

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE ÍONS METÁLICOS  
UTILIZANDO VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO  
ANÓDICA E MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO  
MULTIVARIADA”**

**Paola Daniele Marreto**

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de  
concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

**Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria**

**Co-orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza**

**\*bolsista: CAPES**

**São Carlos – SP**

**2010**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

M358di

Marreto, Paola Daniele.

Determinação simultânea de íons metálicos utilizando voltametria de redissolução anódica e métodos de calibração

multivariada / Paola Daniele Marreto. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

147 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

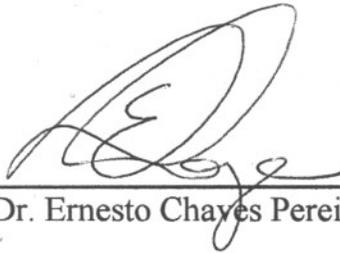
1. Quimiometria. 2. Determinação simultânea. 3. Íons metálicos. 4. Voltametria de redissolução anódica. 5. Calibração multivariada. I. Título.

CDD: 543.072 (20<sup>a</sup>)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Departamento de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Curso de Doutorado

---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado da candidata Paola Daniele Marreto, realizada em 14 de outubro de 2010:*



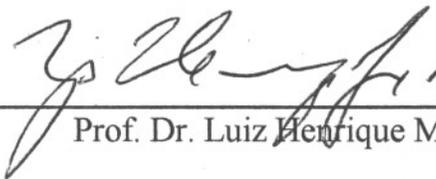
---

Prof. Dr. Ernesto Chayes Pereira de Souza



---

Prof. Dr. Renato Lajarim Carneiro



---

Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo



---

Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos



---

Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado

## *Aprendendo a Viver...*

*“Depois de algum tempo você aprende a diferença, a sutil diferença, entre dar a mão e acorrentar uma alma. E você aprende que amar não significa apoiar-se e que companhia nem sempre significa segurança. E começa a aprender que beijos não são contratos e presentes não são promessas. E começa a aceitar suas derrotas com a cabeça erguida e olhos adiante, com a graça de um adulto e não com a tristeza de uma criança. E aprende a construir todas as suas estradas no hoje, porque o terreno do amanhã, é incerto demais para os planos, e o futuro tem o costume de cair em meio ao vão. Depois de um tempo você aprende que o sol queima se ficar exposto por muito tempo. E aprende que não importa o quanto você se importe, algumas pessoas simplesmente não se importam... E aceita que não importa quão boa seja uma pessoa, ela vai feri-lo de vez em quando e você precisa perdoá-la por isso. Aprende que falar pode aliviar dores emocionais. Descobre que se leva anos para se construir confiança e apenas segundos para destruí-la, e que você pode fazer coisas em um instante, das quais se arrependerá pelo resto da vida. Aprende que verdadeiras amizades continuam a crescer mesmo a longas distâncias. E o que importa não é o que você tem na vida, mas quem você tem na vida. E que bons amigos são a família que nos permitiram escolher. Aprende que não temos que mudar de amigos se compreendermos que os amigos mudam, percebe que seu melhor amigo e você, podem fazer qualquer coisa, ou nada, e terem bons momentos juntos. Descobre que as pessoas com quem você mais se importa na vida são tomadas de você muito depressa, por isso sempre devemos deixar as pessoas que amamos com palavras amorosas, pode ser a última vez que as vejamos. Aprende que as circunstâncias e os ambientes têm influência sobre nós, mas nós somos responsáveis por nós mesmos. Começa a aprender que não se deve comparar com os outros, mas com o melhor que pode ser. Descobre que se leva muito tempo para se tornar a pessoa que quer ser, e que o tempo é curto. Aprende que não importa aonde já chegou, mas onde está indo, mas se você não sabe para onde está indo, qualquer lugar serve. Aprende que, ou você controla seus pensamentos e atos ou eles o controlarão, e que ser flexível não significa ser fraco ou não ter personalidade, pois não importa quão delicada e frágil seja uma situação, sempre existem dois lados. Aprende que heróis são*

*peessoas que fizeram o que era necessário fazer, enfrentando as conseqüências. Aprende que paciência requer muita prática. Descobre que algumas vezes a pessoa que você espera que o chute quando você cai é uma das poucas que o ajudam a levantar-te. Aprende que maturidade tem mais a ver com os tipos de experiência que se teve e o que você aprendeu com elas do que com quantos aniversários você celebrou. Aprende que há mais dos seus pais em você do que você supunha. Aprende que nunca se deve dizer a uma criança que sonhos são bobagens. Poucas coisas são tão humilhantes e seria uma tragédia se ela acreditasse nisso. Aprende que quando está com raiva tem o direito de estar com raiva, mas isso não te dá o direito de ser cruel. Descobre que só porque alguém não o ama do jeito que você quer que ame, não significa que esse alguém não o ama com tudo o que pode, pois existem pessoas que nos amam, mas simplesmente não sabem como demonstrar ou viver isso. Aprende que nem sempre é suficiente ser perdoado por alguém, algumas vezes você tem que aprender a perdoar-se a si mesmo. Aprende que com a mesma severidade com que julga, você será em algum momento condenado. Aprende que não importa em quantos pedaços seu coração foi partido, o mundo não pára, para que você o conserte. Aprende que o tempo não é algo que possa voltar para trás. Portanto, plante seu jardim e decore sua alma, ao invés de esperar que alguém lhe traga flores. E você aprende que realmente pode suportar... que realmente é forte, e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais. Aprende que nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o bem que poderíamos conquistar, se não fosse o medo de tentar. E que realmente a vida tem valor e que VOCÊ tem valor diante da vida!”*

*William Shakespeare*

*Dedico este trabalho:*

*Aos meus pais*

*Edie Marreto e Aparecida Mendonça Marreto*

*que foram os principais responsáveis por minha*

*caminhada, transmitindo-me força, garra*

*e perseverança para que eu alcançasse*

*o meu objetivo.*

*A minha avózinha Joaquina*

*que no auge de seus 96 anos*

*e em plena lucidez, sempre me*

*disse palavras de otimismo e*

*incentivos.*

*Ofereço:*

*Ao meu companheiro,*

*Robinson, por todo amor e paciência.*

## *Agradeco*

*À Deus, pela oportunidade dada, ajudando-me a vencer mais um obstáculo e iluminando os meus passos todos os dias.*

*Ao Prof.º Dr. Ernesto Chaves Pereira pela orientação, pela sua dedicação, apoio, amizade e confiança à mim dedicados. Obrigada!*

*Ao Prof.º Dr. Ronaldo Censi Faria pela orientação, pelas sugestões e pela amizade.*

*Ao Prof.º Dr. Sherlan Guimarães Lemos pela co-orientação, disponibilidade, credibilidade e discussões quimiométricas, e além de tudo, a grande amizade.*

*A Prof.ª Drª Lucia Mascaro pelas sugestões e pela amizade.*

*Ao Prof.º Dr. Edenir Pereira-Filho pelos ensinamentos e discussões científicas.*

*Ao Prof.º Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega pelas sugestões e discussões analíticas, pelas medidas de ICP-MS (FAPESP – 2006/59083-9)*

*À Catarina (analítica - GAIA), pelas medidas de ICP-MS e pelas discussões analíticas.*

*Ao Prof.º Dr. Mario C. U. de Araujo e o pessoal do grupo LAQA do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba pela receptividade.*

*À Karen e o Sherlan por terem me acolhido com tanto carinho em sua casa.*

*Ao Alex pelas discussões científicas.*

*Aos amigos ex-lic: Valéria Fernandes, Francisco (Chico), Luciana Sanches, Luciana Zidoi, Fabio Bento, Elvira.*

*À Adriane, Franciele e Cristiane Pontes pelo companheirismo, pela ajuda mútua nos obstáculos que tivemos que passar e pelos desabafos.*

*Aos amigos do Liec pela ajuda, amizade e principalmente pelos bons momentos: Adriane (Dri), Adriano, Alana, Alexsandro (Manga), Ciro, Cristiane, Djenaine, Elvira, Emerson, Evaldo, Fábio, Fábio Simões, Fernando, Franciele, Francisco (Chico), Haroldo, Janaina, Leandro, Luciana Sanches, Luciana Zidoi, Luís (Jaca), Marco, Maria Manuela (Manu), Mariana, Murilo, Nathalie, Renato, Roberto, Zilene.*

*À Priscila por toda amizade.*

*Aos amigos da Cerâmica.*

*Aos amigos e professores da Analítica e de outros laboratórios.*

*Ao Ademir da oficina de vidraria, pelos “quebra-galhos”.*

*À UNIFEV e professores, pelo início de tudo e pela minha formação em Química.*

*Às secretárias do Departamento de Química: Ariane, Cristina, Luciane.*

*Ao Departamento de Química, pela oportunidade.*

*À CAPES pela bolsa concedida.*

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>Abreviatura</b>	<b>Item referido em português</b>
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CE	Contra Eletrodo
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
N <sub>2</sub>	Gás Nitrogênio
OMS	Organização Mundial da Saúde

<b>Abreviatura</b>	<b>Item referido em inglês</b>
ASV	<i>Anodic Stripping Voltammetry</i> (Voltametria de Redissolução Anódica)
CV	<i>Cross-Validation</i> (Validação Cruzada)
DPASV	<i>Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry</i> (Voltametria de Pulso Diferencial com Redissolução Anódica)
GF-AAS	<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite)
HMDE	<i>Hanging Mercury Drop Electrode</i> (Eletrodo Gotejante de Mercúrio)
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> (Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente)

ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> (Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente)
KS	<i>Kennard-Stone</i> (Algoritmo de Kennard-Stone)
MLR	<i>Multiple Linear Regression</i> (Regressão Linear Múltipla)
NIPALS	<i>Non Linear Iterative Partial Least Squares</i> (Mínimos Quadrados Iterativos Não Lineares)
O.A.	<i>Orthogonal Arrays</i> (Arranjo Ortogonal)
OSC	<i>Orthogonal Signal Correction</i> (Correção do Sinal Ortogonal)
PC	<i>Principal Component</i> (Componente Principal)
PCA	<i>Principal Component Analysis</i> (Análise de Componente Principal)
PRESS	<i>Predicted Residual Error Sum of Squares</i> (Soma dos Quadrados do Resíduos de Previsão)
RMSECV	<i>Root Mean Square Error of Cross Validation</i> (Erro Médio Quadrático da Validação Cruzada)
RMSEP	<i>Root Mean Square Error of Prediction</i> (Erro Médio Quadrático de Previsão)
RMSEV	<i>Root Mean Square Error of Validation</i> (Erro Médio Quadrático de Validação)
SEC	<i>Standard Error of Calibration</i> (Erro padrão de calibração)
SPA ou APS	<i>Successive Projections Algorithm</i> (Algoritmo das Projeções Sucessivas)

SWASV	<i>Square Wave Anodic Stripping Voltammetric</i> (Voltametria de Redissolução Anódica de Onda Quadrada)
SWV	<i>Square Wave Voltammetric</i> (Voltametria de Onda Quadrada)
SPXY	<i>Sample Set Partitioning Based on Joint X-Y Distances</i> (Particionamento de amostras com base no conjunto <b>X</b> e nas distâncias <b>y</b> )
SVD	<i>Singular Value Decomposition</i> (Decomposição em Valores Singulares)
TS-FF-AAS	<i>Thermospray Flame furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de Absorção Atômica com Forno Tubular na Chama e Aerossol Térmico)

## LISTA DE SIMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>
A	Amplitude
$R^2$	Coeficiente de correlação
I	Corrente elétrica
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
$E_d$	Potencial de deposição
$t_d$	Tempo de deposição
$\Delta I$	Variação de corrente elétrica
$\Delta E$	Variação de potencial
v	Velocidade de varredura

## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 2.1** - (a) Etapas envolvidas na voltametria de redissolução anódica; (b) Curva voltamétrica hipotética envolvida na etapa de redissolução para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .....
- FIGURA 2.2** - Representação gráfica da somatória dos produtos dos vetores *scores* e *loadings*. ..... **23**
- FIGURA 2.3** - Representação de uma PC no caso de duas variáveis: (A) os *loadings* são os ângulos do vetor direção; (B) os *scores* são as projeções das amostras..... **24**
- FIGURA 2.4** - Representação gráfica do MLR para uma única variável dependente..... **27**
- FIGURA 2.5** - Representação gráfica do MLR para mais de uma variável dependente..... **28**
- FIGURA 2.6** - Representação das projeções utilizando o algoritmo APS<sup>77</sup>. .... **33**
- FIGURA 4.1** - Célula eletroquímica de vidro utilizada nas medidas voltamétricas. .... **42**
- FIGURA 4.2** - a) Microeletrodo de fibra de carbono embutido em resina de poliéster; b) Esquema do microeletrodo de fibra de carbono. .... **43**
- FIGURA 4.3** - Esquema representativo de como foram feitos os cálculos das médias calculadas..... **48**
- FIGURA 5.1** - Perfis voltamétricos do íon  $\text{Cd}^{2+}$  obtidos na faixa de concentração de 1 a 8  $\text{mg L}^{-1}$  em meio tampão acetato pH 4,0; (—) Branco; (—) 1  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$ ; (—) 2  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$ ; (—) 4  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$ ; (—) 8  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$ ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $A = 25 \text{ mV}$ ;  $\Delta E = - 1,2 \text{ a } + 0,2 \text{ V}$ ;  $E_{\text{dep}} = - 1,2 \text{ V}$ ;  $t_{\text{dep}} = 60\text{s}$ ; 100  $\mu\text{L}$  de solução de Hg..... **55**
- FIGURA 5.2** - Perfis voltamétricos dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  obtidos na faixa de concentração de 1 a 8  $\text{mg L}^{-1}$  em meio tampão acetato pH 4,0; (—) Branco; (—) 8

mg L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup>; (—) 1 mg L<sup>-1</sup> Zn<sup>2+</sup>; (—) 2 mg L<sup>-1</sup> Zn<sup>2+</sup>; (—) 4 mg L<sup>-1</sup> Zn<sup>2+</sup>; (—) 8 mg L<sup>-1</sup> Zn<sup>2+</sup>; v = 10 mV s<sup>-1</sup>; A = 25 mV; ΔE = - 1,2 a + 0,2 V; E<sub>dep</sub> = - 1,2 V; t<sub>dep</sub> = 60s; 100 μL de solução de de solução de Hg..... **56**

**FIGURA 5.3** - Perfis voltamétricos dos íons Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> obtidos na faixa de concentração de 1 a 8 mg L<sup>-1</sup> em meio tampão acetato pH 4,0; (—) Branco; (—) 8 mg L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>; (—) 1 mg L<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup>; (—) 2 mg L<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup>; (—) 4 mg L<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup>; (—) 8 mg L<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup>; v = 10 mV s<sup>-1</sup>; A = 25 mV; ΔE = - 1,2 a + 0,2 V; E<sub>dep</sub> = - 1,2 V; t<sub>dep</sub> = 60s; 100 μL de solução de Hg..... **57**

**FIGURA 5.4** - Perfis voltamétricos dos íons Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> obtidos na faixa de concentração de 1 a 8 mg L<sup>-1</sup> em meio tampão acetato pH 4,0; (—) Branco; (—) 8 mg L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>; (—) 1 mg L<sup>-1</sup> Co<sup>2+</sup>; (—) 2 mg L<sup>-1</sup> Co<sup>2+</sup>; (—) 4 mg L<sup>-1</sup> Co<sup>2+</sup>; (—) 8 mg L<sup>-1</sup> Co<sup>2+</sup>; v = 10 mV s<sup>-1</sup>; A = 25 mV; ΔE = - 1,2 a + 0,2 V; E<sub>dep</sub> = - 1,2 V; t<sub>dep</sub> = 60s; 100 μL de solução de Hg. .... **58**

**FIGURA 5.5** - Perfis voltamétricos contendo íons Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> em meio tampão acetato pH 4,0; (—) Branco; (—) 8 mg L<sup>-1</sup> Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>; (—) 1 mg L<sup>-1</sup> Cu<sup>2+</sup>, v = 10 mV s<sup>-1</sup>; A = 25 mV; ΔE = - 1,2 a + 0,2 V; E<sub>dep</sub> = - 1,2 V; t<sub>dep</sub> = 60s; 100 μL de solução de Hg..... **59**

**FIGURA 5.6** - Voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica para a determinação de Co<sup>2+</sup> em meio de tampão acetato pH 4,0; (—) Branco; (—) 1 mg L<sup>-1</sup> Co<sup>2+</sup>, (—) 2 mg L<sup>-1</sup> Co<sup>2+</sup>, (—) 4 mg L<sup>-1</sup> Co<sup>2+</sup>, (—) 4 mg L<sup>-1</sup> Co<sup>2+</sup>; v = 10 mV s<sup>-1</sup>; A = 25 mV; ΔE = - 1,2 a + 0,2 V; E<sub>dep</sub> = - 1,2 V; t<sub>dep</sub> = 60s; 100 μL de solução de Hg. .... **61**

**FIGURA 5.7** - Perfis voltamétricos de pulso diferencial com redissolução anódica em meio de tampão acetato pH 4,0; (—) Branco; (—) 8 mg L<sup>-1</sup> Co<sup>2+</sup>; (—) + 1 mg L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup>; (—) + 1 mg L<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup>; (—) + 1 mg L<sup>-1</sup> Zn<sup>2+</sup>; (—) + 1 mg L<sup>-1</sup> Cu<sup>2+</sup>; v = 10 mV s<sup>-1</sup>; A = 25 mV; ΔE = - 1,2 a + 0,2 V; E<sub>dep</sub> = - 1,2 V; t<sub>dep</sub> = 60s; 100 μL de solução de Hg..... **62**

**FIGURA 5.8** - Perfis voltamétricos de pulso diferencial com redissolução

anódica em meio de tampão acetato pH 4,0; (—) Branco; (—) 8 mg L<sup>-1</sup> Co<sup>2+</sup> + 1 mg L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> + 1 mg L<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup> + 1 mg L<sup>-1</sup> Zn<sup>2+</sup> + 1 mg L<sup>-1</sup> Cu<sup>2+</sup>; (—) adição de + 1 mg L<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup>; v = 10 mV s<sup>-1</sup>; A = 25 mV; ΔE = - 1,2 a + 0,2 V; E<sub>dep</sub> = - 1,2 V; t<sub>dep</sub> = 60s; 100 μL de solução de Hg..... **64**

**FIGURA 5.9** - Voltametrias de pulso diferencial com redissolução anódica em meio de tampão acetato pH 4,0. A) (—) Branco; (—) 8 mg L<sup>-1</sup> Co<sup>2+</sup> + 1 mg L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> + 2 mg L<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup> + 1 mg L<sup>-1</sup> Zn<sup>2+</sup> + 1 mg L<sup>-1</sup> Cu<sup>2+</sup>; (—) adição de + 1 mg L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup>; B) (—) Branco; (—) 8 mg L<sup>-1</sup> Co<sup>2+</sup> + 2 mg L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> + 2 mg L<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup> + 1 mg L<sup>-1</sup> Zn<sup>2+</sup> + 1 mg L<sup>-1</sup> Cu<sup>2+</sup>; (—) adição de + 1 mg L<sup>-1</sup> Zn<sup>2+</sup>; v = 10 mV s<sup>-1</sup>; A = 25 mV; ΔE = - 1,2 a + 0,2 V; E<sub>dep</sub> = - 1,2 V; t<sub>dep</sub> = 60s; 100 μL de solução de Hg. . **66**

**FIGURA 5.10** - Perfis voltamétricos de pulso diferencial com redissolução anódica em meio de tampão acetato pH 4,0. (—) Branco; (—) 8 mg L<sup>-1</sup> Co<sup>2+</sup> + 2 mg L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> + 2 mg L<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup> + 2 mg L<sup>-1</sup> Zn<sup>2+</sup> + 1 mg L<sup>-1</sup> Cu<sup>2+</sup>; (—) adição de + 1 mg L<sup>-1</sup> Cu<sup>2+</sup>; v = 10 mV s<sup>-1</sup>; A = 25 mV; ΔE = - 1,2 a + 0,2 V; E<sub>dep</sub> = - 1,2 V; t<sub>dep</sub> = 60s; 100 μL de solução de Hg..... **67**

**FIGURA 5.11** - Voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica para os íons metálicos: a) Cu<sup>2+</sup>; b) Cd<sup>2+</sup>; c) Pb<sup>2+</sup>; d) Zn<sup>2+</sup>; e) Co<sup>2+</sup>; em meio de tampão acetato pH 4,0; (—) 10 μg L<sup>-1</sup>, (—) 20 μg L<sup>-1</sup>, (—) 40 μg L<sup>-1</sup> e (—) 80 μg L<sup>-1</sup>; v = 10 mV s<sup>-1</sup>; A = 25 mV; ΔE = - 1,2 a + 0,2 V; E<sub>dep</sub> = - 1,2 V; t<sub>dep</sub> = 60s; 10 μL de solução de Hg..... **69**

**FIGURA 5.12** - Curvas analíticas na faixa de concentração de 10 a 100 μg L<sup>-1</sup>. Em a) Cu<sup>2+</sup>; b) Cd<sup>2+</sup>; c) Pb<sup>2+</sup>; d) Zn<sup>2+</sup>; e) Co<sup>2+</sup>; em meio de tampão acetato pH 4,0; v = 10 mV s<sup>-1</sup>; A = 25 mV; ΔE = - 1,2 a + 0,2 V; E<sub>dep</sub> = - 1,2 V; t<sub>dep</sub> = 60s; 10 μL de solução de Hg..... **71**

**FIGURA 5.13** - Curvas de Recuperação para os íons: a) Cu<sup>2+</sup>; b) Cd<sup>2+</sup>; c) Pb<sup>2+</sup>; d) Zn<sup>2+</sup>; e) Co<sup>2+</sup>; em meio de tampão acetato pH 4,0..... **73**

**FIGURA 5.14** - Perfis voltamétricos de pulso diferencial com redissolução anódica para a determinação simultânea dos íons metálicos utilizados como

conjunto de calibração; (—) Branco; (—) Exp. 1; (—) Exp. 2; (—) Exp. 3; (—) Exp. 4; (—) Exp. 5; (—) Exp. 6; (—) Exp. 7; (—) Exp. 8; (—) Exp. 9; (—) Exp. 10; (—) Exp. 11; (—) Exp. 12; (—) Exp. 13; (—) Exp. 14; (—) Exp. 15; (—) Exp. 16. Em meio de tampão acetato pH 4,0;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $A = 25 \text{ mV}$ ;  $\Delta E = - 1,2 \text{ a } + 0,2 \text{ V}$ ;  $E_{\text{dep}} = - 1,2 \text{ V}$ ;  $t_{\text{dep}} = 60\text{s}$ ;  $10 \mu\text{L}$  de solução de Hg..... 77

**FIGURA 5.15** - Voltametrias de pulso diferencial com redissolução anódica para a determinação simultânea dos íons metálicos utilizadas como conjunto de validação. (—) Am. 1; (—) Am. 2; (—) Am. 3; (—) Am. 4; (—) Am. 5; (—) Am. 6; (—) Am. 7; (—) Am. 8; (—) Am. 9; (—) Am. 10. Em meio de tampão acetato pH 4,0;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $A = 25 \text{ mV}$ ;  $\Delta E = - 1,2 \text{ a } + 0,2 \text{ V}$ ;  $E_{\text{dep}} = - 1,2 \text{ V}$ ;  $t_{\text{dep}} = 60\text{s}$ ;  $10 \mu\text{L}$  de solução de Hg..... 79

**FIGURA 5.16** - Dados do conjunto de calibração com 16 experimentos, na sua forma original, centrados na média. (—) Branco; (—) Exp. 1; (—) Exp. 2; (—) Exp. 3; (—) Exp. 4; (—) Exp. 5; (—) Exp. 6; (—) Exp. 7; (—) Exp. 8; (—) Exp. 9; (—) Exp. 10; (—) Exp. 11; (—) Exp. 12; (—) Exp. 13; (—) Exp. 14; (—) Exp. 15; (—) Exp. 16..... 80

**FIGURA 5.17** - Dados do conjunto de calibração com 16 experimentos. a) transformados em 1ª Derivada; b) transformados em 2ª Derivada. (—) Branco; (—) Exp. 1; (—) Exp. 2; (—) Exp. 3; (—) Exp. 4; (—) Exp. 5; (—) Exp. 6; (—) Exp. 7; (—) Exp. 8; (—) Exp. 9; (—) Exp. 10; (—) Exp. 11; (—) Exp. 12; (—) Exp. 13; (—) Exp. 14; (—) Exp. 15; (—) Exp. 16..... 82

**FIGURA 5.18** - Exemplos de correções ortogonais para o íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$ . a) correção do sinal ortogonal com 1 componente. b) correção do sinal ortogonal com 2 componentes. (—) Branco; (—) Exp. 1; (—) Exp. 2; (—) Exp. 3; (—) Exp. 4; (—) Exp. 5; (—) Exp. 6; (—) Exp. 7; (—) Exp. 8; (—) Exp. 9; (—) Exp. 10; (—) Exp. 11; (—) Exp. 12; (—) Exp. 13; (—) Exp. 14; (—) Exp. 15; (—) Exp. 16..... 83

**FIGURA 5.19** - Conjunto de dados com 16 experimentos transformados em Log 10. (—) Branco; (—) Exp. 1; (—) Exp. 2; (—) Exp. 3; (—) Exp. 4; (—) Exp. 5;

—) Exp. 6; (—) Exp. 7; (—) Exp. 8; (—) Exp. 9; (—) Exp. 10; (—) Exp. 11; (—) Exp. 12; (—) Exp. 13; (—) Exp. 14; (—) Exp. 15; (—) Exp. 16. ....	<b>84</b>
<b>FIGURA 5.20</b> - Concentrações previstas x concentrações reais do $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ .....	<b>89</b>
<b>FIGURA 5.21</b> - Gráfico de pesos de cada variável por fator obtidos após a rotação Varimax. Fator 1 – $\text{Pb}^{2+}$ , Fator 2 – $\text{Cd}^{2+}$ , Fator 3 – $\text{Cu}^{2+}$ , Fator 4 – $\text{Co}^{2+}$ e Fator 5 – $\text{Zn}$ . ....	<b>103</b>
<b>FIGURA 5.22</b> - Gráficos de pesos: a) fator 3 $\text{Cu}^{2+}$ ; b) fator 4 $\text{Co}^{2+}$ ; c) fator 5 $\text{Zn}^{2+}$ .....	<b>105</b>
<b>FIGURA 5.23</b> - Perfis voltamétricos das amostras de água mineral. ....	<b>106</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 4.1</b> - Planejamento para construção da matriz de calibração. $[M^{2+}]$ em $\mu\text{g L}^{-1}$ .....	<b>46</b>
<b>TABELA 4.2</b> - Conjunto de dados da matriz de validação. $[M^{2+}]$ em $\mu\text{g L}^{-1}$ . ...	<b>47</b>
<b>TABELA 4.3</b> - Parâmetros do ICP-MS .....	<b>51</b>
<b>TABELA 5.1</b> - Parâmetros utilizados durante as medidas voltamétricas de pulso diferencial com redissolução anódica. ....	<b>54</b>
<b>TABELA 5.2</b> - Valores referentes aos LD, LQ e $R^2$ encontrados na determinação dos íons metálicos em separado, na faixa de concentração 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ . ....	<b>72</b>
<b>TABELA 5.3</b> - Valores referentes ao fator de recuperação estimado e ao coeficiente linear para cada íon metálico em separado.....	<b>74</b>
<b>TABELA 5.4</b> - Planejamento ortogonal para construção da matriz de calibração. $[M^{2+}]$ em $\mu\text{g L}^{-1}$ .....	<b>76</b>
<b>TABELA 5.5</b> - Conjunto de dados da matriz de validação. $[M^{2+}]$ em $\mu\text{g L}^{-1}$ . ...	<b>78</b>
<b>TABELA 5.6</b> - Valores de PRESS, RMSECV, SDCV e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos modelos de PLS – 1OSC – 1ª Derivada. ....	<b>86</b>
<b>TABELA 5.7</b> - Valores de PRESS, RMSECV, SDCV e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos modelos de PLS – 2OSC. ....	<b>87</b>
<b>TABELA 5.8</b> - Valores de PRESS, RMSECV, SDCV e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos modelos de PLS – 2OSC – 1ª Derivada. ....	<b>87</b>
<b>TABELA 5.9</b> - Valores de PRESS, RMSEP, SDCV e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos modelos de PLS – 1ª Derivada. ....	<b>90</b>
<b>TABELA 5.10</b> - Valores de PRESS, RMSEP, SDCV e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos modelos de PLS – 1 OSC - 1ª Derivada. ....	<b>91</b>
<b>TABELA 5.11</b> - Número de fatores, valores de PRESS, RMSEP, correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos modelos de PLS – 1ª Derivada com seleção KS. ....	<b>92</b>
<b>TABELA 5.12</b> - Número de fatores, valores de PRESS, RMSEP e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos diferentes tipos de tratamento de dados para o íon $\text{Cu}^{2+}$ com	

seleção SPXY. ....	<b>93</b>
<b>TABELA 5.13</b> - Número de fatores, valores de PRESS, RMSEP e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos diferentes tipos de tratamento de dados para o íon $Cd^{2+}$ com seleção SPXY. ....	<b>94</b>
<b>TABELA 5.14</b> - Número de fatores, valores de PRESS, RMSEP e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos diferentes tipos de tratamento de dados para o íon $Pb^{2+}$ com seleção SPXY. ....	<b>95</b>
<b>TABELA 5.15</b> - Número de fatores, valores de PRESS, RMSEP e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos diferentes tipos de tratamento de dados para o íon $Zn^{2+}$ com seleção SPXY. ....	<b>95</b>
<b>TABELA 5.16</b> - Número de fatores, valores de PRESS, RMSEP e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos diferentes tipos de tratamento de dados para o íon $Co^{2+}$ com seleção SPXY. ....	<b>96</b>
<b>TABELA 5.17</b> - Valores de PRESS, RMSEP, SDV e correlação obtidos por APS- validação cruzada; $X_{cal}$ (16 x 287) $X_{pred}$ (10 x 287). ....	<b>98</b>
<b>TABELA 5.18</b> - Variáveis selecionadas nas condições da tabela 5.15 para cada íon metálico. ....	<b>98</b>
<b>TABELA 5.19</b> - Valores de PRESS, RMSEP, SDV e correlação obtidos por APS- série de teste; $X_{cal}$ (15 x 287), $X_{val}$ (5 x 287) e $X_{pred}$ (6 x 287). ....	<b>99</b>
<b>TABELA 5.20</b> - Variáveis selecionadas nas condições da tabela 5.17 para cada íon metálico. ....	<b>100</b>
<b>TABELA 5.21</b> - Valores de RMSEP, PRESS e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos algoritmo PLS. ....	<b>101</b>
<b>TABELA 5.22</b> - Valores de RMSEP, PRESS e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos algoritmo APS. ....	<b>102</b>
<b>TABELA 5.23</b> - Valores de concentração em $\mu g L^{-1}$ obtidos nas análises dos íons metálicos, em amostras de água mineral, pela técnica voltamétrica (univariada). ....	<b>107</b>

<b>TABELA 5.24</b> - Valores de concentração em ug L <sup>-1</sup> obtidos nas análises dos íons metálicos, em amostras de água mineral, pela técnica de ICP-MS.....	<b>108</b>
<b>TABELA 5.25</b> - Valores de concentração em ug L <sup>-1</sup> . Teores máximos permitidos/determinados.....	<b>109</b>
<b>TABELA 5.26</b> - Valores de PRESS, RMSEP, coeficiente de correlação (R <sup>2</sup> ) das análises multivariadas de amostras de água mineral.....	<b>110</b>

## RESUMO

**A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA E MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA.** Este trabalho descreve a determinação dos íons metálicos:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , utilizando as técnicas voltamétricas juntamente com a análise multivariada. Inicialmente, foram realizados estudos eletroanalíticos dos íons metálicos utilizando a voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica e diferentes faixas de concentrações, tanto em  $\text{mg L}^{-1}$  como em  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os íons foram determinados em separado e em seguida simultaneamente e puderam ser observadas as interações entre os mesmos e as possíveis formações de compostos intermetálicos. Após este estudo inicial, foi realizado um planejamento em arranjo ortogonal de 16 experimentos para ser utilizado como matriz de calibração e, outro conjunto de dados com 10 amostras foi utilizado como conjunto de validação. Os voltamogramas foram centrados na média e o algoritmo PLS foi utilizado com diferentes tipos de transformação para prever tanto na validação interna como na externa. Além das transformações foram utilizados os métodos de seleção de amostras KS e SPXY. Dentre todas as transformações e métodos de seleção utilizados, o melhor resultado obtido com o PLS para a validação interna, uma vez que a validação externa apresentou bons resultados apenas para três íons. Os mesmos conjuntos de dados foram analisados empregando o algoritmo APS, o qual utilizou como transformações a 1ª e 2ª derivadas e Log na base 10. Além das transformações, utilizou-se também a seleção de amostras KS e SPXY. Neste caso, a validação cruzada e a externa também foram estudadas e, os melhores resultados obtidos foram para a validação externa utilizando o método de seleção SPXY o qual modelou quatro íons simultaneamente. O algoritmo APS também foi utilizado como método de seleção de variáveis e juntamente com o algoritmo MLR foram utilizados para

selecionar potenciais. O método apresentou resultados satisfatórios, pois melhorou a capacidade de predição do método eletroanalítico e auxiliou com a análise dos fatores a elucidação de potenciais relacionados a matriz e a formação de compostos intermetálicos.

## ABSTRACT

**SIMULTANEOUS DETERMINATION OF IONS IN SOLUTION USING ANODIC STRIPPING VOLTAMETRY AND MULTIVARIATE ANALYSIS.** This work describes the determination of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  using electroanalytical techniques and analyzing the data with chemometric tools. First, an univariate approach was used to investigate RMSEParately each ion using anodic stripping voltammetry in two different concentration range,  $\text{mg L}^{-1}$  and  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Then, the voltammetric profiles were measured for the mixture to check for interaction among them. In a second step, an orthogonal array with 16 experiments was used a calibration matrix and a second one with 10 samples as validation group. Then the profiles were mean centered and the PLS algorithm with different kind or data transformation were used to calculated both the cross validation and external validation. To improve the results KS and SPXY methods were also used. PLS results were the best method for the cross calibration detection but such procedure leaded only to correct measuring of 3 different ions. Following, the SPA method were used together with KS and SPXY and results shown the correct determination of 4 ions with external validation. A further improvement of the results were obtained when the SPA procedure were used together with MLR method to select the variables (potentials, in the present case). In this case, the prediction capacity increased and also the effect of variables selection and its correlation with the formation of intermetallic compounds were evaluated.

## SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
2.1 – <i>Íons Metálicos</i> .....	5
2.1.1 – Cobre .....	6
2.1.2 – Cádmio .....	7
2.1.3 – Chumbo .....	7
2.1.4 – Zinco.....	8
2.1.5 – Cobalto.....	9
2.2 – <i>Determinações Simultâneas de Íons Metálicos</i> .....	9
2.3 – <i>Aspectos Teóricos</i> .....	13
2.3.1 – Técnicas Eletroquímicas .....	13
2.3.1.1 – Voltametria .....	13
2.3.1.2 – Voltametria de Pulso Diferencial.....	14
2.3.1.3 – Voltametria de Redissolução Anódica.....	15
2.3.2 – Quimiometria .....	17
2.3.2.1 – Planejamento Experimental .....	18
2.3.2.1.1 – Planejamento em Arranjo Ortogonal.....	18
2.3.2.1.2 – Pré-Tratamento dos dados .....	19
2.3.2.1.3 – Análise de Componentes Principais .....	21
2.3.2.1.4 – Correção do Sinal Ortogonal.....	24
2.3.2.1.5 – Calibração Multivariada.....	25
2.3.2.1.5.1 – Regressão Linear Múltipla .....	27
2.3.2.1.5.2 – Regressão pelos Mínimos Quadrados Parciais .....	28
2.3.2.2 – Rotação Varimax .....	30
2.3.2.3 – Seleção de Variáveis e Amostras .....	31

2.3.2.8 – Parâmetros de Qualidade de Regressão .....	35
2.4 – <i>Justificativa</i> .....	36
<b>3 – OBJETIVO.....</b>	<b>39</b>
<b>4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>41</b>
4.1 – <i>Reagentes e Soluções</i> .....	41
4.2 – <i>Célula Eletroquímica</i> .....	42
4.3 – <i>Eletrodos</i> .....	43
4.4 – <i>Equipamentos e Programas de Análise de Dados</i> .....	44
4.5 – <i>Metodologia</i> .....	44
4.5.1 – Parâmetros Voltamétricos .....	44
4.5.2 – Limpeza da Célula Eletroquímica e dos Eletrodos.....	45
4.5.3 – Planejamento de Experimentos.....	46
4.5.4 – Conjunto de Dados.....	47
4.5.4.1 – Pré-Tratamento dos Dados.....	48
4.5.4.2 – Seleção de Variáveis e Amostras .....	49
4.5.4.3 – Modelagem e Validação.....	49
4.5.5 – Rotação Varimax .....	50
4.5.6 – Amostras Reais.....	50
4.5.7 – Espectrometria de Massas com Plasma acoplado indutivamente.....	50
<b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
5.1 – <i>Otimização das condições experimentais para as medidas voltamétricas</i> 53	
5.1.1 – Estudos preliminares .....	53
5.1.2 – Estudos das interações e interferências dos íons metálicos .....	60
5.1.3 – Estudos dos íons metálicos ( $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ ) na faixa de concentração de 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ .....	68

5.1.3.1 – Curvas de recuperação de íons metálicos .....	72
5.1.4 – Determinações simultâneas dos íons metálicos .....	75
5.2 – <i>Análise Quimiométrica</i> .....	80
5.2.1 – Aplicação de diferentes métodos de pré-tratamento de dados para os algoritmos PLS e APS .....	80
5.2.2 – Descrição dos resultados utilizados nos modelos construídos pelo algoritmo PLS.....	85
5.2.2.1 – Construção dos modelos utilizando o algoritmo PLS.....	85
5.2.2.2 – Construção dos modelos PLS utilizando a Seleção de Amostras .....	91
5.2.3 – Descrição dos resultados utilizados nos modelos construídos pelo algoritmo APS .....	97
5.2.3.1 – Construção dos modelos utilizando o algoritmo APS.....	97
5.2.4 – Descrição dos resultados obtidos através da calibração multivariada com seleção de potenciais utilizando o algoritmo APS .....	101
5.3 – <i>Análises das Amostras Reais</i> .....	106
<b>6 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>113</b>
<b>7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>115</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>122</b>

## PREFÁCIO

A determinação simultânea de íons metálicos pode ser realizada utilizando-se a voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica, a qual permite a determinação a níveis-traço e a um custo menor em relação a outras técnicas, como por exemplo, o ICP-MS. Por outro lado, apesar dos métodos de calibração multivariada serem bastante comuns em diferentes áreas da química, sua utilização para auxiliar no tratamento de dados de técnicas eletroanalíticas tem sido pouco aplicada. Neste sentido, a união destes dois tipos de técnicas pode trazer benefícios com relação à minimização de efeitos de matriz, de interferentes e da formação de compostos intermetálicos na determinação.

