



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Cu, Pb, Cd, Ni,
Co E Zn EM ETANOL COMBUSTÍVEL POR
VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ADSORTIVA E
CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA**

DANIELLE SILVA DO NASCIMENTO

João Pessoa, PB – Brasil

Setembro/2013



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Cu, Pb, Cd, Ni, Co E Zn EM ETANOL COMBUSTÍVEL POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ADSORTIVA E CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

DANIELLE SILVA DO NASCIMENTO*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como requisito para obtenção do título de Mestre em química.

Orientador: Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos

*Bolsista:



João Pessoa, PB – Brasil

Setembro/2013

“Determinação Simultânea de Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn em etanol combustível por voltametria de redissolução adsortiva e calibração multivariada”.

Dissertação de Mestrado de Danielle Silva do Nascimento aprovada pela banca examinadora em 06 de setembro de 2013:



Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos
Orientador/Presidente



Dr. Everaldo Paulo de Medeiros
Examinador



Prof. Dr. Márcio José Coelho de Pontes
Examinador

N244d Nascimento, Danielle Silva do.

Determinação simultânea de Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn em etanol combustível por voltametria de redissolução adsorbtiva e calibração multivariada / Danielle Silva do Nascimento.-- João Pessoa, 2013.

84f. : il..

Orientador: Sherlan Guimarães Lemos

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN

1. Química. 2. Voltametria. 3. Determinação simultânea.
4. Calibração multivariada. 5. Seleção de variáveis. 6. Etanol.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

COM MUITO CARINHO E GRATIDÃO,

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus, por ser um Pai bondoso e sempre me guiar com sabedoria e misericórdia a trilhar o caminho do bem.
- ✓ A meus pais, Antônio Alves do Nascimento e Maria de Lourdes Silva do Nascimento no qual dedicam suas vidas por amor a cada um de seus filhos.
- ✓ A meus irmãos, Fábio, Jacqueline e Felipe pela paciência e amizade.
- ✓ A minha família Missão NTLJ pelas orações, companheirismo e principalmente por me levarem sempre a Deus.
- ✓ A Matias Insausti por toda sua dedicação, paciência, amor, companheirismo e acima de tudo por ser uma pessoa maravilhosa.
- ✓ As minhas amigas Karla Danielle, Marília Gabriela e Clarissa Maia por todos os momentos de alegrias e tristezas vividos nestes últimos seis anos.
- ✓ Ao coordenador do LAQA, Mário Ugulino e a coordenadora do LEQA, Teresa Saldanha pela disponibilidade de espaço concedida para execução experimental deste trabalho.
- ✓ Ao meu orientador, Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos por todos os ensinamentos, por sua paciência e pelas várias oportunidades de crescimento profissional.
- ✓ Ao REUNI e a CAPES pela bolsa concedida.
- ✓ Aos meus amigos do LAQA, por todo carinho e amizade.

"Meu filho, dê atenção à minha sabedoria, incline os ouvidos para perceber o meu discernimento. Assim você manterá o bom senso e os seus lábios guardarão o conhecimento." (Provérbios. 5,1-2).

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	II
LISTA DE TABELAS	IV
LISTA DE ABREVIATURAS	V
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
1 INTRODUÇÃO	2
1.1 OBJETIVOS	4
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1 VOLTAMETRIA	5
2.1.1 <i>Voltametria de pulso diferencial</i>	7
2.1.2 <i>Voltametria de redissolução</i>	8
2.2 QUIMIOMETRIA	10
2.2.1 <i>Calibração multivariada</i>	11
2.2.2 <i>Planejamento experimental para calibração: planejamento de</i> <i>Brereton</i>	12
2.2.3 <i>AsLS</i>	15
2.2.4 <i>Icoshift</i>	16
2.2.5 <i>Métodos de calibração multivariada</i>	17
2.2.5.1 <i>PLS</i>	17
2.2.5.2 <i>MLR</i>	19
2.2.6 <i>Seleção de variáveis</i>	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
4 METODOLOGIA	30
4.1 INSTRUMENTAÇÃO	30
4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES	31
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
4.4 TRATAMENTO DE DADOS	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 OTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	38
5.2 CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA	47
6 CONCLUSÕES	61
6.1 PERSPECTIVAS	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

Lista de Figuras

Figura 2-1 a) Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial. b) Voltamograma resultante. -----	7
Figura 2-2 Representação esquemática do procedimento usado na voltametria adsorptiva de redissolução mostrando as etapas para a deposição e redissolução na determinação de um metal M^{n+} em presença de um ligante L. -----	10
Figura 2-3 Permutador de cíclicos. -----	13
Figura 4-1 Potenciostato/galvanostato PGSTAT 101 da AUTOLAB acoplado ao módulo polarográfico 663 VA Stand® da Metrohm. -----	30
Figura 5-1 Estudo de pH em tampão HEPES para os metais a) Cu, b) Pb, c) Cd, d) Ni, e) Co e f) Zn. -----	39
Figura 5-2 Estudo do incremento de potencial. $E_d = -0,6$ V; $T_d = 60$ s; $\Delta E_p = 50$ mV; $T_e = 10$ s; $T_p = 50$ ms; $v = 20$ mV s ⁻¹ . -----	40
Figura 5-3 Estudo do potencial de deposição. $\Delta E_s = 2$ mV; $T_d = 60$ s; $\Delta E_p = 50$ mV; $T_e = 10$ s; $T_p = 50$ ms; $v = 20$ mV s ⁻¹ . -----	41
Figura 5-4 Estudo do tempo de deposição. $\Delta E_s = 2$ mV; $E_d = -0,8$ V; $\Delta E_p = 50$ mV; $T_e = 10$ s; $T_p = 50$ ms; $v = 20$ mV s ⁻¹ . -----	42
Figura 5-5 Estudo da amplitude de pulso. $\Delta E_s = 2$ mV; $E_d = -0,8$ V; $t_d = 30$ s; $T_e = 10$ s; $T_p = 50$ ms; $v = 20$ mV s ⁻¹ . -----	43
Figura 5-6 Estudo do tempo de equilíbrio. $\Delta E_s = 2$ mV; $E_d = -0,8$ V; $t_d = 30$ s; $\Delta E_p = 75$ mV; $T_p = 50$ ms; $v = 20$ mV s ⁻¹ . -----	43
Figura 5-7 Estudo do tempo de pulso. $\Delta E_s = 2$ mV; $E_d = -0,8$ V; $t_d = 30$ s; $\Delta E_p = 75$ mV; $T_e = 5$ s; $v = 20$ mV s ⁻¹ . -----	44
Figura 5-8 Estudo da velocidade de varredura. $\Delta E_s = 2$ mV; $E_d = -0,8$ V; $t_d = 30$ s; $\Delta E_p = 75$ mV; $T_e = 5$ s; $T_p = 40$ ms. -----	45
Figura 5-9 Voltamograma obtido (a) após correção de linha de base e (b) após alinhamento dos picos. -----	47
Figura 5-10 Gráfico do valor predito versus referência obtido com (a) e (c) SPA-MLR, (b) e (d) PLS modelos para determinação de Cu e Pb. -----	49

Figura 5-11 Gráfico do valor predito versus referência obtido com (a) e (c) SPA-MLR, (b) e (d) PLS modelos para determinação de Cd e Ni. -----	50
Figura 5-12 Gráfico do valor predito versus referência obtido com (a) e (c) SPA-MLR, (b) e (d) PLS modelos para determinação de Co e Zn. -----	51
Figura 5-13 Valores dos coeficientes de regressão dos modelos SPA-MLR e PLS para o metal Cu. -----	53
Figura 5-14 Valores dos coeficientes de regressão dos modelos SPA-MLR e PLS para o metal Pb. -----	53
Figura 5-15 Valores dos coeficientes de regressão dos modelos SPA-MLR e PLS para o metal Cd. -----	54
Figura 5-16 Valores dos coeficientes de regressão dos modelos SPA-MLR e PLS para o metal Ni. -----	55
Figura 5-17 Valores dos coeficientes de regressão dos modelos SPA-MLR e PLS para o metal Co. -----	56
Figura 5-18 Valores dos coeficientes de regressão dos modelos SPA-MLR e PLS para o metal Zn. -----	57
Figura 5-19 Voltamograma das amostras de etanol combustível com e sem adição dos metais em triplicata. -----	58

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Técnicas de calibração multivariada empregadas na determinação simultânea de metais utilizando voltametria. -----	26
Tabela 3.2 - Concentrações de Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn encontradas em etanol combustível por diferentes técnicas analíticas. -----	27
Tabela 4.1 - Níveis de concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ para a construção do conjunto de calibração. -----	32
Tabela 4.2 - Planejamento de experimentos para a construção dos modelos de calibração. Valores de concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$. -----	32
Tabela 4.3 - Níveis de concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ para a construção do conjunto de validação. -----	33
Tabela 4.4 - Conjunto de validação com quatro níveis de concentrações para os fatores Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn. -----	33
Tabela 4.5 - ANOVA para o ajuste de um modelo pelo MMQ. -----	35
Tabela 5.1 - Parâmetros da técnica DPAdSV estudados e os valores escolhidos. -----	45
Tabela 5.2 - Parâmetros de desempenho analítico dos modelos univariados de calibração. -----	46
Tabela 5.3 - Tabela ANOVA para o modelo linear das curvas analíticas para a determinação dos metais Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn. -----	46
Tabela 5.4 - Parâmetros de desempenho RMSEV, r_{pred} e N dos modelos de calibração multivariada aplicados à determinação de Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn por DPAdSV. N: número de variáveis latentes ou variáveis selecionadas utilizadas nos modelos PLS e SPA-MLR, respectivamente. -----	48
Tabela 5.5 - Parâmetros de desempenho analítico dos modelos de calibração multivariada. -----	52
Tabela 5.6 - Resultados do estudo de recuperação aparente, SPA-MLR.	59
Tabela 5.7 - Resultados do estudo de recuperação aparente, PLS. -----	59

Lista de Abreviaturas e Siglas

AEHC	Álcool etílico hidratado combustível
ANN	Redes neurais artificiais
ANOVA	Análise de variância
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
AsLS	Mínimos quadrados assimétricos
CLS	Mínimos quadrados clássico
DMG	Dimetilglioxima
DPAdSV	Voltametria de pulso diferencial com redissolução adsortiva
DPASV	Voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica
DPV	Voltametria de pulso diferencial
ETAAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica
EAC	Etanol anidro combustível
EGM	Eletrodo gotejante de mercúrio
EHC	Etanol hidratado combustível
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama
FAES	Espectrometria de emissão atômica com chama
GFAAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
GA	Algoritmo genético
GL	Graus de liberdade
HDME	Eletrodo de gota pendente de mercúrio
HEPES	Ácido 2-[4-(2-hidroxietil)1-piperazinil]-etanosulfônico
Icoshift	Otimização da correlação mediante deslocamento por intervalos
ICP-MS	Espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente
ILS	Mínimos quadrados inversos

ITTFA	Iterative Target Transformation Factor Analysis
JK	Jack-knife
MLR	Regressão Linear Múltipla
MCR-ALS	Multivariate curve resolution–alternating least squares
MMQ	Método dos mínimos quadrados
MQ	Média quadrática
MTFE	Eletrodo de filme fino de mercúrio
NAA	Análise por ativação com nêutrons
NAS	Sinal analítico líquido
PCA	Análise de componentes principais
PCR	Regressão em componentes principais
PLS	Regressão por mínimos quadrados parciais
ppb	parte por bilhão
PRESS	Soma dos quadrados dos erros residuais de previsão
RMSECV	Raiz quadrada do erro médio de previsão de validação cruzada
RMSEP	Raiz quadrada do erro médio de previsão de previsão
RMSEV	Raiz quadrada do erro médio de previsão de validação
SMDE	Eletrodo de gota estática de mercúrio
SPA	Algoritmo das projeções sucessivas
SQ	Soma quadrática
SW	Stepwise
SWASV	Voltametria de onda quadrada com redissolução anódica

RESUMO

Este trabalho visa avaliar o uso de técnicas de calibração multivariada no desenvolvimento de uma metodologia de determinação simultânea dos metais Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn em nível-traço utilizando voltametria de pulso diferencial com redissolução adsortiva (DPAdSV). Foi empregado como eletrodo de trabalho um eletrodo de gota pendente de mercúrio (HDME). Para construção do conjunto de calibração aplicou-se um planejamento de calibração de Brereton, analisando-se 25 misturas em replicata. As faixas lineares de concentração foram obtidas dos modelos univariados e avaliados pelos testes de falta de ajuste e significância de regressão por meio da análise de variância (ANOVA). As seguintes faixas lineares de concentração foram utilizadas, Cu ($0,30 - 3\mu\text{g L}^{-1}$), Pb ($1 - 10\mu\text{g L}^{-1}$), Cd ($0,5 - 5\mu\text{g L}^{-1}$), Ni ($0,3 - 3\mu\text{g L}^{-1}$), Co ($0,09 - 0,5\mu\text{g L}^{-1}$) e Zn ($0,6 - 6\mu\text{g L}^{-1}$). O pré-processamento dos voltamogramas consistiu em uma correção da linha de base mediante o algoritmo AsLS (mínimos quadrados assimétricos). Posteriormente, os picos de redissolução de cada analito foram alinhados usando-se o algoritmo *icoshift* (otimização da correlação mediante deslocamento por intervalos). Foram empregados os seguintes algoritmos de calibração: regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e regressão linear múltipla com seleção prévia de variáveis pelo algoritmo das projeções sucessivas (SPA-MLR). Para a validação dos modelos de calibração foram empregadas 10 misturas com concentração aleatória de cada analito, obtendo-se RMSEV entre $0,03$ e $0,86\mu\text{g L}^{-1}$. Como aplicação do método desenvolvido na análise de amostras reais, foi escolhida a matriz álcool etílico hidratado combustível (AEHC). Os modelos validados foram testados satisfatoriamente em amostras comerciais de AEHC de diferentes postos de gasolina de João Pessoa- PB, Brasil.

Palavras chave: voltametria; determinação simultânea, calibração multivariada; seleção de variáveis; etanol.

ABSTRACT

This study seeks to discuss the use of multivariate calibration techniques in the development of a methodology for simultaneous determination of Cu, Pb, Cd, Ni, Co and Zn at trace level using differential pulse adsorptive stripping voltammetry (DPAdSV). A hanging drop mercury electrode (HDME) was employed as working electrode. The calibration set was assembled by using a Brereton's design, performing 25 replicate mixtures. The different linear ranges were selected from univariate models, and verified using tests of lack of fit and significance by the ANOVA (Analysis of Variance) study. The studied ranges were Cu (0,30 – 3 $\mu\text{g L}^{-1}$), Pb (1 – 10 $\mu\text{g L}^{-1}$), Cd (0,5 – 5 $\mu\text{g L}^{-1}$), Ni (0,3 – 3 $\mu\text{g L}^{-1}$), Co (0,09 – 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$) e Zn (0,6 – 6 $\mu\text{g L}^{-1}$). The voltammograms were preprocessed with the algorithms AsLS (asymmetric least squares) and icoshift (interval-correlation-shifting) in order to perform baseline correction and peak alignment, respectively. The following multivariate calibration algorithms were evaluated: partial least-squares regression (PLS) and multiple linear regression with prior variable selection by successive projections algorithm (SPA-MLR). For the validation of the calibration models 10 mixtures with random concentration of each analyte were used, resulting in RMSEV between 0,03 and 0,86 $\mu\text{g L}^{-1}$. As an application of the developed method in the analysis of real samples, hydrated ethyl alcohol fuel (HEAF) was chosen as target matrix. The determination of inorganic contaminants in ethanol fuel samples is important to ensure product quality and pollution control due to release of toxic metals by burning the fuel. The validated models were satisfactorily tested in commercial samples of HEAF from different gas stations of João Pessoa, Brazil.

