

^a Instituto Federal de Goiás, Campus Goiânia, Rua 75, nº 46, Centro, CEP: 74055-110, Goiânia-GO, Brasil.

*E-mail: marcelahirosemiyabara@gmail.com

Recebido em: 11 de Janeiro de 2021

Aceito em: 31 de Maio de 2021

Publicado online: 15 de Outubro de 2021

Método AHP: Tomada de Decisão para Metodologias de Determinação de Contaminantes Emergentes em Água Superficial

AHP Method: Decision Making for Methodologies for Determining Emerging Contaminants in Surface Water

Marcela Hirose Miyabara,^{a,*} Fernando Schimidt,^a Regina Célia Bueno da Fonseca^a

This research presents the current and complex theme on water quality, related to contaminants emerging from the type of hormones and Caffeine, which may be present in surface waters, from effluent releases with no treatment or inefficient treatment. Thus, the objective is to apply the Analytic Hierarchy Process (AHP) method to assist in the decision making of the best methodology for determining contaminants emerging from the type of hormones and Caffeine in surface water, comparing the Solid Phase Extraction (SPE) and Liquid Chromatography coupled with Mass Spectrometry (LC-MS/MS) along with X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) or Raman Spectroscopy using corncob biosorbent. The results indicated that the best alternative would be using corncob biosorbent and XRF, with the importance of 41.7% and the sensitivity analysis allows to reduce the level of uncertainty regarding future scenarios. In conclusion, this proposal was valid and useful for decision making, aiming at a quick, sensitive, and inexpensive analysis. Besides, informed about the importance of validating alternative methodologies, to consolidate them as potential chemical analyzes for hormones and Caffeine.

Keywords: Analytic hierarchy process; solid phase extraction; liquid chromatography coupled to mass spectrometry; X-ray fluorescence spectroscopy; raman spectroscopy; biosorbent

1. Introdução

As águas superficiais são consideradas uma das principais fontes de abastecimento de água potável do planeta, por isso é importante seu frequente monitoramento, para conhecer as características quali-quantitativas disponíveis e promover o planejamento e a gestão de recursos hídricos, garantindo o acesso aos diferentes usos da água.¹

Um aspecto atual e complexo sobre a qualidade da água seria a presença de contaminantes emergentes, que incluem fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios, agroquímicos, nanomateriais, retardantes de chamas, etc, podendo ter origem antrópica, como em efluentes domésticos, industriais, hospitalares ou provenientes das atividades agrícola e pecuária. Assim, diversos estudos de ecotoxicidade, efeitos à saúde humana, potencial de bioacumulação, transporte e destino nas diferentes matrizes ambientais, além da concentração lançada e presente no ambiente foram realizados a respeito desses contaminantes.²

Nos últimos anos, a determinação dos contaminantes emergentes utiliza convencionalmente a técnica analítica Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas (LC-MS/MS),³ uma técnica chave para análise de contaminantes ambientais, devido sua versatilidade, especificidade e seletividade.⁴

Contudo, às concentrações dos analitos são muito baixas na maioria das análises químicas ($\mu\text{g.L}^{-1}$ – ng.L^{-1}), por isso é necessária uma etapa prévia de preparo de amostra, para promover a extração e a concentração dos analitos de interesse, com a remoção, tanto quanto possível, dos interferentes. A técnica de extração mais aplicada seria a Extração em Fase Sólida (SPE), permitindo que analitos em concentrações muito baixas sejam detectados por métodos de cromatografia líquida de alta eficiência.⁵

Outras metodologias também poderiam ser viáveis, como a Espectrometria de Fluorescência de Raios X (Espectrometria FRX), que têm sido utilizadas para a avaliação quali-quantitativa da composição química de vários tipos de amostras em diferentes áreas, onde há necessidade de correlação entre os elementos essenciais e tóxicos. É uma técnica não destrutiva, rápida e de baixo custo, que analisa diferentes elementos simultaneamente.⁶

Também a Espectroscopia Raman, que auxilia tanto em análises qualitativas como

quantitativas de sistemas inorgânicos, orgânicos e biológicos.⁷ Os espectros Raman são ricos em informações que permitem a análise de um amplo número de espécies orgânicas não cromóforas no UV/Vis, podendo ser usados para identificar espécies desconhecidas, sendo dessa forma, uma técnica apropriada para análises de meios de reações em sistemas aquosos.⁸

Já em relação à utilização de fibras vegetais, os estudos indicam que as fibras de sabugo de milho possuem um potencial como biossorvente de alguns compostos em água, como corantes em soluções aquosas,^{9,10} hidrocarbonetos aromáticos policíclicos para biorremediação no solo¹¹ e tirosina e fenilalanina em soluções aquosas.¹² Essas características permitem inferir que é possível utilizar o biossorvente de sabugo de milho como material alternativo à SPE, com o intuito de diminuir os custos com a extração em fase sólida.

Neste estudo foi selecionado o método *Analytic Hierarchy Process* (AHP), por causa da sua versatilidade, da integração de informações quantitativas e qualitativas e por ser considerado o método mais utilizado e conhecido no apoio à tomada de decisão NUNES (2018).¹³ Foi desenvolvido pelo matemático Thomas Lorie Saaty, que caracteriza-se por lidar de forma racional e intuitiva, e por permitir comparações entre alternativas de escolhas, em que o decisor realiza pares de comparações relativas a duas alternativas em mesmo nível da estrutura de decisão. Portanto, verifica-se qual elemento mais satisfaz e realiza-se um *ranking* de cada alternativa candidata a solucionar o problema, julgando as melhores soluções através da integração de especialistas.¹⁴ Esse método pode ser aplicado nas mais diversas áreas para tomada de decisões, como na área econômica e administrativa para análises de custo/benefício, análise de investimentos; na política para resolução de conflitos; ou na sociedade em problemas educacionais.¹⁵

A relevância deste trabalho parte da premissa associada aos impactos negativos no meio ambiente,¹⁶⁻²⁰ em animais,^{16,21,22} na saúde humana,^{15,18,22} e nos sistemas sanitários^{23,24} da presença de contaminantes emergentes da tipologia dos hormônios. Já quanto aos possíveis impactos negativos da presença da Cafeína em águas naturais, apesar do seu alto índice de remoção nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), o alto padrão de consumo dessa substância e o saneamento inadequado, refletem em uma elevada concentração de cafeína no esgoto bruto e em águas superficiais brasileiras.²⁵

Como o monitoramento não é realizado,²⁵ as informações sobre esses contaminantes são limitadas, e é preciso aprimorar e inovar os métodos de preparo de amostra e as técnicas instrumentais para ampliar sua compreensão.²⁶

Deste modo, o objetivo desta pesquisa é aplicar o Método AHP para selecionar a melhor metodologia para determinação de contaminantes emergentes da tipologia dos hormônios e Cafeína em água superficial, comparando a Extração em Fase Sólida (SPE) aliada à Cromatografia

Líquida acoplada à Espectrometria de Massas (LC-MS/MS) com a Espectrometria FRX e a Espectroscopia Raman utilizando biossorvente de sabugo de milho. O intuito é que a ferramenta AHP auxilie na tomada de decisão sobre a melhor metodologia, teoricamente, considerando reduzir os gastos e o tempo de análise, incentivar a sustentabilidade e possibilitar o monitoramento frequente dessas substâncias.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Contaminantes Emergentes da Tipologia dos Hormônios e Cafeína

Os contaminantes emergentes possuem muitas definições na literatura, sendo a definição do Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA)²⁵ como substâncias, de origem natural ou sintética, que são suspeitos de potencialmente produzirem efeitos adversos em seres humanos, microrganismos e animais selvagens, entretanto não estão inseridos em programas de monitoramento oficial.

Os tipos de contaminantes emergentes podem ser subdivididos, como por exemplo a tipologia dos hormônios, podendo ser da classe dos hormônios endógenos: Estrona (ETR), 17 β -estradiol (β -EST), Estriol (EST), Progesterona (PRO), Testosterona (TES); ou dos hormônios sintéticos: Mestranol (MES), 17 α -etinilestradiol (α -EE), Dietilestilbestrol (DES), Levonorgestrel (LNGT). Enquanto a Cafeína (CAF) é da tipologia dos compostos estimulantes.²⁷

Assim, os estrógenos naturais e sintéticos são considerados disruptores endócrinos ambientais, portanto, interferem na síntese, secreção, transporte, metabolismo, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais no organismo, que são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, regulação de processos e desenvolvimento.²⁸

As Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) e o tratamento de lodos não conseguem eliminá-los, em razão das propriedades lipofílicas dos hormônios, que podem estar presentes em concentrações residuais.²⁹ Por isso, uma das rotas de liberação dessas substâncias seria o lançamento de efluentes, insuficientemente tratados ou sem tratamento em rios, lagos, aquíferos e águas costeiras. As estações convencionais de tratamento de água também não são eficazes na remoção de contaminantes emergentes.³⁰

A presença desses hormônios nas águas superficiais, em concentrações detectáveis, provoca efeitos como diminuição na eclosão de ovos, feminização de espécies, problemas no sistema reprodutivo e alterações no sistema imunológico de alguns animais^{16,21,22} Outros efeitos seriam malformações no desenvolvimento, interferência na reprodução, aumento do risco de câncer e distúrbios na função do sistema imunológico e nervoso de seres humanos.^{16,18,22} Esses efeitos

podem ser cumulativos e irreversíveis, afetando diretamente os ambientes aquáticos^{16-18,20} e os ambientes agrícolas.¹⁹ Logo, é necessário o desenvolvimento e otimização de tecnologias nas ETAs²³ e ETES²⁴ para remoção desses contaminantes.