Neste sentido, este trabalho é parte da linha de pesquisa do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, tendo como objetivo a determinação simultânea de íons metálicos utilizando a voltametria pulso diferencial juntamente com as técnicas quimiométricas.

A tese foi dividida em 7 capítulos. No Capítulo 1 apresenta-se uma revisão geral da literatura sobre a determinação de metais pesados a níveis-traço, onde ocorrem e as principais fontes de contaminação. Citam-se também as técnicas existentes de determinação dos mesmos e aborda a técnica utilizada neste trabalho.

O Capítulo 2 inicia-se com a revisão da literatura sobre íons metálicos e suas determinações por meio de técnicas eletroanalíticas e quimiométricas, além dos aspectos teóricos dos métodos voltamétricos e das técnicas quimiométricas de análise de dados, finalizando com as justificativas deste estudo.

O Capítulo 3 contém o objetivo geral da tese que é determinar simultaneamente os cinco íons metálicos ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ ) a

níveis-traço, por voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica associada a diferentes métodos quimiométricos de tratamento de dados.

O Capítulo 4 descreve as condições experimentais, os equipamentos, os materiais, os reagentes e a metodologia adotados neste trabalho.

O Capítulo 5 contém os resultados obtidos pelas determinações dos íons metálicos, tanto em separado como simultaneamente pela técnica voltamétrica. Além dos resultados obtidos pelos estudos quimiométricos.

O Capítulo 6 mostra as principais conclusões dos resultados obtidos.

O Capítulo 7 engloba as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

# CAPÍTULO 1

*O presente capítulo descreve uma introdução geral sobre metais pesados a níveis-traço, as suas fontes de contribuição para a contaminação, as técnicas analíticas mais utilizadas na determinação de íons metálicos e a quimiometria.*

---

## 1 – INTRODUÇÃO

O termo metal pesado tem sido usado frequentemente por vários autores para tratar de alguns elementos químicos presentes no ambiente, em baixas concentrações, os quais possuem toxicidade ao homem. Esses elementos são encontrados a níveis-traço, e estão presentes naturalmente em solos e em sistemas aquáticos superficiais e subsuperficiais, mesmo que não haja perturbação antrópica do ambiente. Por outro lado, o aumento em sua concentração pode ocorrer tanto em razão de processos naturais quanto por atividades antropogênicas<sup>1,2</sup>.

Os processos naturais que contribuem para o aparecimento de metais pesados a níveis-traço nos sistemas aquáticos são a decomposição de rochas e a lixiviação no perfil do solo, enquanto que as fontes de contribuição antropogênicas estão associadas, principalmente, às atividades industriais, mineração ou mesmo ao seu uso indevido na agricultura, além da presença dos mesmos na geração de efluentes municipais representando um problema ambiental com riscos muitas vezes desconhecidos<sup>1,3-4</sup>.

Em algumas indústrias, os metais pesados estão presentes em diferentes etapas dos processos gerando uma quantidade grande de efluentes que, muitas vezes, são lançados ou depositados sem tratamento no solo ou lagoas, sem impermeabilização, proteção ou contenção<sup>5</sup>. Dessa forma, os

recursos hídricos são os mais afetados com a poluição por eles causados, principalmente quando os efluentes contêm íons metálicos de elementos como cobre, cádmio, chumbo, zinco e cobalto, os quais são tóxicos, devido às suas propriedades acumulativas no organismo<sup>6</sup>.

A preocupação com meio ambiente e, principalmente, com os recursos hídricos tem tomado dimensões consideráveis em diversos setores da sociedade mundial. A preservação dos mesmos tem levado à necessidade de monitorar e controlar a contaminação destes ambientes, uma vez que, em ambientes aquáticos, os metais pesados estão entre os contaminantes mais tóxicos e comumente encontrados<sup>7,8</sup>. Em vista da crescente exigência da sociedade, órgãos de proteção como CETESB<sup>9</sup> e CONAMA<sup>10</sup> têm tornado os regulamentos, dos teores máximos permitidos de alguns íons metálicos no corpo d'água, cada vez mais rigorosos.

Por esta razão, o desenvolvimento de métodos para determinar e quantificar os íons metálicos a níveis-traço tem se tornado cada vez mais presentes na literatura<sup>11,12,13</sup>. A maioria dos métodos utiliza técnicas analíticas que possuem custos elevados para serem utilizados em análises rotineiras, tais como a Espectrometria por Fluorescência de Raios-X<sup>14</sup>, ICP-OES<sup>4</sup>, ICP-MS<sup>15</sup>, Espectrofotometria<sup>16,17</sup>, TS-FF-AAS<sup>18</sup>, GF-AAS<sup>19</sup>, entre outras.

Por outro lado, as técnicas eletroquímicas<sup>20</sup>, são muito utilizadas por serem consideradas rápidas e de baixo custo, além de permitirem a determinação simultânea de vários metais. Uma das técnicas de voltametria mais utilizada na determinação de metais é a de pulso diferencial. Esta técnica pode ser associada às de redissolução e com isso oferecer um ganho em sensibilidade, permitindo a determinação de concentrações de diversos íons metálicos na ordem de  $1 \text{ ng L}^{-1}$ .

Por outro lado, existem casos em que a alta seletividade da técnica

voltamétrica não é suficiente para determinar, simultaneamente uma mistura, de íons metálicos, uma vez que os processos se encontram sobrepostos no voltamograma ou até mesmo são observados processos adicionais os quais são, normalmente, atribuídos a compostos intermetálicos. Dessa forma, a possibilidade de associar a técnica voltamétrica aos métodos quimiométricos de análise de resultados poderia tornar possível a determinação desses íons metálicos simultaneamente, mesmo na presença de interferentes.

Nos últimos anos, a quimiometria tem se tornado uma importante área da química. Ela se baseia em métodos matemáticos e estatísticos os quais, são facilmente implementados computacionalmente, o que a torna útil para planejar ou selecionar procedimentos experimentais otimizados, extrair o máximo da informação química relevante pela análise de dados e, desta forma, aprofundar o conhecimento tanto qualitativo quanto quantitativo sobre o sistema em estudo<sup>21,22</sup>.

Dentre as áreas da química, a química analítica é, atualmente, a mais influenciada pela quimiometria. Neste sentido, existem diversas técnicas analíticas, como espectroscopia, que fazem o uso da quimiometria há muito tempo<sup>23,24</sup>. Por outro lado, em eletroanalítica, a utilização dos métodos quimiométricos é bem menor, o que pode ser facilmente percebido pelo pequeno número de artigos publicados. Segundo JAWORSKI *et al.*<sup>25</sup>, os cientistas eletroanalíticos ainda não se adaptaram a modelos multivariados (*soft modelling*) e preferem modelos univariados (*hard modelling*). Estes últimos fazem a representação dos dados somente dos pontos característicos, parâmetros de pico por exemplo, no plano cartesiano. Desta forma, descartam todos os outros pontos da curva, o que com o advento da aquisição de dados digital, é um grande desperdício de informação. Por esta razão, o objetivo principal desta tese é estudar a aplicação de métodos quimiométricos para tratar dados

eletroanalíticos, mais especificamente, aqueles obtidos por voltametria de pulso diferencial na detecção de mistura de íons metálicos.

## CAPÍTULO 2

*No presente capítulo serão apresentadas as revisões da literatura sobre íons metálicos e suas determinações por meio de técnicas eletroanalíticas, além dos aspectos teóricos da técnica voltamétrica e os fundamentos das técnicas quimiométricas de análise de dados, finalizando com as justificativas deste estudo.*

---

### 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 - Íons Metálicos

O termo metal pesado não quer dizer necessariamente “metal tóxico”. Muitos deles como Cu e o Zn (além de outros) são nutrientes indispensáveis às plantas e aos seres humanos, quando em baixas concentrações e dependendo também da espécie química do metal<sup>26</sup>.

Existem diferentes critérios para a classificação de um elemento como metal pesado. Uma das definições mais comum é que são considerados metais pesados elementos que possuem uma densidade específica maior ou igual a  $5\text{g cm}^{-3}$ . Em termos ambientais, a definição para metal pesado é frequentemente aplicada quando há conotações de toxicidade, incluindo também metais com densidade específica menor de  $5\text{g cm}^{-3}$ . Na classificação biológica, baseiam-se somente na toxicidade dos mesmos<sup>27</sup>. Embora a biodisponibilidade, toxicidade e mobilidade de alguns elementos químicos na forma de seus íons metálicos estejam diretamente ligadas à sua especiação<sup>27</sup>.

Existe um grande interesse do ponto de vista toxicológico na determinação dos íons metálicos dos elementos como cobre, chumbo, cádmio, zinco e cobalto devido aos inúmeros problemas que estes podem causar aos seres humanos. O estudo desses íons metálicos, relacionados à sua detecção,

quantificação, especificação quanto à contaminação de solos, águas e sedimentos, e a busca de novas técnicas mais sensíveis e eficientes como também métodos capazes de eliminar interferentes, tem sido muito relatado na literatura.

A seguir, é apresentada uma breve descrição das principais características de cada íon metálico utilizado neste trabalho.

### 2.1.1 – Cobre

O cobre é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre. Ocorre geralmente na forma de  $\text{Cu}^{2+}$ , mas pode ser encontrado nos seguintes estados de oxidação  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^{3+}$ . É um metal vermelho-claro, macio, maleável, dúctil e um bom condutor de eletricidade, sendo encontrado na natureza, principalmente como sulfato, óxido ou carbonato<sup>26</sup>.

O cobre é também considerado um elemento essencial aos seres humanos e animais, pois desempenha um papel importante nas funções biológicas de diversas enzimas do grupo das oxidases, atuando como agente no transporte de oxigênio e na fotossíntese<sup>28</sup>.

A ingestão máxima diária de cobre estabelecida pela Organização Mundial da Saúde (OMS) é de  $0,5 \text{ mg Kg}^{-1}$  para uma pessoa adulta<sup>29</sup>. A maior parte da ingestão é obtida pela dieta alimentar, onde a presença de aminoácidos e citratos aumentam a absorção. Apenas pequenas quantidades de cobre provêm da água potável, e estas quantidades variam conforme a dureza da mesma<sup>29</sup>.

A ingestão de cobre em quantidades excessivas, na forma de sais de cobre, pode causar complicações como leucemia, artrite, cirrose e até mesmo levar a morte. A falta pode acarretar alguns sintomas, principalmente em crianças, tais como anorexia, diarreia, retardamento mental, desnutrição e anemia severa<sup>26</sup>.

### 2.1.2 – Cádmi

O cádmio ocorre na natureza, normalmente na valência 2+, como sulfeto, óxido, carbonato e associado a outros minérios de zinco, cobre e chumbo<sup>27</sup>. A sua concentração média na crosta terrestre é em torno de  $1\text{mg g}^{-1}$ , é um metal branco azulado, dúctil e maleável, relativamente pouco abundante<sup>28,26</sup>.

O cádmio é tóxico ao homem quando ingerido ou inalado, pois pode ser depositado e acumulado em vários tecidos do corpo. A principal causa da toxicidade pelo cádmio parece estar relacionada a sua combinação com grupos tiólicos de enzimas e proteínas, o que provoca desarranjos no metabolismo. Além disso, pode provocar doenças cardiovasculares, hipertensão, irritação gastrointestinal, anemia, diminuição da massa óssea, prejudicar a capacidade excretora dos rins e causar retardo mental em crianças<sup>30,31</sup>.

### 2.1.3 – Chumbo

O chumbo é amplamente distribuído na crosta terrestre e é também encontrado na atmosfera e hidrosfera. Na natureza, o chumbo existe principalmente como sulfeto, mas também pode existir como carbonato de chumbo, sulfato e clorofosfato de chumbo. Possui coloração branca-azulada tornando-se acinzentado quando exposto ao ar, pode apresentar estados de oxidação 2+ e 4+ e, devido a facilidade com que se funde ( $327^{\circ}\text{C}$ ), sua maleabilidade, ductibilidade e resistência à corrosão, ele tem sido usado na manufatura de produtos de metal há milhares de anos<sup>27,32</sup>.

O chumbo possui baixa solubilidade em sistema aquoso e forma complexo estável com a matéria orgânica<sup>28</sup>. Ocorre em baixa concentração na água sendo que as chuvas com partículas de chumbo são consideradas as mais significativas fontes de chumbo, especialmente em áreas urbanas. Além da água,

os alimentos, o ar e o fumo (através do cigarro) são também considerados fontes importantes de chumbo<sup>26</sup>.

É um metal tóxico que tende a acumular-se nos tecidos dos seres humanos podendo levar à morte. Após ser absorvido, o chumbo é distribuído pelo sangue e transportado através da hemoglobina aos diversos órgãos, como os rins e fígado, e sistemas do corpo humano onde exerce seu efeito tóxico, e é armazenado de forma inerte nos ossos, dentes e cabelos sendo que é possível também acumular-se, em pequena quantidade, no cérebro. O chumbo pode causar convulsões, paralisia, redução da capacidade intelectual em crianças, baixa imunidade, anemia, intoxicação crônica ou saturnismo, a qual pode levar à morte<sup>30</sup>.

#### **2.1.4 – Zinco**

O zinco é encontrado na natureza como esfarelita ( $ZnFeS$ ) e também muitas vezes associado a sulfetos de outros metais como chumbo, cádmio, cobre e ferro. Os compostos de zinco formados por esses metais têm valência 2+. O zinco é considerado como principal elemento mineral de interesse comercial, pois o mesmo é utilizado desde a antiguidade na fabricação de utensílios domésticos<sup>26</sup>.

O zinco é um metal essencial em baixos teores para o metabolismo humano e animal, porém o excesso torna-o nocivo<sup>33,31</sup>. Os níveis de zinco recomendados para a ingestão em uma dieta alimentar é de 15 mg/dia para o homem e 12 mg/dia para a mulher e o mesmo pode ser absorvido pelo organismo pela via digestiva através da água e alimentos ou ainda pode penetrar pelos pulmões através da inalação de fumaça e poeira provenientes de operações de fundição e soldagem. Existem mais de 200 metaloenzimas que utilizam o zinco como co-fator, e a sua deficiência pode gerar diversos efeitos como falhas

no crescimento, retardo na maturidade sexual, dermatites, cegueira noturna, atrofia testicular, impotência, retardo na cicatrização de ferimentos, doença renal crônica e anemia hemolítica.

### 2.1.5 - Cobalto

O cobalto apresenta-se nos estados de oxidação 2+ e 3+, sendo que o estado bivalente é o mais estável em soluções aquosas. Pode ser encontrado em rochas, no solo, água e plantas e, frequentemente ocorre associado com o níquel em uma variedade de minerais<sup>34</sup>. É um elemento bastante utilizado comercialmente, na indústria petroquímica como catalisador e na área médica como fonte de radiação ( $Co_{60}$ ). Também pode ser usado na forma de composto, como pigmento para colorir vidros, cerâmicas e pinturas, como secador de esmaltes e pintura de porcelana, na manufatura de ligas, produção de metal duro e fertilizantes<sup>26</sup>.

O cobalto é considerado um micronutriente essencial e sua função está relacionada à composição de vitamina B-12<sup>35</sup>, pode ser encontrado em diversos alimentos como legumes e vegetais além de estar presente na água potável. A exposição a níveis altos de cobalto pode comprometer os pulmões e o coração, e também causar anemia e dermatites<sup>34</sup>.

## 2.2 - Determinações Simultâneas de Íons Metálicos

Na literatura encontram-se diversos trabalhos de determinação simultânea de íons metálicos, como  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Co^{2+}$ , em que se utilizam diferentes tipos de técnicas nos mais diversos tipos de matrizes. Entre os diferentes tipos de técnicas analíticas, uma que se destaca em determinações de íons metálicos tanto em separado quanto simultaneamente são as técnicas

voltamétricas, principalmente, a voltametria de redissolução.

Como exemplo da técnica voltamétrica de redissolução tem-se o trabalho de MAMANI e colaboradores<sup>36</sup>, onde os autores desenvolveram um método de determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em plantas medicinais. O eletrodo utilizado nas determinações foi o gotejante de mercúrio. Os resultados obtidos foram um limite de detecção de 0,12 e 0,010  $\text{mg Kg}^{-1}$  para  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , respectivamente. Outro exemplo, foi a proposta do trabalho de BARBEIRA e STRADIOTTO<sup>37</sup> em determinar traços de Cu na presença dos interferentes, Zn e Pb, em amostras de rum sem que houvesse a necessidade de um pré-tratamento ou adição de eletrólito de suporte.

Já SANNA e colaboradores<sup>38</sup>, utilizando a mesma técnica acima citada, determinaram simultaneamente Cu, Pb, Cd e Zn sobre microeletrodo de platina com filme de mercúrio em amostras de mel. Os autores observaram a interferência de Zn na quantificação simultânea dos demais metais, provavelmente ocorrendo à formação do composto intermetálico Cu-Zn. Relataram que a determinação simultânea só foi possível pela adição de Ga (III), pois esse com Cu formam um composto intermetálico estável, sendo possível a determinação do Zn sem interferências.

Estes mesmos íons metálicos foram quantificados por NEDILTCHEVA *et al.*<sup>39</sup> em extratos obtidos pelo tratamento de amostras de solo com nitrato de amônio utilizando a voltametria de redissolução anódica e catódica com o eletrodo de gota estática de mercúrio. Os autores observaram uma variação no desvio padrão de 1 a 10% dependendo do metal contido na amostra.

LOCATELLI e TORSI<sup>40</sup> utilizaram como matrizes, a farinha de trigo e a farinha de milho, na determinação simultânea de  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  por voltametria de redissolução anódica por onda quadrada. Obtiveram limites de detecção menores que 0,123  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Em outro trabalho do

mesmo grupo<sup>41</sup>, foram utilizadas as mesmas matrizes e condições de contorno citadas no trabalho anterior, para as determinações de  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  por voltametria de redissolução anódica de onda quadrada (SWASV) e de  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mo^{6+}$  por voltametria de onda quadrada (SWV).

A determinação de íons metálicos em diferentes tipos de matrizes é grande importância, e uma das matrizes que podemos destacar é a amostra de água. Com as técnicas voltamétricas nas determinações de íons metálicos neste tipo de matriz temos alguns trabalhos na literatura, dos quais podemos citar, o novo sistema de análise em fluxo contínuo acoplado a técnica potenciométrica desenvolvido por MUNÕZ *et al.*<sup>42</sup> e aplicado para determinação simultânea de  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ . O sistema foi aplicado em amostras de água de rio. Os autores compararam o método desenvolvido com o ICP-MS e obtiveram resultados comparáveis. Com o mesmo tipo de amostra HWANG *et al.*<sup>43</sup> utilizou nanotubos de carbono modificado com filme de bismuto na determinação de traços de chumbo, cádmio e zinco. A técnica utilizada foi a voltametria de redissolução anódica de onda quadrada em meio de tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 4,5. Os autores observaram uma possível competição existente entre os metais em se tratando de interferências. Obtiveram como resultado os seguintes limites de detecção para chumbo 1,3 µg L<sup>-1</sup>, cádmio 0,7 µg L<sup>-1</sup>, e zinco 12 µg L<sup>-1</sup>.

Um novo método para determinar cobre, zinco e chumbo em amostra de água de torneira foi proposto por SHAMS *et al.*<sup>29</sup>. O método foi baseado na adição de um agente complexante, 2,3,4,5,7 – pentahidroxi flavona (Morin) ao meio reacional e a determinação foi realizada pela voltametria de pulso diferencial adsortiva com eletrodo de gota pendente de mercúrio.

Já a proposta de TARLEY e colaboradores<sup>44</sup> era determinar simultaneamente zinco, cádmio e chumbo em amostras de água (lago e efluentes) por meio de análises potenciométrica de redissolução. A determinação

foi realizada utilizando como eletrodo nanotubos de carbono *Multiwall*. A faixa linear estudada foi de 58,4 a 646,2  $\mu\text{g L}^{-1}$  e obtiveram o coeficiente de correlação de 0,981. Os limites de detecção observados para Zn, Cd e Pb foram 28,0, 8,4 e 6,6  $\mu\text{g L}^{-1}$  e desvio 5,6, 7,1 e 5,6 % respectivamente. Os autores ainda fizeram um estudo em relação a possíveis interferentes, adicionaram alguns metais nas seguintes proporções 1:1 e 1:10, como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Sb}^{3+}$ , ao meio reacional. Observaram que alguns metais interferem nos resultados, entre eles o  $\text{Co}^{2+}$  nas proporções 1:1 e 1:10 e,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  na proporção 1:10. Atribuíram o fato a possível formação de compostos intermetálicos.

Os mesmos metais utilizados por TARLEY e colaboradores<sup>44</sup> e HWANG *et al*<sup>43</sup> foram também recentemente analisados por ARMSTRONG *et al*<sup>45</sup> em amostras de água de rio. Eles utilizaram um eletrodo de bismuto como eletrodo de trabalho e determinaram por voltametria de redissolução anódica chumbo, cádmio e zinco. Os limites de detecção observados pelos pesquisadores foram de 93, 54 e 396  $\text{ng L}^{-1}$  para  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente. Também observaram uma ligeira redução da inclinação para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  quando estes metais, em individual, foram determinados simultaneamente com os outros dois metais.

Em se tratando de determinações simultâneas de íons metálicos utilizando diferentes técnicas<sup>18,11,46,47</sup> de análises associadas às técnicas quimiométricas, na literatura encontram-se trabalhos, por exemplo, que chegam a determinar dez<sup>48</sup> íons metálicos. Por outro lado, com a técnica voltamétrica encontram-se alguns trabalhos na literatura que determinam simultaneamente seis<sup>49</sup> ou sete<sup>42</sup> íons metálicos. Embora a voltametria seja uma técnica que possibilita a determinação de vários íons simultaneamente, a maioria das determinações utiliza métodos de adição-padrão onde, às vezes, os íons são determinados em grupos<sup>42</sup> com diferentes modelos de calibração. Há de convir

que a determinação simultânea de quatro ou mais íons metálicos por meios voltamétricos não seja trivial, geralmente há necessidade em modificar o eletrodo de trabalho, usar complexantes para que a determinação ocorra, pois dependendo dos íons a serem determinados há problemas de interferências. Com a associação da voltametria às análises quimiométricas há a possibilidade em se determinar simultaneamente quatro<sup>50</sup> íons metálicos que possuem forte interação entre si. Na literatura ainda não foi encontrado trabalhos de determinação simultânea com os cinco íons metálicos ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ ) os quais possuem fortes interações entre si e, além disso, a possível formação intermetálica.

## 2.3 - Aspectos Teóricos

### 2.3.1 – Técnicas Eletroquímicas

#### 2.3.1.1 – Voltametria

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie redox são obtidas a partir do registro de curvas de corrente em função do potencial. A corrente medida ocorre devido a polarização do eletrodo, e é diretamente proporcional à concentração da espécie em solução, considerando unicamente uma corrente faradaica e se a espécie está em solução. O potencial é medido entre os eletrodos de trabalho e referência na forma de onda triangular ou linear, isto é, variando o potencial com uma velocidade constante. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva de corrente em função do potencial obtida é chamada de voltamograma<sup>51,52</sup>.

A voltametria clássica ou de corrente contínua, para aplicações em química analítica, é uma técnica limitada, pois possui um alto limite de

detecção, da ordem de  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, dependendo da espécie a ser analisada. Em relação à sensibilidade, uma das limitações da voltametria é a corrente capacitiva, isto é, aquela relacionada ao armazenamento de carga na interface eletrodo-solução. Esta tem, normalmente, um valor constante durante a varredura de potenciais e é uma das principais componentes da corrente residual, a qual dificulta a quantificação das espécies em solução. Quando um potencial é aplicado a um eletrodo, este adquire uma carga, devido ao carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica<sup>51,52</sup>.

Além da corrente faradaica relacionada ao analito, pode ocorrer que parte desta esteja relacionada às impurezas presentes no eletrólito de suporte e reagentes, e também ao oxigênio dissolvido no meio. Estes interferentes experimentais podem ser reduzidos ou até mesmo eliminados utilizando reagentes puros, e com uma limpeza adequada da vidraria e eletrodos, bem como com o borbulhamento de nitrogênio na solução para deslocar o oxigênio dissolvido<sup>51</sup>.

Devido a corrente capacitiva ser uma limitação à sensibilidade do método, houve a necessidade de desenvolver uma técnica que pudesse reduzi-la, e desta forma, melhorar a sensibilidade. Portanto, foi desenvolvida a técnica de pulso diferencial, sendo uma técnica discriminativa em relação às correntes faradaica e capacitiva, melhorando assim as análises de nível-traço<sup>51</sup>.

### **2.3.1.2 – Voltametria de Pulso Diferencial**

Nesta técnica, como o próprio nome sugere, a voltametria de pulso diferencial aplica-se um pulso de potencial de magnitude constante superposto a um potencial em uma rampa linear aplicado ao eletrodo de trabalho e mede-se a diferença entre as duas correntes, antes e após a aplicação do pulso. Essa diferença de corrente gerada plotada contra um degrau de potencial leva a

formação da onda de redissolução. A técnica proporciona uma melhor eliminação da contribuição da não-faradaica, principalmente capacitiva, pois a forma da obtenção do sinal subtrai a contribuição residual da corrente de fundo nos processos para a obtenção do sinal analítico. A seleção da amplitude de pulso, na faixa de 10 a 100 mV, e da velocidade de varredura de potencial são fatores determinantes da sensibilidade, resolução e precisão desta técnica<sup>51-53</sup>.

### 2.3.1.3 – Voltametria de Redissolução Anódica

Mesmo com a minimização da corrente capacitiva pela técnica de pulso diferencial, a análise de traços requer limites de detecção da ordem de  $10^{-8}$  a  $10^{-12}$  mol L<sup>-1</sup>. Por esta razão, torna-se necessário o uso de técnicas que incorporem o uso de pré-concentração da espécie a ser determinada, aumentando assim, a corrente faradaica.

A técnica de redissolução é o método analítico mais conhecido em se tratando do procedimento de pré-concentração eletrolítica. Esta técnica envolve três etapas (FIGURA 2.1a): a etapa de pré-concentração do analito na superfície do eletrodo propriamente dita, etapa de indução e a etapa de redissolução. Como há diferentes técnicas de redissolução, é importante ressaltar que após a polarização do eletrodo de trabalho, a varredura pode ocorrer em direção a potenciais anódicos e/ou catódicos, dependendo da espécie a se determinar, podendo ocorrer oxidação ou redução da espécie de interesse depositada ou adsorvida na superfície do eletrodo<sup>53</sup>.

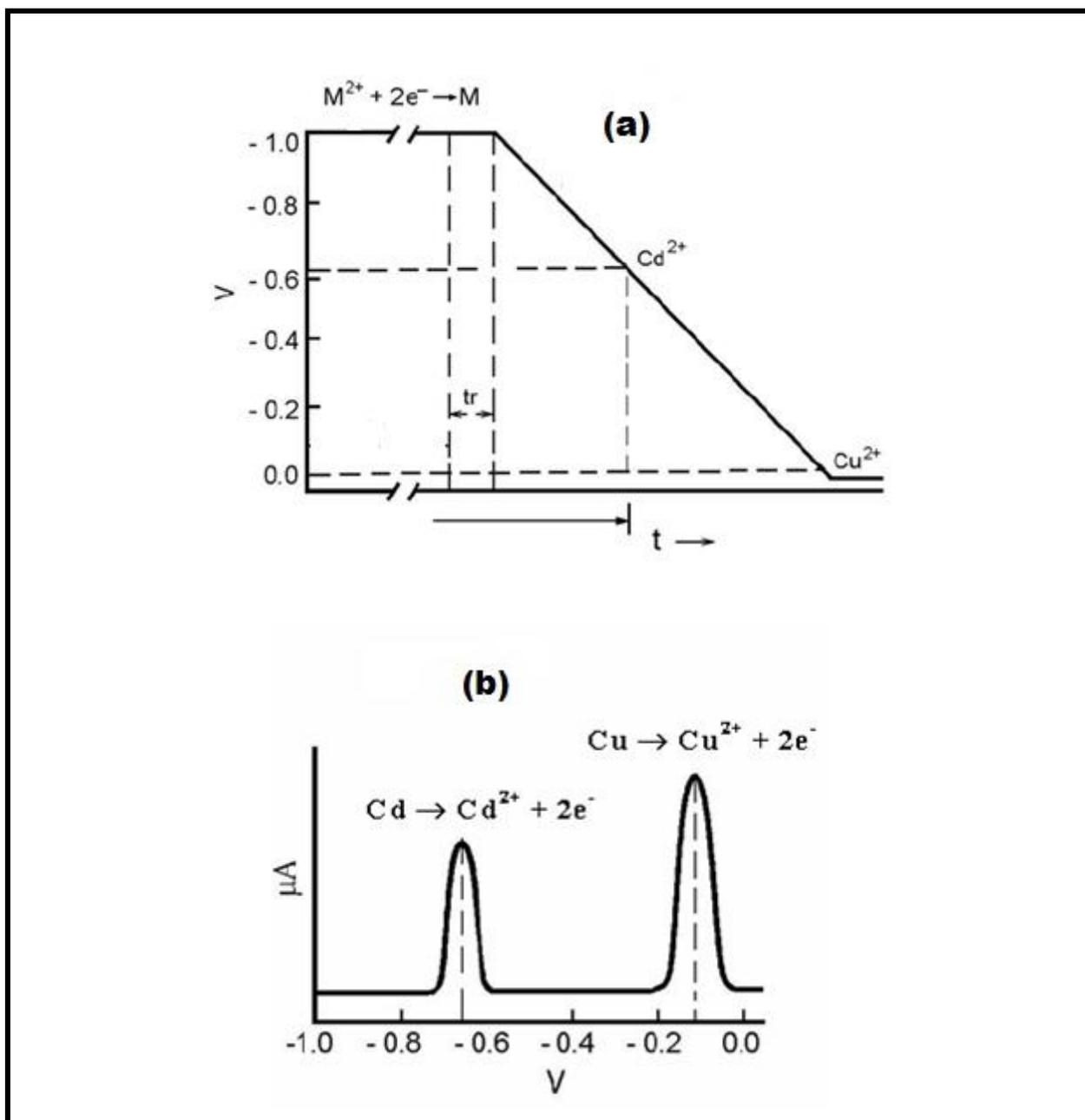


FIGURA 2.1 - (a) Etapas envolvidas na voltametria de redissolução anódica; (b) Curva voltamétrica hipotética envolvida na etapa de redissolução para os íons  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ .

Na voltametria de redissolução anódica (ASV), na primeira etapa o analito, normalmente um íon metálico, é reduzido sobre o eletrodo aplicando-se um potencial suficientemente negativo do que o potencial reversível das espécies em interesse, garantindo a redução de todos os íons na superfície do eletrodo. Normalmente, a eletrólise é realizada sob agitação constante da

solução para que o transporte de massa por convecção seja somado ao transporte de massa difusional, levando a um aumento da quantidade de metal depositado. O tempo de repouso ( $t_r$ ), após este processo de deposição é necessário para que o sistema retorne ao seu estado de equilíbrio e para que a concentração do metal depositado homogenize-se. Após esta etapa, inicia-se o processo de varredura em direção a potenciais positivos conforme a FIGURA 2.1b, os quais não podem ultrapassar 0,2 V vs. Ag/AgCl para que não ocorra a oxidação do mercúrio<sup>53</sup>.

### 2.3.2 – Quimiometria

A quimiometria pode ser definida como uma área da química que emprega métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou selecionar experimentos de forma otimizada e para fornecer o máximo de informação de um conjunto de dados<sup>54,55</sup>.

A quimiometria surgiu formalmente na primeira metade da década de 70, e atualmente encontra-se suficientemente estabelecida e de uso disseminado. Com o crescimento da quimiometria foram desenvolvidas novas ferramentas para a análise de dados, que podem ser empregadas para objetivos distintos em um estudo químico, como a otimização de um processo, a classificação de dados, a determinação quantitativa de uma propriedade de interesse de um sistema, etc. Desta forma, a quimiometria pode ser dividida em diversas frentes de pesquisa e aplicação como, por exemplo, o processamento de sinais analíticos, planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e classificação de dados, construção de modelos de regressões e desenvolvimento e aplicação de métodos de inteligência artificial<sup>54,56,55</sup>.

### 2.3.2.1 – Planejamento Experimental

O planejamento experimental é uma importante ferramenta estatística e representa um conjunto de ensaios estabelecidos com critérios científicos e estatísticos. Devido a sua simplicidade, vem sendo cada vez mais utilizada pelos químicos para diferentes amostras e propósitos, pois possibilita a interpretação dos resultados considerando todos os parâmetros experimentais envolvidos, além de fornecer o efeito das possíveis interações entre as variáveis selecionadas<sup>57</sup>.

Existem inúmeras vantagens em utilizar o planejamento experimental, e entre as principais estão: a redução dos números de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação, estudo simultâneo de diversas variáveis, a seleção das variáveis que influem num processo com número reduzido de ensaios e também a interação entre as variáveis.

Para executar um planejamento experimental é preciso determinar quais os fatores (variáveis independentes) e qual a resposta de interesse (variável dependente) para o sistema que se deseja estudar. Também é preciso definir que objetivo se quer alcançar com os experimentos, porque isto definirá que tipo de planejamento deverá ser utilizado<sup>58</sup>. Existem vários tipos de planejamento experimental, entre eles estão o fatorial podendo ser completo, fracionário ou com ponto central, o planejamento composto central, o planejamento Doehlert e o planejamento ortogonal<sup>56,59</sup>. Este último será descrito na seção a seguir.

#### 2.3.2.1.1 – Planejamento em Arranjo Ortogonal

As matrizes ortogonais são muito utilizadas em estatística, principalmente, em planejamento de experimentos. Mas elas também podem ser usadas em outras ciências, como por exemplo, a medicina<sup>60,61</sup>.

Um planejamento de uma matriz em arranjo ortogonal, **O.A.** do inglês *Orthogonal Arrays* ( $N, k, s, t$ ), possui uma matriz de entrada de tamanho  $N \times k$ , onde  $N$  representa o número de experimentos em arranjo ortogonal e  $k$  representa o número de variáveis ou fatores, tendo como subconjunto  $s$ , de modo que, para qualquer coluna  $t$  da matriz, há vetores  $s^t$  linhas aparecendo simultaneamente, ou seja, cada coluna  $t$  corresponde a um fator e o  $s^t$  são os níveis dos fatores e, cada linha representa a combinação dos níveis<sup>60,61</sup>.

Ao escolher um planejamento de experimentos como um arranjo ortogonal em  $t$  pode-se ter a garantia que todas as combinações possíveis de  $t$  variáveis podem correr juntas<sup>60</sup>.

Para exemplificar o que foi citado acima, o arranjo ortogonal utilizado neste trabalho foi **O. A. (16, 5, 4, 2)** onde 16 corresponde ao número de experimentos, 5 foram as variáveis utilizadas ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ ), 4 níveis (concentrações 10, 25, 50 e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e 2 colunas que representam a garantia da ortogonalidade.

### 2.3.2.2 – Pré-Tratamento dos dados

O pré-tratamento dos dados é o nome genérico para qualquer manipulação prévia dos dados antes da modelagem propriamente dita. O pré-tratamento pode ser dividido em transformações e pré-processamento.

No caso dos procedimentos de transformações de dados, os métodos matemáticos empregados são orientados à linha da matriz de dados **X**. As técnicas mais comuns de transformação de dados, de acordo com manual do Pirouette<sup>62</sup> são:

- Derivadas (a primeira derivada remove deslocamentos constantes (*offsets*) da linha de base e a segunda derivada elimina uma

variação linear da linha de base)<sup>63</sup>;

- Alisamento (diminuí os ruídos);
- Log de 10 (ênfatisa sinais com baixa intensidade);
- Normalização (diminui o efeito das diferenças amostrais);
- OSC – Correção do Sinal Ortogonal do inglês *Orthogonal Signal Correction*.

A aplicação de uma ou mais formas de transformações nos dados deve ser avaliada e estudada caso a caso, tomando-se certos cuidados para que a escolha seja adequada ao sistema em que esteja trabalhando.

Um procedimento comum e importante realizado antes de qualquer método multivariado é o pré-processamento de dados. O procedimento é orientado as colunas da matriz de dados. Os pré-processamentos existentes são o autoescalamento, o centrado na média, escalamento pela variância e escalamento pela amplitude. Sendo que os dois primeiros são os mais utilizados.

O autoescalamento é aplicado quando se quer dar a mesma importância a todas as variáveis. As etapas para a obtenção da equação 3 de autoescalamento estão demonstrada nas equações 1 e 2, a seguir.

Variância da variável  $j$  ( $S_j^2$ )

$$S_j^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2$$

Equação 1

Desvio padrão da variável  $j$  ( $S_j$ )

$$S_j = \sqrt{S_j^2}$$

Equação 2

Variável j autoescalada ( $x_{ij(as)}$ )

$$x_{ij(as)} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{S_j}$$

Equação 3

O pré-processamento denominado Dados Centrado na Média, basicamente, subtrai-se o valor de cada elemento da coluna ( $x_{ij}$ ) pelo valor médio dos elementos dessa coluna ( $\bar{x}_j$ ), obtendo-se como resultado, uma matriz onde todas as colunas tenham média zero<sup>64,65</sup>, conforme as equações 5 e 6. Este pré-processamento é utilizado em dados de espectroscopia, pois possuem alta correlação entre as variáveis, e voltametria.

Média da variável j ( $\bar{x}_j$ )

$$\bar{x}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij}$$

Equação 5

Variável j centrada na média ( $x_{ij(cm)}$ )

$$x_{ij(cm)} = x_{ij} - \bar{x}_j$$

Equação 6

### 2.3.2.3 – Análise de Componentes Principais

A Análise de Componentes Principais (PCA) consiste numa projeção da matriz de dados com o objetivo de representar as variações presentes em muitas variáveis através de um número menor de fatores. No entanto, um novo sistema de eixos (denominados fatores, componentes principais ou variáveis latentes), no qual a natureza multivariada dos dados pode

ser visualizada em poucas dimensões, é construído para representar as amostras<sup>66</sup>.

As componentes principais (PC)<sup>22,65</sup> descrevem a variação ou a dispersão entre os pontos (amostras) utilizando o menor número de eixos que se alinham com os dados. As novas coordenadas das amostras no novo sistema de eixos das componentes principais são denominadas escores (*scores*), sendo que os mesmos apontam as diferenças e similaridades entre as amostras. Cada componente principal é construída pela combinação linear das variáveis originais e os coeficientes dessa combinação que indica o quanto cada variável original contribui para uma determinada componente é denominados de pesos (*loadings*).

A PCA decompõe<sup>22,67,68</sup> uma matriz de dados  $\mathbf{X}$  (onde as  $m$  linhas são as amostras e  $n$  colunas, as variáveis) de posto  $h$ , em uma soma de  $h$  matrizes de posto igual a 1:

$$\mathbf{X} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 + \dots + \mathbf{M}_h \quad \text{Equação 7}$$

Onde o posto expressa o número de vetores linearmente independente de uma matriz.