Keywords: voltammetry; simultaneous determination; multivariate calibration; variable selection; ethanol fuel.

Capítulo

1



Determinação simultânea de Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn em etanol combustível por voltametria de redissolução adsortiva e calibração multivariada

Introdução

1 INTRODUÇÃO

O etanol é um produto resultante do processo de fermentação dos açúcares produzidos de diversas fontes vegetais como cana-de-açúcar, milho ou mandioca. ^[1] O etanol usado como combustível nos automóveis que circulam no Brasil é classificado como anidro ou hidratado, dependendo do seu uso. O etanol anidro combustível (EAC) é aquele misturado à gasolina numa proporção de 25% (v/v). Já o etanol hidratado combustível (EHC) é utilizado diretamente como combustível. Assume-se que a utilização destes biocombustíveis em veículos de transporte ou passeio vem contribuir para a redução dos níveis de emissão de CO₂ na atmosfera. Por esses motivos, o uso desse biocombustível tem sido incentivado pelo governo e organizações de defesa do ambiente, sendo necessário ter um controle específico desses constituintes para avaliar seus possíveis impactos. ^[1]

A contaminação, não só do etanol, mas de combustíveis em geral, pode ser introduzida durante processos corrosivos dentre outros pelas colunas de destilação, reservatórios das destilarias e de postos de combustíveis ^[2,3]. Pode acontecer desde a produção até a estocagem do produto para o consumidor final. ^[4] A legislação vigente, que estabelece as normas do etanol combustível no país relacionadas aos parâmetros de qualidade (resolução ANP nº 7, de 2011), contempla poucos contaminantes químicos. Dentre estes, a concentração de Cu é limitada no etanol anidro em 0,07 mg kg⁻¹. Por sua vez, a concentração de Fe é controlada no etanol hidratado (máximo de 5 mg kg⁻¹), pois atribui-se a seus compostos um aumento no desgaste e também a formação de depósitos nos componentes dos motores, sendo a sua determinação de fundamental interesse para o controle da qualidade do etanol. ^[5,6]

A determinação de elementos-traço em matrizes complexas tem sido um tema bastante abordado nos últimos anos devido aos efeitos prejudiciais associados à presença desses elementos. Assim justifica-se, a

busca pelo desenvolvimento e/ou aprimoramento de técnicas sensíveis que permitam o monitoramento e quantificação de elementos-traço com análises simples, rápidas e de baixo custo, beneficiando órgãos regulamentadores que estabelecem o teor máximo permitido desses componentes na matriz etanol. [5,7] Além disso, tem-se a determinação de substâncias potencialmente contaminantes que não constam da resolução atual. [8]

As técnicas mais usadas na determinação de elementos-traço em diferentes amostras são: ICP OES (espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente), ICP-MS (espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente), GFAAS (espectrometria de absorção atômica com forno de grafite), NAA (análise por ativação com nêutrons) e cromatografia de íons. Porém, essas técnicas requerem instrumentação sofisticada, cuja aquisição e manutenção são dispendiosas para análises rotineiras. [2]

As técnicas eletroanalíticas tais como as técnicas voltamétricas de redissolução, por exemplo, podem ser utilizadas na determinação de metais-traço, [8,9] devido aos seus baixos limites de detecção e possibilidade de determinações simultâneas. Na voltametria de redissolução, o analito é acumulado na superfície do eletrodo de trabalho numa etapa de pré-concentração para, posteriormente, retornar à solução em análise por meio de uma reação redox (redissolução). A corrente medida durante esse processo permite a quantificação de concentrações subnanomolares. A principal limitação dessa técnica está no seu uso para determinação simultânea, em que vários processos de interferência – caracterizados pela sobreposição ou desaparecimento de picos e formação de compostos intermetálicos – podem levar a erros consideráveis na estimativa das concentrações. Nesse sentido, o uso de técnicas quimiométricas de calibração multivariada pode ser eficaz na modelagem das interferências, proporcionando a estimativa correta das concentrações.

A aplicação de técnicas quimiométricas a dados eletroanalíticos tem sido pouco relatada na literatura quando comparada com sua utilização em dados espectroscópicos. [10] Porém, várias ferramentas quimiométricas têm sido utilizadas para a resolução de sinais e de calibração de vários analitos, se mostrando uma poderosa ferramenta analítica para sistemas eletroquímicos [11-13], com aplicações no campo dos alimentos [13], produtos farmacêuticos [14], pesticidas, combustíveis [15] e meio ambiente [16].

1.1 Objetivos

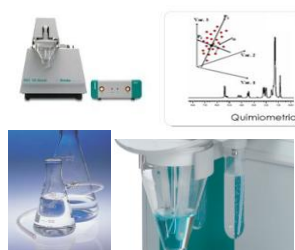
O principal objetivo deste trabalho foi realizar a determinação simultânea de Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn por voltametria de pulso diferencial com redissolução adsortiva (DPAdSV) e calibração multivariada em amostras comerciais de etanol combustível.

Para alcançar o objetivo principal, alguns objetivos específicos podem ser destacados, tais como:

- ✓ Avaliar as técnicas de calibração multivariada tais como a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS1) e a regressão linear múltipla após seleção de variáveis com algoritmo das projeções sucessivas (SPA-MLR);
- ✓ Avaliar os algoritmos AsLS e icoshift como estratégias para correção de linha de base e alinhamento de picos no desenvolvimento de modelos de calibração multivariada.

Capítulo

2



Determinação simultânea de Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn em etanol combustível por voltametria de redissolução adsortiva e calibração multivariada

Fundamentação Teórica

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Voltametria

Na voltametria, as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir de medidas de corrente em função do potencial aplicado, que varia com o tempo. A voltametria é amplamente utilizada como ferramenta para estudos fundamentais de reações redox em vários meios, processos de adsorção em superfícies, mecanismos de transferências de elétrons em superfícies de eletrodos quimicamente modificados, permitindo a determinação de componentes eletroativos. [17,18]

A célula eletroquímica para análise voltamétrica é constituída por três eletrodos: o eletrodo de trabalho, em que ocorre a reação eletroquímica de interesse; o eletrodo de referência, cujo potencial é constante, permanecendo estável sob as condições de medida; e um eletrodo auxiliar, por onde flui a corrente da célula eletroquímica. [8] O potencial é aplicado entre o eletrodo de trabalho e o de referência, variando o potencial a uma velocidade constante em função do tempo. O sinal analítico voltamétrico corresponde a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, a qual se desenvolve em condições que estimulam a polarização do eletrodo de trabalho durante a eletrólise da espécie de interesse em uma célula eletroquímica. [19] O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente e o resultado da corrente em função do potencial expresso em um gráfico é conhecido como voltamograma. [20]

Com relação ao eletrodo de trabalho, diferentes tipos são conhecidos, classificados segundo o material empregado na sua construção e dimensões. O eletrodo de mercúrio é um dos eletrodos de trabalho mais usados em voltametria, podendo ser empregado em três configurações diferentes: eletrodo gotejante de mercúrio (EGM), eletrodo de gota estática de mercúrio (SMDE) e eletrodo de gota pendente de

mercúrio (HDME). Neste último, o voltamograma é registrado em uma única gota imóvel na extremidade de um capilar. Adicionalmente, o mercúrio pode ser usado na forma de um filme fino (MTFE), sendo eletroquimicamente depositado em superfícies sólidas como platina e carbono vítreo.

O eletrodo de mercúrio é comumente empregado na região de +0,3V a -2,3V. Nessa região de potencial ocorrem os processos redox da maioria dos íons metálicos e de um grande número de espécies orgânicas, o que vem a justificar o seu amplo emprego como eletrodo de trabalho em diversas aplicações. [21]

A corrente obtida em medidas voltamétricas apresenta duas componentes: a corrente faradaica e a corrente capacitiva. A corrente de interesse analítico na voltametria é a corrente faradaica, que surge devido à oxidação ou à redução do analito no eletrodo de trabalho. Essa corrente é proporcional à quantidade de produto de uma reação química na interface eletrodo/solução. Já a corrente capacitiva surge toda vez que ocorre a polarização do eletrodo de trabalho. A interface eletrodo/solução comporta-se como se fosse um capacitor de placas paralelas, e a corrente de carga deste capacitor não proveniente de reação redox é denominada corrente capacitiva. A corrente capacitiva normalmente controla o limite de detecção na voltametria, e pode ser minimizada pela forma da amostragem da corrente nas técnicas de pulso. [22] Assim, as técnicas voltamétricas de pulso proporcionam baixos limites de detecção pela diminuição da corrente capacitiva, boa exatidão e tempo relativamente curto de análise, compensando as limitações de outras técnicas não pulsadas.

2.1.1 Voltametria de pulso diferencial

A voltametria de pulso diferencial (DPV) tem sido aplicada em diversas determinações de substâncias orgânicas e inorgânicas que são encontradas em níveis-traço em diversas matrizes, por apresentar limites de detecção excepcionalmente baixos.

Nesta técnica, pequenos pulsos de potencial com amplitude na faixa de 10-100 mV são sobrepostos em uma rampa linear de potencial e a corrente é medida ao final do pulso. Esse tipo de amostragem minimiza a corrente capacitiva que cai exponencialmente após a aplicação do pulso, enquanto que a corrente faradaica cai linearmente. Assim, aumenta-se a razão entre a corrente faradaica e a corrente capacitiva. [23]

Nas medidas por pulso diferencial registra-se a diferença de intensidade de corrente, Δi , em que a corrente é medida antes da aplicação do pulso na posição 1 e no final do pulso, na posição 2 (Figura 2-1a). Por ser uma técnica diferencial, a resposta é apresentada em forma de pico (figura 2-1b).

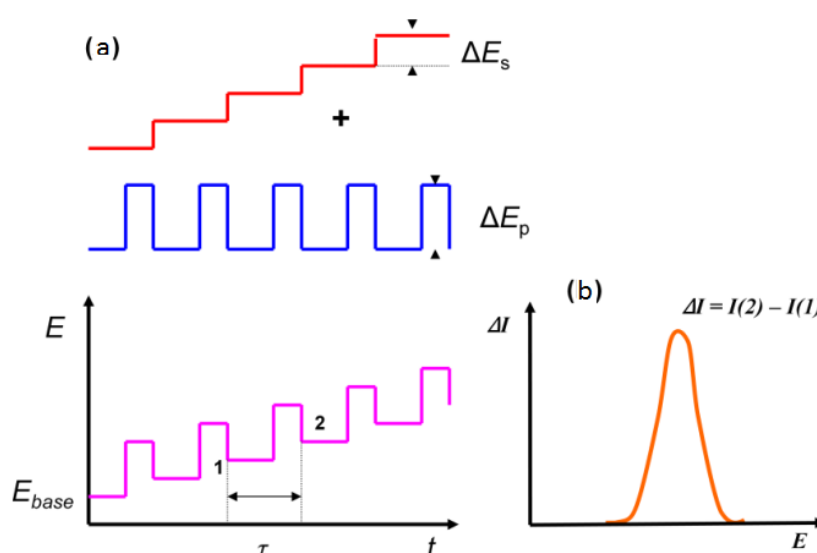


Figura 2-1 a) Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial. b) Voltamograma resultante. [8]

Com a utilização de técnicas voltamétricas de redissolução associadas à voltametria de pulso diferencial, chega-se a limites de detecção inferiores a 10^{-9} mol L⁻¹. A pré-concentração na análise voltamétrica apresenta a vantagem de poder ser feita no próprio eletrodo de trabalho, sendo, sob este aspecto, bastante fácil e conveniente a sua utilização. [24]

2.1.2 Voltametria de redissolução

A voltametria de redissolução é uma técnica eletroquímica bastante importante na análise de metais-traço. [25] O termo redissolução significa que, durante a determinação, o produto de pré-concentração é redissolvido na solução inicial a partir do eletrodo de trabalho, por meio de uma técnica de varredura de potencial, registrando-se um pico de corrente que é proporcional à concentração da espécie.

Na etapa de deposição ocorre a pré-concentração do analito no eletrodo de trabalho durante um período de tempo, dada pelo controle do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. O analito é acumulado na superfície do eletrodo, em que a concentração do analito apresenta-se bem maior do que na solução devido à menor área, obtendo-se assim um sinal analítico maior quando relacionada à concentração presente na solução. [26-28] O tempo de deposição é escolhido em função da espécie eletroativa e de sua concentração, geralmente entre 30s e 300s. [29] Após a etapa de deposição ocorre uma etapa de equilíbrio e uma de determinação, sendo que esta última consiste na volta à solução da espécie anteriormente eletrodepositada, ou seja, a etapa de redissolução. [30] As técnicas mais utilizadas na etapa de determinação são a voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada. [31]

A voltametria de redissolução pode ser entendida pela forma como o analito é acumulado na superfície do eletrodo de trabalho. São elas: a voltametria de redissolução anódica, a voltametria de redissolução catódica e a voltametria de redissolução adsortiva. [32]

A voltametria de redissolução adsortiva elimina algumas limitações das outras técnicas de redissolução. Por exemplo, na redissolução anódica, é fundamental que o metal a ser determinado forme uma amálgama ou liga com o eletrodo de trabalho. Já na voltametria de redissolução catódica, o analito precisa reagir com o eletrodo, formando um sal insolúvel. Nesses casos, é comum que a curva de calibração perca linearidade se o analito estiver em altas concentrações, prejudicando a formação do depósito na superfície do eletrodo. [22,30]

A técnica de redissolução adsortiva é baseada na capacidade que alguns compostos orgânicos e inorgânicos possuem de se adsorverem na superfície do material eletródico. Esta adsorção pode ocorrer espontaneamente, ou pode-se fazer uso de um eletrodo quimicamente modificado para se conseguir tal adsorção. Diversos fatores influenciam na adsorção do analito na superfície do eletrodo, tais como o tipo de solvente, o pH, o potencial de deposição, o material do eletrodo de trabalho, a força iônica e a temperatura. [33]

No caso de metais, a adsorção é feita por meio de seus íons complexos. Adiciona-se à solução contendo o íon metálico um complexante adequado e o complexo formado será acumulado junto à superfície do eletrodo, fazendo com que a etapa de pré-concentração não dependa da solubilidade do metal no material do eletrodo.

