

LEANDRA DE OLIVEIRA CRUZ DA SILVA

**VOLTAMETRIA ADSORTIVA COM REDISSOLUÇÃO CATÓDICA
E PULSO DIFERENCIAL EM MISTURAS DE IONS METÁLICOS:
UMA ANÁLISE EXPLORATÓRIA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2007**

LEANDRA DE OLIVEIRA CRUZ DA SILVA

**VOLTAMETRIA ADSORTIVA COM REDISSOLUÇÃO CATÓDICA
E PULSO DIFERENCIAL EM MISTURAS DE IONS METÁLICOS:
UMA ANÁLISE EXPLORATÓRIA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 28 de fevereiro de 2007.

Prof. César Reis
(Co-orientador)

Prof. Benjamin Gonçalves Milagres
(Co-orientador)

Prof. Paulo Henrique Fidêncio

Prof. Antonio Augusto Neves

Prof. Efraim Lázaro Reis
(Orientador)

*“Concedei-nos Senhor, serenidade necessária
para aceitar as coisas que não podemos modificar,
coragem para modificar aquelas que podemos e
sabedoria para distinguirmos umas das outras.”
(Oração da Serenidade)*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me mostrar o caminho e guiar meus passos.

À minha avó “Nida” por ser um exemplo para mim e por ter me incentivado desde o início de minha vida.

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

Ao professor Efraim Lázaro Reis, pela orientação, pelo apoio, pela paciência e pela amizade.

Ao professores César Reis e Benjamin Gonçalves Milagres, pelo aconselhamento e sugestões ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Paulo Henrique Fidêncio, pelos conselhos e apoio nos momentos de necessidade.

Ao Ricardo, pelas análises no espectrofotômetro de absorção atômica e por ajudar sempre que precisei.

À Fernanda pela amizade e colaboração durante todo o trabalho.

Aos meus pais, à minha irmã Karlla e ao meu irmão Matheus por alegrarem minha vida.

A toda minha família, pelas orações, pelo apoio e incentivo, sem os quais eu nem teria saído da querida Guidoal.

A Lidiane pelo companheirismo e pela bela amizade que construímos durante este tempo.

Aos amigos Viviane, Juracir, Marcelo, Raquel, Tereza, Larissa, Ellen, Adriana e a todos do Laboratório de Instrumentação e Quimiometria pela ajuda, pelo companheirismo e por terem tornado este tempo mais feliz.

A toda a família do Marcondes, por terem me acolhido tão bem e, especialmente a ele pelo carinho, compreensão e apoio em todos os momentos.

Enfim, a todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

LEANDRA DE OLIVEIRA CRUZ DA SILVA, filha de Maria Leonor de Oliveira Cruz e Carlos Augusto da Silva, nasceu em Ubá, estado de Minas Gerais, em 20 de março de 1983.

Em março de 2001 iniciou o Curso de Bacharelado em Química na Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), em Juiz de Fora, MG, diplomando-se em janeiro de 2005.

Durante este período, foi bolsista por um ano e oito meses do programa de Bolsas da Embrapa, onde desenvolveu pesquisas na área de Química Analítica e Fisiologia Vegetal.

No mesmo ano, ingressou no Curso de Mestrado em Agroquímica da Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em fevereiro de 2007.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Voltametria.....	3
2.1.1. Voltametria de pulso diferencial.....	5
2.1.2. Voltametria de Redissolução.....	8
2.1.3. Voltametria Adsorptiva por Redissolução.....	8
2.2. Quimiometria.....	12
2.2.1. Calibração Multivariada.....	12
2.2.2. Análise das Componentes Principais (“PCA”).....	15
2.2.3. Método dos Mínimos Quadrados Parciais (“PLS”).....	17
2.3. Ambiente Computacional MATLAB.....	22
2.4. Metais Pesados.....	23
2.4.1. Cádmio.....	25
2.4.2. Cobalto.....	26
2.4.3. Cobre.....	26
2.4.4. Chumbo.....	27
2.4.5. Níquel.....	28
2.4.6. Zinco.....	28
2.5. Agentes complexantes.....	29
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	30
3.1. Instrumentação.....	30
3.1.1. Instrumento Voltamétrico.....	30
3.1.2. Espectrofotômetro de absorção atômica.....	32
3.2. Aquisição e tratamento de dados.....	32
3.3. Limpeza do material.....	32
3.4. Aferição de material volumétrico.....	33

3.5. Preparo de soluções.....	34
3.5.1. Soluções para calibração multivariada.....	34
3.5.2. Outras soluções.....	35
3.6. Planejamento Experimental.....	36
3.7. Utilização da PCA para classificação não-supervisionada.....	39
3.8. Utilização do PLS para calibração multivariada.....	39
3.9. Preparo de Amostras.....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1. Efeito da Variação das Concentrações dos agentes complexantes..	41
4.2. Obtenção dos voltamogramas individuais.....	43
4.3. Planejamento experimental para Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} .	46
4.4. Comportamento das soluções pela Análise das Componentes Principais.....	50
4.4.1. PCA para conjunto de dados de corrente centrados na média.....	50
4.4.2. PCA para conjunto de dados submetidos ao pré-processamento do tipo Savgol.....	54
4.5. Aplicação do método PLS.....	58
4.6. Aplicação em Amostras Reais.....	90
5. CONCLUSÕES.....	94
6. RECOMENDAÇÕES FUTURAS.....	95
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96
8. APÊNDICE.....	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial.....	5
Figura 2. Voltamogramas de pulso diferencial com sobreposição.....	7
Figura 3. Organização dos dados voltamétricos para calibração multivariada.....	14
Figura 4. Representação gráfica das matrizes na análise das componentes principais.....	16
Figura 5. Estrutura do 8-Hidroxiquinolina.....	29
Figura 6. Estrutura do Dimetilglioxima.....	29
Figura 7. (a) Polarógrafo “797 VA Computrace”.....	30
Figura 7. (b) Montagem completa do sistema.....	31
Figura 8.(a) Voltamograma para o íon Cd^{2+} e (b) Curva de adição de padrão	44
Figura 9.(a) Voltamograma para o íon Co^{2+} e (b) Curva de adição de padrão.....	44
Figura 10.(a) Voltamograma para o íon Cu^{2+} e (b) Curva de adição de padrão.....	44
Figura 11.(a) Voltamograma para o íon Ni^{2+} e (b) Curva de adição de padrão.....	45
Figura 12.(a) Voltamograma para o íon Pb^{2+} e (b) Curva de adição de padrão.....	45
Figura 13.(a) Voltamograma para o íon Zn^{2+} e (b) Curva de adição de padrão.....	45
Figura 14. Voltamograma das 64 misturas sobrepostos.....	49
Figura 15. Análise das componentes principais (PC1 versus PC2)	51

Figura 16. Voltamogramas representativos dos grupos da PCA sobrepostos.....	53
Figura 17. Escores para PC1 versus PC2 para dados suavizados e derivados.....	55
Figura 18. Resíduos Estudentizados <i>versus</i> Leverage com dados suavizados para (a) Cd ²⁺ , (b) Co ²⁺ , (c) Cu ²⁺ , (d) Ni ²⁺ , (e) Pb ²⁺ e (f) Zn ²⁺	62
Figura 19. Resíduos Estudentizados <i>versus</i> Leverage com dados suavizados e derivados para (a) Cd ²⁺ , (b) Co ²⁺ , (c) Cu ²⁺ , (d) Ni ²⁺ , (e) Pb ²⁺ e (f) Zn ²⁺	63
Figura 20. RMSECV versus variável latente com dados suavizados (a) Cd ²⁺ , (b) Co ²⁺ , (c) Cu ²⁺ , (d) Ni ²⁺ , (e) Pb ²⁺ , (f) Zn ²⁺	64
Figura 21. RMSECV versus variável latente com dados suavizados e derivados. (a) Cd ²⁺ , (b) Co ²⁺ , (c) Cu ²⁺ , (d) Ni ²⁺ , (e) Pb ²⁺ , (f) Zn ²⁺	65
Figura 22. PC1 versus PC2 com as amostras naturais.....	92
Figura 23. PC1 <i>versus</i> PC2, sem amostras de decapante, banho de níquel e fosfatizante.....	93
Figura 24. PC1 versus PC2 com amostra de desengraxante.....	93
Figura 25. Comparação dos voltamogramas da amostra de desengraxante com misturas sintéticas.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Planejamento fatorial 2^6 realizado para calibração multivariada.....	37
Tabela 2. Coeficientes de regressão e potenciais de meia-onda obtidos pelo procedimento de adição de padrão.....	46
Tabela 3. Níveis de concentração a serem estudados	46
Tabela 4. Planejamento fatorial 2^6 com as concentrações utilizadas.....	47
Tabela 5. Resultados do PLS com dados suavizados para Cd^{2+} ..	66
Tabela 6. Resultados do PLS com dados suavizados para Co^{2+} ..	68
Tabela 7. Resultados do PLS com dados suavizados para Cu^{2+} ..	70
Tabela 8. Resultados do PLS com dados suavizados para Ni^{2+} ...	72
Tabela 9. Resultados do PLS com dados suavizados para Pb^{2+} ..	74
Tabela 10. Resultados do PLS com dados suavizados para Zn^{2+} ..	76
Tabela 11. Resultados do PLS, dados suavizados e derivados para Cd^{2+}	78
Tabela 12. Resultados do PLS, dados suavizados e derivados para Co^{2+}	80
Tabela 13. Resultados do PLS, dados suavizados e derivados para Cu^{2+}	82
Tabela 14. Resultados do PLS, dados suavizados e derivados para Ni^{2+}	84
Tabela 15. Resultados do PLS, dados suavizados e derivados para Pb^{2+}	86
Tabela 16. Resultados do PLS, dados suavizados e derivados para Zn^{2+}	88

Tabela 17. Concentrações dos metais nos efluentes determinadas por espectrofotometria por absorção atômica com chama.....	90
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

RESUMO

SILVA, Leandra de Oliveira Cruz da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2007. **Voltametria adsortiva com redissolução catódica e pulso diferencial em misturas de íons metálicos: Uma análise exploratória.** Orientador: Efraim Lázaro Reis. Co-orientadores: César Reis e Benjamin Gonçalves Milagres.

Neste trabalho foi proposta a determinação simultânea de íons cádmio, cobalto, cobre, níquel, chumbo e zinco usando voltametria adsortiva de redissolução catódica com pulso diferencial e calibração multivariada, utilizando um polarógrafo da Metrohm, modelo 797 VA Computrace. O método voltamétrico baseia-se na determinação de íons metálicos através do uso de agentes complexantes e do fenômeno de adsorção e redissolução dos complexos formados. Realizou-se a determinação individual de íons de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} e a partir das curvas de adição de padrão de cada íon foi possível desenvolver um planejamento experimental com base no modelo de planejamento fatorial 2^6 , utilizando dois níveis de concentração para cada um dos seis íons estudados, gerando 64 misturas-padrão. Realizaram-se as leituras voltamétricas das 64 soluções do planejamento e os dados obtidos foram submetidos a tratamentos quimiométricos como análise das componentes principais (PCA) e método dos mínimos quadrados parciais (PLS). Em relação ao tratamento dos dados, considerações importantes sobre os resultados foram conseguidas utilizando a PCA, o que permitiu caracterizar as tendências das soluções e interferências dos íons entre si. O emprego do método quimiométrico PLS não produziu resultados satisfatórios para a determinação simultânea de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} em misturas sintéticas. Dentre os modelos apresentados conclui-se que o modelo no qual os dados foram suavizados e derivados forneceu menores erros do que o modelo no qual os dados foram somente suavizados. As amostras de efluentes disponíveis no laboratório não apresentavam concentrações de todos os íons metálicos estudados dentro da faixa de concentração utilizada no desenvolvimento deste

trabalho, desta forma não foi possível a aplicação dos tratamentos quimiométricos nas mesmas.

ABSTRACT

SILVA, Leandra de Oliveira Cruz da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa. February of 2007. **Adsorptive cathodic stripping voltammetry with differential pulse method in mixture of metallic ions: An exploratory analysis.** Adviser: Efraim Lázaro Reis. Co-advisers: César Reis and Benjamin Gonçalves Milagres.

In this paper, the simultaneous determination of cadmium, cobalt, copper, nickel, lead and zinc ions was proposed using adsorptive cathodic stripping voltammetry with differential pulse method and multivariate calibration, using a Metrohm polarograph, 797 VA Computrace model. The voltammetric method is based on the determination of metallic ions through the use of complexing agent and the phenomenon of adsorption and stripping of the formed complexes. The individual determination of Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} ions was realized and a factorial research design was developed using the curves of standard addition of each ion based in the factorial planning 2^6 , using two levels of concentration for each one of the six studied ions, generating 64 standard mixtures. Voltammetric readings of the 64 solutions of the planning were performed and the obtained data had been submitted to chemometrics treatments as Principal Component Analysis (PCA) and Partial Least Squares (PLS) methods. Related to the data treatment, it had been obtained important considerations of the results with the use of the PCA, allowing to characterize the trends of the solutions and interferences among the ions themselves. The use of the chemometric method PLS did not produce satisfactory results to the simultaneous determination of cadmium, cobalt, copper, nickel, lead and zinc ions in synthetic mixtures. Amongst the presented models, it had been concluded that the model in which the data had been smoothed and derivated supplied fewer errors than the model in which the data had only been smoothed. The application of the chemometrics treatments in the available real samples was not possible, for

the fact that the samples did not present the concentrations of studied metals within the band of concentration used in the development of this work.

1. INTRODUÇÃO

Apesar da preocupação com o meio ambiente ter surgido de modo significativo há poucas décadas, dia após dia, esta preocupação vem tomando novas dimensões dentro dos mais diversos setores da sociedade mundial. A importância da preservação dos recursos hídricos tem levado à necessidade de monitorar e controlar a contaminação destes ambientes, e os metais pesados estão entre os contaminantes mais tóxicos e persistentes do ambiente aquático. Portanto, suas fontes, transporte e destino precisam ser avaliados [1].

Os efluentes líquidos contendo íons metálicos de elementos como Co, Ni, Pb, Zn, Cu e Cd são potencialmente tóxicos, principalmente os que contêm íons de Pb e Cd, devido às suas propriedades cumulativas no organismo. Estes metais estão presentes em vários processos químicos industriais e os recursos hídricos são os mais afetados com a poluição por eles causada, implicando assim, na necessidade de tratamento prévio antes de serem lançados ao meio ambiente [2].

A limitação legal dos índices máximos de metais pesados e de outras substâncias aceitáveis no descarte final de efluentes torna imprescindível a monitoração dos íons de metais pesados, com importância tanto econômica como ambiental.

O desenvolvimento de métodos para quantificar metais traços é uma necessidade e um desafio. Em procedimentos comuns para determinar baixas concentrações de metais pesados a etapa de pré-concentração é necessária antes da determinação. A maioria dos métodos mais sensíveis recentemente avaliados, como ICP-AES (Espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido), ICP-MS (Espectrometria de massa com fonte de plasma induzido), GF-AAS (Espectrometria de absorção

atômica com forno de grafite) e NAA (Análise por ativação com nêutrons), têm custos elevados para serem utilizados em análises rotineiras [4].

Dentre as técnicas eletroquímicas, os métodos voltamétricos são considerados versáteis, relativamente rápidos e de baixo custo, pois permitem fazer a determinação simultânea de vários metais. As técnicas de voltametria de redissolução e de adsorção quando associadas às de pulso diferencial ganham muito em sensibilidade, permitindo a determinação de concentrações de diversos íons metálicos na ordem de 10^{-10} mol L⁻¹ [3].

A voltametria por redissolução compreende uma variedade de processos eletroquímicos, incluindo o passo de pré-concentração na superfície de eletrodo próprio para medidas voltamétricas. A maior vantagem da voltametria de redissolução comparada com medidas voltamétricas diretas e outras técnicas analíticas é a possibilidade de pré-concentração do analito [4].

Um método de voltametria de redissolução alternativo para determinação de íons metálicos é baseado na adsorção. A voltametria de redissolução adsortiva (AdSV) vem se tornando muito aceita como ferramenta analítica, sendo uma técnica bastante utilizada em determinações individuais e em determinações simultâneas de metais pesados [4].

No entanto, em certos casos, a alta seletividade da técnica de voltametria não é suficiente para determinar os componentes de algumas misturas de metais, que apresentam ondas voltamétricas consideravelmente sobrepostas. Nestas situações, em que os componentes presentes numa mistura necessitam serem determinados, mas a informação analítica disponível não apresenta seletividade, têm sido cada vez mais utilizados métodos de calibração multivariada. Dentre esses métodos, há um destaque ao método dos Mínimos Quadrados Parciais, devido principalmente à simplicidade do algoritmo e excelente poder de previsão [5].

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Voltametria

Polarografia e voltametria são os nomes dos métodos analíticos baseados em medidas de corrente e potencial em células eletroquímicas. O sinal analítico é a corrente, normalmente a corrente faradáica, que flui pela célula durante a reação do analito em um eletrodo de trabalho com uma pequena superfície [6].

Os termos polarografia e voltametria são freqüentemente usados de forma incorreta. De acordo com as regras da IUPAC, o termo polarografia deve ser utilizado quando uma curva de corrente *versus* potencial é obtida usando um eletrodo de trabalho líquido cuja superfície pode ser renovada periodicamente ou continuamente, como por exemplo, uma gota. O que inclui o clássico eletrodo gotejante de mercúrio (DME) e o eletrodo de gota estática de mercúrio (SMDE) [6].

A voltametria inclui todos os métodos nos quais as medidas de corrente e potencial são realizadas em eletrodos de trabalho estacionários e fixos, de acordo com o material de sua composição. Estes incluem o eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE), o eletrodo de filme fino de mercúrio (TMFE), eletrodo de carbono vítreo (GCE) e o eletrodo de pasta de carbono (CPE). Eletrodos de trabalho feitos de metais nobres são utilizados com menos freqüência. Vários métodos são identificados com os termos polarografia e voltametria; estes diferem na técnica de medida e no tipo de potencial elétrico usado para excitar o processo de determinação [6].

Nos instrumentos voltamétricos modernos, dotados de um potenciostato, a diferença de potencial aplicada é medida contra um eletrodo de referência padrão, tal como o eletrodo de calomelano saturado ou o

eletrodo de prata-cloreto de prata. O potencial do eletrodo de referência permanece estável sob as condições de medida. A corrente é medida entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar. O eletrodo auxiliar é fabricado com uma substância inerte tal como platina ou grafite e tem grande superfície. Todos os três eletrodos são imersos numa solução condutora contida na cela polarográfica. Esta solução contém, além dos analitos, excesso de substância inerte polarograficamente na faixa de potencial trabalhada, numa concentração de pelo menos cem vezes a dos analitos [5].

A corrente que flui pelo eletrodo de trabalho possui três componentes: a corrente residual, formada pela redução de impurezas presentes na amostra e por processos capacitivos, já que o mercúrio, funcionando como um capacitor, tem a propriedade de adquirir carga quando presente em soluções de eletrólitos; a corrente de migração, que surge em função de quaisquer espécies eletroativas que migram em direção ao eletrodo de mercúrio e a corrente de difusão associada à redução de íons no eletrodo por força única e exclusiva do efeito de difusão [5].

As medidas voltamétricas diretas são afetadas pela chamada corrente de fundo, que é a corrente residual. Essa corrente apresenta dois componentes, o faradáico e o capacitivo. O faradáico, devido a impurezas e oxigênio dissolvido, pode ser minimizado pelo uso de reagentes puros e desaerando-se a solução. O capacitivo é minimizado pela forma de amostragem da corrente. Porém, essa amostragem de fato não zera a corrente capacitiva, apenas a minimiza. Assim, quando a concentração atinge valores da ordem de 10^{-8} mol L⁻¹ a corrente faradáica torna-se muito baixa e fica encoberta pela corrente de fundo, chegando-se ao limite da técnica [7].

Uma possibilidade para resolver esse problema é a utilização de processos de pré-concentração da substância a ser determinada, de maneira que a corrente faradáica possa aumentar, suplantando a de fundo, e chegar-se a limites de detecção inferiores a 10^{-7} - 10^{-8} mol L⁻¹. Na análise voltamétrica a pré-concentração apresenta a vantagem de poder ser feita no

próprio eletrodo de trabalho, sendo, sob este aspecto, bastante fácil e conveniente a sua utilização [7].

2.1.1. Voltametria de pulso diferencial

Uma melhoria instrumental considerável na discriminação da corrente faradáica da capacitiva viria a ser conquistada com o desenvolvimento das técnicas de pulso, principalmente a de pulso diferencial. Neste caso a instrumentação foi desenvolvida de tal modo que as medidas de corrente e aplicações de potencial e pulsos de potencial sejam realizados em intervalos de tempo muito pequenos [7].

Na voltametria de pulso diferencial, pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eletrodo de trabalho. Na figura 1 são mostrados os dois sinais de excitação mais comuns para aparelhos comerciais de polarografia. No primeiro tipo (figura 1(a)), ocorre a sobreposição de pulsos periódicos sobre uma rampa linear, esta forma de excitação é utilizada em equipamentos analógicos. O segundo tipo (figura 1(b)) é usado em equipamentos digitais, nestes equipamentos combina-se um pulso de saída com um sinal em degrau.

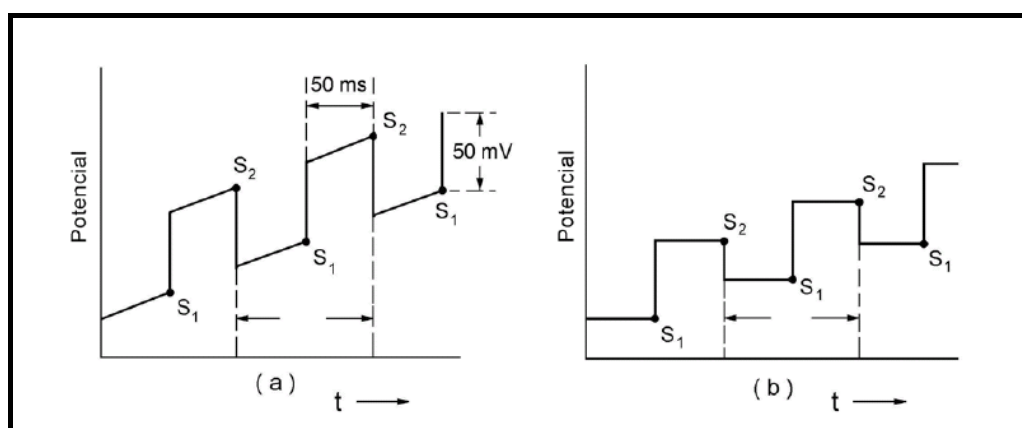


Figura 1. Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial.

A corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso (S_1) e outra ao final do pulso (S_2). A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda, e as diferenças nos valores das correntes são

colocados em um gráfico *versus* o potencial aplicado, o voltamograma resultante consiste de picos de corrente de forma gaussiana, cuja área é diretamente proporcional à concentração do analito, de acordo com a equação 01 [8]:

$$I_p = \left[\frac{n^2 F^2 A C}{4RT} \right] \cdot \left[\frac{D}{\pi t} \right]^{1/2} \cdot \Delta E \quad \text{Equação 01}$$

onde I_p é a corrente de pico, ΔE é a amplitude de pulso, A é a área do eletrodo, C é a concentração da espécie eletroativa, F é a constante de Faraday, D o coeficiente de difusão, n o número de elétrons, π é o número pi, 3,1416..., t o tempo de duração do pulso, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta [7].

O objetivo de se fazer duas leituras de corrente e trabalhar a diferença entre elas é promover a correção da corrente capacitiva. À medida que se aplica o pulso, ocorre um acréscimo da contribuição da corrente capacitiva e da corrente faradáica, mas a corrente capacitiva diminui exponencialmente, enquanto que a faradáica diminui linearmente, assim, escolhendo um tempo apropriado para se realizar a segunda leitura, faz-se a leitura da corrente total a um valor de corrente onde a contribuição da corrente capacitiva pode ser desconsiderada. Assim, desvinculando o valor da primeira leitura de corrente da segunda, obtém-se uma minimização da corrente de fundo. Esta correção de correntes possibilitada pelo modo de pulso diferencial permite obter limites de detecção da ordem de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ [8].

Os picos polarográficos nesta técnica fornecem uma informação qualitativa, que é o valor do potencial de pico, E_p , e uma informação quantitativa, que é a corrente de pico, I_p . Para construir-se uma curva de calibração normalmente colocam-se os valores das correntes de pico contra as concentrações da espécie eletroativa correspondentes a eles. Mas pode-se também usar a área sob o pico *versus* a concentração. Este caso fornece melhores resultados quando ocorrem fenômenos de adsorção, por exemplo, alterando a forma do pico de uma medida para outra. A altura muda, mas a área permanece constante. Não há uma regra definida para a escolha, de

modo que ambas podem ser testadas para verificar-se qual delas é a mais adequada, embora no caso de picos com certa sobreposição a medida da corrente de pico (I_p) forneça melhores resultados (figura 2). As linhas tracejadas na figura 2 indicam a maneira correta de "completar" o voltamograma para ler as correntes de pico em termos de altura máxima.

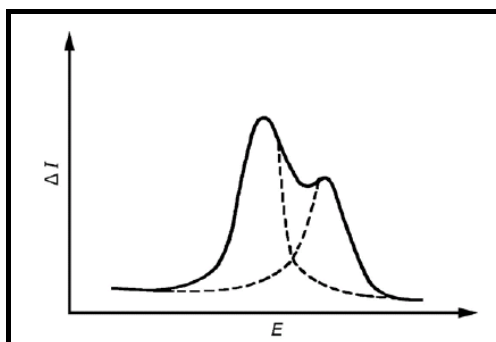


Figura 2. Voltamogramas de pulso diferencial com sobreposição.

A relação entre a corrente de pico (altura ou área) e a concentração da espécie eletroativa é obtida pelo uso da equação de Parry e Osteryoung (equação 01) simplificada. Mantendo-se todos os parâmetros constantes da equação 01, ela se torna:

$$I_p = K \cdot C$$

Equação 02

onde:

I_p = corrente de pico.

K = constante englobando todos os termos da equação 01 mantidos constante durante as medidas (exceto C , naturalmente).

C = concentração da espécie eletroativa [7].

2.1.2. Voltametria de Redissolução

Os métodos voltamétricos de redissolução estão entre as técnicas eletroquímicas mais eficientes para análises de traços e análises de especiação. A alta sensibilidade e seletividade são baseadas no fato de que o analito é acumulado antes de sua determinação e que ambas, acumulação e determinação, são processos eletroquímicos cujo progresso pode ser controlado [6].

Na voltametria de redissolução, uma reação eletroquímica entre o analito (ou um complexo do analito) com o eletrodo de trabalho deve ocorrer antes da varredura e aquisição de sinal iniciar. Devido a essa reação, o analito pode ser pré-concentrado no eletrodo de trabalho. Como consequência, um aumento da magnitude da corrente medida é obtido, com diminuição significativa dos limites de detecção alcançados para estas espécies químicas. A análise voltamétrica por redissolução possui duas variantes, a catódica e a anódica [8].

A voltametria de redissolução catódica é usada para a determinação de substâncias que formam sais pouco solúveis com os íons mercúrio do eletrodo de trabalho. A técnica consiste na polarização anódica do eletrodo em cuja superfície se deposita uma camada de um composto pouco solúvel, formado por ânions da espécie e cátions do eletrodo, seguida da eletroredução da camada depositada através da varredura de potencial no sentido catódico [3].

2.1.3. Voltametria Adsorptiva por Redissolução

As limitações apresentadas pela voltametria de redissolução anódica (ASV) e voltametria de redissolução catódica (CSV) podem ser removidas através da técnica voltamétrica chamada de voltametria adsorptiva por redissolução. Esta técnica foi desenvolvida mais recentemente, tendo-se em

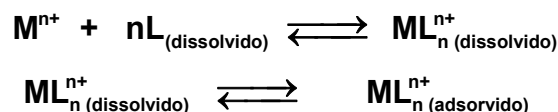
vista justamente superar os limites impostos pela ASV e CSV e ampliar o uso da voltametria em análise de traços [7].