Essas novas matrizes de posto um, são produtos de vetores chamados *scores* ( $t_h$ ) e *loadings* ( $p_h$ ), sendo que os mesmos podem ser calculados por um ajuste de mínimos quadrados. A operação é equivalente ao cálculo de autovetores e autovalores de uma matriz pela Decomposição em Valores Singulares (SVD). A equação pode ser representada na forma vetorial, conforme a equação 8, na forma matricial (equação 9) ou graficamente como na FIGURA 2.2.

$$\mathbf{X} = t_1 p_1^T + t_2 p_2^T + \dots + t_h p_h^T \quad \text{Equação 8}$$

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T \quad \text{Equação 9}$$

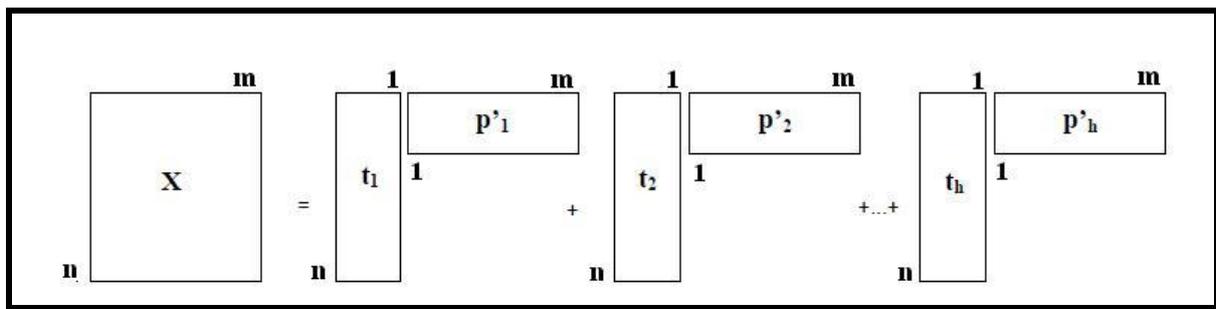


FIGURA 2.2. - Representação gráfica da somatória dos produtos dos vetores *scores* e *loadings*.

Para exemplificar  $t_h$  e  $p_h^T$  a FIGURA 2.3 ilustra no plano bidimensional duas variáveis,  $x_1$  e  $x_2$ . A FIGURA 2.3 a) mostra uma componente principal, a reta que aponta na direção de maior variabilidade das amostras da FIGURA 2.3 b). Os *scores*  $t_h$  são as projeções das amostras na direção da PC (FIGURA 2.3 b) e os *loadings*  $p_h^T$  são os cossenos dos ângulos formados entre a PC e cada variável (FIGURA 2.3a). As novas variáveis, as PCs, são ortogonais entre si e, portanto, não correlacionadas. Geralmente, as primeiras PCs explicam a maior parte da variância total contida nos dados e pode ser usadas para representá-los<sup>21,22</sup>.

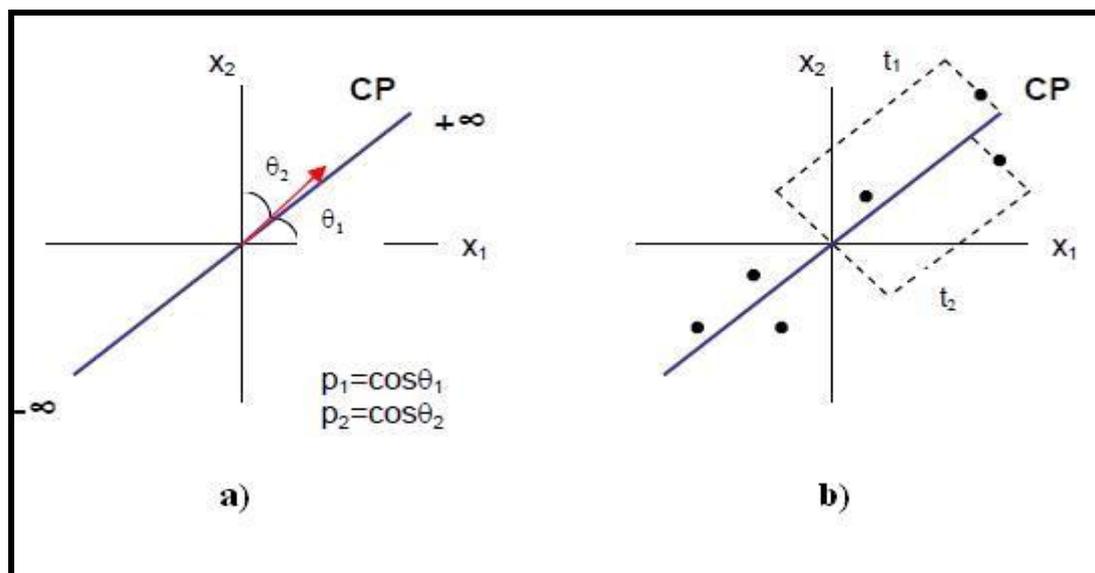


FIGURA 2.3 - Representação de uma PC no caso de duas variáveis: (A) os *loadings* são os ângulos do vetor direção; (B) os *scores* são as projeções das amostras.

### 2.3.2.4 – Correção do Sinal Ortogonal

A correção do sinal ortogonal (OSC) é uma técnica de tratamento de dados desenvolvida por WOLD e colaboradores<sup>69</sup>, cujo objetivo é corrigir a matriz de dados  $\mathbf{X}$ , removendo a informação que não está relacionada com a matriz  $\mathbf{y}$  e, dessa forma descreve uma grande quantidade de variância ao ser ortogonal ao  $\mathbf{y}$ . Na realidade a OSC é executada como uma etapa de pré-processamento para melhorar o modelo de calibração sendo que a maior vantagem de seu uso é reduzir o número de fatores em regressões multivariadas.

O primeiro passo do algoritmo comumente utilizado para o cálculo das componentes OSC é ortogonalizar a primeira componente principal (PC1) de  $\mathbf{X}_t$  em relação a  $\mathbf{y}$ , através da equação 10, em que representa o vetor dos escores das amostras em PC1.

$$\mathbf{t}_{ort} = \mathbf{t} - \mathbf{y}(\mathbf{y}^T \mathbf{y})^{-1} \mathbf{y}^T \mathbf{t} \quad \text{Equação 10}$$

Esta operação tem o objetivo de obter a maior variância possível, nos dados, que esteja correlacionada com a informação química. Em seguida, com uma regressão PLS de  $\mathbf{t}_{ort}$  contra  $\mathbf{X}_t$ , obtém-se o vetor dos pesos  $\mathbf{w}_{ort}$  que minimiza a covariância entre  $\mathbf{X}_t$  e  $\mathbf{y}$ , uma vez que este vetor contém pouca informação química. Esses pesos são utilizados para atualizar o vetor ortogonal dos escores ( $\mathbf{t}_{ort}$ ) conforme a equação 11, que será aproveitado para calcular um vetor correspondente de pesos ( $\mathbf{p}_{ort}$ )(equação 12)<sup>70,71</sup>.

$$\mathbf{t}_{ort} = \mathbf{X}_t \mathbf{w}_{ort} \quad \text{Equação 11}$$

$$\mathbf{p}_{ort} = \mathbf{X}_t^T \mathbf{t}_{ort} / (\mathbf{t}_{ort}^T \mathbf{t}_{ort}) \quad \text{Equação 12}$$

A primeira componente OSC, que representa a parte da matriz de dados, no caso o voltamograma, que é irrelevante para prever  $\mathbf{y}$ , é uma combinação de  $\mathbf{t}_{ort}$  e  $\mathbf{p}_{ort}$ . Esta componente OSC é então subtraída de  $\mathbf{X}_t$ , fornecendo a matriz de resíduos  $\mathbf{E}_t$ . A matriz  $\mathbf{E}_t$ , que possui uma melhor relação sinal/ruído. É usada para substituir o  $\mathbf{X}_t$  e o procedimento é repetido até que o número desejável de componentes OSC seja removido<sup>70,71</sup>.

### 2.3.2.5 – Calibração Multivariada

A calibração multivariada é provavelmente a área da Quimiometria que tem atraído um maior interesse nos últimos anos. O propósito da calibração é estabelecer uma relação entre os dados e o parâmetro físico ou químico de interesse previamente determinado por uma técnica independente<sup>72,66</sup>.

O processo geral de calibração consiste em três etapas, a primeira que estabelece o modelo de calibração, obtido relacionando-se a matriz de dados das variáveis medidas (matriz  $\mathbf{X}$ ) com a matriz de dados das propriedades de interesse (matriz  $\mathbf{Y}$ ), a segunda chamada validação, que verifica o modelo com amostras que não foram incluídas na calibração, e a terceira etapa, o da previsão

é que a aplicação do modelo em amostras de concentrações desconhecidas<sup>54,21</sup>.

Existem dois métodos de validação: a validação cruzada (*Cross-Validation*) ou interna (quando as próprias amostras de calibração são usadas para a validação) e a validação externa (quando é utilizado um conjunto distinto, mas com  $y$  ainda conhecidos).

A base do método da validação cruzada<sup>54</sup> consiste na habilidade de previsão de um modelo construído, por parte de um conjunto de dados, que pode ser testado através da previsão do restante desse mesmo conjunto. A validação cruzada chamada *leave-one-out* significa que uma amostra é retirada de um conjunto de dados e o modelo é calculado com as amostras restantes, e então a amostra que foi removida é prevista através do modelo de regressão. O processo é repetido até que todas as amostras tenham sido previstas e o erro médio quadrático de validação cruzada (RMSECV) é calculado.

Durante a validação interna é possível escolher com maior precisão o número de componentes do modelo, detectar amostras anômalas e verificar preliminarmente sua robustez e capacidade de previsão.

Na validação externa dois conjuntos de dados devem ser RMSEParados, sendo que um deles é para a construção do modelo, também conhecido como conjunto de calibração ou treinamento e o outro conjunto conhecido como previsão ou teste. O objetivo da validação externa é verificar a capacidade de previsão do modelo e garantir previsões confiáveis para as concentrações ou propriedades de amostras desconhecidas<sup>21,22</sup>.

Para conjunto de dados voltamétricos, para fins de utilização em calibração, existem muitas ferramentas quimiométricas que podem ser utilizadas. Entre as mais comuns estão a Regressão Linear Múltipla (MLR) e a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) e, são consideradas mais eficientes para lidar com ruídos experimentais.

### 2.3.2.5.1 – Regressão Linear Múltipla

O método mais simples de calibração multivariada é a Regressão Linear Múltipla<sup>73,67</sup>. Na MLR a variável a ser prevista,  $y$ , é estimada por uma combinação linear das variáveis independentes contidas na matriz  $X$ , onde  $b$  é o vetor com os coeficientes de regressão e o  $e$  representa o erro ou resíduo (equações 13 e 14).

$$y = Xb + e \quad \text{ou} \quad \text{Equação 13}$$

$$y_n = b_1x_{n,1} + b_2x_{n,2} + \dots + b_mx_n + e \quad \text{Equação 14}$$

A solução de mínimos quadrados para encontrar  $b$  é representada na equação 15:

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y \quad \text{Equação 15}$$

A seguir, na FIGURA 2.4, a representação gráfica do MLR para uma única variável dependente:

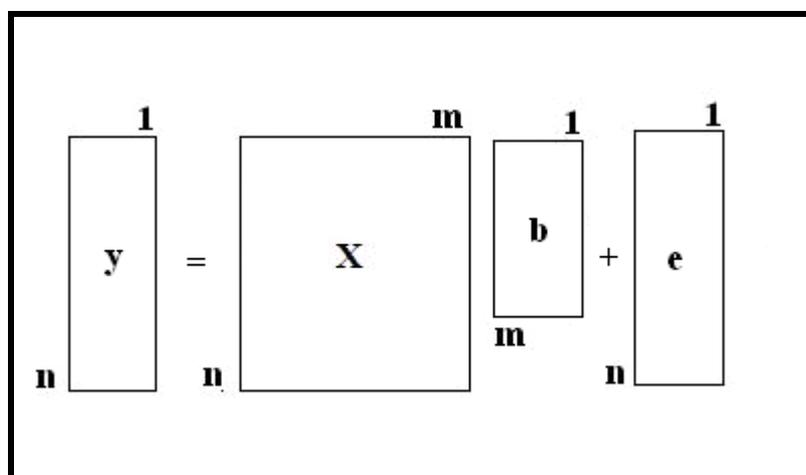


FIGURA 2.4 - Representação gráfica do MLR para uma única variável dependente.

Onde  $n$  é o número de amostras e  $m$  o número de variáveis independentes.

Quando na MLR<sup>73</sup> existe mais de uma variável dependente (FIGURA 2.5) as equações representativas são expressas conforme as equações 16 e 17:

$$y_1 = \mathbf{X}b_1 + e \quad \text{Equação 16}$$

$$y_2 = \mathbf{X}b_2 + e \quad \text{Equação 17}$$

e assim sequencialmente,

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X}\mathbf{B} + \mathbf{E} \quad \text{Equação 18}$$

onde  $\mathbf{Y} = (y_1 \ y_2)$ ,  $\mathbf{B} = (b_1 b_2)$  e  $\mathbf{E} = (e_1 e_2)$ .

Graficamente:

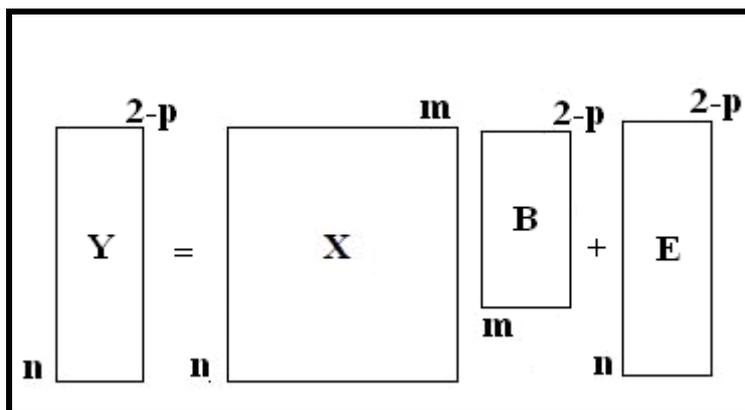


FIGURA 2.5 - Representação gráfica do MLR para mais de uma variável dependente.

### 2.3.2.5.2 – Regressão pelos Mínimos Quadrados Parciais

A Regressão pelos Mínimos Quadrados Parciais (PLS) foi desenvolvida por HERMAN WOLD e colaboradores<sup>74</sup> na década de 70 baseando em relação linear entre as variáveis instrumentais ( $\mathbf{X}$ ) e as variáveis de

interesse ( $\mathbf{Y}$ )<sup>67</sup>. As matrizes  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$  são decompostas simultaneamente em uma soma de  $h$  variáveis latentes, como descritas nas equações a seguir:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} = \sum \mathbf{t}_h \mathbf{p}_h^T + \mathbf{E} \quad \text{Equação 19}$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}^T + \mathbf{F} = \sum \mathbf{u}_h \mathbf{q}_h^T + \mathbf{F} \quad \text{Equação 20}$$

Onde  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{U}$  são as matrizes de escores das matrizes  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$ , respectivamente;  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{Q}$  são as matrizes de pesos das matrizes  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$ , respectivamente; e  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{F}$  são os resíduos. A correlação entre os dois blocos  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$  é simplesmente uma relação linear obtida pelo coeficiente de regressão linear,

$$\mathbf{u}_h = b_h \mathbf{t}_h \quad \text{Equação 21}$$

para  $h$  variáveis latentes, sendo que os valores de  $b_h$  são agrupados na matriz diagonal  $\mathbf{B}$ , que contém os coeficientes de regressão entre a matriz de escores  $\mathbf{U}$  e  $\mathbf{Y}$  e a matriz de escores  $\mathbf{T}$  de  $\mathbf{X}$ . A melhor relação linear possível entre os escores desses dois blocos é obtida através de pequenas rotações das variáveis latentes dos blocos de  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$ <sup>74,75</sup>.

A matriz  $\mathbf{Y}$  pode ser calculada de  $\mathbf{u}_h$ ,

$$\mathbf{Y} = \mathbf{TBQ}^T + \mathbf{F} \quad \text{Equação 22}$$

e a concentração de novas amostras prevista a partir dos novos escores,  $\mathbf{T}^*$ , substituídos na equação acima,

$$\mathbf{Y} = \mathbf{T}^* \mathbf{BQ}^T \quad \text{Equação 23}$$

O algoritmo utilizado para a estimativa dos vetores coeficientes de regressão  $\mathbf{b}$  foi o NIPALS.

O NIPALS<sup>68,76</sup> funciona da seguinte forma: os vetores dos pesos e dos escores são calculados iterativamente, uma de cada vez. O processo iterativo é inicializado com uma primeira estimativa de escores, que pode ser a coluna de  $\mathbf{X}$  que tem a maior variância. Usando estes escores, calcula-se o autovalor da componente principal.

$$\mathbf{T} = \mathbf{U} \mathbf{S} \quad \text{Equação 24}$$

Onde  $\mathbf{U}$  é ortogonal e  $\mathbf{S}$  diagonal, com o produto  $\mathbf{T}^T \mathbf{T}$  obtêm a seguinte equação:

$$\mathbf{T}^T \mathbf{T} = (\mathbf{U} \mathbf{S})^T (\mathbf{U} \mathbf{S}) = \mathbf{S}^T \mathbf{U}^T \mathbf{U} \mathbf{S} = \mathbf{S}^T \mathbf{S} = \mathbf{L} \quad \text{Equação 25}$$

Os autovalores são calculados fazendo  $t_a^T t_a$ .

Usando os escores, podem-se calcular os pesos que são usados para estimar novos escores e o processo continua até à convergência dos autovalores.

Vale lembrar que existe ainda a diferenciação entre PLS<sub>1</sub>, em que a regressão é feita para uma variável dependente de cada vez (a matriz  $\mathbf{Y}$  é um vetor coluna), e PLS<sub>2</sub>, onde todas são calculadas simultaneamente<sup>21</sup>.

### 2.3.2.6 – Rotação Varimax

A técnica de rotação Varimax<sup>77</sup> procura uma posição mais facilmente interpretável, ou seja, há uma transformação matemática dos novos eixos com a finalidade de torná-los menos abstratos e mais alinhados com as variáveis originais. Dessa forma, há uma maximização dos pesos (*loadings*) mais altos e uma minimização dos pesos menores.

A técnica procede-se da seguinte forma: gira rigidamente os eixos dos fatores, de modo que eles se aproximem o máximo dos vetores mais divergentes do espaço. O procedimento da rotação Varimax maximiza a variância dos pesos (*loadings*) dos fatores em cada vetor, sob a restrição de que os fatores permaneçam ortogonais. A matriz  $\mathbf{P}$  é rodada, produzindo uma nova matriz,  $\mathbf{F}$ .

$$\mathbf{F} = \mathbf{P} \mathbf{R} \quad \text{Equação 26}$$

onde  $\mathbf{R}_{(q \times q)}$  é a matriz de rotação e  $\mathbf{F}_{(n \times q)}$  é a matriz dos pesos dos fatores

Varimax. Cada linha de  $\mathbf{F}$  corresponde a um objeto e cada coluna de  $\mathbf{F}$ , a um fator.

### 2.3.2.7 - Seleção de Variáveis e Amostras

Nos métodos de seleção de variáveis, procura-se identificar as variáveis contendo informações relevantes para o problema de interesse, e faz-se a modelagem utilizando-se apenas essas variáveis. Para um modelo de calibração, varias técnicas tanto de seleção de variáveis como de amostras têm sido propostas.

O Algoritmo das Projeções Sucessivas (APS), recentemente proposto na literatura<sup>78,79</sup>, pode ser utilizado tanto para seleção de variáveis como para seleção de amostras. O algoritmo utiliza operações simples para reduzir a colinearidade do conjunto de dados, de forma a melhorar o condicionamento numérico e reduzir a propagação de ruídos na construção de um modelo por MLR.

A redução da colinearidade do conjunto de dados permite a calibração de modelos utilizando o MLR, que são mais simples e parcimoniosos que os modelos PLS. Tal ganho de parcimônia tende a melhorar a capacidade de generalização do modelo, permitindo que seja aplicado com mais sucesso em novas situações.

O algoritmo APS dá início a seleção por uma determinada variável e continua progressivamente adicionando outras variáveis de acordo com algum critério de seleção, até que uma condição de parada seja satisfeita. Cabe ressaltar que três aspectos devem ser considerados: a escolha da variável inicial, o critério de seleção para as variáveis restantes e a condição de parada (número  $N$  de variáveis a serem selecionadas).

O algoritmo APS<sup>78,80,81,82</sup> trabalha com base em conjuntos de calibração e teste, ambos contendo dados de respostas instrumentais ( $\mathbf{X}$ ) e valores dos parâmetros medidos por um método de referência ( $\mathbf{y}$ ). A primeira operação do APS consiste em manipulações algébricas executadas na matriz  $\mathbf{X}_{\text{CAL}}$  ( $K_c \times J$ ), onde linhas e colunas correspondem a  $K_c$  amostras de calibração e  $J$  variáveis, respectivamente. A partir de uma coluna  $\mathbf{x}_0$ , correspondente à variável inicial da seleção, o APS determina qual das colunas restantes tem a maior projeção no subespaço  $\mathbf{S}_0$  ortogonal a  $\mathbf{x}_0$ . Esta coluna, chamada de  $\mathbf{x}_1$ , pode ser considerada como a que contém a maior quantidade de informação não incluída em  $\mathbf{x}_0$ . Na próxima iteração, o APS restringe a análise ao subespaço  $\mathbf{S}_0$ , tomando  $\mathbf{x}_1$  como a nova coluna de referência, e procede com os passos descritos anteriormente.

Dessa forma, o critério de seleção do APS favorece a minimização da colinearidade entre as variáveis. Vale ressaltar que no máximo  $K_c$  variáveis podem ser selecionada desta maneira, porque, depois de cada operação de projeção, a dimensão do espaço coluna de  $\mathbf{X}_{\text{CAL}}$  é reduzida a um fator, ou seja, um grau de liberdade é removido. Assim, depois de  $K_c$  operações de projeção todos os vetores coluna de  $\mathbf{X}_{\text{CAL}}$  terão sido projetados sobre a origem do espaço, isto é,  $\mathbf{X}_{\text{CAL}}$  se tornará uma matriz de posto nulo<sup>78,80,81,82</sup>.

Para determinar a melhor variável inicial (coluna de  $\mathbf{X}_{\text{CAL}}$ ) e o número ótimo de variáveis  $N$ , o APS emprega o seguinte procedimento: se  $N$  é fixo,  $J$  subconjuntos de  $N$  variáveis podem ser selecionados utilizando cada uma das  $J$  variáveis disponíveis como ponto de partida. Para cada um desses subconjuntos de variáveis, um modelo MLR é construído e o erro quadrático médio de predição no conjunto de teste (RMSEV)<sup>78,80,81,82</sup>. O menor RMSEV assim obtido é denotado por  $\text{RMSEV}^*(N)$ , onde o asterisco é usado para indicar o melhor resultado para subconjuntos de  $N$  variáveis. Repetindo-se este procedimento para  $N = 1, 2, \dots, K_c$ , o  $N$  ótimo pode ser obtido do mínimo da

curva de  $RMSEV^*(N)$ . Para economizar tempo computacional, o procedimento pode ser interrompido antes de  $N$  alcançar  $K_c$ , se o analista julgar que o ponto mínimo da curva do  $RMSEV^*(N)$  já está estabelecido. A seguir na FIGURA 2.6, um exemplo da aplicação do APS, onde  $Px_n$  representa as projeções e os  $x_n$  as colunas.

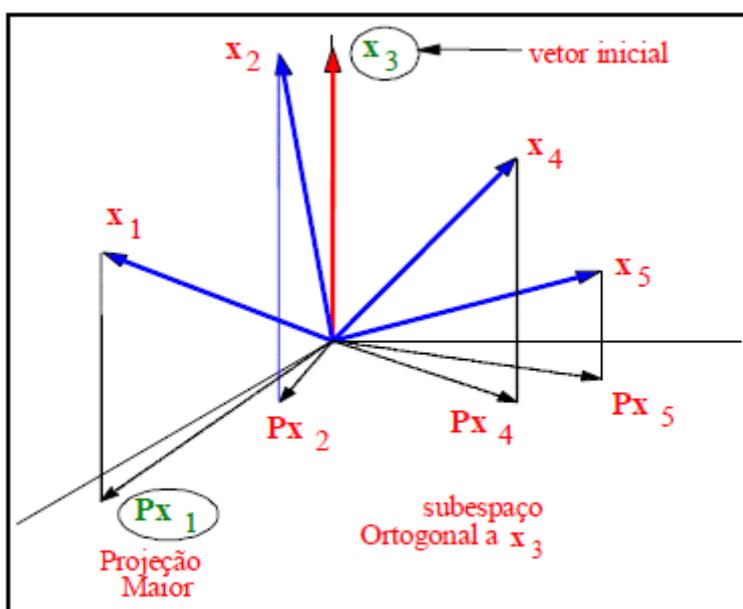


FIGURA 2.6 – Representação das projeções utilizando o algoritmo APS<sup>78</sup>.

Um algoritmo de seleção de amostras bastante conhecido na literatura, e que é empregado até os dias atuais, foi desenvolvido pelos pesquisadores KENNARD e STONE em 1969, denominado KS<sup>83</sup>. Trata-se de um algoritmo matemático que tem por objetivo selecionar um subconjunto representativo de um conjunto de  $N$  amostras.

Com o propósito de assegurar uma distribuição uniforme do subconjunto de amostras representadas pelo espaço de dados baseado na resposta instrumental  $X$ , o KS segue um procedimento orientado nos quais novas seleções são realizadas em regiões do espaço distantes das amostras selecionadas. Como isso, o algoritmo emprega a distância Euclidiana  $d_x(p,q)$

entre os vetores  $\mathbf{x}$  de cada par  $(p, q)$  de amostras calculada conforme representado na equação 27:

$$d_x(p, q) = \sqrt{\sum_{j=1}^J [x_p(j) - x_q(j)]^2}; \quad p, q \in [1, N]$$

Equação 27

Para um determinado conjunto de dados,  $x_p(j)$  e  $x_q(j)$  são respostas instrumentais nos  $j$ -ésimos experimento para as amostras  $p$  e  $q$ , respectivamente.

A seleção inicia-se escolhendo o par  $(p1, p2)$  de amostras para as quais a distância  $d_x(p1, p2)$  seja a maior. Em cada iteração subsequente, o algoritmo seleciona a amostra que apresentar a maior distância em relação a alguma amostra selecionada. Este procedimento é repetido até o número de amostras especificado pelo analista ser alcançado.

O método denominado SPXY<sup>83</sup> (conjunto de amostras de particionamento com base no conjunto  $\mathbf{x}$  e nas distâncias  $\mathbf{y}$ ) é a extensão do algoritmo KS, onde ambos abrangem  $\mathbf{x}$  e as diferenças  $\mathbf{y}$  no cálculo das distâncias entre amostras.

A função de SPXY consiste em aumentar a distância Euclidiana ( $d_x$ ) com a distância da variável no espaço  $\mathbf{y}$ . Dessa forma, a distância  $d_y(p, q)$  pode ser calculada para cada par de amostras  $p$  e  $q$  (equação 28):

$$d_y(p, q) = \sqrt{(y_p - y_q)^2} = |y_p - y_q|; \quad p, q \in [1, N]$$

Equação 28

Com o objetivo de dar a mesma importância na distribuição de amostras em  $\mathbf{x}$  e no espaço  $\mathbf{y}$ , as distâncias  $d_x(p, q)$  e  $d_y(p, q)$  são divididas pelos

seus valores máximos no conjunto de dados. E desta maneira pode ser normalizar a distância  $d_{xy}$  conforme a equação 29:

$$d_{xy}(p, q) = \frac{d_x(p, q)}{\max_{p, q \in [1, N]} d_x(p, q)} + \frac{d_y(p, q)}{\max_{p, q \in [1, N]} d_y(p, q)}; p, q \in [1, N]$$

Equação 29

Um procedimento de seleção similar ao algoritmo KS pode ser aplicado com  $d_{xy}(p, q)$  ao invés de  $d_x(p, q)$  sozinho.

### 2.3.2.8 – Parâmetros de Qualidade de Regressão

Os parâmetros usados como critério de seleção para o modelo foram: o número de variáveis latentes (PRESS) (equação 30), o erro padrão de calibração (SEC), a raiz do erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV) (equação 31), a raiz do erro quadrático médio de previsão (RMSEP) e o coeficiente de correlação tanto para a validação cruzada como para a validação externa. Lembrando que o SEC, o RMSECV e o RMSEP podem ser calculados pela mesma equação 31.

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

Equação 30

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}}$$

Equação 31

onde  $y_i$  é o valor de referência e o  $\hat{y}_i$  é o valor de previsão.

No APS foi utilizado o RMSEV que é o erro quadrático médio de predição do conjunto de teste e pode ser calculado de acordo com a equação 32:

$$\text{RMSEV} = \sqrt{\frac{1}{K_v} \sum_{k=1}^{K_v} (y_v^k - \hat{y}_v^k)^2}$$

Equação 32

Onde  $y_v^k$  e  $\hat{y}_v^k$  são, respectivamente, os valores de referência e predito para o parâmetro de interesse na  $k$ -ésima amostra de teste, e  $K_v$  é o número de amostras de teste.

## 2.4 – Justificativa

Levando em consideração toda a pesquisa bibliográfica feita a respeito das determinações simultâneas dos íons metálicos ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ ) a níveis-traço utilizando diferentes técnicas analíticas e diferentes ferramentas quimiométricas de tratamentos de dados, inicialmente, o objetivo do trabalho era a determinação simultânea dos cinco íons metálicos acima citados, na faixa de concentração de 10 a  $100\mu\text{g L}^{-1}$ , utilizando a voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica juntamente com análise multivariada. Uma vez que a determinação de três ou quatro íons metálicos por DPV é possível sem muitos problemas conforme a revisão da literatura, mas a determinação de cinco íons que se interagem ainda não foi testada.

Tendo em vista que após a realização de alguns testes, com análise multivariada, para modelagem interna e externa, não obtive-se êxito na criação do modelo externo. Optou-se por seguir outro caminho, o da avaliação de diferentes algoritmos para seleção de variáveis e regressões a serem utilizados na modelagem externa dos cinco íons metálicos.

Após a etapa de seleção de variáveis e algoritmos de regressão, foi avaliado o modelo construído para a validação externa e por fim aplicados em amostras reais de água mineral.



## CAPÍTULO 3

*O presente capítulo apresenta o objetivo deste trabalho.*

---

### 3 – OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é aplicar a quimiometria na determinação simultânea dos cinco íons metálicos ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ ) a níveis-traço, por voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica associada a diferentes métodos quimiométricos de tratamento de dados.



## CAPÍTULO 4

*Neste capítulo são descritos os reagentes, soluções, eletrodos, célula eletroquímica e equipamentos utilizados na realização deste trabalho. Também serão apresentadas as metodologias adotadas para a realização dos experimentos.*

---

### 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1 - Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados foram cloreto de potássio KCl (Merck), nitrato de potássio KNO<sub>3</sub> (Merck), ácido nítrico HNO<sub>3</sub> (Merck), ácido acético CH<sub>3</sub>COOH (Mallinckrodt), acetato de sódio CH<sub>3</sub>COONa (Merck), nitrato de mercúrio Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> .2H<sub>2</sub>O (Merck), cloreto de prata AgCl (Merck) e soluções padrões certificadas de Cu, Pb, Cd, Zn e Co (SpecSol). Todos reagentes utilizados foram de grau analítico (P.A.) e usados sem purificação prévia.

Uma solução tampão acetato (CH<sub>3</sub>COOH 0,2 mol L<sup>-1</sup> e CH<sub>3</sub>COONa 0,017 mol L<sup>-1</sup>) pH ± 4,0 foi utilizada como eletrólito de suporte. As soluções padrões certificadas de íons metálicos foram utilizadas como solução estoque na concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>. Estas serviram de referência para as diluições que empregadas no decorrer dos experimentos.

Para simplificar a etapa da construção das curvas analíticas para os metais, bem como a construção das soluções utilizadas no planejamento, foram realizadas diluições para as concentrações de 100, 10 e 1 mg L<sup>-1</sup> para todos os padrões estocados. Tal procedimento foi necessário devido as faixas de concentrações estudadas, 10 a 100 µg L<sup>-1</sup> em um volume de 10 mL de eletrólito na célula eletroquímica.

Todas as soluções foram mantidas sob refrigeração à 5°C . Para o

preparo das mesmas foram utilizadas águas purificadas pelo sistema purificador atuando por Osmose Reversa, modelo OS 20 LX FARMA, da Gehaka<sup>®</sup>.

## 4.2 - Célula Eletroquímica

Em todos os experimentos eletroquímicos realizados neste trabalho foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro de borosilicato de um compartimento, com capacidade de 30 mL e com tampa confeccionada em politetrafluoretileno. Esta última possui entradas para os eletrodos de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER) e contra eletrodo (CE), além da entrada e saída para borbulhamento de nitrogênio (N<sub>2</sub>) conforme a FIGURA 4.1.

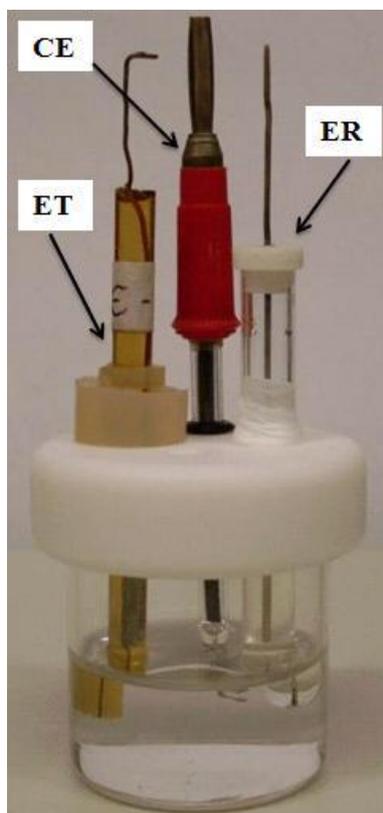


FIGURA 4.1-Célula eletroquímica de vidro utilizada nas medidas voltamétricas.

### 4.3 - Eletrodos

Como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de prata cloreto de prata (Ag/AgCl) em meio de KCl saturado e como contra eletrodo utilizou-se um fio em espiral de Pt.

O eletrodo de trabalho utilizado, conforme a FIGURA 4.2, foi um microeletrodo de fibras de carbono constituído de uma série de fibras com espessura total de aproximadamente  $\phi=50\mu\text{m}$ , as quais foram embutidas em tubo de vidro e selada com resina de poliéster, posteriormente foi depositado um filme de mercúrio metálico sobre a superfície do mesmo de acordo com o procedimento sugerido por ZIMER<sup>84</sup>. Cabe ressaltar, que o filme de mercúrio foi depositado a potencial constante sobre o microeletrodo em  $-1,2\text{ V}$  (vs. Ag/AgCl) por 300 s em uma solução de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$   $10\text{ mmol L}^{-1}$  com  $1,0\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KNO}_3$  e acidificada com  $\text{HNO}_3$  concentrado até pH 1,0.

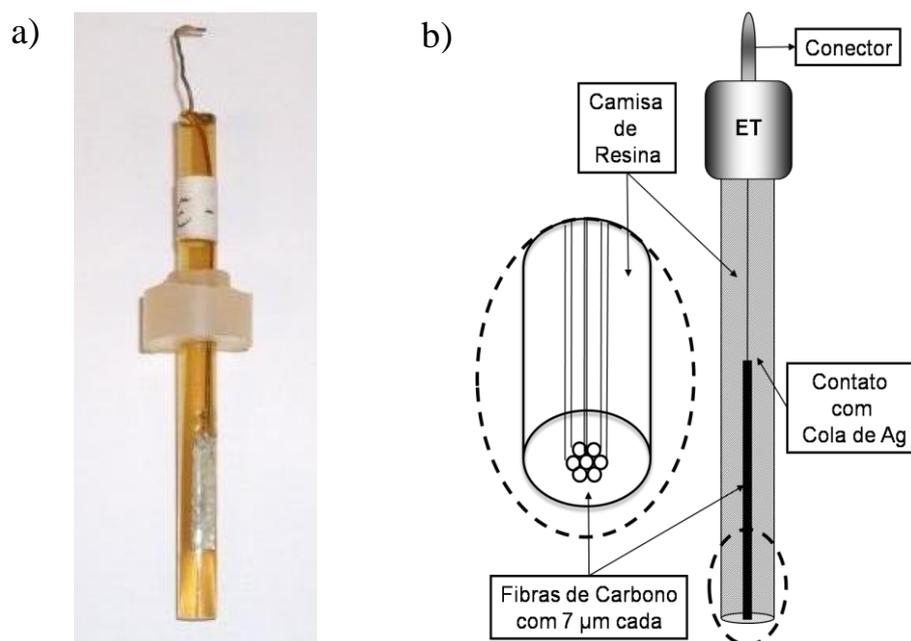


FIGURA 4.2 – a) Microeletrodo de fibra de carbono embutido em resina de poliéster; b) Esquema do microeletrodo de fibra de carbono.

## 4.4 - Equipamentos e Programas de Análise de Dados

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato da Autolab modelo PGSTAT 30 (Eco Chemie) conectado a um microcomputador, utilizando como programa para controle e aquisição dos dados o GPES 4.9.

Para as análises quimiométricas foram utilizados os programas Matlab® & Simulink Student version. 7.8.0.347 (R2009a) (The MathWorks™, Inc.)<sup>85</sup> e o Pirouette® (Infometrix, Inc. Versão 4.0, USA)<sup>62</sup>. Os cálculos utilizando o algoritmo APS foram realizados usando um pacote APS-GUI-Toolbox e, os algoritmos KS e SPXY foram utilizados o Toolbox - Seleção de Variáveis e Amostras, para o Matlab®.

## 4.5 - Metodologia

### 4.5.1 - Parâmetros Voltamétricos

As determinações dos íons metálicos ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ ) através dos estudos eletroquímicos foram efetuados em duas etapas.

Na primeira etapa, através da técnica de voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial, todos os íons metálicos foram determinados utilizando o método de adição de padrão. Alguns parâmetros utilizados na determinação dos íons metálicos foram selecionados de acordo com a literatura<sup>7-11</sup>. Dentre eles estão, o tempo de pré-concentração dos analitos, a amplitude de pulso, a velocidade de varredura de potencial, pH e a solução tampão.

Inicialmente, a faixa de concentração dos íons metálicos estudada foi no intervalo de 1 a 8 mg L<sup>-1</sup> e a quantidade de solução de mercúrio 10 mmol

L<sup>-1</sup> adicionada foi de 100 µL em meio de tampão acetato pH 4,0.

A pré-concentração dos analitos foi efetuada em – 1,2V com tempo de deposição de 60s e com o intervalo de potenciais com varredura anódica de – 1,2 a +0,2 V. A amplitude de pulso e a velocidade de varredura de potenciais foram fixadas em 25 mV e 10 mVs<sup>-1</sup>, respectivamente.