Na deposição aplica-se um potencial de deposição (E_d) característico da espécie eletroativa durante um determinado tempo (t_d). Geralmente esse tempo fica entre 30s e 300s, com agitação da solução. É necessário utilizar a agitação à velocidade constante para que ocorra o transporte de massa por convecção da espécie eletroativa junto à superfície do eletrodo de trabalho, assim mantendo a concentração do analito igual à do seio da solução. Além disso, permite uma maior adsorção do metal à superfície do eletrodo. [30,32]

As reações envolvidas nesta etapa são apresentadas nas Equações 2.1 e 2.2:



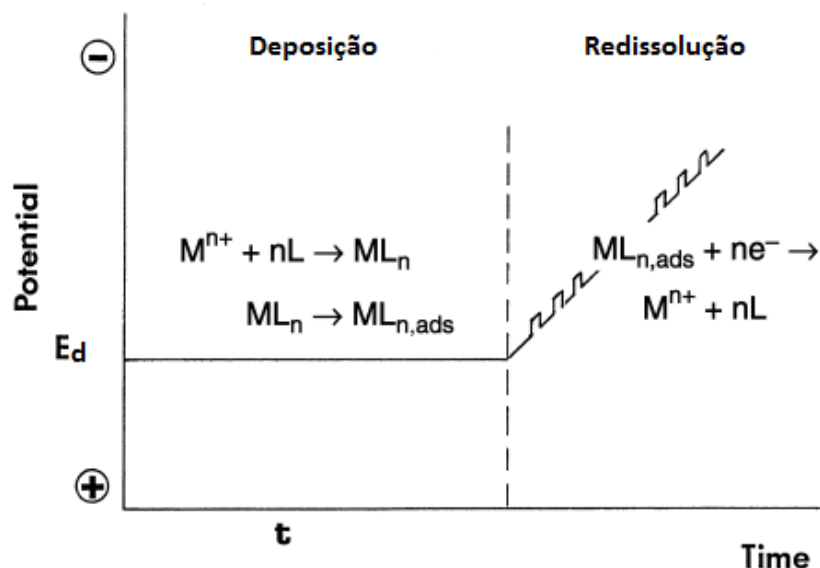
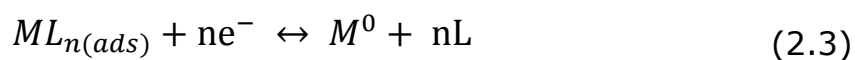


Figura 2-2. Representação esquemática do procedimento usado na voltametria adsortiva com redissolução mostrando as etapas para a deposição e redissolução na determinação de um metal M^{n+} em presença de um ligante L. [32]

Com a etapa de pré-concentração concluída, decorre a etapa de redissolução, em que a varredura acontece em direção ao potencial de redução do analito, observada na Figura 2-2. O complexo adsorvido será reduzido quando atingir o seu potencial de redução. A reação eletródica pode ser representada pela Equação 2.3:



2.2 Quimiometria

A quimiometria pode ser definida como um ramo da Química que relaciona métodos matemáticos e estatísticos para o tratamento e interpretação de dados químicos. Com a moderna instrumentação em analítica, a quantidade de dados obtidos aumentou de forma significativa, em que uma única amostra analisada tem associada a ela um grande

número de respostas. Em virtude dos dados apresentarem natureza multivariada, a quimiometria tem contribuído para o tratamento desses dados de forma rápida e com maior eficiência. Os métodos quimiométricos são aplicados em diversas técnicas instrumentais, mas poucos trabalhos foram realizados no campo da eletroanalítica. [29]

Os métodos e aplicações em quimiometria podem ser reunidos e classificados em diversas áreas como: métodos de planejamento e otimização de experimentos, pré-processamento de sinais analíticos, calibração multivariada, métodos de reconhecimento de padrões, e modelagem de processos multivariados. [34]

2.2.1 Calibração multivariada

A calibração é um procedimento que relaciona a resposta instrumental (sinal analítico) a uma determinada propriedade da amostra, neste caso a concentração do analito. O modelo construído é usado para fazer predições da propriedade analisada e extrair informações relevantes do procedimento analítico. [35]

Os métodos de calibração multivariada são bastante utilizados para tratamentos de dados em química analítica. Estes permitem a determinação simultânea de analitos com maior sensibilidade e confiabilidade na presença de interferentes, desde que os interferentes sejam modelados no conjunto de calibração. [16,36]

A calibração multivariada organiza os dados na forma de uma matriz X , de dimensão $n \times m$, na qual as linhas (n) representam as amostras cujo sinal analítico foi registrado e as colunas (m) as variáveis. O vetor y com dimensão n representa o parâmetro de interesse. [34]

Na construção do modelo de calibração multivariada é necessário um conjunto de amostras capaz de proporcionar o estabelecimento de uma relação entre o sinal instrumental à propriedade desejada. De forma racional e estruturada, esse conjunto pode ser construído por meio de experimentos delineados por um planejamento experimental.

2.2.2 Planejamento experimental para calibração: planejamento de Brereton

O modelo de calibração geralmente é desenvolvido a partir de concentrações conhecidas dos analitos em uma mistura com o objetivo prever as concentrações dos mesmos em uma amostra desconhecida. [37]

Na construção de um modelo de calibração utilizam-se diversos níveis de concentração com o objetivo de o modelo construído adquirir informações sobre a falta de ajuste e a capacidade preditiva. Por isso, dois níveis de concentração não são adequados, sendo utilizados de quatro a cinco níveis para cada analito.

A construção do planejamento de calibração para análise multicomponente é descrita a seguir [37]:

1. Determina-se o número de componentes a ser estudado, k , e em seguida os valores máximos e mínimos das concentrações de cada componente;
2. Escolhem-se os níveis de concentração necessários para cada componente, l . Geralmente utilizam-se 4 ou 5 níveis para que o planejamento seja ortogonal, sendo possíveis apenas números primos ou uma potência de um número primo como níveis de concentração, o que significa que são possíveis 3, 4, 5, 7, 8 e 9 níveis, mas não 6 ou 10 níveis;
3. Para decidir o número de experimentos, N , as misturas produzidas tem que obedecer à equação $N = ml^p$, em que l é igual ao número de níveis de concentração, m tem que ser um número inteiro pelo menos igual a 1 e p representa um número inteiro pelo menos igual a 2. Definido m e p com os seus valores mínimos, obteremos misturas de mais de um componente com no mínimo 25 experimentos, em cinco níveis de concentração;

4. O número de blocos encontrado no experimento será igual a $(l - 1)$ e recomenda-se o nível médio, zero (0), como nível repetidor, em que o primeiro experimento emprega este nível para todos os fatores. Geralmente, os experimentos que começam com 2, $2 + l + 1$, $2 + 2(l + 1)$ até $2 + (l - 1) \times (l + 1)$ inicia-se com o nível repetidor 0.
5. Utiliza-se o permutador cíclico, Figura 2.3, para escolha dos restantes dos níveis $(l - 1)$. Apenas certos permutadores cíclicos possuem propriedades para que seus fatores j e $j + l + 1$ sejam ortogonais.

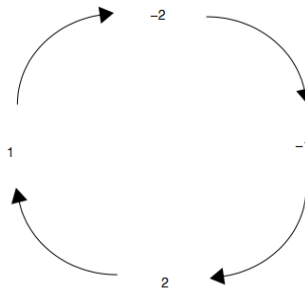


Figura 2-3. Permutador cíclico.

Finalmente seleciona-se uma diferença de vetores em que consiste em $(l - 1)$ números de 0 a $(l - 2)$ dispostos em uma sequência particular. Por exemplo, com 4 números de 0 a 3 gera-se o vetor $\{0, 2, 3, 1\}$.

Para determinar os níveis utilizados na coluna do primeiro bloco partimos dos experimentos 3 a $(2 + l)$, pois para o primeiro e segundo experimento utilizamos o nível do repetidor zero como foi mostrado nas regras acima.

A partir do vetor que foi gerado, observamos que o primeiro número é o zero, ou seja, atribuindo esta posição 0 no permutador cíclico notamos que para o terceiro experimento o nível gerado é com o valor -2. Continuando para o quarto experimento o nível escolhido estará no próximo número da diferença do vetor, sendo o vetor de número 2,

seguindo no sentido horário mais duas posições no permutador cíclico, o nível atribuído será o de valor 2. Nessa lógica os valores de níveis 2, -1 e 2 serão atribuídos aos experimentos 5, 6 e 7, respectivamente.

No segundo bloco (experimentos de 9 a 13), troca-se o permutador de cíclico. Se no primeiro bloco o permutador começa com o nível -2, para o próximo bloco começa-se com o nível -1. Os níveis dos outros experimentos segue a mesma ideia da construção da coluna do primeiro bloco.

Para gerar as demais colunas seguintes do desenho de calibração:

- a. O nível de concentração para o primeiro experimento é sempre no nível repetidor, o zero;
- b. A concentração no segundo experimento estará no mesmo nível que o terceiro experimento da coluna anterior até o experimento $(I^2 - 1)$;
- c. O experimento final estará no mesmo nível que o segundo experimento da coluna anterior.

Portanto, em cada experimento, existe sempre os números de níveis -2, -1, 0, 1 e 2. O resultado do planejamento é uma matriz com o número de experimentos distribuído nas linhas e o número de fatores ou parâmetros representado nas colunas.

2.2.3 AsLS

Algumas técnicas de análise química apresentam naturalmente alterações de linha de base, acarretando dificuldades na interpretação dos dados. Na análise quantitativa, essa inconsistência na linha de base reduz a simplicidade e robustez do modelo de calibração construído, sendo necessária a sua correção. [38]

Em vários programas de controle de instrumentos existe a possibilidade de marcar de maneira gráfica o princípio e o final do pico ou banda medidos e o programa constrói uma linha conectando esses pontos como uma estimativa da linha de base. Esta metodologia consome muito tempo, limita a reprodutibilidade e na maioria são metodologias subjetivas.

O uso do AsLS (mínimos quadrados assimétricos) tem se mostrado eficaz para correção de linha de base, pois é um algoritmo de fácil utilização, mantém a integridade do pico, rápido para tratar grandes conjuntos de dados, a flexibilidade da linha de base pode ser ajustada com um parâmetro e a posição pode ser modificada com outro parâmetro. [39]

Na correção da linha de base mediante o algoritmo AsLS, primeiro estima-se um polinômio de grau fixo que depois é subtraído do voltamograma. O algoritmo combina uma suavização com uma ponderação assimétrica dos desvios referente ao sinal suavizado para a estimativa da linha de base. [40]

Existem dois parâmetros: w é peso atribuído para modificar a linha de base e λ é o valor do parâmetro que dá a flexibilidade por meio da suavização. Os valores dos dois parâmetros são atribuídos pelo analista dependendo dos dados. Geralmente, os valores se encontram entre $0,001 \leq w \leq 0,1$ e $10^2 \leq \lambda \leq 10^9$ para sinais com picos positivos.

O AsLS faz uma primeira suavização e fixa todos os que ficaram abaixo dessa suavização. Depois volta a fazer outra suavização corrigindo

a importância de cada variável, sendo de peso maior as que ficaram abaixo do suavizado anterior e assim sucessivamente até estimar a linha de base. O algoritmo é programado para fazer até 20 interações.

Com os valores dos dois parâmetros escolhidos, a correção da linha de base é completamente reprodutível para todos os dados. Porém, os valores adotados para a correção são escolhidos manualmente, a partir da observação do banco de dados a ser analisado. [39]

2.2.4 Icoshift

O algoritmo surgiu devido à necessidade de alinhamento conjuntos de dados cromatográficos [41] e espectroscópicos [42]. O algoritmo de otimização da correlação mediante deslocamentos por intervalos (*icoshift*) é uma ferramenta versátil para alinhamento espectral, baseada na transferência de intervalos rígida e que utiliza a transformada rápida de Fourier (FFT) para aumentar o alinhamento simultâneo de todos os espectros de um conjunto de dados.

O algoritmo é composto por três partes essenciais:

- ✓ Definição do intervalo;
- ✓ Correlação cruzada de cada intervalo maximizada pela FFT;
- ✓ Reconstrução do sinal.

O alinhamento realizado em grandes bases de dados é de alta resolução, mantendo as informações relevantes. O algoritmo possui ferramenta gráfica fornecida para que o usuário seja capaz de avaliar de imediato o resultado alcançado.

2.2.5 Métodos de calibração multivariada

Os métodos mais empregados para a construção de modelos de calibração multivariada em química analítica são a regressão por mínimos quadrados parciais (Partial Least Squares, PLS) e a regressão linear múltipla (Multiple Linear Regression, MLR). [43] Esses métodos são utilizados para a construção de modelos lineares. O PLS trabalha com todas as variáveis para a construção dos modelos de calibração; em contraste, o MLR geralmente requer o uso de uma ferramenta de seleção de variáveis não redundantes na matriz X , a fim de diminuir o número de variáveis e minimizar problemas de multicolinearidade. [44]

2.2.5.1 PLS

O método de regressão por mínimos quadrados parciais foi desenvolvido por Svante H. Wold em 1975. É uma técnica de análise de dados multivariados utilizada para relacionar uma ou mais variáveis de resposta da matriz de concentração Y (Equação 2.5) com diversas variáveis independentes da matriz X (Equação 2.4), baseada no uso de fatores. [45] Antes de realizar a decomposição em fatores, as matrizes X e Y são centradas na média ou autoescaladas como na análise de componentes principais (PCA).

Cada matriz é decomposta na soma de “A” variáveis latentes da seguinte maneira:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} = \sum_{i=1}^a \mathbf{t}_i \mathbf{p}_i^T + \mathbf{E} \quad (2.4)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}^T + \mathbf{F} = \sum_{i=1}^a \mathbf{u}_i \mathbf{q}_i^T + \mathbf{F} \quad (2.5)$$

Em que $\mathbf{T}$ é a matriz dos escores, $\mathbf{P}$ matriz dos pesos e $\mathbf{E}$ a matriz dos resíduos da matriz dos dados (matriz $\mathbf{X}$); $\mathbf{U}$ é a matriz dos escores, $\mathbf{Q}$ matriz dos pesos e $\mathbf{F}$ a matriz dos resíduos da matriz da propriedade a determinar (matriz $\mathbf{Y}$).

As matrizes não são fatoradas de forma independente, mas de forma simultânea, estabelecendo uma relação interna entre os escores dos blocos $\mathbf{X}$ e $\mathbf{Y}$, de forma que para cada componente a , a seguinte relação seja obtida, Equação 2.6:

$$\hat{\mathbf{u}}_a = \mathbf{b}_a t_a \quad (2.6)$$

Em que o símbolo $\hat{}$ indica que é um vetor calculado de y ; $\mathbf{b}_a$ é o coeficiente de regressão para cada componente. A partir dessa relação calcula-se o valor de $\mathbf{Y}$.

Uma vez estabelecido o modelo de calibração, realiza-se a predição da propriedade em um novo conjunto de amostras definidas de acordo com a Equação 2.7:

$$\mathbf{y}_i^T = \mathbf{b}_o^T \mathbf{x}_i^T \mathbf{B} \quad (2.7)$$

Sendo $\mathbf{x}_i$ o vetor que define o sinal analítico da amostra, $\mathbf{y}_i$ o vetor de concentrações ou propriedades a determinar e $\mathbf{b}_o^T$ um vetor que permite realizar a predição da amostra sem necessidade de decompor em matrizes de escores e pesos. [46]

A capacidade preditiva do modelo de calibração multivariada pode ser determinada por meio da avaliação da raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão (RMSEP), ilustrada na Equação 2.8.

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{prev}}} (y_{i,\text{prev}} - \hat{y}_{i,\text{prev}})^2}{n_{\text{prev}}}} \quad (2.8)$$

Em que n_{prev} é o número de amostras do conjunto de previsão, e o $y_{i,\text{prev}}$ é valor do parâmetro de interesse da i -ésima amostra do conjunto de previsão e $\hat{y}_{i,\text{prev}}$ é o valor do parâmetro estimado pelo modelo.

2.2.5.2 MLR

Na construção de um modelo de regressão linear múltipla, cada variável dependente da matriz Y é expressa como combinação linear das variáveis independentes da matriz X e um vetor b_{MLR} que contém os coeficientes de regressão (Equação 2.9):

$$Y_{(cal)} = X_{(cal)} b_{(MLR)} + e \quad (2.9)$$

Em que o vetor b_{MLR} dos coeficientes da regressão é calculado utilizando os mínimos quadrados parciais ilustrada na Equação 2.1.0:

$$b_{(MLR)} = (X_{(cal)}^T X_{(cal)})^{-1} X_{(cal)}^T Y_{(cal)} \quad (2.1.0)$$

Em que os índices sobrescritos -1 e T representam a inversão e transposição da matriz ou vetor, respectivamente.