Na voltametria adsortiva, a pré-concentração é feita pela adsorção da espécie eletroativa na superfície do eletrodo. No caso de metais isto é feito através de seus íons complexos. Adiciona-se então à solução contendo o íon metálico um complexante adequado e o complexo formado (metal-ligante) é que será acumulado junto à superfície do eletrodo. Dessa maneira a pré-concentração não depende da solubilidade do metal no mercúrio, como no caso da voltametria de redissolução convencional, e metais pouco solúveis (no mercúrio) poderão ser determinados. Devido a essas características, a técnica também é aplicável a um grande número de substâncias orgânicas, bastando que elas tenham propriedades superfície-ativa, para poderem ser adsorvidas na superfície do eletrodo de trabalho, e que sejam, evidentemente, eletroativas [7].

Os métodos voltamétricos adsortivos de redissolução diferem entre si no processo de formação do complexo e mecanismo de acumulação:

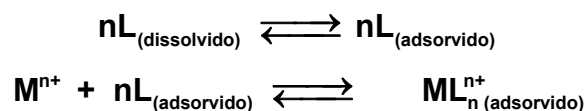
- 1- no caso mais simples o analito M^{n+} forma o complexo adsorvível com o ligante L na solução, este é então adsorvido na superfície do eletrodo de trabalho.

Formação do complexo na solução:



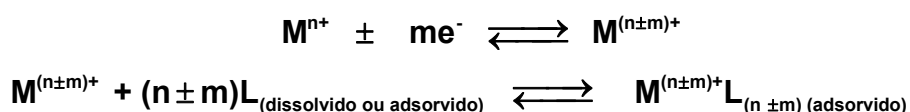
- 2- em outros casos, o agente complexante é adsorvido no eletrodo, então a formação do complexo ocorre na superfície do eletrodo.

Formação do complexo depois da adsorção do agente complexante:



- 3- se M^{n+} não formar um composto de superfície ativa com o agente complexante, o analito será eletroquimicamente reduzido ou oxidado e transformado em um estado de oxidação adequado para a formação do complexo. Este processo ocorre na solução ou na superfície do eletrodo.

Formação do complexo após conversão eletroquímica do analito:



De acordo com a equação 03, a quantidade de composto adsorvido Γ , que após um tempo de acumulação t_{ac} cobre a superfície A do eletrodo, determina a sensibilidade do sinal medido.

- *Corrente de pico em um voltamograma de redissolução adsorvida:*

$$i_p = k \cdot A \cdot \Gamma = k \cdot A \cdot c_a \cdot \left[\frac{D}{r} \cdot t_{ac} + 2 \sqrt{\frac{D}{\pi} \cdot t_{ac}^{1/2}} \right] \quad \text{Equação 03}$$

Onde:

i_p = corrente de pico;

k = constante $k = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot v}{4 \cdot R \cdot T}$;

A = área da superfície do eletrodo;

Γ = quantidade de composto adsorvido;

c_a = concentração do analito;

D = coeficiente de difusão do analito;

r = raio da gota de mercúrio;

t_{ac} = tempo de acumulação;

n = número de elétrons trocados;

F = constante de Faraday;

v = velocidade de varredura;

R = constante dos gases; e

T = temperatura absoluta.

Até que a superfície do eletrodo se torne saturada (Γ_{\max} após $t_{ac(\max)}^{1/2}$) a corrente de pico aumenta linearmente com t_{ac} e atinge um máximo, este é dado pela equação 04 [6]:

- *Corrente de pico máxima num voltamograma de redissolução adsortiva*

$$i_{p(\max)} = k \cdot A \cdot \Gamma_{(\max)} \quad \text{Equação 04}$$

Um importante campo de aplicação para a voltametria adsortiva por redissolução é a determinação de elementos traço em amostras de águas ambientais. Isto significa que junto com técnicas mais complicadas como a espectrometria de massa e a análise por ativação de nêutrons, as quais requerem equipamentos muito mais caros, a voltametria adsortiva é um dos métodos mais sensíveis encontrados em análise instrumental [6].

Como na voltametria de redissolução anódica, a voltametria de pulso diferencial, é também o modo de varredura mais importante para determinações por voltametria adsortiva. Porém, na voltametria de redissolução anódica a velocidade de varredura do potencial é limitado pela velocidade de difusão com que o metal acumulado pode difundir do interior da gota de mercúrio para sua superfície. Em contraste, após a acumulação adsortiva o analito já está na superfície do eletrodo, assim o sinal de corrente não é dependente do processo de difusão, mas é apenas determinado pela velocidade de varredura [6].

2.2. Quimiometria

O uso de computadores para analisar dados químicos cresceu muito nos últimos anos, em parte devido aos recentes avanços em "hardware" e "software". Por outro lado, a aquisição de dados principalmente na área de química analítica, atingiu um ponto bastante sofisticado com o interfaceamento de instrumentos aos computadores produzindo uma enorme quantidade de informação, muitas vezes complexa e variada [9].

Uma das características mais interessantes dos modernos instrumentos é o número das variáveis que podem ser medidas em uma única amostra. De posse de tal quantidade de dados, a necessidade de ferramentas novas e mais sofisticadas para tratá-los e extrair informações relevantes cresceu muito rapidamente, dando origem a Quimiometria [9].

A Quimiometria é a parte da Química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos, assim como aqueles baseados em lógica matemática, aplicados a problemas de origem química para definir ou selecionar as condições de medidas e experiências, e permitir a obtenção do máximo de informações a partir da análise dos dados químicos [5].

2.2.1. Calibração Multivariada

A calibração multivariada é aplicada na determinação de macroconstituintes bem como de microcomponentes entre outros fatores, e numa grande variedade de instrumentos. Estimula o desenvolvimento de novos instrumentos analíticos e também aumenta a capacidade e confiabilidade de instrumentos tradicionais. Em ciência e tecnologia há a necessidade de melhorar informações quantitativas. Isto requer transformação de medidas em resultados informativos [10].

A medida quantitativa de uma propriedade de interesse em um sistema químico é uma das práticas mais freqüentes em química analítica. Na grande maioria dos casos, essa propriedade trata da concentração de uma espécie presente no meio. Contudo, quando se utilizam técnicas

instrumentais de análise, a concentração é uma propriedade determinada indiretamente por meio de relação com outra grandeza, como absorção ou emissão de luz, medidas de condutividade ou potencial elétrico, numa prática conhecida como calibração. O processo de calibração pode ser definido como uma série de operações que estabelecem, sob condições específicas, uma relação entre medidas instrumentais e os valores correspondentes à propriedade de interesse realizado em padrões [11].

A calibração multivariada consiste basicamente de duas fases: a calibração e a previsão. Na fase de calibração, tomando como exemplo o caso de determinações voltamétricas de espécies eletroativas em misturas, são obtidos n voltamogramas para n amostras das misturas, com p valores de potenciais, obtendo-se uma matriz Y , com n linhas e p colunas, e uma matriz X , com n linhas e q colunas, n linhas do número de misturas e q colunas dos componentes da mistura. A matriz X forma o **bloco das variáveis independentes**, enquanto a matriz Y o **bloco das variáveis dependentes**. Os dados utilizados nesta etapa constituem o **Conjunto de Treinamento** [5].

O próximo passo é desenvolver um modelo matemático apropriado (determinando o vetor dos coeficientes de regressão – b) que melhor possa reproduzir Y_{cal} a partir dos dados da matriz X_{cal} (equação 05). Esse modelo é utilizado na fase de previsão (com um **Conjunto Teste**) para estimar as concentrações (Y_{prev}) dos constituintes de novas amostras, a partir de seus espectros (X_{teste}) (equação 06). Como estas metodologias trabalham com matrizes de dados, o processo de isolar o fator Y da equação 05 para obtenção da equação 06, implica na utilização da matriz transposta de X , ou seja, $(X_{teste})^t$ [12].

$$X_{cal} = b \cdot Y_{cal} \quad \text{Equação 05}$$

$$Y_{teste} = (X_{teste})^t \cdot b \quad \text{Equação 06}$$

Os dados para a calibração multivariada podem ser organizados conforme é mostrado na figura 3.

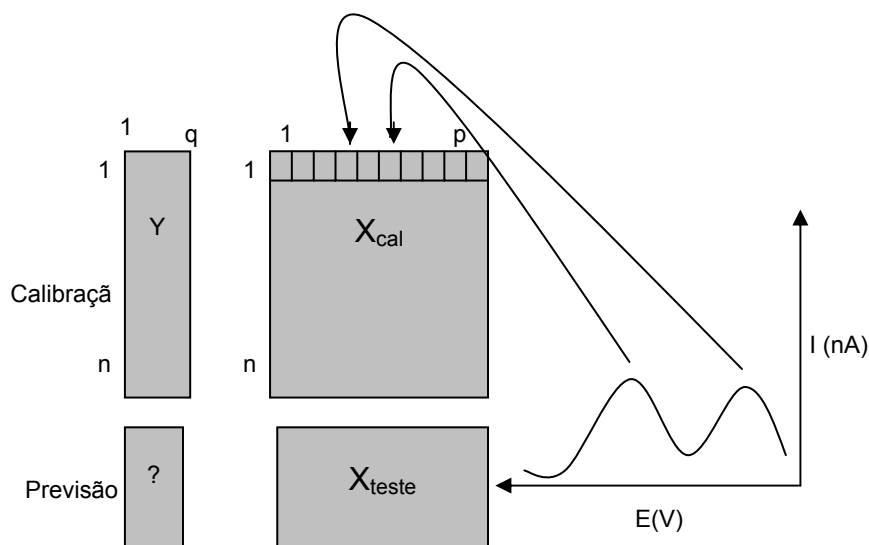


Figura 3. Organização dos dados voltamétricos para calibração multivariada.

Em métodos de Calibração Multivariada duas ou mais respostas instrumentais são relacionadas com a propriedade de interesse. Esses métodos possibilitam análises mesmo na presença de interferentes, desde que estejam presentes nas amostras de calibração, determinações simultâneas, análises sem resolução etc. Isso faz com que, modelos de Calibração Multivariada sejam uma alternativa quando métodos univariados não podem ser aplicados. Diversos modelos de calibração multivariada vêm sendo utilizados, tais como Regressão Linear Múltipla (MLR), Regressão por Componentes Principais (PCR) e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS). Esses modelos têm apresentado ótimos resultados, com aplicações em diversas áreas [11]. Dentre esses métodos, há um enorme destaque ao método dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS), devido principalmente à simplicidade do algoritmo e excelente poder de previsão [5].

Os métodos quimiométricos têm muita utilidade em química, como ferramentas auxiliares em determinações multicomponentes por espectrofotometria [13] [14] [15], ICP-AES [16], quimiluminescência [17], fluorescência [18], voltametria [19] [20] [21], entre outras técnicas.

2.2.2. Análise das Componentes Principais (“PCA”)

A extração de informações dos resultados de um experimento químico envolve a análise de grande número de variáveis. Muitas vezes, um pequeno número destas variáveis contém as informações químicas mais relevantes, enquanto que a maioria das variáveis adiciona pouco ou nada à interpretação dos resultados em termos químicos. A decisão sobre quais variáveis são importantes é feita, geralmente, com base na intuição química ou na experiência, ou seja, baseada em critérios que são mais subjetivos que objetivos. A redução de variáveis através de critérios objetivos, permitindo a construção de gráficos bidimensionais contendo maior informação estatística, pode ser conseguida através da análise de componentes principais [22].

A análise das componentes principais é uma técnica de estatística multivariada que tem por objetivo reduzir a dimensão dos dados originais permitindo a fácil visualização das informações mais importantes em um número menor de fatores, ou componentes principais [23].

A análise das componentes principais consiste na aproximação de uma tabela de dados, uma matriz \mathbf{X} , em termos da soma de várias matrizes \mathbf{M}_i , que não podem mais ser expandidas. As matrizes \mathbf{M}_i constituem as chamadas componentes principais e são formadas pelo produto de dois vetores, \mathbf{t} (os escores) e \mathbf{p} (os pesos):

$$\begin{aligned}\mathbf{X} &= \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \dots + \mathbf{M}_a \\ \mathbf{X} &= \mathbf{t}_1 \cdot \mathbf{p}_1^T + \mathbf{t}_2 \cdot \mathbf{p}_2^T + \dots + \mathbf{t}_a \cdot \mathbf{p}_a^T \\ \mathbf{X} &= \mathbf{T} \cdot \mathbf{P}^T\end{aligned}\quad \text{Equação 07}$$

Em que \mathbf{T} é a matriz dos escores, \mathbf{P} a matriz dos pesos e \mathbf{P}^T a transposta de \mathbf{P} . Uma representação gráfica dessas matrizes é mostrada na figura 4.

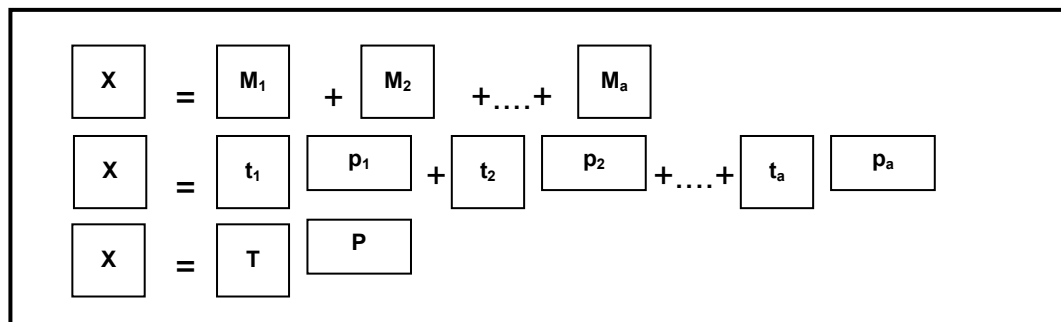


Figura 4. Representação gráfica das matrizes na análise das componentes principais.

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} , o que corresponde ao número de colunas em \mathbf{T} , ou linhas em \mathbf{P} . Assim, se for possível descrever uma matriz \mathbf{X} que tenha muitas variáveis por um número pequeno dessas matrizes \mathbf{M}_i , haverá decréscimo de dimensionalidade, sem perda de informação [24].

Em outras palavras, a análise de componentes principais consiste essencialmente em reescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo mais conveniente para a análise dos dados. Ou seja, as n -variáveis originais geram, através de suas combinações lineares, n -componentes principais, cuja principal característica, além da ortogonalidade, é que são obtidos em ordem decrescente de máxima variância, ou seja, a componente principal 1 detém mais informação estatística que a componente principal 2, que por sua vez tem mais informação estatística que a componente principal 3 e assim por diante.

Este método permite a redução da dimensionalidade dos pontos representativos das amostras, pois, embora a informação estatística presente nas n -variáveis originais seja a mesma dos n -componentes principais, é comum obter em apenas 2 ou 3 das primeiras componentes principais mais que 90% desta informação. O gráfico da componente principal 1 *versus* a componente principal 2 fornece uma janela privilegiada (estatisticamente) para observação dos pontos no espaço n -dimensional [22].

A análise de componentes principais também pode ser usada para julgar a importância das próprias variáveis originais escolhidas, ou seja, as variáveis originais com maior peso na combinação linear dos primeiros componentes principais são as mais importantes do ponto de vista estatístico. Portanto, a tarefa do químico que trabalha com estatística multivariada, consiste em interpretar a distribuição dos pontos no gráfico de componentes principais e identificar as variáveis originais com maior peso na combinação linear das componentes principais mais importantes [22].

Na prática a PCA é usada para agrupar amostras que apresentam similaridade em sua constituição, ou seja, realiza-se uma classificação não supervisionada.

2.2.3. Método dos Mínimos Quadrados Parciais (“PLS”)

O método de Regressão de Mínimos Quadrados Parciais é o método mais comumente utilizado para calibração multivariada. Neste método, os sinais multivariados, como os valores de corrente medidos em diferentes potenciais do voltamograma (variáveis x) e concentrações (variáveis y) são utilizadas para estabelecer um modelo de regressão linear [20].

O PLS está baseado na Análise de Componentes Principais (PCA) e para a construção do modelo de calibração, os dados são dispostos na forma de matrizes: matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} , as quais contêm as variáveis independentes (x) e dependentes (y), respectivamente. Estes dados podem primeiramente passar, ou não, por pré-tratamentos como o de centrar na média, escalonamento, etc [20]. Tanto a matriz das variáveis independentes \mathbf{X}_{cal} (equação 08 (a)), como a das variáveis dependentes \mathbf{Y}_{cal} (equação 08 (b)), sofrem esta decomposição matricial, sendo representadas na forma de escores e pesos [12].

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^t + \mathbf{E} \quad \text{Equação 08(a)}$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}^t + \mathbf{F} \quad \text{Equação 08(b)}$$

Onde os elementos das matrizes de **T** e **U** são os escores de **X** e **Y** respectivamente e os elementos **P** e **Q** são os pesos. As matrizes **E** e **F** correspondem aos erros, ou seja, a falta de ajuste do modelo. O sobrescrito **t** indica matriz transposta [20].

Posteriormente, realiza-se uma relação entre as duas matrizes de escores (equação 09) de cada um dos blocos (variáveis independentes e dependentes), utilizando um modelo linear:

$$\mathbf{U}_h = \mathbf{b}_h \cdot \mathbf{T}_h \quad \text{Equação 09}$$

Onde

$$\mathbf{b}_h = \frac{\mathbf{u}_h \mathbf{t}_h}{\mathbf{t}_h^T \mathbf{t}_h}$$

para cada $h = 1, 2, \dots, a$, componentes principais.

Esse modelo, entretanto não é o melhor possível. Isto porque a Análise das Componentes Principais é feita em cada matriz separadamente, podendo resultar numa relação não muito satisfatória (não linear entre os escores dos dois blocos). Deve-se buscar uma matriz onde as matrizes de resíduos **E** e **F** sejam as menores possíveis e, ao mesmo tempo, conseguir uma relação linear entre **t** e **u** [5].

Para que se encontre uma melhor correlação possível torna-se importante manipular a informação desses dois blocos simultaneamente. No PLS isto é feito por uma leve rotação das componentes principais, com conseqüente mudança nos valores dos escores. Devido ao fato de ocorrer esta rotação, o termo componente principal já não é mais utilizado, no lugar deste o termo designado é o de variáveis latentes [20].

O número de variáveis latentes utilizado no processo de calibração é obtido por meio de validação cruzada que é uma metodologia baseada na magnitude dos erros de previsão de um dado modelo de calibração [20]. No processo de validação cruzada, primeiramente se retira um pequeno conjunto de amostras, constrói-se o modelo com as amostras restantes e faz-se a previsão para estas amostras. A seguir, estas amostras são

incluídas novamente no conjunto de modelagem, outras são retiradas e se repete o processo até que todas as amostras do conjunto de modelagem sejam testadas. A validação cruzada pode ser feita retirando-se uma amostra de cada vez, ou duas amostras de cada vez, ou até mais, dependendo do conjunto de dados que está sendo estudado, da quantidade de amostras e do número de amostras de cada subconjunto etc [23].

Os valores previstos são então comparados com os valores obtidos experimentalmente e o erro de previsão é calculado de acordo com a Equação 10.

$$\text{erro \%} = \frac{(\hat{y}_i - y_i)}{y_i} \cdot 100 \quad \text{Equação 10}$$

Em que \hat{y}_i é o valor previsto para a amostra i utilizando o modelo e y_i é o valor medido para a amostra [23].

Calcula-se a seguir a soma dos quadrados dos erros de previsão (**PRESS**), dada pela Equação 11; ou a raiz quadrada dos erros de previsão (**RMSEP**), que nada mais é do que o desvio padrão (Equação 12).

$$\text{PRESS} = \sum_i (\hat{y}_i - y_i)^2 \quad \text{Equação 11}$$

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_i (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad \text{Equação 12}$$

Em que \hat{y}_i é o valor previsto para a amostra i utilizando o modelo; y_i é o valor medido para a amostra i e n é o número de amostras do conjunto de calibração [23].

A validação do modelo permite testar sua eficiência, ou seja, se é realmente capaz de prever as propriedades (variáveis dependentes) descritas pelas variáveis independentes, de forma confiável. Uma vez validado o modelo, ele poderá ser utilizado para fazer a previsão de propriedades (ou concentrações) em amostras desconhecidas [23].

A validação pode ser realizada pelo método de validação cruzada do tipo “*leaving one out*”, no qual primeiramente se retira um pequeno conjunto de amostras, constrói-se o modelo com as amostras restantes e faz-se a previsão para estas amostras. A seguir, estas amostras são incluídas novamente no conjunto de modelagem, outras são retiradas e se repete o processo até que todas as amostras do conjunto de modelagem sejam testadas. Os valores previstos são então comparados com os valores esperados e o erro de previsão é calculado [23].

A utilização do PLS apresenta vantagens inerentes ao uso das técnicas multivariadas, como o desenvolvimento de um modelo que é menos sensível a ruídos porque diferentes valores de corrente são utilizados no modelo de calibração ao invés de um único valor e ainda existe a possibilidade de detecção de amostras anômalas (“outliers”) que depois de identificadas podem ser removidas do modelo [20].

A detecção de “outliers” é tão importante quanto a determinação do número de variáveis latentes utilizados na calibração. Para a detecção de amostras anômalas (“outliers”) usam-se duas grandezas complementares: “Leverage” e resíduos de Student: a “Leverage” é uma medida da influência de uma amostra no modelo de regressão. Um valor de “leverage” pequeno para uma amostra indica que esta se encontra próxima do centro dos dados e conseqüentemente tem pouca influência na construção do modelo. Um valor alto para a “leverage” significa que a amostra está distante da média e possui, dessa forma, grande influência para o desenvolvimento do modelo. Amostras com altas “leverages” normalmente têm alta ou baixa concentração do analito, representam interferentes ou ainda problemas nas medidas instrumentais. Uma análise cuidadosa das amostras com altos valores de “leverages” deve então ser realizada para decidir se esta deve ou não ser eliminada. Com isso, tem-se que as “leverages” indicam se uma amostra é ou não diferente das demais, mas é necessário outro estudo, como a análise conjunta dos resíduos, para se afirmar se esta amostra corresponde realmente a uma anomalia [20].

Nos modelos de regressão, como o PLS, a “leverage” (h_{ii}) pode ser obtida através da equação 13 que corresponde geometricamente a distância de um objeto para o centro do modelo e das correlações entre as variáveis.

$$h_{ii} = \frac{1}{n} + (\mathbf{x}_i - \bar{\mathbf{x}})^t (\mathbf{X}^t \cdot \mathbf{X})^{-1} (\mathbf{x}_i - \bar{\mathbf{x}}) \quad \text{Equação 13}$$

Nesta equação, \mathbf{x}_i é o voltamograma da i -ésima amostra, $\bar{\mathbf{x}}$ é o voltamograma médio e $(\mathbf{X}^t \cdot \mathbf{X})$ é a matriz de variância-covariância. Existe uma regra prática que nos permite distinguir amostras anômalas: amostras com, $h_{ii} > h_{crit}$ onde $h_{crit} = 3k/n$ são consideradas suspeitas e devem ser analisadas. Nesta expressão, n é o número de amostras do conjunto de calibração e k é o número de variáveis latentes [20].

Os resíduos constituem uma outra forma de se detectar anomalias. Estes correspondem a desvios entre os dados de referência e os estimados pelo modelo. Valores de resíduos altos significam que o modelo não está conseguindo modelar os dados de forma adequada. Para se obter a influência de cada amostra em particular, temos o resíduo de student que para amostra i é dado como:

$$\text{Res. } y_i = \sqrt{\frac{(y - y_i)^2}{(n-1)(1-h_i)}} \quad \text{Equação 14}$$

$$\text{Residuo de Student}_i = \frac{(y - y_i)}{\text{Res. } y_i \sqrt{1-h_i}} \quad \text{Equação 15}$$

Onde $\text{Res. } y_i$ é o resíduo da concentração i corrigido pela “leverage”.

Supondo que os resíduos são normalmente distribuídos pode-se aplicar o teste t para verificar se a amostra está ou não dentro da distribuição com um nível de confiança de 95%. Como os resíduos de “Student” são definidos em unidades de desvio padrão do valor médio, os valores além de $\pm 2,5$ são considerados altos. Dessa forma, na análise do gráfico de resíduos Student versus “Leverage”, deve-se verificar a influência tanto das “leverages” quanto dos resíduos. Amostras com altos resíduos e pequenos

valores de “leverage” provavelmente apresentam algum erro no valor da concentração que deve de preferência ser medida novamente ou então esta amostra é simplesmente excluída. Amostras com altos resíduos e altas “leverages” correspondem certamente a amostras anômalas e devem ser retiradas do modelo de calibração [20].

Depois de estabelecido o número de variáveis latentes e detectada a presença de amostras anômalas, o modelo pode ser estabelecido e destinado à previsão de concentrações de novas amostras. A concentração de novas amostras pode ser estimada a partir de novos escores \mathbf{T}^* e dos pesos \mathbf{Q} do modelo de calibração, o qual pode ser substituído na Equação 07, originando a equação 16 [20]:

$$\mathbf{Y}_{\text{nov}} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{Q}^t \quad \text{Equação 16}$$

Uma grande vantagem do método PLS é sua robustez. Isso significa que os parâmetros do modelo não se alteram de maneira significativa quando novas amostras são acrescentadas ou retiradas do conjunto de calibração [25].

2.3. Ambiente Computacional MATLAB

MATLAB[®] é uma linguagem de alto-desempenho para computação técnica. Integra computação, visualização e programação em um ambiente fácil de usar, onde problemas e soluções são expressos em notação matemática familiar. Usos típicos incluem: matemática e computação; desenvolvimento de algoritmos; aquisição de dados; modelagem; simulação; análise, exploração, e visualização de dados; gráficos científicos e de engenharia; e desenvolvimento de aplicações [26].

MATLAB é um sistema interativo cujo elemento de dados básico é um ensaio que não requer dimensionamento. Isto lhe permite resolver muitos problemas técnicos de computação, especialmente aqueles com formulações de matriz e vetor [26]. O nome de MATLAB é um acrônimo para MATrix e LABoratory. MATLAB foi desenvolvido para prover acesso fácil ao

desenvolvimento de “software” que trabalha com matrizes. É um sistema interativo, cujo elemento básico é uma matriz, permitindo a resolução de muitos problemas numéricos numa fração de tempo bem menor do que em um programa em linguagem de programação tradicional [24]. MATLAB evoluiu muito ao longo dos anos com introdução de muitos usuários. Em ambientes universitários, é a ferramenta instrutiva padrão para cursos introdutórios e avançados em matemática, engenharia, e ciência. Em indústria, MATLAB é a ferramenta escolhida para pesquisa de alta produtividade, desenvolvimento, e análise [26].

O MATLAB caracteriza-se como uma família de produtos e aplicações específicas chamados de “toolboxes” (caixas de ferramentas), que são bibliotecas de funções que organizam o ambiente MATLAB para classes de problemas e aplicações de área particular [24].

Um dos aplicativos das “caixas de ferramentas” do MATLAB, o PLS_ToolBox, é largamente utilizado por profissionais de química. As funções no PLS_ToolBox podem ser utilizadas para obter modelos de calibração para vários sistemas multivariados [24].

O PLS_ToolBox é um pacote que contém rotinas de análises de componentes principais (PCA), regressão de componentes principais (PCR), método dos mínimos quadrados parciais (PLS), regressão contínua (CR) e algumas rotinas que aplicam métodos para alguns problemas específicos [24].

2.4. Metais Pesados

O interesse na ocorrência de metais pesados em águas residuárias industriais é devido ao fato de que eles freqüentemente estão presentes em níveis significantes e sua descarga em águas superficiais pode ter efeitos severos no meio ambiente e na saúde humana [27].

O termo metal pesado não quer dizer necessariamente “metal tóxico”. Muitos deles, como Fe, Mn, Cu, Mo e vários outros, são nutrientes indispensáveis às plantas e aos seres humanos, quando em baixas concentrações. Porém, a maioria desses metais adquire propriedades

tóxicas quando em concentrações elevadas. Nos seres vivos, tais elementos reagem com ligantes presentes em membranas, o que, muitas vezes, confere propriedades de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar, persistindo no ambiente e provocando distúrbios nos processos metabólicos [24].