Após efetuar os ensaios acima mencionados foi testada uma faixa menor de concentração dos analitos (10 a 100 µg L<sup>-1</sup>) e a quantidade de solução de mercúrio adicionada, em meio tamponado, foi reduzida para 10µL. Mantiveram-se os outros parâmetros inalterados.

A segunda etapa envolveu as determinações simultâneas dos íons metálicos com os parâmetros previamente estabelecidos anteriormente. Ressalta-se que nessa foi realizado um planejamento ortogonal, com o intervalo de concentração acima citado, o mesmo será demonstrado na seção 4.5.3.

#### **4.5.2 - Limpeza da Célula Eletroquímica e dos Eletrodos**

Como o intervalo de concentração escolhido neste trabalho foi em níveis muito baixos, também conhecidos como concentração em nível traço, é de grande importância a etapa de limpeza da vidraria, célula eletroquímica e dos eletrodos.

A célula eletroquímica, a vidraria utilizada neste trabalho, os frascos de polietileno e os tubos Falcon foram previamente lavados e deixados submersos em uma solução de HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> por 24h antes de serem utilizados. O eletrodo auxiliar e os borbulhadores foram submetidos a um processo de limpeza que consistia na imersão dos mesmos em solução sulfonítrica (ácido sulfúrico/ácido nítrico 1:1 v/v) por 5 minutos e, em seguida, enxaguados exaustivamente com água do sistema de Osmose Reversa.

O eletrodo de trabalho era polido com lixa d'água de granulação 1000 e depois 2000 e lavado em água ultrapura do sistema de Osmose Reversa.

### 4.5.3 - Planejamento de Experimentos

Após os estudos das melhores condições de trabalho foi realizado um planejamento em arranjo ortogonal (O.A. 16.5.4.2)<sup>60</sup>, para as misturas com os cinco íons metálicos, gerando um total de 16 experimentos realizados em duplicata (TABELA 4.1). As amostras representadas na tabela abaixo foram utilizadas para a construção da matriz de calibração.

TABELA 4.1 - Planejamento para construção da matriz de calibração.  $[M^{2+}]$  em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Exp	Cu	Cd	Pb	Zn	Co
1	10	10	10	10	10
2	10	25	25	25	25
3	10	50	50	50	50
4	10	100	100	100	100
5	25	10	25	50	100
6	25	25	10	100	50
7	25	50	100	10	25
8	25	100	50	25	10
9	50	10	50	100	25
10	50	25	100	50	10
11	50	50	10	25	100
12	50	100	25	10	50
13	100	10	100	25	50
14	100	25	50	10	100
15	100	50	25	100	10
16	100	100	10	50	25

Outro conjunto de dados (TABELA 4.2), com 10 amostras preparadas sinteticamente em laboratório e de forma aleatória, foi aplicado ao conjunto de calibração para a verificação da validade do procedimento.

TABELA 4.2 - Conjunto de dados da matriz de validação.  $[M^{2+}]$  em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

<b>Am</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Co</b>
<b>1</b>	40	80	20	40	30
<b>2</b>	100	10	80	60	10
<b>3</b>	20	30	70	100	40
<b>4</b>	60	70	50	10	80
<b>5</b>	80	50	10	50	70
<b>6</b>	50	90	60	30	100
<b>7</b>	30	60	100	20	50
<b>8</b>	10	100	30	70	20
<b>9</b>	70	20	40	80	90
<b>10</b>	90	40	50	100	60

#### 4.5.4 - Conjunto de Dados

O tipo de planejamento acima citado foi elaborado para obter as *variáveis dependentes (concentrações)* e também garantir a ortogonalidade das mesmas. Como *variáveis independentes* foram utilizadas as respostas de correntes obtidas nos experimentos, no intervalo de potenciais  $-1,2\text{ V}$  a  $+0,2\text{ V}$ , totalizando 287 variáveis.

#### 4.5.4.1 - Pré-Tratamento dos Dados

O objetivo do pré-tratamento visa ressaltar as informações úteis aos modelos de calibração dos metais. Foram utilizados como pré-tratamentos dos dados as transformações e os pré-processamentos. As transformações são aplicadas às amostras (ou seja, linhas da matriz  $\mathbf{X}$  de dados). Foram utilizadas a primeira e segunda derivadas com base no algoritmo de Savitsky-Golay, a correção do sinal ortogonal (OSC) e o logaritmo de base 10 (Log 10). A utilização deste último objetivou a melhora dos modelos de calibração frente à existência de alguma não-linearidade que os algoritmos de calibração não fossem capazes de modelar. Já o pré-processamento é aplicado às variáveis (ou seja, colunas da matriz  $\mathbf{X}$  de dados). Todos os dados foram centrados na média.

Ressalta-se que antes dos tratamentos citados, como as medidas foram feitas em duplicatas e em 5 repetições cada tubo, foram utilizadas as médias de cada concentração, ou seja, foram feitos os cálculos da média dos tubos e a média entre os tubos da mesma concentração (FIGURA 4.3).

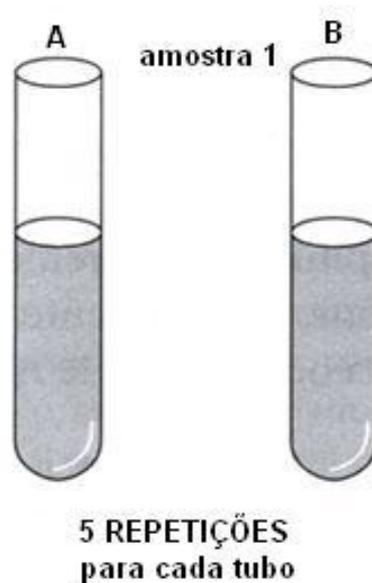


FIGURA 4.3 - Esquema representativo de como foram feitos os cálculos das médias calculadas.

#### 4.5.4.2 - Seleção de Variáveis e Amostras

O método de seleção de variáveis utilizado foi o APS – Algoritmo das Projeções Sucessivas, que utiliza operações simples para remover colinearidade do conjunto de dados de forma a melhorar o condicionamento numérico e reduzir a propagação de ruídos<sup>77,87</sup>. As amostras de calibração, previsão e série de teste foram selecionadas empregando os algoritmos de Kennard e Stone (KS) e o SPXY (Particionamento de amostras com base no conjunto  $\mathbf{X}$  e nas distâncias  $\mathbf{y}$ )<sup>83</sup>.

#### 4.5.4.3 - Modelagem e Validação

Antes da etapa de seleção, os voltamogramas foram mantidos tanto nas suas formas originais quanto transformados. Após a seleção de amostras, realizadas pelos algoritmos KS e SPXY, foi aplicado o método do PLS. O número de fatores para a construção do modelo foi determinado por validação cruzada sendo aplicado o método *leave-one-out*, no qual se baseou no cálculo do RMSECV. A previsão do modelo foi avaliada pelo erro médio quadrático de previsão (RMSEP) e pelo coeficiente de correlação.

Já com método de regressão linear múltipla (MLR) foram feitas primeiro a seleção de amostras através dos algoritmos KS e SPXY, depois a seleção de variáveis utilizando o algoritmo APS, só então o modelo foi construído conforme aplicado ao PLS.

#### **4.5.5 – Rotação Varimax**

A rotação Varimax foi realizada utilizando a matriz de planejamento (TABELA 4.1) e os voltamogramas obtidos a partir desta matriz. As análises dos dados foram realizadas através da PCA e depois pela rotação Varimax, obtendo-se o fator relacionado ao metal estudado.

#### **4.5.6 - Amostras Reais**

Foram utilizadas sete amostras de águas minerais, de diferentes marcas, compradas em duplicatas e algumas com lotes diferentes. As mesmas foram adquiridas comercialmente nas cidades de Barretos e São Carlos. Foram utilizadas sem nenhum tratamento prévio, apenas foi utilizada a pré-concentração dos analitos contidos nas mesmas através da evaporação do solvente. Após a etapa de pré-concentração dos analitos, as análises dos íons metálicos contidos nas águas minerais foram realizadas utilizando o mesmo procedimento e os mesmos parâmetros descritos na seção 4.5.1.

Como técnica externa para validar estes resultados foi utilizada a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente, as quais estão descritas a seguir.

#### **4.5.7 - Espectrometria de Massas com Plasma acoplado indutivamente**

A técnica utilizada, para efeito comparativo nas amostras reais, foi o ICP-MS (Espectrometria de Massas com plasma acoplado indutivamente). Os experimentos foram conduzidos em um ICP-MS Varian 820-MS dotado de uma

interface de colisão e reação (CRI) e de um arranjo “double off-axis” em 90° para a extração e focalização dos íons. A TABELA 4.3 contém as condições na qual as análises foram feitas. Os resultados obtidos serão apresentados na seção 5.3.

TABELA 4.3 - Parâmetros do ICP-MS

Instrumento ICP-MS	Varian 820-MS
Gerador de frequência/MHz	27
Rf /kW	1.4
Fluxo do gás do plasma/L min <sup>-1</sup>	18
Fluxo do gás auxiliar/L min <sup>-1</sup>	1.8
Fluxo do gás de nebulização/L min <sup>-1</sup>	0.9
Fluxo do Sheath gás/L min <sup>-1</sup>	0.15
Nebulizador	seaspray®
Câmara de nebulização	Scott-type
Temperatura da câmara de nebulização	3 °C



## CAPÍTULO 5

*Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos referentes à otimização das condições voltamétricas, as determinações dos íons metálicos em separado e simultaneamente e as análises quimiométricas realizadas.*

---

### 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1 - Otimização das condições experimentais para as medidas voltamétricas

##### 5.1.1 – Estudos preliminares

**P**ara as determinações dos íons metálicos foram utilizados alguns parâmetros estabelecidos em trabalhos anteriores do nosso grupo<sup>84,88</sup> bem como aqueles descritos na literatura<sup>89</sup>.

Estes parâmetros são: o tempo de pré-concentração dos analitos, a amplitude de pulso e a velocidade de varredura de potencial. Além destes parâmetros experimentais associados à técnica, é importante considerar que o valor do pH e a utilização de solução tampão podem influenciar de forma importante as medidas eletroanalíticas. Tais parâmetros estão apresentados na TABELA 5.1

TABELA 5.1: Parâmetros utilizados durante as medidas voltamétricas de pulso diferencial com redissolução anódica.

Parâmetros	Valores
Potencial de deposição	- 1,2 V
Tempo de deposição	60 s
Tempo de equilíbrio	10 s
Amplitude de pulso	25 mV
Velocidade de varredura	10 mVs <sup>-1</sup>
Tipo de varredura	Anódica
Intervalo de potencial	- 1,2 V à + 0,2 V
Eletrólito de suporte	Tampão Acetato 0,017 mol L pH 4,0
Solução de Hg	10 – 100 µL

O potencial de deposição de -1,2 V foi escolhido com objetivo de garantir a eletrodeposição de todos os metais na superfície do eletrodo de trabalho. De acordo com a literatura, entre os íons metálicos em estudo, o íon Zn<sup>2+</sup> é o que apresenta o potencial de oxidação com valor mais negativo, de aproximadamente - 1,1 V dependendo do eletrodo e das condições experimentais<sup>45</sup>.

Inicialmente, os íons metálicos (Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup>) foram estudados na faixa de concentração de 1 a 8 mg L<sup>-1</sup> utilizando a voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica.

O primeiro íon a ser determinado foi o Cd<sup>2+</sup>, conforme os perfis voltamétricos apresentados na FIGURA 5.1. Através da avaliação realizada com o emprego do método de adição de padrão, pode-se observar que o Cd<sup>2+</sup> apresentou potenciais de picos na região de - 0,65V aproximadamente.

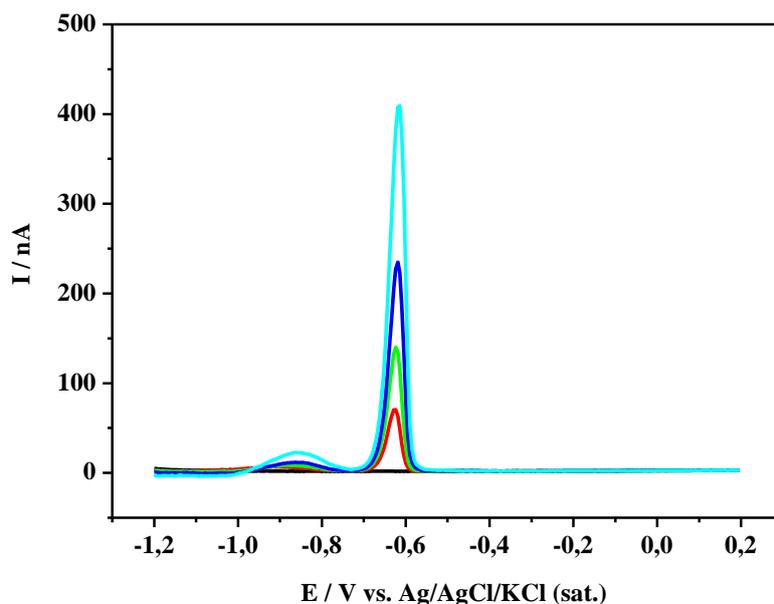


FIGURA 5.1: Perfis voltamétricos do íon  $\text{Cd}^{2+}$  obtidos na faixa de concentração de 1 a 8  $\text{mg L}^{-1}$  em meio tampão acetato pH 4,0; (—) Branco; (—) 1  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$ ; (—) 2  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$ ; (—) 4  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$ ; (—) 8  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$ ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $A = 25 \text{ mV}$ ;  $\Delta E = -1,2 \text{ a } +0,2 \text{ V}$ ;  $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}$ ;  $t_{\text{dep}} = 60\text{s}$ ; 100  $\mu\text{L}$  de solução de Hg.

Após a avaliação do  $\text{Cd}^{2+}$ , procedeu-se a avaliação do  $\text{Zn}^{2+}$  empregando-se o mesmo método de adição de padrão e a mesma faixa de concentração sobre o último perfil de concentração do  $\text{Cd}^{2+}$  (8  $\text{mg L}^{-1}$ ) conforme a FIGURA 5.2.

O método de adição de padrão para determinação de metais vem sendo muito utilizado na literatura. Um exemplo deste tipo de determinação é o trabalho de Coco *et al.*<sup>31</sup> onde o método de adição de padrão foi utilizado nas determinações quantitativas de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em amostras de azeite de oliva.

Na FIGURA 5.2, o íon  $\text{Zn}^{2+}$  apresenta potenciais de pico na região de  $-1,05 \text{ V}$ , e mesmo com a presença do  $\text{Cd}^{2+}$  em solução, não houve nenhum problema de interferência entre os íons analisados. Observa-se que os picos dos dois íons são bem separados e por isso não há riscos de sobreposição.

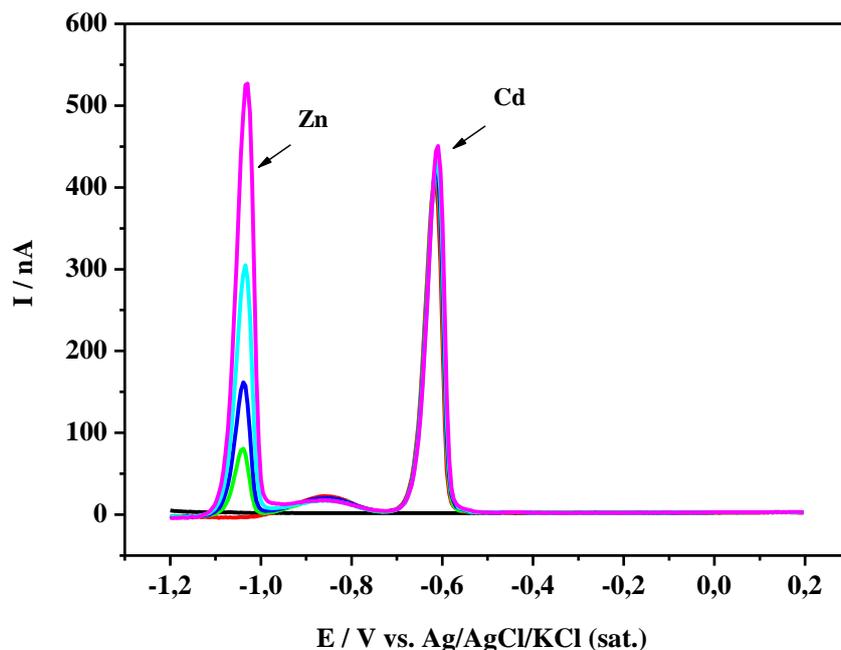


FIGURA 5.2: Perfis voltamétricos dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  obtidos na faixa de concentração de 1 a  $8 \text{ mg L}^{-1}$  em meio tampão acetato pH 4,0; (—) Branco; (—)  $8 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ ; (—)  $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ ; (—)  $2 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ ; (—)  $4 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ ; (—)  $8 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $A = 25 \text{ mV}$ ;  $\Delta E = -1,2 \text{ a } +0,2 \text{ V}$ ;  $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}$ ;  $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$ ;  $100 \mu\text{L}$  de solução de Hg.

Não havendo problemas de interferências entre o  $\text{Cd}^{2+}$  e o  $\text{Zn}^{2+}$ , adicionou-se o terceiro íon metálico, o  $\text{Pb}^{2+}$  na solução contendo  $8 \text{ mg L}^{-1}$  de cada íon metálico.

De acordo com a FIGURA 5.3, o íon  $\text{Pb}^{2+}$  apresentou um pico de redissolução anódica na região de potencial próximo a  $-0,4\text{V}$ . Notou-se que à medida que se adicionava as alíquotas de  $\text{Pb}^{2+}$  no meio reacional, o potencial de pico do  $\text{Cd}^{2+}$  não se alterava. Por outro lado, em relação ao potencial de pico do  $\text{Zn}^{2+}$ , foram observadas alterações à medida que se aumentava a concentração de  $\text{Pb}^{2+}$  na solução eletrolítica. Houve um decréscimo na corrente de pico anódico

do íon zinco em relação aos outros íons. Apesar de que o decréscimo foi relativamente pequeno.

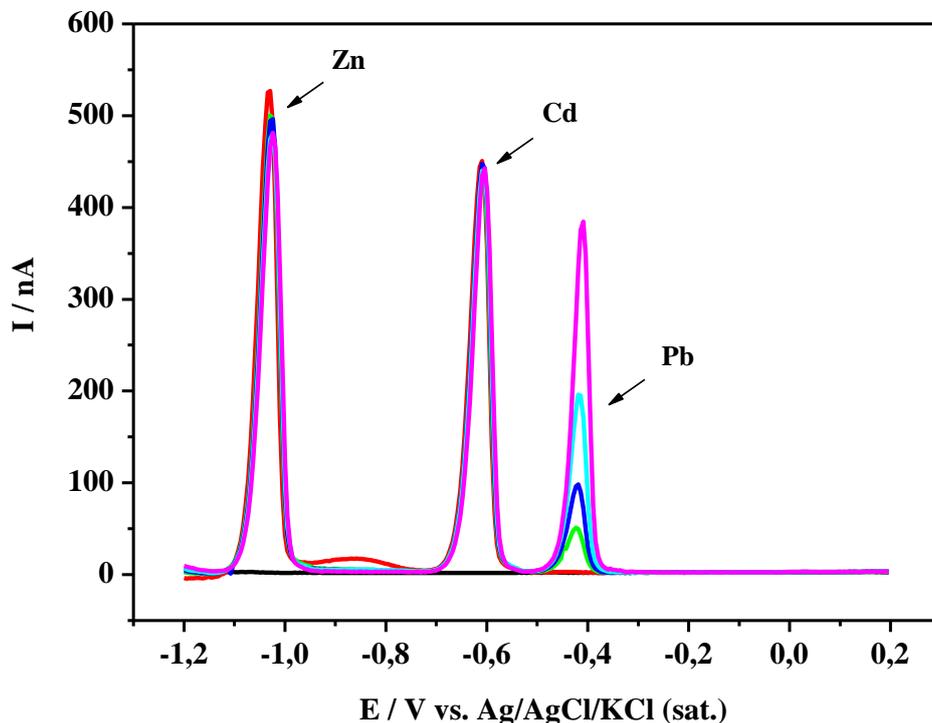


FIGURA 5.3: Perfis voltamétricos dos íons  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  obtidos na faixa de concentração de 1 a 8  $\text{mg L}^{-1}$  em meio tampão acetato pH 4,0; (—) Branco; (—) 8  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ; (—) 1  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{Pb}^{2+}$ ; (—) 2  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{Pb}^{2+}$ ; (—) 4  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{Pb}^{2+}$ ; (—) 8  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{Pb}^{2+}$ ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $A = 25 \text{ mV}$ ;  $\Delta E = -1,2 \text{ a } +0,2 \text{ V}$ ;  $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}$ ;  $t_{\text{dep}} = 60\text{s}$ ; 100  $\mu\text{L}$  de solução de Hg.

MOUSAVI *et al.*<sup>90</sup> observaram esta interferência do  $\text{Pb}^{2+}$  em relação ao  $\text{Zn}^{2+}$  quando estudaram os efeitos de outros íons na presença de íons chumbo em amostras de águas residuárias. No trabalho de TARLEY *et al.*<sup>44</sup>, a mesma observação foi realizada quando determinaram simultaneamente zinco, cádmio e chumbo em amostras de água de lago e efluentes.

Um quarto íon, o  $\text{Co}^{2+}$ , foi adicionado ao meio contendo os íons  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  na concentração de 8  $\text{mg L}^{-1}$ . Segundo a FIGURA 5.4, o  $\text{Co}^{2+}$  apresenta um

potencial de pico na região de  $-0,1\text{V}$ . Para melhor visualizar o potencial de pico do íon cobalto foi realizado um aumento da região de potencial entre  $-0,25$  a  $0,05\text{V}$ . Apesar da concentração máxima do íon, neste caso, ser de  $8\text{ mg L}^{-1}$ , nota-se que a corrente de pico anódico observada é inferior em relação aos outros íons na mesma solução. Outra observação importante diz respeito a diminuição das correntes de pico dos outros metais na solução. Entre os três íons metálicos apresentados, o íon zinco é o que sofre maior diminuição de corrente de pico em relação aos outros metais. O íon  $\text{Co}^{2+}$  tem uma grande influência e interferência nas determinações de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

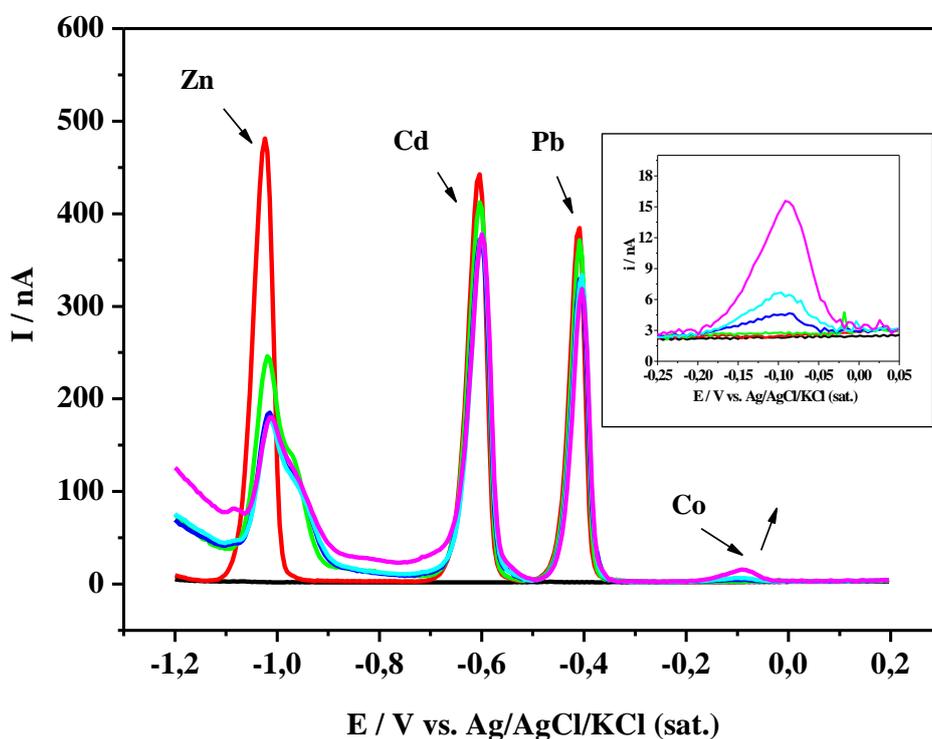


FIGURA 5.4: Perfis voltamétricos dos íons  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  obtidos na faixa de concentração de  $1$  a  $8\text{ mg L}^{-1}$  em meio tampão acetato  $\text{pH } 4,0$ ; (—) Branco; (—)  $8\text{ mg L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ; (—)  $1\text{ mg L}^{-1}$   $\text{Co}^{2+}$ ; (—)  $2\text{ mg L}^{-1}$   $\text{Co}^{2+}$ ; (—)  $4\text{ mg L}^{-1}$   $\text{Co}^{2+}$ ; (—)  $8\text{ mg L}^{-1}$   $\text{Co}^{2+}$ ;  $v = 10\text{ mV s}^{-1}$ ;  $A = 25\text{ mV}$ ;  $\Delta E = -1,2$  a  $+0,2\text{ V}$ ;  $E_{\text{dep}} = -1,2\text{ V}$ ;  $t_{\text{dep}} = 60\text{s}$ ;  $100\text{ }\mu\text{L}$  de solução de Hg.

O último íon metálico a ser adicionando no meio reacional foi o  $\text{Cu}^{2+}$ , que neste caso, foi utilizado apenas uma alíquota de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ . Isto ocorreu devido o mesmo apresentar, logo na primeira adição, o perfil de interferência esperado em relação aos outros íons, sendo desnecessárias as outras adições. Uma vez que estávamos observando apenas o comportamento voltamétrico.

Na FIGURA 5.5, pode-se observar que o potencial de pico do  $\text{Cu}^{2+}$  é próximo da região de potencial de  $+0,1 \text{ V}$ . E com a adição de  $\text{Cu}^{2+}$  na solução contendo os outros íons metálicos há decréscimo das correntes de picos de todos os outros metais em questão. A corrente de pico do íon cobalto praticamente desaparece, evidenciando o íon cobre como sendo um interferente de grande importância nas determinações simultâneas desses cinco íons.

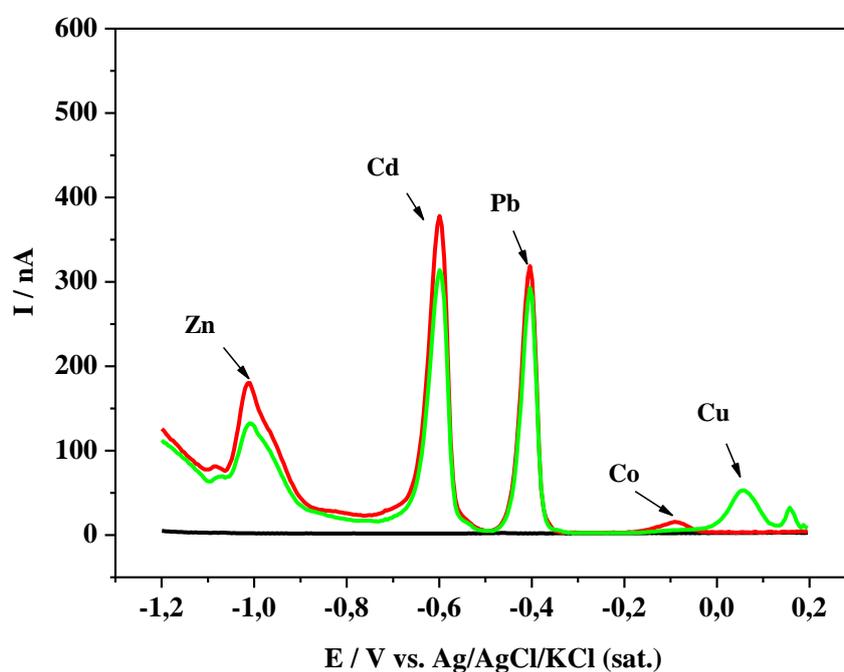


FIGURA 5.5: Perfis voltamétricos contendo íons  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em meio tampão acetato pH 4,0; (—) Branco; (—)  $8 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ; (—)  $1 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{Cu}^{2+}$ ,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $A = 25 \text{ mV}$ ;  $\Delta E = -1,2$  a  $+0,2 \text{ V}$ ;  $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}$ ;  $t_{\text{dep}} = 60\text{s}$ ;  $100 \mu\text{L}$  de solução de Hg.

Desta forma, fica evidenciado que, apesar da determinação individual de cada íon metálico em separado ser facilmente realizável utilizando técnicas eletroanalíticas, é bem mais difícil fazer a determinação simultânea de uma mistura de íons uma vez que existe a interferência dos sinais voltamétricos. Neste sentido, esta tese explorará, a partir da seção 5.2, a separação destes sinais utilizando técnicas quimiométricas. Após a etapa de estudos preliminares dos íons metálicos realizado acima, realizamos o estudo das interferências entre os mesmos.

### **5.1.2 – Estudos das interações e interferências dos íons metálicos**

Nos estudos preliminares observamos que o íon cobalto apresentou uma interferência significativa em relação aos outros íons estudados. Portanto resolvemos realizar a partir desse íon os estudos sobre as interações e interferências entre os cinco íons utilizados neste trabalho.

Na FIGURA 5.6 é apresentada a determinação do íon  $\text{Co}^{2+}$  na faixa de concentração de 1 a 8  $\text{mg L}^{-1}$  utilizando como eletrólito de suporte o tampão acetato pH 4,0. Como já mencionado na seção anterior, o íon cobalto apresenta o potencial de pico na região próxima de  $-0,1\text{V}$ .

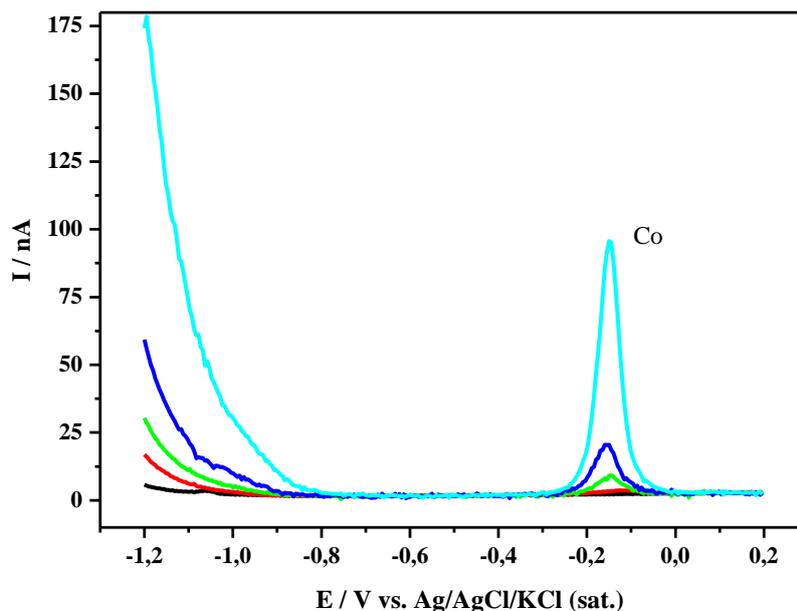


FIGURA 5.6: Voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica para a determinação de  $\text{Co}^{2+}$  em meio de tampão acetato pH 4,0; (—) Branco; (—)  $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Co}^{2+}$ , (—)  $2 \text{ mg L}^{-1} \text{ Co}^{2+}$ , (—)  $4 \text{ mg L}^{-1} \text{ Co}^{2+}$ , (—)  $4 \text{ mg L}^{-1} \text{ Co}^{2+}$ ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $A = 25 \text{ mV}$ ;  $\Delta E = -1,2 \text{ a } +0,2 \text{ V}$ ;  $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}$ ;  $t_{\text{dep}} = 60\text{s}$ ;  $100 \mu\text{L}$  de solução de Hg.

Após a determinação do íon  $\text{Co}^{2+}$  foi adicionado ao meio reacional  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de cada íon metálico em separado. O primeiro íon a ser adicionado foi  $\text{Cd}^{2+}$ . Através do gráfico apresentado pode-se observar uma diferença na corrente de pico anódico do  $\text{Co}^{2+}$ . Após esta adição, foi adicionado o  $\text{Pb}^{2+}$ . Foi observada uma queda de corrente de pico tanto do  $\text{Co}^{2+}$  quanto do  $\text{Cd}^{2+}$ . Em seguida, foi adicionado o  $\text{Zn}^{2+}$ , e observou-se que praticamente não houve alteração de corrente de pico em relação ao íon  $\text{Cd}^{2+}$ . Por outro lado, ocorreu uma diminuição da corrente de pico do  $\text{Co}^{2+}$  e notou-se também que não apareceu nenhum sinal adicional além daqueles referentes os íons metálicos. Entretanto, quando foi adicionado  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  ao meio reacional observou-se um aumento da corrente de pico na região de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , sendo que a

corrente de pico do íon  $\text{Cd}^{2+}$  retornou a um valor muito próximo do valor obtido quando da sua inclusão. A corrente de pico do íon  $\text{Pb}^{2+}$  não apresentou alteração, mas a corrente de pico do íon  $\text{Co}^{2+}$  apresentou uma diminuição significativa.

Além disso, entre os potenciais de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  foi observado um pico adicional ao qual poderia ser explicado pelo provável aparecimento de um composto intermetálico. Nesta região de potencial entre  $-1,0$  a  $-0,7$  V, segundo a literatura<sup>38,42,91</sup>, o pico adicional é provavelmente Cu/Zn.

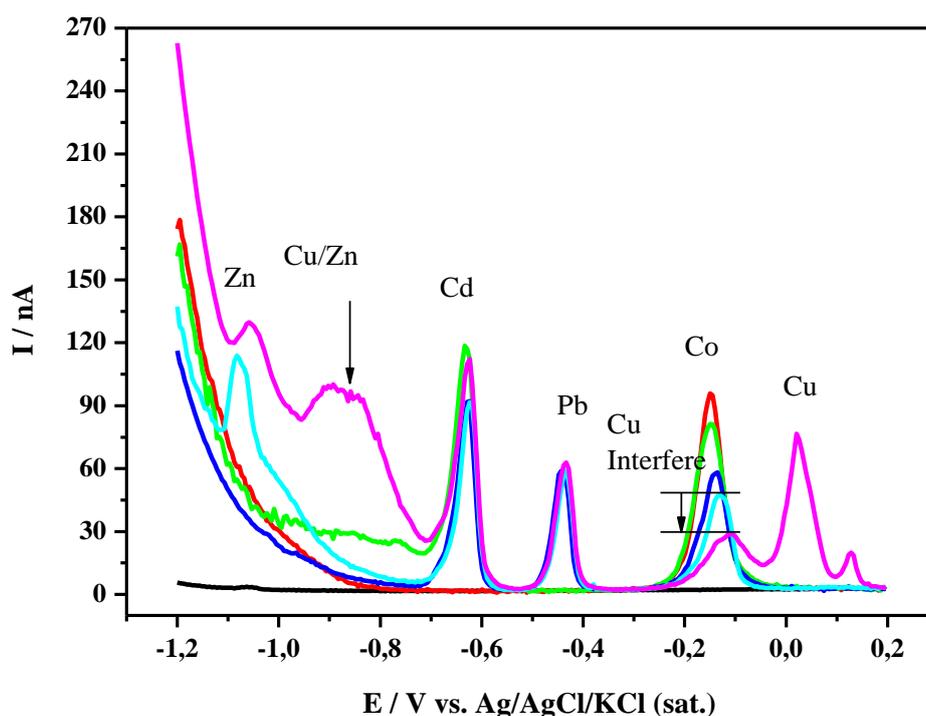


FIGURA 5.7: Perfis voltamétricos de pulso diferencial com redissolução anódica em meio de tampão acetato pH 4,0; (—) Branco; (—)  $8 \text{ mg L}^{-1} \text{Co}^{2+}$ ; (—)  $+ 1 \text{ mg L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$ ; (—)  $+ 1 \text{ mg L}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ ; (—)  $+ 1 \text{ mg L}^{-1} \text{Zn}^{2+}$ ; (—)  $+ 1 \text{ mg L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $A = 25 \text{ mV}$ ;  $\Delta E = -1,2$  a  $+0,2$  V;  $E_{\text{dep}} = -1,2$  V;  $t_{\text{dep}} = 60\text{s}$ ;  $100 \mu\text{L}$  de solução de Hg.

Em um trabalho de SANNA *et al.*<sup>38</sup>, no qual os autores determinaram íons metálicos ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ ) por voltametria de

redissolução anódica utilizando microeletrodos em amostras de mel, os mesmos observaram que os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  apresentavam boa reprodutibilidade enquanto que as respostas atribuídas ao  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  apresentavam uma diferença grande de corrente de pico anódico. Este comportamento observado pelos autores é conhecido na literatura também por outros autores<sup>37,92</sup>. Os autores atribuíram o comportamento devido à formação de um composto intermetálico Cu/Zn que ocorre na etapa de deposição, principalmente em se tratando de microeletrodos de Hg. Este fato contribui, segundo os autores, para a grande dificuldade em se determinar esses quatro íons metálicos por voltametria de redissolução anódica sem a adição de algum complexante ao meio.

Uma saída encontrada por SAINNA *et al.*<sup>38</sup> foi à adição de um quinto íon ao meio,  $\text{Ga}^{3+}$ . Uma vez que o  $\text{Cu}^{2+}$  poderia ser determinado utilizando uma polarização mais anódica que o exigido para a redução do  $\text{Zn}^{2+}$ . E o  $\text{Zn}^{2+}$  com a adição do  $\text{Ga}^{3+}$ , que forma com o  $\text{Cu}^{2+}$  uma espécie intermetálica mais estável, poderia ser oxidado sem interferência.

MUNÕZ *et al.*<sup>42</sup> observaram o mesmo problema relacionado à formação do interferente Cu/Zn quando determinaram os íons  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$  pelo método de análise em fluxo em amostras de água de rio. A solução para este problema foi determinar alguns íons em grupos ( $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$   $\text{Cu}^{2+}$ ) ( $\text{Ni}^{2+}$   $\text{Co}^{2+}$ ) dos quais não possuíam interferências entre si e também em RMSEParado como no caso do  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ .

Esses trabalhos reforçam a hipótese da improvável determinação simultânea dos íons metálicos  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  sem que haja adição de algum agente complexante ou a modificação do eletrodo de trabalho.

Portanto com o objetivo de entender melhor as interações e os possíveis compostos intermetálicos que poderiam ser formados, decidiu-se aumentar a concentração dos íons metálicos no meio reacional conforme a FIGURA 5.8. Neste sentido, foi adicionado mais uma alíquota de  $1\text{mg L}^{-1}$  de

$\text{Pb}^{2+}$  na solução, totalizando uma concentração de  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , e pode se observar que com o aumento da concentração do íon houve um decréscimo da corrente de pico do  $\text{Cu}^{2+}$ , enquanto que os outros íons mantiveram-se praticamente inalterados.