Com o modelo determinado, os valores de concentração ou parâmetro de interesse em uma amostra desconhecida podem ser estimados a partir da Equação 2.1.1:

$$Y_{(prev)} = X_{(prev)} b_{(MLR)} + e \quad (2.1.1)$$

O modelo de regressão linear múltipla obedece à condição de solucionar sistemas de equações lineares simultâneas. Porém possui uma limitação para sua aplicação devido à restrição que o número de amostras deve ser igual ou superior ao número de variáveis. Caso essa restrição não seja satisfeita, o sistema torna-se indeterminado. [22]

Outra limitação no modelo MLR é que a matriz $(X_{cal}^T X_{cal})$ pode não apresentar inversa ou promover a propagação de erros quando existir forte correlação ou multicolinearidade entre as variáveis. Este problema pode ser resolvido utilizando um algoritmo de seleção de variáveis. [47]

2.2.6 Seleção de variáveis

Os algoritmos de seleção de variáveis que mais se destacam são: algoritmo genético (GA), stepwise (SW), algoritmo Jack-knife (JK) e algoritmo das projeções sucessivas (SPA). [48] Nesse trabalho foi utilizado apenas o algoritmo SPA.

O algoritmo das projeções sucessivas (SPA) para calibração apresenta três etapas de operação. Na primeira etapa o algoritmo seleciona subconjuntos de variáveis representativas minimizando a multicolinearidade. [48-49] Na segunda fase o algoritmo seleciona o melhor subconjunto de variáveis com base no critério de avaliar a capacidade de previsão de um modelo MLR, sendo escolhido pelo menor valor do erro médio da raiz quadrada de previsão para o conjunto de validação, RMSEV [50], descrito pela Equação 2.1.2, se o conjunto for independente, ou pelo RMSECV, ilustrado na Equação 2.1.3, se o método empregado é por validação cruzada.

$$\text{RMSEV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{val}}} (y_{i,\text{val}} - \hat{y}_{i,\text{val}})^2}{n_{\text{val}}}} \quad (2.1.2)$$

Em que $y_{i,\text{val}}$ e $\hat{y}_{i,\text{val}}$ são os valores de referência e previstos do parâmetro de interesse na i -ésima amostra de validação e n_{val} é o número de amostras de validação.

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{cal}}} (y_{i,\text{cal}} - \hat{y}_{i,\text{cal}})^2}{n_{\text{cal}}}} \quad (2.1.3)$$

Em que $y_{i,\text{cal}}$ e $\hat{y}_{i,\text{cal}}$ são os valores de referência e previstos do parâmetro de interesse na i -ésima amostra de calibração e n_{cal} é o número de amostras de calibração.

O subconjunto que foi escolhido é submetido na terceira fase a um procedimento de eliminação para determinar se alguma variável poderá ser removida sem que haja perda significativa na capacidade de previsão do modelo formado.

Os modelos SPA-MLR são simples e parcimoniosos quando comparados aos modelos que utilizam todas as variáveis em sua modelagem. Diversos estudos demonstraram que a capacidade preditiva de seus modelos é comparável ou até melhor do que os modelos PLS com todas as variáveis. [\[51-52\]](#)

Capítulo

3



Determinação simultânea de Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn em etanol combustível por voltametria de redissolução adsortiva e calibração multivariada

**Revisão
Bibliográfica**

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A análise de dados está se tornando cada vez mais um aspecto importante da eletroanalítica. Os métodos voltamétricos, por exemplo, permitem obter pleno uso de grandes quantidades de dados coletados, consentindo aos químicos eletroanalíticos novas abordagens de extração de informações úteis dos dados analisados.

Existem várias razões pelas quais a análise de dados tornou-se uma importante área da ciência analítica. Um desses motivos deve-se ao número crescente de instrumentos analíticos fornecerem dados multivariados. [53] O problema enfrentado no tratamento de dados eletroanalíticos é como interpreta-los e garantir que o máximo de informação possível seja extraído. [12]

A Tabela 3.1 fornece uma observação geral das técnicas de calibração multivariada para determinação simultânea de metais por métodos voltamétricos, citando os metais quantificados e o tipo de técnica voltamétrica utilizada. Os métodos relacionados nessa tabela possuem soluções a problemas comumente encontrados em determinação simultânea de metais, principalmente sobreposição de picos e interferência mútua no processo de acumulação na superfície do eletrodo de trabalho. Assim, a aplicabilidade das técnicas de calibração multivariada na determinação simultânea de metais, possibilitando desde a especiação química para um metal, até a determinação de cinco metais simultaneamente. Entretanto, vale lembrar que este último trabalho não realiza a determinação dos elementos em concentrações-traço.

Em vista dos desempenhos analíticos semelhantes para os tipos de técnicas consultados, conclui-se que as abordagens fornecem modelos equivalentes no que diz respeito à capacidade de ajuste e de previsão. Nesses casos, uma equação linear é suficiente para explicar o comportamento dos sistemas eletroquímicos de determinação simultânea de metais.

Tabela 3.1. Técnicas de calibração multivariada empregadas na determinação simultânea de metais utilizando voltametria.

Metais					Técnica Quimiométrica	Técnica Voltamétrica	Ref.
Sb(III)	Sb(V)				PLS	DPAdSV	[54]
Cr(III)	Cr(VI)				PLS	DPAdSV	[55]
Cu(II)	Zn(II)				ANN	DPASV	[56]
Cu(II)	Mo(VI)				PC-ANN	DPAdSV	[57]
Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)			PLS	DPASV	[36]
Cu(II)	Pb(II)	Zn(II)			PLS	SWASV	[16]
Cd(II)	Pb(II)	Sn(IV)			PLS	DPP	[58]
Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)			ANN	DPAdSV	[59]
Pb(II)	In(III)	Cd(II)	Tl(I)		PLS; PCR	DPASV	[11]
Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)	Zn(II)		PLS	DPV	[60]
Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)	Se(II)		PLS	DPASV	[61]
Cd(II)	In(III)	Tl(I)	Pb(II)		CLS; ILS	SWASV	[62]
Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)	Zn(II)		ANN	SWASV	[63]
Pb(II)	In(III)	Cd(II)	Tl(I)		MCR-ALS; PLS; DCLS	DPASV	[64]
Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)	Ni(II)	V(V)	CLS; PLS; PCR; ITTFA	DPP	[65]

Considerando a aplicação final dos modelos de calibração multivariada na análise de amostras de etanol, é importante também a busca na literatura dos teores dos metais de interesse, bem como os métodos analíticos empregados na quantificação desses contaminantes inorgânicos em níveis residuais em etanol combustível. [2]

Depois de 1998 houve um grande crescimento na análise de espécies catiônicas por diferentes técnicas e diversas metodologias como a espectrometria atômica em chama emissão atômica em chama [4, 66-68], espectrofotometria UV Vis, espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP MS) [69] e metodologias voltamétricas [3,9,70-71].

Em virtude da importância analítica relacionada à presença dessas espécies catiônicas no etanol combustível, fez-se um levantamento dos valores de concentração descritos na literatura para os metais de interesse determinados por várias técnicas analíticas (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 - Concentrações de Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn encontradas em etanol combustível por diferentes técnicas analíticas.

Metal	Técnica	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ref.	Metal	Técnica	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ref.
Cu	FAAS	5,4	[66]	Cd	ETAAS	0,6	[68]
	ETAAS	4,9	[66]		FAAS	4,4	[66]
	FAAS	2,2	[67]	Ni	ETAAS	5,2	[66]
	ICP-MS	10,7	[59]		FAAS	3,6	[67]
	ETAAS	3,7	[4]		ICP-MS	0,2	[69]
	DPASV	2,6	[70]		DPAdSV	1,5	[71]
	SWSV	13,3	[3]	Co	ICP-MS	0,02	[69]
	DPV	40	[9]		FAAS	6,3	[66]
Pb	ETAAS	0,5	[68]	Zn	ETAAS	7,1	[66]
	SWSV	0,5	[70]		FAAS	4,2	[67]
	DPV	168	[9]		DPV	6,5	[9]

Observa-se na Tabela 3.2 que, a presença de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em amostras de etanol combustível ocorrem em concentrações variadas, entre 21 ng L^{-1} a $170 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. De maneira geral, eles se classificaram em faixas de baixas concentrações e, portanto, observa-se o emprego de técnicas específicas para a determinação de analitos nessas concentrações, com uma predominância de métodos espectroanalíticos. É importante ressaltar que na literatura consultada não foram encontrados métodos eletroanalíticos para determinação simultânea de Cd^{2+} e Co^{2+} em amostras de etanol combustível.

Capítulo

4



Determinação simultânea de Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn em etanol combustível por voltametria de redissolução adsortiva e calibração multivariada

Metodologia

4 METODOLOGIA

4.1 Instrumentação

As medidas de pH foram obtidas em um medidor de pH Tekna T-1000. As medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PGSTAT 101 da AUTOLAB acoplado ao módulo polarográfico 663 VA Stand[®] da Metrohm (Figura 4-1).

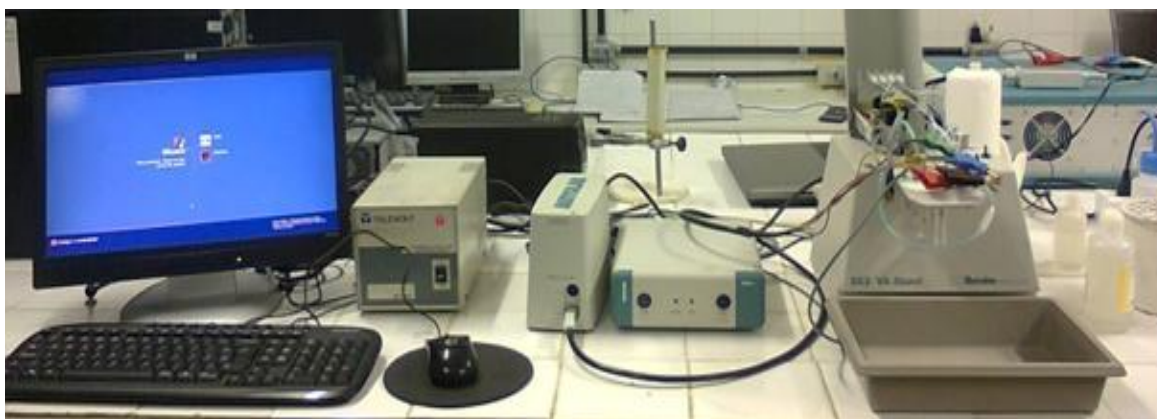


Figura 4-1 Potenciostato/galvanostato PGSTAT 101 da AUTOLAB acoplado ao módulo polarográfico 663 VA Stand[®] da Metrohm.

A determinação simultânea dos metais-traço por voltametria foi baseada na configuração clássica de três eletrodos, sendo utilizado como eletrodo de referência Ag/AgCl com solução saturada de KCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$), como eletrodo auxiliar um fio de platina e como eletrodo de trabalho utilizou-se o eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE), e todo o resíduo obtido foi armazenado. A remoção do O_2 foi realizada antes das medidas pelo borbulhamento de N_2 de alta pureza.

4.2 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados na realização deste trabalho foram de grau analítico. As soluções aquosas foram preparadas com água deionizada em sistema Milli-Q Plus (Millipore).

Uma solução estoque de 10 mg L^{-1} foi preparada para cada um dos respectivos cátions metálicos a partir de soluções-padrão para análise espectrométrica 1000 mg L^{-1} em 2% (v/v) de HNO_3 (Sigma-Aldrich).

Uma solução estoque de dimetilglioxima (DMG, Merck) foi preparada na concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em etanol. A concentração utilizada na cela eletroquímica foi de $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$ [72]. O agente complexante dimetilglioxima foi utilizado para formar complexos com os íons metálicos Ni^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} [20,73-76].

Uma solução estoque de 8-hidroxiquinolina (oxina, Sigma-Aldrich) a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada em HCl $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ e por diluição se obteve a solução de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de oxina. A concentração utilizada na cela eletroquímica foi de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ [72]. O agente complexante 8-hidroxiquinolina foi utilizado para formar complexos com os íons metálicos Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} [20,74,77].

Uma solução correspondente a 1L de solução do sal de sódio do ácido 2-[4-(2-hidroxietil)1-piperazinil]-etanosulfônico (HEPES, Sigma-Aldrich) na concentração $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. O pH da solução-tampão HEPES foi ajustado para pH 9 por meio de adição de ácido clorídrico concentrado (Synth).

4.3 Procedimento experimental

O planejamento empregado para a construção dos modelos de calibração para quantificação de Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn foi constituído de 25 experimentos em 5 níveis de concentração diferentes para cada metal (Tabelas 4.1 e 4.2). [37]

Tabela 4.1 - Níveis de concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ para a construção do conjunto de calibração.

Exp.	Fatores					
Níveis	Cu	Pb	Cd	Ni	Co	Zn
-2	0,3	1,0	0,6	0,3	0,1	0,7
-1	1,3	4,1	2,3	1,2	0,2	2,1
0	1,8	6,2	3,4	1,8	0,3	3,6
1	2,6	8,3	4,5	2,4	0,5	5,1
2	3,3	10,4	5,6	2,9	0,6	6,5

Tabela 4.2 - Planejamento de experimentos para a construção dos modelos de calibração. Valores de concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$.

	Fatores					
Exp.	Cu	Pb	Cd	Ni	Co	Zn
1	1,8	6,2	3,4	1,8	0,3	3,6
2	1,8	1,0	0,6	2,9	0,2	6,5
3	0,3	1,0	5,6	1,2	0,6	3,6
4	0,3	10,4	2,3	2,9	0,3	2,1
5	3,3	4,1	5,6	1,8	0,2	2,1
6	1,3	10,4	3,4	1,2	0,2	5,1
7	3,3	6,2	2,3	1,2	0,5	6,5
8	1,8	4,1	2,3	2,4	0,6	5,1
9	1,3	4,1	4,5	2,9	0,5	3,6
10	1,3	8,3	5,6	2,4	0,3	6,5
11	2,6	10,4	4,5	1,8	0,6	6,5
12	3,3	8,3	3,4	2,9	0,6	0,7
13	2,6	6,2	5,6	2,9	0,1	5,1
14	1,8	10,4	5,6	0,3	0,5	0,7
15	3,3	10,4	0,6	2,4	0,1	3,6
16	3,3	1,0	4,5	0,3	0,3	5,1
17	0,3	8,3	0,6	1,8	0,5	5,1
18	2,6	1,0	3,4	2,4	0,5	2,1
19	0,3	6,2	4,5	2,4	0,2	0,7
20	1,8	8,3	4,5	1,2	0,1	2,1
21	2,6	8,3	2,3	0,3	0,2	3,6
22	2,6	4,1	0,6	1,2	0,3	0,7
23	1,3	1,0	2,3	1,8	0,1	0,7
24	0,3	4,1	3,4	0,3	0,1	6,5
25	1,3	6,2	0,6	0,3	0,6	2,1

As Tabelas 4.3 e 4.4 descrevem os valores dos experimentos realizados para obtenção do conjunto de validação, o qual contém 10 amostras com concentrações aleatórias dos metais.

Tabela 4.3 - Níveis de concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ para a construção do conjunto de validação.

Exp.	Fatores					
Níveis	Cu	Pb	Cd	Ni	Co	Zn
1	0,8	2,5	1,4	0,7	0,1	1,4
2	1,6	5,1	2,8	1,4	0,3	2,8
3	2,2	7,1	3,8	2,0	0,4	4,2
4	2,8	9,0	4,9	2,6	0,5	5,6

Tabela 4.4 - Conjunto de validação com quatro níveis de concentrações para os fatores Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn.