Muitas técnicas são utilizadas para a determinação simultânea de íons metálicos, como a espectrometria de massas com fonte de plasma para determinações de elementos como Al, V, Cr, Mn, Cu, Zn, e Ba [28], espectrofotometria de absorção atômica com chama para determinar Zn, Cu e Mn e espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica para determinar Pb, Cd, Ni, Cr e Co [29], espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma para determinação de Cr, Cu, Fe e Pb [30], cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para determinar Pb, Cd, Hg, Ni e Zn [31].

Porém, para análises de íons metálicos, as técnicas eletroquímicas constituem potencialmente os métodos mais rápidos e baratos para o desenvolvimento de determinações, isto é, quando comparadas com as técnicas instrumentais como espectrometria de absorção atômica e plasma indutivamente acoplado. Dependendo do tipo de técnica eletroquímica, os métodos podem ser muito específicos e extremamente sensíveis [32].

Os métodos voltamétricos constituem uma opção válida e efetiva em análises multicomponentes de metais. No campo de determinações multicomponentes, Locatelli e col. (1999) [33] estudaram a determinação simultânea de As(III), Se(IV), Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ por voltametria de redissolução catódica (DPCSV) e anódica (DPASV) com pulso diferencial em matrizes ambientais; Mello e col. (2005) [34] investigaram parâmetros eletroquímicos para a detecção da concentração dos íons de metais chumbo, zinco e cobre, em águas costeiras, empregando as técnicas de voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial (DPASV) e voltametria de redissolução catódica adsortiva de pulso diferencial (DPACSV); Rezaei e col. (2006) [35] estudaram a determinação simultânea de níquel, cobalto e zinco em efluentes de galvanoplastia por voltametria adsortiva de redissolução catódica com pulso diferencial; e Colombo e

colaboradores (1997) [36] investigaram a determinação simultânea de vários elementos (Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn) utilizando misturas de ligantes (dimetilglioxima e oxina), em água do mar, através da técnica de voltametria adsortiva de redissolução catódica com onda quadrada.

2.4.1. Cádmio

É um elemento metálico considerado raro na natureza, obtido como subproduto nos processos de produção de zinco a partir de minérios de zinco, chumbo ou cobre. Este elemento não é encontrado na forma de metal livre. Aparentemente o mineral mais conhecido o contém na forma de sulfeto (CdS, Greenockite), acompanhando sempre, em pequenas proporções, ao ZnS em minérios como a Spharelite [37].

É um elemento de elevado potencial tóxico apresentando efeito cumulativo nos organismos aquáticos e não aquáticos com meia-vida da ordem de dez anos, podendo, portanto, integrar-se às cadeias alimentares. Em condições naturais é encontrado nas águas em traços mínimos. A ocorrência de concentrações mais elevadas nas águas está relacionada ao contato com recipientes e canalizações que contenham este elemento, inclusive plásticas, ao uso de fertilizantes e ao lançamento de despejos industriais de galvanoplastia, de mineração e metalurgia do zinco bem como de processos de combustão. Em pequenas doses afeta os órgãos reprodutores de alguns animais. No homem, provoca irritação gastrointestinal com a ocorrência de vômitos, ataca a medula óssea com conseqüente redução dos glóbulos vermelhos gerando anemia, causa hipertensão, doenças cardiovasculares, diminuição da massa óssea, retardo e crescimento em crianças, prejudica a capacidade excretora dos rins, Sua ação tóxica é incrementada na presença de zinco, cobre e selênio [38].

2.4.2. Cobalto

O cobalto é um elemento natural que se encontra em rochas, em solos, na água, plantas e animais. Os compostos de cobalto são utilizados para colorir vidros, cerâmica e pinturas e como secador de esmaltes e pinturas em porcelana [39]. Também é bastante comum sua utilização na manufatura de ligas com alto ponto de fusão e resistentes à oxidação, produção de metal duro, pigmentos, vidros, fertilizantes, na indústria de petróleo e química, como catalisador, e na área médica como fonte de radiação (Co_{60}). O elemento apresenta-se basicamente nos estados de oxidação (II) e (III), dos quais o estado bivalente mostra-se mais estável em soluções aquosas [37].

O cobalto entra no ambiente através de fontes naturais, pela queima do carvão ou petróleo e durante a produção da liga de cobalto. O cobalto no ar se associa às partículas que se depositarão no solo em poucos dias. As pessoas estão expostas a baixos níveis de cobalto ao respirar, beber água ou ingerir alimentos que contenham cobalto. Os alimentos e a água potável são as principais fontes de exposição ao cobalto pela população em geral. Outra forma de exposição é trabalhar em indústrias que fabricam ou utilizam ferramentas para cortar ou triturar materiais; mineram, fundem, refinam ou processam cobalto metálico ou minerais de cobalto; ou que produzem ligas de cobalto ou que utilizam cobalto. O cobalto tem efeitos tanto benéficos como prejudiciais à saúde dos seres humanos. É benéfico porque forma parte da vitamina B12. A exposição a níveis altos de cobalto pode produzir efeitos nos pulmões e coração. Também pode produzir dermatites. A exposição a altas quantidades de cobalto pode danificar as células do corpo [39].

2.4.3. Cobre

O cobre é um metal vermelho-claro, macio, maleável e dúctil. É encontrado na natureza principalmente como sulfato, óxido ou carbonato.

Existem duas séries de compostos de cobre. Os compostos de cobre (I) são derivados do óxido de cobre (I) vermelho, Cu_2O . Os sais de cobre²⁺ são geralmente azuis, tanto no estado sólido hidratado como em soluções aquosas diluídas [40].

O cobre também é considerado um elemento essencial, participando de uma variedade de processos metabólicos. A maior parte da ingestão é obtida pela dieta alimentar onde a presença de aminoácidos e citratos aumentam esta absorção [3].

Em pequenas concentrações participa dos processos metabólicos e sua ausência pode causar anemia. Ocorre em águas naturais em pequenas concentrações. Maiores teores são decorrentes de sua utilização como algicida, do lançamento de despejos industriais e do desgaste de canalizações de cobre. Causa sabor às águas de abastecimento. Concentrações elevadas são danosas para os organismos aquáticos, podendo ocasionar problemas de fígado no homem [38].

2.4.4. Chumbo

É um metal tóxico ao homem e animais. O chumbo ingerido é absorvido parcialmente pelos organismos; entretanto, o chumbo contido no ar inspirado é absorvido rápida e completamente pelos pulmões, entrando na corrente sanguínea e distribuindo-se por todo o organismo. Em condições naturais apenas traços são encontrados nas águas, da ordem de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ ou menos. Maiores concentrações são decorrentes da contaminação por efluentes de indústrias ou minas, ou como resultado da ação corrosiva em canalizações contendo este metal [38].

Apresenta poder cumulativo no organismo. Quando assimilado pode desencadear uma série de perturbações: danos ao sistema nervoso central, podendo ocasionar epilepsia, convulsões e paralisia; redução da capacidade intelectual em crianças; diminuição da resistência frente a infecções; anemia; intoxicação crônica ou saturnismo, a qual pode levar à morte [38].

2.4.5. Níquel

A determinação de níquel é importante devido a sua natureza tóxica, seu importante papel em metalurgia para produção de vários tipos de ligas férreas e não-férreas, seu uso difundido em várias indústrias como indústria de eletrodeposição, baterias de acumulação e hidrogenação catalítica de óleos vegetais, e sua ocorrência em vários efluentes [41]. Maiores concentrações provêm de efluentes de fábricas de tintas e de processos de galvanoplastia [38].

Níquel também está presente em baixas concentrações em vários alimentos de origem animal e vegetal como carne vermelha, semente de algodão, milho, óleos saturados, chocolates, leite e derivados de leite. Está entre os metais tóxicos de significância para vigilância sanitária, controle alimentar, medicina ocupacional, toxicologia e higiene. A intoxicação por níquel pode causar pneumonia aguda, dermatite, asma, distúrbios no sistema nervoso central e câncer de cavidade nasal e pulmões [41].

2.4.6. Zinco

O zinco é um elemento metálico utilizado desde a antiguidade na fabricação de utensílios domésticos (ano 1500 a.c.), embora seu isolamento e identificação tenham sido realizados apenas em 1746. O elemento é encontrado na natureza na forma de sulfeto (ZnS , Spharelite ou Blenda), principal mineral de interesse comercial. Está amplamente distribuído na natureza, estando presente em quase todas as rochas ígneas, principalmente como substituto de ferro. Na crosta terrestre, o elemento apresenta comumente em teores próximos a $70 \mu g g^{-1}$ [37].

É essencial em baixos teores para o metabolismo humano e animal. Em maiores concentrações torna-se tóxico. Ocorre em pequenas concentrações em águas naturais, devido à lixiviação de solos e rochas. Maiores concentrações são decorrentes do lançamento de despejos industriais principalmente de galvanoplastia e fábricas de papel e tintas. Em concentrações mais altas torna-se tóxico para a vida aquática, estando sua

toxicidade relacionada com as concentrações de oxigênio e dureza da água. Altas concentrações podem causar problemas pulmonares ao homem [38].

2.5. Agentes complexantes

- 8-Hidroxiquinolina (oxina):

Oxina e seus derivados são úteis em determinações de íons metálicos em quantidades traço (reagente analítico). Eles também são bastante conhecidos como agentes antibactérias. Muitos complexos quelatos bidentados de oxina com íons metálicos foram descritos na literatura. Usando-o como ligante, íons metálicos como Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} podem ser determinados por voltametria adsortiva [36].

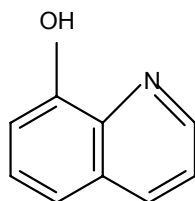


Figura 5. Estrutura do 8-Hidroxiquinolina.

- Dimetilglioxima:

Dimetilglioxima é um agente quelante, que pode formar complexos com íons metálicos. É um excelente reagente espectrofotométrico e também é utilizado em métodos eletroanalíticos. Usando-o como ligante, íons metálicos como Ni^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} podem ser determinados por voltametria adsortiva [35, 36].

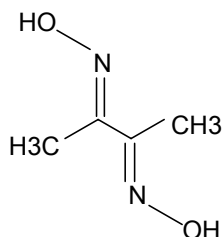


Figura 6. Estrutura do Dimetilglioxima

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentação

3.1.1. instrumento voltamétrico

As determinações voltamétricas foram realizadas em um analisador voltamétrico VA Computrace, modelo 797, da Metrohm (Figura 5(a) e (b)). O eletrodo utilizado foi o eletrodo multi-modo (MME), que combina os eletrodos de mercúrio mais importantes em polarografia e voltametria em uma única construção. O eletrodo de mercúrio foi utilizado no modo de eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE), no qual o mercúrio é forçado a passar por um capilar de vidro até que uma gota se forme na ponta do capilar, assim toda a varredura de potencial é realizada em uma gota estacionária; em geral com o passo pré-concentração (voltametria de redissolução). O eletrodo de referência foi o eletrodo de prata/cloreto de prata. Como eletrodo auxiliar utilizou-se o eletrodo de platina.



Figura 7. (a) Instrumento voltamétrico 797 VA Computrace



Figura 7. (b) Montagem completa do sistema.

O sistema “PC-controlled 797 VA Computrace” da Metrohm é controlado pelo software 797 VA Computrace versão 1.2, para análises voltamétricas.

O sistema “797 VA Computrace” requer para o seu funcionamento um computador Pentium III com 1GHz ou mais, sistema operacional Windows™ 2000, Windows™ XP Professional, espaço livre no disco rígido de 20 MB para arquivos do programa, recomenda-se 100 MB de espaço para arquivos de dados, memória RAM de 256 MB, resolução gráfica 1024×768 ou mais, uma conexão USB para interfaceamento e qualquer impressora suportada pelo sistema operacional.

Dependendo do objetivo, o software 797 VA Computrace versão 1.2 pode ser usado em dois modos de operação diferentes:

- **Modo Exploratório:** utilizado para análises qualitativas. É adequado para práticas orientadas de voltametria no treinamento de estudantes em universidades e colégios técnicos, por exemplo. Ele permite ao usuário aplicar dez diferentes técnicas voltamétricas de medidas e comparar seus resultados.

- **Modo de Determinação:** é usado para análises quantitativas de substâncias orgânicas e inorgânicas. A calibração pode ser feita via adição de padrão ou curvas de calibração. A avaliação do sinal e cálculo de concentração são automáticos. Ao final da medida, um relatório pode ser gerado e impresso. A maioria dos métodos importantes para determinação de metais ou outras substâncias podem ser chamados diretamente. Todas as curvas aparecem na tela e os voltamogramas e curvas de calibração mais os resultados podem ser transferidos para outras aplicações do Windows via Windows Clipboard. Também é possível exportar os dados em formato ASCII.

3.1.2. Espectrofotômetro de absorção atômica

As determinações das concentrações dos metais em estudo, para efeito de comparação, foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica da VARIAN, modelo SpectrAA-200.

3.2. Aquisição e tratamento de dados

Os dados voltamétricos foram obtidos através do programa do polarógrafo "797 VA Computrace". Estes dados foram processados com o próprio programa do aparelho e também por programas comerciais que operam dentro do ambiente Windows, como o Origin versão 6.1 e os programas quimiométricos contidos no pacote "PLS_Toolbox[®]", que operam dentro do ambiente MATLAB[®].

3.3. Limpeza do material

Inicialmente, toda a vidraria utilizada foi lavada com detergente. Esta vidraria foi, então, mergulhada em solução de HNO₃ 10% por 24 horas e, posteriormente, lavada com água destilada e em seguida com água deionizada. O tratamento com HNO₃ foi realizado para evitar a contaminação da solução em contato com a vidraria, através da troca de

íons metálicos possivelmente adsorvidos em sua superfície e que poderiam ser liberados para a solução por íons H⁺.

Os recipientes de polietileno utilizados para armazenamento das soluções foram tratados com solução HNO₃ 20% por 48 horas e, em seguida, lavados com água deionizada.

Para reduzir os riscos de contaminação a cela de medidas foi lavada com solução de HNO₃ 1:1 e em seguida com água deionizada a cada final de análise.

3.4. Aferição de material volumétrico

Os materiais volumétricos foram calibrados ou aferidos a fim de verificar se os volumes neles indicados correspondem aos volumes reais ou se necessitam de uma correção nessa graduação.

A calibração ou aferição foi realizada mediante a pesagem da quantidade de água neles contida ou livrada, a uma dada temperatura.

O volume real calculado foi obtido através da multiplicação da massa de água obtida pelo fator de conversão tabelado correspondente à temperatura de trabalho (26°C), conforme a expressão:

$$V = m \cdot f \qquad \text{Equação 17}$$

onde, **m** é a massa obtida através da pesagem do material volumétrico utilizado e **f** é o fator de correção (tabelado), em função da temperatura.

Realizou-se a aferição de balões de 50 mL, pipeta de 20 mL, e pipetas automáticas de 50 e 100 µL, as variações encontradas foram em média 0,20% ; 0,10%; 1%; e 3%, respectivamente.

3.5. Preparo de soluções

Todos os reagentes utilizados na realização deste trabalho foram de grau analítico, não tendo sido submetidos a qualquer tratamento adicional. As soluções foram preparadas com água deionizada, sendo que as soluções dos íons metálicos foram preparadas em HNO_3 $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

3.5.1. Soluções de íons metálicos

Cádmio- Solução-estoque de $1.000 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Cd^{2+} preparada a partir de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e padronizada através de titulação complexométrica com utilização de EDTA e indicador eriocromo-T. A titulação ocorre próximo ao pH 11 que é mantido com solução tampão amoniacal. A titulação foi realizada em triplicata e a concentração calculada. Através desta solução prepararam-se todos os padrões diluídos utilizados no experimento.

Cobalto- Solução-estoque de $1.000 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Co^{2+} preparada a partir de CoCl_2 e padronizada através de titulação complexométrica com utilização de EDTA e indicador murexida. A titulação ocorre próximo ao pH=11 que é mantido com solução tampão amoniacal. A titulação foi realizada em triplicata e a concentração calculada. Através desta solução prepararam-se todos os padrões diluídos utilizados no experimento.

Cobre- Solução-estoque de $1.000 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Cu^{2+} preparada a partir de CuSO_4 e padronizada através de titulação complexométrica com utilização de EDTA e indicador murexida. A titulação ocorre próximo ao pH=11 que é mantido com solução tampão amoniacal. A titulação foi realizada em triplicata e a concentração calculada. Através desta solução prepararam-se todos os padrões diluídos utilizados no experimento.

Chumbo- Solução-estoque de $1.000 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Pb^{2+} preparada a partir de PbCl_2 e padronizada através de titulação complexométrica com utilização de EDTA e indicador eriocromo-T. A titulação ocorre próximo ao $\text{pH}=11$ que é mantido com solução tampão amoniacal. A titulação foi realizada em triplicata e a concentração calculada. Através desta solução prepararam-se todos os padrões diluídos utilizados no experimento.

Níquel- Solução-estoque de $1.000 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Ni^{2+} preparada a partir de NiCl_2 e padronizada através de titulação complexométrica com utilização de EDTA e indicador murexida. A titulação ocorre próximo ao $\text{pH}=11$ que é mantido com solução tampão amoniacal. A titulação foi realizada em triplicata e a concentração calculada. Através desta solução prepararam-se todos os padrões diluídos utilizados no experimento.

Zinco- Solução-estoque de $1.000 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Zn^{2+} preparada a partir de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e padronizada através de titulação complexométrica com utilização de EDTA e indicador eriocromo-T. A titulação ocorre em meio alcalino, próximo ao $\text{pH}=11$ que é mantido com solução tampão amoniacal. A titulação foi realizada em triplicata e a concentração calculada. Através desta solução prepararam-se todos os padrões diluídos utilizados no experimento.

3.5.2. Outras soluções

Tampão HEPES - preparou-se 100 mL de solução estoque contendo HEPES (ácido 4-2-hidroxietilpiperazina-1-etanosulfônico) 1,00 mol e NH_3 0,50 mol e a partir desta preparou-se a solução na concentração utilizada ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$). O pH foi ajustado para 7,80 através da adição de ácido clorídrico.

Dimetilglioxima (DMG) – foram preparadas mensalmente soluções de DMG na concentração $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em etanol.

Oxina (8-hidroxiquinolina) - preparou-se uma solução estoque $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de oxina em HCl $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ e por diluição obteve-se, semanalmente, uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de oxina.

3.6. Planejamento Experimental

Realizou-se o planejamento experimental com o objetivo de se conseguir um máximo de informações úteis a partir de poucos experimentos, fazendo combinações pré-selecionadas dos componentes em misturas, isto proporciona economia de tempo e de reagentes, produzindo resultados mais satisfatórios.

Foi realizado um planejamento para quantificação das seis espécies, mediante o uso de 64 ensaios com proporções diferentes para os seis metais, com base num planejamento fatorial 2^6 , conforme mostrado na tabela 1.

Em um planejamento fatorial cada variável é denominada de fator e cada fator varia em dois ou mais níveis. Preferencialmente os planejamentos são estudados em dois níveis porque dependendo da quantidade de fatores, o número de experimentos é grande e o planejamento torna-se inviável. O número de experimentos é calculado pela expressão n^k , onde n é o número de níveis a serem estudados e k o número de fatores.

Tabela 1. Planejamento fatorial 2^6 realizado para calibração multivariada.

Ensaio	Fatores					
	Cd^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
1	+	+	+	+	+	+
2	+	+	+	+	+	-
3	+	+	+	+	-	+
4	+	+	+	+	-	-
5	+	+	+	-	+	+
6	+	+	+	-	+	-
7	+	+	+	-	-	+
8	+	+	+	-	-	-
9	+	+	-	+	+	+
10	+	+	-	+	+	-
11	+	+	-	+	-	+
12	+	+	-	+	-	-
13	+	+	-	-	+	+
14	+	+	-	-	+	-
15	+	+	-	-	-	+
16	+	+	-	-	-	-
17	+	-	+	+	+	+
18	+	-	+	+	+	-
19	+	-	+	+	-	+
20	+	-	+	+	-	-
21	+	-	+	-	+	+
22	+	-	+	-	+	-
23	+	-	+	-	-	+
24	+	-	+	-	-	-
25	+	-	-	+	+	+
26	+	-	-	+	+	-
27	+	-	-	+	-	+
28	+	-	-	+	-	-
29	+	-	-	-	+	+
30	+	-	-	-	+	-
31	+	-	-	-	-	+
32	+	-	-	-	-	-

Continuação da tabela 1.

Ensaio	Fatores					
	Cd ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
33	-	+	+	+	+	+
34	-	+	+	+	+	-
35	-	+	+	+	-	+
36	-	+	+	+	-	-
37	-	+	+	-	+	+
38	-	+	+	-	+	-
39	-	+	+	-	-	+
40	-	+	+	-	-	-
41	-	+	-	+	+	+
42	-	+	-	+	+	-
43	-	+	-	+	-	+
44	-	+	-	+	-	-
45	-	+	-	-	+	+
46	-	+	-	-	+	-
47	-	+	-	-	-	+
48	-	+	-	-	-	-
49	-	-	+	+	+	+
50	-	-	+	+	+	-
51	-	-	+	+	-	+
52	-	-	+	+	-	-
53	-	-	+	-	+	+
54	-	-	+	-	+	-
55	-	-	+	-	-	+
56	-	-	+	-	-	-
57	-	-	-	+	+	+
58	-	-	-	+	+	-
59	-	-	-	+	-	+
60	-	-	-	+	-	-
61	-	-	-	-	+	+
62	-	-	-	-	+	-
63	-	-	-	-	-	+
64	-	-	-	-	-	-

3.7. Utilização da PCA para classificação não-supervisionada

As medidas voltamétricas registradas das diferentes soluções foram submetidas à análise pela PCA. O procedimento consistiu em utilizar os valores de corrente obtidos, os quais foram dispostos em uma matriz de dados, que foi pré-processada utilizando o procedimento de centrar os dados na média. Esta operação foi realizada na matriz de dados das medidas de corrente (variáveis). Isso corresponde a subtrair o valor de cada elemento da coluna pelo valor médio dos elementos dessa coluna, resultando numa matriz, onde todas as colunas têm a média zero. Esta operação geralmente reduz a dimensão do modelo. Após o pré-processamento a matriz de dados foi submetida à análise pela PCA.

Estes procedimentos foram executados utilizando-se uma rotina do pacote quimiométrico “PLS-Toolbox” versão 2.0 no ambiente MATLAB versão 7.0.

3.8. Utilização do PLS para calibração multivariada

Os dados para calibração multivariada correspondem à média de três varreduras de cada uma das 64 misturas com diferentes proporções, nas concentrações para cada metal, de acordo com o planejamento experimental utilizado.

O tratamento dos dados foi realizado através do método dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS, do inglês “*Partial Least Squares*”) contido no pacote quimiométrico “PLS-Toolbox”. Os dados foram arranjados em duas matrizes, uma com as concentrações dos seis íons em estudo, num total de 64 padrões. A outra matriz foi empregada com valores de corrente com a média de três varreduras, no intervalo de potencial de -0,25 a -1,35 V, num total de 274 valores de corrente para cada voltamograma. Optou-se por utilizar este intervalo, pois os valores de corrente medidos abaixo ou acima destes valores de potencial não constituíam informações relevantes para a determinação, caracterizavam-se apenas como fonte de ruídos.

Conseqüentemente, a matriz de concentração é uma matriz de 64 linhas por 6 colunas, também chamada de matriz **Y**, enquanto a matriz de resposta é formada por 64 linhas e 274 colunas, denominada matriz **X**.

3.9. Preparo de Amostras

Foram coletadas em frascos de polietileno amostras de efluentes derivados de processos de galvanoplastia em indústria situada na cidade de Ubá. Esses efluentes consistem em descartes de banhos concentrados de desengraxantes, decapantes, fosfatizantes, cromatizantes e banhos de eletrodeposição de zinco e de níquel. Para realização das determinações por espectrofotometria por absorção atômica com chama foram necessárias diluições das soluções destes efluentes, as quais foram preparadas em HNO_3 $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Efeito da Variação das Concentrações dos agentes complexantes

As concentrações de oxina e DMG foram otimizadas por Colombo e colaboradores [36] visando estabelecer as condições ótimas para a determinação analítica de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} . A concentração de oxina foi variada de 0,00 a 0,30 mmol L^{-1} na presença de 0,50 mmol L^{-1} DMG. A concentração de DMG foi aumentada de 0,00 a 1,00 mmol L^{-1} na presença de 0,02 mmol L^{-1} oxina. A corrente de redução para os complexos foi medida em água contendo 0,01 mol L^{-1} HEPES (pH = 7,70). O potencial do eletrodo de mercúrio de gota pendente foi ajustado para -0,80V e a solução foi agitada por um tempo de deposição de 60s. Após um período quiescente de 10s, o potencial foi varrido entre -0,20 a -1,25 V. Nestas condições, Cu, Pb e Cd são reduzidos à sua forma elementar durante o período de deposição, enquanto os complexos de Ni e Co com dimetilglioxima e complexos de zinco com oxina permanecem adsorvidos. Cu, Pb e Cd são re-oxidados e adsorvidos como complexos de oxina durante o período quiescente em -0,20 V. As alturas dos picos obtidas para Cu, Pb e Cd após o procedimento adsortivo seguido por re-oxidação com re-adsorção são similares àqueles obtidos por adsorção direta em um potencial mais positivo que o potencial de redução do Cu, sugerindo que a taxa de complexação de íons metálicos que difundem da gota de mercúrio através de oxina (presente em excesso e que está em parte adsorvida na superfície do eletrodo como oxina livre) é comparativamente a causa da rápida e completa re-adsorção dos complexos.

Medidas voltamétricas de redissolução catódica preliminares de Ni mostraram que a razão da formação do complexo de Ni com DMG foi lenta na presença de oxina, requerendo vários minutos para atingir o equilíbrio.

A cinética lenta de Ni e DMG é conhecida e se torna ainda mais lenta na presença de oxina. Medidas de altura do pico de Ni como uma função do tempo após adição de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de DMG na presença de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ de oxina mostraram que a altura do pico do Ni se torna constante após aproximadamente 5 min, enquanto sem oxina, se torna constante em 30s. Adição de oxina à solução já contendo DMG não mudou a altura do pico do Ni, pois os complexos de DMG-Ni são aparentemente mais estáveis que aqueles com oxina. A lenta estabilização do pico de Ni pode, porém ser explicada com base na rápida complexação do níquel por oxina, deixando uma concentração menor de níquel livre em solução, reduzindo ainda mais a já lenta reação de complexação com DMG. Um mecanismo alternativo pode ser aquele em que oxina complexada com níquel é diretamente trocada com DMG, não há evidências para garantir especificamente este segundo mecanismo.

Um longo tempo de equilíbrio foi usado para avaliar o efeito da variação da concentração de dimetilglioxima na altura do pico de Ni, Cu, Cd e Pb na presença de oxina. Os picos de Cu, Cd e Pb não foram afetados pela adição de DMG até que a concentração aumentou para $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ DMG, os picos diminuíram em concentrações maiores de DMG. Uma grande redução do pico entre $-0,60$ e $-0,70 \text{ V}$ ocorreu em concentrações de DMG maiores que $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$. A concentração de DMG de $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ é ótima para a determinação de Ni na presença de oxina.