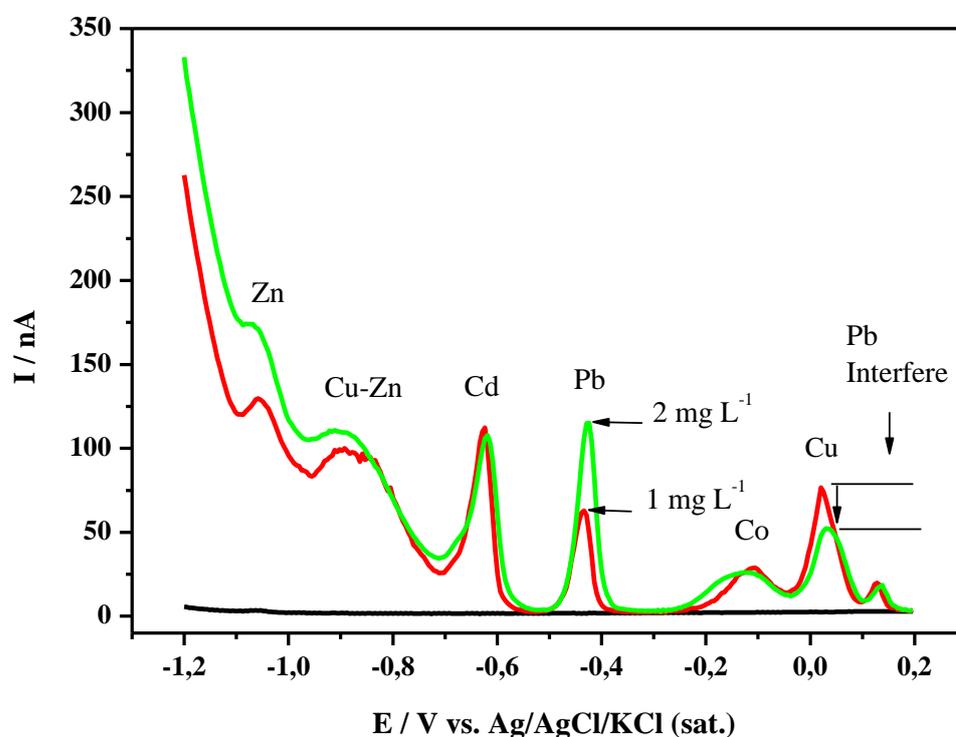


FIGURA 5.8: Perfis voltamétricos de pulso diferencial com redissolução anódica em meio de tampão acetato pH 4,0; (—) Branco; (—)  $8 \text{ mg L}^{-1} \text{Co}^{2+} + 1 \text{ mg L}^{-1} \text{Cd}^{2+} + 1 \text{ mg L}^{-1} \text{Pb}^{2+} + 1 \text{ mg L}^{-1} \text{Zn}^{2+} + 1 \text{ mg L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ ; (—) adição de  $+ 1 \text{ mg L}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $A = 25 \text{ mV}$ ;  $\Delta E = - 1,2 \text{ a } + 0,2 \text{ V}$ ;  $E_{\text{dep}} = - 1,2 \text{ V}$ ;  $t_{\text{dep}} = 60\text{s}$ ;  $100 \mu\text{L}$  de solução de Hg.

O mesmo procedimento, em aumentar as concentrações, foi realizado para os outros íons, como pode ser observado na FIGURA 5.9 A e B.

Nos perfis voltamétricos apresentados na FIGURA 5.9 A, observa-se que mesmo com o aumento da concentração do íon  $\text{Cd}^{2+}$ , as correntes de

picos dos demais íons apresentaram-se praticamente inalterados. Além disso, notou-se que no intervalo de potencial – 1,0 a – 0,7 V houve um aumento de corrente no pico atribuído ao possível composto intermetálico.

Na FIGURA 5.9B, na mesma região de potencial atribuída ao composto intermetálico Cu/Zn, observou-se que com a adição de mais  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ , a corrente de pico do mesmo decaiu consideravelmente enquanto que as correntes de picos dos demais íons apresentaram-se inalteradas. Além disso, houve um deslocamento do potencial de pico do  $\text{Zn}^{2+}$  para potenciais mais negativos. Desta forma, o íon  $\text{Zn}^{2+}$  tem uma grande contribuição na interferência observada.

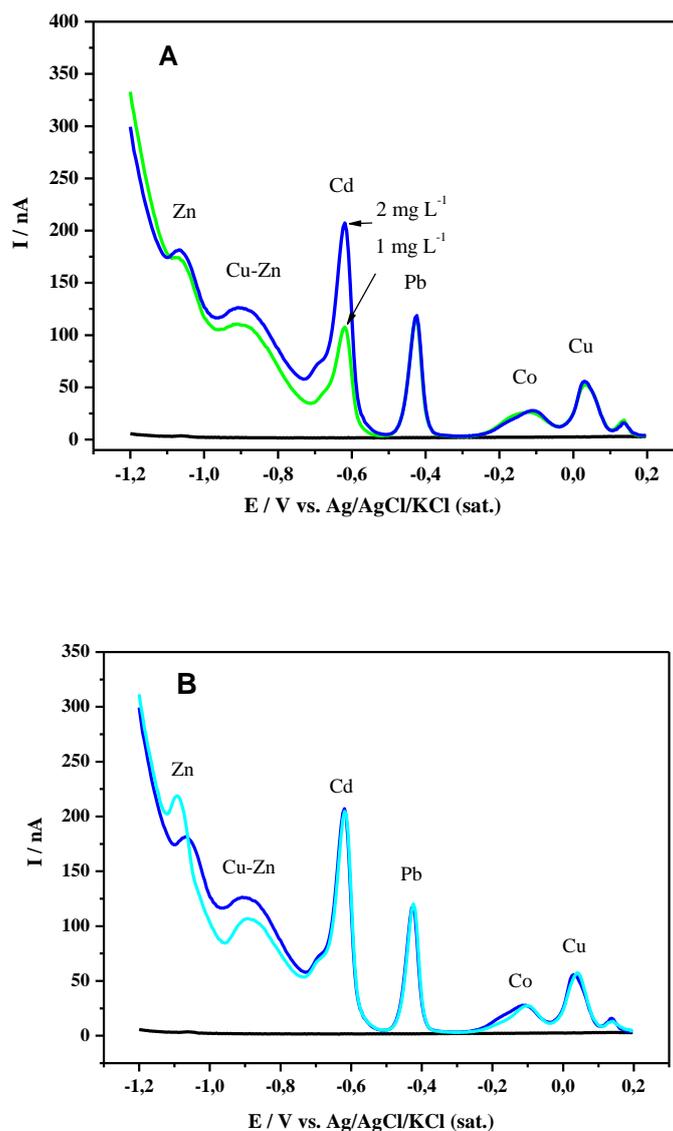


FIGURA 5.9: Voltametrias de pulso diferencial com redissolução anódica em meio de tampão acetato pH 4,0. **A)** (—) Branco; (—) 8 mg L<sup>-1</sup> Co<sup>2+</sup> + 1 mg L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> + 2 mg L<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup> + 1 mg L<sup>-1</sup> Zn<sup>2+</sup> + 1 mg L<sup>-1</sup> Cu<sup>2+</sup>; (—) adição de + 1 mg L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup>; **B)** (—) Branco; (—) 8 mg L<sup>-1</sup> Co<sup>2+</sup> + 2 mg L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> + 2 mg L<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup> + 1 mg L<sup>-1</sup> Zn<sup>2+</sup> + 1 mg L<sup>-1</sup> Cu<sup>2+</sup>; (—) adição de + 1 mg L<sup>-1</sup> Zn<sup>2+</sup>;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $A = 25 \text{ mV}$ ;  $\Delta E = -1,2 \text{ a } +0,2 \text{ V}$ ;  $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}$ ;  $t_{\text{dep}} = 60\text{s}$ ; 100  $\mu\text{L}$  de solução de Hg.

Finalmente foi adicionado mais  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  na solução de análise conforme a FIGURA 5.10. Pode observar que com a adição de mais uma alíquota de  $\text{Cu}^{2+}$ , o pico de corrente do  $\text{Zn}^{2+}$  praticamente desaparece, além do aumento da corrente de pico do composto intermetálico. Há um deslocamento da corrente de pico para potenciais mais positivos tanto para o íon  $\text{Zn}^{2+}$  quanto do intervalo que compreende ao possível intermetálico. Há também uma considerável mudança na corrente de pico do  $\text{Co}^{2+}$ .

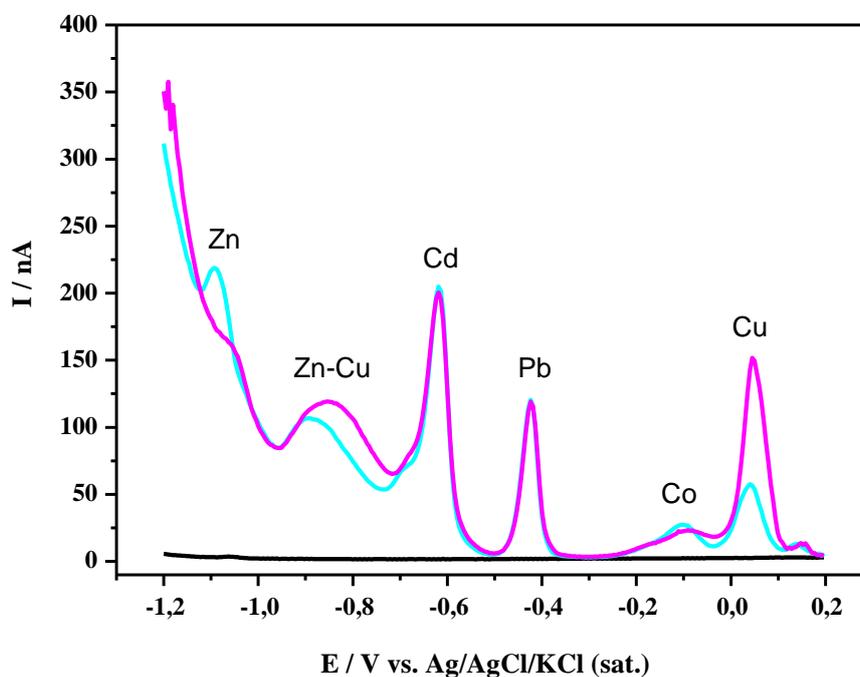


FIGURA 5.10: Perfis voltamétricos de pulso diferencial com redissolução anódica em meio de tampão acetato pH 4,0. (—) Branco; (—)  $8 \text{ mg L}^{-1} \text{ Co}^{2+} + 2 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cd}^{2+} + 2 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pb}^{2+} + 2 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+} + 1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ ; (—) adição de  $+ 1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $A = 25 \text{ mV}$ ;  $\Delta E = - 1,2 \text{ a } + 0,2 \text{ V}$ ;  $E_{\text{dep}} = - 1,2 \text{ V}$ ;  $t_{\text{dep}} = 60\text{s}$ ;  $100 \text{ }\mu\text{L}$  de solução de Hg.

### 5.1.3 – Estudos dos íons metálicos ( $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ ) na faixa de concentração de 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$

Na FIGURA 5.11 são apresentados os voltamogramas obtidos para cada íon metálico em separado, na faixa de concentração acima citada. Os parâmetros adotados para a realização das análises foram os mesmos utilizados anteriormente, com apenas uma ressalva quanto a quantidade de solução de mercúrio adicionada ao meio, que neste caso foi reduzida de 100  $\mu\text{L}$  para 10  $\mu\text{L}$ .

É importante ressaltar que todos os voltamogramas foram obtidos no intervalo de potencial de  $-1,2$  a  $+0,2$  V, e na FIGURA 5.11, esses mesmos voltamogramas estão apresentados de forma ampliada na região de potencial correspondente a cada íon metálico. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

As concentrações utilizadas na obtenção dos voltamogramas da figura foram de 10, 20, 40 e 80  $\mu\text{g L}^{-1}$  obtidas a partir de uma solução estoque, para cada íon, de 10  $\text{mg L}^{-1}$ . Na FIGURA 5.11 em a) é apresentado os perfis voltamétricos do íon  $\text{Cu}^{2+}$ , em b) do íon  $\text{Cd}^{2+}$ , em c) do íon  $\text{Pb}^{2+}$ , em d) do íon  $\text{Zn}^{2+}$  e em e) do íon  $\text{Co}^{2+}$ .

As correntes de pico obtidas na varredura anódica, referentes à dissolução de cada íon metálico, foram utilizadas na construção das curvas analíticas que serão apresentadas na sequência aos gráficos (FIGURA 5.12). Como cada varredura foi realizada em triplicata, a corrente de pico é representada pelo valor médio das medidas.

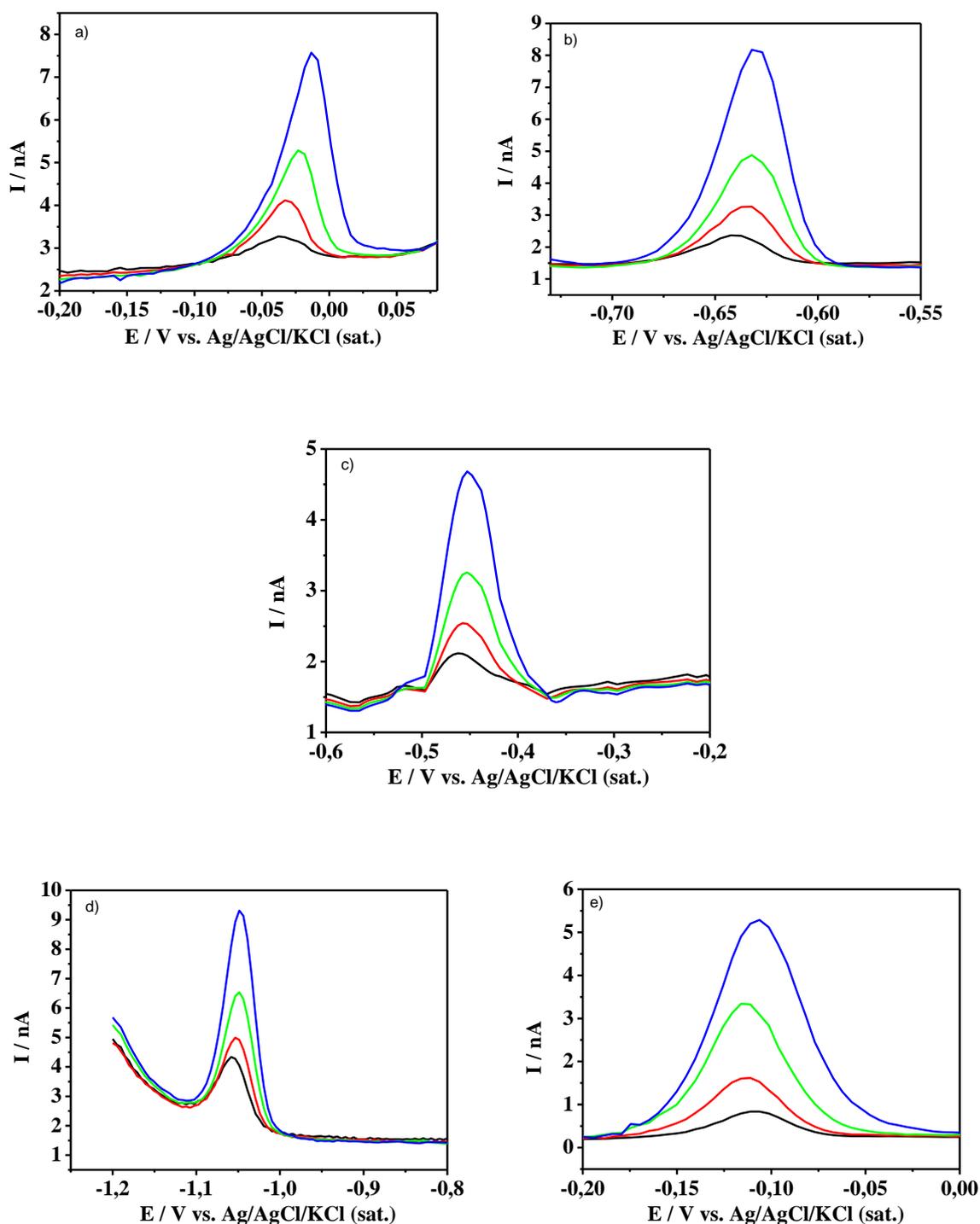


FIGURA 5.11: Voltmetria de pulso diferencial com redissolução anódica para os íons metálicos: a)  $\text{Cu}^{2+}$ ; b)  $\text{Cd}^{2+}$ ; c)  $\text{Pb}^{2+}$ ; d)  $\text{Zn}^{2+}$ ; e)  $\text{Co}^{2+}$ ; em meio de tampão acetato pH 4,0; (—) 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ , (—) 20  $\mu\text{g L}^{-1}$ , (—) 40  $\mu\text{g L}^{-1}$  e (—) 80  $\mu\text{g L}^{-1}$ ;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $A = 25 \text{ mV}$ ;  $\Delta E = -1,2 \text{ a } +0,2 \text{ V}$ ;  $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}$ ;  $t_{\text{dep}} = 60\text{s}$ ; 10  $\mu\text{L}$  de solução de Hg.

De um modo geral, pode-se observar que os valores do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) apresentados na TABELA 5.2 para os cinco íons metálicos separadamente indicam uma boa linearidade dentro da faixa de concentração estudada, 10 a 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Na TABELA 5.2 também são apresentados os resultados obtidos para o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ). Pode-se observar que o  $\text{Cu}^{2+}$  e o  $\text{Co}^{2+}$  são os íons que possuem os maiores valores de LD e LQ, 7,23  $\mu\text{g L}^{-1}$  / 24,10  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 17,04  $\mu\text{g L}^{-1}$  / 56,79  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Enquanto que os menores valores foram obtidos pelo íon  $\text{Cd}^{2+}$ , 1,56  $\mu\text{g L}^{-1}$  (LD) e 5,20  $\mu\text{g L}^{-1}$  (LQ).

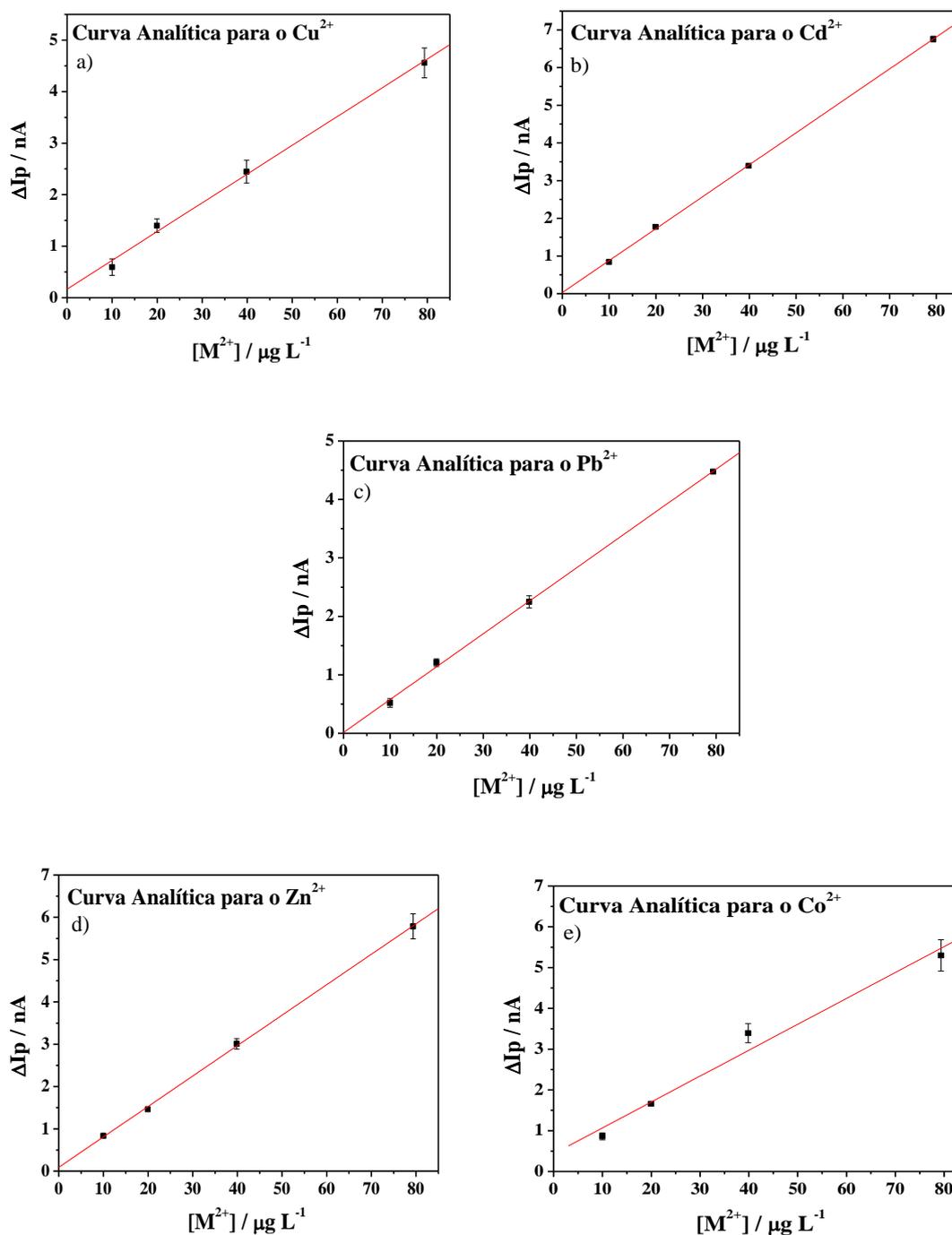


FIGURA 5.12: Curvas analíticas na faixa de concentração de 10 a 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Em a)  $\text{Cu}^{2+}$ ; b)  $\text{Cd}^{2+}$ ; c)  $\text{Pb}^{2+}$ ; d)  $\text{Zn}^{2+}$ ; e)  $\text{Co}^{2+}$ ; em meio de tampão acetato pH 4,0;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $A = 25 \text{ mV}$ ;  $\Delta E = -1,2 \text{ a } +0,2 \text{ V}$ ;  $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}$ ;  $t_{\text{dep}} = 60\text{s}$ ; 10  $\mu\text{L}$  de solução de Hg.

TABELA 5.2: Valores referentes aos LD, LQ e R<sup>2</sup> encontrados na determinação dos íons metálicos em separado, na faixa de concentração 10 a 100 µg L<sup>-1</sup>.

Íon metálico	LD / µg L <sup>-1</sup>	LQ / µg L <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
Cu <sup>2+</sup>	7,23	24,10	0,9979
Cd <sup>2+</sup>	1,56	5,20	0,9999
Pb <sup>2+</sup>	3,45	11,50	0,9995
Zn <sup>2+</sup>	2,57	8,59	0,9997
Co <sup>2+</sup>	17,04	56,79	0,9888

### 5.1.3.1 - Curvas de recuperação de íons metálicos

O teste de recuperação foi realizado para cada analito em separado, à partir das soluções estoque de 10 mg L<sup>-1</sup> de cada íon metálico (Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup>).

Uma alíquota de 10 µL de solução estoque do íon foi adicionada em 10 mL de tampão acetato pH 4,0. Obteve-se assim uma concentração final de 9,99 µg L<sup>-1</sup>, quando a mesma foi corrigida pelo aumento do volume da solução. Após as adições sucessivas de 20 µL, 40 µL e 80 µL pelo método de adição de padrão obtiveram-se as concentrações corrigidas de 19,96 µL, 39,84 µL e 79,36 µL do analito em estudo. Logo após construiu-se as curvas de recuperação conforme a FIGURA 5.13.

Na FIGURA 5.13 (a-e), apresentam-se os gráficos obtidos considerando o primeiro ponto de concentração como zero, e os demais pontos foram descontados deste valor.

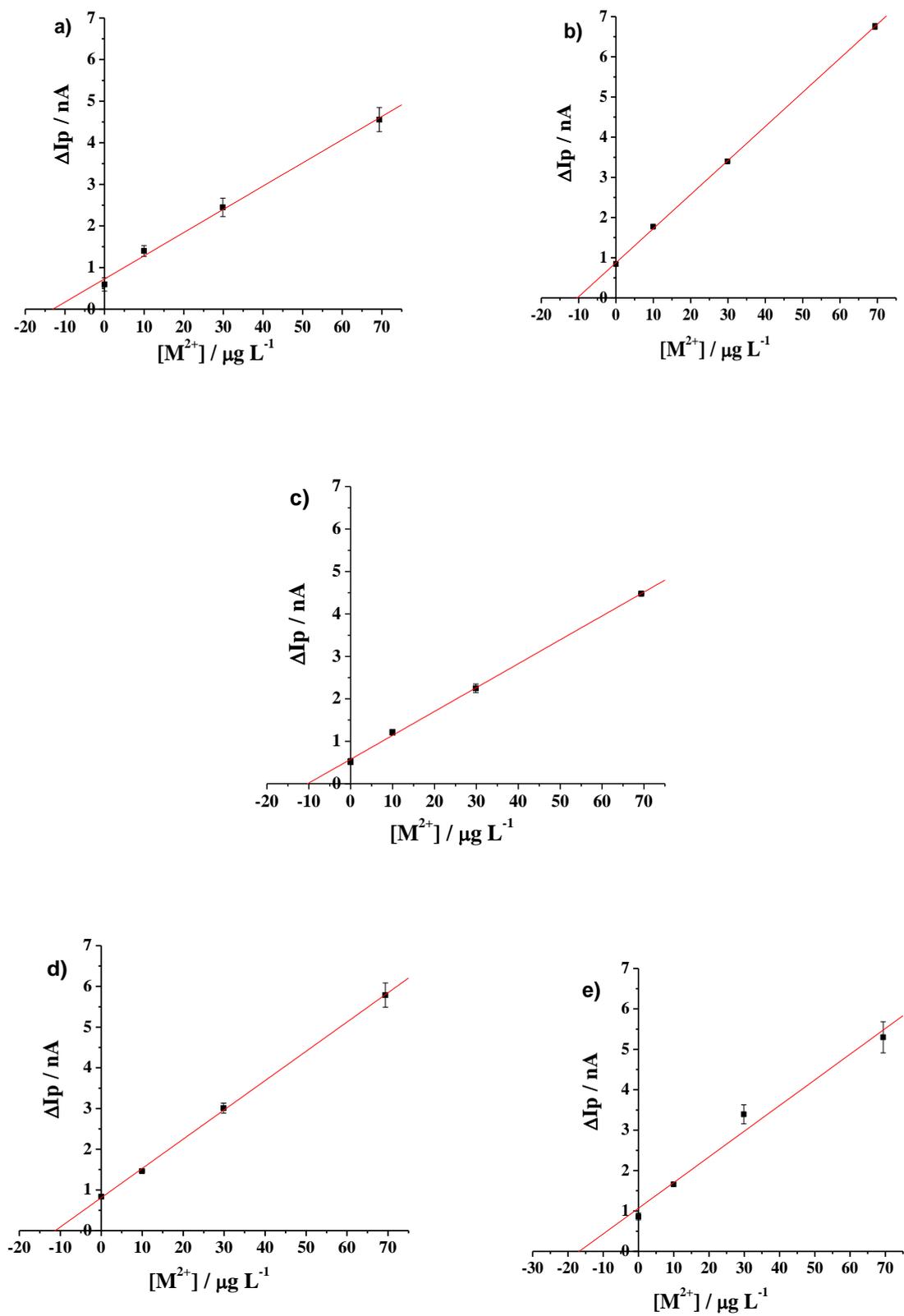


FIGURA 5.13: Curvas de Recuperação para os íons: a)  $\text{Cu}^{2+}$ ; b)  $\text{Cd}^{2+}$ ; c)  $\text{Pb}^{2+}$ ; d)  $\text{Zn}^{2+}$ ; e)  $\text{Co}^{2+}$ ; em meio de tampão acetato pH 4,0.

Na TABELA 5.3 são apresentados os valores de concentrações estimadas, concentrações medidas e os fatores de recuperação ( $F_{rec}$ ) para cada íon metálico em estudo. Neste caso, podemos observar que as recuperações dos íons metálicos analisados variaram de 102,53 à 168,33%, sendo que para os íons  $Cu^{2+}$  e  $Co^{2+}$  obtiveram-se os maiores fatores de recuperação.

TABELA 5.3: Valores referentes ao fator de recuperação estimado e ao coeficiente linear para cada íon metálico em separado.

Íon metálico	Concentração	Concentração	$F_{rec} / \%$
	estimada ( $\mu g L^{-1}$ )	medida ( $\mu g L^{-1}$ )	
$Cu^{2+}$	9,99	12,99	130,12
$Cd^{2+}$	9,99	10,34	103,47
$Pb^{2+}$	9,99	10,24	102,53
$Zn^{2+}$	9,99	11,24	112,49
$Co^{2+}$	9,99	16,82	168,33

Na literatura encontram-se diversos trabalhos de determinações simultâneas de íons metálicos em diferentes tipos de matrizes, mas na maioria das vezes são determinações que utilizam de agentes complexantes ao meio reacional ou eletrodos modificados. Uma vez que a determinação dos íons metálicos em questão são difíceis devido à formação de compostos intermetálicos bem como o aparecimento de picos sobrepostos.

ARMSTRONG *et al*<sup>45</sup> determinaram íons chumbo, cádmio e zinco tanto individual como simultaneamente por voltamétrica de redissolução, mas neste caso utilizaram um eletrodo de bismuto. Outro trabalho utilizando eletrodo

modificado com bismuto é o de HWANG *et al*<sup>43</sup>. Com método de adição de padrão sequencial há o trabalho de BROWN *et al*<sup>92</sup> onde determinaram  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ .

Há também determinações de até seis íons metálicos utilizando a voltametria de redissolução como é o caso do trabalho de COLOMBO *et al*.<sup>49</sup>, onde determinaram Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn em água do mar. Mas para que a determinação ocorresse utilizaram um agente complexante, o DMG.

A proposta desse trabalho foi determinar simultaneamente os cinco íons metálicos utilizando a quimiometria de tal forma que não utilizasse os recursos citados acima. Os resultados dessa proposta serão descritos na seção a seguir.

#### **5.1.4 – Determinações simultâneas dos íons metálicos**

Na TABELA 5.4 é apresentado o planejamento em arranjo ortogonal O.A. 16.5.4.2 utilizado na obtenção dos perfis voltamétricos referentes à FIGURA 5.14. As análises foram realizadas de forma aleatória e em duplicata.

TABELA 5.4: Planejamento ortogonal para construção da matriz de calibração.  $[M^{2+}]$  em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

<b>Exp</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Co</b>
<b>1</b>	10	10	10	10	10
<b>2</b>	10	25	25	25	25
<b>3</b>	10	50	50	50	50
<b>4</b>	10	100	100	100	100
<b>5</b>	25	10	25	50	100
<b>6</b>	25	25	10	100	50
<b>7</b>	25	50	100	10	25
<b>8</b>	25	100	50	25	10
<b>9</b>	50	10	50	100	25
<b>10</b>	50	25	100	50	10
<b>11</b>	50	50	10	25	100
<b>12</b>	50	100	25	10	50
<b>13</b>	100	10	100	25	50
<b>14</b>	100	25	50	10	100
<b>15</b>	100	50	25	100	10
<b>16</b>	100	100	10	50	25

Na FIGURA 5.14 são apresentados os perfis voltamétricos obtidos na determinação simultânea de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ . A determinação foi realizada por voltametria de pulso com redissolução anódica e os parâmetros utilizados estão apresentados na TABELA 5.1. Pode-se observar que alguns íons metálicos como o  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  apresentam potenciais de dissolução bastante distintos. Enquanto que o íon  $\text{Zn}^{2+}$  na região entre os potenciais -1,2 a -1,0V ora apresenta-se com elevado pico de corrente anódica ora esse

mesmo pico de corrente desaparece dependendo da concentração utilizada no planejamento.

Há o aparecimento de picos adicionais no intervalo de potenciais de -1,0 a -0,7V, atribuídos à formação do possível composto intermetálico Zn/Cu.

Observa-se também que o pico de dissolução de  $\text{Co}^{2+}$  sobrepõe na região de dissolução do pico de  $\text{Cu}^{2+}$ .

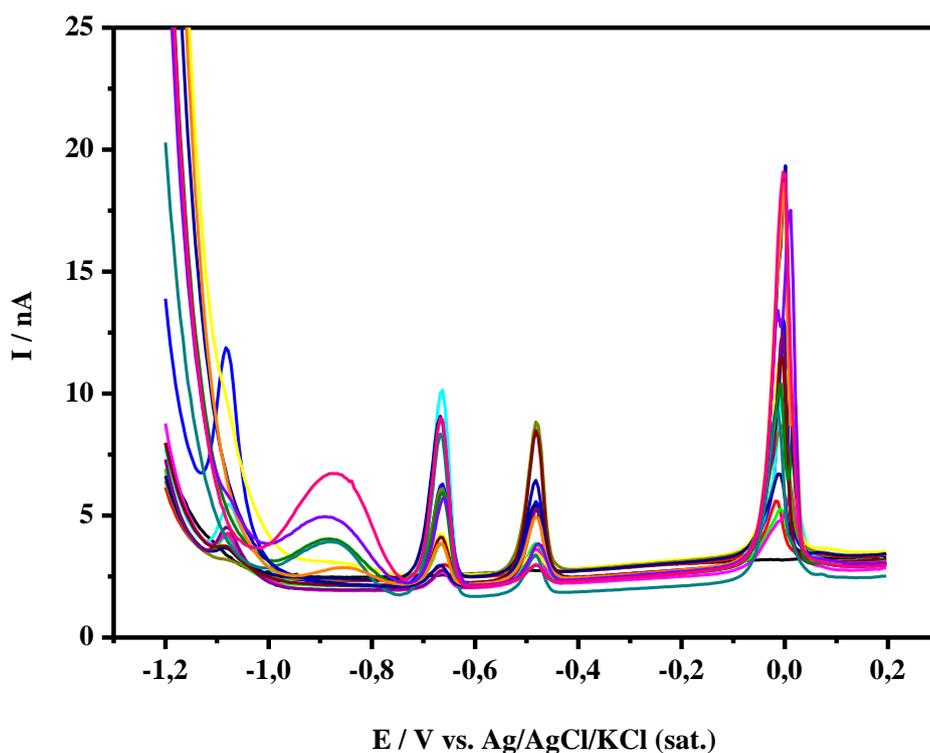


FIGURA 5.14: Perfis voltamétricos de pulso diferencial com redissolução anódica para a determinação simultânea dos íons metálicos utilizados como conjunto de calibração; (—) Branco; (—) Exp. 1; (—) Exp. 2; (—) Exp. 3; (—) Exp. 4; (—) Exp. 5; (—) Exp. 6; (—) Exp. 7; (—) Exp. 8; (—) Exp. 9; (—) Exp. 10; (—) Exp. 11; (—) Exp. 12; (—) Exp. 13; (—) Exp. 14; (—) Exp. 15; (—) Exp. 16. Em meio de tampão acetato pH 4,0;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $A = 25 \text{ mV}$ ;  $\Delta E = -1,2$  a  $+0,2 \text{ V}$ ;  $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}$ ;  $t_{\text{dep}} = 60\text{s}$ ;  $10 \mu\text{L}$  de solução de Hg.

Os aspectos como a interferência onde há a competição entre os íons e os sítios ativos do eletrodo e a formação de intermetálicos já tinham sido observadas por TARLEY *et al*<sup>44</sup> quando estudaram a possível interferência de alguns íons metálicos ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ) na determinação simultânea de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

Os perfis resultantes da FIGURA 5.14 foram utilizados na construção dos modelos de calibração de acordo com a estratégia empregada: validação cruzada ou série de testes.

A TABELA 4.2 contém o conjunto de dados que foi utilizado para a realização das medidas voltamétricas apresentadas na FIGURA 5.15. Os experimentos também foram realizados de forma aleatória e em duplicata. Os mesmos foram empregados na etapa de validação externa dos modelos de calibração desenvolvidos com os dados anteriores.

TABELA 5.5 - Conjunto de dados da matriz de validação.  $[\text{M}^{2+}]$  em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

<b>Am</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Co</b>
<b>1</b>	40	80	20	40	30
<b>2</b>	100	10	80	60	10
<b>3</b>	20	30	70	100	40
<b>4</b>	60	70	50	10	80
<b>5</b>	80	50	10	50	70
<b>6</b>	50	90	60	30	100
<b>7</b>	30	60	100	20	50
<b>8</b>	10	100	30	70	20
<b>9</b>	70	20	40	80	90
<b>10</b>	90	40	50	100	60

Os perfis voltamétricos da FIGURA 5.15 possuem as mesmas características conforme já comentado acima. Eles foram utilizados como conjunto de validação para as análises quimiométricas.

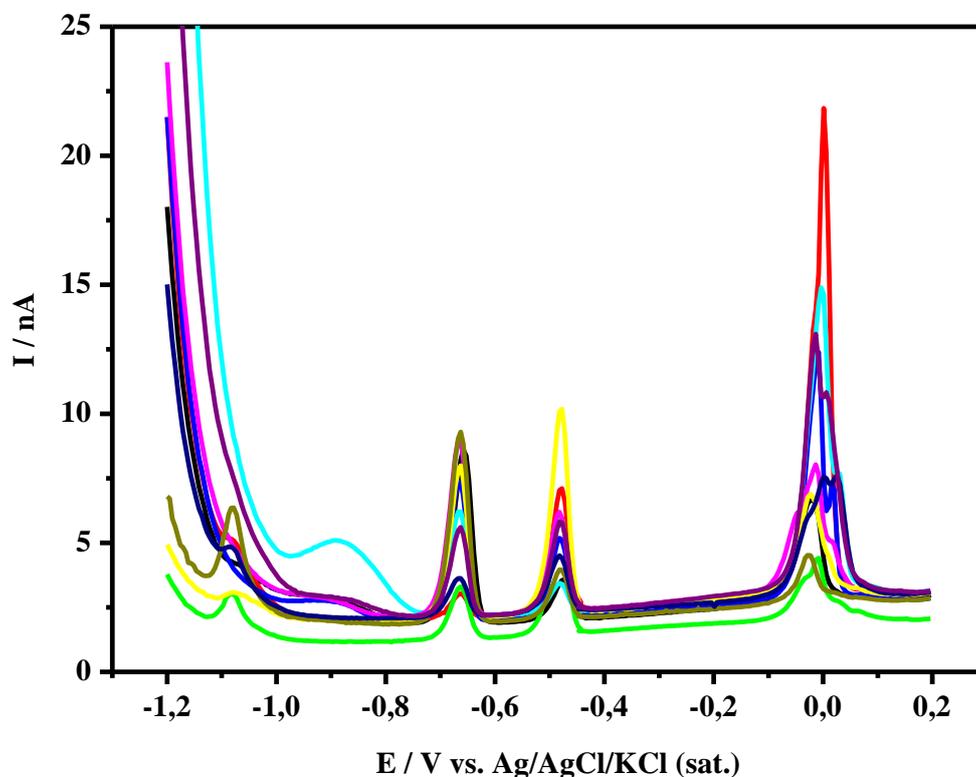


FIGURA 5.15: Voltametrias de pulso diferencial com redissolução anódica para a determinação simultânea dos íons metálicos utilizadas como conjunto de validação. (—) Am. 1; (—) Am. 2; (—) Am. 3; (—) Am. 4; (—) Am. 5; (—) Am. 6; (—) Am. 7; (—) Am. 8; (—) Am. 9; (—) Am. 10. Em meio de tampão acetato pH 4,0;  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $A = 25 \text{ mV}$ ;  $\Delta E = - 1,2 \text{ a } + 0,2 \text{ V}$ ;  $E_{\text{dep}} = - 1,2 \text{ V}$ ;  $t_{\text{dep}} = 60\text{s}$ ;  $10 \mu\text{L}$  de solução de Hg.