Exp.	Cu	Pb	Cd	Ni	Co	Zn
1	0,8	9,0	1,4	2,0	0,3	4,2
2	2,8	7,1	1,4	1,4	0,3	5,6
3	2,2	2,5	4,9	0,7	0,4	2,8
4	1,6	5,1	3,8	2,6	0,5	1,4
5	2,2	9,0	2,8	0,7	0,1	5,6
6	2,8	5,1	3,8	1,4	0,5	2,8
7	0,8	7,1	4,9	2,0	0,3	1,4
8	2,2	9,0	2,8	0,7	0,3	1,4
9	0,8	7,1	1,4	2,0	0,5	2,8
10	2,8	5,1	4,9	2,6	0,1	4,2

Um tratamento prévio para as amostras de etanol foi realizado. Alíquotas de 100 mL de AEHC foram aquecidas à temperatura média de 110°C até a evaporação completa, o resíduo foi tratado com HNO_3 0,5% (v/v) em balão volumétrico de 25 mL, posteriormente uma alíquota de 100 μL foi submetida à análise. [67] Para verificação da exatidão do método desenvolvido, foi realizado um estudo da recuperação aparente (%R) dos cátions metálicos nas amostras pré-tratadas em três amostras reais de etanol combustível (Equação 4.1).

$$\%R = \frac{[C]_1 - [C]_2}{[C]_3} \times 100 \quad (4.1)$$

Sendo:

$[C]_1$ = concentração do analito na amostra fortificada;

$[C]_2$ = concentração do analito na amostra não fortificada;

$[C]_3$ = concentração do analito adicionada à amostra fortificada.

As medidas voltamétricas foram realizadas em temperatura ambiente em 10,0 mL de eletrólito suporte desaerado com N_2 por 60 segundos. Os voltamogramas de pulso diferencial foram registrados em solução-tampão HEPES 0,01 mol L⁻¹ pH 9.

A otimização dos fatores da técnica foi observado a partir dos gráficos dos metais simultaneamente por meio da corrente em relação aos fatores. Dessa forma, os valores adotados foram:

- ✓ Incremento de Potencial (ΔE_s): 2 mV
- ✓ Potencial de deposição (E_d): -0,8 V
- ✓ Tempo de deposição (T_d): 30 s
- ✓ Amplitude do pulso (ΔE_p): 75 mV
- ✓ Tempo de pulso (T_p): 40 ms
- ✓ Tempo de equilíbrio (T_e): 5 s
- ✓ Velocidade de Varredura (v): 20 mV s⁻¹

Os parâmetros de desempenho analítico limite de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram calculados para os modelos de calibração univariada e multivariada. Os LOD e o LOQ para calibração univariada foram calculados por meio das Equações 4.2 e 4.3: [31]

$$LOD = 3S_b/b \quad (4.2)$$

$$LOQ = 10S_b/b \quad (4.3)$$

Em que S_b é o desvio-padrão da média do sinal do branco em eletrólito puro e b a sensibilidade da curva analítica univariada, ou seja, o coeficiente angular em um nível de significância de 95% de confiança.

Os LOD e o LOQ para os modelos de calibração multivariada foram obtidos a partir das equações 4.4 e 4.5: [78-79]

$$LOD = 3,3 \delta_x \mid \mid b_k \mid \mid \quad (4.4)$$

$$LOQ = 10 \delta_x \left| \left| b_k \right| \right| \quad (4.5)$$

Em que δ_x é o desvio padrão do sinal de referência estimado por meio do desvio padrão do valor de NAS para 15 voltamogramas do sinal de referência e b_k é o vetor dos coeficientes de regressão para a espécie de interesse k estimado pelo modelo de calibração multivariada.

O método mais utilizado para avaliar numericamente o ajuste de qualquer modelo é a análise de variância (ANOVA). A tabela 4.5 ilustra as equações para ANOVA de dados experimentais adaptados para modelos obtidos pelo método dos mínimos quadrados (MMQ).

Tabela 4.5 - ANOVA para o ajuste de um modelo pelo MMQ.

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de liberdade (GL)	Média Quadrática (MQ)
Regressão	$\sum n_i [(y_e)_i - y_m]^2$	$p - 1$	$SQ_{reg}/(p-1)$
Resíduo	$\sum \sum [y_{ij} - (y_e)_i]^2$	$n - p$	$SQ_r/(n-p)$
Falta de Ajuste	$\sum n_i [(y_e)_i - y_{im}]^2$	$v - p$	$SQ_{faj}/(v-p)$
Erro Puro	$\sum \sum [y_{ij} - y_{im}]^2$	$n - v$	$SQ_{ep}/(n-v)$

Em que índice i indica o nível da variável x ; índice j refere-se às medidas repetidas da variável y em um dado nível de x ; p = número de parâmetros do polinômio do modelo de calibração; n = número total de medidas; v = número de níveis da variável independente x .

O teste de falta de ajuste faz uma comparação com os vários níveis da variável x , a média quadrática da falta de ajuste (MQ_{faj}) com a média quadrática devida ao erro puro (MQ_{ep}). Assim, usa-se um teste F da razão $(MQ_{faj})/(MQ_{ep})$ para avaliar se o nosso modelo está bem ajustado, para nível de 95% de confiança. Valores altos de MQ_{faj}/MQ_{ep} significarão falta de ajuste, e vice-versa.

No teste de significância da regressão, o valor efetivamente calculado para MQ_{reg} / MQ_r é comparado ao valor tabelado de $F_{1, n-2}$, em um nível de 95% de confiança. Se verificarmos que $MQ_{reg} / MQ_r > F_{1, n-2}$ e observando o gráfico do resíduo, sendo este distribuído de forma

aleatória, teremos então evidência estatística suficiente para aceitar a existência de uma relação linear entre as variáveis y e X . [80]

4.4 Tratamento de dados

Para a determinação da concentração simultânea dos metais Cu, Pb, Cd, Ni, Co, e Zn, foram construídos modelos de calibração multivariada baseados nas técnicas PLS e SPA-MLR. O pré-processamento dos voltamogramas consistiu em uma correção da linha de base mediante o algoritmo AsLS. [38-40]

Os picos de redução de cada analito foram alinhados usando o algoritmo *icoshift*. [41-42] Os voltamogramas foram centrados na média e a escolha das variáveis para os modelos construídos foi realizada com série de teste utilizando 10 amostras do conjunto de validação.

Os algoritmos AsLS, *icoshift* e a calibração com SPA-MLR foram executados em ambiente MATLAB® R2008a versão 7.6.0. O programa UNSCRAMBLER® v9.8 foi usado para fazer a regressão em mínimos quadrados parciais e a predição de metais simultaneamente em amostras comerciais de combustível etanol hidratado.

Capítulo

5



Determinação simultânea de Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn em etanol combustível por voltametria de redissolução adsortiva e calibração multivariada

Resultados e Discussão

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Otimização do procedimento experimental

Primeiramente, realizou-se uma avaliação do pH adequado a formação do íons complexos dos analitos e seus comportamentos eletroanalíticos. Assim, buscou-se encontrar o valor de pH em que o complexo formado apresentasse maior corrente de pico e, consequentemente, uma melhor capacidade de determinação de menores concentrações. Avaliou-se o comportamento de cada metal separadamente nos pH 7, 8 e 9 a fim de encontrar o pH ideal para a determinação simultânea dos metais. Uma vez que o sinal analítico medido depende também da etapa de acumulação, o potencial de deposição também foi variado. O gráfico da corrente de pico (I_p) versus potencial de deposição (E_d) em diferentes pH (Figura 5-1).

As maiores correntes foram verificadas em pH 9. A exceção foi para o Cu^{2+} e Co^{2+} que no pH 7 ocorreram as maiores intensidades de correntes. Porém, a intensidade da corrente de pico para o Co a pH 9 ainda é relativamente alta e pode ser empregada. Para o Cu, os valores de corrente em pH 9 são comparáveis aos obtidos para os outros metais neste pH. Assim, um tampão HEPES pH 9 foi utilizado para a sequência do estudo, ou seja, para a otimização dos parâmetros da técnica de redissolução com varredura por voltametria diferencial de pulso. Foram investigados na seguinte ordem: o incremento de potencial (ΔE_s), o potencial de deposição (E_d), o tempo de deposição (T_d), a amplitude de pulso (ΔE_p), o tempo de equilíbrio (T_e), o tempo de pulso (T_p) e a velocidade de varredura (v).

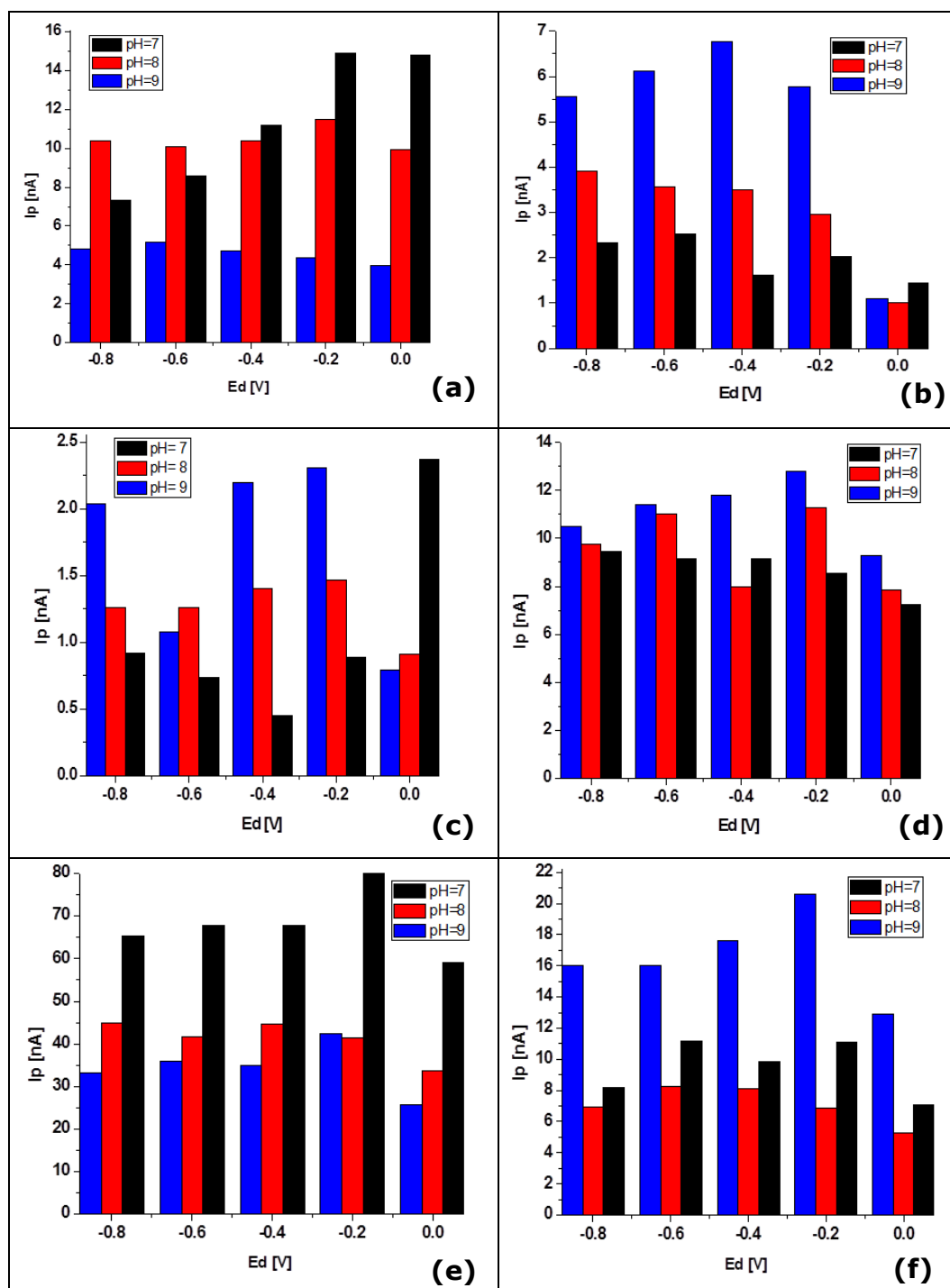


Figura 5-1 Estudo de pH em tampão HEPES para os metais a) Cu, b) Pb, c) Cd, d) Ni, e) Co e f) Zn.

Na Figura 5-2 pode-se observar o comportamento das correntes de pico com o incremento de potencial. Correntes de picos mais elevadas foram obtidas para Cu e Pb para o menor incremento de potencial igual a 2 mV. Também com esse valor de incremento, os picos forneceram boa resolução. Para os outros metais não houve variação significativa da corrente de pico em função do incremento de potencial. Assim, um incremento de 2 mV foi escolhido.

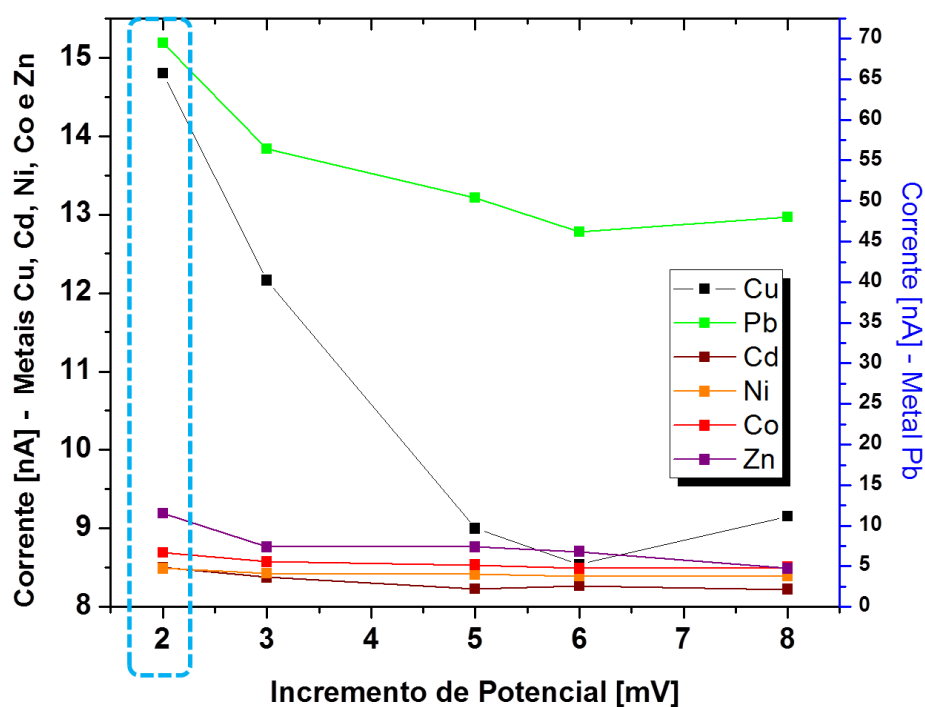


Figura 5-2 Estudo do incremento de potencial. $E_d = -0,6$ V; $T_d = 60$ s; $\Delta E_p = 50$ mV; $T_e = 10$ s; $T_p = 50$ ms; $v = 20$ mV s⁻¹.

Na Figura 5-3 observam-se os resultados do estudo da influência do potencial de deposição sobre as respostas de corrente de pico em relação à redução de cada metal. A corrente de pico atingiu seu valor máximo para a maioria dos metais em $E_d = -0,80$ V, à exceção do Cu, confirmando a avaliação realizada anteriormente, em que fornece maiores correntes em potenciais mais próximos de zero. Porém, o referido potencial foi selecionado como valor ideal para o prosseguimento do estudo.