A Cafeína, independente de não ser considerado um disruptor endócrino, pode ser um traçador químico versátil de atividade antrópica, considerado sensível, específico, de rápida detecção, estável e bastante solúvel em água.²⁷ Além disso, seu comportamento em águas naturais e em esgoto sanitário podem auxiliar na compreensão das rotas dos demais contaminantes emergentes.³¹

O consumo elevado da Cafeína pode afetar negativamente a saúde humana, apresentando diversos sintomas clínicos como, em adultos: nervosismo, irritabilidade, insônia, distúrbios sensoriais, diurese, arritmia, taquicardia, respiração elevada e distúrbios gastrointestinais. Já em crianças pode gerar vômitos graves, taquicardia, agitação do sistema nervoso central e diurese.³² Em mulheres, alguns estudos indicaram diminuição da fertilidade, possíveis associações entre cafeína e aborto espontâneo, malformações congênitas e restrição de crescimento fetal, mas existem controvérsias.^{33,34}

O efeito ambiental da Cafeína foi associado com elevadas concentrações de nitratos no meio aquático,³⁵ ou à presença de coliformes totais, comumente usados como indicador de contaminação fecal.³⁶ A cafeína também pode causar efeitos adversos em alguns microrganismos, peixes e anfíbios, provocando a morte dos embriões, problemas na formação desses organismos, efeitos no desenvolvimento e diminuição na sua capacidade de locomoção;^{37,38} e pode interferir no desenvolvimento de larvas de uma espécie de rã.³⁹

Além do desregulamento endócrino e do efeito cumulativo dos contaminantes emergentes, a situação é agravada pela inexistência de regulamentações que estabeleçam níveis permitidos para muitas dessas substâncias, principalmente para os novos compostos e subprodutos que estão surgindo. A falta de normativas revela sua displicência, tornando a contaminação frequente e de difícil controle.⁴⁰

Diversos países não apresentam legislação definida para os hormônios e Cafeína, considerando a qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, dentre eles o Canadá,⁴¹ os Estados Unidos,⁴² a União Europeia,⁴³ o Brasil,⁴⁴ e até na Organização Mundial da Saúde.⁴⁵

2.2. Técnica Analítica Convencional: SPE e LC-MS/MS

A introdução das metodologias avançadas de Extração em Fase Sólida (SPE) e de Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massas (LC-MS/MS) possibilitou suas crescentes aplicações na determinação de contaminantes emergentes da tipologia dos hormônios e Cafeína em águas superficiais, como pode ser observado no Quadro 1.

Contudo, a LC-MS/MS apresenta pontos desfavoráveis, como: gasto elevado de solventes orgânicos ultrapuros para recuperar o analito em estudo de matrizes complexas,

o que gera muitos resíduos perigosos. Requer pessoas altamente capacitadas para sua operação; requer exatidão e precisão na medida de massas; busca a melhor resolução; verifica a faixa de detecção entre o limite de detecção e a saturação do sinal; verifica a curva analítica (calibração) e a linearidade e reprodutibilidade.⁵² Outras desvantagens seriam o alto custo do equipamento e altos custos de manutenção.⁵³

Já as desvantagens da técnica SPE seriam o tempo elevado de análise; os altos custos dos cartuchos comerciais; a dificuldade em selecionar o solvente adequado para a aplicação desejada; o gasto relativamente alto de solvente, a baixa reprodutibilidade de lote para lote de cartucho e a dificuldade de controlar a vazão do cartucho SPE, para evitar que a coluna seque antes da aplicação da amostra e formem-se caminhos preferenciais.⁵⁴

Todas essas desvantagens das técnicas convencionais evidenciam a necessidade de estudar outras metodologias, como a Espectrometria FRX ou Espectroscopia Raman.

2.3. Técnica Analítica Alternativa: Espectrometria FRX

A Espectrometria FRX é um método analítico não destrutivo e multielementar, que permite avaliar qualitativa e quantitativamente as mais diversas amostras.^{6,55-57}

A Espectrometria FRX é baseada no efeito fotoelétrico, que possui as fases de: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios-X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios-X. Um elemento da amostra é excitado, assim os elétrons do interior dos níveis dos átomos são ejetados e os elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância, de modo a estabilizar a situação. Após essas transições eletrônicas, ocorre a liberação de energia, que é característica para cada elemento.⁶

Nessa técnica, juntamente com o efeito fotoelétrico, também acontecem os espalhamentos *Rayleigh* e *Compton*, na qual os raios-X primários não produzem fluorescência e de fato colidem com os átomos da amostra, provocando uma mudança na direção do movimento da partícula.⁵⁷ A intensidade dos espalhamentos depende da composição da amostra, sendo que a proporção de radiação dispersa é alta para amostras compostas principalmente por elementos leves ($Z < 18$).⁵⁶

No espalhamento *Rayleigh* os fótons são espalhados por elétrons fortemente ligados, isto posto, o átomo não é ionizado nem excitado e não há perda de energia (essencialmente) durante o processo de colisão. Já no espalhamento *Compton*, o raio-X colide com um elétron da amostra, de modo que, uma parcela da energia é transferida para o elétron.⁵⁷

Os estudos envolvendo a Espectrometria FRX são consolidados para determinações de compostos inorgânicos, entretanto sua aplicação em compostos orgânicos também foi investigada, como apresentado no Quadro 2, com foco na região do espalhamento de raios-X e Quimiometria.

Quadro 1. Síntese de estudos relacionados com a utilização das técnicas analíticas SPE e LC-MS/MS para determinação de hormônios e cafeína em águas superficiais

Contaminantes Emergentes	Faixa de Concentração (ng.L ⁻¹) *	Local	Referências
CAF	<LD – 2.769,0	Brasil	25
ETR	<LD – 9,8	Campinas-SP, Brasil	27
β-EST	<LD – 2,8		
EST	<LD – 114,0		
PRO	<LD – 1,7		
TES	<LD – 3,9		
α-EE	<LD – 3,1		
MES, DES, LNGT	<LD		
CAF	241,0 – 41.750,0		
ETR	<LQ – 5,0	São José do Rio Preto-SP, Brasil	31
EST	<LQ – 30,0		
β-EST, PRO, TES, α-EE, MÊS, DES	(curvas analíticas)		
CAF	20,0 - 11.425,0		
ETR, β-EST, EST, PRO, TES, α-EE	<LQ	São Paulo, Brasil	46
CAF	5,8 – 4.726,0		
CAF	2,0 – 228,0	Brasília-DF, Brasil	47
ETR	0,1 – 1,0	França	48
β-EST	0,03 – 1,3		
EST	<LD		
PRO, LNGT	0,4 – 11,1		
TES	0,3 – 26,3		
α-EE	0,5 – 2,6		
CAF	55,9 – 184,8		
ETR	1,7 – 5,0	Coréia do Sul	50
β-EST, EST, TES, α-EE	<LD		
CAF	2,9 – 194,0		
CAF	8,1 – 3.006,0	China	51

* LD: Limite de Detecção; LQ: Limite de Quantificação.

Quadro 2. Síntese de estudos relacionados com a utilização da técnica analítica espectrometria FRX em compostos orgânicos

Compostos Orgânicos	Metodologia *	Resultados	Referências
Amostras de mel com variedades botânicas e origens geográficas diferentes	Espectrometria de fluorescência de raios-X (EDXRF) e Quimiometria (PCA e PLS-DA)	Classificação do mel de acordo com a variedade botânica e a origem geográfica, sendo verificado por amostras externas de validação. Caracterização com 100% de sensibilidade, entretanto os modelos de PCA não apresentaram especificidade	58
Poliâmida 11 (PA-11)	Espectro da região do espalhamento de raios-X (EDXRF), Quimiometria (PCA e PLS) e SVM	Classificação da PA-11 de acordo com a quantidade de aditivos e mudanças da média ponderada da massa molar, prevenindo o tempo de envelhecimento e os valores de viscosidade. Monitoramento da degradação da PA-11, eliminando o uso de solventes orgânicos, necessários para medições de viscosidade e reduzindo o tempo de trabalho	59
Amostras de cachaças artesanais e de suco de caju	Espectro da região do espalhamento de raios-X (EDXRF) e Quimiometria (PCA e PLS)	Relação entre a cor e o teor de sacarose da cachaça e calibração da acidez fixa e teor alcoólico. Construção de modelos multivariados para o teor de sacarose na cachaça e suco de caju, com erros de previsão baixos	60
Amostras de extratos e farinhas vegetais para consumo humano	Espectro completo incluindo a região do espalhamento de raios-X (EDXRF) e Quimiometria (PCA e PLS)	Modelos de calibração e validação para determinar o valor energético e o teor de carboidratos e proteínas nas amostras	61

* EDXRF: Fluorescência de Raios-X de Dispersão por Energia; PCA: Análise de Componentes Principais; PLS: Regressão por Quadrados Mínimos Parciais; PLS-DA: Regressão por Quadrados Mínimos Parciais Discriminantes; SVM: Máquinas de Vetores de Suporte

2.4. Técnica Analítica Alternativa: Espectroscopia Raman

Na Espectroscopia Raman a molécula é excitada pelo fóton incidente, ocorrendo perturbação de todos os níveis de energia, em seguida decai a um nível vibracional excitado, com espalhamento de luz de menor energia. A diferença entre a energia do fóton incidente e a do fóton espalhado é igual a energia vibracional, que gera o espectro vibracional através da interação entre a radiação eletromagnética com o movimento vibracional dos núcleos.⁶² O espectro vibracional tem uma maior riqueza de detalhes dos níveis de energia dos elementos em estudo quando comparado aos espectros eletrônicos.⁶³

Existem três formas distintas de espalhamento da radiação eletromagnética: O espalhamento elástico (*Rayleigh*) aplica o princípio da conservação de energia, uma vez que o fóton é espalhado sem alteração do valor de comprimento de onda original. O espalhamento inelástico na região de Stokes (Raman Stokes) ocorre quando a molécula recebe energia através da sua interação com o fóton incidente e o fóton espalhado perde a mesma porção de energia que a molécula adquiriu. Nesse processo, o fóton espalhado possui energia menor que a do incidente. E o espalhamento inelástico na região anti-Stokes (efeito Raman), em que a molécula ao retornar do estado virtual para o estado eletrônico fundamental, alcança um nível energético diferente, mais alto ou mais baixo quando comparado com seu nível inicial.⁶⁴

Portanto, a Espectroscopia Raman consiste em uma técnica de espalhamento baseada no efeito Raman, que ocorre devido a interação entre as moléculas de uma amostra com uma radiação monocromática na região do visível (Vis), ultravioleta (UV) ou no infravermelho próximo (NIR). Nessa interação, os fótons incidentes excitam a molécula

que transita do nível vibracional de um estado eletrônico fundamental para o estado virtual ou intermediário, do qual recupera-se imediatamente, em cerca de 10 a 14 segundos.⁶²

As vantagens dessa técnica, que a tornam uma potencial ferramenta em diversas áreas são: versatilidade, rapidez,⁶⁵ sensibilidade, reprodutibilidade, caráter não destrutivo e que pode ser utilizada para medidas *in situ* de componentes com dimensões de aproximadamente 1 μm .⁶⁶

Alguns estudos sobre a aplicação da Espectroscopia Raman em compostos orgânicos são apresentados no Quadro 3, com foco na região do espalhamento Raman e Quimiometria.

