confiabilidade nos resultados (OLIVEIRA; AGUIAR, 2009; RAWSKI et al, 2016).

2. Objetivo

Avaliar e comparar a adequação dos modelos de calibração linear e quadrático na determinação de Fe, Cu e Zn por FAAS, utilizando parâmetros estatísticos e recuperação de analitos, e demonstrar que o coeficiente de correlação (r), apenas, é insuficiente para a validação de modelos.

3. Método

Foram utilizados dois padrões certificados para cada elemento (Fe, Cu e Zn): um para a construção das curvas de calibração e outro para avaliar a recuperação dos analitos. As soluções padrão de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ (para a curva de baixa concentração) e $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ (para a curva de alta concentração) foram analisadas em triplicata para o cálculo da recuperação. As curvas de calibração, assim como as soluções externas, foram preparadas em tubos volumétricos e analisadas por FAAS. Para a faixa baixa, os 5 pontos (mg L^{-1}) foram 0,2; 0,6; 1,0; 1,5 e 2,0; os 7 pontos para a faixa alta de Cu e Zn foram: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; já para o Fe foram: 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0. A validação dos modelos linear e quadrático considerou o coeficiente de correlação (r), a análise dos resíduos, o teste F (falta de ajuste) e teste de Cochran. Para cada ponto, foram 3 medições de absorbância.

4. Resultados e discussão

Análise estatística para faixa de concentração baixa																							
	Coeficiente de correlação		Análise de resíduo			Teste F (Falta de ajuste)					Teste de Cochran (Ctabelado:0,6838)												
	linear	quadrática	linear	quadrática		Linear 3,71 F tabelado)		Quadrática (4,10 F tabelado)															
Fe	0,9990	0,9991	não aleatório	não aleatório		9,46		13,22			homocedástico (0,5338)												
Cu	0,9990	0,9998	não aleatório	não aleatório		131,26		21,65			homocedástico (0,3676)												
Zn	0,9923	0,9997	não aleatório	aleatório		129,45		1,33			homocedástico (0,5080)												
Análise estatística para faixa de concentração alta																							
	Coeficiente de correlação		Análise de resíduo			Teste F (Falta de ajuste)					Teste de Cochran (Ctabelado:0,5612)												
	linear	quadrática	linear	quadrática		Linear (2,96 F tabelado)		Quadrática (3,11 F tabelado)															
Fe	0,9971	0,9979	aleatório	aleatório		2,14		1,01			homocedástico (0,5079)												
Cu	0,9994	0,9994	quase aleatório	quase aleatório		3,88		4,73			homocedástico (0,2876)												
Zn	0,9993	0,9997	não aleatório	aleatório		7,46		1,69			homocedástico (0,4526)												
Cálculo de recuperação dos analitos % - (conc. experimental/ conc. teórica)*100																							
Em cima - resultado de padrão externo (1,0 mg.L ⁻¹) em curva baixa e recuperação (%)																							
Embaixo - resultado de padrão externo (5,0 mg.L ⁻¹) em curva alta e recuperação (%)																							
Fe						Cu						Zn											
linear			quadrática			linear			quadrática			linear		quadrática									
1,086	1,062	1,054	1,072	1,048	1,040	0,967	0,960	0,956	0,934	0,928	0,923	1,099	1,083	1,066	0,982	0,967	0,950						
108,6	106,2	105,4	107,2	104,8	104,0	96,7	96,0	95,6	93,4	92,8	92,3	109,9	108,3	106,6	98,2	96,7	95,0						
4,798	4,997	4,772	4,758	5,001	4,727	5,025	4,972	4,983	4,991	4,936	4,948	4,945	4,868	4,971	4,847	4,769	4,874						
95,96	99,94	95,44	95,16	100,02	94,54	100,05	99,44	99,66	99,82	98,72	98,96	98,90	97,36	99,42	96,94	95,38	97,48						

Os coeficientes de correlação foram elevados para todos os modelos, porém o ajuste quadrático apresentou melhor desempenho geral. O gráfico de resíduos indicou visualmente inadequações, enquanto o Teste F confirmou esses resultados e apontou falta de ajuste até em modelos que pareciam aleatórios (como no cobre). Analisando ambas as curvas (baixa e alta) e os três elementos, o modelo linear foi adequado em apenas 1 de 6 casos; o quadrático foi o mais adequado em 3 de 6 e não apresentou $F_{calculado}$ tão alto. Isto é, mesmo inadequado, a falta de ajuste dele não foi tão elevada quanto a do linear. O teste de Cochran indicou homocedasticidade nas medições (uniformidade da variância). As recuperações dos padrões de validação externa (em concentrações intermediárias de 1 e 5 mg.L⁻¹) ficaram entre 92% e 110%, sendo satisfatórias. Ressalta-se que, em modelos inadequados, padrões nas extremidades (início ou final) da curva tenderiam a recuperações menores e sem acurácia, pois nessas regiões o desvio é maior.

5. Conclusão

A comparação entre os modelos de calibração mostrou que, embora ambos apresentem forte correlação ($r \approx 1$), o modelo quadrático forneceu melhor ajuste aos dados, com resíduos mais aleatórios. O teste F confirmou a significância estatística dos modelos, e as recuperações (92–110%) validaram sua exatidão. Assim, conclui-se que o coeficiente de correlação isolado é insuficiente para validar modelos, mas ele é essencial na análise conjunta de parâmetros estatísticos e experimentais.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CETEM pela infraestrutura disponibilizada, ao CNPq pela bolsa concedida, ao meu coordenador Arnaldo Neto e aos colegas Larissa Alexandre, Andrey Linhares, Vinício Francisco, Brenda Pissurno e Milza Rodrigues pelo essencial apoio e pelas valiosas contribuições.

7. Referências bibliográficas

AGILENT COMMUNITY. "AA Calibration Curves Types". Agilent Community Knowledge Portal, 2023. Disponível em: <<https://community.agilent.com/knowledge/aas-portal/kmp/aas-articles/kp378.aa-calibration-curves-types>>. Acessado em: setembro de 2025.

NOGUEIRA, Angerson (Ed.). "Espectrometria de Absorção Atômica com Chama". 1. ed. Iguatu, CE: Quipá Editora; São Paulo: Universidade Federal de São Paulo, 2025. p. 85-105. Disponível em: <DOI 10.36599/qped-978-65-5376-468-2>.

OLIVEIRA, E.C.; AGUIAR, P.F. "Validação da metodologia da avaliação de incerteza em curvas de calibração melhor ajustadas por polinômios de segundo grau". Quim. Nova, v.32, n.6, p.1571-1575, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600041>>.

RAWSKI, R. I.; SANECKI, P. T.; KIJOWSKA, K. M.; SKITAŁ, P. M.; SALETNIK, D. E. "Regression Analysis in Analytical Chemistry. Determination and Validation of Linear and Quadratic Regression Dependencies". S. Afr. J. Chem., v.69, p.166-173, 2016. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.17159/0379-4350/2016/v69a20>>.