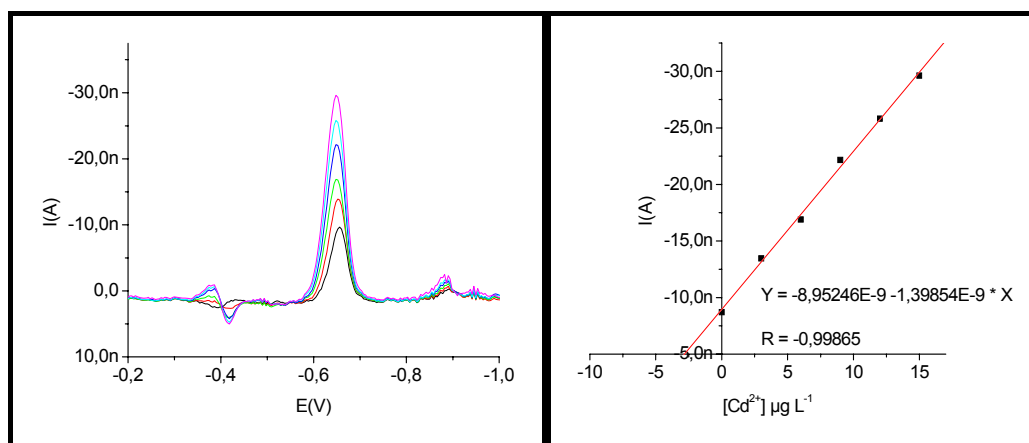
Um experimento separado no qual a concentração de DMG foi variada (novamente usando um longo tempo de equilíbrio) sem oxina mostrou que o pico do níquel atinge uma altura máxima em adições menores de DMG ($20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) e mostrou um pequeno aumento em maiores concentrações de DMG, similar à resposta obtida para concentrações de DMG maiores que $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ na presença de oxina. A supressão na altura do pico de níquel em baixos níveis de DMG, na presença de oxina, é, portanto, devido à competição entre os dois ligantes. Um aumento da concentração de oxina em uma concentração constante de DMG de $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ leva os picos para Pb e Cd a aumentarem gradualmente, enquanto o pico de Cu mostra um aumento acentuado seguido por um lento

decréscimo em concentrações de oxina acima de $80 \mu\text{mol L}^{-1}$, e o pico de níquel não foi afetado. Os dados mostram que os complexos de cobre com oxina são mais estáveis que os com DMG em baixa concentração de oxina ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$) enquanto uma maior concentração de oxina é necessária para total complexação de Cd e Pb na presença de $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ DMG. Uma maior redução do pico entre $-0,70$ e $-0,90 \text{ V}$ em concentrações de oxina maiores que $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ foi atribuída à oxina livre; este pico foi encontrado e interfere cada vez mais com os picos para o Cd, Zn e Ni.

4.1. Obtenção dos voltamogramas individuais

As curvas de calibração para os íons metálicos estudados foram construídas por duas razões: permitir uma estimativa da concentração do íon metálico em amostra desconhecida por comparação da altura dos picos e para testar se a linearidade entre o sinal analítico e concentrações é obtida no intervalo de concentração de interesse. Esta é uma condição básica para aplicar o método de adição padrão, usado para as determinações analíticas neste experimento.

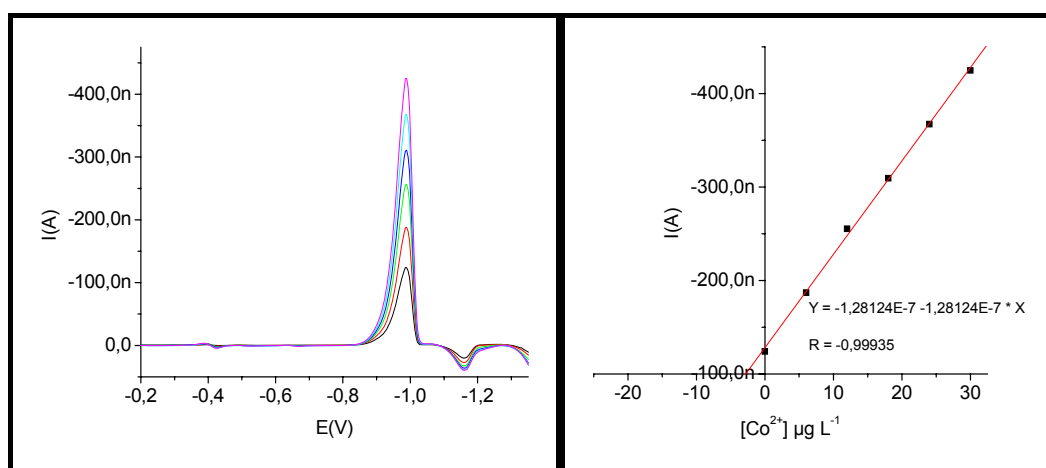
Utilizando-se o procedimento de adição de padrão obtiveram-se os voltamogramas individuais dos íons metálicos Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} conforme pode ser observado nas figuras 8(a) - 13(a). Esses voltamogramas foram obtidos através da técnica de voltametria adsortiva de redissolução catódica com pulso diferencial. Aliquotas de $100 \mu\text{L}$ do íon metálico ou mistura dos íons estudados foram adicionadas à cela voltamétrica que continha $20,00 \text{ mL}$ de tampão HEPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 7,80$ como eletrólito de suporte, $200 \mu\text{L}$ de oxina $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e $500 \mu\text{L}$ de dimetilglioxima $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como agentes complexantes. Foram utilizados os seguintes parâmetros voltamétricos: potencial inicial de $-0,20 \text{ V}$; potencial final de $-1,40 \text{ V}$; tempo de purga inicial de 300 s ; potencial de adsorção de $-0,60 \text{ V}$; tempo de deposição de 70 s ; tempo de equilíbrio de 10 s ; amplitude de pulso de 50 mV ; incremento de potencial de 4 mV ; velocidade de varredura de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ [36].



(a)

(b)

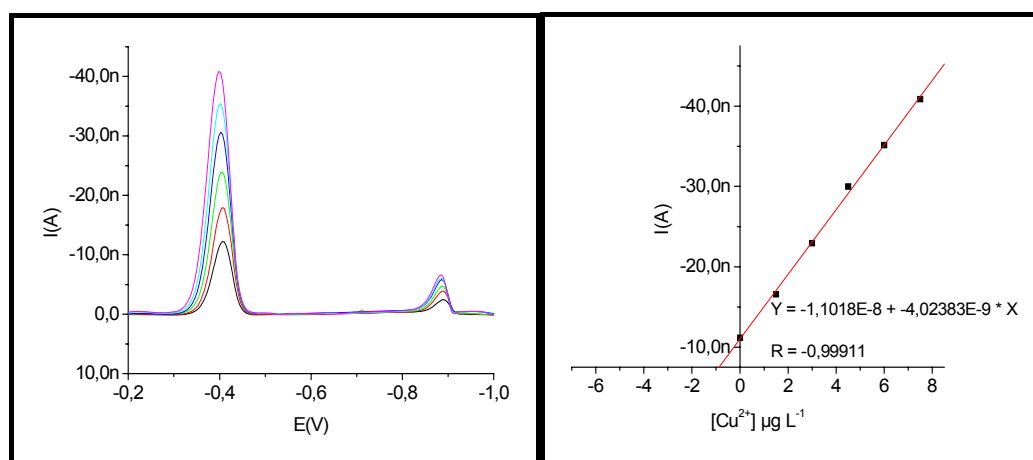
Figura 8. (a) Voltamograma para Cd^{2+} e (b) Curva de adição de padrão.



(a)

(b)

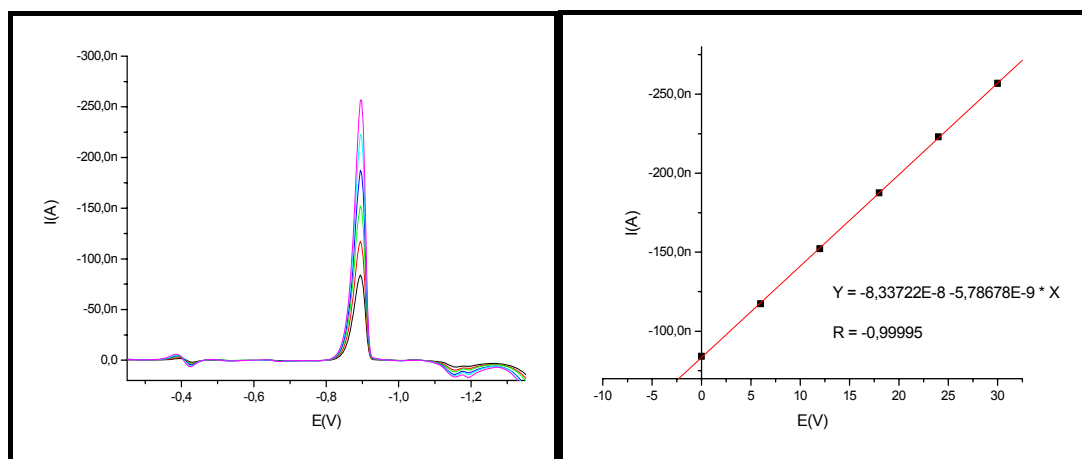
Figura 9. (a) Voltamograma para Co^{2+} e (b) Curva de adição de padrão.



(a)

(b)

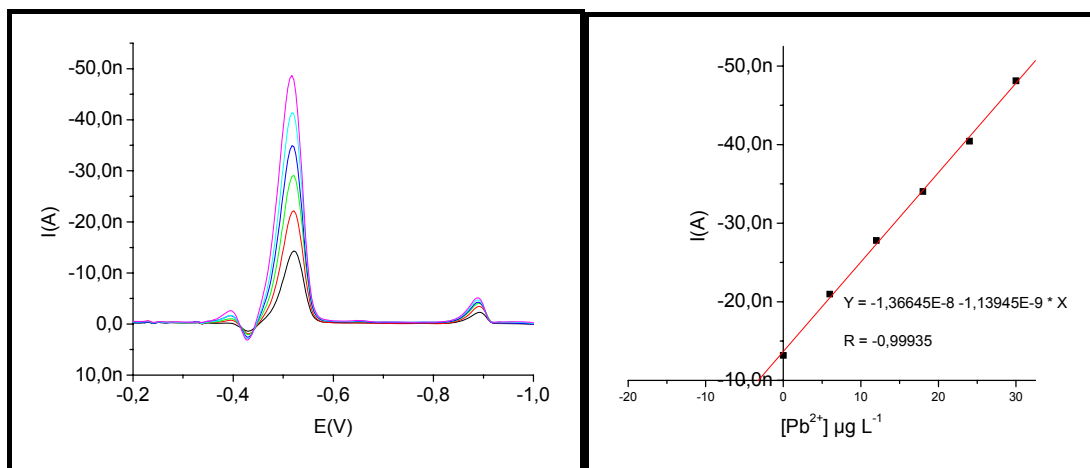
Figura 10. (a) Voltamograma para Cu^{2+} e (b) Curva de adição de padrão.



(a)

(b)

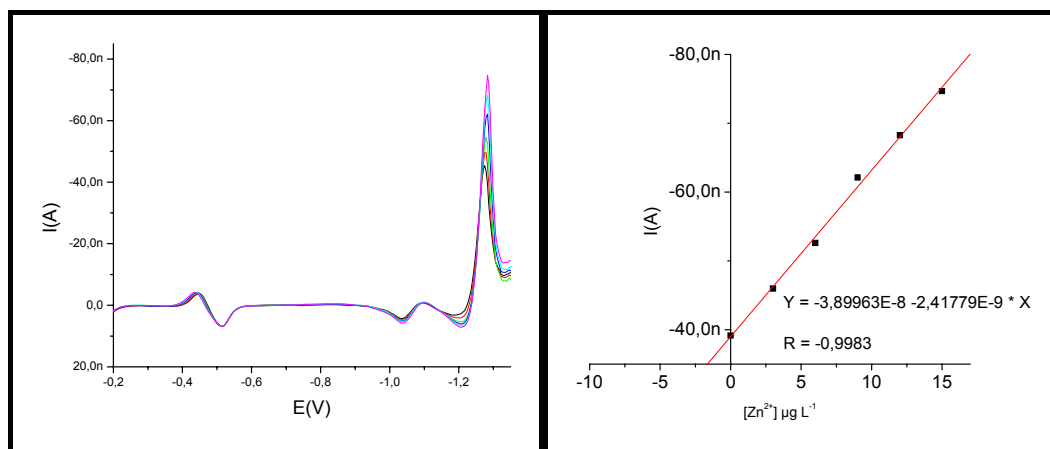
Figura 11. (a) Voltamograma para Ni^{2+} e (b) Curva de adição de padrão.



(a)

(b)

Figura 12. (a) Voltamograma para Pb^{2+} e (b) Curva de adição de padrão.



(a)

(b)

Figura 13. (a) Voltamograma para Zn^{2+} e (b) Curva de adição de padrão.

4.1. Planejamento experimental para Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}

As curvas de adição padrão individuais apresentaram coeficientes de regressão e potenciais de meia-onda que podem ser observados na tabela 2.

Tabela 2. Coeficientes de regressão e potenciais de meia-onda obtidos pelo procedimento de adição de padrão.

Íon metálico	Coeficiente de Regressão (R)	Potencial de meia-onda (V)
Cu^{2+}	-0,99911	-0,43
Pb^{2+}	-0,99935	-0,52
Cd^{2+}	-0,99865	-0,64
Ni^{2+}	-0,99995	-0,91
Co^{2+}	-0,99935	-0,98
Zn^{2+}	-0,99830	-1,28

Os dois níveis de concentração utilizados para realizar o planejamento experimental foram selecionados a partir destas curvas de adição padrão tomando-se como nível inferior (-) a concentração referente à adição de amostra e como nível superior (+) a concentração referente à última adição padrão.

Utilizando o modelo de planejamento fatorial 2^6 foram gerados 64 ensaios representativos da mistura dos seis íons metálicos. A tabela 3 mostra os níveis de concentração a serem estudados e na tabela 4 podem ser observados os valores de concentrações obtidos a partir do planejamento fatorial utilizado.

Tabela 3. Níveis de concentração a serem estudados.

Nível	Fatores ($\mu\text{g mL}^{-1}$)					
	Cd^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
(-)	1,50	2,50	0,65	2,50	2,50	24,00
(+)	4,00	8,00	1,50	8,00	6,00	40,00

Tabela 4. Valores de concentrações obtidos seguindo o planejamento fatorial 2^6 .

Ensaio	Fatores ($\mu\text{g mL}^{-1}$)					
	Cd^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
1	4,00	8,00	1,50	8,00	6,00	40,00
2	4,00	8,00	1,50	8,00	6,00	24,00
3	4,00	8,00	1,50	8,00	2,50	40,00
4	4,00	8,00	1,50	8,00	2,50	24,00
5	4,00	8,00	1,50	2,50	6,00	40,00
6	4,00	8,00	1,50	2,50	6,00	24,00
7	4,00	8,00	1,50	2,50	2,50	40,00
8	4,00	8,00	1,50	2,50	2,50	24,00
9	4,00	8,00	0,65	8,00	6,00	40,00
10	4,00	8,00	0,65	8,00	6,00	24,00
11	4,00	8,00	0,65	8,00	2,50	40,00
12	4,00	8,00	0,65	8,00	2,50	24,00
13	4,00	8,00	0,65	2,50	6,00	40,00
14	4,00	8,00	0,65	2,50	6,00	24,00
15	4,00	8,00	0,65	2,50	2,50	40,00
16	4,00	8,00	0,65	2,50	2,50	24,00
17	4,00	2,50	1,50	8,00	6,00	40,00
18	4,00	2,50	1,50	8,00	6,00	24,00
19	4,00	2,50	1,50	8,00	2,50	40,00
20	4,00	2,50	1,50	8,00	2,50	24,00
21	4,00	2,50	1,50	2,50	6,00	40,00
22	4,00	2,50	1,50	2,50	6,00	24,00
23	4,00	2,50	1,50	2,50	2,50	40,00
24	4,00	2,50	1,50	2,50	2,50	24,00
25	4,00	2,50	0,65	8,00	6,00	40,00
26	4,00	2,50	0,65	8,00	6,00	24,00
27	4,00	2,50	0,65	8,00	2,50	40,00
28	4,00	2,50	0,65	8,00	2,50	24,00
29	4,00	2,50	0,65	2,50	6,00	40,00
30	4,00	2,50	0,65	2,50	6,00	24,00
31	4,00	2,50	0,65	2,50	2,50	40,00
32	4,00	2,50	0,65	2,50	2,50	24,00

Continuação da tabela 4.

Ensaio	Fatores ($\mu\text{g mL}^{-1}$)					
	Cd^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
33	1,50	8,00	1,50	8,00	6,00	40,00
34	1,50	8,00	1,50	8,00	6,00	24,00
35	1,50	8,00	1,50	8,00	2,50	40,00
36	1,50	8,00	1,50	8,00	2,50	24,00
37	1,50	8,00	1,50	2,50	6,00	40,00
38	1,50	8,00	1,50	2,50	6,00	24,00
39	1,50	8,00	1,50	2,50	2,50	40,00
40	1,50	8,00	1,50	2,50	2,50	24,00
41	1,50	8,00	0,65	8,00	6,00	40,00
42	1,50	8,00	0,65	8,00	6,00	24,00
43	1,50	8,00	0,65	8,00	2,50	40,00
44	1,50	8,00	0,65	8,00	2,50	24,00
45	1,50	8,00	0,65	2,50	6,00	40,00
46	1,50	8,00	0,65	2,50	6,00	24,00
47	1,50	8,00	0,65	2,50	2,50	40,00
48	1,50	8,00	0,65	2,50	2,50	24,00
49	1,50	2,50	1,50	8,00	6,00	40,00
50	1,50	2,50	1,50	8,00	6,00	24,00
51	1,50	2,50	1,50	8,00	2,50	40,00
52	1,50	2,50	1,50	8,00	2,50	24,00
53	1,50	2,50	1,50	2,50	6,00	40,00
54	1,50	2,50	1,50	2,50	6,00	24,00
55	1,50	2,50	1,50	2,50	2,50	4,000
56	1,50	2,50	1,50	2,50	2,50	24,00
57	1,50	2,50	0,65	8,00	6,00	40,00
58	1,50	2,50	0,65	8,00	6,00	24,00
59	1,50	2,50	0,65	8,00	2,50	40,00
60	1,50	2,50	0,65	8,00	2,50	24,00
61	1,50	2,50	0,65	2,50	6,00	40,00
62	1,50	2,50	0,65	2,50	6,00	24,00
63	1,50	2,50	0,65	2,50	2,50	40,00
64	1,50	2,50	0,65	2,50	2,50	24,00

Na figura 14 é possível observar os voltamogramas das 64 misturas sintéticas sobrepostos.

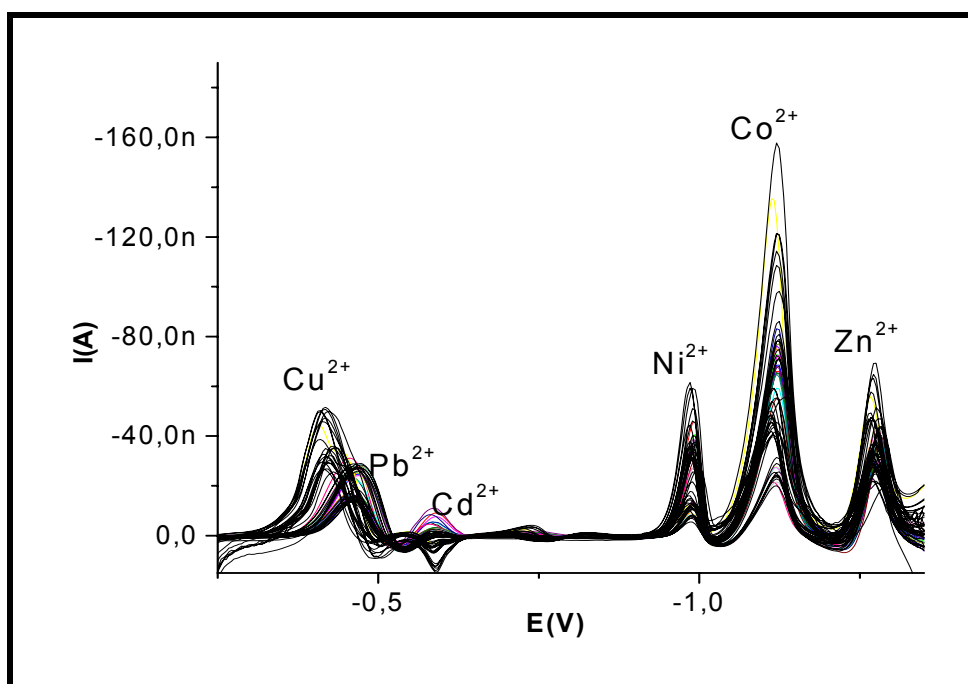


Figura 14. Voltamogramas das 64 misturas sobrepostos.

Esperava-se que a sobreposição dos voltamogramas das misturas gerasse um gráfico onde pudessem ser observados os voltamogramas separados em dois níveis de valores de corrente, uma vez que se trabalhou com duas concentrações para cada íon no desenvolvimento do planejamento experimental. Porém, o que pode ser observado foi uma variação acentuada nos valores de corrente bem como um deslocamento nos valores dos potenciais de meia onda referentes aos metais. Uma justificativa para este fato pode ser o mecanismo de complexação dos íons metálicos com os agentes complexantes oxina e dimetilglioxima bem como a interferência destes íons entre si. Fatores como a taxa de complexação dos íons que difundem da gota de mercúrio através da oxina (presente em excesso) podem influenciar no fenômeno de re-adsorção dos complexos, o que pode estar relacionado com o deslocamento de potencial nos voltamogramas das misturas observado para o íon cobre bem como com a interferência observada entre os íons cobre, chumbo e cádmio.

Com relação aos picos observados para níquel verifica-se uma variação nas alturas dos picos que pode estar relacionada à cinética lenta de formação do complexo níquel-DMG, que se torna mais lenta na presença de oxina. A lenta estabilização do pico de níquel pode ser explicada com base na rápida complexação do níquel por oxina, deixando uma concentração menor de níquel livre em solução, reduzindo ainda mais a já lenta reação de complexação com DMG. Um mecanismo alternativo pode ser aquele em que oxina complexada com níquel é diretamente trocada com DMG, porém não há evidências para garantir esse segundo mecanismo. Uma supressão na altura do pico de níquel na presença de oxina pode ser devido à competição entre os dois ligantes.

4.2. Comportamento das misturas pela Análise das Componentes Principais

4.2.1. PCA para conjunto de dados de corrente centrados na média

O conjunto de dados obtidos com as medidas voltamétricas foi submetido ao tratamento quimiométrico por PCA.

As concentrações das 64 soluções foram obtidas a partir da concentração máxima e da concentração mínima dentro da linearidade das curvas de adição de padrão para cada íon (tabelas 3 e 4).

Os valores de corrente obtidos através das medidas voltamétricas das 64 soluções, assim como os valores das concentrações, foram dispostos em forma matricial e trabalhados no ambiente MATLAB.

Considerações importantes acerca dos resultados foram conseguidas com a PCA. Isso tornou possível o estudo dos efeitos de interferência dos íons entre si.

Os resultados descritos em duas componentes principais PC1 e PC2 que detiveram a maior variância estão dispostos graficamente como mostrado na figura 25.

Os dados de corrente foram inicialmente centrados na média, onde primeiramente, pôde-se verificar que os mesmos são explicados por 76,43%

da variância. O valor de variância capturada pela PC1 e PC2 de 76,43% mostra-se como um indicativo da falta de linearidade destes dados, sugerindo a existência de fortes interferências dos íons entre si, bem como influência do mecanismo de complexação.

A componente principal 1 (PC1) explicou 54,16% da variância e a componente principal 2 (PC2) explicou 22,27%.

Observando-se o gráfico da componente principal 1 (PC1) *versus* a componente principal 2 (PC2), nota-se que a PC1 foi responsável principalmente por separar as soluções que contêm Co^{2+} com nível mais alto de concentração (soluções que se encontram à esquerda do eixo da PC1) das soluções que possuem Co^{2+} com nível mais baixo de concentração (soluções que se encontram à direita do eixo da PC1). Na análise do gráfico também verifica-se que a PC2 é responsável principalmente por separar as soluções que contêm Cd^{2+} com nível mais alto de concentração (soluções que se encontram acima do eixo da PC2) das soluções que possuem Cd^{2+} com nível mais baixo de concentração (soluções que se encontram abaixo do eixo da PC2).

Foi possível distinguir cinco grupos diferentes no gráfico mostrado na figura 15, estes estão identificados pelas letras A, B, C, D e E.

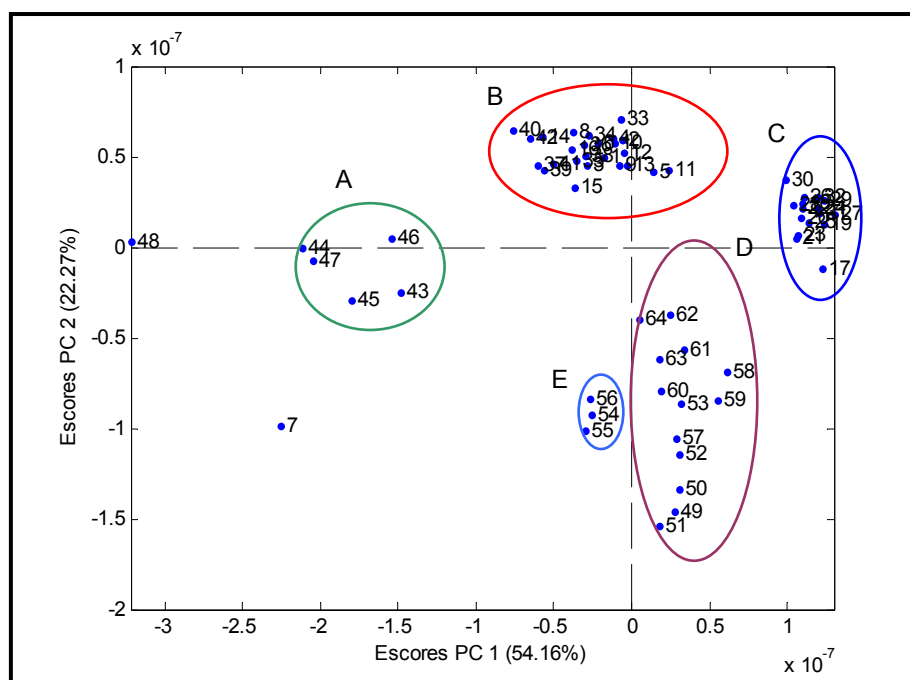


Figura 15. Análise das componentes principais (PC1 versus PC2).

Observa-se na figura 15 que o grupo de soluções A caracterizou-se pela presença de Co^{2+} com nível máximo de concentração, bem como Cd^{2+} e Cu^{2+} com nível mínimo de concentração.

A solução 48 encontra-se separada das demais, provavelmente pelo fato de possuir apenas o íon Co^{2+} com nível máximo de concentração, o mesmo podendo ocorrer com a solução 07, sendo que esta pode estar influenciada também pela presença do íon Zn^{2+} com nível máximo de concentração, fatores que podem estar influenciando na competição pela complexação dos íons.

Na observação do grupo de soluções B nota-se que este grupo é caracterizado pela influência de soluções que possuem os íons Co^{2+} com nível máximo de concentração, neste grupo é possível verificar que as amostras 1 a 7 e 9 a 16 apresentam Cd^{2+} em maior nível de concentração e se encontram mais à direita no grupo, enquanto que as amostras 33 a 42 apresentam Cd^{2+} em menor nível de concentração e encontram-se mais à esquerda no grupo. As amostras 1 a 8 e 33 a 40 apresentam Cu^{2+} no nível máximo de concentração e as amostras 9 a 16 possuem Cu^{2+} no nível mínimo de concentração.

Analisando o grupo de soluções C, nota-se que o mesmo é caracterizado pela presença de amostras que possuem os íons Cd^{2+} com nível máximo de concentração e Co^{2+} com nível mínimo de concentração. Dentro deste grupo também nota-se uma tendência de agrupamento, as amostras sintéticas 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29 e 31 encontram-se numa mesma região no grupo e apresentam em comum Zn^{2+} com nível máximo de concentração. As amostras 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30 e 32 ocupam uma mesma região no grupo o que pode ser influenciado pela presença de Zn^{2+} em nível mínimo de concentração nas mesmas.

No grupo de soluções D, nota-se que o mesmo é caracterizado pela presença de soluções que possuem os íons Cd^{2+} e Co^{2+} com nível mínimo de concentração. Dentro do grupo há uma aproximação entre as misturas 61 a 64, que pode relacionar-se à presença de Ni em menor nível de concentração e encontram-se mais acima no grupo, enquanto que as

amostras 49 a 52 apresentam Ni^{2+} em maior nível de concentração e localizam-se mais abaixo no grupo, em relação ao eixo da PC2.