2.5. Fibras Vegetais de Sabugo de Milho como Biossorventes

A literatura já abordou a utilização de fibras vegetais de sabugo de milho como biossorvente de alguns compostos orgânicos em água, o qual seria um potencial material alternativo à SPE. O Quadro 4 apresenta um resumo dos estudos que utilizaram esse biossorvente, com ênfase na capacidade máxima de adsorção para diferentes compostos orgânicos e para efeito de comparação também apresenta a capacidade máxima de adsorção dos cartuchos SPE de diferentes marcas. Geralmente, nas pesquisas de determinação de hormônios e Cafeína, foram utilizados os cartuchos C18 (octadecil)^{48,49} e cartuchos da linha Oasis HLB (*Hydrophilic-lipophilic-balance*) (Waters®),^{25,27,31,46,47,50,51}

A capacidade de biossorção varia bastante e depende do tipo de composto orgânico estudado, conforme Tabela 4, no entanto os valores, exceto para Li *et al.* (2016)¹¹, estão dentro da faixa aceitável ou superiores para carregamento nos cartuchos SPE. Por isso, é possível utilizar o biossorvente de sabugo de milho para adsorver compostos orgânicos e se apresentar como uma alternativa potencial à técnica de SPE.

Quadro 3. Síntese de estudos relacionados com a utilização da técnica analítica espectroscopia raman em compostos orgânicos

Compostos Orgânicos	Metodologia *	Resultados	Referências
Amostras de culturas bacterianas e tecidos do cólon de camundongos	Espectros Raman e Quimiometria (PCA e PLS modificados)	PCA e PLS para extrair apenas os recursos que representam as diferenças entre grupos. Melhor previsão nos dados de teste que apresenta diferença significativa para os dados de treinamento. Evitar o super ajuste e levar a uma classificação mais estável	67
Amostras de soros de pacientes com câncer de pulmão e de pessoas saudáveis	Espectros Raman e Quimiometria (PCA, PLS-DA e ULDA)	Discriminação entre os soros de pacientes com câncer de pulmão e de pessoas saudáveis	68
Íons metálicos adsorvidos em amostra de cultura bacteriana de <i>Lactobacillus kefir</i>	Espectros Raman e Quimiometria (PCA e PLS)	Discriminação entre amostras de diferentes concentrações. Modelo de calibração validado e modelo de previsão para a quantificação de íons metálicos adsorvidos à superfície bacteriana	69
Amostras de microrganismos de diferentes espécies com propriedades probióticas	Espectros Raman e Quimiometria (PCA e PLS-DA)	Discriminação rápida e livre de reagentes químicos entre as espécies dos microrganismos. Modelo de calibração validado de classificação entre as cepas estudadas	70

* PCA: Análise de Componentes Principais; PLS: Regressão por Quadrados Mínimos Parciais; PLS-DA: Regressão por Quadrados Mínimos Parciais Discriminantes; ULDA: Análise Discriminante Linear Não Correlacionada

Quadro 4. Síntese de estudos relacionados com a capacidade máxima de adsorção do biossorvente de sabugo de milho comparado com o cartucho SPE

	Cartucho SPE (C18) *	Cartucho linha Oasis HLB *	Biossorvente de sabugo de milho
Capacidade máxima de adsorção (mg/g)	120,0 ⁷¹	33,0 – 167,0 ⁷⁴	73,7 ⁹
	25,0 – 100,0 ⁷²	-	417,1 ¹⁰
	50,0 ⁷³	-	0,2 ¹¹
	-	-	14,0 - 109,0 ¹²

*Este valor depende do analito e da matriz da amostra. Como regra a capacidade dos cartuchos pode ser estimada em ~ 5% da massa adsorvente⁷²

2.6. Método de Decisão Multicritério: AHP

O método *Analytic Hierarchy Process* (AHP) é baseado na estruturação hierárquica, para obter uma escolha do melhor desempenho, melhor avaliação entre os elementos, e realizada por comparações paritárias, de um nível em relação ao critério do nível superior, estabelecendo relações de prioridades para a avaliação da coerência.¹⁵

O Quadro 5 apresenta alguns estudos sobre a utilização do método AHP nas mais diversas áreas, sendo aplicado como uma ferramenta de auxílio multicritério no processo de decisão, para a seleção de alternativas que melhor atendem aos respectivos critérios.

Assim, o método AHP, considerado um método multicritério, é indicado para resolver problemas considerados complexos, com clareza e transparência na tomada de decisão, o que não seria possível nos processos intuitivo-empíricos e métodos de natureza monocritérios.⁸⁰

3. Metodologia

O método AHP segue os seguintes passos⁸¹:

i. Definir o objetivo final e os respectivos critérios e

subcritérios. O objetivo deste estudo foi selecionar a melhor metodologia para determinação de contaminantes emergentes da tipologia dos hormônios em água superficial. Para essa escolha foram considerados os seguintes critérios e subcritérios:

- Qualificação dos laboratórios (Qualificação): Laboratório de Furnas (Furnas) e Laboratório da UFG (UFG);
- Custo das análises (Custo): Custo dos solventes (Solventes), Custo dos cartuchos SPE (Cartuchos), Custo dos equipamentos (Equipamentos) e Custo de manutenção (Manutenção);
- Tempo de análise (Tempo): Tempo de preparo das amostras (Prep. amostras), Tempo de resposta dos equipamentos (Resp. equipamentos);
- Tratamento dos dados (Dados): Sem tratamento (Sem trat.), Software Chemoface (Chemoface), versão 1.64;

ii. Construir uma estrutura de decisão hierárquica. Para este estudo existem 4 (quatro) níveis hierárquicos, o primeiro nível apresenta o objetivo, o segundo os critérios, o terceiro os subcritérios e o quarto as alternativas de metodologia, como pode ser observado na Figura 1;

Quadro 5. Síntese de estudos relacionados com a utilização do método AHP em diversas áreas

Área	Objetivo	Observações	Referências
Gerenciamento	Priorizar projetos de empresas de software que venham a contribuir para o crescimento da empresa	Considerou critérios e subcritérios no método AHP, utilizando o software livre <i>SuperDecisions</i>	75
Automobilística	Seleção do tipo de embalagem a ser utilizada no desenvolvimento de um novo componente dentro do setor automobilístico	Considerou critérios e subcritérios no método AHP, utilizando o software livre <i>SuperDecisions</i> . Outro destaque é a realização da análise de sensibilidade	76
Saneamento	Selecionar o modelo mais adequado de gestão do saneamento básico para contextos rurais	Considerou as peculiaridades sociais, ambientais, econômicas e culturais das localidades rurais no âmbito do abastecimento de água para consumo humano	77
Planejamento	Tomada de Decisão para auxiliar no planejamento das operações considerando os riscos operacionais, ambientais e risco à segurança ao ser humano e às instalações	Considerou critérios e subcritérios no método AHP, utilizando o software livre <i>SuperDecisions</i> . Outro destaque é a realização da análise de sensibilidade	78
Ambiental	Analisar o nível de qualidade ambiental na bacia do Rio Melchior – DF e selecionar o melhor planejamento e gestão territorial de bacias hidrográficas	Integrou o método AHP com o Sistema de Integração Geográfica (SIG), relacionando o meio físico e o saneamento para conhecer o nível de qualidade ambiental	79

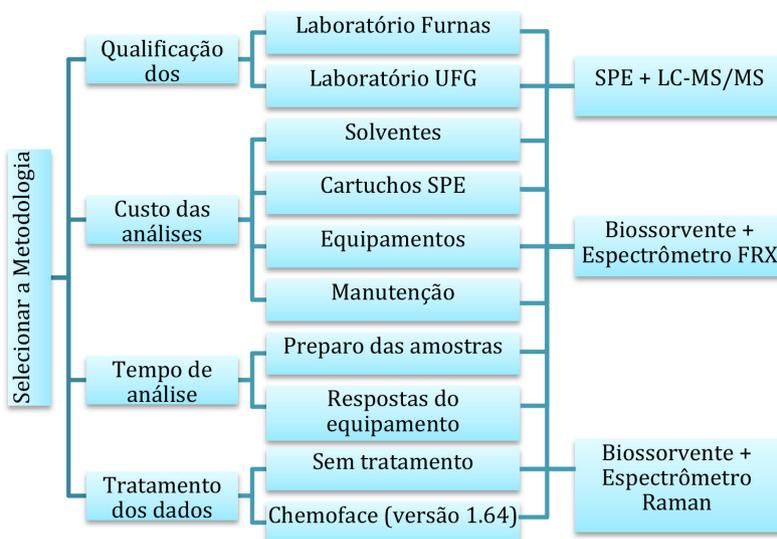


Figura 1. Estrutura de decisão hierárquica em quatro níveis

- iii. Configurar a matriz de comparações paritárias, julgando cada elemento sobre cada critério/subcritério de referência do nível superior, usando a Escala Fundamental de Saaty (Tabela 1).⁸¹ Os resultados das comparações são apresentados na seguinte forma matricial:

$$M = \begin{bmatrix} 1 & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & 1 & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & 1 \end{bmatrix}$$

onde: $a_{ij} > 0 \rightarrow$ positiva $a_{ij} = 1 \therefore a_{ij} = 1/a_{ji} \rightarrow$ recíproca $a_{ik} = a_{ij} \cdot a_{jk} \rightarrow$ consistência

- iv. Normalizar a matriz, ou seja, dividir cada elemento da matriz original pela soma da coluna a que pertence, de tal forma que a soma dos valores da coluna da matriz normalizada seja igual a 1;
- v. Calcular o autovetor prioridade, a partir da média aritmética de cada linha da matriz normalizada. Expressa as importâncias relativas de cada critério/subcritério e corresponde a prioridade local;
- vi. Calcular o autovalor, pela multiplicação da matriz original pelo autovetor prioridade;
- vii. Verificar a consistência, somente para matrizes de dimensão igual ou superior a 3x3, sendo definido por:
- Vetor de consistência máximo/autovalor máximo (λ_{\max}), calculado pela média aritmética da divisão do autovalor pelo autovetor prioridade;
 - Índice de consistência (IC), calculado pela Equação 1;

$$IC = \frac{\lambda_{\max} - n}{n - 1} \quad (1)$$

onde IC: índice de consistência; λ_{\max} = vetor de consistência máximo/autovalor máximo; n: número de critérios/subcritérios.