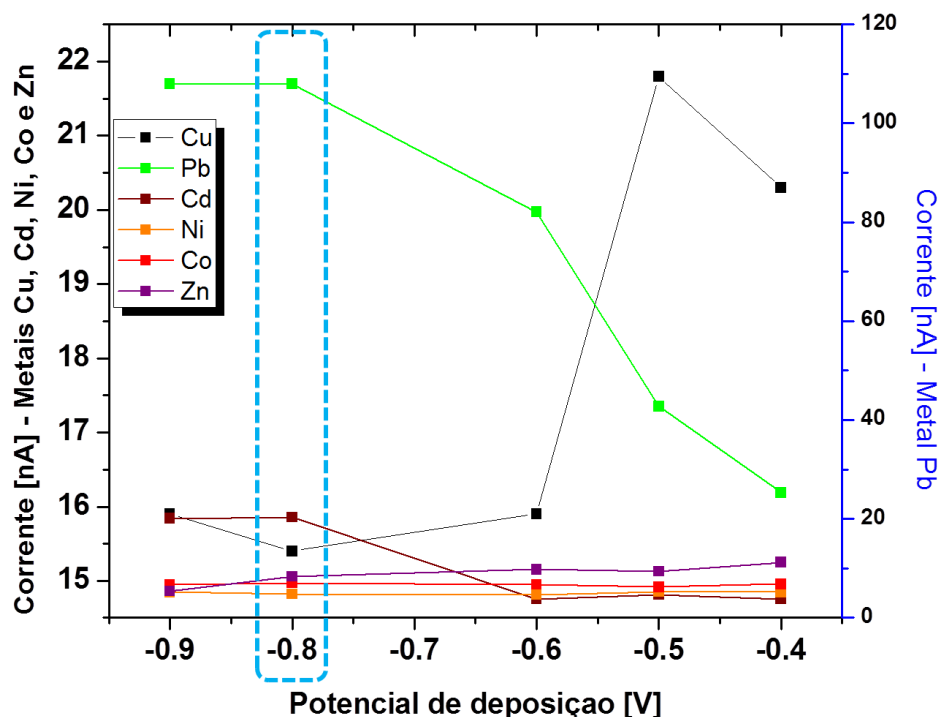


Figura 5-3 Estudo do potencial de deposição. $\Delta E_s=2$ mV; $T_d=60$ s; $\Delta E_p=50$ mV; $T_e=10$ s; $T_p=50$ ms; $v=20$ mV s⁻¹.

Na Figura 5-4 observar-se o efeito do tempo de deposição sobre as correntes de pico. De acordo com o estudo, para o aumento do tempo de 30s a 180s houve um aumento aproximadamente linear na corrente de pico apenas para os metais Pb e Cu. Para os outros metais a corrente não aumenta significativamente com o aumento do tempo no período estudado. Como a corrente de pico para a redução do Pb já é relativamente alta a 30s e os ganhos de corrente com tempos mais longos não foram significativos de maneira geral, selecionou-se o tempo de deposição de 30s como tempo ótimo.

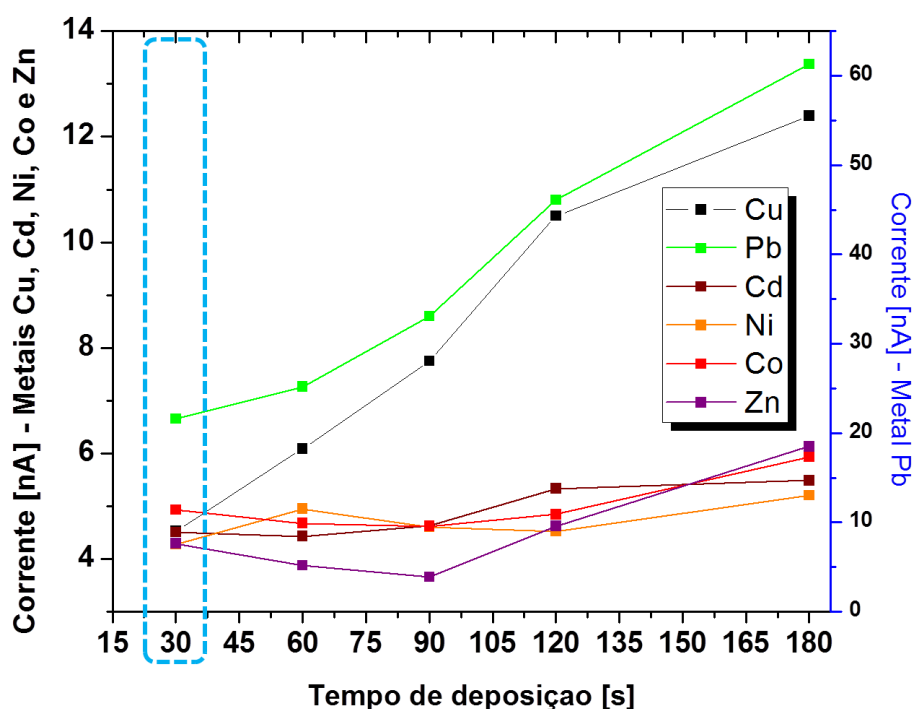


Figura 5-4 Estudo do tempo de deposição. $\Delta E_s=2$ mV; $E_d=-0,8$ V; $\Delta E_p=50$ mV; $T_e=10$ s; $T_p=50$ ms; $v=20$ mV s⁻¹.

A Figura 5-5 ilustra o efeito da variação da amplitude de pulso na corrente de pico. Observou-se que para valores de amplitude de 15 mV a 75 mV, ocorre um aumento da intensidade de corrente. Acima de 75 mV, a corrente de pico não aumenta de maneira significativa para a maioria dos metais, além de diminuir para os metais Ni e Zn. Em função disto, optou-se por trabalhar com uma amplitude de 75 mV para otimização das variáveis de medida.

O estudo do tempo de equilíbrio é descrito na Figura 5-6. Nesta figura verifica-se que o aumento no tempo de equilíbrio não exerce influência significativa sobre a maioria dos metais estudados. Assim, o tempo de equilíbrio foi fixado em 1s.

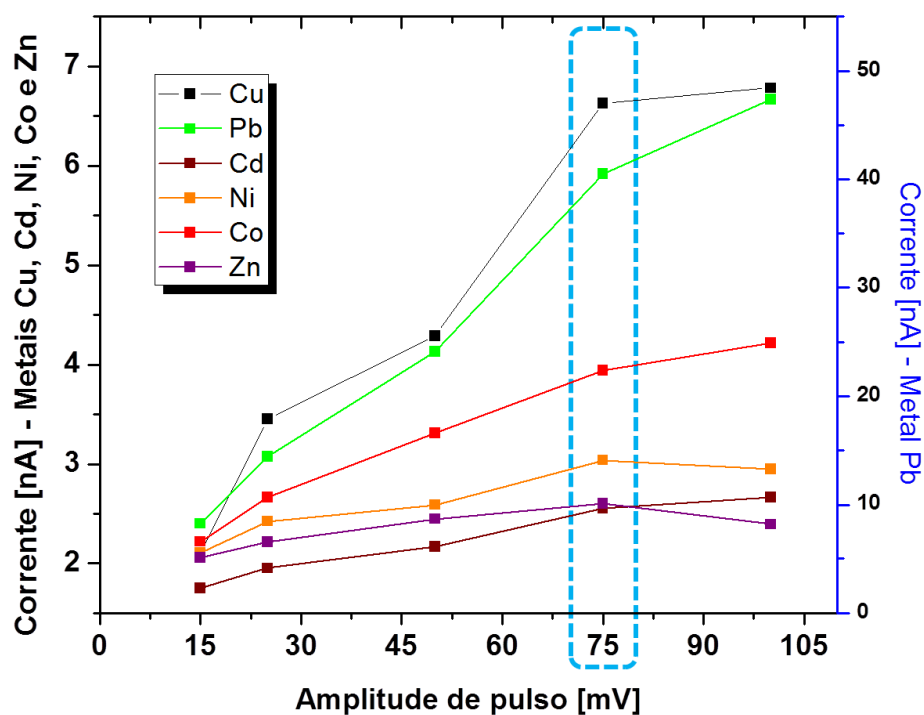


Figura 5-5 Estudo da amplitude de pulso. $\Delta E_s=2$ mV; $E_d=-0,8$ V; $t_d=30$ s; $T_e=10$ s; $T_p=50$ ms; $\nu=20$ mV s⁻¹.

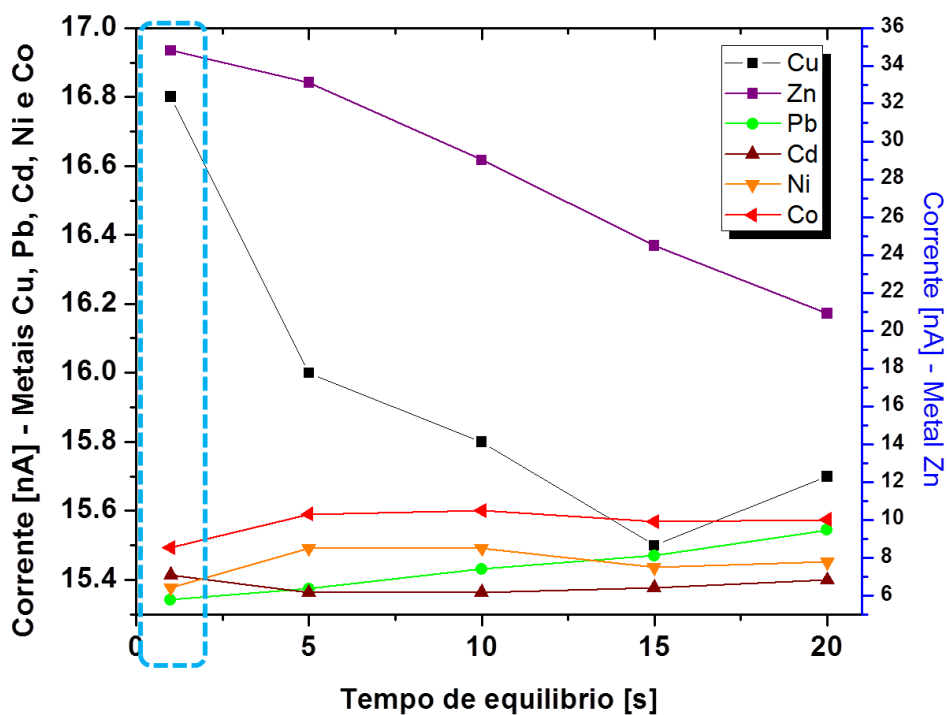


Figura 5-6 Estudo do tempo de equilíbrio. $\Delta E_s=2$ mV; $E_d=-0,8$ V; $t_d=30$ s; $\Delta E_p=75$ mV; $T_p=50$ ms; $\nu=20$ mV s⁻¹.

Na Figura 5-7 observa-se o comportamento da corrente de pico em função do aumento do tempo de pulso. As correntes de pico, exceto para o Zn e Cu, sofrem pouca variação. Porém, para os metais Zn e Cu, a corrente varia muito dependendo do tempo de pulso aplicado. Dessa maneira o tempo de 40ms foi selecionado.

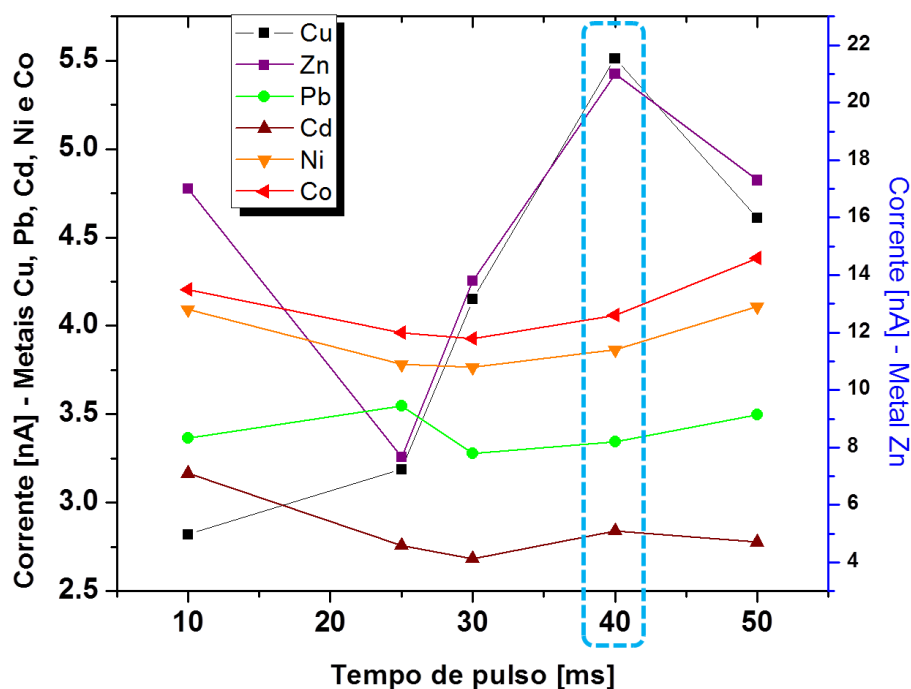


Figura 5-7 Estudo do tempo de pulso. $\Delta E_s=2$ mV; $E_d=-0,8$ V; $t_d=30$ s; $\Delta E_p=75$ mV; $T_e=5$ s; $v=20$ mV s⁻¹.

Foi avaliado o efeito da velocidade de varredura sobre os sinais de corrente de pico para os metais, conforme ilustrado na Figura 5-8. A partir disto, pode-se observar que os maiores sinais foram obtidos na velocidade igual a 20 mV s⁻¹. Portanto, esse valor de velocidade foi selecionado para a continuidade dos estudos voltamétricos. A tabela 5 detalha os valores estudados para a otimização dos parâmetros da técnica DPAdSV em função da resposta da corrente de pico.

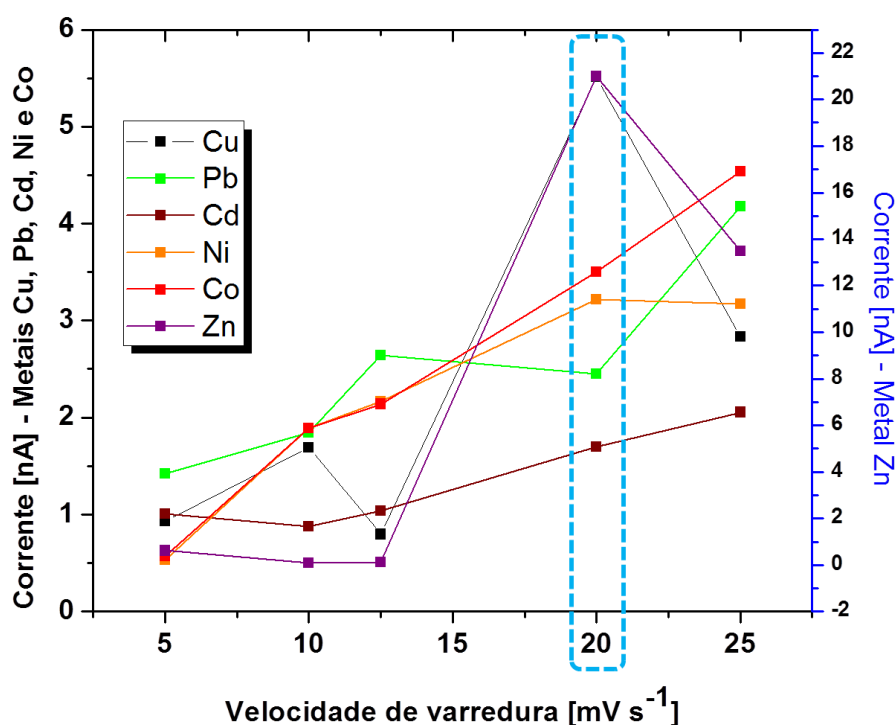


Figura 5-8 Estudo da velocidade de varredura. $\Delta E_s = 2$ mV; $E_d = -0,8$ V; $t_d = 30$ s; $\Delta E_p = 75$ mV; $T_e = 5$ s; $T_p = 40$ ms.

Tabela 5.1 - Parâmetros da técnica DPAdSV estudados e os valores escolhidos.