Com base na observação do grupo de soluções *E* nota-se que o mesmo é caracterizado pela presença de amostras que possuem os íons Cu^{2+} , com nível máximo de concentração e Cd^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} com menor nível de concentração.

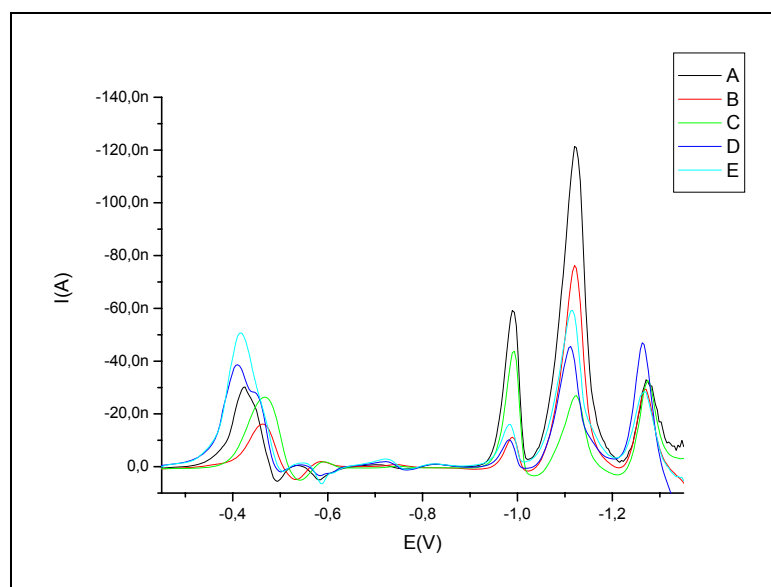


Figura 16. Voltamogramas representativos dos grupos da PCA sobrepostos.

Um gráfico foi construído contendo um voltamograma de uma mistura de cada grupo gerado na análise das componentes principais. Observou-se através da figura 16 um deslocamento dos potenciais de meia onda correspondentes ao íon cobre e também uma variação nas alturas de pico, as quais se diferenciaram mesmo quando estavam presentes nas misturas com concentrações iguais. Observa-se também a interferência entre Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} , sendo difícil identificar os picos referentes a estes íons, os quais mostraram-se bem definidos em suas varreduras individuais. Isto pode ser causado por uma competição entre estes íons pelo ligante oxina.

Nos voltamogramas da figura 16, também foi possível observar maiores sinais de corrente para cobalto nas amostras dos grupos A (amostra 44) e B (amostra 16), o que está de acordo com as concentrações deste íon no planejamento e com a característica destes grupos frente a PCA.

Observam-se maiores intensidades de sinal de Ni^{2+} nas amostras 18 (grupo C) e 44 (grupo A), nas quais este íon apresenta nível máximo de concentração. Porém, verificou-se a variação nas alturas dos picos de níquel, mesmo estando presente com mesmo valor de concentração nas amostras sintéticas, o que pode estar relacionada à cinética lenta de formação do complexo níquel-DMG, que se torna mais lenta na presença de oxina. A supressão na altura do pico de níquel na presença de oxina pode ser devido à competição entre os dois ligantes.

Com relação ao pico de Zn^{2+} a maior intensidade de corrente foi correspondente à amostra 53 (grupo D), enquanto o sinal das demais misturas coincidiu, uma vez que as mesmas apresentam Zn^{2+} em nível mínimo de concentração.

4.2.1. PCA para conjunto de dados submetidos ao pré-processamento do tipo Savgol

Os dados de corrente foram inicialmente submetidos ao pré-processamento por uma técnica de filtragem de dados, buscando a remoção ou minimização de sinais indesejados. Utilizou-se o filtro suavizador Savitzky-Golay (Savgol), que suaviza e diferencia os dados. Este filtro é também conhecido como Mínimos Quadrados ou DISPO (*"Digital Smoothing Polynomia"*, em português, Polinômio de Suavização Digital). Ele utiliza Erros Quadrados Mínimos para calcular um polinômio de tamanho e grau determinados que melhor ajuste o conjunto de dados. A convolução do polinômio com o intervalo de dados originais da janela de interesse gera um novo vetor com os dados filtrados. A idéia principal deste filtro é de aproximar a função base dentro da janela de suavização não por uma constante, a qual estima a média, mas por um polinômio de ordem maior. Utilizações recursivas desse filtro sobre um dado conjunto resultarão em dados filtrados com formato semelhante ao polinômio utilizado [42].

No pré-processamento do tipo Savgol, introduz-se a coluna da matriz de vetores a ser suavizada e as variáveis opcionais que especificam o

número de pontos em filtro, a ordem do polinômio, e o número da ordem da derivada. Os resultados são as colunas da matriz de vetores suavizadas e, ou, diferenciadas e a matriz de coeficientes que pode ser usada para criar uma nova matriz suavizada e, ou, diferenciada.

Nesta análise, aplicou-se um filtro de 15 pontos com polinômio de quinta ordem e concomitantemente aplicou-se a derivada primeira aos dados. A necessidade de utilização destes parâmetros na construção do modelo indicam uma não linearidade do mesmo.

Os resultados descritos em duas componentes principais PC1 e PC2 que detinham a maior variância estão dispostos graficamente como mostrado na figura 17.

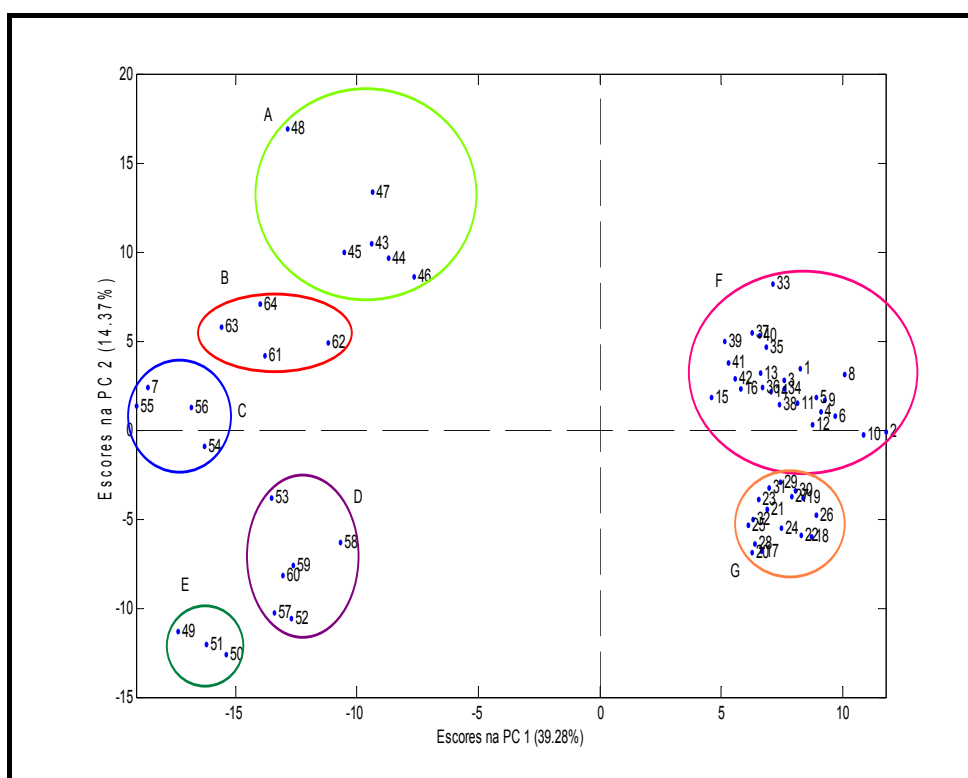


Figura 17. Escores para PC1 *versus* PC2 para dados suavizados e derivados.

Os dados de corrente são explicados por 53,65% da variância, sendo que a componente principal 1 (PC1) explicou 39,28% da variância e a componente principal 2 (PC2) explicou 14,37%.

Observando-se o gráfico da componente principal 1 (PC1) *versus* a componente principal 2 (PC2), nota-se que a PC1 é responsável principalmente por separar as soluções que contêm Cd^{2+} com nível mais alto

de concentração (soluções que se encontram à direita do eixo da PC1) das soluções que possuem Cd^{2+} com nível mais baixo de concentração (soluções que se encontram à esquerda do eixo da PC1). Na análise do gráfico também nota-se que a PC2 é responsável principalmente por separar as soluções que contêm Co^{2+} com nível mais alto de concentração (soluções que se encontram acima do eixo da PC2) das soluções que possuem Co^{2+} com nível mais baixo de concentração (soluções que se encontram abaixo do eixo da PC2).

Foi possível distinguir sete grupos diferentes no gráfico mostrado na figura 37, estes estão identificados pelas letras *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F* e *G*.

Com base na observação do grupo de soluções *A* nota-se que o grupo é caracterizado pela presença de Co^{2+} com nível máximo de concentração, além de Cd^{2+} e Cu^{2+} em nível mínimo de concentração em todas as amostras. A amostra 48 encontra-se mais distante no grupo, provavelmente pelo fato de que ela possui apenas o íon cobalto com nível máximo de concentração.

Na observação do grupo de soluções *B*, nota-se que este grupo é caracterizado pela presença de soluções que possuem os íons Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} presentes com nível mínimo de concentração. Observa-se que a solução 62 encontra-se distante da solução 63, devido à amostra 62 possuir somente o íon chumbo com nível máximo de concentração enquanto a amostra 63 apresenta o íon zinco com nível máximo de concentração.

Analisando o grupo de soluções *C*, nota-se que o mesmo é caracterizado pela presença de amostras que possuem os íons Cu^{2+} com nível máximo de concentração e Ni^{2+} com nível mínimo de concentração. As amostras 7 e 55 se encontram mais à esquerda no grupo por causa da presença do íon zinco com nível máximo de concentração nestas soluções.

No grupo de soluções *D*, nota-se que o mesmo é caracterizado pela presença de soluções que possuem os íons Cd^{2+} e Co^{2+} com nível mínimo de concentração. As amostras 57 e 58 encontram-se distantes no grupo, pelo fato de a solução 57 diferenciar-se da 58 pela presença do íon zinco com nível máximo de concentração.

Com base na observação do grupo de soluções *E* nota-se que o mesmo é caracterizado pela presença de amostras que possuem os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} com nível máximo de concentração. As amostras 49 e 51 encontram-se mais à esquerda no grupo devido à presença de Zn^{2+} em nível máximo de concentração.

Numa avaliação geral dos grupos analisados acima pode-se dizer que a presença de íons chumbo promove o deslocamento das amostras destes grupos para a direita do gráfico (como pode ser observado nas amostras 46, 62, 54, 58 e 50), enquanto a presença de íons zinco provoca um deslocamento para a esquerda do gráfico, isto pode ser notado nas amostras 7, 55, 49, 51 e 63.

Com base na observação do grupo de soluções *F* nota-se que o mesmo é caracterizado pela presença de amostras que possuem o íon cobalto com nível máximo de concentração. Dentro do grupo verifica-se que as amostras 1 - 16 também se agrupam pela presença de Cd^{2+} em nível máximo de concentração e encontram-se mais abaixo e à direita do grupo, provavelmente pela presença do íon níquel tanto em nível máximo (soluções 1-8) quanto em nível mínimo de concentração (soluções 9 - 16). A amostra 15 encontra-se mais deslocada para a esquerda dentro do grupo, devido à presença de Zn^{2+} com nível máximo de concentração, enquanto a amostra 16 pode estar sendo influenciada pela presença de Cd^{2+} em maior nível de concentração.

Com base na observação do grupo de soluções *G* nota-se que o mesmo é caracterizado pela presença de amostras que possuem o íon cádmio com nível máximo de concentração e cobalto em menor nível de concentração.

4.3. Aplicação do método PLS

Para fins de calibração, misturas-padrão de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} foram preparadas em ácido nítrico $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de acordo com o planejamento experimental mostrado na tabela 1, num total de 64 soluções.

O método dos mínimos quadrados parciais (PLS) usando amostras sintéticas foi construído com os dados correspondentes aos valores de corrente medidos em diferentes potenciais do voltamograma de pulso diferencial (variáveis independentes, x) e com os dados de concentração (variáveis dependentes, y). Estes dados foram dispostos na forma de matrizes: matriz \mathbf{X} (correspondentes a dados de corrente, x) e matriz \mathbf{Y} (correspondentes a dados de concentração, y).

Foram construídos dois modelos com o PLS para os dados da matriz \mathbf{X} submetidos ao pré-processamento do tipo Savgol (Savitzky-Golay). Um modelo utiliza os dados da matriz \mathbf{X} suavizados com 15 pontos e polinômio de quinta ordem. No segundo modelo, os dados da matriz \mathbf{X} foram submetidos a uma suavização de 15 pontos com polinômio de quinta ordem e derivada de primeira ordem. A utilização de parâmetros como estes são um sinal de não linearidade do modelo construído, fato este que pode estar relacionado com a forte interferência dos íons estudados entre si e também pela competição dos mesmos durante o processo de complexação.

A presença ou não de amostras anômalas foi verificada pela utilização dos gráficos de Resíduos Estudentizados versus "Leverage". A presença de amostras anômalas é caracterizada pela presença simultânea de altos leverage e altos resíduos "Student".

A leverage define a influência que uma determinada amostra terá sobre o modelo. O resíduo estudentizado é uma indicação da falta de ajuste do valor y de uma amostra. Estudentizar alguma coisa significa tornar a média zero e a variância unitária.

As figuras 18(a) - 18(f) referem-se aos gráficos de resíduos estudentizados *versus* leverage para o modelo construído com os dados da

matriz **X** suavizados, e mostram que todas as amostras estão dentro da faixa permitida para os valores de resíduo de “Student” ($\pm 2,5$).

Com relação à leverage, observa-se que a maioria das amostras contidas nesses gráficos encontram-se com valores de leverage abaixo de 0,6, havendo exceções em todos os gráficos. Observa-se, no entanto que as amostras com leverage acima de 0,6 que poderiam ser fontes de erros têm valores de resíduo estudentizado dentro da faixa permitida para este parâmetro. Logo, conclui-se que não foi necessária a retirada de nenhuma amostra utilizada na construção deste modelo.

Nas figuras 19(a) - 19(f) observam-se os gráficos de resíduos estudentizados *versus* leverage para o modelo construído com os dados da matriz **X** suavizados e derivados. Eles mostram que todas as amostras estão dentro da faixa permitida para os valores de resíduo de Student ($\pm 2,5$) com exceção do gráfico referente ao íon Pb^{2+} , no qual a amostra 13 apresenta um valor de resíduo de “Student” acima da faixa permitida. Porém, esta amostra não constitui uma fonte de erro, pois possui um baixo valor de leverage (0,2).

Com relação à leverage, observa-se que a maioria das amostras contidas nos gráficos dos íons metálicos encontra-se com valores de “leverage” abaixo de 0,7, havendo exceções em todos os gráficos. Observa-se, no entanto que as amostras com “leverage” acima de 0,7 que poderiam ser fontes de erros têm valores de resíduos estudentizados dentro da faixa permitida para esse parâmetro. Logo, conclui-se que não foi necessária a retirada de nenhuma amostra utilizada na construção deste modelo.

A validação do modelo foi realizada com o método de validação cruzada do tipo “*leaving one out*”. No qual uma amostra de cada vez é retirada do conjunto de calibração e sua concentração é prevista, em seguida esta amostra é novamente inserida no conjunto de calibração e outra é retirada. Este procedimento é repetido até que todas as amostras tenham sido retiradas do conjunto de calibração e utilizadas como amostras de teste.

Para os dois modelos construídos o número de variáveis latentes foi determinado com base nos gráficos de RMSECV versus variável latente de cada íon metálico estudado.

O RMSECV (soma dos quadrados dos erros de previsão da validação cruzada) é uma medida da capacidade do modelo em prever novas amostras. Ele está relacionado ao valor de PRESS para o número de variáveis latentes incluídas no modelo. Na equação relativa ao cálculo do PRESS (equação 10), o que muda são os valores de \hat{y}_i , que agora se referem às previsões para as amostras não incluídas na formulação do modelo. O RMSECV é definido pela equação 16:

$$\text{RMSECV}_k = \sqrt{\frac{\text{PRESS}_k}{n}} \quad \text{Equação 16}$$

Onde PRESS_k é a soma dos quadrados dos erros de previsão para o modelo que inclui k fatores. É comum calcular o PRESS e então RMSECV, para uma validação cruzada do tipo “*leave one out*”, onde uma amostra de cada vez é deixada fora da formulação do modelo e prevista uma vez [43].

A figura 20(a) - 20(f) mostram os gráficos de RMSECV versus variável latente para o modelo construído com os dados da matriz \mathbf{X} suavizados, enquanto que a figura 21(a) - 21(f) mostram os mesmos gráficos, porém correspondentes ao modelo construído com os dados da matriz \mathbf{X} suavizados e derivados. É possível observar em todos os gráficos que o RMSECV atinge um valor mínimo em um determinado número de variáveis latentes, como exemplo, na figura 20(a) o mínimo para o RMSECV é atingido com 14 variáveis latentes. Deve-se escolher o número de variáveis latentes que corresponda ao valor mínimo para RMSECV, o qual leva à obtenção dos menores erros possíveis nas previsões. Utilizou-se 16 variáveis latentes para o modelo construído com dados suavizados e 17 variáveis latentes para o modelo cujos dados foram suavizados e derivados, isto porque os modelos foram construídos simultaneamente para os seis íons em estudo, e desta forma deve-se escolher um número de variáveis latentes que forneça uma boa previsão de concentração para todos os íons.

Os resultados obtidos através da validação cruzada para os modelos construídos com o PLS e os valores para os erros de previsão, são mostrados nas tabelas 5 - 16. Uma comparação entre os erros de previsão obtidos com os dois modelos construídos permite concluir que o modelo no qual os dados da matriz **X** foram suavizados e derivados forneceu menores erros do que o modelo onde os dados foram apenas suavizados. Os maiores erros obtidos referem-se ao íon Pb^{2+} , isto provavelmente pelo fato de o modelo construído não ter sido capaz de resolver a interferência de Cu^{2+} e Pb^{2+} . Porém, os resultados obtidos através da calibração multivariada não mostraram-se satisfatórios, provavelmente devido às fortes interferências dos íons entre si, bem como à competição pelos ligantes no processo de complexação dos íons.

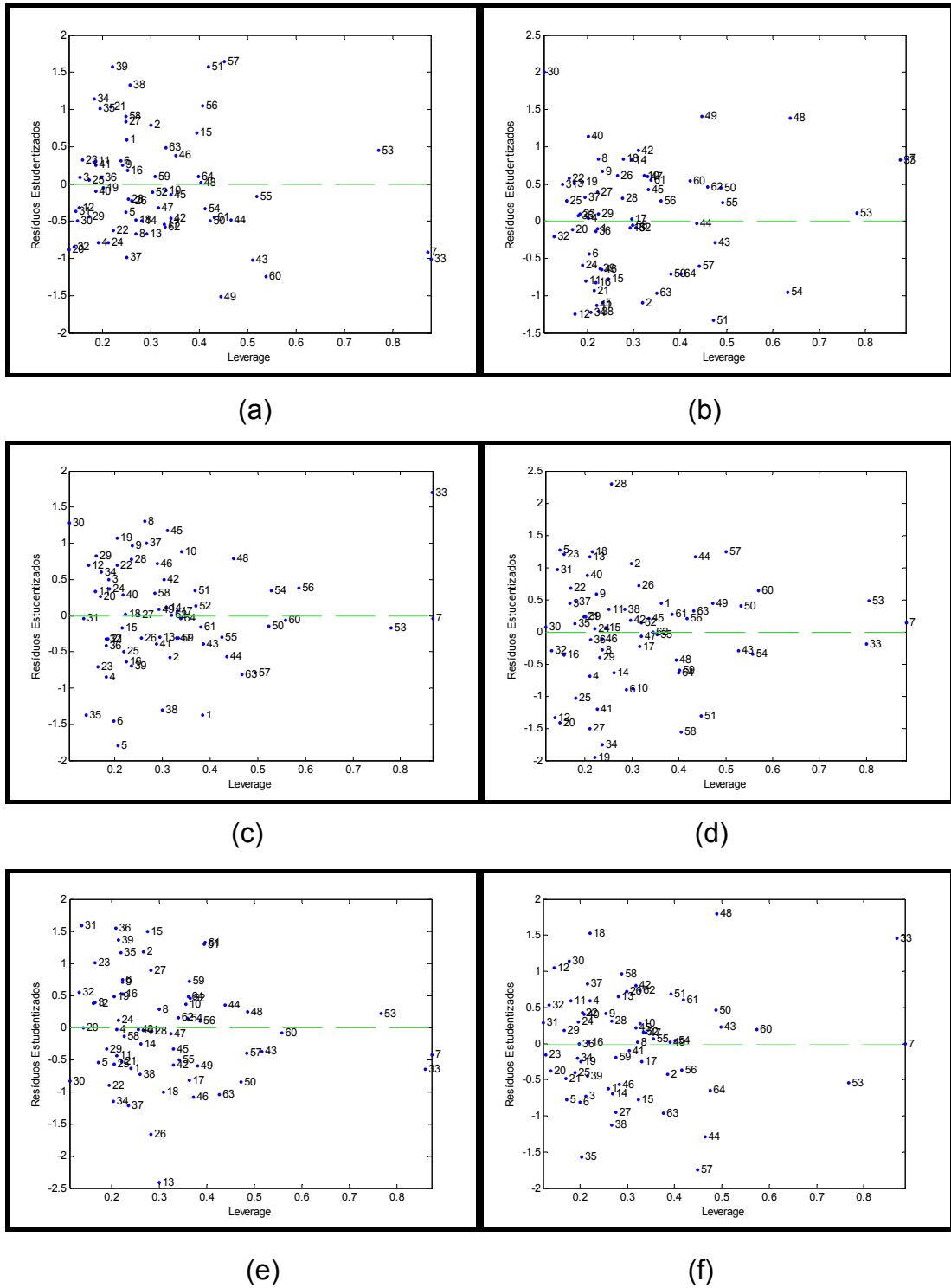


Figura 18. Resíduos Estudntizados *versus* Leverage com dados suavizados para (a) Cd^{2+} , (b) Co^{2+} , (c) Cu^{2+} , (d) Ni^{2+} , (e) Pb^{2+} e (f) Zn^{2+} .

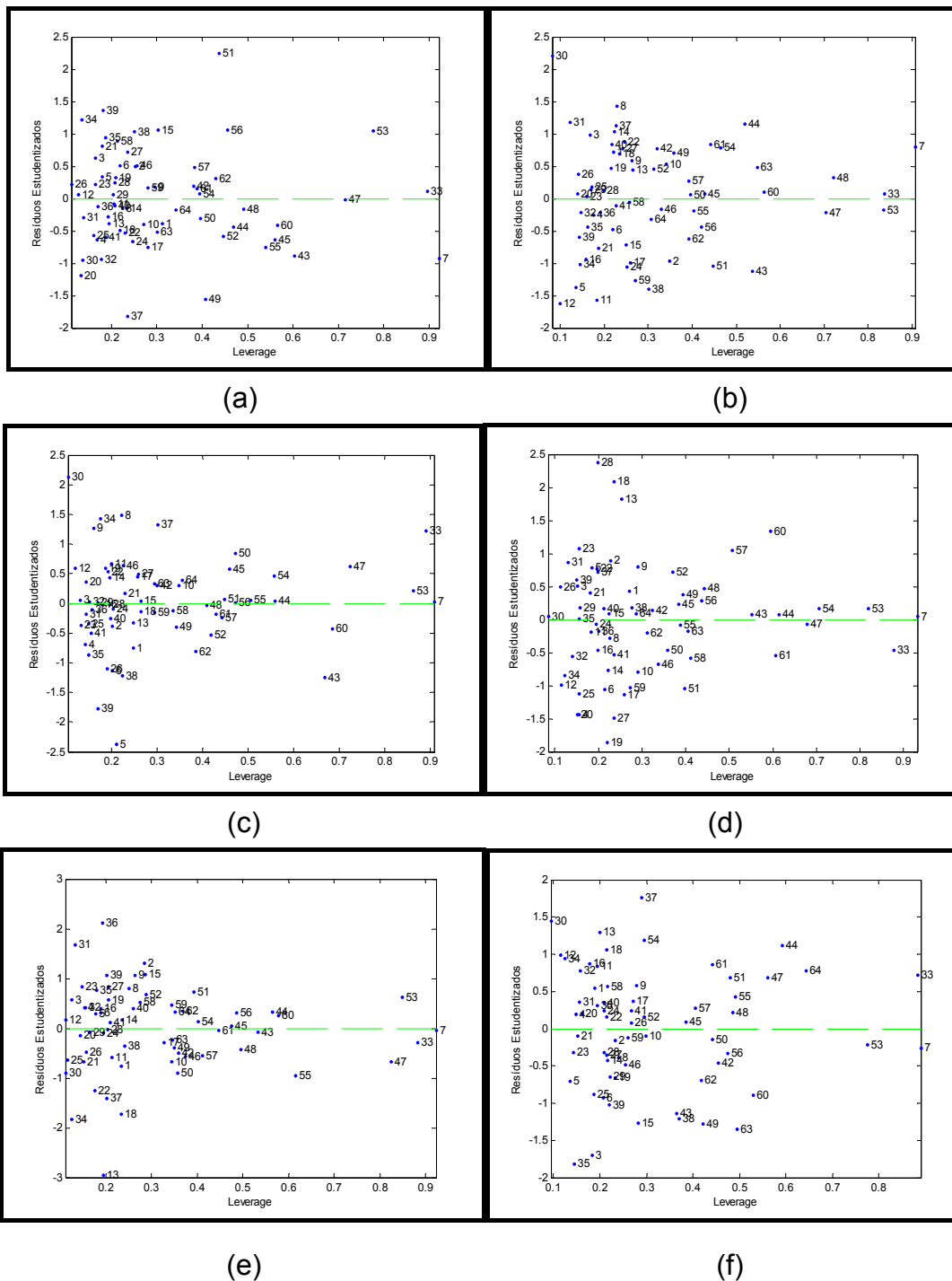


Figura 19. Resíduos Estudantizados versus Leverage com dados derivados e suavizados para (a) Cd^{2+} , (b) Co^{2+} , (c) Cu^{2+} , (d) Ni^{2+} , (e) Pb^{2+} e (f) Zn^{2+} .