- Razão de consistência (RC), calculado pela Equação 2, a qual deve ser de até 10%;

$$RC = \frac{IC}{IR} < 0,10 \quad (2)$$

onde RC: razão de consistência; IC: índice de consistência; IR: índice randômico (Tabela 2).⁸¹

- viii. Verificar a análise das alternativas dos critérios/subcritérios com necessidade de harmonização dos valores, pois são atributos quantitativos indiretos, em que o menor valor representa a melhor alternativa. Para calcular a harmonização dividir cada elemento da matriz das alternativas pela soma da coluna a que pertence;
- ix. Calcular o autovetor prioridade para as alternativas dos critérios/subcritérios com necessidade de harmonização dos valores, a partir da divisão do valor harmonizado pela soma da coluna a que pertence;
- x. Classificar os resultados com o cálculo da prioridade global das alternativas, a partir do somatório da multiplicação da prioridade média local pelas prioridades médias locais dos nós hierarquicamente superiores. Expressa o nível de preferência das alternativas;
- xi. Realizar uma análise de sensibilidade para verificar a influência do conhecimento nos julgamentos dos especialistas.

Para a aplicação do método, as matrizes foram preenchidas com base na escala fundamental de Saaty (Tabela 1)⁸¹, sendo avaliada por especialistas através de um questionário *online*, a partir de uma detalhada revisão bibliográfica sobre os conceitos básicos acerca dos compostos estudados, das suas metodologias de determinação, sejam elas convencionais ou alternativas, e de um método multicritério para auxiliar na tomada de decisão. O questionário comparou as alternativas de metodologias em relação a cada subcritério, cada subcritério foi comparado em relação a cada critério, e cada critério foi comparado em relação ao objetivo final, totalizando 66 (sessenta e seis) questões de múltipla escolha, respondidas por 8 (oito) especialistas, do Departamento de Química do

Tabela 1. Escala fundamental de Saaty (de comparações binárias) ⁸¹

Intensidade de Importância	Definição	Explicação
1	Igual importância	As duas atividades contribuem igualmente para o objetivo
3	Fraca importância	A experiência e o julgamento favorecem levemente uma atividade em relação a outra
5	Forte importância	A experiência e o julgamento favorecem fortemente uma atividade em relação a outra
7	Muito forte importância	Uma atividade é muito fortemente favorecida em relação a outra; sua dominação de importância é demonstrada na prática
9	Importância absoluta	A evidência favorece uma atividade em relação a outra, com o mais alto grau de certeza
2, 4, 6, 8	Valores intermediários	Quando se procura uma condição de compromisso entre duas definições

Tabela 2. Tabela do índice randômico ⁸¹

Dimensão da matriz	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Coerência aleatória	0,00	0,00	0,58	0,90	1,12	1,24	1,32	1,41	1,45	1,49

Instituto Federal de Goiás (IFG), do Instituto de Física da Universidade de Brasília (UNB), do Departamento de Matéria Condensada da Universidade de Brasília (UNB), da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Goiás (UFG), do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), da Fatec Piracicaba – Centro Paula Souza, um químico gerente técnico de empresa privada e um químico de empresa de sociedade anônima e economia mista federal.

Após o resultado dos questionários individuais, deve-se conjugar as informações fornecidas pelos diversos especialistas. Para isso, existem várias alternativas com valores muito próximos da consistência, neste estudo utilizou-se o método da média geométrica, responsável pela construção da matriz média geométrica, através da Equação 3.⁸² O método da média geométrica foi aplicado em alguns estudos utilizando o método AHP,⁸³⁻⁸⁶ sendo considerado o mais eficaz para comparação de vários métodos de análise e obtenção do vetor de prioridades para matrizes de comparações paritárias, utilizando simulações.⁸⁷

$$c_{ij} = \frac{v_i}{v_j} \quad (3)$$

onde c_{ij} = matriz média geométrica; v_i = média geométrica dos a_{ij} .

As informações complementares que assistiram na aplicação do Método AHP são apresentadas no Quadro 6, incluindo os custos, em que foi realizada uma média aritmética dos valores para cada item do orçamento de diversas empresas, realizados entre 06 de agosto

de 2020 e 10 de setembro de 2020. As informações qualitativas foram fornecidas pelo Laboratório de Química da GST.E da Eletrobrás Furnas de Aparecida de Goiânia, Goiás, que possui um Espectrômetro FRX; pelo Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), com um Espectrômetro Raman; e Laboratório de Cromatografia e Espectrometria de Massas (LaCEM) da Universidade Federal de Goiás (UFG), com um LC-MS/MS. Os orçamentos foram baseados nos mesmos equipamentos desses laboratórios, buscando a configuração mais próxima possível. As empresas que autorizaram a divulgação dos orçamentos constam nas referências, entretanto as empresas que solicitaram sigilo foram ocultadas.

Geralmente, os solventes orgânicos ultrapuros utilizados para a extração em fase sólida de hormônios e Cafeína são o metanol, acetona, acetonitrila, além da água ultrapura.^{25,27,46,47,48,51} Já o ácido clorídrico foi utilizado para ativação do biossorvente de sabugo de milho.⁸⁸ Nos orçamentos foram considerados um volume de 1 litro dos solventes orgânicos grau HPLC e do ácido clorídrico 37% PA ACS; 4 litros de água grau HPLC,⁸⁹⁻⁹⁴ uma caixa com 30 unidades de cartuchos SPE C18, de 1000 mg e 6 mL,^{89,93,96,95} um manifold 24 posições;^{89,93,96,95} uma prensa automática de bancada 40t (empresa A); um LC-MS/MS, Analisador Quádruplo-Orbitrap, 50 a 6.000 m/z (empresa A); um ARL PERFORM'X de 4200W, Thermo Fisher;⁹⁷ e um LabRAM HR Evolution, Horiba, UV-VIS-NIR (220 – 2200 nm).⁹⁸

O tempo de preparo das amostras para a extração em fase sólida (SPE) considerou a uma vazão de 5 mL/min³¹, um volume da amostra de 1 litro^{25,31,47,48,50,51} e tempo de secagem

à vácuo do cartucho de 30 minutos.⁹⁹ O tempo de equilíbrio da biossorção para um hormônio depende de vários fatores, o estudo de Abdel-Gawad e Abdel-Aziz (2019)¹⁰⁰ removeu o etinilestradiol em soluções aquosas, utilizando carvão ativado aprisionado em biopolímero de alginato, considerando as particularidades de cada hormônio, foi adotado o dobro do tempo de equilíbrio como o tempo de preparo das amostras para o biossorvente de sabugo de milho, totalizando 60 minutos. Além disso, foi adicionado o tempo de ativação do biossorvente de sabugo de milho com ácido clorídrico 37% P.A. ACS de 40 minutos.⁸⁸

O tempo de resposta do equipamento LC-MS/MS foi uma média aritmética encontrada nos estudos de Raimundo (2011)²⁷ e Pescara (2014)³¹, e incluindo o tempo destinado ao condicionamento da coluna; para o Espectrômetro FRX, o tempo de varredura cobrindo 70 elementos de flúor a urânio no catálogo do equipamento ARL PERFORM'X de 4200W, Thermo Fisher¹⁰¹ e para o Espectrômetro Raman, o tempo de aquisição do espectro é selecionado no painel dos parâmetros de aquisição, sendo que o manual do usuário do equipamento LabRAM HR Evolution, Horiba, dispõe sobre tempo de integração ideal para iniciar as medidas.¹⁰²

O software livre *SuperDecisions* (versão 3.2) foi utilizado para aplicação do método AHP, visto que é o único software educacional livre que implementa AHP e ANP, sendo desenvolvido pela equipe do idealizador do método, Thomas Saaty.¹⁰³

4. Resultados e Discussões

A Tabela 3 apresenta a matriz média geométrica de comparações paritárias relativas aos critérios, que obteve

$\lambda_{\max} = 4,104$; IC = 0,035 e RC = 0,038 < 0,10; portanto, atende ao requisito de Saaty e a Figura 2 os índices de importância relativa aos critérios.

Assim, de acordo com os julgamentos realizados, verifica-se que os critérios para seleção da melhor metodologia para determinação de contaminantes emergentes têm a seguinte ordem de importância: 1) *Qualificação dos laboratórios* (37,2%); 2) *Custo das análises* (29,2%); 3) *Tratamento dos dados* (20,1%); 4) *Tempo de análise* (13,6%).

A Tabela 4 apresenta a matriz média geométrica de comparações paritárias para os subcritérios, sendo que o subcritério *Custo das Análises* obteve $\lambda_{\max} = 4,050$; IC = 0,017 e RC = 0,018 < 0,10; dentro do limite aceito pelo método. Já a Figura 3 os índices de importância relativa aos subcritérios.

Na avaliação do critério *Qualificação dos laboratórios*, o subcritério de maior importância foi *Laboratório da UFG* (54,7%); para o *Custo das Análises* a melhor pontuação dada pelos especialistas foi para *Custo dos equipamentos* (44,0%), seguida de *Custo de manutenção* (39,4%), *Custo dos cartuchos SPE* (8,9%) e *Custo dos solventes* (7,6%). No critério *Tempo de análise* foi para *Tempo de preparação das amostras* (82,9%) e para *Tratamento dos dados* maior peso para *Sem Tratamento* (56,6%).

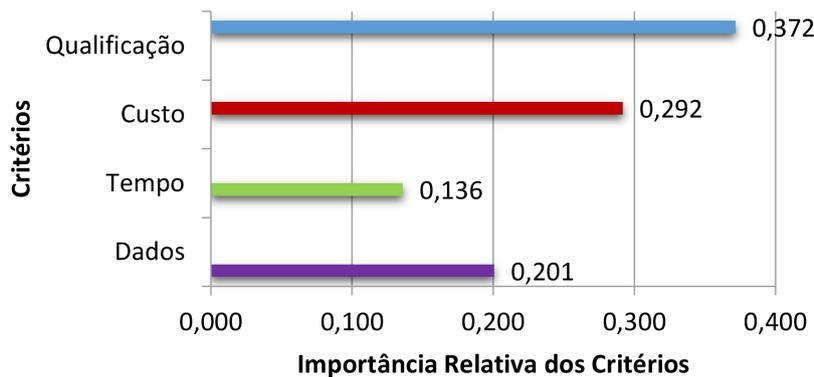
A matriz média geométrica de comparações paritárias das alternativas considerando os critérios é mostrada na Tabela 5, sendo que o critério *Qualificação dos laboratórios* obteve $\lambda_{\max} = 3,004$; IC = 0,002 e RC = 0,003 < 0,10; e o critério *Tratamento dos dados* $\lambda_{\max} = 3,055$; IC = 0,028 e RC = 0,048 < 0,10; de acordo com o requisito de Saaty. Entretanto, as alternativas tiveram seus valores harmonizados para os critérios *Custo das análises* e *Tempo de análise*. Já a Tabela 6 apresenta os índices de