## 5.2 - Análise Quimiométrica

### 5.2.1 – Aplicação de diferentes métodos de pré-tratamento de dados para os algoritmos PLS e APS

Na primeira etapa das análises quimiométricas, utilizando o algoritmo PLS, todos os dados originais, referente às variáveis, foram centrados na média, conforme apresentado na FIGURA 5.16. Segundo a literatura, centrar os dados na média significa que não se quer dar a mesma importância para todas as variáveis<sup>21</sup>.

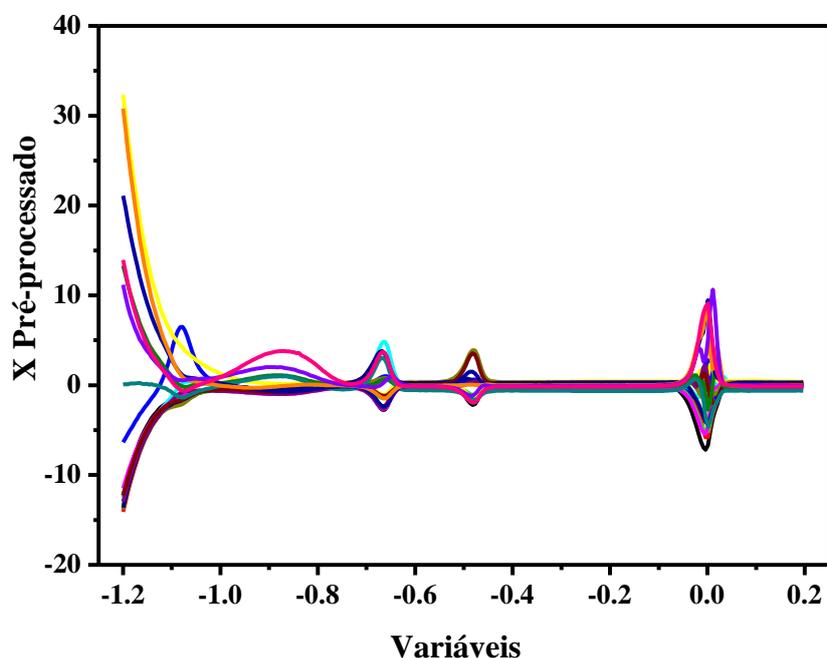


FIGURA 5.16: Dados do conjunto de calibração com 16 experimentos, na sua forma original, centrados na média. (—) Branco; (—) Exp. 1; (—) Exp. 2; (—) Exp. 3; (—) Exp. 4; (—) Exp. 5; (—) Exp. 6; (—) Exp. 7; (—) Exp. 8; (—) Exp. 9; (—) Exp. 10; (—) Exp. 11; (—) Exp. 12; (—) Exp. 13; (—) Exp. 14; (—) Exp. 15; (—) Exp. 16.

Após esta etapa, os dados originais referentes às amostras (perfis voltamétricos) foram transformados em primeira e segunda derivadas (FIGURA 5.17) com base no algoritmo de Savitsky-Golay. Com a primeira derivada, os problemas de linha de base podem ser corrigidos e, com a segunda derivada, por ela medir a concavidade de uma curva, torna-se útil para identificar os picos, especialmente, quando eles estão sobrepostos<sup>21</sup>.

Os dados também foram transformados utilizando a correção do sinal ortogonal (OSC) (FIGURA 5.18) e o logaritmo de base 10 (Log 10)(FIGURA 5.19). A correção do sinal ortogonal tem como objetivo corrigir a matriz de dados  $\mathbf{X}$ , removendo a informação que não está relacionada com a matriz  $\mathbf{y}$  e, dessa forma descreve uma grande quantidade de variância ao ser ortogonal ao  $\mathbf{y}$ . A correção do sinal ortogonal pode ser realizada tanto para 1 componente (1 OSC) ou para mais de uma. Neste trabalho utilizou-se a correção para 1 e 2 componentes. Já o logaritmo de base 10 pode ser aplicado com o objetivo de linearizar os dados.

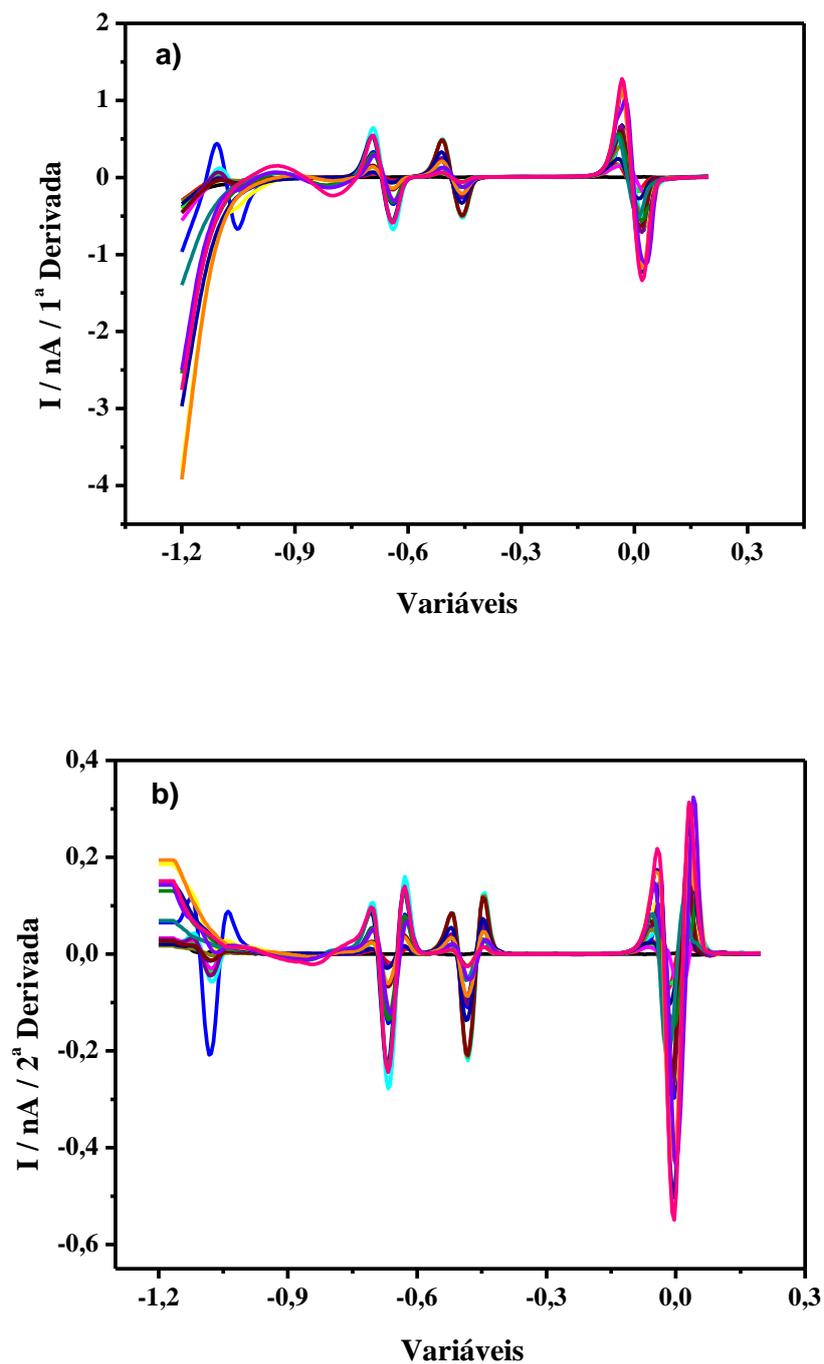


FIGURA 5.17: Dados do conjunto de calibração com 16 experimentos. a) transformados em 1ª Derivada; b) transformados em 2ª Derivada. (—) Branco; (—) Exp. 1; (—) Exp. 2; (—) Exp. 3; (—) Exp. 4; (—) Exp. 5; (—) Exp. 6; (—) Exp. 7; (—) Exp. 8; (—) Exp. 9; (—) Exp. 10; (—) Exp. 11; (—) Exp. 12; (—) Exp. 13; (—) Exp. 14; (—) Exp. 15; (—) Exp. 16.

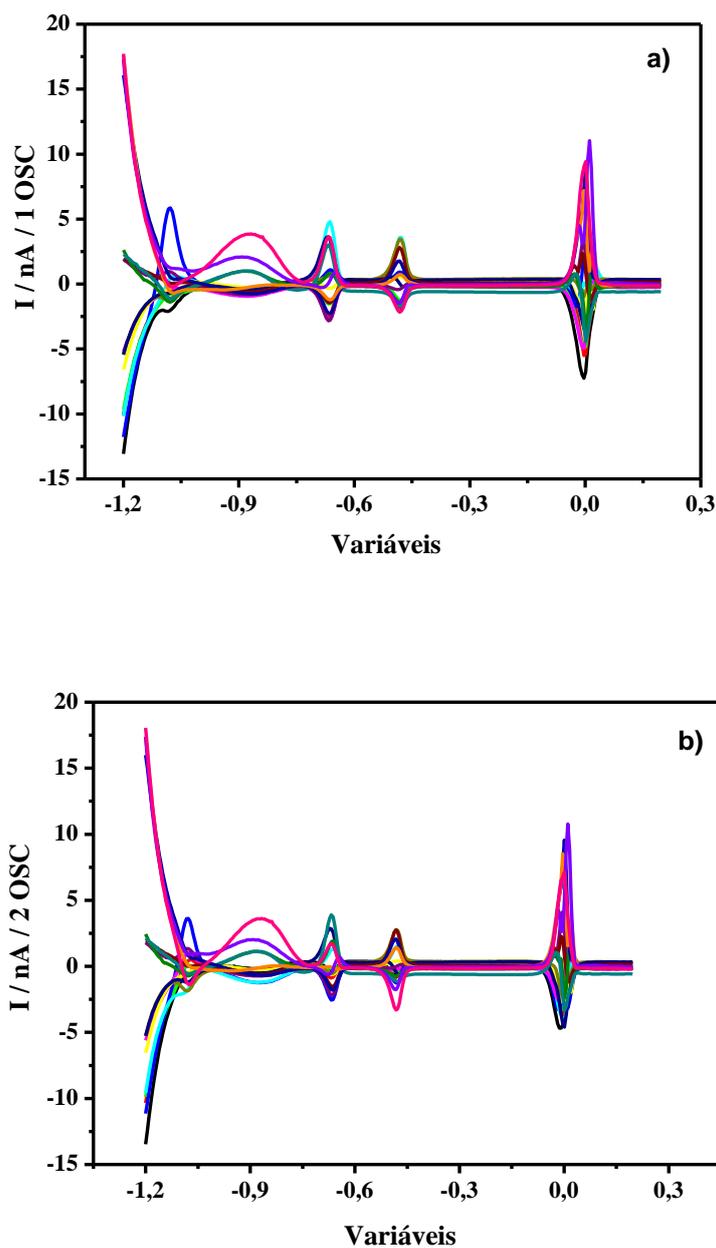


FIGURA 5.18: Exemplos de correções ortogonais para o íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$ . a) correção do sinal ortogonal com 1 componente. b) correção do sinal ortogonal com 2 componentes. (—) Branco; (—) Exp. 1; (—) Exp. 2; (—) Exp. 3; (—) Exp. 4; (—) Exp. 5; (—) Exp. 6; (—) Exp. 7; (—) Exp. 8; (—) Exp. 9; (—) Exp. 10; (—) Exp. 11; (—) Exp. 12; (—) Exp. 13; (—) Exp. 14; (—) Exp. 15; (—) Exp. 16.

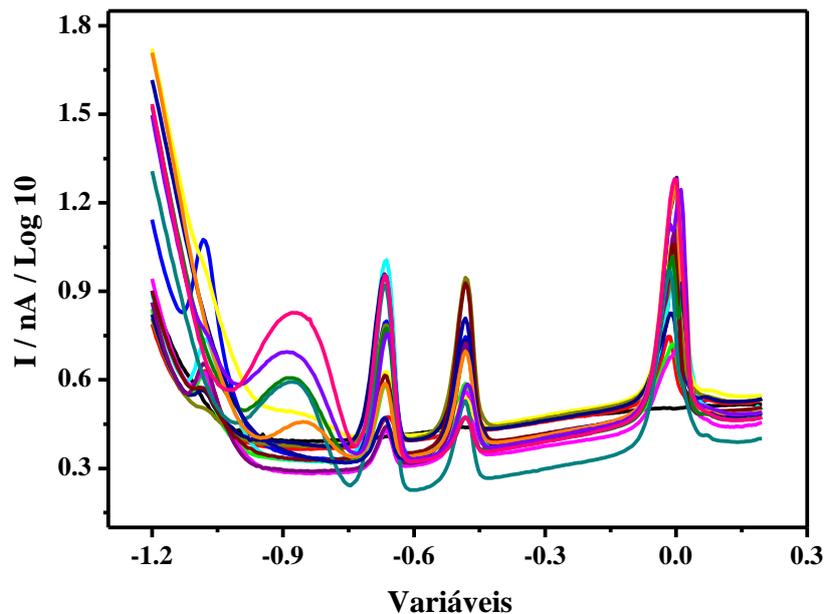


FIGURA 5.19: Conjunto de dados com 16 experimentos transformados em Log 10. (—) Branco; (—) Exp. 1; (—) Exp. 2; (—) Exp. 3; (—) Exp. 4; (—) Exp. 5; (—) Exp. 6; (—) Exp. 7; (—) Exp. 8; (—) Exp. 9; (—) Exp. 10; (—) Exp. 11; (—) Exp. 12; (—) Exp. 13; (—) Exp. 14; (—) Exp. 15; (—) Exp. 16.

Após a etapa de pré-tratamento, os dados transformados foram usados na construção dos modelos utilizando os algoritmos PLS e APS. Mas cabe ressaltar que o pré-processamento centrado na média e as correções dos sinais ortogonais não foram utilizados na construção dos modelos com algoritmo APS.

## 5.2.2 - Descrição dos resultados utilizados nos modelos construídos pelo algoritmo PLS

### 5.2.2.1 – Construção dos modelos utilizando o algoritmo PLS

A construção dos modelos utilizando o algoritmo PLS foi realizada, inicialmente, por dois métodos de validação: validação cruzada (interna) e validação externa.

Para validação cruzada foram utilizadas as amostras contidas no conjunto de dados de calibração (seção 4.53 – tabela 4.1). A matriz **X** contendo 17 voltamogramas (sendo que uma delas foi o branco) versus 287 potenciais e matriz **Y** com 17 amostras versus 5 metais ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Na validação cruzada foram construídos os modelos utilizando o PLS sem transformações e com diferentes tipos de transformações: 1ª derivada, 2ª derivada, Log 10, 1-OSC, 1-OSC e 1ª derivada, 1- OSC e 2ª derivada, 1- OSC e Log 10, 2- OSC, 2- OSC e 1ª derivada, 2- OSC e 2ª derivada e 2- OSC e Log 10. Estas transformações de dados têm como objetivo remover matematicamente fontes de variação indesejáveis que não serão descontadas durante a análise dos dados.

Nas TABELA 5.6 à TABELA 5.8 são apresentados os valores dos resultados obtidos para modelagem com a validação cruzada nos diferentes tipos de transformações. Nas três tabelas apresentadas a seguir, pode-se observar que os cinco íons metálicos possuem uma boa previsão independente da transformação utilizada. Em se tratando de cada íon metálico em separado, a TABELA 5.6 mostra os melhores resultados (número de fatores, PRESS, RMSECV, SDCV e  $R^2$ ) de previsão para a validação cruzada obtidos para o  $\text{Co}^{2+}$ . Neste caso, foi utilizado o PLS com 1 componente corrigida pelo sinal ortogonal e a 1ª derivada. Nota-se que existe uma boa correlação entre os resultados apresentados, ou seja, têm-se os menores valores de PRESS,

RMSECV, SDCV e número de fatores em relação aos outros resultados apresentados para  $\text{Co}^{2+}$  nas tabelas seguintes.

TABELA 5.6: Valores de PRESS, RMSECV, SDCV e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos modelos de PLS – 1OSC – 1ª Derivada.

Indicadores	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$
Número de fatores	2	3	8	6	4
PRESS	56,95	308,76	69,46	1993,52	<b>19,87</b>
RMSECV	1,58	3,51	0,82	2,67	<b>0,67</b>
SDCV	1,83	4,26	2,02	10,83	<b>1,08</b>
$R^2$	0,9992	0,9961	0,9999	0,9983	<b>0,9999</b>

Na TABELA 5.7 são apresentados os melhores resultados obtidos para os íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . A transformação utilizada foi com o PLS com 2 componentes corrigidas com o sinal ortogonal. Pode se observar que os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  apresentam os valores de PRESS, RMSECV e SDCV maiores em relação aos resultados das TABELA 5.6. Mas neste caso, o número de fatores foi determinante para a escolha, pois os mesmos são menores quando se utiliza a transformação PLS-2OSC.

TABELA 5.7: Valores de PRESS, RMSECV, SDCV e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos modelos de PLS – 2OSC.

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>7</b>	<b>2</b>
<b>PRESS</b>	<b>33,49</b>	<b>667,95</b>	<b>387,13</b>	1064,84	38,91
<b>RMSECV</b>	<b>1,24</b>	<b>4,86</b>	<b>3,57</b>	2,62	1,04
<b>SDCV</b>	<b>1,40</b>	<b>6,27</b>	<b>4,77</b>	7,91	1,51
<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0,9994</b>	<b>0,9920</b>	<b>0,9957</b>	0,9985	0,9996

Para o íon metálico Zn<sup>2+</sup>, os melhores resultados são os apresentados na TABELA 5.8. E neste caso, a transformação utilizada foi com o PLS com 2 componentes corrigidas com o sinal ortogonal e a 1ª derivada. Pode-se observar que para esta transformação, os resultados obtidos para o íon Zn<sup>2+</sup> apresentam os menores valores de PRESS, RMSECV e SDCV e uma boa correlação.

TABELA 5.8: Valores de PRESS, RMSECV, SDCV e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos modelos de PLS – 2OSC – 1ª Derivada.

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	<b>1</b>	<b>15</b>	<b>7</b>	<b>5</b>	<b>3</b>
<b>PRESS</b>	45,81	41,60	58,55	<b>331,74</b>	26,35
<b>RMSECV</b>	1,62	0,48	0,81	<b>2,32</b>	0,94
<b>SDCV</b>	1,64	1,56	1,86	<b>4,42</b>	1,24
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9991	1,000	0,9999	<b>0,9997</b>	0,9997

As melhores previsões encontradas para os diferentes íons metálicos apresentaram-se em diferentes transformações utilizadas. O  $\text{Co}^{2+}$  apresentou uma melhor previsão utilizando o PLS-1OSC-1<sup>a</sup>D, o  $\text{Zn}^{2+}$  apresentou melhor previsão com PLS-2OSC-1<sup>a</sup> D e os demais íons metálicos apresentaram as melhores previsões com PLS-2OSC. Isto se deve ao fato da possível formação de intermetálicos e a interação existente entre os mesmos. Portanto, um tipo de transformação favorece um determinado íon metálico e com isso resulta em uma melhor previsão do mesmo.

Os demais resultados obtidos nos diferentes tipos de transformações podem ser observados nas tabelas contidas no apêndice.

Para melhor visualizar os dados apresentados nas tabelas anteriores, na FIGURA 5.20 são apresentados os gráficos com as concentrações reais versus as previstas de cada íon metálico na sua melhor condição encontrada de transformação na validação cruzada. Observa-se nos gráficos, que os cinco íons metálicos possuem um comportamento linear e apresentam bons coeficientes de correlação, 0,9993, 0,9857, 0,9907, 0,9995 e 0,9920 para Cu, Cd, Pb, Zn e Co, respectivamente.

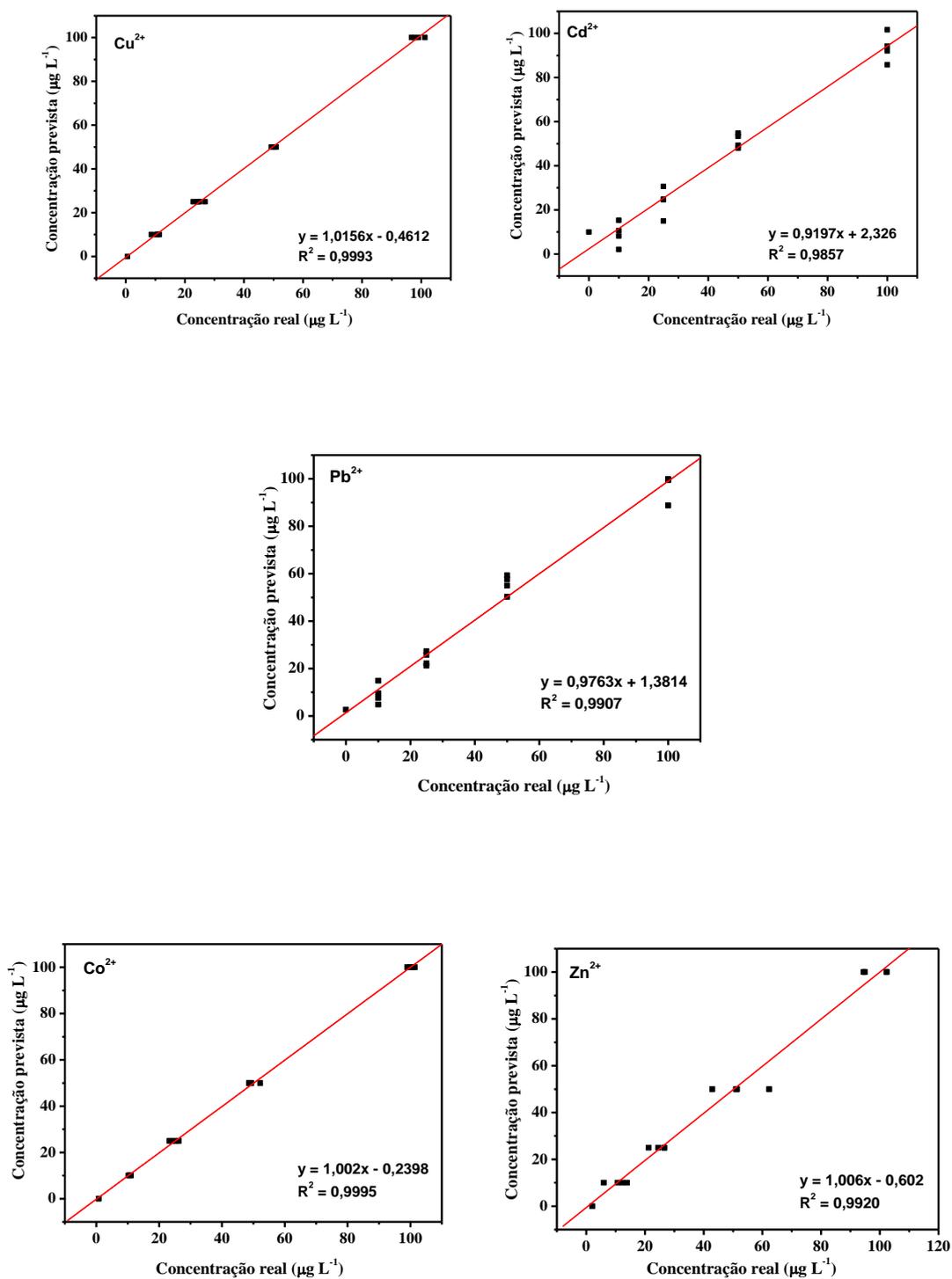


FIGURA 5.20: Concentrações previstas x concentrações reais do Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup>.

Após validar o conjunto de dados de calibração com a validação cruzada, o próximo passo foi utilizar os modelos obtidos para serem validados com as amostras externas, ou seja, não contidas no conjunto de calibração.

Para validação externa foram utilizados dois conjuntos de dados, o de calibração (seção 4.5.3 – tabela 4.1), com a matriz **X** contendo 17 voltamogramas versus 287 potenciais e matriz **Y** com 17 amostras (sendo que uma delas é o branco) versus 5 metais ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e, o de validação (seção 4.5.3 – tabela 4.2) a matriz **X** contendo 10 voltamogramas versus 287 potenciais e matriz **Y** com 10 amostras versus 5 metais ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

As transformações utilizadas na validação externa foram às mesmas usadas na validação cruzada com PLS. E os melhores resultados obtidos, com os diferentes tipos de transformações, são apresentados na TABELA 5.9 com PLS e 1ª derivada. Observa-se que a previsão ocorre apenas para três íons metálicos,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

TABELA 5.9: Valores de PRESS, RMSEP, SDCV e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos modelos de PLS – 1ª Derivada.

<b>Indicadores</b>	<b><math>\text{Cu}^{2+}</math></b>	<b><math>\text{Cd}^{2+}</math></b>	<b><math>\text{Pb}^{2+}</math></b>	<b><math>\text{Zn}^{2+}</math></b>	<b><math>\text{Co}^{2+}</math></b>
<b>Número de fatores</b>	<b>9</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
<b>PRESS</b>	<b>11961,11</b>	<b>713,20</b>	<b>1006,96</b>	11005,02	8717,88
<b>RMSEP</b>	<b>34,58</b>	<b>8,44</b>	<b>10,03</b>	33,17	29,52
<b><math>R^2</math></b>	<b>0,9199</b>	<b>0,9821</b>	<b>0,9667</b>	0,0018	0,2949
<b>Inclinação</b>	<b>1,59</b>	<b>1,08</b>	<b>1,17</b>	0,0004	0,13
<b>Intercepto</b>	<b>-55,41</b>	<b>1,11</b>	<b>-4,79</b>	43,90	37,84

O maior valor de correlação encontrado para o íon  $\text{Co}^{2+}$  foi com a transformação PLS – 1OSC – 1ª derivada (TABELA 5.10), mas o PRESS tem um valor muito alto, enquanto que para o íon Zn não se obteve nenhum resultado esperado.

TABELA 5.10: Valores de PRESS, RMSEP, SDCV e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos modelos de PLS –1 OSC - 1ª Derivada.

Indicadores	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$
<b>Número de fatores</b>	2	3	8	6	4
<b>PRESS</b>	16962,30	705,35	921,96	57706,45	<b>123885,17</b>
<b>RMSEP</b>	41,18	8,39	9,60	75,96	<b>111,30</b>
<b><math>R^2</math></b>	0,8978	0,9825	0,9352	-0,1471	<b>0,6613</b>
<b>Inclinação</b>	1,70	1,08	0,96	-0,2803	<b>2,81</b>
<b>Intercepto</b>	-65,27	0,97	1,52	104,53	<b>-64,34</b>

Com o objetivo em obter melhores resultados de previsão externa para os cinco íons metálicos optou-se por utilizar os métodos de seleção de amostras, KS e SPXY, que serão descritos a seguir. Uma vez que, só com a utilização do algoritmo PLS para validação externa não se obteve bons resultados.

### 5.2.2.2 – Construção dos modelos PLS utilizando a Seleção de Amostras

O algoritmo KS foi utilizado para selecionar as amostras de calibração e de validação para serem usadas pelo algoritmo PLS. Para isto foram

utilizados os dois conjuntos de dados que estão apresentados nas TABELA 4.1 e TABELA 4.2 da seção 4.5.3. Os mesmos foram agrupados e depois selecionados pelo algoritmo KS. Com o método de seleção foram formados dois novos conjuntos de dados, de calibração e validação, os quais foram aplicados pelo PLS na obtenção de modelos. As transformações foram às mesmas já mencionadas na validação cruzada seção 5.5.1.1.

Os melhores resultados obtidos para a previsão externa utilizando os métodos de seleção são apresentados na TABELA 5.11. Observa-se que com o método de seleção de amostras KS os resultados obtidos de PRESS e RMSEP para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  tem menor valor em relação ao método sem seleção de amostras (TABELA 5.10). Enquanto que para o íon  $\text{Pb}^{2+}$  há um aumento dos mesmos indicadores, mas há uma diminuição do número de variáveis latentes. Para os íons  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  não se obteve bons resultados.

TABELA 5.11: Número de fatores, valores de PRESS, RMSEP, correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos modelos de PLS – 1ª Derivada com seleção KS.

<b>Indicadores</b>	<b><math>\text{Cu}^{2+}</math></b>	<b><math>\text{Cd}^{2+}</math></b>	<b><math>\text{Pb}^{2+}</math></b>	<b><math>\text{Zn}^{2+}</math></b>	<b><math>\text{Co}^{2+}</math></b>
<b>Número de fatores</b>	1	5	7	1	2
<b>PRESS</b>	1356,44	537,37	1713,43	29537,49	10681,46
<b>RMSEP</b>	11,65	7,33	13,09	54,35	32,68
<b><math>R^2</math></b>	0,9324	0,9782	0,9331	0,1622	0,2297
<b>Inclinação</b>	0,62	0,89	0,87	0,09	0,08
<b>Intercepto</b>	13,62	4,43	4,634	73,41	52,94

Após os resultados obtidos com a seleção de amostras pelo algoritmo KS, os mesmos conjuntos de dados foram selecionados pelo algoritmo

SPXY. O procedimento foi realizado da mesma forma com que foi realizado pelo KS. Utilizaram-se os dois conjuntos de dados contidos nas TABELA 4.1 TABELA 4.2 da seção 4.5.3., os quais foram agrupados e depois selecionados pelo algoritmo SPXY. Com o método de seleção foram formados dois novos grupos, calibração e validação, e os mesmos foram utilizados com algoritmo PLS e suas transformações.

Os resultados obtidos para previsão utilizando a seleção de amostras SPXY e o algoritmo PLS nas diferentes transformações, são apresentados a seguir para cada íon em separado.

A TABELA 5.12 mostra os resultados obtidos para previsão do  $\text{Cu}^{2+}$  nos diferentes tipos de transformações, sendo apresentados apenas os melhores resultados. Pode se observar que a melhor previsão para o  $\text{Cu}^{2+}$  foi a obtida na condição de transformação de uma componente corrigida pelo sinal ortogonal, a qual apresentou os menores valores de PRESS e RMSEP.

TABELA 5.12: Número de fatores, valores de PRESS, RMSEP e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos diferentes tipos de tratamento de dados para o íon  $\text{Cu}^{2+}$  com seleção SPXY.

<b>Indicadores</b>	<b>S/T</b>	<b>Log 10</b>	<b>1OSC</b>	<b>2OSC</b>
<b>Número de fatores</b>	3	2	3	3
<b>PRESS</b>	2540,31	2355,70	2205,75	2224,14
<b>RMSEP</b>	15,94	15,35	14,85	14,91
<b><math>R^2</math></b>	0,9433	0,9401	0,9354	0,9345
<b>Inclinação</b>	0,65	0,66	0,61	0,61
<b>Intercepto</b>	22,27	20,79	14,20	14,14

Para o íon  $\text{Cd}^{2+}$ , segundo a TABELA 5.13, os melhores modelos de previsão apresentados foram o com PLS com duas componentes corrigida pelo sinal ortogonal. Apesar de terem um ligeiro aumento no PRESS e RMSEP em relação aos dados não transformados, mas neste caso possui um menor número de variáveis latentes.

TABELA 5.13: Número de fatores, valores de PRESS, RMSEP e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos diferentes tipos de tratamento de dados para o íon  $\text{Cd}^{2+}$  com seleção SPXY.

<b>Indicadores</b>	<b>S/T</b>	<b>1D</b>	<b>1OSC</b>	<b>1OSC/1D</b>	<b>2OSC</b>
<b>Número de fatores</b>	7	5	7	4	6
<b>PRESS</b>	590,27	797,67	594,75	871,06	593,49
<b>RMSEP</b>	7,68	8,93	7,71	9,33	7,70
<b><math>R^2</math></b>	0,9841	0,9823	0,9822	0,9797	0,9824
<b>Inclinação</b>	0,88	0,82	0,89	0,80	0,88
<b>Intercepto</b>	2,61	5,88	2,90	7,31	2,83

Na TABELA 5.14, os melhores modelos apresentados, para o íon  $\text{Pb}^{2+}$ , foram o com PLS com duas componentes corrigida pelo sinal ortogonal e 1ª derivada. Neste caso, o fator determinante foram as variáveis latentes.

TABELA 5.14: Número de fatores, valores de PRESS, RMSEP e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos diferentes tipos de tratamento de dados para o íon  $Pb^{2+}$  com seleção SPXY.

<b>Indicadores</b>	<b>1D</b>	<b>1OSC/1D</b>	<b>1OSC/Log10</b>	<b>2OSC/1D</b>	<b>2OSC</b>
<b>Número de fatores</b>	12	10	12	7	10
<b>PRESS</b>	911,12	697,48	985,05	824,96	980,45
<b>RMSEP</b>	9,54	8,35	9,92	9,08	9,90
<b><math>R^2</math></b>	0,9692	0,9766	0,9608	0,9724	0,9610
<b>Inclinação</b>	1,05	1,05	0,96	1,05	0,96
<b>Intercepto</b>	-2,54	-2,89	2,90	-2,48	2,91

A TABELA 5.15 apresenta os resultados obtidos para o íon  $Zn^{2+}$ , o qual não se obteve bons resultados de previsão, mesmo usando o algoritmo SPXY. A transformação com duas componentes corrigidas pelo sinal ortogonal e a 2ª derivada foi o melhor resultado obtido entre todas as transformações, mas a correlação foi de 0,5165.

TABELA 5.15: Número de fatores, valores de PRESS, RMSEP e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos diferentes tipos de tratamento de dados para o íon  $Zn^{2+}$  com seleção SPXY.

<b>Indicadores</b>	<b>1OSC</b>	<b>1OSC/Log10</b>	<b>2OSC</b>	<b>2OSC/2D</b>
<b>Número de fatores</b>	13	11	11	6
<b>PRESS</b>	33470,9	30908,33	32399,04	32005,1
<b>RMSEP</b>	57,85	55,59	56,92	56,57
<b><math>R^2</math></b>	0,51426	0,4553	0,5139	0,5165
<b>Inclinação</b>	0,89	0,76	0,87	0,91
<b>Intercepto</b>	28,36	23,55	28,23511	21,23875

Para o íon  $\text{Co}^{2+}$ , na TABELA 5.15 são apresentados os melhores modelos obtidos. E observa-se que a melhor correlação foi a obtida na transformação com 2 componentes – OSC e logaritmo de base 10. Mesmo assim os resultados não foram bons.

TABELA 5.16: Número de fatores, valores de PRESS, RMSEP e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos diferentes tipos de tratamento de dados para o íon  $\text{Co}^{2+}$  com seleção SPXY.

<b>Indicadores</b>	<b>1D</b>	<b>Log10</b>	<b>1OSC/Log10</b>	<b>2OSC/Log10</b>
<b>Número de fatores</b>	2	1	7	7
<b>PRESS</b>	11132,49	11652,48	14739,63	14865,44
<b>RMSEP</b>	33,36	34,13	38,39	38,55
<b><math>R^2</math></b>	0,1583	0,2229	0,50	0,5922
<b>Inclinação</b>	0,05	0,05	0,59	0,59
<b>Intercepto</b>	38,27	49,12	4,16	3,97

Após utilizar os dois métodos de seleção de amostras e, não se obter bons resultados, optou-se por utilizar o método de seleção de variáveis, o APS. A seguir serão descritos os resultados obtidos com este método.

### 5.2.3 – Descrição dos resultados utilizados nos modelos construídos pelo algoritmo APS

#### 5.2.3.1 – Construção dos modelos utilizando o algoritmo APS

O método de seleção APS foi utilizado tanto para a validação cruzada quanto para validação externa. Vale lembrar que o método utilizou apenas as transformações de 1ª derivada, 2ª derivada e logaritmo de base 10 e também as amostras foram selecionadas tanto pelo algoritmo KS como SPXY.

Na validação cruzada utilizou-se como conjunto de calibração, também nomeado de  $\mathbf{X}_{cal}$ , o conjunto de dados contidos na Tabela 4.2 da seção 4.5.3. Para o conjunto de validação, também denominado  $\mathbf{X}_{pred}$ , utilizou-se os dados contidos na Tabela 4.3 da mesma seção citada. Foram utilizadas todas as transformações acima citadas.

Os resultados obtidos na validação interna utilizando o algoritmo APS com  $\mathbf{X}_{cal}$  (16 x 287) e  $\mathbf{X}_{pred}$  (10 x 287) são apresentados na TABELA 5.187. Observa-se que os melhores resultados de previsão foram os obtidos com os dados originais e sem transformação. Obtiveram-se bons resultados de correlação para  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , enquanto que para o  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  os resultados não foram bons.

TABELA 5.17: Valores de PRESS, RMSEP, SDV e correlação obtidos por APS-validação cruzada;  $X_{cal}$  (16 x 287)  $X_{pred}$  (10 x 287).

Indicadores	$Cu^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Co^{2+}$
<b>BIAS</b>	23,23	- 4,77	- 5,06	- 84,51	- 86,83
<b>PRESS</b>	11789,39	1165,11	1171,90	132479,24	296604,50
<b>RMSEP</b>	34,34	10,79	10,83	115,10	172,22
<b>SDV</b>	26,65	10,21	10,09	82,37	156,78
<b>R<sup>2</sup></b>	0,925	0,944	0,966	0,280	0,536

Uma das vantagens em utilizar o algoritmo APS é que o mesmo seleciona as variáveis, neste caso, os potenciais de oxidação do metal puro ou possíveis compostos intermetálicos formados. Na TABELA 5.18, por exemplo, a variável 249 é apresentada em todos os íons metálicos. Em uma análise realizada no perfil voltamétrico, constatou-se que essa variável corresponde a um potencial de 0,011V, ou seja, um potencial muito próximo da região de potencial onde ocorre a redissolução de  $Cu^{2+}$ . Mas como pode ser observado, este mesmo potencial tem influência dos outros íons, pois o mesmo aparece na seleção dos demais.

TABELA 5.18: Variáveis selecionadas nas condições da tabela 5.15 para cada íon metálico.

Íons Metálicos	Variáveis Selecionadas
$Cu^{2+}$	149,248,144,249,243,247,1,263,245,110,253,251,26
$Cd^{2+}$	249,110,248,250,42,1,247,69,25,243,148
$Pb^{2+}$	248,148,249,247,151,243,69,1,222,35,245,110
$Zn^{2+}$	1,7,245,247,251,113,249,69,110,253,148,243,26,264
$Co^{2+}$	247,248,245,38,249,25,253,1,243,69,222,110,251

Vale lembrar que os demais resultados obtidos com algoritmo APS estão disponíveis no *site* do grupo <http://nanofael.dq.ufscar.br>.

Na validação externa ou também chamada de série de teste, o algoritmo APS foi utilizado com todas as transformações (1ª derivada, 2ª derivada e logaritmo de base 10) e também com os métodos de seleção de amostras KS e SPXY (vide <http://nanofael.dq.ufscar.br>).