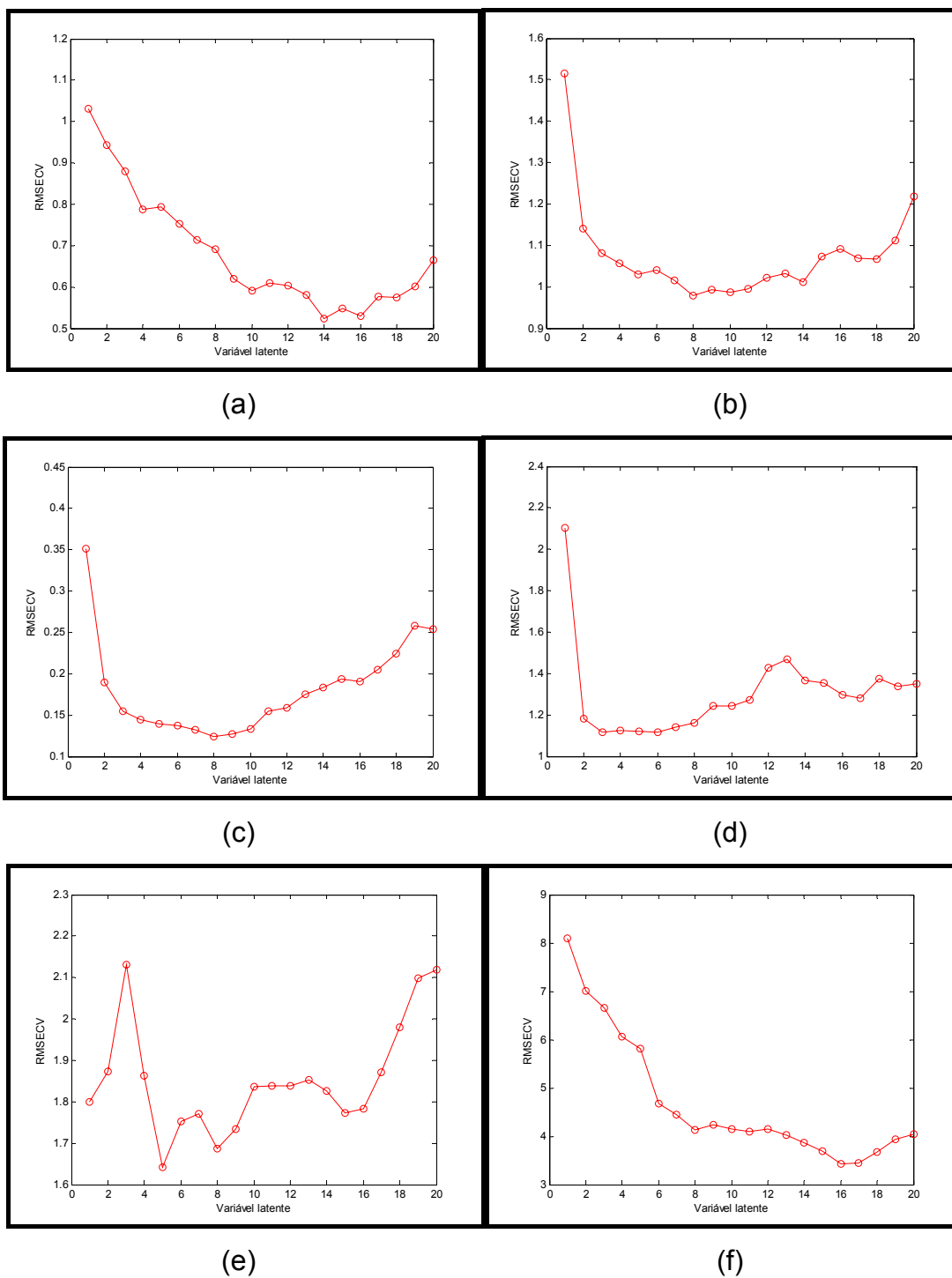


Figura 20. RMSECV versus variável latente com dados suavizados. (a) Cd^{2+} , (b) Co^{2+} , (c) Cu^{2+} , (d) Ni^{2+} , (e) Pb^{2+} , (f) Zn^{2+} .

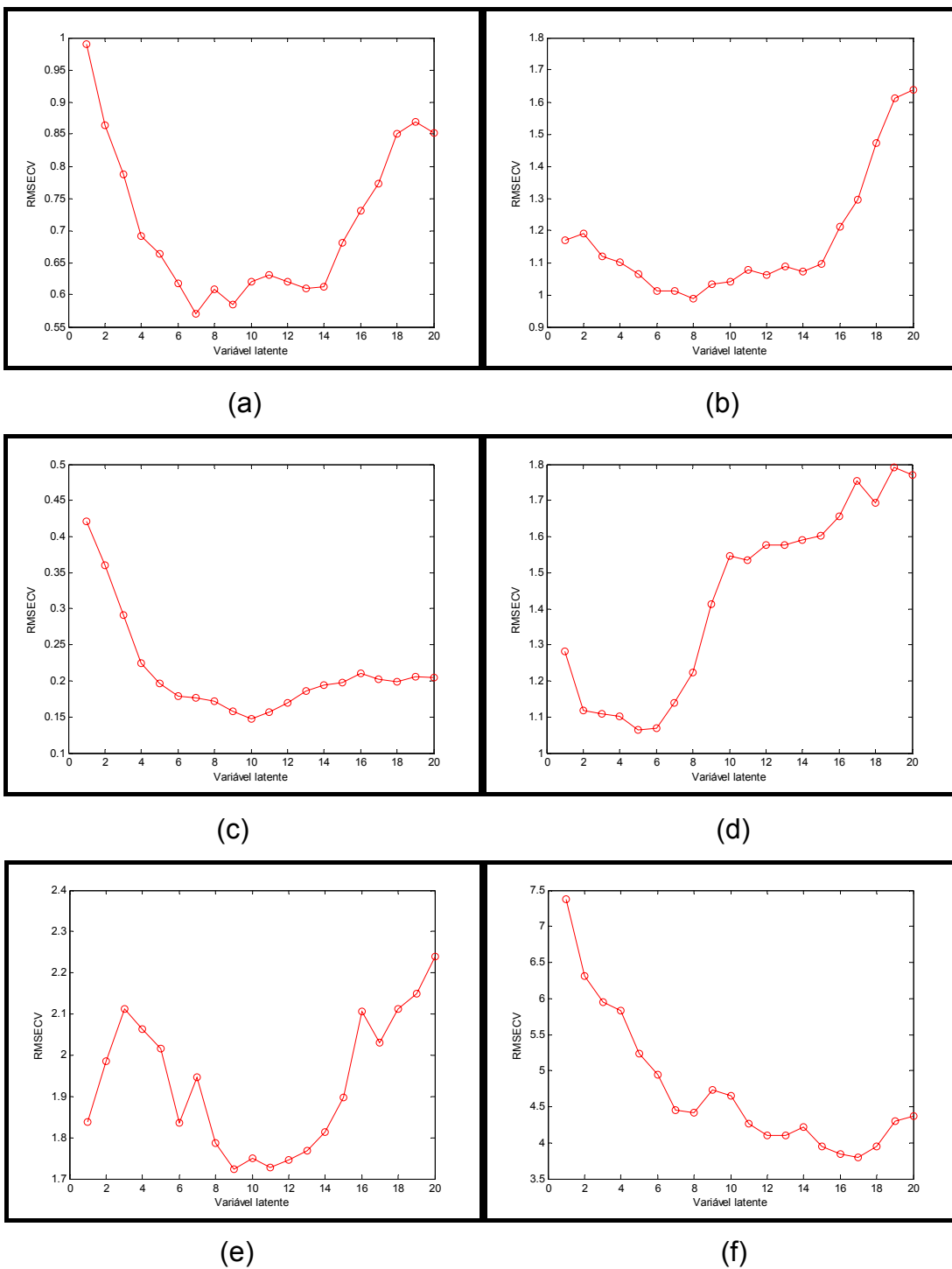


Figura 21. RMSECV versus variável latente com dados suavizados e derivados. (a) Cd^{2+} , (b) Co^{2+} , (c) Cu^{2+} , (d) Ni^{2+} , (e) Pb^{2+} , (f) Zn^{2+} .

Tabela 5. Resultados do PLS com dados suavizados para Cd²⁺.

Amostra	[Cd²⁺]_{esperada} (µg mL⁻¹)	[Cd²⁺]_{prevista} (µg mL⁻¹)	Erro de previsão (%)
1	4,00	4,27	6,79
2	4,00	4,35	8,71
3	4,00	4,04	1,00
4	4,00	3,62	-9,40
5	4,00	3,83	-4,34
6	4,00	4,14	3,58
7	4,00	3,83	-4,33
8	4,00	3,70	-7,58
9	4,00	4,12	2,90
10	4,00	3,96	-0,98
11	4,00	4,14	3,50
12	4,00	3,84	-3,98
13	4,00	3,70	-7,48
14	4,00	3,77	-5,63
15	4,00	4,28	7,02
16	4,00	4,08	2,10
17	4,00	3,76	-5,88
18	4,00	3,78	-5,45
19	4,00	3,97	-0,66
20	4,00	3,57	-10,82
21	4,00	4,48	12,12
22	4,00	3,71	-7,33
23	4,00	4,16	3,90
24	4,00	3,63	-9,32
25	4,00	4,03	0,70
26	4,00	3,90	-2,54
27	4,00	4,38	9,61
28	4,00	3,90	-2,41
29	4,00	3,79	-5,32
30	4,00	3,76	-6,10
31	4,00	3,82	-4,51
32	4,00	3,58	-10,43

Continuação da tabela 5.

Amostra	[Cd²⁺]_{esperada} (µg mL⁻¹)	[Cd²⁺]_{prevista} (µg mL⁻¹)	Erro de previsão (%)
33	1,50	1,31	-12,35
34	1,50	2,04	36,22
35	1,50	1,98	31,85
36	1,50	1,54	2,62
37	1,50	1,05	-30,14
38	1,50	2,11	40,38
39	1,50	2,23	48,93
40	1,50	1,45	-3,34
41	1,50	1,62	7,89
42	1,50	1,30	-13,06
43	1,50	1,12	-25,24
44	1,50	1,31	-12,43
45	1,50	1,44	-4,21
46	1,50	1,66	10,68
47	1,50	1,36	-9,31
48	1,50	1,51	0,49
49	1,50	0,91	-39,66
50	1,50	1,30	-13,41
51	1,50	2,13	42,28
52	1,50	1,45	-3,42
53	1,50	1,62	7,66
54	1,50	1,37	-8,94
55	1,50	1,44	-4,04
56	1,50	1,93	28,58
57	1,50	2,14	42,78
58	1,50	1,91	27,57
59	1,50	1,54	2,83
60	1,50	1,05	-29,84
61	1,50	1,32	-12,03
62	1,50	1,25	-16,74
63	1,50	1,71	13,92
64	1,50	1,54	2,85

Tabela 6. Resultados do PLS com dados suavizados para Co^{2+} .

Amostra	$[\text{Co}^{2+}]_{\text{esperada}}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	$[\text{Co}^{2+}]_{\text{prevista}}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Erro de previsão (%)
1	8,00	7,94	-0,75
2	8,00	7,40	-7,48
3	8,00	8,31	3,82
4	8,00	8,02	0,24
5	8,00	7,36	-7,96
6	8,00	7,74	-3,26
7	8,00	8,18	2,31
8	8,00	8,48	6,04
9	8,00	8,39	4,83
10	8,00	8,33	4,17
11	8,00	7,52	-5,94
12	8,00	7,25	-9,37
13	8,00	7,95	-0,65
14	8,00	8,46	5,74
15	8,00	7,55	-5,60
16	8,00	7,52	-6,04
17	2,50	2,51	0,52
18	2,50	2,97	18,79
19	2,50	2,82	12,74
20	2,50	2,43	-2,78
21	2,50	1,95	-21,88
22	2,50	2,85	14,06
23	2,50	2,56	2,20
24	2,50	2,15	-14,16
25	2,50	2,67	6,61
26	2,50	2,84	13,75
27	2,50	2,73	9,13
28	2,50	2,67	6,95
29	2,50	2,56	2,31
30	2,50	3,76	50,27
31	2,50	2,80	12,13
32	2,50	2,38	-5,00

Continuação da tabela 6.

Amostra	[Co²⁺]_{esperada} (µg mL⁻¹)	[Co²⁺]_{prevista} (µg mL⁻¹)	Erro de previsão (%)
33	8,00	8,19	2,39
34	8,00	7,28	-9,04
35	8,00	8,05	0,57
36	8,00	7,92	-1,02
37	8,00	8,19	2,35
38	8,00	7,29	-8,87
39	8,00	7,62	-4,70
40	8,00	8,67	8,39
41	8,00	7,34	-8,24
42	8,00	8,52	6,53
43	8,00	7,86	-1,71
44	8,00	7,98	-0,22
45	8,00	8,23	2,83
46	8,00	7,62	-4,72
47	8,00	8,33	4,07
48	8,00	8,55	6,89
49	2,50	3,19	27,79
50	2,50	2,71	8,44
51	2,50	1,86	-25,56
52	2,50	2,45	-1,91
53	2,50	2,53	1,39
54	2,50	2,11	-15,42
55	2,50	2,62	4,76
56	2,50	2,65	5,81
57	2,50	2,20	-11,99
58	2,50	2,47	-1,35
59	2,50	2,13	-14,83
60	2,50	2,77	10,78
61	2,50	2,80	11,84
62	2,50	2,72	8,92
63	2,50	1,99	-20,59
64	2,50	2,13	-14,66

Tabela 7. Resultados do PLS com dados suavizados para Cu^{2+} .

Amostra	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{esperada}}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{prevista}}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Erro de previsão (%)
1	1,50	1,39	-7,40
2	1,50	1,45	-3,28
3	1,50	1,55	3,04
4	1,50	1,42	-5,28
5	1,50	1,34	-10,96
6	1,50	1,37	-8,99
7	1,50	1,50	-0,09
8	1,50	1,62	7,70
9	0,65	0,74	13,43
10	0,65	0,72	11,39
11	0,65	0,68	4,93
12	0,65	0,72	10,29
13	0,65	0,62	-3,91
14	0,65	0,66	1,51
15	0,65	0,63	-2,39
16	0,65	0,59	-8,91
17	1,50	1,50	0,34
18	1,50	1,50	0,14
19	1,50	1,60	6,53
20	1,50	1,52	1,62
21	1,50	1,47	-1,98
22	1,50	1,56	4,25
23	1,50	1,43	-4,41
24	1,50	1,53	2,29
25	0,65	0,61	-6,92
26	0,65	0,62	-4,25
27	0,65	0,65	0,03
28	0,65	0,72	10,81
29	0,65	0,73	11,98
30	0,65	0,77	19,13
31	0,65	0,65	-0,63
32	0,65	0,62	-4,62

Continuação da tabela 7.

Amostra	[Cu²⁺]_{esperada} (µg mL⁻¹)	[Cu²⁺]_{prevista} (µg mL⁻¹)	Erro de previsão (%)
33	1,50	1,56	4,28
34	1,50	1,56	3,77
35	1,50	1,37	-8,79
36	1,50	1,46	-2,59
37	1,50	1,59	5,88
38	1,50	1,39	-7,48
39	1,50	1,44	-4,19
40	1,50	1,53	1,75
41	0,65	0,62	-5,32
42	0,65	0,69	6,55
43	0,65	0,62	-4,93
44	0,65	0,61	-6,77
45	0,65	0,75	15,55
46	0,65	0,71	9,61
47	0,65	0,62	-4,05
48	0,65	0,71	9,37
49	1,50	1,51	0,48
50	1,50	1,49	-0,69
51	1,50	1,53	1,88
52	1,50	1,51	0,73
53	1,50	1,49	-0,54
54	1,50	1,52	1,63
55	1,50	1,48	-1,57
56	1,50	1,53	1,68
57	0,65	0,59	-8,94
58	0,65	0,68	4,20
59	0,65	0,62	-4,08
60	0,65	0,65	-0,67
61	0,65	0,64	-2,00
62	0,65	0,65	0,02
63	0,65	0,59	-9,48
64	0,65	0,65	-0,60

Tabela 8. Resultados do PLS com dados suavizados para Ni²⁺.

Amostra	[Ni²⁺]_{esperada} (µg mL⁻¹)	[Ni²⁺]_{prevista} (µg mL⁻¹)	Erro de previsão (%)
1	8,00	8,27	3,38
2	8,00	8,68	8,53
3	8,00	8,31	3,91
4	8,00	7,53	-5,92
5	2,50	3,4	36,14
6	2,50	1,91	-23,54
7	2,50	2,53	1,40
8	2,50	2,31	-7,62
9	8,00	8,40	5,00
10	8,00	7,42	-7,19
11	8,00	8,23	2,88
12	8,00	7,04	-11,98
13	2,50	3,3	31,98
14	2,50	2,07	-17,06
15	2,50	2,54	1,63
16	2,50	2,24	-10,41
17	8,00	7,85	-1,89
18	8,00	8,85	10,62
19	8,00	6,67	-16,65
20	8,00	6,99	-12,65
21	2,50	2,66	6,35
22	2,50	2,98	19,26
23	2,50	3,36	34,4
24	2,50	2,53	1,26
25	8,00	7,28	-9,04
26	8,00	8,46	5,75
27	8,00	6,96	-12,97
28	8,00	9,54	19,19
29	2,50	2,23	-10,95
30	2,50	2,55	2,11
31	2,50	3,20	27,86
32	2,50	2,29	-8,43

Continuação da tabela 8.

Amostra	[Ni²⁺]_{esperada} (µg mL⁻¹)	[Ni²⁺]_{prevista} (µg mL⁻¹)	Erro de previsão (%)
33	8,00	7,94	-0,81
34	8,00	6,81	-14,89
35	8,00	8,09	1,15
36	8,00	7,91	-1,10
37	2,50	2,82	12,96
38	2,50	2,73	9,08
39	2,50	2,66	6,47
40	2,50	3,11	24,31
41	8,00	7,18	-10,23
42	8,00	8,12	1,45
43	8,00	7,84	-1,95
44	8,00	8,68	8,51
45	2,50	2,63	5,28
46	2,50	2,43	-2,92
47	2,50	2,45	-1,88
48	2,50	2,23	-10,71
49	8,00	8,25	3,07
50	8,00	8,21	2,65
51	8,00	7,25	-9,42
52	8,00	8,08	1,06
53	2,50	2,67	6,62
54	2,50	2,32	-7,19
55	2,50	2,47	-1,28
56	2,50	2,62	4,73
57	8,00	8,68	8,51
58	8,00	7,07	-11,60
59	8,00	7,64	-4,46
60	8,00	8,32	4,03
61	2,50	2,67	6,65
62	2,50	2,5	-0,13
63	2,50	2,69	7,60
64	2,50	2,12	-15,23

Tabela 9. Resultados do PLS com dados suavizados para Pb^{2+} .

Amostra	$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{esperada}}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{prevista}}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Erro de previsão (%)
1	6,00	5,27	-12,09
2	6,00	7,32	22,02
3	2,50	2,96	18,52
4	2,50	2,46	-1,65
5	6,00	5,35	-10,91
6	6,00	6,86	14,26
7	2,50	2,30	-7,89
8	2,50	2,81	12,41
9	6,00	6,81	13,43
10	6,00	6,38	6,34
11	2,50	1,99	-20,29
12	2,50	2,94	17,74
13	6,00	3,35	-44,15
14	6,00	5,71	-4,92
15	2,50	4,16	66,46
16	2,50	3,10	23,98
17	6,00	5,15	-14,24
18	6,00	4,90	-18,30
19	2,50	3,06	22,55
20	2,50	2,49	-0,44
21	6,00	5,39	-10,22
22	6,00	4,95	-17,57
23	2,50	3,71	48,22
24	2,50	2,63	5,24
25	6,00	5,34	-11,01
26	6,00	4,15	-30,81
27	2,50	3,48	39,40
28	2,50	2,43	-2,75
29	6,00	5,61	-6,52
30	6,00	4,97	-17,10
31	2,50	4,44	77,46
32	2,50	3,17	26,86

Continuação da tabela 9.

Amostra	[Pb²⁺]_{esperada} (µg mL⁻¹)	[Pb²⁺]_{prevista} (µg mL⁻¹)	Erro de previsão (%)
33	6,00	5,68	-5,31
34	6,00	4,65	-22,43
35	2,50	3,85	54,14
36	2,50	4,29	71,77
37	6,00	4,61	-23,19
38	6,00	5,18	-13,69
39	2,50	4,09	63,51
40	2,50	2,47	-1,38
41	6,00	5,95	-0,81
42	6,00	5,38	-10,39
43	2,50	2,16	-13,57
44	2,50	2,85	13,83
45	6,00	5,65	-5,88
46	6,00	4,88	-18,69
47	2,50	2,39	-4,43
48	2,50	2,73	9,13
49	6,00	5,38	-10,39
50	6,00	5,19	-13,55
51	2,50	3,82	52,97
52	2,50	2,98	19,16
53	6,00	6,13	2,22
54	6,00	6,14	2,32
55	2,50	1,96	-21,64
56	2,50	2,60	4,08
57	6,00	5,62	-6,31
58	6,00	5,84	-2,71
59	2,50	3,25	29,97
60	2,50	2,42	-3,03
61	6,00	7,35	22,52
62	6,00	6,16	2,72
63	2,50	1,46	-41,66
64	2,50	3,00	19,97

Tabela 10. Resultados do PLS com dados suavizados para Zn^{2+} .

Amostra	$[Zn^{2+}]_{esperada}$ ($\mu g mL^{-1}$)	$[Zn^{2+}]_{prevista}$ ($\mu g mL^{-1}$)	Erro de previsão (%)
1	40,00	38,62	-3,44
2	24,00	23,15	-3,56
3	40,00	38,32	-4,20
4	24,00	25,35	5,63
5	40,00	38,17	-4,59
6	24,00	22,13	-7,81
7	40,00	40,00	-0,01
8	24,00	24,04	0,16
9	40,00	40,92	2,30
10	24,00	24,58	2,42
11	40,00	41,37	3,42
12	24,00	26,49	10,36
13	40,00	41,42	3,56
14	24,00	22,47	-6,35
15	40,00	38,35	-4,11
16	24,00	24,05	0,19
17	40,00	39,46	-1,34
18	24,00	27,47	14,46
19	40,00	39,43	-1,43
20	24,00	23,10	-3,75
21	40,00	38,85	-2,88
22	24,00	24,99	4,13
23	40,00	39,63	-0,94
24	24,00	24,69	2,89
25	40,00	39,06	-2,34
26	24,00	25,54	6,43
27	40,00	37,90	-5,26
28	24,00	24,68	2,84
29	40,00	40,42	1,06
30	24,00	26,68	11,15
31	40,00	40,69	1,74
32	24,00	25,29	5,37

Continuação da tabela 10.

Amostra	[Zn²⁺]_{esperada} (µg mL⁻¹)	[Zn²⁺]_{prevista} (µg mL⁻¹)	Erro de previsão (%)
33	40,00	41,35	3,39
34	24,00	23,51	-2,03
35	40,00	36,39	-9,03
36	24,00	23,98	-0,09
37	40,00	41,88	4,70
38	24,00	21,51	-10,38
39	40,00	38,97	-2,59
40	24,00	24,94	3,90
41	40,00	39,80	-0,50
42	24,00	25,72	7,15
43	40,00	40,42	1,05
44	24,00	21,56	-10,17
45	40,00	40,46	1,15
46	24,00	22,76	-5,18
47	40,00	40,3	0,76
48	24,00	27,32	13,83
49	40,00	40,05	0,12
50	24,00	24,85	3,52
51	40,00	41,37	3,42
52	24,00	24,34	1,42
53	40,00	39,32	-1,69
54	24,00	24,07	0,29
55	40,00	40,13	0,33
56	24,00	23,27	-3,03
57	40,00	36,66	-8,35
58	24,00	26,11	8,79
59	40,00	39,56	-1,09
60	24,00	24,32	1,32
61	40,00	41,17	2,94
62	24,00	25,55	6,47
63	40,00	38,03	-4,93
64	24,00	22,79	-5,05

Tabela 11. Resultados do PLS, dados suavizados e derivados para Cd²⁺.

Amostra	[Cd²⁺]_{esperada} (µg mL⁻¹)	[Cd²⁺]_{prevista} (µg mL⁻¹)	Erro de previsão (%)
1	4,00	3,88	-3.05
2	4,00	4,16	4.10
3	4,00	4,22	5.51
4	4,00	3,78	-5.62
5	4,00	4,12	2.92
6	4,00	4,17	4.28
7	4,00	3,90	-2.49
8	4,00	3,95	-1.30
9	4,00	4,06	1.42
10	4,00	3,87	-3.28
11	4,00	3,97	-0.70
12	4,00	4,02	0.57
13	4,00	3,87	-3.33
14	4,00	3,95	-1.29
15	4,00	4,34	8.48
16	4,00	3,90	-2.40
17	4,00	3,75	-6.17
18	4,00	3,83	-4.18
19	4,00	4,11	2.74
20	4,00	3,57	-10.67
21	4,00	4,28	7.08
22	4,00	3,82	-4.52
23	4,00	4,07	1.86
24	4,00	3,78	-5.50
25	4,00	3,80	-5.01
26	4,00	4,08	1.95
27	4,00	4,24	6.03
28	4,00	4,08	2.11
29	4,00	4,02	0.46
30	4,00	3,66	-8.54
31	4,00	3,89	-2.65
32	4,00	3,67	-8.17

Continuação da tabela 11.

Amostra	[Cd²⁺]_{esperada} (µg mL⁻¹)	[Cd²⁺]_{prevista} (µg mL⁻¹)	Erro de previsão (%)
33	1,50	1,51	0,95
34	1,50	1,94	29,02
35	1,50	1,82	21,60
36	1,50	1,46	-2,83
37	1,50	0,89	-40,61
38	1,50	1,84	22,70
39	1,50	1,97	31,53
40	1,50	1,46	-2,64
41	1,50	1,29	-13,89
42	1,50	1,56	3,91
43	1,50	1,29	-14,23
44	1,50	1,38	-8,09
45	1,50	1,34	-10,90
46	1,50	1,67	11,16
47	1,50	1,50	-0,23
48	1,50	1,46	-2,88
49	1,50	1,04	-30,64
50	1,50	1,41	-6,13
51	1,50	2,15	43,05
52	1,50	1,33	-11,1
53	1,50	1,69	12,65
54	1,50	1,52	1,31
55	1,50	1,30	-13,09
56	1,50	1,80	19,92
57	1,50	1,65	9,69
58	1,50	1,80	20,04
59	1,50	1,55	3,53
60	1,50	1,40	-6,93
61	1,50	1,54	2,97
62	1,50	1,59	6,05
63	1,50	1,33	-11,13
64	1,50	1,45	-3,64

Tabela 12. Resultados do PLS, dados suavizados e derivados para Co^{2+} .

Amostra	$[\text{Co}^{2+}]_{\text{esperada}}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	$[\text{Co}^{2+}]_{\text{prevista}}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Erro de previsão (%)
1	8,00	8,29	3,65
2	8,00	7,63	-4,57
3	8,00	8,41	5,17
4	8,00	7,89	-1,33
5	8,00	7,41	-7,41
6	8,00	7,80	-2,49
7	8,00	8,11	1,43
8	8,00	8,58	7,30
9	8,00	8,24	2,95
10	8,00	8,20	2,53
11	8,00	7,34	-8,26
12	8,00	7,28	-8,94
13	8,00	8,18	2,22
14	8,00	8,43	5,32
15	8,00	7,71	-3,58
16	8,00	7,60	-5,04
17	2,50	2,10	-15,89
18	2,50	2,78	11,15
19	2,50	2,69	7,65
20	2,50	2,53	1,17
21	2,50	2,18	-12,8
22	2,50	2,85	14,16
23	2,50	2,51	0,47
24	2,50	2,07	-17,00
25	2,50	2,58	3,12
26	2,50	2,66	6,41
27	2,50	2,81	12,45
28	2,50	2,55	1,98
29	2,50	2,56	2,35
30	2,50	3,48	39,37
31	2,50	3,01	20,57
32	2,50	2,41	-3,78

Continuação da tabela 12.

Amostra	[Co²⁺]_{esperada} (µg mL⁻¹)	[Co²⁺]_{prevista} (µg mL⁻¹)	Erro de previsão (%)
33	8,00	8,01	0,17
34	8,00	7,56	-5,50
35	8,00	7,81	-2,36
36	8,00	7,91	-1,11
37	8,00	8,46	5,76
38	8,00	7,45	-6,82
39	8,00	7,74	-3,21
40	8,00	8,34	4,27
41	8,00	7,95	-0,60
42	8,00	8,3	3,69
43	8,00	7,64	-4,44
44	8,00	8,37	4,63
45	8,00	8,03	0,33
46	8,00	7,94	-0,81
47	8,00	7,94	-0,70
48	8,00	8,08	1,00
49	2,50	2,76	10,41
50	2,50	2,52	0,78
51	2,50	2,14	-14,47
52	2,50	2,68	7,02
53	2,50	2,47	-1,37
54	2,50	2,77	10,75
55	2,50	2,43	-2,80
56	2,50	2,34	-6,32
57	2,50	2,60	3,90
58	2,50	2,48	-0,90
59	2,50	2,00	-20,16
60	2,50	2,53	1,25
61	2,50	2,79	11,55
62	2,50	2,27	-9,01
63	2,50	2,65	5,94
64	2,50	2,38	-5,00

Tabela 13. Resultados do PLS, dados suavizados e derivados para Cu^{2+} .