Quadro 6. Dados complementares para assistir na tomada de decisão

Critérios	Subcritérios	Alternativa 1	Alternativa 2	Alternativa 3
		SPE + LC-MS/MS	Biossorvente + FRX	Biossorvente + Raman
Qualificação	Furnas	-	Analista média perícia; Sem fila de espera	-
	UFG	Analista alta perícia; Fila de espera (1 semana - 3 meses)	-	Analista média perícia; Fila de espera (1 semana - 1 mês)
Custo	Solventes	Metanol R\$ 207,36, ⁸⁹⁻⁹⁴ Acetona R\$ 371,78, ^{89,90,92,93} Acetonitrila R\$ 466,13, ⁸⁹⁻⁹³ Água ultrapura R\$ 691,54 ⁸⁹⁻⁹⁴	Ácido clorídrico R\$ 66,76 ^{89,90,92,93}	Ácido clorídrico R\$ 66,76 ^{89,90,92,93}
	Cartuchos	R\$ 774,62 ^{89,93,95,96}	-	-
	Equipamentos	LC-MS/MS R\$ 8.980.000,00; Manifold R\$ 12.944,82 ^{89,93,95,96}	FRX R\$ 1.568.760,00; ⁹⁷ Prensa R\$ 257.437,75	Raman R\$ 4.650.000,00; ⁹⁸ Prensa R\$ 257.437,75
	Manutenção	LC-MS/MS R\$ 335.000,00	FRX R\$ 20.000,00 ⁹⁷	Raman R\$ 25.000,00 ⁹⁸
Tempo (minutos)	Prep. amostras	230,00 ^{25,31,47,48,50,51,99}	100,00 ^{88,100}	100,00 ^{88,100}
	Resp. equipamentos	15,50 ^{27,31}	3,00 ⁹⁷	0,02 ⁹⁸
Dados	Sem trat.	Sem tratamento	-	-
	Chemoface	-	Chemoface	Chemoface

Tabela 3. Matriz Média Geométrica de Comparações Paritárias Relativas aos Critérios

	Qualificação	Custo	Tempo	Dados
Qualificação	1	1,54	3,42	1,27
Custo	0,65	1	2,60	1,56
Tempo	0,29	0,38	1	0,98
Dados	0,79	0,64	1,02	1

**Figura 2.** Índices de Importância Relativa aos Critérios**Tabela 4.** Matriz média geométrica de comparações paritárias relativas aos subcritérios

	Qualificação		Custo				
	Furnas	UFG	Solventes	Cartuchos	Equipamentos	Manutenção	
Furnas	1	0,83	Solventes	1	0,65	0,21	0,20
UFG	1,21	1	Cartuchos	1,53	1	0,19	0,18
			Equipamentos	4,80	5,28	1	1,31
			Manutenção	4,95	5,65	0,76	1
	Tempo		Dados				
	Prep. amostras	Resp. equipamentos	Sem Trat.	Chemoface			
Prep. amostras	1	4,86	Sem Trat.	1	1,30		
Resp. equipamentos	0,21	1	Chemoface	0,77	1		

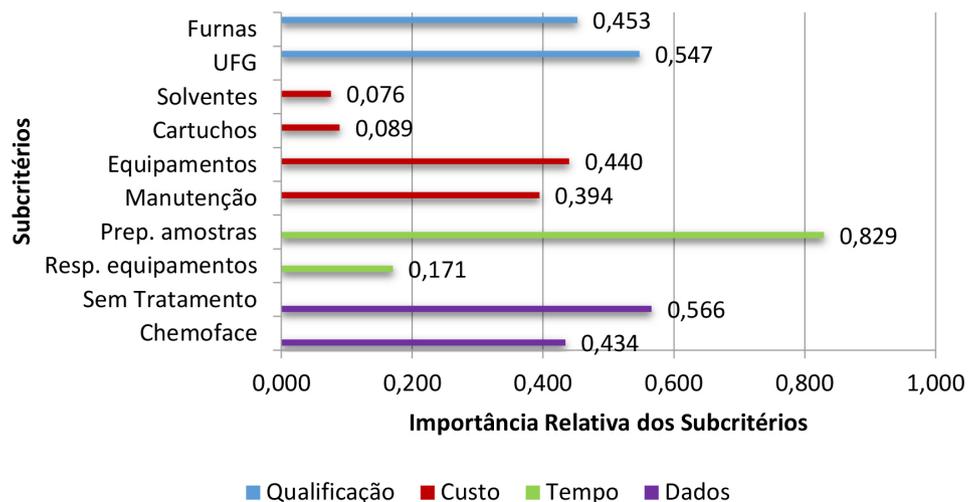
**Figura 3.** Índices de importância relativa aos subcritérios

Tabela 5. Matriz média geométrica de comparações paritárias relativas às alternativas dos critérios

Critérios	SPE + LC-MS/MS	Biossorvente + FRX	Biossorvente + Raman
Qualificação			
SPE + LC-MS/MS	1	1,40	2,12
Biossorvente + FRX	0,71	1	1,82
Biossorvente + Raman	0,47	0,55	1
Dados			
SPE + LC-MS/MS	1	0,83	1,55
Biossorvente + FRX	1,21	1	0,92
Biossorvente + Raman	0,65	1,08	1

Tabela 6. Índices de importância relativa às alternativas dos critérios

	Qualificação	Custo	Tempo	Dados
SPE + LC-MS/MS	0,454	0,126	0,171	0,360
Biossorvente +FRX	0,344	0,636	0,408	0,344
Biossorvente + Raman	0,202	0,238	0,420	0,296

importância relativa das alternativas considerando os critérios.

A matriz média geométrica de comparações paritárias das alternativas considerando os subcritérios pode ser observada na Tabela 7, em que o subcritério *Laboratório de Furnas* obteve $\lambda_{\text{máx}} = 3,031$; IC = 0,016 e RC = 0,027 < 0,10; *Laboratório da UFG* $\lambda_{\text{máx}} = 3,033$; IC = 0,017 e RC = 0,028 < 0,10; *Sem tratamento* $\lambda_{\text{máx}} = 3,014$; IC = 0,007 e RC = 0,012 < 0,10; e *Software Chemoface* $\lambda_{\text{máx}} = 3,031$; IC = 0,016 e RC = 0,027 < 0,10; conforme limite aceito pelo método. Entretanto, as alternativas tiveram seus valores harmonizados para os subcritérios *Custo dos solventes*, *Custo dos cartuchos SPE*, *Custo dos equipamentos*, *Custo de manutenção*, *Tempo de preparo das amostras* e *Tempo*

de resposta dos equipamentos. E a resolução da matriz de comparações paritárias entre as alternativas dos subcritérios gerou os índices de importância relativa mostrados na Tabela 8.

Deste modo, pode-se classificar os resultados com o cálculo da prioridade global, que permite avaliar qual das alternativas seria a melhor para determinar contaminantes emergentes da tipologia dos hormônios em água superficial, considerando os critérios e subcritérios adotados, como se observa na Figura 4.

Por conseguinte, a metodologia com utilização de biossorvente de sabugo de milho e Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (41,7%) representa a melhor alternativa de determinação de contaminantes emergentes

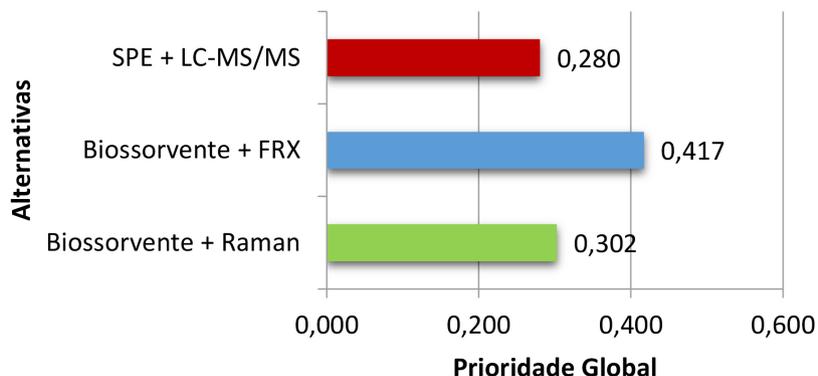
Tabela 7. Matriz média geométrica de comparações paritárias relativas às alternativas dos subcritérios

Subcritérios	SPE + LC-MS/MS	Biossorvente + FRX	Biossorvente + Raman
Furnas			
SPE + LC-MS/MS	1	0,62	0,78
Biossorvente + FRX	1,61	1	2,14
Biossorvente + Raman	1,28	0,47	1
UFG			
SPE + LC-MS/MS	1	1,90	1,24
Biossorvente + FRX	0,53	1	0,38
Biossorvente + Raman	0,81	2,64	1
Sem tratamento			
SPE + LC-MS/MS	1	1,20	1,98
Biossorvente + FRX	0,84	1	1,16
Biossorvente + Raman	0,51	0,86	1
Chemoface			
SPE + LC-MS/MS	1	0,48	0,48
Biossorvente + FRX	2,07	1	1,70
Biossorvente + Raman	2,07	0,59	1

Tabela 8. Índices de importância relativa às alternativas dos subcritérios

	Fornas	UFG	Solventes	Cartuchos	Equipamentos	Manutenção
SPE + LC-MS/MS	0,252	0,415	0,019	1,000	0,129	0,032
Biossorvente + FRX	0,479	0,184	0,491	0,000	0,635	0,538
Biossorvente + Raman	0,269	0,401	0,491	0,000	0,236	0,430

	Prep. amostras	Resp. equipamentos	Sem tratamento	Chemoface
SPE + LC-MS/MS	0,179	0,001	0,432	0,193
Biossorvente + FRX	0,411	0,006	0,321	0,473
Biossorvente + Raman	0,411	0,993	0,247	0,334

**Figura 4.** Nível de preferência das alternativas para seleção da melhor metodologia de determinação de contaminantes emergentes (hormônios e cafeína)

da tipologia dos hormônios e Cafeína, enquanto a utilização de biossorvente e Espectroscopia Raman (30,2%) é a segunda melhor alternativa e Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas (28,0%) ocupa a última colocação.

Foram realizadas quatro análises de sensibilidade no software *SuperDecisions*, variando as prioridades entre 0 e 1. Desta maneira, analisa-se como as prioridades das alternativas variam a medida em que alteram-se as prioridades dos critérios/subcritérios.