Parâmetros da técnica						
Incremento de Potencial	Potencial de Deposição	Tempo de Deposição	Amplitude de Pulso	Tempo de Equilíbrio	Tempo de Pulso	Velocidade de Varredura
2 mV	-400 mV	30 s	10 mV	1 s	10 ms	5,0 mV/s
3 mV	-500 mV	60 s	25 mV	5 s	20 ms	10,0 mV/s
5 mV	-600 mV	90 s	50 mV	10 s	30 ms	12,5 mV/s
6 mV	-800 mV	120 s	75 mV	15 s	40 ms	20,0 mV/s
8 mV	-900 mV	180 s	100 mV	20 s	50 ms	25,0 mV/s

A partir das condições experimentais de medida estabelecidas na etapa anterior e resumidas na Tabela 5.1, realizou-se uma avaliação com calibração univariada para todos os metais, a fim de estabelecer a faixa linear de concentração e os limites de detecção e quantificação. A faixa de concentração avaliada para todos os metais foi 1×10^{-10} mol L⁻¹ a 1×10^{-7} mol L⁻¹. Na Tabela 5.2 há um resumo das variáveis de desempenho

analítico dos modelos univariados de calibração, bem como os valores dos coeficientes destes modelos.

Tabela 5.2 - Parâmetros de desempenho analítico dos modelos univariados de calibração.

Analito	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R^2	Coeficiente Linear	Coeficiente Angular	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cu	0,3 – 3,0	0,99	6,27	1,30	0,03	0,11
Pb	1,0 – 10	0,98	2,39	0,17	0,20	0,66
Cd	0,5 – 5,0	0,97	2,13	0,47	0,13	0,43
Ni	0,3 – 3,0	0,98	2,13	0,24	0,06	0,20
Co	0,09 – 0,50	0,99	2,20	2,76	0,03	0,09
Zn	0,6 – 6,0	0,97	1,07	0,27	0,30	1,01

Os resultados dos testes de falta de ajuste e significância de regressão são mostrados na tabela 5.3. Os valores de MQ_{faj}/MQ_{ep} para todos os metais são menores que o ponto de distribuição F, considerando um nível de 95% de confiança. Assim, não há evidências de falta de ajuste para os modelos lineares apresentados. Além disso, os valores MQ_{reg}/MQ_r são muito maiores que os pontos de distribuição F, para os valores de graus de liberdade de cada metal e mesma confiança estatística.

Tabela 5.3 - Tabela ANOVA para o modelo linear das curvas analíticas para a determinação dos metais Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn.

	Cu	Pb	Cd	Ni	Co	Zn
MQ_{faj}/MQ_{ep}	1,33	0,98	0,60	1,32	1,78	1,96
MQ_{reg}/MQ_r	7274	740	584	916	1439	591
G.L.	Falta de Ajuste					
	Signif. da Regressão					
$F_{v1,v2}$	Falta de Ajuste					
a	Signif. da Regressão					
95%						

5.2 Calibração multivariada

A Figura 5-9 ilustra os voltamogramas das amostras de calibração e validação antes e após o alinhamento de picos com o algoritmo *icoshift*. Observa-se que os voltamogramas obtidos após a correção da linha de base fornecem sete picos correspondentes aos processos de redução dos seis analitos, mais um processo de redução do ligante DMG próximo ao pico do Zn. Esses últimos dois picos se sobrepõem, dependendo da concentração relativa dos analitos em solução. Os potenciais de pico encontrados para cada metal são: $-0,48 \text{ V} \pm 0,04 \text{ V}$ para o pico de redução do Cu^{2+} ; $-0,59 \text{ V} \pm 0,02 \text{ V}$ para o pico de Pb^{2+} ; $-0,73 \text{ V} \pm 0,02 \text{ V}$ para o pico de Cd^{2+} ; $-1,00 \text{ V} \pm 0,01 \text{ V}$ para o pico de Ni^{2+} ; $-1,10 \text{ V} \pm 0,03 \text{ V}$ para o pico de Co^{2+} ; e $-1,26 \text{ V} \pm 0,02 \text{ V}$ para o pico de Zn^{2+} . Os valores de potencial de pico estão de acordo com os encontrados na literatura para condições semelhantes de trabalho com os ligantes DMG e oxina.

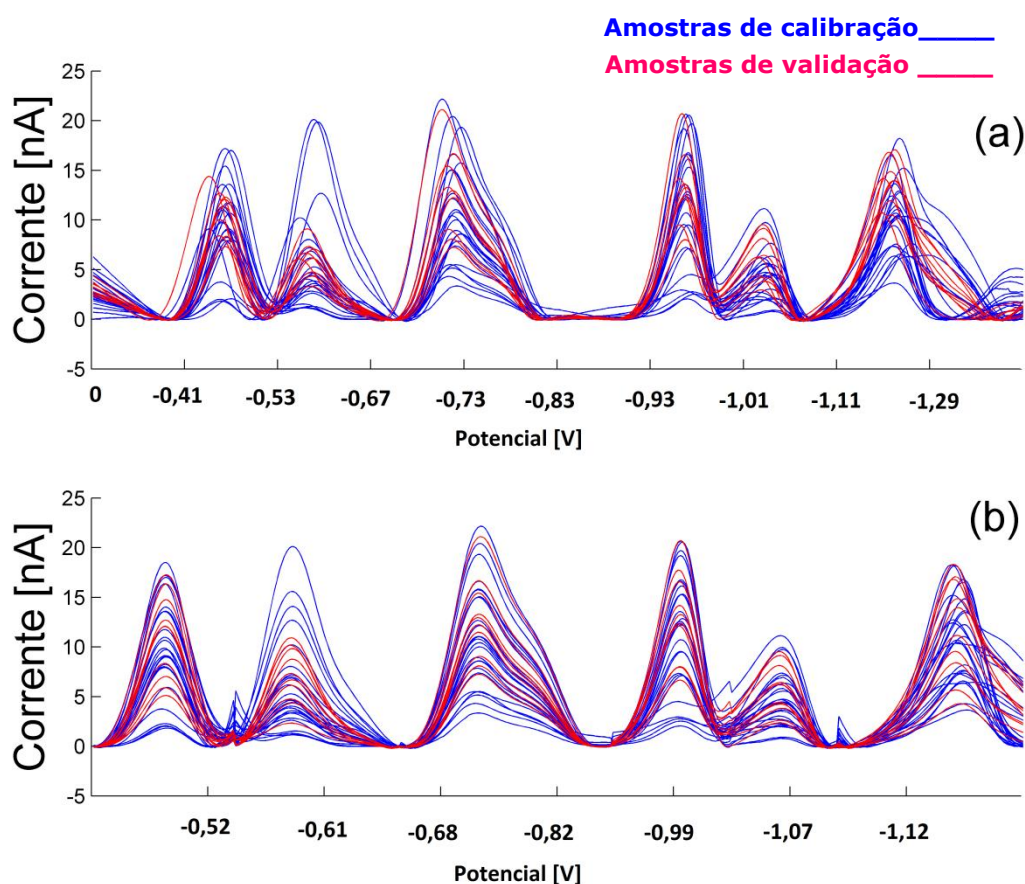


Figura 5-9 Voltamograma obtido (a) após correção de linha de base e (b) após alinhamento dos picos.

A Tabela 5.4 detalha os parâmetros de desempenho RMSEP, r_{pred} e número de variáveis latentes ou variáveis selecionadas (N) utilizadas nos modelos PLS e SPA-MLR. Para os resultados obtidos nesta etapa, pode-se observar as abordagens de calibração forneceram desempenhos semelhantes. Ao utilizar-se os dados brutos sem correção de linha de base e alinhamento dos picos não foi possível obter resultados satisfatórios

Tabela 5.4 - Parâmetros de desempenho RMSEV, r_{pred} e N dos modelos de calibração multivariada aplicados à determinação de Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn por DPAdSV. N : número de variáveis latentes ou variáveis selecionadas utilizadas nos modelos PLS e SPA-MLR, respectivamente.

Analitos	PLS			SPA-MLR		
	RMSEV ($\mu\text{g L}^{-1}$)	N	r_{pred}	RMSEV ($\mu\text{g L}^{-1}$)	N	r_{pred}
Cu	0,22	2	0,96	0,16	4	0,98
Pb	0,63	6	0,95	0,86	2	0,95
Cd	0,51	2	0,93	0,54	2	0,93
Ni	0,15	2	0,99	0,16	3	0,98
Co	0,06	4	0,94	0,03	2	0,98
Zn	0,67	7	0,95	0,58	6	0,94

As Figuras 5-10 e 5-11 mostram os gráficos dos valores previstos versus os valores de referência para as amostras do conjunto de validação externa obtidos pelos modelos SPA-MLR e PLS. Como se pode observar, os modelos construídos forneceram resultados semelhantes de acordo com os resultados mostrados na Tabela 5.4.

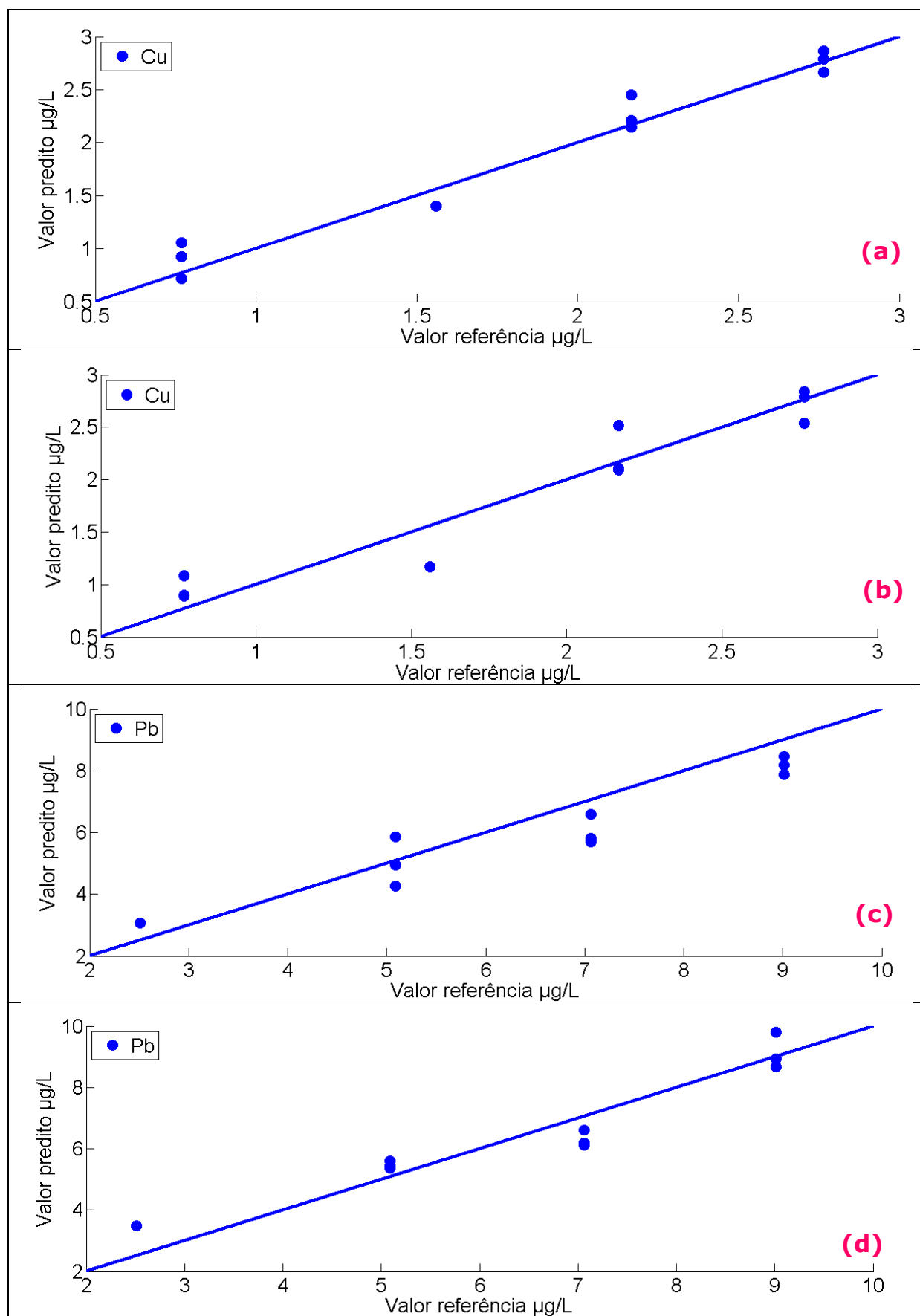


Figura 5-10 Gráfico do valor predito versus referência obtido com (a) e (c) SPA-MLR, (b) e (d) PLS modelos para determinação de Cu e Pb.

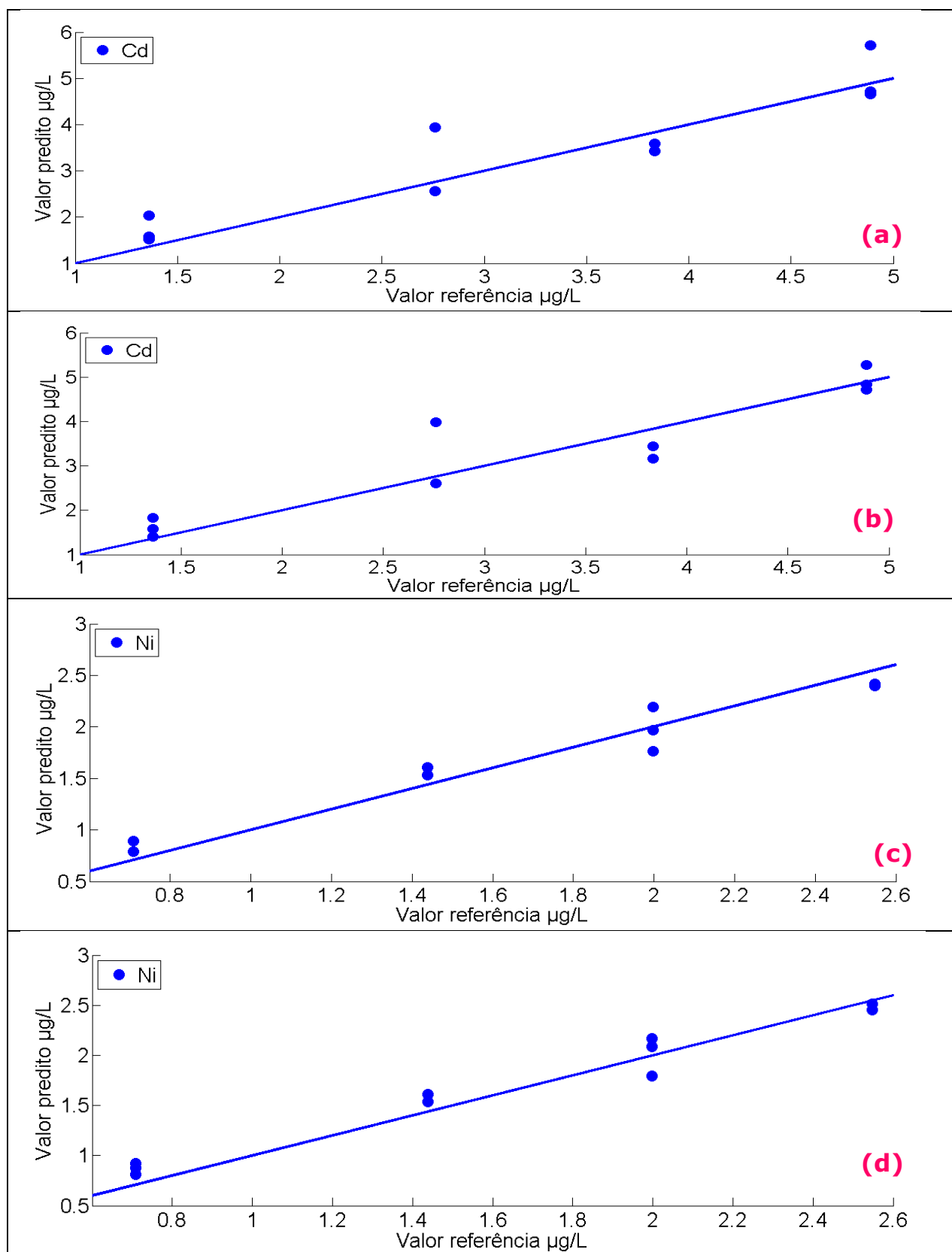


Figura 5-11. Gráfico do valor predito versus referência obtido com (a) e (c) SPA-MLR, (b) e (d) PLS modelos para determinação de Cd e Ni.