Amostra	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{esperada}}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{prevista}}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Erro de previsão (%)
1	1,50	1,45	-3,26
2	1,50	1,47	-1,71
3	1,50	1,50	0,23
4	1,50	1,45	-3,22
5	1,50	1,34	-10,62
6	1,50	1,42	-5,07
7	1,50	1,50	0,04
8	1,50	1,60	6,55
9	0,65	0,74	13,47
10	0,65	0,67	2,84
11	0,65	0,69	6,90
12	0,65	0,69	6,49
13	0,65	0,63	-3,29
14	0,65	0,68	4,51
15	0,65	0,65	0,32
16	0,65	0,65	-0,18
17	1,50	1,53	1,94
18	1,50	1,49	-0,58
19	1,50	1,54	2,70
20	1,50	1,52	1,65
21	1,50	1,51	0,72
22	1,50	1,54	2,43
23	1,50	1,47	-1,75
24	1,50	1,49	-0,44
25	0,65	0,63	-3,69
26	0,65	0,58	-11,45
27	0,65	0,68	4,92
28	0,65	0,65	-0,16
29	0,65	0,65	0,01
30	0,65	0,80	23,28
31	0,65	0,64	-2,00
32	0,65	0,65	0,22

Continuação da tabela 13.

Amostra	[Cu²⁺]_{esperada} (µg mL⁻¹)	[Cu²⁺]_{prevista} (µg mL⁻¹)	Erro de previsão (%)
33	1,50	1,53	2,01
34	1,50	1,60	6,48
35	1,50	1,44	-4,02
36	1,50	1,49	-0,5
37	1,50	1,58	5,59
38	1,50	1,42	-5,43
39	1,50	1,38	-8,14
40	1,50	1,48	-1,14
41	0,65	0,62	-5,3
42	0,65	0,67	2,89
43	0,65	0,60	-8,32
44	0,65	0,65	0,23
45	0,65	0,68	4,88
46	0,65	0,69	6,47
47	0,65	0,67	3,79
48	0,65	0,65	-0,33
49	1,5	1,48	-1,61
50	1,5	1,55	3,05
51	1,50	1,50	0,23
52	1,50	1,47	-2,04
53	1,50	1,51	0,38
54	1,50	1,52	1,55
55	1,50	1,50	0,18
56	1,50	1,50	0,04
57	0,65	0,64	-2,10
58	0,65	0,64	-1,17
59	0,65	0,64	-1,48
60	0,65	0,63	-2,77
61	0,65	0,64	-1,65
62	0,65	0,60	-7,36
63	0,65	0,67	3,19
64	0,65	0,67	3,64

Tabela 14. Resultados do PLS, dados suavizados e derivados para Ni²⁺.

Amostra	[Ni²⁺]_{esperada} (µg mL⁻¹)	[Ni²⁺]_{prevista} (µg mL⁻¹)	Erro de previsão (%)
1	8,00	8,26	3,21
2	8,00	8,56	6,98
3	8,00	8,33	4,19
4	8,00	7,05	-11,85
5	2,50	3,00	20,2
6	2,50	1,83	-26,92
7	2,50	2,51	0,30
8	2,50	2,32	-7,08
9	8,00	8,48	5,95
10	8,00	7,52	-5,98
11	8,00	7,88	-1,55
12	8,00	7,34	-8,30
13	2,50	3,62	44,89
14	2,50	2,01	-19,46
15	2,50	2,55	2,18
16	2,50	2,20	-12,01
17	8,00	7,30	-8,75
18	8,00	9,30	16,24
19	8,00	6,82	-14,7
20	8,00	7,05	-11,84
21	2,50	2,76	10,53
22	2,50	3,00	19,84
23	2,50	3,21	28,27
24	2,50	2,45	-1,99
25	8,00	7,26	-9,19
26	8,00	8,33	4,10
27	8,00	7,07	-11,68
28	8,00	9,52	18,97
29	2,50	2,62	4,82
30	2,50	2,53	1,24
31	2,50	3,07	22,81
32	2,50	2,13	-14,64

Continuação da tabela 14.

Amostra	[Ni²⁺]_{esperada} (µg mL⁻¹)	[Ni²⁺]_{prevista} (µg mL⁻¹)	Erro de previsão (%)
33	8,00	7,89	-1,44
34	8,00	7,43	-7,10
35	8,00	8,00	0,03
36	8,00	7,89	-1,43
37	2,50	2,96	18,44
38	2,50	2,61	4,34
39	2,50	2,90	15,92
40	2,50	2,61	4,30
41	8,00	7,67	-4,13
42	8,00	8,08	0,99
43	8,00	8,03	0,39
44	8,00	8,03	0,39
45	2,50	2,63	5,04
46	2,50	2,11	-15,72
47	2,50	2,47	-1,19
48	2,50	2,75	9,87
49	8,00	8,21	2,64
50	8,00	7,73	-3,36
51	8,00	7,42	-7,24
52	8,00	8,40	5,05
53	2,50	2,55	1,96
54	2,50	2,56	2,48
55	2,50	2,45	-2,02
56	2,50	2,65	6,04
57	8,00	8,52	6,55
58	8,00	7,68	-4,01
59	8,00	7,37	-7,87
60	8,00	8,60	7,55
61	2,50	2,25	-9,83
62	2,50	2,38	-4,76
63	2,50	2,40	-3,86
64	2,50	2,55	1,92

Tabela 15. Resultados do PLS, dados suavizados e derivados para Pb^{2+} .

Amostra	$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{esperada}}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{prevista}}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Erro de previsão (%)
1	6,00	5,23	-12,88
2	6,00	7,27	21,17
3	2,50	3,12	24,67
4	2,50	2,94	17,66
5	6,00	6,30	5,01
6	6,00	6,32	5,27
7	2,50	2,49	-0,56
8	2,50	3,29	31,78
9	6,00	7,05	17,44
10	6,00	5,37	-10,56
11	2,50	1,90	-23,86
12	2,50	2,67	6,93
13	6,00	2,94	-50,92
14	6,00	6,17	2,76
15	2,50	3,54	41,76
16	2,50	2,90	16,13
17	6,00	5,73	-4,54
18	6,00	4,26	-28,96
19	2,50	3,08	23,36
20	2,50	2,33	-6,65
21	6,00	5,29	-11,9
22	6,00	4,69	-21,8
23	2,50	3,39	35,66
24	2,50	2,40	-3,81
25	6,00	5,31	-11,56
26	6,00	5,48	-8,65
27	2,50	3,36	34,35
28	2,50	2,47	-1,27
29	6,00	5,92	-1,26
30	6,00	5,01	-16,43
31	2,50	4,30	71,86
32	2,50	2,93	17,28

Continuação da tabela 15.

Amostra	[Pb²⁺]_{esperada} (µg mL⁻¹)	[Pb²⁺]_{prevista} (µg mL⁻¹)	Erro de previsão (%)
33	6,00	5,89	-1,86
34	6,00	4,02	-32,94
35	2,50	3,29	31,61
36	2,50	4,69	87,75
37	6,00	4,54	-24,26
38	6,00	5,64	-5,98
39	2,50	3,60	43,92
40	2,50	2,90	15,86
41	6,00	6,12	2,00
42	6,00	5,54	-7,63
43	2,50	2,43	-2,66
44	2,50	2,75	10,01
45	6,00	6,04	0,64
46	6,00	5,48	-8,70
47	2,50	2,18	-12,98
48	2,50	2,15	-13,94
49	6,00	5,63	-6,10
50	6,00	5,17	-13,85
51	2,50	3,16	26,46
52	2,50	3,16	26,4
53	6,00	6,28	4,69
54	6,00	6,12	1,97
55	2,50	1,81	-27,49
56	2,50	2,75	10,06
57	6,00	5,51	-8,19
58	6,00	6,51	8,51
59	2,50	2,94	17,55
60	2,50	2,69	7,49
61	6,00	5,96	-0,60
62	6,00	6,32	5,31
63	2,50	2,28	-8,65
64	2,50	2,81	12,23

Tabela 16. Resultados do PLS, dados suavizados e derivados para Zn^{2+} .

Amostra	$[Zn^{2+}]_{esperada}$ ($\mu g mL^{-1}$)	$[Zn^{2+}]_{prevista}$ ($\mu g mL^{-1}$)	Erro de previsão (%)
1	40,00	40,79	1,98
2	24,00	23,78	-0,92
3	40,00	37,49	-6,28
4	24,00	24,28	1,17
5	40,00	38,93	-2,67
6	24,00	22,65	-5,63
7	40,00	39,86	-0,35
8	24,00	23,44	-2,35
9	40,00	40,80	2,00
10	24,00	23,87	-0,54
11	40,00	41,23	3,07
12	24,00	25,52	6,33
13	40,00	41,88	4,71
14	24,00	23,38	-2,58
15	40,00	38,25	-4,36
16	24,00	25,29	5,35
17	40,00	40,52	1,30
18	24,00	25,53	6,38
19	40,00	39,06	-2,34
20	24,00	24,31	1,30
21	40,00	39,85	-0,37
22	24,00	24,23	0,96
23	40,00	39,52	-1,20
24	24,00	24,34	1,42
25	40,00	38,70	-3,25
26	24,00	24,11	0,44
27	40,00	39,49	-1,29
28	24,00	23,54	-1,93
29	40,00	39,07	-2,33
30	24,00	26,25	9,36
31	40,00	40,54	1,35
32	24,00	25,17	4,87

Continuação da tabela 16.

Amostra	[Zn²⁺]_{esperada} (µg mL⁻¹)	[Zn²⁺]_{prevista} (µg mL⁻¹)	Erro de previsão (%)
33	40,00	40,40	1,00
34	24,00	25,43	5,95
35	40,00	37,25	-6,87
36	24,00	24,45	1,89
37	40,00	42,42	6,06
38	24,00	22,44	-6,51
39	40,00	38,52	-3,69
40	24,00	24,51	2,11
41	40,00	40,33	0,83
42	24,00	23,44	-2,34
43	40,00	38,52	-3,71
44	24,00	25,16	4,83
45	40,00	40,11	0,28
46	24,00	23,32	-2,81
47	40,00	40,74	1,84
48	24,00	24,25	1,03
49	40,00	38,42	-3,96
50	24,00	23,82	-0,74
51	40,00	40,81	2,02
52	24,00	24,22	0,92
53	40,00	39,84	-0,41
54	24,00	25,62	6,76
55	40,00	40,49	1,24
56	24,00	23,61	-1,63
57	40,00	40,35	0,88
58	24,00	24,81	3,39
59	40,00	39,84	-0,41
60	24,00	23,00	-4,15
61	40,00	41,04	2,61
62	24,00	23,13	-3,62
63	40,00	38,44	-3,90
64	24,00	24,76	3,17

4.4. Aplicação em Amostras Naturais

Foram analisadas seis amostras de diferentes efluentes derivados de processos de galvanoplastia. Esses efluentes consistem em descartes de banhos concentrados de desengraxantes, decapantes, fosfatizantes, cromatizantes e banhos de eletrodeposição de zinco e de níquel. As concentrações dos metais presentes nestes efluentes foram determinadas por espectrofotometria por absorção atômica com chama e os resultados são mostrados na tabela 17.

Tabela 17. Concentrações dos metais nos efluentes determinadas por espectrofotometria por absorção atômica com chama.

Efluente	Concentração dos metais ($\mu\text{g mL}^{-1}$)					
	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
Decapante (1A)	0,1277	0,0579	0,1051	1,9645	0,2829	397,80
Banho de Níquel(1B)	0,0489	0,1475	3,6739	2747,60	0,1933	1,4313
Banho de Zinco(1C)	0,0400	0,1156	0,2794	2,2822	0,1148	2815,50
Desengraxante(1D)	0,0096	0,0162	0,3344	0,6631	0,0486	0,0997
Fosfatizante(1E)	0,0225	0,0437	0,0689	22,5980	0,0732	1069,40
Cromatizante(1F)	0,1367	0,2032	64,8100	100,6750	0,9295	40,30

Com o objetivo de verificar o comportamento das amostras reais disponíveis frente à análise das componentes principais construiu-se o gráfico da PC1 *versus* PC2 com os dados centrados na média, contendo as 64 misturas sintéticas e seis amostras de efluentes de indústria de galvanoplastia, as quais foram identificadas por 1A a 1F, na figura 22.

Uma análise do gráfico mostrado na figura 22 permite observar que as amostras 1A, 1B e 1F encontram-se afastadas de todas as misturas sintéticas utilizadas no planejamento, isto sugere que estas amostras

possuam características diferentes das amostras utilizadas no desenvolvimento do trabalho. Justificativa esta que está de acordo com os valores de concentração dos metais determinadas nestas amostras por absorção atômica, mostrados na tabela 17, na qual é possível observar que a amostra 1A apresenta alta concentração de zinco; a amostra 66 (banho de níquel) possui elevada concentração de níquel; e a amostra 1E apresenta elevadas concentrações de zinco e níquel.

A partir destas observações construiu-se um novo gráfico de PC1 *versus* PC2, agora sem as amostras 1A, 1B e 1E. Neste gráfico, mostrado na figura 23, é possível observar que as amostras 1C e 1F também se encontram afastadas das misturas sintéticas, provavelmente pelo fato de a amostra 1C apresentar uma concentração muito elevada de zinco ($2.815,50 \mu\text{g mL}^{-1}$), e a amostra 1F referente ao resíduo cromatizante apresenta elevadas concentrações de cobre, níquel e zinco, além do alto teor de cromo ($5.007,2 \mu\text{g mL}^{-1}$, determinado por absorção atômica), o que pode ser caracterizado como interferência.

Novamente construiu-se um gráfico dos escores para PC1 *versus* PC2 (figura 24), porém sem as amostras de banho de zinco e cromatizante, que representaram interferências na análise das componentes principais da figura 23.

Assim como na figura 15 foi possível distinguir cinco grupos diferentes no gráfico mostrado na figura 24, estes estão identificados pelas letras *A*, *B*, *C*, *D* e *E*.

Nota-se que a amostra 1D, correspondente à amostra desengraxante encontra-se no grupo de soluções *C*, caracterizado pela presença de amostras que possuem os íons Cd^{2+} com nível máximo de concentração e Co^{2+} com nível mínimo de concentração. Esta amostra encontra-se dentro do grupo mais próxima às amostras 19, 27, 29, 31, caracterizadas pela presença de zinco em maior concentração, sendo que nas amostras 19 e 27 também há níquel em maior concentração. Isto sugere que a amostra de desengraxante possua estes metais em maior concentração, fato este que está de acordo com os valores de absorção para os metais mostrados na tabela 17. Outra justificativa para a localização da amostra no grupo *C* é o

perfil do voltamograma da mesma ser o mais semelhante ao das misturas sintéticas, como pode ser visto na figura 25. Porém devem ser considerados a ocorrência de deslocamentos de potenciais, que podem ser devido à complexação das amostras com prováveis compostos orgânicos presentes nas matrizes e também à grande variação das concentrações.

Ainda com base na tabela 17, verifica-se que os tratamentos quimiométricos não puderam ser aplicados de forma satisfatória a nenhuma das amostras disponíveis no laboratório, uma vez que estas apresentam concentrações dos metais ou abaixo, ou bastante acima dos níveis estudados neste trabalho.

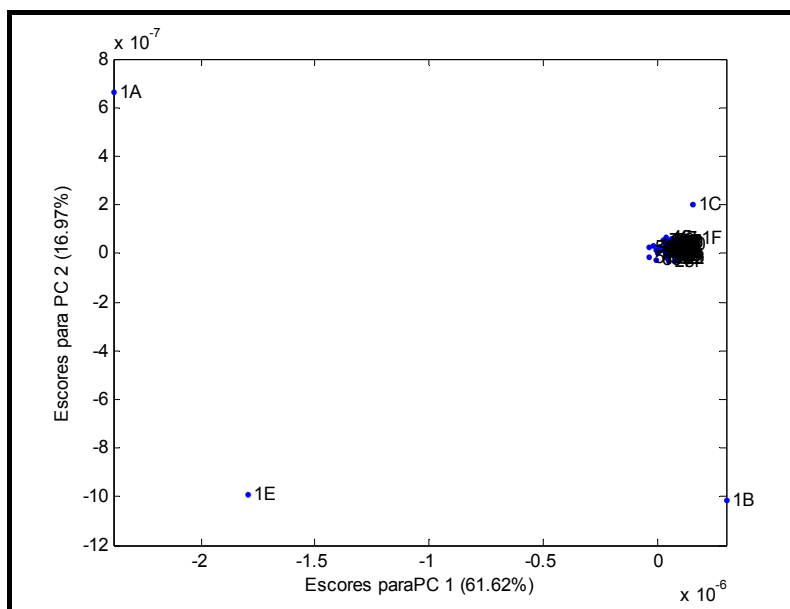


Figura 22. PC1 versus PC2 com as amostras reais.

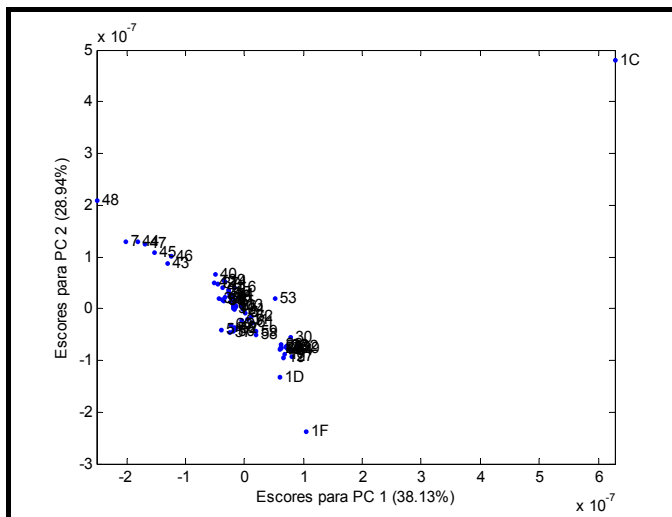


Figura 23. PC1 versus PC2, sem amostras de decapante, banho de níquel e fosfatizante.

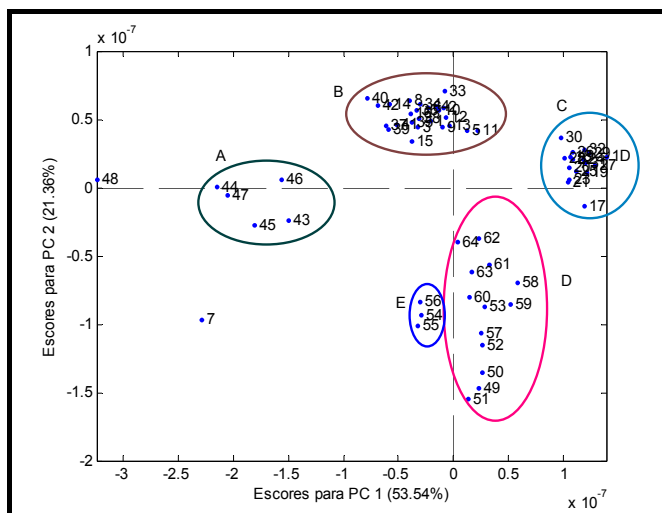


Figura 24. PC1 versus PC2 com amostra de desengraxante.

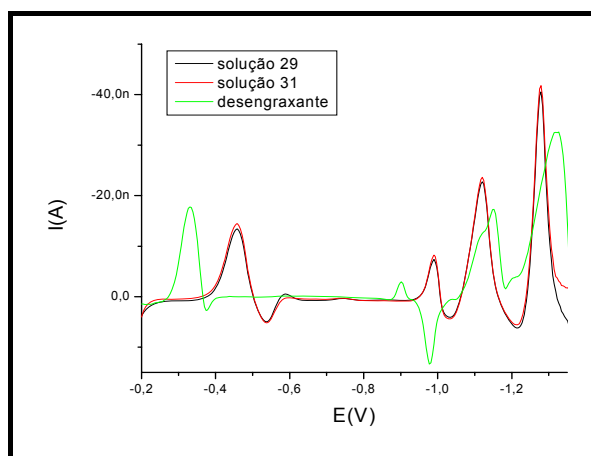


Figura 25. Comparação dos voltamogramas da amostra de desengraxante com misturas sintéticas.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu a exploração do aparelho polarográfico “797 VA Computrace” e demonstrou que o emprego da técnica voltamétrica adsortiva de redissolução catódica com pulso diferencial utilizando tampão HEPES em pH 7,80 e uma mistura de ligantes dimetilglioxima e oxina permitiu a determinação individual de íons de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} .

Em relação aos tratamentos dos dados aos quais as misturas sintéticas do planejamento experimental foram submetidos, considerações importantes foram obtidas com a utilização da PCA, permitindo caracterizar as tendências das soluções e interferências dos íons entre si.

O emprego da técnica voltamétrica adsortiva de redissolução catódica com pulso diferencial utilizando uma mistura de ligantes em conjunto com o método quimiométrico PLS não produziu resultados satisfatórios para a determinação simultânea Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} em misturas sintéticas. Maiores erros puderam ser observados para o íon Pb^{2+} , provavelmente devido à forte interferência com o íon Cu^{2+} , que não foi totalmente eliminada pelos modelos construídos.

Aplicações em amostras naturais somente podem ser realizadas quando as concentrações dos metais encontram-se dentro do intervalo de concentração utilizado no planejamento experimental, logo não foi possível a aplicação do modelo desenvolvido com o método PLS nas amostras reais disponíveis, pelo fato de estas não apresentarem concentrações dos metais estudados dentro da faixa de concentração utilizada no desenvolvimento deste trabalho.

6. RECOMENDAÇÕES FUTURAS

A partir destes experimentos, pode-se em estudos posteriores testar outros eletrólitos de suporte, bem como o uso de outros agentes complexantes e diferentes parâmetros voltamétricos visando aperfeiçoar a determinação por voltametria adsortiva com redissolução catódica e pulso diferencial e reduzir os níveis de concentração que podem ser determinados através desta técnica.

Podem-se empregar outros planejamentos experimentais para misturas e também testar aplicação de outras técnicas quimiométricas, o que pode auxiliar na obtenção de melhores resultados, o que é de grande importância na determinação de metais em amostras ambientais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CAMPOS M. L. A. M., BENDO A., VIEL F. C. Métodos de Baixo Custo para Purificação de Reagentes e Controle da Contaminação para a Determinação de Metais Traços em Águas Naturais. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 808-813, 2002.
- [2] RODRIGUES E. M. S., FRAGA I. C. S. Implementação de métodos para a determinação de metais por voltametria e sua aplicação em efluentes líquidos. **Série Anais da IX Jornada de Iniciação Científica**. Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, p. 105-117, 2001.
- [3] FAVARON, R. **Desenvolvimento de Métodos Voltamétricos para a Determinação de Zinco, Cobre, Chumbo, Níquel, Estanho e Cromo em Águas Tratadas de Efluentes de Galvanoplastias**. Campinas, SP: UNICAMP, 2004. 172 p. Dissertação (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, 2004.
- [4] SHAMS E., BABAEI A., SOLTANINEZHAD M. Simultaneous determination of copper, zinc and lead by adsorptive stripping voltammetry in the presence of Morin. **Analytica Chimica Acta**, n. 501, p. 119-124, 2004.
- [5] REIS, E. L. **Voltametria Multielementar em Fluxo - Aplicação de Técnicas de Calibração Multivariada**. Campinas, SP: UNICAMP, 1997. 192 p. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, 1997.

- [6] HENZE G., **Introduction to Polarography and Voltammetry**. Suíça: Metrohm Ltd., 2003. 60p.
- [7] ALEIXO L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. 40 p [on-line]. Disponível em: www.chemkeys.com. Acessado em: 25/09/2005.
- [8] PACHECO W. F. **Desenvolvimento e Comparação de Métodos Voltamétricos para a Determinação de Ciclofenil e primaquina em medicamentos e em urina**. Rio de Janeiro, RJ: PUC, 2004. 111 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Pontifícia Universidade Católica, 2004.
- [9] FERREIRA M. M. C., ANTUNES A. M., MELGO M. S., VOLPE P. L. O. Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.
- [10] MARTENS H., NAES T. **Multivariate Calibration**. 2 ed. Biddles Ltd, Great Britain, 1994. 419 p.
- [11] BRAGA J. W. B., POPPI R. J. Validação de Modelos de Calibração Multivariada: Uma Aplicação na Determinação de Pureza Polimórfica de Carbamazepina por Espectroscopia no Infravermelho Próximo **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1004-1011, 2004.
- [12] NAGATA N., BUENO M. I. M. S. Métodos Matemáticos para Correção de interferências Espectrais e Efeitos Interelementos na Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios-X. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 531-539, 2001.
- [13] KHAYAMIAN T., ENSAFI ALI A., HEMMATEENEJAD B. Simultaneous spectrophotometric determinations of cobalt, nickel and copper using partial least squares based on singular value decomposition. **Talanta**, v. 49, p.587–596, 1999.

- [14] SAFAVI A., ABDOLLAHI H., MIRZAJANI R. Simultaneous spectrophotometric determination of Fe(III), Al(III) and Cu(II) by partial least-squares calibration method. **Spectrochimica Acta Part A** v. 63, p. 196–199, 2006.
- [15] LING G., SHOUXIN R. Simultaneous spectrophotometric determination of four metals by two kinds of partial least squares methods. **Spectrochimica Acta Part A** v. 61, p. 3013–3019, 2005.
- [16] YABE M. J. S., OLIVEIRA E. Metais Pesados Em Águas Superficiais Como Estratégia De Caracterização De Bacias Hidrográficas. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p.551-556, 1998.
- [17] LI BAOXIN, WANG D., LV JIAGEN, ZHANG Z. Flow-injection chemiluminescence simultaneous determination of cobalt(II) and copper(II) using partial least squares calibration. **Talanta**, v. 69, p. 160–165, 2006.
- [18] TREVISAN M. G. **Aplicação de Métodos Quimiométricos de Ordem Superior e Fluorescência Molecular na Análise em Matrizes Biológicas**. Campinas, SP: Unicamp, 2003. 86 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, 2003.
- [19] DIAZ T. G., MERÁS I. D., CABANILLAS A. G., FRANCO M.F. A. Voltammetric Behavior and Determination of Tocopherols with Partial Least Squares Calibration: Analysis in Vegetable Oil Samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 511, p. 231–238, 2004.
- [20] BARTHUS R. C., MAZO L. H., POPPI R. J. Determinação simultânea de NADH e ácido ascórbico usando voltametria de onda quadrada com eletrodo de carbono vítreo e calibração multivariada. **Eclética Química**, v. 30, n. 4, p. 51-58, 2005.

- [21] JIAN W., JUN L., F. MIN, GUANG L., ZHENG GUO L. Classification of Chinese Yellow Wines by Chemometric Analysis of Cyclic Voltammogram Copper Electrodes. **Sensors**, v. 5, p. 529-536, 2005.
- [22] NETO J. M. M., MOITA G. C. Uma Introdução à Análise Exploratória de Dados Multivariados **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 467-469, 1998.
- [23] RIBEIRO F. A. **Aplicação de Métodos de Análise Multivariada no Estudo de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos**. Campinas, SP: Unicamp, 2001. 174 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- [24] MAYRINK, M. I. C. B. **Avaliação Voltamétrica de Metais Pesados Através de Calibração Multivariada**. Viçosa, MG: UFV, 1999. 133 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, 1999.
- [25] PARREIRA T. F. **Utilização de Métodos Quimiométricos em Dados de Natureza Multivariada**. Campinas, SP: Unicamp, 2003. 91 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, 2003.
- [26] **MATLAB® The Language of Technical Computing**. The MathWorks, Inc., Natick, MA, 2005.
- [27] KIPTOO J. K., NGILA J. C., SAWULA G. M. Speciation Studies of Nickel and Chromium in Wastewater from a electroplating plant. **Talanta**, v. 64, p. 54-59, 2004.
- [28] MENEGÁRIO A. A., GINÉ M. F. Determinações Multi-Elementares de Metais, Sulfato e Cloreto em Amostras de Águas por Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma (ICP-MS). **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 414-417, 1998.