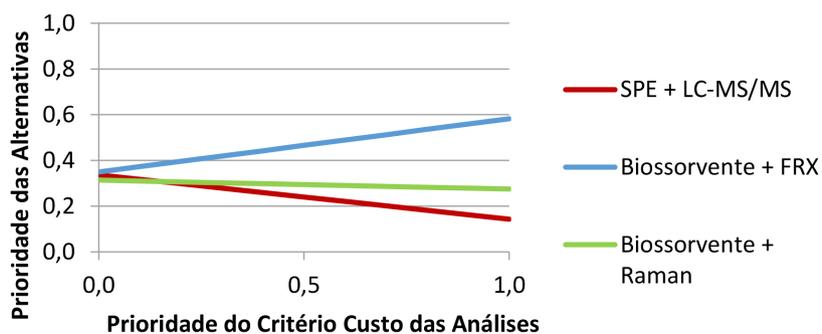
A primeira análise de sensibilidade ponderou as variações de prioridades para o critério *Custo das análises*, conforme Figura 5 e a segunda análise de sensibilidade para o critério *Tempo das análises*, conforme Figura 6. Já a terceira e quarta análise de sensibilidade ponderaram as

variações de prioridades para os subcritérios *Custo dos cartuchos SPE* e *Tempo de preparo das amostras*, como pode ser observado na Figura 7 e 8, respectivamente.

Na primeira análise de sensibilidade, a metodologia com biossorvente de sabugo de milho e Espectrometria FRX seria sempre a melhor escolha para determinação de contaminantes emergentes da tipologia dos hormônios e Cafeína, entretanto caso a prioridade do critério *Custo das análises* seja menor que 14,6%, a segunda melhor metodologia seria SPE e LC-MS/MS. Para qualquer prioridade de maior valor, a segunda melhor alternativa seria com biossorvente e Espectroscopia Raman.

Contudo, na segunda análise de sensibilidade, se a prioridade for abaixo de 61,6% para o critério *Tempo das análises*, a escolha seria biossorvente de sabugo de milho

Primeira Análise de Sensibilidade

**Figura 5.** Primeira análise de sensibilidade para o critério custo das análises

Segunda Análise de Sensibilidade

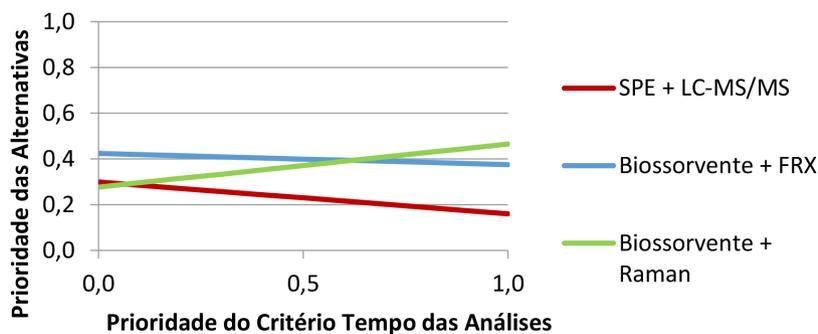


Figura 6. Segunda análise de sensibilidade para o critério tempo das análises

Terceira Análise de Sensibilidade

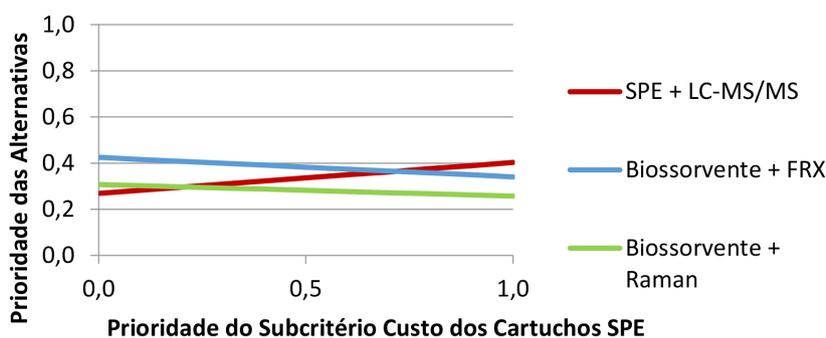


Figura 7. Terceira análise de sensibilidade para o subcritério custo dos cartuchos SPE

Quarta Análise de Sensibilidade

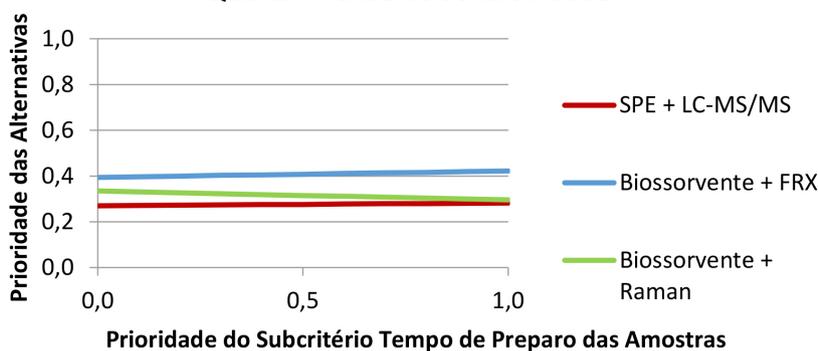


Figura 8. Quarta análise de sensibilidade para o subcritério tempo de preparo das amostras

e Espectrometria FRX. Para prioridades maiores, a escolha seria biossorvente e Espectroscopia Raman.

Já na terceira análise de sensibilidade, as prioridades até 70,8% para o subcritério *Custo dos cartuchos SPE*, a metodologia de maior importância seria com biossorvente de sabugo de milho e Espectrometria FRX e para prioridades superiores seria a metodologia de SPE e LC-MS/MS.

Por fim, na quarta análise de sensibilidade, a alternativa selecionada seria sempre na seguinte ordem, primeiro biossorvente de sabugo de milho e Espectrometria FRX, segundo biossorvente e Espectroscopia Raman e por último SPE e LC-MS/MS.

Essas variações dos resultados de classificação na análise de sensibilidade são importantes de serem executadas, uma

vez que podem ocorrer mudanças no cenário da química analítica (disposição de verbas, organização do tempo, gestão da sustentabilidade, etc) e o analista químico deve estar ciente de como gerenciar suas escolhas no presente, pois impactam futuramente o cenário a seu redor.

5. Conclusões

A principal contribuição que este estudo pretende trazer consiste na apresentação de um método multicritério para tomada de decisão para selecionar a melhor metodologia, com foco na determinação de contaminantes emergentes da tipologia dos hormônios e Cafeína, ou seja, uma

metodologia que permita uma análise rápida, sensível e economicamente viável.

Foi apresentado detalhadamente o método AHP, seus cálculos e formas de construir os critérios, subcritérios e alternativas para a aplicação do método, que envolvam variáveis tanto quantitativas como qualitativas. O questionário *online* facilitou a avaliação pelos especialistas e permitiu construir a matriz média geométrica de comparações paritárias para se atingir o objetivo final, utilizando o software livre *SuperDecisions* para modelar o método AHP.

O objetivo final foi alcançado, sendo possível ranquear e classificar as metodologias candidatas, apontando fundamentos para que os analistas de laboratório consigam tomar a melhor decisão. É possível também a análise dos critérios e subcritérios individualmente; isto pode ser visualizado na Tabela 6 e Tabela 8.

Assim, a melhor metodologia para determinação de contaminantes emergentes da tipologia dos hormônios e Cafeína é utilizando biossorvente de sabugo de milho e Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (41,7%), embora seja muito importante o analista químico verificar a sensibilidade dos critérios e subcritérios, sempre atento às mudanças do cenário na química analítica, para garantir efetivamente a seleção mais adequada.

Diante da proposta inicial, fica evidente a importância de se ampliar o elenco de especialistas para minimizar as divergências nas respostas, tendo robustez nas tomadas de decisões. Além disso, realizar a validação dos métodos alternativos (biossorvente e Espectrometria FRX ou Espectroscopia Raman), especificamente para os hormônios e Cafeína, transformando essas alternativas em métodos consolidados.

Agradecimentos

Agradecemos aos especialistas do Instituto Federal de Goiás (IFG), da Universidade de Brasília (UNB), da Universidade Federal de Goiás (UFG), da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), da Fatec Piracicaba – Centro Paula Souza, da empresa privada e empresa de sociedade anônima e economia mista federal, por viabilizar este trabalho ao colaborar com o questionário *online*.

Estamos gratos às empresas Carvalhes, CasaLab, Chromastore, GynLab, Hexis Científica, Interprise, Merck, Pró-Análise, Química Brasileira e Setup Instruments4Labs por permitir que suas informações constem neste artigo, apoiando uma pesquisa científica e também a *Creative Decisions Foundation* pelo desenvolvimento e manutenção do software livre *SuperDecisions*.

Referências Bibliográficas

1. ANA, Agência Nacional de Águas. Água Superficial. Disponível em: <<https://www.ana.gov.br/panorama-das-aguas/quantidade-da-agua/agua-superficial>>. Acesso em: 11 fevereiro 2020.
2. Montagner, C. C.; Vidal, C.; Acayaba, R. D.; Contaminantes Emergentes em Matrizes Aquáticas do Brasil: Cenário Atual e Aspectos Analíticos, Ecotoxicológicos e Regulatórios. *Química Nova* **2017**, *40*, 1094. [CrossRef]
3. Rodriguez-Mozaz, S.; Lopes De Alda, M. J.; Barceló, D.; Advantages and Limitations of On-line Solid Phase Extraction Coupled to Liquid Chromatography–Mass Spectrometry Technologies Versus Biosensors for Monitoring of Emerging Contaminants in Water. *Journal of Chromatography A* **2007**, *1152*, 97. [CrossRef]
4. Gros, M.; Petrović, M.; Barceló, D.; Multi-Residue Analytical Methods Using LC-Tandem MS for the Determination of Pharmaceuticals in Environmental and Wastewater Samples: A Review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2006**, *386*, 941. [CrossRef]
5. Jardim, I. C. S. F.; Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. *Scientia Chromatographica*, **2010**, *2*, 13. [Link]
6. Nascimento Filho, V. F. Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF). Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~giorgia/fluorescencia.pdf>>. Acesso em: 19 junho 2019.
7. Avila, T. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, 2013. [Link]
8. Fletcher, P. D. I.; Haswell, S. J.; Zhang, X.; Monitoring of Chemical Reactions Within Microreactors Using an Inverted Raman Microscopic Spectrometer. *Electrophoresis* **2003**, *24*, 3239. [CrossRef]
9. Berber-Villamar, N. K.; Netzahuatl-Muñoz, A. R.; Morales-Barrera, L.; Chávez-Camarillo, G. M.; Flores-Ortiz, C. M.; Cristiani-Urbina, E.; Corncob as an Effective, Eco-Friendly, and Economic Biosorbent for Removing the Azo Dye Direct Yellow 27 from Aqueous Solutions. *Plos One* **2018**, *13*, 1. [CrossRef]
10. Choi, H. J.; Yu, S. W.; Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Agricultural Bioadsorbent Corncob. *Environmental Engineering Research* **2018**, *24*, 99. [CrossRef]
11. Li, X.; Tong, D.; Allinson, G.; Jia, C.; Gong, Z.; Liu, W.; Adsorption of Pyrene onto the Agricultural By-Product: Corncob. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **2016**, *96*, 113. [CrossRef]
12. Alves, C. C. O.; Franca, A. S.; Oliveira, L. S.; Evaluation of an Adsorbent Based on Agricultural Waste (Corn Cobs) for Removal of Tyrosine and Phenylalanine from Aqueous Solutions. *Hindawi Publishing Corporation*, **2013**, *2013*, 1. [CrossRef]
13. Nunes, G. S.; *Dissertação de Mestrado*, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2018. [Link]
14. Azeredo, J. S.; Paula Jr., G. G.; Santos, R. B. O.; Barreto, D. N. S.; Gonçalves, T. J. M.; *Anais Encontro Nacional de Engenharia de Produção*, Salvador, Brasil, 2009.
15. Jordão, B. M. C.; Pereira, S. R.; A Análise Multicritério na Tomada de Decisão - O Método Analítico Hierárquico de T. L. Saaty: Desenvolvimento do Método com Recurso à Análise de um Caso Prático Explicado Ponto a Ponto. Disponível em: <<https://edisciplinas.usp.br/mod/resource/view.php?id=2902901>>. Acesso em: 15 julho 2019.