Os melhores resultados obtidos com o algoritmo APS para a validação com série teste são apresentados na TABELA 5.179, onde através do método de seleção de amostras pelo algoritmo SPXY, foram formados os conjuntos de dados,  $\mathbf{X}_{cal}$  (15 x 287),  $\mathbf{X}_{val}$  (5 x 287) e  $\mathbf{X}_{pred}$  (6 x 287). Observa-se que para os íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  obtivemos bons resultados de correlação, PRESS, RMSEP e SDV e para o íon  $\text{Zn}^{2+}$  não obteve-se bons resultados. Isto resulta que, com o algoritmo APS e com a seleção de variáveis SPXY pode-se prever utilizando a validação externa quatro íons metálicos.

TABELA 5.19: Valores de PRESS, RMSEP, SDV e correlação obtidos por APS-série de teste;  $\mathbf{X}_{cal}$  (15 x 287),  $\mathbf{X}_{val}$  (5 x 287) e  $\mathbf{X}_{pred}$  (6 x 287).

<b>Indicadores</b>	<b><math>\text{Cu}^{2+}</math></b>	<b><math>\text{Cd}^{2+}</math></b>	<b><math>\text{Pb}^{2+}</math></b>	<b><math>\text{Zn}^{2+}</math></b>	<b><math>\text{Co}^{2+}</math></b>
<b>BIAS</b>	<b>1,109</b>	<b>- 0,66</b>	<b>- 7,65</b>	1,35	<b>3,23</b>
<b>PRESS</b>	<b>372,86</b>	<b>543,57</b>	<b>1186,76</b>	9625,77	<b>3445,29</b>
<b>RMSEP</b>	<b>7,88</b>	<b>9,52</b>	<b>14,06</b>	40,05	<b>23,96</b>
<b>SDV</b>	<b>8,55</b>	<b>10,40</b>	<b>12,93</b>	43,85	<b>26,01</b>
<b><math>R^2</math></b>	<b>0,943</b>	<b>0,935</b>	<b>0,982</b>	- 0,290	<b>0,912</b>

Da mesma forma como citada anteriormente na TABELA 5.20, por exemplo, a variável 69 é apresentada em quatro íons metálicos. Em uma análise

realizada no perfil voltamétrico, constatou-se que essa variável corresponde a um potencial de -0,87V, ou seja, um potencial muito próximo da região de formação ao um possível composto intermetálico.

TABELA 5.20: Variáveis selecionadas nas condições da tabela 5.19 para cada íon metálico.

Íons Metálicos	Variáveis Selecionadas
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	149,248,144,249,243,247,1,263,245,110,253,251,26
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	249,110,248,250,42,1,247,69,25,243,148
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	248,148,249,247,151,243,69,1,222,35,245,110
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	1,7,245,247,251,113,249,69,110,253,148,243,26,264
<b>Co<sup>2+</sup></b>	247,248,245,38,249,25,253,1,243,69,222,110,251

Na seção 5.2.4 serão apresentados os estudos utilizando o APS como método de seleção de variáveis.

Depois de todas as análises realizadas tanto para validação cruzada quanto para validação externa, pode-se comparar os resultados obtidos pelos dois algoritmos utilizados, PLS e APS.

Na validação cruzada os melhores modelos de previsão foram os realizados pelo algoritmo PLS enquanto que na validação externa os melhores resultados foram os obtidos pelo algoritmo APS, pois na mesma condição de transformação obteve-se boa previsão para quatro íons.

### 5.2.4 – Descrição dos resultados obtidos através da calibração multivariada com seleção de potenciais utilizando o algoritmo APS

Antes das análises de regressão, os voltamogramas foram centrados pela média e a validação cruzada foi utilizada na escolha do número de potenciais.

O algoritmo APS foi utilizado na seleção de variáveis (potenciais) juntamente com a regressão linear múltipla (MLR) (TABELA 5.212) e o método dos mínimos quadrados parciais (PLS) (TABELA 5.21) foi empregado como método comparativo.

Nas TABELA 5.21e TABELA 5.22 são apresentados os resultados da auto-previsão nos dados com os potenciais selecionados pelos dois métodos. Observa-se que o método APS-MLR frente ao PLS foi melhor na auto-previsão dos cinco íons metálicos, pois o mesmo apresentou os menores valores de PRESS, RMSEP e uma boa correlação.

TABELA 5.21: Valores de RMSEP, PRESS e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos algoritmo PLS.

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Fatores /</b>					
<b>Potenciais</b>	4	2	4	1	1
<b>PRESS</b>	5935,9	14991,9	4152,7	22926,8	34731,2
<b>RMSEP</b>	12,61	24,31	7,07	32,81	35,92
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8489	0,5344	0,9005	0,2398	-0,6171

TABELA 5.22: Valores de RMSEP, PRESS e correlação ( $R^2$ ) obtidos pelos algoritmo APS.

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Fatores /</b>					
<b>Potenciais</b>	6	15	14	14	14
<b>PRESS</b>	2148,3	403,6	30,4	21,1	18,0
<b>RMSEP</b>	11,59	4,87	1,38	1,15	1,06
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9443	0,9907	0,9993	0,9996	0,9995

Após apresentar os resultados obtidos pelo método de seleção de variáveis, uma análise de fatores nos dados organizados de forma a conter em cada linha da matriz o voltamograma e as concentrações utilizadas de cada metal foi realizada. Cada metal, portanto, esteve relacionado com um dos cinco fatores iniciais, cujos pesos rotacionados mostram os potenciais influenciados pela variação da concentração do metal (FIGURA 5.21). A análise de fatores comprovou que o APS selecionou potenciais relacionados com os potenciais de oxidação dos metais puros ou com possíveis compostos intermetálicos formados no eletrodo de mercúrio.

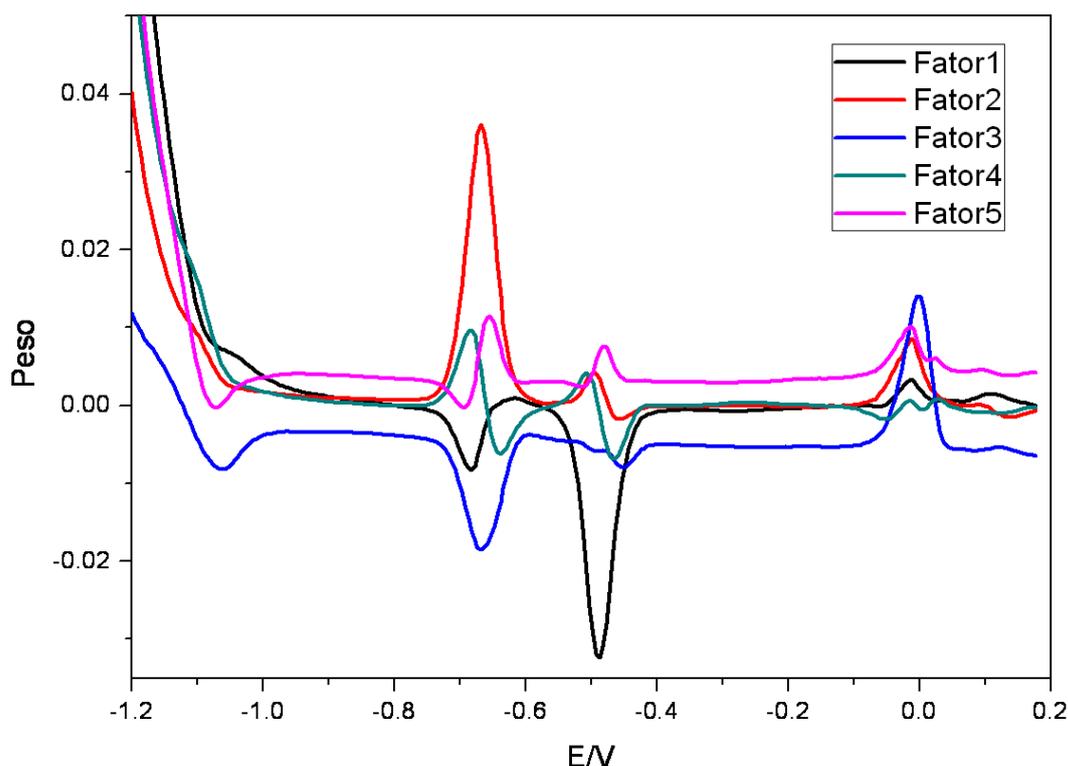


FIGURA 5.21: Gráfico de pesos de cada variável por fator obtidos após a rotação Varimax. Fator 1 –  $Pb^{2+}$ , Fator 2 –  $Cd^{2+}$ , Fator 3 –  $Cu^{2+}$ , Fator 4 –  $Co^{2+}$  e Fator 5 – Zn.

Por exemplo, dentre os seis potenciais selecionados para a determinação de  $Cu^{2+}$  (FIGURA 5.22a), dois refletem informações da linha de base, um o potencial do pico de oxidação do  $Cu^{2+}$  (-0,004V) variável com maior peso na componente, dois relacionados à região ao redor do pico de oxidação do  $Zn^{2+}$  – possíveis espécies  $CuZn_x$  – e um potencial relacionado ao pico de oxidação do Cd (-0,668V). É interessante notar que a análise de fatores mostra que há uma influência negativa da concentração do  $Cu^{2+}$  sobre a corrente de oxidação do  $Cd^{2+}$  e do  $Zn^{2+}$ , previstos na literatura<sup>53</sup>, bem como a influência positiva da concentração de  $Zn^{2+}$  sobre a corrente de oxidação do  $Cu^{2+}$  (FIGURA 5.22c).

Outro exemplo apresentado na FIGURA 5.22b é o íon  $\text{Co}^{2+}$  onde foram selecionados seis potenciais, um em  $-0,04\text{V}$  correspondente ao seu potencial de pico de oxidação, dois relacionados a região do Cd e mais dois a região de  $\text{Pb}^{2+}$ . A análise de fatores mostra que há uma influencia negativa da concentração do  $\text{Co}^{2+}$  sobre a corrente de oxidação do  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , e uma influência positiva da concentração na região de  $-0,75\text{V}$  e  $-0,55\text{V}$  na região de suposta formação de compostos intermetálicos.

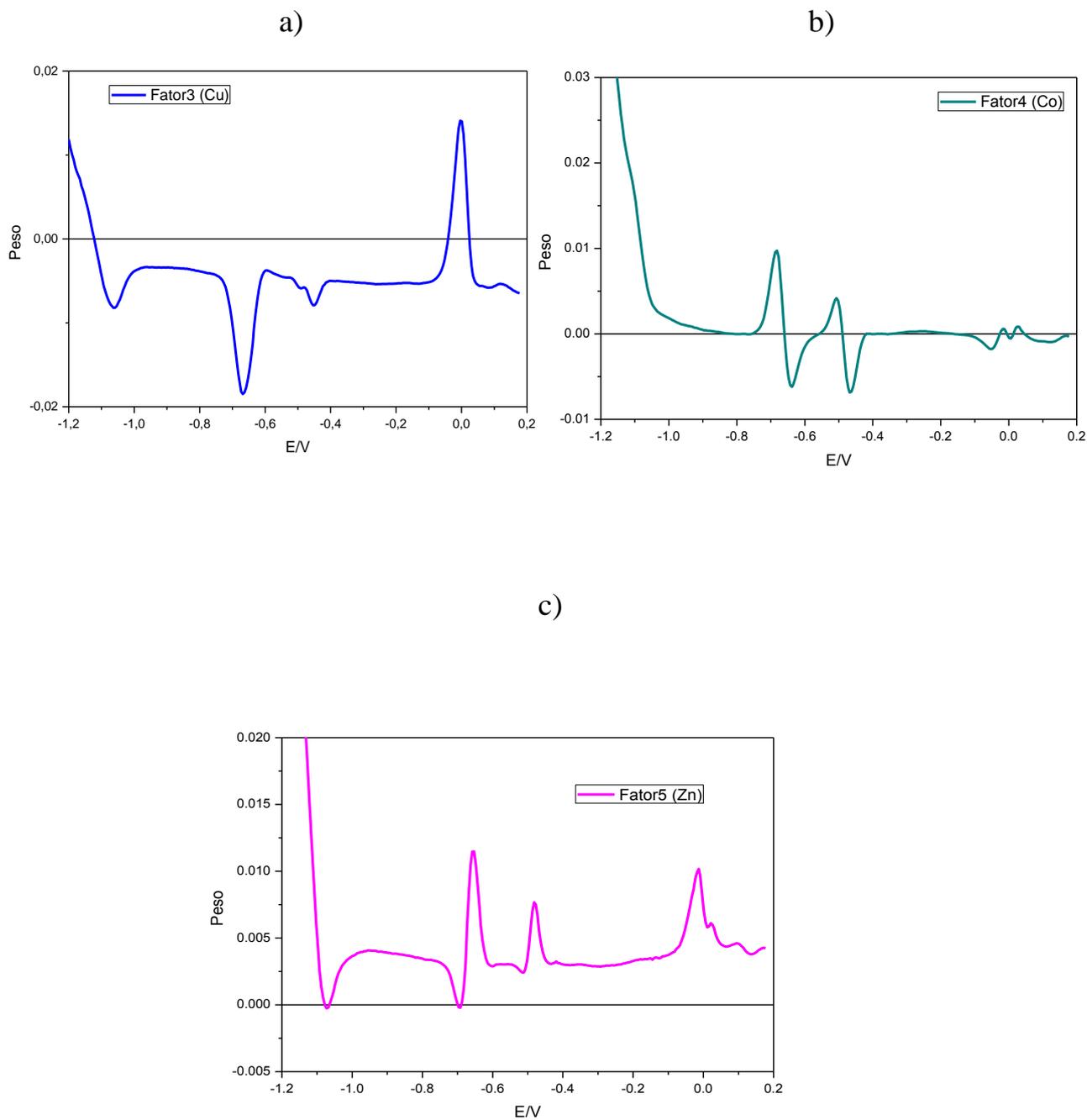


FIGURA 5.22 - Gráficos de pesos: a) fator 3  $\text{Cu}^{2+}$ ; b) fator 4  $\text{Co}^{2+}$ ; c) fator 5  $\text{Zn}^{2+}$ .

### 5.3 -Análises das Amostras Reais

Na FIGURA 5.23 são apresentados os perfis voltamétricos obtidos para as amostras de águas minerais. Foram utilizadas sete amostras, todas em duplicata e de lotes diferentes. De acordo com a FIGURA 5.23 pode-se observar as correntes de pico apresentadas para os íons metálicos Zn (região de -1,1V), Pb (- 0,45V), Co (- 0,2V) e Cu (0,05V).

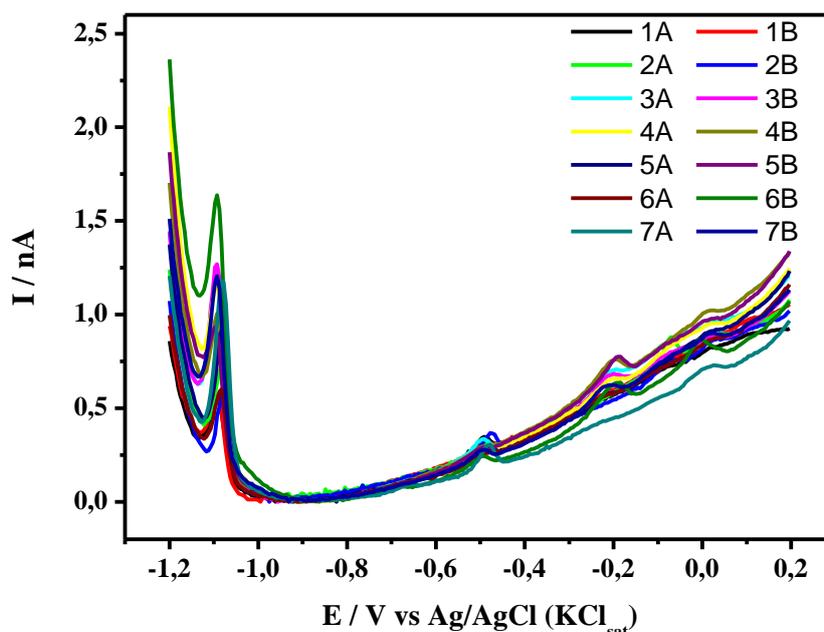


FIGURA 5.23: Perfis voltamétricos das amostras de água mineral.

Foram calculados os valores de concentração para todos os íons metálicos pelo método univariado, e os resultados são apresentados na TABELA 5.23. Observa-se que para alguns íons metálicos não foi possível a detecção através da curva voltamétrica, isto é, com uma abordagem univariada. Algumas amostras apresentaram detecção para um determinado íon, outras não, sendo que as amostras pertencem a mesma marca de água mineral, como é o caso da amostra 2A.

TABELA 5.23: Valores de concentração em  $\mu\text{g L}^{-1}$  obtidos nas análises dos íons metálicos, em amostras de água mineral, pela técnica voltamétrica (univariada).

Amostras	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$
<b>1A</b>	nd	nd	10,24	11,23	nd
<b>1B</b>	nd	nd	10,24	11,24	nd
<b>2A</b>	13,00	nd	nd	11,24	nd
<b>2B</b>	nd	nd	10,23	11,24	nd
<b>3A</b>	nd	nd	10,24	11,24	16,82
<b>3B</b>	12,99	nd	10,24	11,23	16,83
<b>4A</b>	13,00	nd	10,24	11,24	16,81
<b>4B</b>	12,99	nd	nd	11,24	16,82
<b>5A</b>	12,99	nd	10,23	11,23	16,82
<b>5B</b>	nd	nd	nd	11,24	16,83
<b>6A</b>	nd	nd	nd	11,24	nd
<b>6B</b>	13,00	nd	10,24	11,23	16,83
<b>7A</b>	13,00	nd	10,23	11,24	nd
<b>7B</b>	13,00	nd	10,23	11,24	nd

\*nd – não detectado

Como método comparativo utilizou-se as análises realizadas com a técnica de ICP-MS. Os resultados obtidos para as amostras de águas minerais são apresentadas na TABELA 5.24. Pode-se observar que para as análises de ICP-MS não foram detectados os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , e os valores entre as mesmas marcas foram bem diferentes, como por exemplo, as amostras 1.

TABELA 5.24: Valores de concentração em  $\mu\text{g L}^{-1}$  obtidos nas análises dos íons metálicos, em amostras de água mineral, pela técnica de ICP-MS.

Amostras	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$
1A	0,3651	nd	nd	24,1669	nd
1B	1,4813	nd	nd	12,3585	nd
2A	1,9977	nd	nd	13,5160	nd
2B	1,4889	nd	nd	6,6028	nd
3A	1,5443	nd	nd	0,5573	nd
3B	1,4167	nd	nd	3,3085	nd
4A	nd	nd	nd	0,7465	nd
4B	nd	nd	nd	0,5880	nd
5A	3,5460	nd	nd	15,8191	nd
5B	2,7574	nd	nd	14,8662	nd
6A	nd	nd	nd	5,2332	nd
6B	nd	nd	nd	7,9475	nd
7A	nd	nd	nd	2,8270	nd
7B	nd	nd	nd	nd	nd

\*nd – não detectado

Se compararmos as duas técnicas de determinação, os resultados apresentados são bem distintos, embora os valores ilustrados nas duas tabelas estejam dentro das especificações dos órgãos de fiscalização (ANVISA, CONAMA e CETESB). De acordo com a resolução RDC nº 54 de 15 de junho de 2000 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, a água mineral é caracterizada pelo conteúdo definido e constante de sais minerais, pela presença de oligoelementos e outros constituintes. Esta resolução também estabelece os padrões de identidade e qualidade para a água mineral natural no Brasil. As

águas minerais são classificadas quanto a sua composição química conforme o elemento predominante e, sua composição varia de acordo com as rochas e terrenos pelos quais a mesma passou enquanto infiltrava-se no solo, podendo, também, ter contribuições das águas meteóricas, clima e biota. Como a resolução RDC nº 54<sup>93</sup> não cita os teores máximos permitidos dos íons metálicos  $Zn^{2+}$  e  $Co^{2+}$ , os resultados obtidos foram baseados para estes íons na resolução do CONAMA 20/86<sup>10</sup>. Os teores máximos permitidos são apresentados na TABELA 5.25. Observa-se que os íons metálicos  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Co^{2+}$  estão dentro dos padrões exigidos segundo as legislações, enquanto que o íon  $Pb^{2+}$ , pelo método univariado apresentou uma pequena diferença no valor em relação aos valores permitidos pela vigilância sanitária, mas de acordo com o CONAMA<sup>10</sup> e a CETESB<sup>9</sup>, o mesmo se encontra dentro dos padrões permitidos.

TABELA 5.25: Valores de concentração em  $\mu g L^{-1}$ . Teores máximos permitidos/determinados.

Íons metálicos	CONAMA	CETESB	VIG. SANIT.	ICP-MS	UNIVAR.
$Cu^{2+}$	20,0	20,0	1000,0	3,5	13,0
$Cd^{2+}$	1,0	1,0	3,0	nd	-
$Pb^{2+}$	30,0	30,0	10,0	nd	10,2
$Zn^{2+}$	180,0	180,0	-	24,2	11,2
$Co^{2+}$	200,0	-	-	nd	16,8

Após obter os resultados apresentados na tabela acima, as amostras de água mineral foram analisadas pelo método multivariado. Foram utilizados os melhores modelos obtidos pelo algoritmo PLS e suas transformações. Este foi usado como modelo, pois com o algoritmo APS, não foi obtido resultado

satisfatório para o íon  $Zn^{2+}$  em nenhuma validação ou transformação aplicada.

Os resultados de concentração obtidos pelo método de referência, ICP-MS, e os melhores modelos obtidos com PLS foram utilizados na predição dos íons  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  das amostras reais. Estes resultados podem ser observados na TABELA 5.26.

TABELA 5.26: Valores de PRESS, RMSEP, coeficiente de correlação ( $R^2$ ) das análises multivariadas de amostras de água mineral.

Indicadores	PLS – 1OSC-1 <sup>a</sup> D		PLS – 2OSC-1 <sup>a</sup> D	
	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$
<b>Número de fatores</b>	2	6	1	2
<b>PRESS</b>	245,57	8338,96	282,51	7867,10
<b>RMSEP</b>	4,19	24,41	4,49	23,70
<b><math>R^2</math></b>	- 0,3425	0,5594	-0,3428	0,5474
<b>Inclinação</b>	- 0,61	0,39	-0,61	0,37
<b>Intercepto</b>	4,95	-18,91	5,33	-18,95

Conforme os resultados apresentados (TABELA 5.26) pode-se observar que as previsões para os íons  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  não foram satisfatórias. Uma explicação para este fato é que as concentrações encontradas para o íon  $Cu^{2+}$  nas análises de ICP-MS apresentaram-se abaixo da faixa de calibração estudada e, dessa forma, somente em casos muito simples seria de se esperar que a comparação entre os resultados tivesse qualidade. O mesmo acontece para o íon  $Zn^{2+}$  pois algumas amostras apresentaram abaixo da faixa de concentração utilizada no modelo de calibração (TABELA 5.24). Além disso, a composição de uma água mineral pode ser muito mais complexa e, além de íons diferentes daqueles estudados, a mesma pode conter ânions, os quais podem atuar como

agentes complexantes destes íons. Desta forma, apesar das comparações entre o modelo e as amostras reais não ter sido bem sucedido, este fato não invalida a utilização do método.



## CAPÍTULO 6

---

### 6 – CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos pelas determinações eletroanalíticas pode-se concluir que analisando simultaneamente os cinco íons metálicos selecionados para este estudo, os mesmos apresentaram fortes interações entre si e possíveis formações de intermetálicos.

Com os resultados quimiométricos pode se concluir que com o algoritmo PLS, utilizando os diferentes tipos de transformações, obtiveram-se resultados satisfatórios para a validação cruzada. Embora as melhores predições de cada íon metálico ocorreram em condições diferentes de transformações. Na validação externa apenas os íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foram determinados com bons resultados.

Para tentar melhorar a predição externa utilizaram-se os métodos de seleção amostras KS e SPXY juntamente com o algoritmo PLS, os quais mostraram bons resultados de predição apenas para  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

Os resultados obtidos com o algoritmo APS para validação interna não foram satisfatórios para  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ . Na validação externa o APS, utilizando a seleção de amostras com algoritmo SPXY, apresentou bons resultados de predição para quatro íons metálicos em simultâneo,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ .

Comparando os dois algoritmos utilizados, PLS e APS, pode-se concluir que para a validação interna, o PLS apresentou os melhores resultados. Já na validação externa, com APS foi possível modelar quatro íons metálicos em simultâneo.

A seleção de potenciais por APS melhorou a capacidade de predição do método eletroanalítico em relação à técnica PLS para o conjunto externo. Proporcionou, junto à análise de fatores, a observação dos potenciais relacionados à matriz e a formação de compostos intermetálicos.

Quanto às análises de amostras reais, devido as grandes diferenças entre as amostras sintéticas de laboratório e as amostras reais, o método não se mostrou satisfatório, pois as concentrações dos íons metálicos encontrados através das análises de ICP-MS estão abaixo da faixa linear de calibração estudada e a amostra pode conter ânions complexantes dos íons.

## CAPÍTULO 7

---

### 7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TOKAHOGLU, S. & KARTALI, S. Multivariate analysis of the data and speciation of heavy metals in street dust samples from the Organized Industrial District in Kayseri (Turkey). *Atmospheric Environment* **40**, 2797-2805 (2006).
2. McCOMB, M.E. & GESSER, H.D. Analysis of trace metals in water by in-situ sample pre-concentration combined with wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy and inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy. *Talanta* **49**, 869–879 (1999).
3. NRIAGU, J.O. & PACYNA, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* **333**, 134-139 (1988).
4. ANGIONI, A., CABITZA, M., RUSSO, M.T. & CABONI, P. Influence of olive cultivars and period of harvest on the contents of Cu , Cd , Pb , and Zn in virgin olive oils. *Food Chemistry* **99**, 525-529 (2006).
5. VALENZUELA, J. *Tratamento de efluentes em industrias galvanotecnicas*. 126 (São Paulo, 1999).
6. PALMIERI, R.M., PERA, L.L., Di BELLA, G. & DUGO, G. Simultaneous determination of Cd ( II ), Cu ( II ), Pb ( II ) and Zn ( II ) by derivative stripping chronopotentiometry in *Pittosporum tobira* leaves : a measurement of local atmospheric pollution in Messina ( Sicily , Italy ). *Chemosphere* **59**, 1161-1168 (2005).

7. 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* **25**, 808-813 (2002).
8. DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of Hazardous Materials* **157**, 220-229 (2008).
9. <http://www.cetesb.sp.gov.br/publicacoes/publicacoes.asp> acessada em Julho 2010.
10. <http://www.mma.gov.br/port/conama>, acessada em Junho 2010.
11. AFKHAMI, A., ABBASI-TARIGHAT, M. & KHANMOHAMMADI, H. Simultaneous determination of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions in foodstuffs and vegetables with a new Schiff base using artificial neural networks. *Talanta* **77**, 995-1001 (2009).
12. BUZICA, D. *et al.* Comparison of voltammetry and inductively coupled plasma-mass spectrometry for the determination of heavy metals in PM 10 airborne particulate matter. *Atmospheric Environment* **40**, 4703-4710 (2006).
13. MCGAW, E.A. & SWAIN, G.M. A comparison of boron-doped diamond thin-film and Hg-coated glassy carbon electrodes for anodic stripping voltammetric determination of heavy metal ions in aqueous media. *Analytica Chimica Acta* **575**, 180-189 (2006).
14. TEJEDA, S., ZARAZÚA, G., ÁVILA-PEREZ, P., CARAPIA-MORALES, L. & MARTÍNEZ, T. Total reflection X-ray fluorescence spectrometric determination of

- elements in water hyacinth from the Lerma River. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **65**, 483-488 (2010).
15. 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* **21**, 414-417 (1998).
  16. AFKAHAMI, A. & BAHRAM, M. Mean centering of ratio kinetic profiles as a novel spectrophotometric method for the simultaneous kinetic analysis of binary mixtures. *Analytica Chimica Acta* **526**, 211-218 (2004).
  17. AFKHAMI, A. & BAHRAM, M. Cloud Point Extraction Simultaneous Spectrophotometric Determination of Zn(II), Co(II) and Ni(II) in Water and Urine Samples by 1-(2-Pyridylazo)2-Naphthol Using Partial Least Squares Regression. *Microchimica Acta* **155**, 403-408 (2006).
  18. PETRUCCELLI, G.A., POPPI, R.J., MINCATO, R.L. & PEREIRA-FILHO, E.R. TS-FF-AAS and multivariate calibration : A proposition for sewage sludge slurry sample analyses. *Talanta* **71**, 620-626 (2007).
  19. BAKKALI, K., MARTOS, N.R., SOUHAILI, B. & BALLESTEROS, E. Characterization of trace metals in vegetables by graphite furnace atomic absorption spectrometry after closed vessel microwave digestion. *Food Chemistry* **116**, 590-594 (2009).
  20. PESAVENTO, M., ALBERTI, G. & BIESUZ, R. Analytica Chimica Acta Analytical methods for determination of free metal ion concentration , labile species fraction and metal complexation capacity of environmental waters : A review. *Analytica Chimica Acta* **631**, 129-141 (2009).

21. BRERETON, R.G. *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*. 407 (John Wiley & Sons Inc.: Chichester, 2003).
22. BEEBE, K.R., PELL, R.J. & SEASHOLTZ, M.B. *Chemometrics: a practical guide*. 348 (John Wiley: New York, 1998).
23. ESTEBAN, M., ARIÑO, C., DÍAZ-CRUZ, J.M., DÍAZ-CRUZ, M.S. & TAULER, R. Multivariate curve resolution with alternating least squares optimisation : a soft-modelling approach to metal complexation studies by voltammetric techniques. *Trends in Analytical Chemistry* **19**, 49-61 (2000).
24. ESTEBAN, M., ARIÑO, C. & DIAZ-CRUZ, J.M. Chemometrics in electroanalytical chemistry. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **36** (3-4), 295-313 (2006).
25. JAWORSKI, A., WIKIEL, H. & WIKIEL, K. Multi-way standardization of an AC voltammetric analyzer for electrometallization baths. *Analytica chimica acta* **656**, 42-50 (2009).
26. GREENWOOD, N.N. & EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. 1341 (Butterworth - Heinemann: Oxford, 1997).
27. MANAHAN, S.E. *Environmental Chemistry*. 811 (Boca Raton: Lewis: Florida, 1994).
28. DAS, A.K., DE LA GUARDIA, M. & CERVERA, M.L. Literature survey of on-line elemental speciation in aqueous solutions. *Talanta* **55**, 1 - 28 (2001).

29. SHAMS, E., BABAEI, A. & SOLTANINEZHD, M. Simultaneous determination of copper , zinc and lead by adsorptive stripping voltammetry in the presence of Morin. *Analytica Chimica Acta* **501**, 119-124 (2004).
30. COCO, F.L., MONOTTI, P., FIECCHI, V. & CECCON, L. Determination of lead ( II ) and cadmium ( II ) in hard and soft wheat by derivative potentiometric stripping analysis. *Analytica Chimica Acta* **409**, 93-98 (2000).
31. L., C.F., CECCON, L., CIRAULO, L. & NOVELLI, V. Determination of cadmium(II) and zinc(II) in olive oils by derivative potentiometric stripping analysis. *Food Control* **14**, 55-59 (2003).
32. HONEYCHURCH, K.C., HART, J.P. & COWELL, D.C. Voltammetric studies of lead at a 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol modified screen-printed carbon electrode and its trace determination in water by stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta* **431**, 89-99 (2001).
33. LAU, O.-W. & CHENG, O.-M. Determination of zinc in environmental samples by anodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta* **376**, 197-207 (1998).
34. TALJAARD, R.E. & VAN STADEN, J.F. Simultaneous determination of cobalt(II) and Ni(II) in water and soil samples with sequential injection analysis. *Analytica Chimica Acta* **366**, 177-186 (1998).
35. ADELOJU, S.B., BOND, A.M. & BRIGGS, M.H. Assessment of differential-pulse adsorption voltammetry for the simultaneous determination of nickel and cobalt in biological materials. *Analytica Chimica Acta* **164**, 181-194 (1984).

36. MAMANI, M.C.V., ALEIXO, L.M., DE ABREU, M.F. & RATH, S. Simultaneous determination of cadmium and lead in medicinal plants by anodic stripping voltammetry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **37**, 709-713 (2005).
37. BARBEIRA, P.J.S. & STRADIOTTO, N.R. Simultaneous determination of trace amounts of zinc, lead and copper in rum by anodic stripping voltammetry. *Talanta* **44**, 185-188 (1997).
38. SANNA, G., PILO, M.I., PIU, P.C., TAPPARO, A. & SEEBER, R. Determination of heavy metals in honey by anodic stripping voltammetry at microelectrodes. *Analytica Chimica Acta* **415**, 165-173 (2000).
39. NEDELTCHEVA, T., ATANASSOVA, M., DIMITROV, J. & STANISLAVOVA, L. Determination of mobile form contents of Zn, Cd, Pb and Cu in soil extracts by combined stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta* **528**, 143-146 (2005).
40. LOCATELLI, C. & TORSI, G. Simultaneous square wave anodic stripping voltametric determination of Cr, Pb, Sn, Sb, Cu, Zn in presence of reciprocal interference: application to meal matrices. *Microchem. J.* **78**, 175-180 (2004).
41. MELUCCI, D. & LOCATELLI, C. Sequential voltammetric determination of trace metals in meals. *Microchemical Journal* **85**, 321-328 (2007).
42. MUNÓZ, E., PALMERO, S. & GARCIA-GARCIA, M.A. A continuous flow system design for simultaneous determination of heavy metals in river water samples. *Talanta* **57**, 985-992 (2002).

43. HWANG, G.H., HAN, W.K., PARK, J. S. & KANG, S.G. Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode. *Talanta* **76**, 301-308 (2008).
44. TARLEY, C.R.T., SANTOS, V.S., BAÊTA, B.E.L., PEREIRA, A.C. & KUBOTA, L.T. Simultaneous determination of zinc, cadmium and lead in environmental water samples by potentiometric stripping analysis (PSA) using multiwalled carbon nanotube electrode. *Journal of Hazardous Materials* **169**, 256-262 (2009).
45. ARMSTRONG, K.C., TATUM, C.E., DANSBY-SPARKS, R.N., CHAMBERS, J.Q. & XUE, Z.-L. Individual and simultaneous determination of lead, cadmium, and zinc by anodic stripping voltammetry at a bismuth bulk electrode. *Talanta* **82**, 675-680 (2010).
46. POP, H.F., EINAX, J.W. & SÂRBU, C. Classical and fuzzy principal component analysis of some environmental samples concerning the pollution with heavy metals. **97**, 25-32 (2009).
47. BEZERRA, M.A., BRUNS, R.E. & FERREIRA, S.L.C. Statistical design-principal component analysis optimization of a multiple response procedure using cloud point extraction and simultaneous determination of metals by ICP OES. *Analytica chimica Acta* **580**, (2006).
48. ABOLLINO, O. *et al.* Heavy metals in agricultural soils from Piedmont, Italy. Distribution, speciation and chemometric data treatment. *Chemosphere* **49**, 545-57 (2002).
49. COLOMBO, C. & BERG, C.M.G.V.D. Simultaneous determination of several trace metals in seawater using cathodic stripping voltammetry with mixed ligands. *Analytica Chimica Acta* **337**, 29-40 (1997).

50. HASSAN, H.N., HASSOUNA, M.E. & HABIB, I.H. Multivariate analysis of Cd(II), In(III), Tl(I) and Pb(II) in mixtures using square wave anodic stripping voltammetry. *Talanta* **46**, 1195-203 (1998).
51. BARD, A.J. & FAULKNER, L.R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 718 (John Wiley & Sons: New York: Chichester, 1980).
52. KISSINGER, P.T. & HEINEMAN, W.R. *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry*. 986 (Marcel Dekker: New York, 1996).
53. WANG, J. *Analytical Electrochemistry*. 209 (Wiley - VCH: New York, 2000).
54. FERREIRA, M.M.C., ANTUNES, A.M., MELGO, M.S. & VOLPE, P.L.O. Quimiometria I: Calibração Multivariada, um tutorial. *Química Nova* **22**, 724-731 (1999).
55. HOPKE, P.K. The evolution of chemometrics. *Analytica Chimica Acta* **500**, 365-377 (2003).
56. NETO, B.B., SCARMINIO, I.S. & BRUNS, R.E. 25 Anos de Quimiometria no Brasil. *Química Nova* **29**, 1401-1406 (2006).
57. COSTA, L.M. *et al.* Planejamento fatorial à digestão de amostras de feijão assistida por radiação microondas. *Química Nova* **29**, 149-152 (2006).
58. DOS SANTOS, L.M.G., GONÇALVES, J.M. & JACOB, S.C. Determinação simultânea de As, Cd e Pb em amostras de água purificada para hemodiálise por espectrometria de absorção atômica com forno de

- grafite, após otimização multivariada baseada no uso de planejamento experimental. *Química Nova* **31**, 975-979 (2008).
59. TEÓFILO, R.F. & FERREIRA, M.M.C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova* **29**, 338-350 (2006).
60. HEDAYAT, A.S., SLOANE, N.. J.A. & STUFKEN, J. *Orthogonal Arrays: Theory and Applications*. 416 (Springer-Verlag: New York, 1999).
61. BIERBRAUER, J. Construction of orthogonal arrays. *Journal of Statistical Planning and Inference* **56**, 39-47 (1996).
62. PIROUETTE Pirouette: Multivariate Data Analysis 4.0. (2008).
63. NASCIMNETO, M., KAWAKAMI, R., GALVÃO, H. & PIMENTEL, M.F. Revisão. **30**, 1301-1312 (2007).
64. THOMAS, E.V. A primer on Multivariate Calibration. *Analytical Chemistry* **66**, 795A - 804A (1994).
65. MATOS, G.D., PEREIRA-FILHO, E.R., POPPI, R.J. & ARRUDA, M.A.Z. Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens. *Revista Analytica* **6**, 38-50 (2003).
66. HOPKE, P.K. The evolution of chemometrics. *Analytica chimica Acta* **500**, 365-377 (2003).
67. SENA, M.M., POPPI, R.J., FRIGHETTO, R.T.S. & VALARINI, P.J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. *Química Nova* **23**, 547-556 (2000).