- [29] JORHEM L., SUNDSTROM B. Levels of Lead, Cadmium, Zinc, Copper, Nickel, Chromium, Manganese, and Cobalt in Foods on the Swedish Market. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 6, p. 223-241, 1993.
- [30] CUI Y., CHANG X., ZHAI Y., ZHU X., ZHENG H., LIAN N. ICP-AES Determination of Trace Elements after Preconcentrated with p-dimethylaminobenzaldehyde-modified Nanometer SiO₂ from Sample Solution. **Microchemical Journal**, v. 83, p. 35–41, 2006.
- [31] YANG G., HU Q., HUANG Z., YIN J. Study on the Determination of Lead, Cadmium, Mercury, Nickel and Zinc by a Rapid Column High-Performance Liquid Chromatography. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6a, p. 1154-1159, 2005.
- [32] MUÑOZ E., PALMERO S., GARCÍA-GARCÍA M. A. A Continuous Flow System Design for Simultaneous Determination of Heavy Metals in River Water Samples. **Talanta**, v. 57, p. 985–992, 2002.
- [33] LOCATELLI C., TORSI G. Cathodic and Anodic Stripping Voltammetry: Simultaneous Determination of As–Se and Cu–Pb–Cd–Zn in the Case of Very High Concentration Ratios. **Talanta**, v. 50, p. 1079–1088, 1999.
- [34] MELLO L. C., CLAUDINO A., RIZZATTI I., BORTOLUZZI R. L., ZANETTE D. R. Analysis of Trace Metals Cu²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ in Coastal Marine Water Samples from Florianópolis, Santa Catarina State, Brazil. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 3A, p. 308-315, 2005.
- [35] REZAEI B., REZAEI E. Simultaneous Determination of Trace Amounts of Nickel, Cobalt, and Zinc in the Wastewater of a Galvanic Workshop by Using Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 61, n. 3, p. 262–265. 2006.

- [36] COLOMBO C., VAN DEN BERG C. M.G. Simultaneous Determination of Several Trace Metals in Seawater Using Cathodic Stripping Voltammetry with Mixed Ligands. **Analytica Chimica Acta**, v. 337 29-40,1997.
- [37] PONCE L. DEL P. **Determinação de Cádmio, Zinco e Cobalto em Amostras Ambientais por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama, após Procedimento de Extração Líquido-Sólido Utilizando Naftaleno Modificado com PAN**. Campinas, SP: Unicamp, 1995. 101 p. Dissertação (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, 1995.
- [38] NASCIMENTO L. V. Características dos principais parâmetros para a determinação da qualidade da água. Agência Técnica da Bacia do Rio Doce, Belo Horizonte, 2000 [on-line]. Disponível em: www.fcth.br/public/cursos/phd5028/Zoneamento%20das%20Aguas/tema12.pdf. Acessado em 15/01/2006.
- [39] Cobalto. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Espanha, 3 p. 2004 [on-line]. Disponível em: www.atsdr.cdc.gov/es. Acessado em 12/11/2006.
- [40] MOREIRA D. A. Adsorção de Cobre(II), Níquel(II) e Zinco(II) de Efluentes de Galvanoplastia por Vermicomposto. Viçosa, MG: UFV, 2004. 69 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, 2004.
- [41] AMINI M.K., KABIRI M. Determination of Trace Amounts of Nickel by Differential Pulse Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry Using Calconcarboxylic Acid as a Chelating Agent. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 2, n. 1, p. 32-39, 2005.

- [42] AVEIRO H. C. **Estudo da Eletrodinâmica do Eletrojato Equatorial Baseado em Dados Observacionais de Radars Coerentes, Ionossondas Digitais e Magnetômetros**. São José dos Campos, SP: INPE, 2005. 93 p. Relatório Final de Projeto de Iniciação Científica – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2005.
- [43] WISE B. M., GALLAGHER N. B., BRO R., SHAVER J. M. **PLS_Toolbox 3.0 for use with MATLAB™**. Eigenvector Research, Inc. Manson, WA, 2003. 179 p.
- [44] **Metrodata: 797 VA Computrace Software Manual**, Suíça: Metrohm Ltd., 2005. 280p.

8. APÊNDICE

- Apêndice A

3.1.1.1. Seqüência de operações do software “797 VA Computrace 1.2”

As várias etapas de funcionamento do programa são:

- **Iniciar o programa:** o programa é acionado por um duplo clique no ícone “797 VA Computrace” (figura 1).



Figura 1. Ícone de inicialização do programa “797 VA Computrace”.

Ao clicar no ícone de inicialização aparecerá a tela da figura 2. Para abrir o programa é necessário entrar com nome e senha, caso esta opção esteja habilitada, e escolher a opção desejada “**Start measurements**” para começar a realizar medidas ou “**Recalculate only**” para refazer cálculos de determinações anteriores.

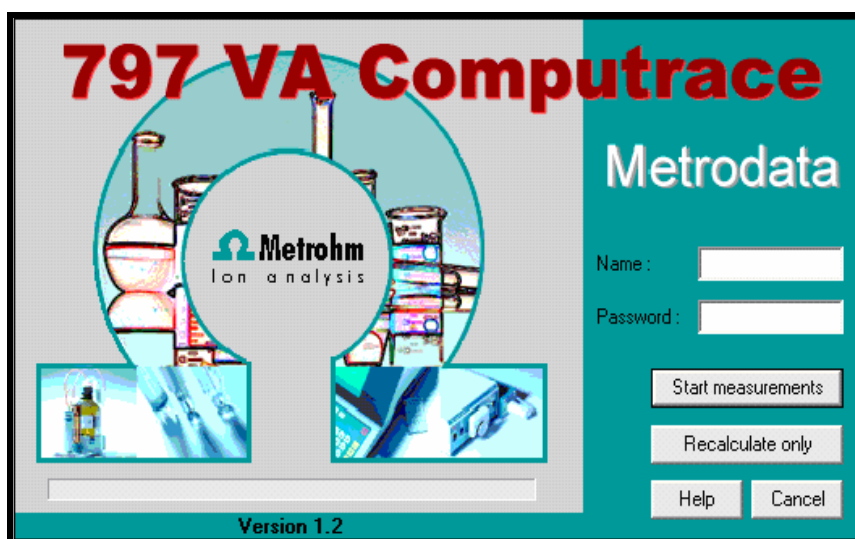


Figura 2. Tela inicial do programa “797 VA Computrace”.

- **Janela principal:** é o centro do software “797 VA Computrace 1.2”. Seus elementos são a barra de menu, a barra de ferramentas e a barra de status (figura 3).



Figura 3. Janela principal do “797 VA Computrace”.

- Menu da janela principal:

“**File**”: carregar, salvar e exportar arquivos de métodos, determinação e sinal; imprimir resultados e curvas; carregar e salvar determinações com o “**Autodatabase**”.

“**Mode**”: alternar entre os modos exploratório e de determinação.

“**Utility**”: controle do VA Computrace, controle de dosagem, controle de bomba, deposição de filme e procedimento de limpeza para eletrodos de estado sólido.




















“**User**”: login, identificação e visualização de usuário.






“**Settings**”: ajustes gerais para salvar, automação, dispositivos de dosagem, controle remoto.

“**Window**”: abre e fecha janelas do programa.

“**Help**”: ajuda do programa.

- **Ícones da janela principal:** de acordo com o modo selecionado (exploratório ou determinação) os seguintes ícones são mostrados ou não na janela principal.

-  Sair do programa VA Computrace;
-  Imprimir resultados e curvas;
-  Mudar para o modo exploratório;
-  Mudar para o modo de determinação;
-  Carregar parâmetros para modo exploratório ou de determinação;
-  Abrir arquivos de métodos ou sinais existentes;
-  Salvar arquivo de método ou sinal;
-  Abrir um arquivo de determinação existente;
-  Salvar um arquivo de determinação;
-  Controle manual do “797 VA Computrace”;
-  Controle manual do dispositivo de dosagem conectado ao “797 VA Computrace”;
-  Controle manual de bombas;
-  Abrir ou fechar a janela “Working Method Specifications” ou “Exploratory Specification” (figura 4);
-  Abrir ou fechar a janela “Determination” Curves (figura 5);
-  Abrir ou fechar a janela “Monitor” para determinações (figura 6);
-  Abrir ou fechar a janela “Exploratory Curves” (figura 7);
-  Abrir ou fechar a janela “Results” para determinações (figura 8);
-  Abrir ou fechar a janela “Sample Table”;
-  Iniciar medida;

-
-  Parar medida;
 -  Pausar medida;
 -  Continuar medida;
 -  Ir para o próximo passo na seqüência de operações; e
 -  Ajuda.

➤ **Ajustes gerais para o modo exploratório e, ou, de determinação:**

- **Eletrodos:** O eletrodo multi-modo (MME) é o eletrodo de trabalho comumente utilizado no “797 VA Computrace”. Ele combina os mais importantes eletrodos de mercúrio para polarografia e voltametria em uma única construção:

- DME: eletrodo gotejante de mercúrio;
- SMDE: eletrodo de gota estática de mercúrio; e
- HMDE: eletrodo de gota pendente de mercúrio.

- **Modos de medidas voltamétricas:**

DP – Pulso diferencial;

SqW – Onda quadrada;

DC – Amostragem direta de corrente;

NP – Pulso normal (apenas para modo exploratório);

CV – Voltametria cíclica;

PSA – Análise potenciométrica por redissolução;

CCPSA – Análise potenciométrica por redissolução com corrente constante;

AC – Voltametria de corrente alternada;

CVS – Voltametria cíclica de redissolução; e

CPVS – Voltametria de redissolução com pulsação cíclica.

- Seqüência de operações:

A seqüência geral de operações para medidas é idêntica para ambos os modos, exploratório e de determinação, e incluem os seguintes passos:

1. Teste do eletrodo

Testam-se os eletrodos apenas se o eletrodo MME for utilizado. Este procedimento é controlado através do comando "**Computrace control**", cuja tela é mostrada na figura 9. É necessário selecionar o tipo de eletrodo de mercúrio a ser testado e clicar na opção "**Electrode test**".

2. Agitação

A agitação da solução da amostra é opcional durante os procedimentos de preparação até iniciar o tempo de equilíbrio. Através da tela "**Computrace control**" (figura 9) também é possível testar o mecanismo de agitação com um clique na opção "**Stirrer/RED**".

3. Desoxigenação

Desoxigenação opcional da solução da amostra durante o tempo de purga inicial. Através da tela "**Computrace control**" (figura 9) também é possível testar o procedimento de desoxigenação com um clique na opção "**Purge**".

4. Deposição

Deposição eletroquímica opcional para voltametria de redissolução por aplicação de um potencial de deposição durante o tempo de deposição.

5. Tempo de equilíbrio

Aguarda-se um tempo antes de iniciar a varredura; com o potencial inicial aplicado aos eletrodos.

6. Varredura de voltagem

Inicia-se a varredura de voltagem, que depende do modo de medida selecionado. A seqüência de parâmetros a serem ajustados pode ser observada nas figuras 10 (a)-(f).

Para ajustar os parâmetros do método de trabalho clica-se na opção **“Edit parameters”** na tela mostrada na figura 4. A janela que se abre contém as opções **“Determination”**, **“Voltammetric”**, **“Substances”**, **“Calculations”** e **“Documentation”** que podem ser observadas nas figuras 10 (a), (b), (c), (d), (e) e (f), respectivamente. A tela da figura 10(a) a mostra a opção **“Determination”** que contém as especificações gerais a serem utilizadas para realizar a determinação. Na figura 10(b) observa-se a opção **“Voltammetric”** que contém os parâmetros voltamétricos a serem ajustados para as determinações no modo de medida selecionado. A opção **“Substances”**, mostrada na figura 10(c), contém os parâmetros para a definição e reconhecimento de substâncias, para a definição de soluções de adição, para avaliação de picos e para cálculo de resultados. A figura 10(d) mostra a opção **“Calculations”** que contém todas as fórmulas usadas para o cálculo do resultado final para uma substância. A tela da figura 10(e) é acionada com um clique na opção **“Edit”** da tela da figura 10(d) se uma nova fórmula é adicionada ou se uma fórmula existente é editada e contém a fórmula e os parâmetros para o cálculo do resultado final para uma substância. Na opção **“Documentation”** (figura 10(f)) são definidos os elementos para documentação automática no final da determinação.

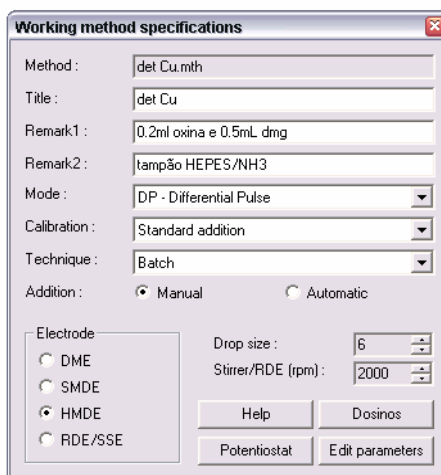


Figura 4. Tela “Working Method Specifications”.

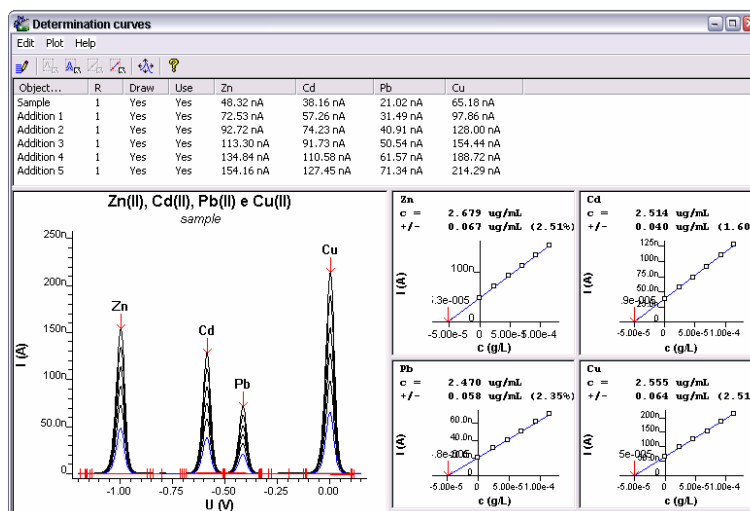


Figura 5. Tela “Determination Curves”. Voltamograma obtido através da técnica de Voltametria de redissolução anódica e pulso diferencial em tampão ácido acético/acetato de sódio pH=4,5.

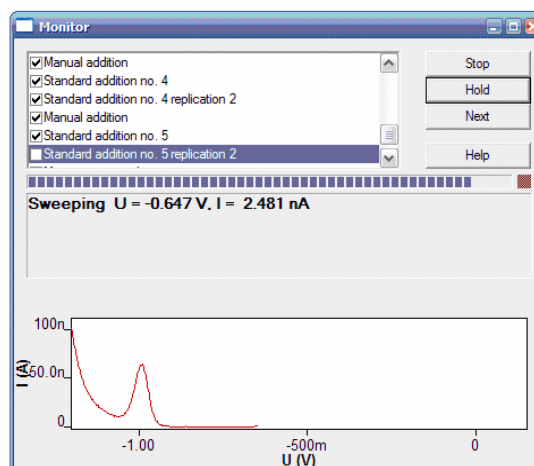


Figura 6. Tela “Monitor”.

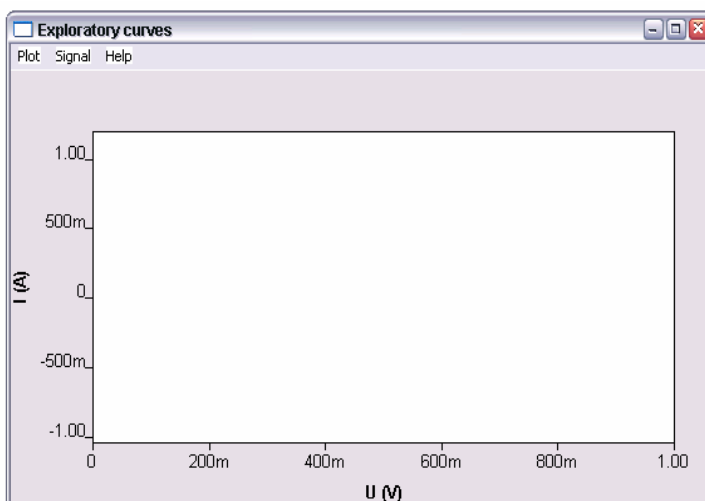


Figura 7. Tela “Exploratory Curves”.

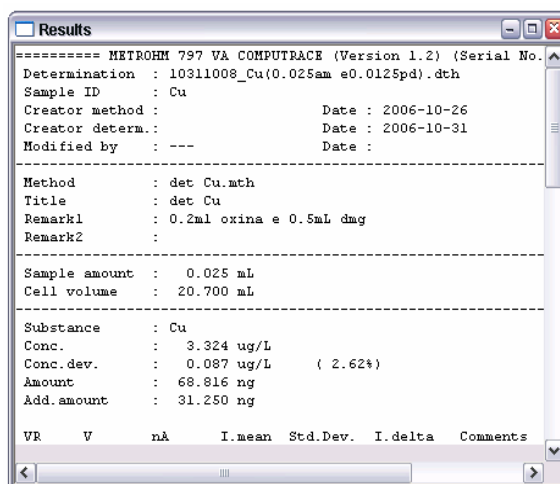


Figura 8. Tela “Results”.

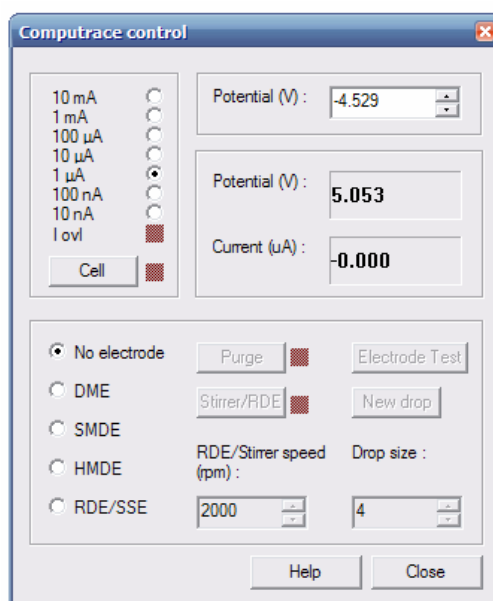


Figura 9. Tela “Computrace control”.

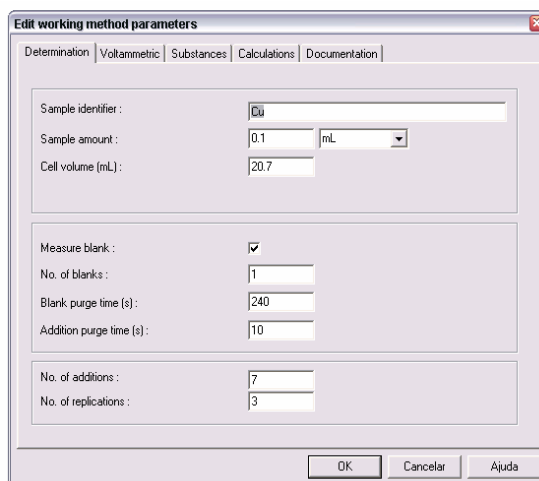


Figura 10. (a) Tela Determination da janela “Edit” working method parameters.

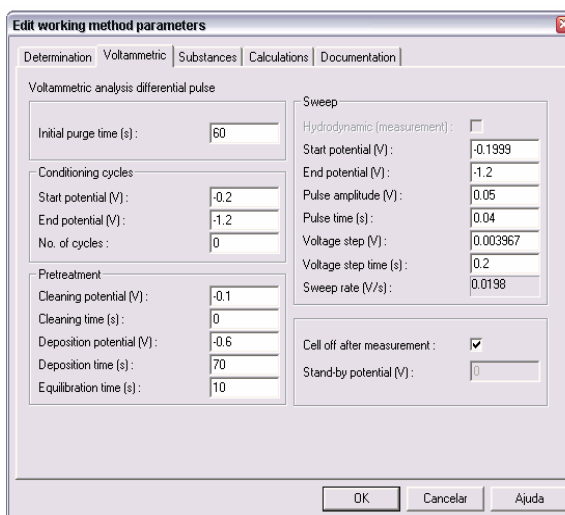


Figura 10. (b) Tela “Voltammetric” da janela “Edit working method parameters”.

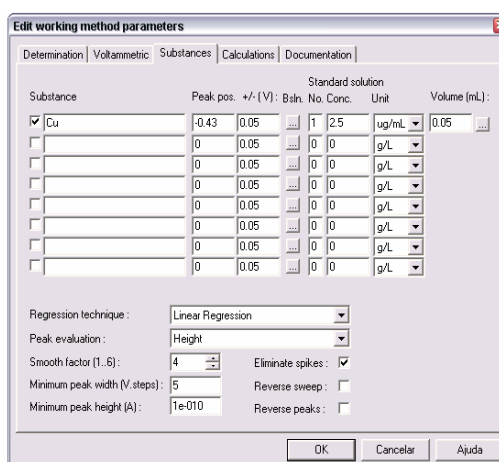


Figura 10. (c) Tela Substances da janela “Edit working method parameters”.

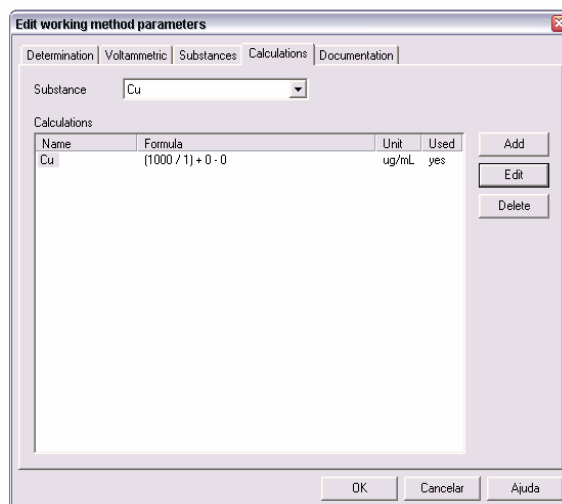


Figura 10. (d) Tela “Calculations” da janela “Edit working method parameters”.

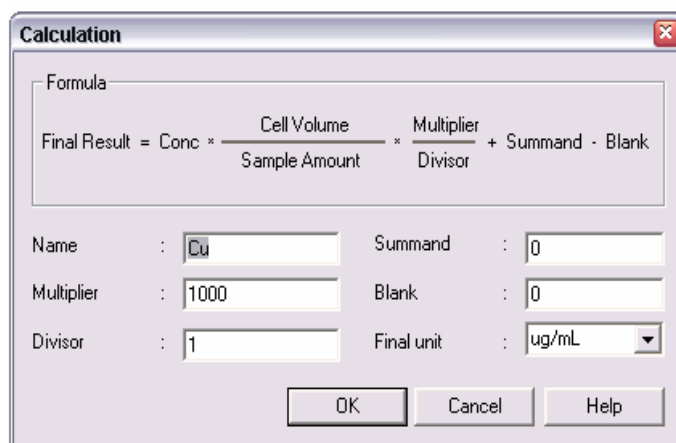


Figura 10. (e) Tela “calculation” da opção “calculations”.

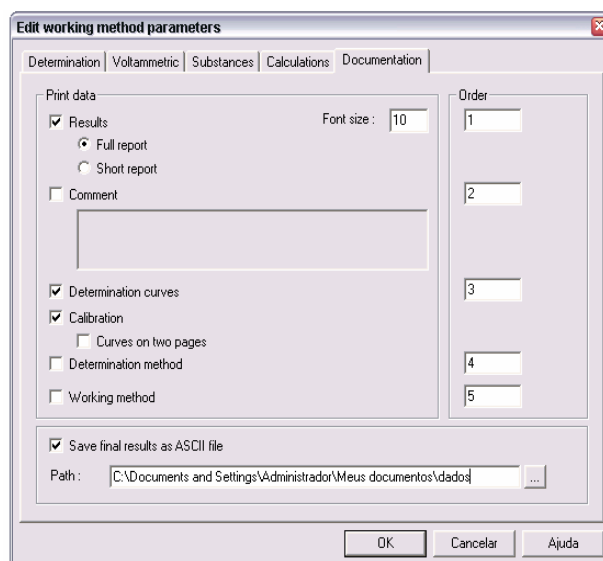


Figura 10. (f) Tela “Documentation” da janela “Edit working method parameters” [44].

- APÊNDICE B

Principais comandos usados no tratamento quimiométrico dos dados.

1. Pré-processamento dos dados

[X,mx,msg] = mncn(X) - Pré-processamento para centrar os dados na média;

[X,cm] = savgol(X,pontos em filtro,ordem do polinômio,ordem da derivada) - Pré-processamento dos dados com suavização e derivação (Savgol);

[X,cm] = savgol(X, filtro,ordem do polinômio) - Pré-processamento dos dados com suavização;

2. Análise das Componentes Principais

model = pca(X,ncomp,options) - Fornece o modelo (etapa de calibração);
% ncomp = número de componentes a ser calculado;

pred = pca(X,model,options) - Aplica o modelo construído em uma nova matriz de dados.

3. Modelagem com o PLS

model = pls(X,Y,ncomp,options) - Fornece o modelo de regressão(etapa de calibração);

pred = pls(X,model,options) - Realiza a previsão em uma nova matriz de dados;

valid = pls(X,Y,model,options) - Realiza a previsão com novas matrizes x e y.

4. Validação Cruzada

[press,cumpress,rmsecv,rmsec,cvpred,misclassified] =

crossval(X,Y,rm,cvi,ncomp,out,pre) - Realiza a validação cruzada do tipo "leaving one out" – "deixando um fora";

- APÊNDICE C

1. Seqüência de comandos para construção e validação do modelo PLS

load X - Matriz de dados de corrente;

load Y - Matriz de concentração:

[X,cm] = savgol(X,15,5,1) - Pré-processamento dos dados com suavização e derivação;

[X,cm] = savgol(X,15,5) - Pré-processamento dos dados com suavização;

2. Edição das colunas da matriz de concentração

ya=Y(:,1);

yb=Y(:,2);

yc=Y(:,3);

yd=Y(:,4);

ye=Y(:,5);

yf=Y(:,6);

3. Construindo e validando o modelo de regressão

rm = 'sim' - PLS via algoritmo SIMPLS

cvi = {'loo'} - Validação Cruzada "leave one out"

vls=20;

vl=20;

[ba,ssqa,pa,qa,wa,ta,ua,bina] = pls(X,ya,vls);

[bb,ssqb,pb,qb,wb,tb,ub,binb] = pls(X,yb,vls);

[bc,ssqc,pc,qc,wc,tc,uc,binc] = pls(X,yc,vls);

[bd,ssqd,pd,qd,wd,td,ud,bind] = pls(X,yd,vls);

[be,ssqe,pe,qe,we,te,ue,bine] = pls(X,ye,vls);

[bf,ssqf,pf,qf,wf,tf,uf,binf] = pls(X,yf,vls);

[pressa,cumpressa,rmsecva,rmseca,cvpreda,misclassifieda] = crossval(X,ya,rm,cvi,vls);

```
[pressb,cumpressb,rmsecvb,rmsecb,cvpredb,misclassifiedb] =  
crossval(X,yb,rm,cvi,vls);  
[pressc,cumpressc,rmsecvc,rmsecc,cvpredc,misclassifiedc] =  
crossval(X,yc,rm,cvi,vls);  
[pressd,cumpressd,rmsecvd,rmsecd,cvpredd,misclassifiedd] =  
crossval(X,yd,rm,cvi,vls);  
[presse,cumpresse,rmsecve,rmsece,cvprede,misclassifiede] =  
crossval(X,ye,rm,cvi,vls);  
[pressf,cumpressf,rmsecvf,rmsecf,cvpredf,misclassifiedf] =  
crossval(X,yf,rm,cvi,vls);  
ypreda=X*ba(vl,:);  
ypredb=X*bb(vl,:);  
ypredc=X*bc(vl,:);  
ypredd=X*bd(vl,:);  
yprede=X*be(vl,:);  
ypredf=X*bf(vl,:);
```

4. Calculando o erro de previsão

```
era=((ypreda-ya)./ya)*100;  
erb=((ypredb-yb)./yb)*100;  
erc=((ypredc-yc)./yc)*100;  
erd=((ypredd-yd)./yd)*100;  
ere=((yprede-ye)./ye)*100;  
erf=((ypredf-yf)./yf)*100;
```