16. Burkhardt-Holm, P.; Endocrine Disruptors and Water Quality: A State-of-the-Art Review. *Water Resources Development* **2010**, *26*, 477. [CrossRef]
17. Jiang, J. Q.; Zhou, Z.; Sharma, V. K.; Occurrence, Transportation, Monitoring and Treatment of Emerging Micro-Pollutants in Waste Water — A Review From Global Views. *Microchemical Journal* **2013**, *110*, 292. [CrossRef]
18. Pontelli, R. C. N.; Nunes, A. A.; De Oliveira, S. V. W. B.; Impacto na Saúde Humana de Disruptores Endócrinos Presentes em Corpos Hídricos: Existe Associação com a Obesidade? *Ciência and Saúde Coletiva* **2016**, *21*, 753. [CrossRef]
19. Snow, D. D.; Cassada, D. A.; Larsen, M. L.; Mware, N. A.; Li, X.; D'alesio, M.; Zhang, Y.; Sallach, J. B.; Detection, Occurrence and Fate of Emerging Contaminants in Agricultural Environments. *Water Environment Research* **2017**, *89*, 897. [CrossRef]
20. Tang, Y.; Yin, M.; Yang, W.; Li, H.; Zhong, Y.; Mo, L.; Liang, Y.; Ma, X.; Sun, X.; Emerging Pollutants in Water Environment: Occurrence, Monitoring, Fate, and Risk Assessment. *Water Environment Research* **2019**, *91*, 984. [CrossRef]
21. Bila, D. M.; Dezotti, M.; Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente: Efeitos e Consequências. *Química Nova* **2007**, *30*, 651. [CrossRef]
22. EPA, United States Environmental Protection Agency. What is Endocrine Disruption? Disponível em: <<https://www.epa.gov/endocrine-disruption/what-endocrine-disruption>>. Acesso em: 29 novembro 2019.
23. De Pádua, V. L.; Remoção de Microrganismos Emergentes e Microcontaminantes Orgânicos no Tratamento de Água para Consumo Humano. Disponível em: <https://www.finep.gov.br/images/apoio-e-financiamento/historico-de-programas/prosab/prosab5_tema_1.pdf>. Acesso em: 02 dezembro 2019.
24. Pessoa, G. P.; Dos Santos, A. B.; De Souza, N. C.; Alves, J. A. C.; Do Nascimento, R. F.; Desenvolvimento de Metodologia para Avaliar Remoção de Estrogênios em Estações de Tratamento de Esgotos. *Química Nova* **2012**, *35*, 968. [CrossRef]
25. INCTAA, Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas. Cafeína em Águas de Abastecimento Público no Brasil. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=62433&opt=1>>. Acesso em: 25 junho 2019.
26. Sorensen, J. P. R.; Lapworth, D. J.; Nkhuwa, D. C. W.; Stuart, M. E.; Goody, D. C.; Bell, R. A.; Chirwa, M.; Kabika, J.; Liemisa, M.; Chibesa, M.; Pedley, S.; Emerging Contaminants in Urban Groundwater Sources in Africa. *Water Research*, **2015**, *72*, 51. [CrossRef]
27. Raimundo, C. C. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, 2011. [Link]
28. Kavlock, R. J.; Daston, G. P.; Derosa, C.; Fenner-Crisp, P.; Gray, L. E.; Kaatari, S.; Lucier, G.; Luster, M.; Mac, M. J.; Maczka, C.; Miller, R.; Moore, J.; Rolland, R.; Scott, G.; Sheehan, D. M.; Sinks, T.; Tilson, H. A.; Research Needs for the Risk Assessment of Health and Environmental Effects of Endocrine Disruptors: A Report of the U.S. EPA-Sponsored Workshop. *Environmental Health Perspectives* **1996**, *104*, 715. [CrossRef]
29. Clarke, B. O.; Smith, S. R.; Review of 'Emerging' Organic Contaminants in Biosolids and Assessment of International Research Priorities for the Agricultural use of Biosolids. *Environment International* **2011**, *37*, 226. [CrossRef]
30. UNESCO - United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. International Initiative on Water Quality. Paris, France: UNESCO, 2015. 26 p. Disponível em: <<https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000243651>>. Acesso em: 24 junho 2019.
31. Pescara, I. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, 2014. [Link]
32. Nawrot, P.; Jordan, S.; Eastwood, J.; Rotstein, J.; Hugenholtz, A.; Feeley, M.; Effects of Caffeine on Human Health. *Food Addition Contamination*, 2003, *20*, 1. [CrossRef] [PubMed]
33. Heckman, M. A.; Weil, J.; De Mejia, E. G.; Caffeine (1, 3, 7-trimethylxanthine) in Foods: A Comprehensive Review on Consumption, Functionality, Safety, and Regulatory Matters. *Journal of Food Science*, 2010, *75*, 77. [CrossRef] [PubMed]
34. Morgan, S.; Koren, G.; Bozzo, P.; Is Caffeine Consumption Safe During Pregnancy? *Canadian Family Physicians*, 2013, *59*, 361. [PubMed]
35. Chen, Z.; Pavelic, P.; Dillon, P.; Naidu, R.; Determination of Caffeine as a Tracer of Sewage Effluent in Natural Waters by On-Line Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography with Diode-Array Detection. *Water Research*, 2002, *36*, 4830. [CrossRef] [PubMed]
36. Piocos, E. A.; De la Cruz, A. A.; Solid Phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography with Photodiode Array Detection of Chemical Indicators of Human Fecal Contamination in Water. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2000, 1281. [CrossRef]
37. Chen, Y. H.; Huang, Y. H.; Wen, C. C.; Wang, Y. H.; Chen, W. L.; Chen, L. C.; Tsay, H. J.; Movement Disorder and Neuromuscular Change in Zebrafish Embryos After Exposure to Caffeine. *Neurotoxicology and Teratology*, 2008, *30*, 440. [CrossRef] [PubMed]
38. Yeh, C. H.; Liao, Y. F.; Chang, C. Y.; Tsai, J. N.; Wang, Y. H.; Cheng, C. C.; Wen, C. C.; Chen, Y.; H. Caffeine Treatment Disturbs The Angiogenesis of Zebrafish Embryos. *Drug Chemical Toxicology*, 2012, *35*, 361. [CrossRef] [PubMed]
39. Sakamoto, M. K.; Mima, S.; Kihara, T.; Matsuo, T.; Yasuda, Y.; Tanimura, T.; Developmental Toxicity of Caffeine in The Larvae of *Xenopus laevis*. *Teratology*, 1993, *47*, 189. [CrossRef] [PubMed]
40. Bolong, N.; Ismail, A. F.; Salim, M. R.; Matsuura, T.; A Review of the Effects of Emerging Contaminants in Wastewater and Options for their Removal. *Desalination*, **2009**, *239*, 229. [CrossRef]
41. Health Canada. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality Summary Table. Disponível em: <https://www.canada.ca/content/dam/hc-sc/migration/hc-sc/ewh-semt/alt_formats/pdf/pubs/water-eau/sum_guide-res_recom/sum_guide-res_recom-eng.pdf>. Acesso em: 28 fevereiro 2020.
42. EPA, Environmental Protection Agency. National Primary Drinking Water Regulations. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/npwdr_complete_table.pdf>. Acesso em: 28 fevereiro 2020.