68. WU, W., MASSART, D.L. & JONG, S.D. The kernel PCA algorithms for wide data . Part I: theory and algorithms. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **36**, 165-172 (1997).
69. WOLD, S., ANTTI, H., LINDGREN, F. & OHMAN, J. Orthogonal signal correction of near-infrared spectra. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **44**, 175-185 (1998).
70. HONORATO, F.A., MARTINS, M.N., GALVÃO, R.K.H. & PIMENTEL, M.F. Transferência de Calibração em Métodos Multivariados. *Química Nova* **30**, 1301-1312 (2007).
71. FEARN, T. On orthogonal signal correction. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **50**, 47-52 (2000).
72. BARROS-NETO, B., SCARMINIO, I.S. & BRUNS, R.E. 25 Anos de Quimiometria no Brasil. *Química Nova* **29**, 1401-1406 (2006).
73. GELADI, P. & KOWALSKI, B.R. Partial least-squares regression: a tutorial. *Analytica Chimica Acta* **185**, 1-17 (1986).
74. WOLD, S., TRYGG, J., BERGLUND, A. & ANTTI, H. Some recent developments in PLS modeling. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **58**, 131-150 (2001).
75. WOLD, S., SJOSTROM, M. & ERIKSSOM, L. PLS-regression : a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **58**, 109-130 (2001).
76. BARROS, A.S. & RUTLEDGE, D.N. Principal components transform-partial least squares: a novel method to accelerate cross-validation in PLS

- regression. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **73**, 245-255 (2004).
77. SENA, M.M., COLLINS, C.H., COLLINS, K.E. & SCARMINIO, I.S. Aplicação de métodos quimiométricos na especificação de Cr(VI) em solução aquosa. *Química Nova* **24**, 331-338 (2001).
78. ARAÚJO, M.C.U. *et al.* The successive projections algorithm for variable selection in spectroscopic multicomponent analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **57**, 65-73 (2001).
79. GALVÃO, R.K.H. *et al.* A method for calibration and validation subset partitioning. *Talanta* **67**, 736-740 (2005).
80. HONORATO, F.A., BARROS NETO, B.B., MARTINS, M.N., GALVÃO, R.K.H. & PIMENTEL, M.F. Transferencia de calibração em métodos multivariados. *Química Nova* **30**, 1301-1312 (2007).
81. HONORATO, F.A. *et al.* Robust modeling for multivariate calibration transfer by the successive projections algorithm. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **76**, 65-72 (2005).
82. DANTAS FILHO, H.A.D. *et al.* A strategy for selecting calibration samples for multivariate modelling. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **72**, 83 - 91 (2004).
83. GALVÃO, R.K.H. *et al.* A method for calibration and validation subset partitioning. *Talanta* **67**, 736-740 (2005).

84. ZIMER, A.M. Desenvolvimento de uma metodologia para a determinação de Cu, Cr e As utilizando microeletrodos. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar - Dissertação de Mestrado. 139 (2006).
85. Matlab: Matlab in The Mathworks.
86. BOTT, A.W. Voltammetric Determination of Trace Concentrations of Metals in the Environment. *Current RMSEParations* **14**, 24-30 (1995).
87. GALVÃO, R.K.H., PIMENTEL, M.F. & ARAÚJO, M.C.U. Aspects of the successive projections algorithm for variable selection in multivariate calibration applied to plasma emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **443**, 107-115 (2001).
88. ZIDOI, L. Avaliação do desempenho de diferentes tipos de nanotubos de carbono na determinação de íons metálicos e ácido mefenâmico. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar - Dissertação de Mestrado. 77 (2008).
89. BROWN, R.J.C., ROBERTS, M.R. & BRETT, D.J.L. Stripping voltammetry using sequential standard addition calibration with the analytes themselves acting as internal standards. *Analytica Chimica Acta* **635**, 1-5 (2009).
90. MOUSAVI, M.F., RAHMANI, A., GOLABI, S.M., SHAMSIPUR, M. & SHARGHI, H. Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of lead(II) with a 1,4-bis(prop-2'-enyloxy)-9,10-anthraquinone modified carbon paste electrode. *Talanta* **55**, 305-312 (2001).

91. LAU, O.-W. & CHENG, O.-M. Determination of zinc in environmental samples by anodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta* **376**, 197-207 (1998).
92. BROWN, R.J.C., ROBERTS, M.R. & BRETT, D.J.L. Analytica Chimica Acta Stripping voltammetry using sequential standard addition calibration with the analytes themselves acting as internal standards. *Analytica Chimica Acta* **635**, 1-5 (2009).
93. [http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2000/54\\_00rdc.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2000/54_00rdc.htm), acessada em Setembro de 2010.

## APÊNDICE

### RESULTADOS DAS ANÁLISES REALIZADAS COM ALGORITMO PLS

**Tabelas com os resultados da validação cruzada**

#### PLS – sem transformação

Indicadores	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$
Número de fatores	3	6	4	1	1
PRESS	3438,73	858,92	3174,67	31731,28	23019,20
RMSECV	8,49	4,10	8,40	36,39	34,64
SDCV	14,22	7,11	13,67	43,20	36,80
$R^2$	0,9771	0,9959	0,9793	0,1993	0,3607

#### PLS – 1ª Derivada

Indicadores	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$
Número de fatores	9	4	4	1	1
PRESS	2879,25	331,64	1610,43	35635,70	23204,72
RMSECV	2,85	3,62	6,22	36,29	34,71
SDCV	13,01	4,42	9,73	45,78	36,95
$R^2$	0,9986	0,9962	0,9887	0,2128	0,3560

**PLS – 2ª Derivada**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	9	4	4	1	1
<b>PRESS</b>	991,56	486,19	3789,20	25322,52	27588,65
<b>RMSECV</b>	3,14	3,53	8,10	34,14	34,96
<b>SDCV</b>	7,64	5,35	14,93	38,59	40,28
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9983	0,9964	0,9808	0,3936	0,3373

**PLS – log 10**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	3	9	6	1	1
<b>PRESS</b>	5088,86	1124,91	2606,59	26810,60	22505,96
<b>RMSECV</b>	10,98	3,10	7,02	34,84	33,43
<b>SDCV</b>	17,30	8,13	12,38	39,71	36,38
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9614	0,9984	0,9880	0,3463	0,4357

**PLS – 1 OSC**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	2	3	2	8	3
<b>PRESS</b>	36,65	858,03	477,44	1936,16	37,72
<b>RMSECV</b>	1,13	4,81	4,21	2,80	0,97
<b>SDCV</b>	1,47	7,10	5,30	10,67	1,49
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9996	0,9927	0,9940	0,9985	0,9997

**PLS – 1 OSC – 1ª Derivada**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	2	3	8	6	4
<b>PRESS</b>	56,95	308,76	69,46	1993,52	19,87
<b>RMSECV</b>	1,58	3,51	0,82	2,67	0,67
<b>SDCV</b>	1,83	4,26	2,02	10,83	1,08
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9992	0,9961	0,9999	0,9983	0,9999

**PLS – 1 OSC – 2ª Derivada**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	7	11	15	8	9
<b>PRESS</b>	83,66	123,50	16,14	137,38	86,33
<b>RMSECV</b>	0,80	0,46	0,03	0,89	0,85
<b>SDCV</b>	2,22	2,69	0,97	2,84	2,25
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9999	1,000	1,000	0,9998	0,9999

**PLS – 1 OSC – Log 10**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	8	9	12	13	8
<b>PRESS</b>	18,05	276,90	148,48	12,66	67,41
<b>RMSECV</b>	0,51	1,63	0,25	0,06	0,68
<b>SDCV</b>	1,03	4,04	2,96	0,86	1,99
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9999	0,9995	1,000	1,000	0,9999

**PLS – 2 OSC**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	1	2	2	7	2
<b>PRESS</b>	33,49	667,95	387,13	1064,84	38,91
<b>RMSECV</b>	1,24	4,86	3,57	2,62	1,04
<b>SDCV</b>	1,40	6,27	4,77	7,91	1,51
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9994	0,9920	0,9957	0,9985	0,9996

**PLS – 2 OSC – 1ª Derivada**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	1	15	7	5	3
<b>PRESS</b>	45,81	41,60	58,55	331,74	26,35
<b>RMSECV</b>	1,62	0,48	0,81	2,32	0,94
<b>SDCV</b>	1,64	1,56	1,86	4,42	1,24
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9991	1,000	0,9999	0,9997	0,9997

**PLS – 2 OSC – 2ª Derivada**

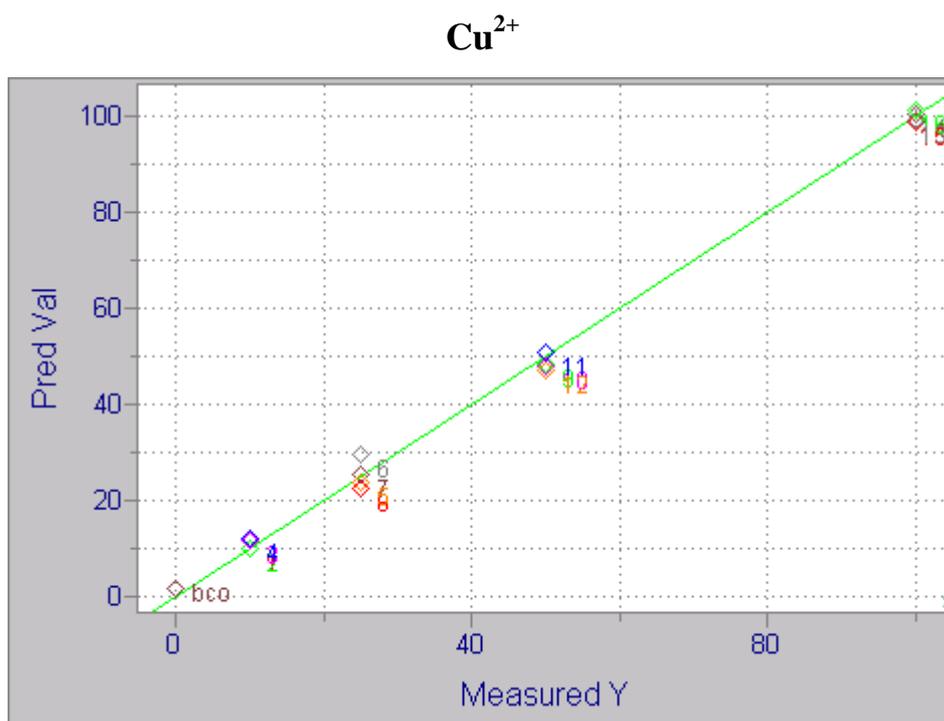
<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	5	10	10	7	8
<b>PRESS</b>	54,69	41,01	54,70	39,51	59,67
<b>RMSECV</b>	1,14	0,48	0,33	0,85	0,81
<b>SDCV</b>	1,79	1,55	1,79	1,52	1,87
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9997	1,000	1,000	0,9998	0,9999

**PLS – 2 OSC – Log 10**

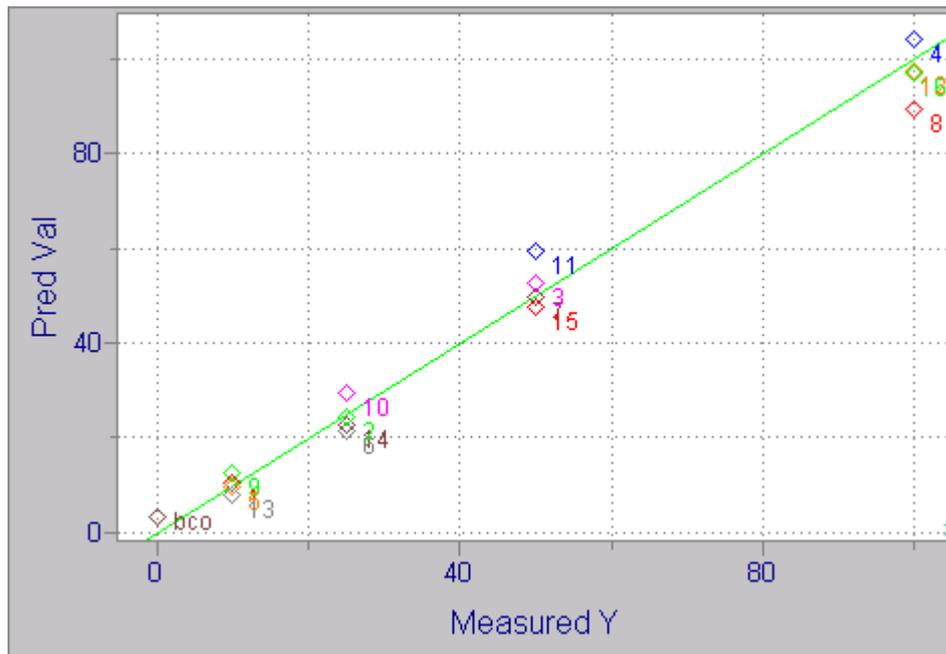
Indicadores	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$
Número de fatores	5	9	12	13	8
PRESS	36,07	107,22	15,61	1,48	29,73
RMSECV	0,76	0,85	0,24	0,06	0,54
SDCV	1,46	2,51	0,96	0,29	1,32
$R^2$	0,9998	0,9999	1,000	1,000	0,9999

**Gráficos de previsão utilizando as melhores condições encontradas segundo as seguintes transformações:**

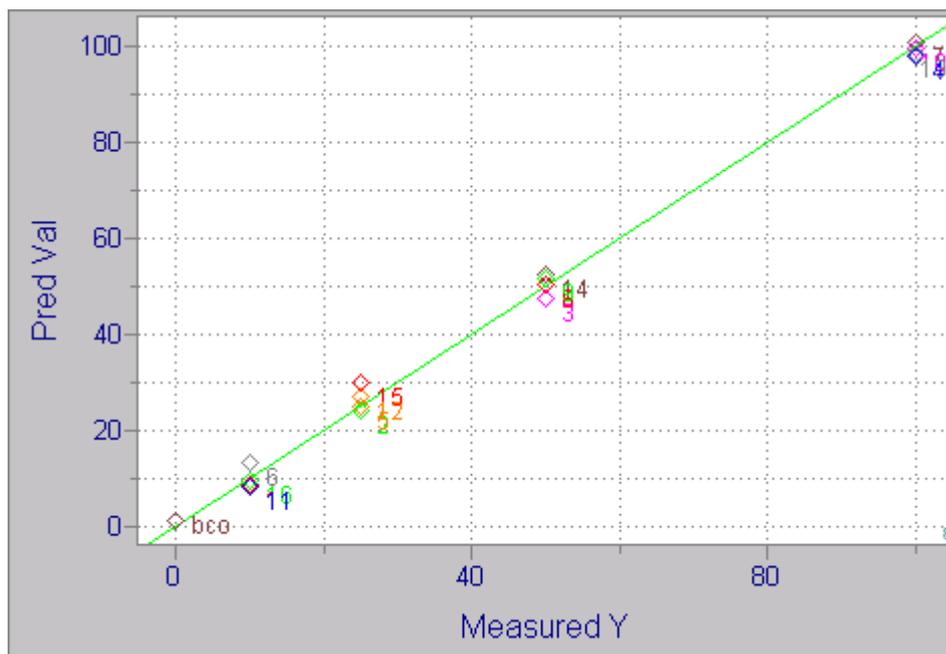
**PLS – 1 OSC – 1ª Derivada**



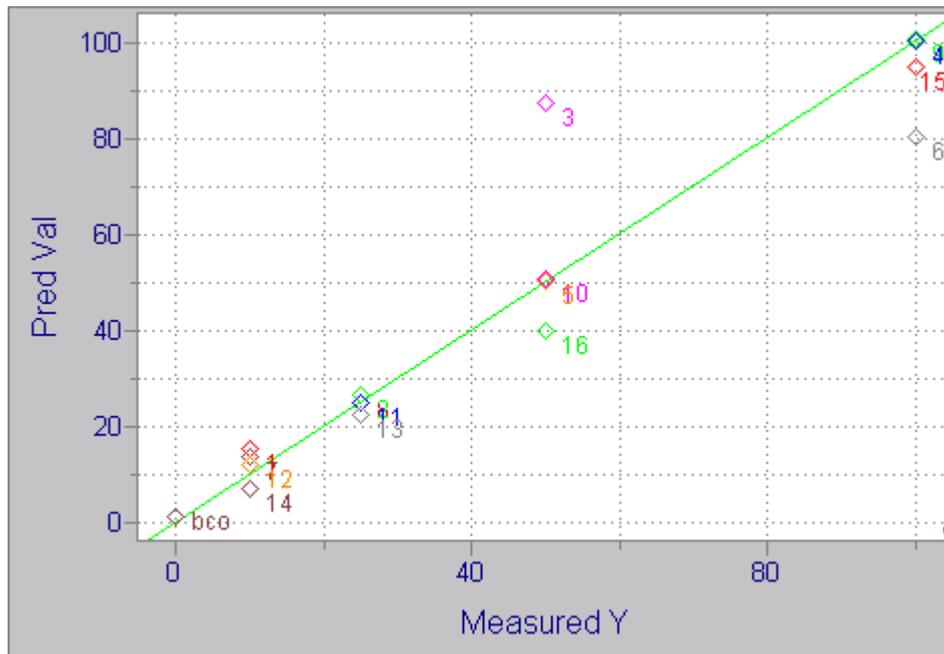
### Cd<sup>2+</sup>



### Pb<sup>2+</sup>



$Zn^{2+}$

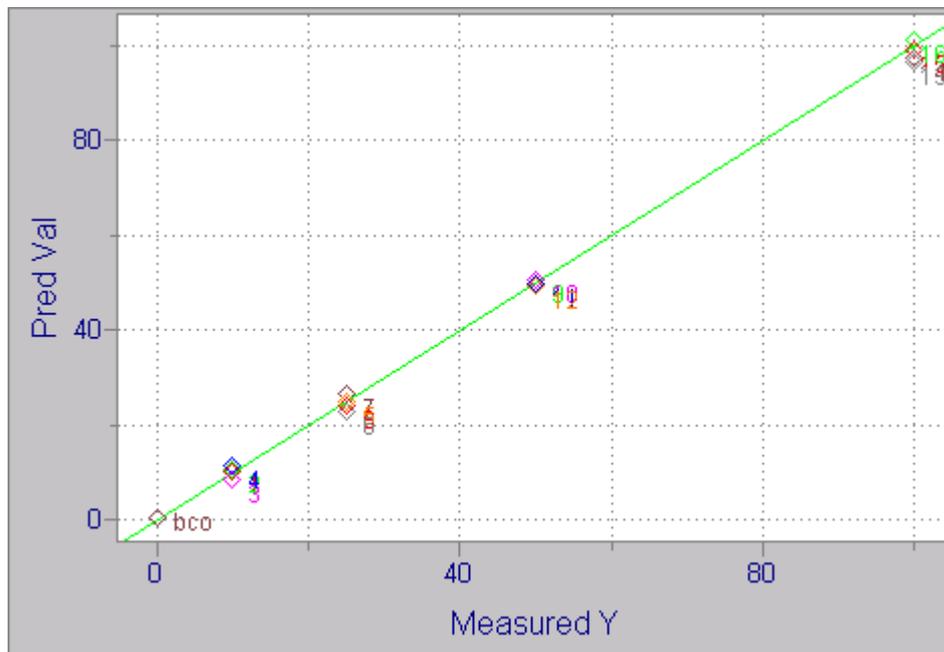


$Co^{2+}$

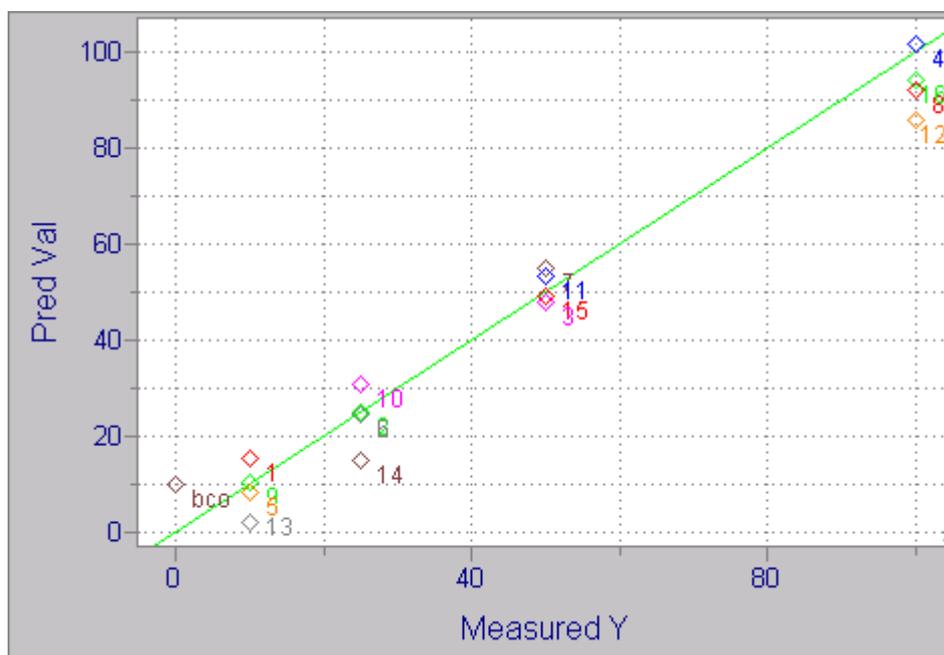


PLS – 2 OSC

$\text{Cu}^{2+}$



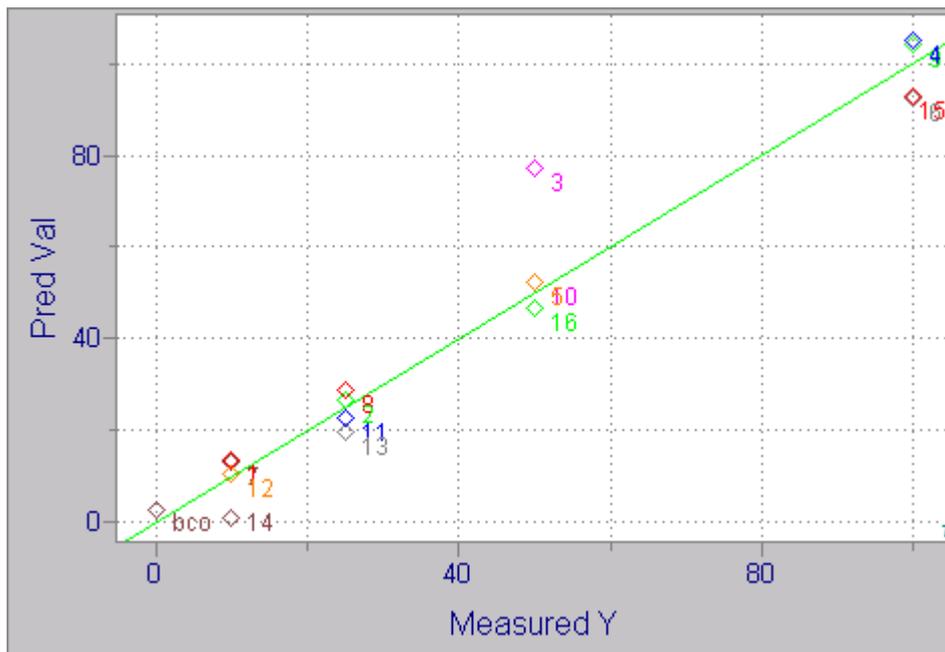
$\text{Cd}^{2+}$



**Pb<sup>2+</sup>**



**Zn<sup>2+</sup>**

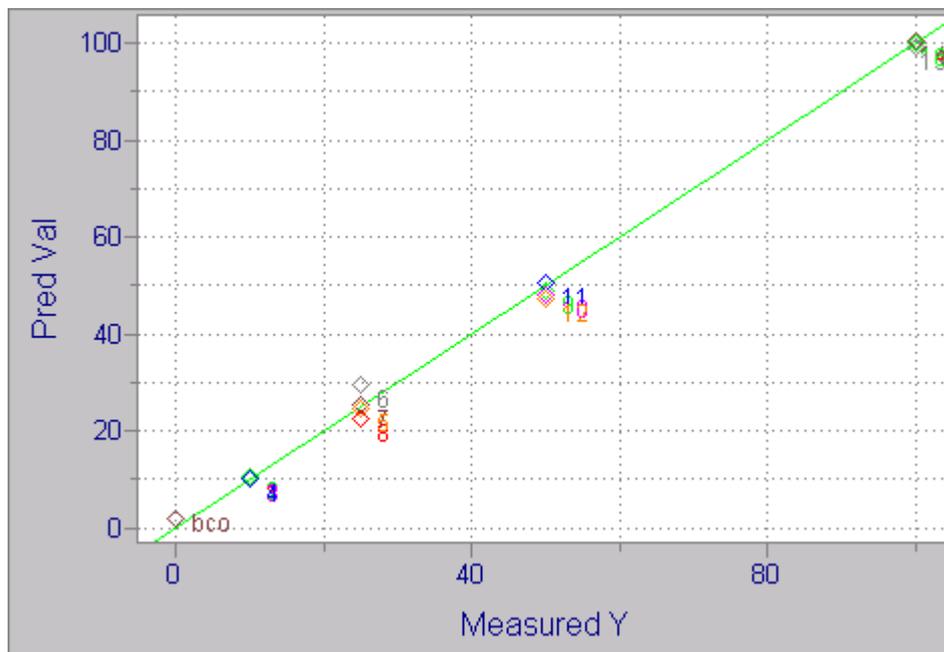


$\text{Co}^{2+}$

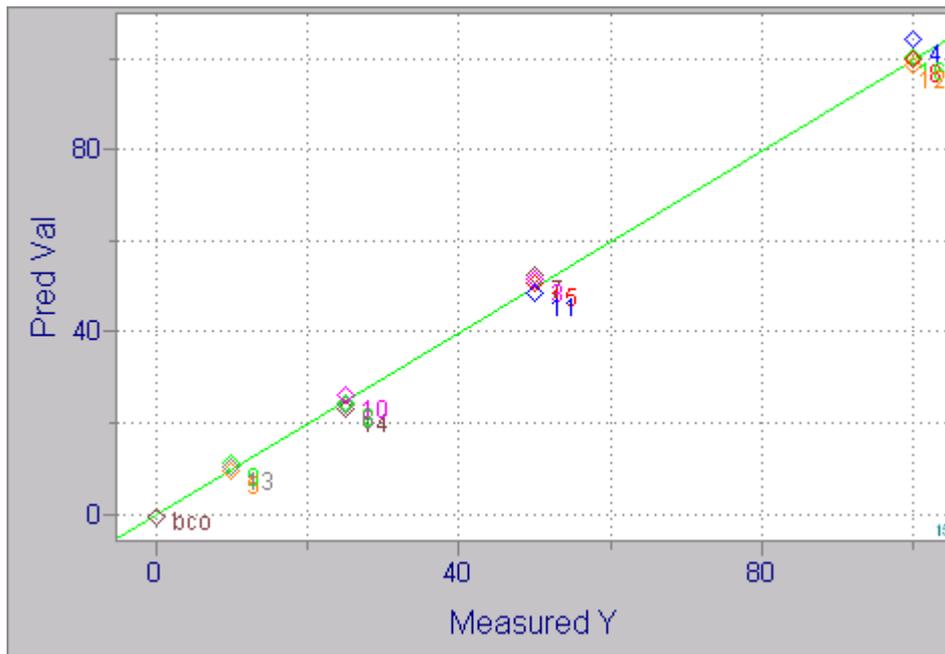


**PLS – 2 OSC – 1ª Derivada**

$\text{Cu}^{2+}$



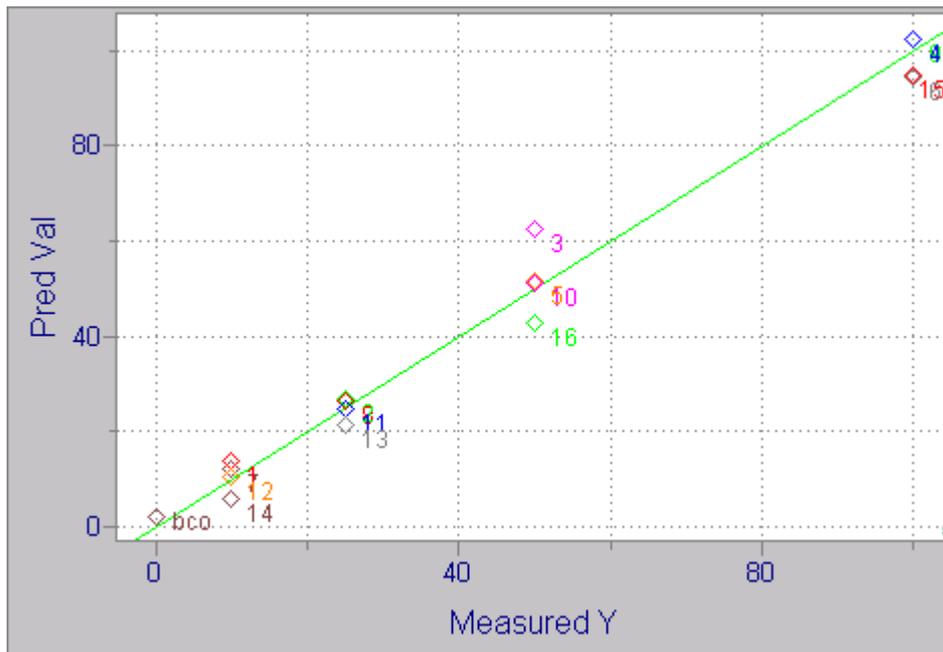
### Cd<sup>2+</sup>



### Pb<sup>2+</sup>



### Zn<sup>2+</sup>



### Co<sup>2+</sup>



**Tabelas com os resultados da validação externa**

**PLS – sem transformações**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	3	6	4	1	1
<b>PRESS</b>	5111,30	518,10	1305,15	11099,10	8783,38
<b>RMSEP</b>	22,61	7,20	11,42	33,31	29,64
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8801	0,9832	0,9503	-0,0023	0,3061
<b>Inclinação</b>	0,999	1,079	1,155	-0,0005	0,144
<b>Intercepto</b>	-16,46	-0,68	-4,00	43,88	36,67

**PLS – 1ª Derivada**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	9	4	4	1	1
<b>PRESS</b>	11961,11	713,20	1006,96	11005,02	8717,88
<b>RMSEP</b>	34,58	8,44	10,03	33,17	29,52
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9199	0,9821	0,9667	0,0018	0,2949
<b>Inclinação</b>	1,59	1,08	1,17	0,0004	0,13
<b>Intercepto</b>	-55,41	1,11	-4,79	43,90	37,84

**PLS – 2ª Derivada**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	9	4	4	1	1
<b>PRESS</b>	21262,69	517,26	1441,20	13338,31	9845,11
<b>RMSEP</b>	46,11	7,19	12,00	36,52	31,38
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8496	0,9782	0,9687	-0,0024	0,1062
<b>Inclinação</b>	1,49	1,04	1,28	-0,001	0,037
<b>Intercepto</b>	-62,04	1,06	-11,11	39,83	41,99

**PLS – Log 10**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	3	9	6	1	1
<b>PRESS</b>	4401,54	604,79	2111,74	14179,61	8509,40
<b>RMSEP</b>	20,98	7,78	14,53	37,66	29,17
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8865	0,9722	0,9814	-0,1432	0,3227
<b>Inclinação</b>	1,04	0,86	1,15	-0,07	0,17
<b>Intercepto</b>	-16,17	10,43	4,89	46,94	36,84

**PLS – 1OSC**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	2	3	2	8	3
<b>PRESS</b>	15316,56	713,59	748,80	22449,36	132914,58
<b>RMSEP</b>	39,14	8,45	8,65	47,38	115,29
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8943	0,9678	0,9667	-0,2477	0,6575
<b>Inclinação</b>	1,54	1,07	1,08	-0,24	2,77
<b>Intercepto</b>	-58,11	-1,94	-0,59	72,08	-48,13

**PLS – 1OSC -1ª Derivada**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	2	3	8	6	4
<b>PRESS</b>	16962,30	705,35	921,96	57706,45	123885,17
<b>RMSEP</b>	41,18	8,39	9,60	75,96	111,30
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8978	0,9825	0,9352	-0,1471	0,6613
<b>Inclinação</b>	1,70	1,08	0,96	-0,2803	2,81
<b>Intercepto</b>	-65,27	0,97	1,52	104,53	-64,34

**PLS – 1OSC -2ª Derivada**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	7	11	15	8	9
<b>PRESS</b>	21857,61	2247,07	1369,35	32162,67	153898,12
<b>RMSEP</b>	46,75	14,99	11,70	56,71	124,06
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8714	0,8664	0,9317	0,0340	0,6240
<b>Inclinação</b>	1,72	0,88	0,76	0,05	2,95
<b>Intercepto</b>	-70,97	6,17	18,25	78,07	-75,11

**PLS – 1OSC –Log 10**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	8	9	12	13	8
<b>PRESS</b>	30060,05	806,99	5044,48	92178,93	86118,08
<b>RMSEP</b>	54,82	8,98	22,46	96,00	92,80
<b>R<sup>2</sup></b>	0,6266	0,9548	0,7383	-0,3432	0,6526
<b>Inclinação</b>	0,84	0,85	0,93	-0,93	2,21
<b>Intercepto</b>	-36,73	10,29	3,86	112,09	-22,60

**PLS – 2OSC**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	1	2	2	7	2
<b>PRESS</b>	15021,82	678,35	730,69	22488,59	132025,59
<b>RMSEP</b>	38,76	8,24	8,54	47,42	114,90
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8963	0,9680	0,9733	-0,2486	0,6587
<b>Inclinação</b>	1,53	1,06	1,08	-0,25	2,76
<b>Intercepto</b>	-57,52	-2,31	0,28	72,05	-47,84

**PLS – 2OSC –1ª Derivada**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	1	15	7	5	3
<b>PRESS</b>	17181,23	23074992128,00	878,29	57635,70	124121,85
<b>RMSEP</b>	41,45	48036,44	9,37	75,92	111,41
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8976	0,3649	0,9366	-0,1411	0,6617
<b>Inclinação</b>	1,70	502,15	0,93	-0,27	2,82
<b>Intercepto</b>	-65,77	-54871,99	2,58	104,09	-64,54

**PLS – 2OSC – 2ª Derivada**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	5	10	10	7	8
<b>PRESS</b>	20398,68	2259,39	1320,61	32161,98	153798,75
<b>RMSEP</b>	45,16	15,03	11,49	56,71	124,01
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8766	0,8658	0,9338	0,0351	0,6238
<b>Inclinação</b>	1,69	0,88	0,75	0,05	2,94
<b>Intercepto</b>	-68,62	6,19	18,36	78,16	-75,07

**PLS – 2OSC – Log10**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	5	9	12	13	8
<b>PRESS</b>	29865,64	884,17	4995,82	92122,31	87690,35
<b>RMSEP</b>	54,65	9,40	22,35	95,98	93,64
<b>R<sup>2</sup></b>	0,6289	0,9473	0,7397	-0,3435	0,6542
<b>Inclinação</b>	0,84	0,83	0,93	-0,92	2,23
<b>Intercepto</b>	-36,62	9,59	3,89	112,07	-23,23

**Tabelas com os resultados da validação externa utilizando o método de seleção de variáveis – KS.**

Os resultados apresentados nas tabelas à seguir foram os melhores encontrados utilizando o método de seleção KS.

**PLS – 1<sup>a</sup> Derivada**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	1	5	7	1	2
<b>PRESS</b>	1356,44	537,37	1713,43	29537,49	10681,46
<b>RMSEP</b>	11,65	7,33	13,09	54,35	32,68
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9324	0,9782	0,9331	0,1622	0,2297
<b>Inclinação</b>	0,62	0,89	0,87	0,09	0,08
<b>Intercepto</b>	13,62	4,43	4,634	73,41	52,94

**PLS – 2ª Derivada**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	2	6	12	1	1
<b>PRESS</b>	1229,43	752,52	1424,62	27148,48	8453,42
<b>RMSEP</b>	11,09	8,67	11,93	52,10	29,07
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9403	0,9710	0,9535	0,1506	0,3268
<b>Inclinação</b>	0,69	0,87	0,87	0,06	0,06
<b>Intercepto</b>	15,93	7,89	2,53	72,03	46,02

**PLS – 2 OSC - 2ª Derivada**

<b>Indicadores</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>Número de fatores</b>	12	8	5	5	7
<b>PRESS</b>	9559,53	1024,43	2084,01	27222,71	8961,98
<b>RMSEP</b>	30,92	10,12	14,44	52,17	29,94
<b>R<sup>2</sup></b>	0,5167	0,9597	0,9159	0,2945	0,2959
<b>Inclinação</b>	0,43	0,82	0,84	0,24	0,19
<b>Intercepto</b>	41,71	7,58	7,80	67,56	32,84

**Tabelas com os resultados da validação externa utilizando o método de seleção de variáveis – SPXY.**

Os resultados apresentados nas tabelas a seguir foram os melhores encontrados utilizando o método de seleção SPXY e os diferentes tipos de transformações.

**Cu<sup>2+</sup>**

<b>Indicadores</b>	<b>S/T</b>	<b>Log 10</b>	<b>1OSC</b>	<b>2OSC</b>
<b>Número de fatores</b>	3	2	3	3
<b>PRESS</b>	2540,31	2355,70	2205,75	2224,14
<b>RMSEP</b>	15,94	15,35	14,85	14,91
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9433	0,9401	0,9354	0,9345
<b>Inclinação</b>	0,65	0,66	0,61	0,61
<b>Intercepto</b>	22,27	20,79	14,20	14,14

**Cd<sup>2+</sup>**

<b>Indicadores</b>	<b>S/T</b>	<b>1D</b>	<b>1OSC</b>	<b>1OSC/1D</b>	<b>2OSC</b>
<b>Número de fatores</b>	7	5	7	4	6
<b>PRESS</b>	590,27	797,67	594,75	871,06	593,49
<b>RMSEP</b>	7,68	8,93	7,71	9,33	7,70
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9841	0,9823	0,9822	0,9797	0,9824
<b>Inclinação</b>	0,88	0,82	0,89	0,80	0,88
<b>Intercepto</b>	2,61	5,88	2,90	7,31	2,83

**Pb<sup>2+</sup>**

<b>Indicadores</b>	<b>1D</b>	<b>1OSC/1D</b>	<b>1OSC/Log10</b>	<b>2OSC/1D</b>	<b>2OSC</b>
<b>Número de Fatores</b>	12	10	12	7	10
<b>PRESS</b>	911,12	697,48	985,05	824,96	980,45
<b>RMSEP</b>	9,54	8,35	9,92	9,08	9,90
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9692	0,9766	0,9608	0,9724	0,9610
<b>Inclinação</b>	1,05	1,05	0,96	1,05	0,96
<b>Intercepto</b>	-2,54	-2,89	2,90	-2,48	2,91

**Zn<sup>2+</sup>**

Indicadores	1OSC	1OSC/Log10	2OSC	2OSC/2D
Número de fatores	13	11	11	6
PRESS	33470,9	30908,33	32399,04	32005,1
RMSEP	57,85	55,59	56,92	56,57
R <sup>2</sup>	0,51426	0,4553	0,5139	0,5165
Inclinação	0,89	0,76	0,87	0,91
Intercepto	28,36	23,55	28,23511	21,23875

**Co<sup>2+</sup>**

Indicadores	1D	Log10	1OSC/Log10	2OSC/Log10
Número de fatores	2	1	7	7
PRESS	11132,49	11652,48	14739,63	14865,44
RMSEP	33,36	34,13	38,39	38,55
R <sup>2</sup>	0,1583	0,2229	0,50	0,5922
Inclinação	0,05	0,05	0,59	0,59
Intercepto	38,27	49,12	4,16	3,97

## RESULTADOS DAS ANÁLISES REALIZADAS COM ALGORITMO APS

As planilhas com os resultados das análises realizadas com algoritmo APS, desde as suas transformações às seleções de variáveis e amostras, estão disponíveis no *site* do grupo <http://nanofael.dq.ufscar.br>.