43. Council Of The European Union. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:01998L0083-20151027>>. Acesso em: 02 março 2020.
44. Brasil, Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de Dezembro de 2011. Disponível em: <<https://www.saude.mg.gov.br/images/documentos/PORTARIA%20No-%202.914,%20DE%2012%20DE%20DEZEMBRO%20DE%202011.pdf>>. Acesso em: 28 fevereiro 2020.
45. WHO, World Health Organization. Guidelines for Drinking-water Quality. Disponível em: <https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/>. Acesso em: 28 fevereiro 2020.
46. López-Doval, J. C.; Montagner, C. C.; Albuquerque, A. F.; Moschini-Carlos, V.; Umbuzeiro, G.; Pompêo, M.; Nutrients, Emerging Pollutants and Pesticides in a Tropical Urban Reservoir: Spatial Distributions and Risk Assessment. *Science of The Total Environment* **2017**, 575, 1307. [CrossRef]
47. Sodré, F. F.; Santana, J. S.; Sampaio, T. R.; Brandão, C. S. S.; Seasonal and Spatial Distribution of Caffeine, Atrazine, Atenolol and DEET in Surface and Drinking Waters from the Brazilian Federal District. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2018**, 29, 1854. [CrossRef]
48. Vulliet, E.; Cre-Olivé, C.; Screening of Pharmaceuticals and Hormones at the Regional Scale, in Surface and Groundwaters Intended to Human Consumption. *Environmental Pollution* **2011**, 159, 2929. [CrossRef]
49. Borrull, J.; Colom, A.; Fabregas, J.; Pocurull, E.; Borrull, F.; A Simple, Fast Method for the Analysis of 20 Contaminants of Emerging Concern in River Water Using Large-Volume Direct Injection Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, 411, 1601. [CrossRef]
50. Kim, S. D.; Cho, J.; Kim, I. S.; Vanderford, B. J.; Snyder, S. A.; Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in South Korean Surface, Drinking, and Waste Waters. *Water Research*, 2007, 41, 1013. [CrossRef]
51. Sun, Q.; Li, Y.; Li, M.; Ashfaq, M.; Lv, M.; Wang, H.; Hu, A.; Yu, C. P.; Pcpes in Jiulong River Estuary (China): Spatiotemporal Distributions, Fate, and Their Use as Chemical Markers of Wastewater. *Chemosphere*, 2016, 150, 596. [CrossRef] [PubMed]
52. Gonçalves, F. F.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Maria, 2007. [Link]
53. Lanças, F. M.; A Cromatografia Líquida Moderna e a Espectrometria de Massas: Finalmente “Compatíveis”? *Scientia Chromatographica*, **2009**, 1, 35. [Link]
54. Nováková, L.; Vlčková, H.; A Review of Current Trends and Advances in Modern Bio-Analytical Methods: Chromatography and Sample Preparation. *Analytica Chimica Acta*, **2009**, 656, 8. [CrossRef]
55. Scapin, V. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, 2004. [Link]
56. Schlotz, R.; Uhlig, S.; *Introduction to X-ray Fluorescence Analysis (XRF)*, Bruker AXS: Germany, 2006.
57. Yerly, R.; *Fluorescência de Raios X e Preparação de Amostras de Laboratório*, ThermoFisher, Química Brasileira e Nieka: Belo Horizonte, 2020. [Link]
58. Fiamegos, Y.; Dumitrascu, C.; Ghidotti, M.; Guntiñas, M. B. C.; Use of Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Combined with Chemometric Modelling to Classify Honey According to Botanical Variety and Geographical Origin. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2019**, 412, 463. [CrossRef]
59. Domingos, E.; Pereira, T. M. C.; Filgueiras, P. R.; Bueno, M. I. M. S.; De Castro, E. V. R.; Guimarães, R. C. L.; De Sena, G. L.; Rocha, W. F. C.; Romão, W.; Monitoring the Polyamide 11 Degradation by Thermal Properties and X-Ray Fluorescence Spectrometry Allied to Chemometric Methods. *X-Ray Spectrometry*, **2012**, 42, 79. [CrossRef]
60. Alexandre, T. L.; Goraieb, K.; Bueno, M. I. M. S.; Quality Control of Beverages Using XRS Allied to Chemometrics: Determination of Fixed Acidity, Alcohol and Sucrose Contents in Brazilian Cachaça and Cashew Juice. *X-Ray Spectrometry* **2010**, 39, 285. [CrossRef]
61. Terra, J.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, 2009. [Link]
62. Sala, O.; *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, 2a. ed., Editora UNESP: São Paulo, 2008.
63. De Faria, D. L. A.; Santos, L. G. C.; Gonçalves, N. S.; Uma Demonstração sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman. *Química Nova* **1997**, 20, 319. [Link]
64. Santos, A. R.; Menezes, D. B.; Ellena, J. Andrade, M. B.; Aplicação da Espectroscopia Raman na Caracterização de Minerais Pertencentes a uma Geocoleção. *Química Nova* **2019**, 42, 489. [CrossRef]
65. Rodrigues, A. G.; Galzerani, J. C.; Espectroscopias de Infravermelho, Raman e de Fotoluminescência: Potencialidades e Complementaridades. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **2012**, 34, 1. [CrossRef]
66. De Faria, D. L. A.; Afonso, M. C.; Edward, H. G. M.; Espectroscopia Raman: Uma Nova Luz no Estudo de Bens Culturais. *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia* **2002**, 12, 249. [Link]
67. Guo, S.; Rösch, P.; Popp, J.; Bocklitz, T.; Modified PCA and PLS: Towards a Better Classification in Raman Spectroscopy-Based Biological Applications. *Journal of Chemometrics* **2019**, 34, 1. [CrossRef]
68. Li, Y.; Jia, M.; Zeng, X.; Huang, K.; Bai, Z.; Pattern Recognition Methods Combined with Raman Spectra Applied to Distinguish Serums from Lung Cancer Patients and Healthy People. *Journal of Biosciences and Medicines* **2017**, 5, 95. [CrossRef]
69. Gerbino, E.; Mobili, P.; Tymczynsyn, E. E.; Frausto-Reyes, C.; Araujo-Andrade, C.; Gómez-Zavaglia, A.; Use of Raman Spectroscopy and Chemometrics for the Quantification of Metal Ions Attached to Lactobacillus Kefir. *Journal of Applied Microbiology*, **2011**, 112, 363. [CrossRef] [PubMed]
70. Mobili, P.; Londero, A.; De Antoni, G.; Gomez-Zavaglia, A.; Araujo-Andrade, A.; Avila-Donoso, H.; Ivanov-Tzonchev, R.; Moreno, I.; Frausto-Reyes, C.; Multivariate Analysis of Raman Spectra Applied to Microbiology: Discrimination of Microorganisms at the Species Level. *Revista Mexicana de Física* **2010**, 56, 378. [Link]

71. Applied Separations. Solid Phase Extraction Product Catalog. Disponível em: <https://www.analiticaweb.com.br/catalogos_download.php?an=f12459384c3eac56fd78b9e336f02c8a&Bgrupo=166&Brepr=2>. Acesso em: 03 agosto 2020.
72. Supelco. Solid Phase Extraction Products. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Supelco/General_Information/t402150.pdf>. Acesso em: 03 agosto 2020.
73. Agilent. Agilent's New Weak Anion Exchange (WAX) Solid Phase Extraction Cartridges: SampliQ WAX. Disponível em: <<https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/Public/5990-5394EN.pdf>>. Acesso em: 03 agosto 2020.
74. Waters. The Fastest, Cleanest, and Simplest Approach to SPE Method Development. Disponível em: <<https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720001981en.pdf>>. Acesso em: 03 agosto 2020.
75. Azevedo, J. P. L.; *Trabalho de Conclusão de Curso*, Universidade Federal do Ceará, 2019. [Link]
76. Tona, R. N.; Onias, T.; Vilela, A.; Hernandez, C. T.; *XIV SEGTe - Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia*, Rio de Janeiro, Brasil, 2017.
77. Raid, M. A. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2017. [Link]
78. Rivas, R. E. G.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Bahia, 2016 [Link]
79. Gomes, R. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, 2015. [Link]
80. Marins, C. S.; Souza, D. O.; Barros, M. S.; *Anais Pesquisa Operacional na Gestão do Conhecimento*, Porto Seguro, Brasil, 2009.
81. Saaty, T. L.; The Analytic Hierarchy Process - What it is and How it is Used. *Mathematical Modelling* **1987**, 9, 161. [CrossRef]
82. Crawford, G.; Williams, C.; A Note on the Analysis of Subjective Judgment Matrices. *Journal of Mathematical Psychology* **1985**, 29, 387. [CrossRef]
83. Costa, J. F. S.; *31º Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia*, Rio de Janeiro, Brasil, 2003.
84. Costa, J. F. S.; Riscato, L. B.; Torres, C. A.; *Metodologia Multicritério na Avaliação de Custos na Segurança do Trabalho. Sistemas e Gestão*, **2006**, 1, 104. [Link]
85. Costa, J. F. S.; Gonçalves, G. C.; Vaz, L. M. M.; Martins, M. B.; Uma Abordagem Multicritério da Telefonia Móvel no Estado do Rio De Janeiro Através do Método De Análise Hierarquica (AHP). *Cadernos Do IME – Série Estatística*, **2007**, 22, 16. [Link]
86. Costa, J. F. S.; Correia, M. G.; De Souza, L. T. T.; *30º Encontro Nacional de Engenharia de Produção*, São Carlos, Brasil, 2010.
87. Bajwa, G.; Choo, E. U.; Wedley, W. C.; Effectiveness Analysis of Deriving Priority Vectors from Reciprocal Pairwise Comparison Matrices. *Asia-Pacific Journal of Operational Research* **2008**, 25, 279. [CrossRef]
88. De Araújo, S. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Goiás, 2019. [Link]
89. Carvalhaes. Disponível em: <<https://www.carvalhaes.net/>>. Acesso em: 05 agosto 2020.
90. CasaLab. Disponível em: <<https://www.casalab.com.br/>>. Acesso em: 06 agosto 2020.
91. Gyn Lab. Disponível em: <<http://gynlab.com.br/>>. Acesso em: 06 agosto 2020.
92. Interprise. Disponível em: <<https://interprise.com.br/>>. Acesso em: 07 agosto 2020.
93. Merck. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>>. Acesso em: 06 agosto 2020.
94. Pró-Análise. Disponível em: <<https://www.pro-analise.com.br/>>. Acesso em: 05 agosto 2020.
95. Chromastore. Disponível em: <<https://www.chromastore.com.br/>>. Acesso em: 06 agosto 2020.
96. Hexis Científica. Disponível em: <<https://www.hexis.com.br/>>. Acesso em: 02 setembro 2020.
97. Química Brasileira. Disponível em: <<https://www.quimicabrasileira.com.br/>>. Acesso em: 07 agosto 2020.
98. Setup Instruments4Labs. Disponível em: <<http://setuplasers.com.br/industry/index>>. Acesso em: 07 agosto 2020.
99. Fonseca, Y. V. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Goiás, 2013. [Link]
100. Abdel-Gawad, S. A.; Abdel-Aziz, H. M.; Removal of Ethinylestradiol by Adsorption Process From Aqueous Solutions Using Entrapped Activated Carbon in Alginate Biopolymer: Isotherm and Statistical Studies. *Applied Water Science*, **2019**, 9, 1. [CrossRef]
101. Thermo Fisher. Thermo Scientific ARL PERFORM[™]X XRF: Sequential X-Ray Fluorescence Spectrometer - Where Performance Meets Versatility. Disponível em: <<https://www.qsmetrology.com/wp-content/uploads/2019/11/ARL-performx-spectrometer.pdf>>. Acesso em: 12 agosto 2020.
102. Horiba. LabRAM HR Evolution – User Manual. Disponível em: <https://www.dartmouth.edu/emlab/docs/horiba_scientific_labram_hr_evolution_raman_spectrometer_manual.pdf>. Acesso em: 02 setembro 2020.
103. SuperDecisions CDF. About SuperDecisions. Disponível em: <<http://www.superdecisions.com/about/>>. Acesso em: 09 setembro 2020.