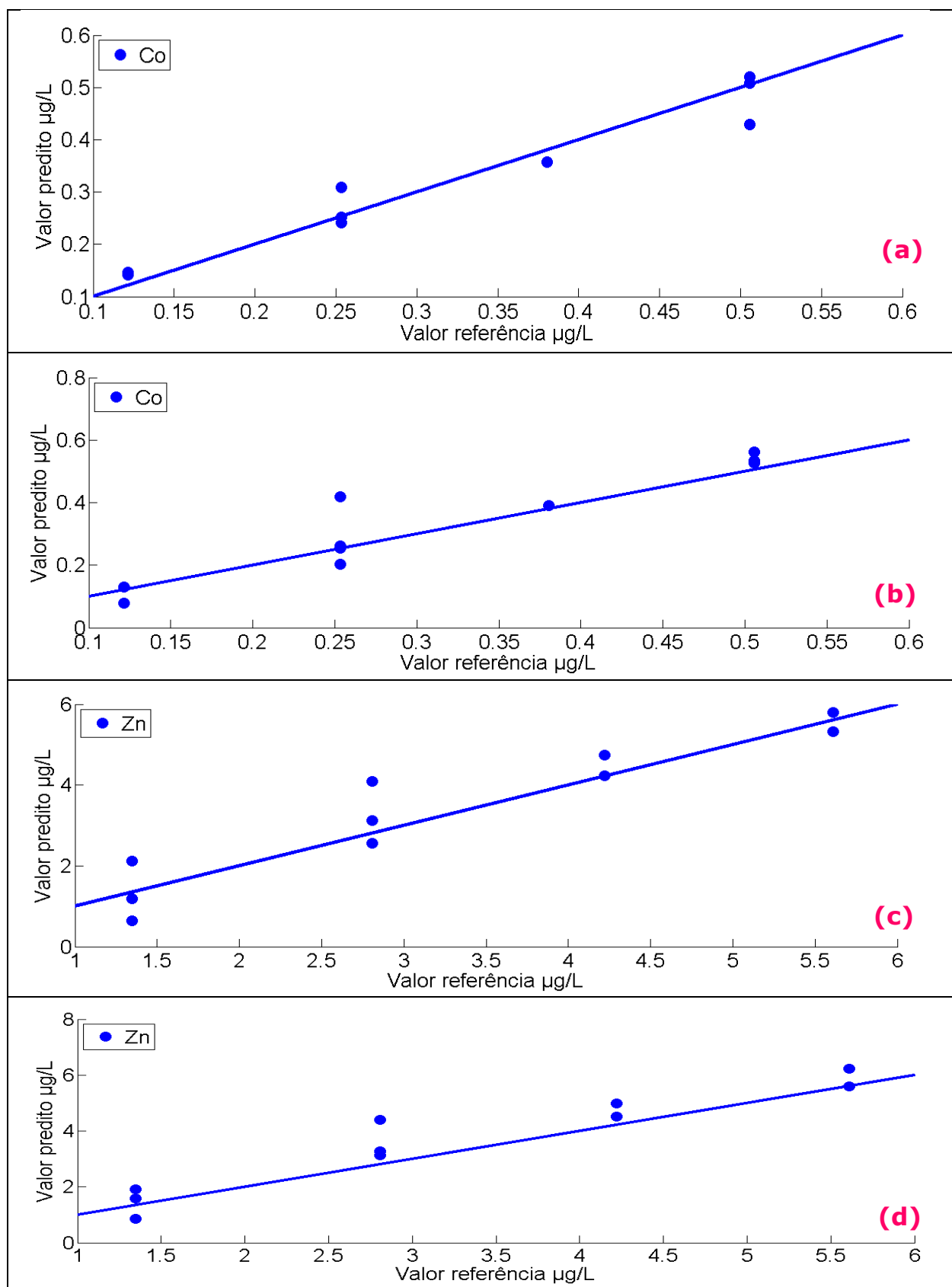


Figura 5-12. Gráfico do valor predito versus referência obtido com (a) e (c) SPA-MLR, (b) e (d) PLS modelos para determinação de Co e Zn.

A Tabela 5.5 apresenta os parâmetros de desempenho LOD e LOQ para os modelos de calibração PLS e SPA-MLR.

Tabela 5.5 - Parâmetros de desempenho analítico dos modelos de calibração multivariada.

Analito	PLS		SPA-MLR	
	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cu²⁺	0,020	0,060	0,093	0,356
Pb²⁺	0,609	1,844	0,529	1,603
Cd²⁺	0,036	0,109	0,074	0,223
Ni²⁺	0,009	0,026	0,036	0,116
Co²⁺	0,001	0,003	0,005	0,016
Zn²⁺	0,470	1,423	0,626	1,896

Uma avaliação qualitativa dos modelos construídos com relação aos modelos aplicados à determinação de Cu demonstra comportamento em relação às interações entre os metais, Figura 5-13. Os modelos SPA-MLR e PLS têm como o primeiro sinal (pico de redução do Cu) o maior coeficiente de regressão positivo no modelo MLR ou os coeficientes de regressão com maior peso no modelo PLS. Portanto, pode-se concluir que ambos os algoritmos modelaram corretamente a maior contribuição à concentração de cobre dada pelo pico de redissolução do metal correspondente.

As outras variáveis selecionadas no modelo SPA-MLR correspondem aos sinais dos metais Ni e Zn. Segundo os valores dos coeficientes de regressão das variáveis selecionadas pelo SPA-MLR e os valores dos coeficientes de regressão obtidos pelo modelo PLS, pode-se observar que provável diminuição do sinal do pico do Cu com o aumento da concentração de Ni ou Zn. As interações entre esses metais podem ser verificadas no trabalho de Farghaly [\[28\]](#).

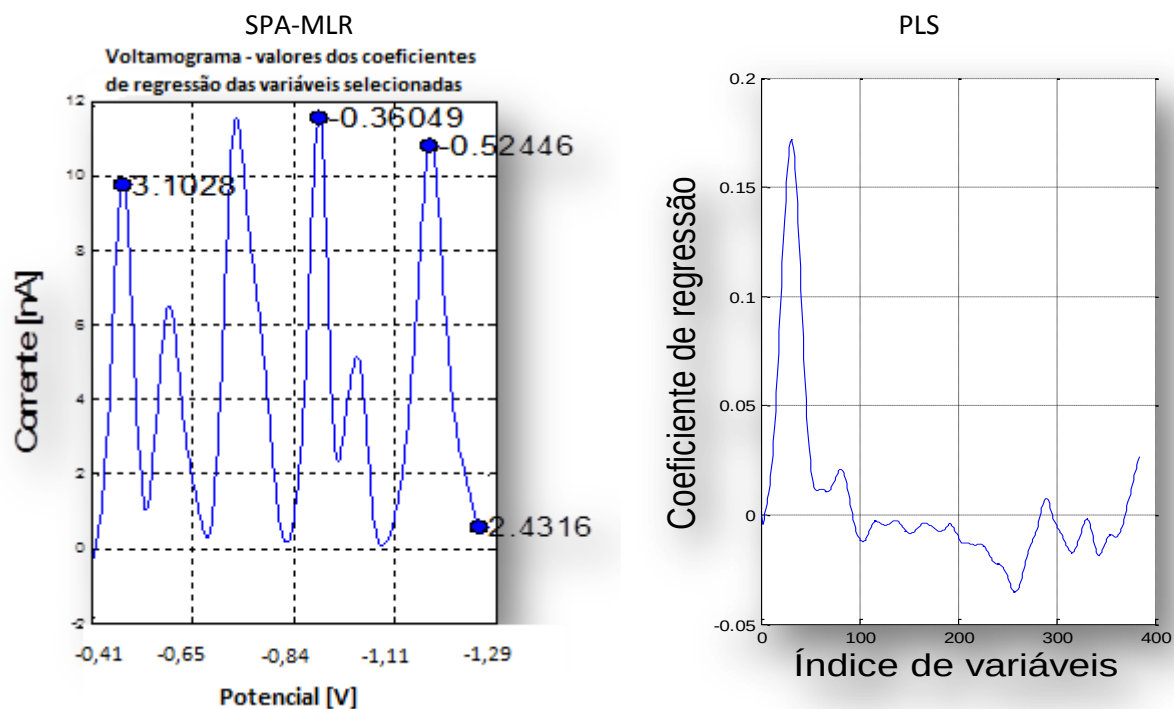


Figura 5-13 Valores dos coeficientes de regressão dos modelos SPA-MLR e PLS para o metal Cu.

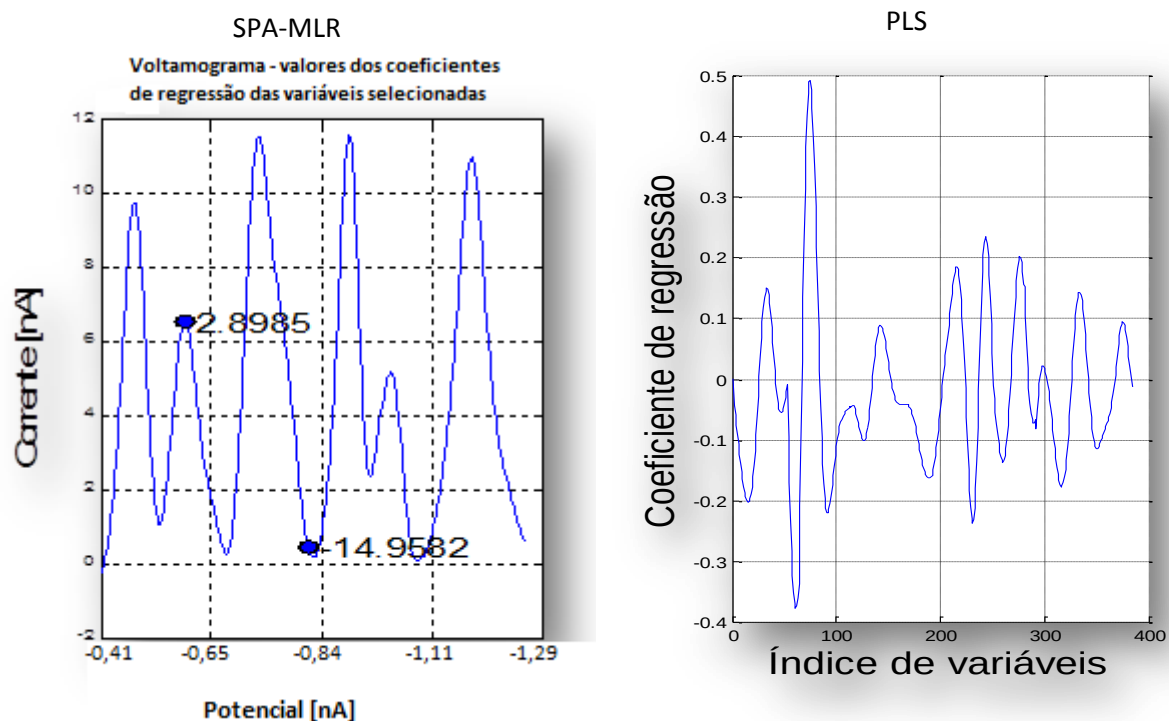


Figura 5-14 Valores dos coeficientes de regressão dos modelos SPA-MLR e PLS para o metal Pb.

A primeira variável utilizada no modelo SPA-MLR para determinação de Pb (Figura 5-14) está localizada no segundo pico – variável com o maior coeficiente de regressão positivo – correspondente à redução do Pb, enquanto que a segunda variável selecionada corresponde à linha de base. No modelo PLS também é observado que as variáveis correspondentes ao segundo pico possuem coeficientes positivos de maior importância.

Os coeficientes de regressão do modelo PLS possuem uma estrutura que não é tão fácil de ser interpretada quanto às variáveis associadas ao modelo SPA-MLR. Uma vez que este gráfico corresponde aos coeficientes de regressão da sexta variável latente (diminuição da variância explicada com esse número de variável latente selecionada).

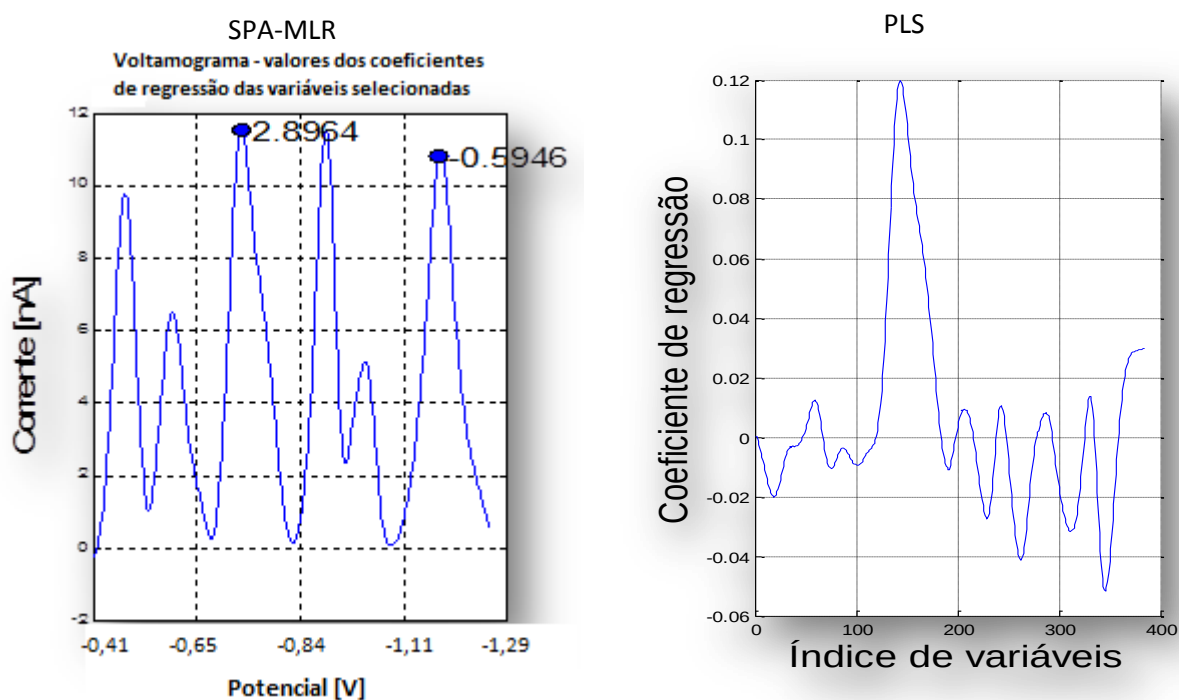


Figura 5-15 Valores dos coeficientes de regressão dos modelos SPA-MLR e PLS para o metal Cd.

Os modelos SPA-MLR e PLS da Figura 5-15 tem o terceiro sinal (o pico de redução do Cd) no qual ocorre o maior coeficiente de regressão

positivo. Portanto, relaciona-se corretamente ao metal correspondente a ser determinado. O mesmo é observado para os coeficientes de regressão no modelo PLS, cujos maiores pesos estão relacionados ao pico do Cd. Segundo o valor do coeficiente de regressão da segunda variável selecionada pelo APS-MLR, pode-se observar que há diminuição do sinal do pico do Cd com aumento da concentração de Zn. Essa interação pode ser observada no trabalho de Colombo et al.^[72]

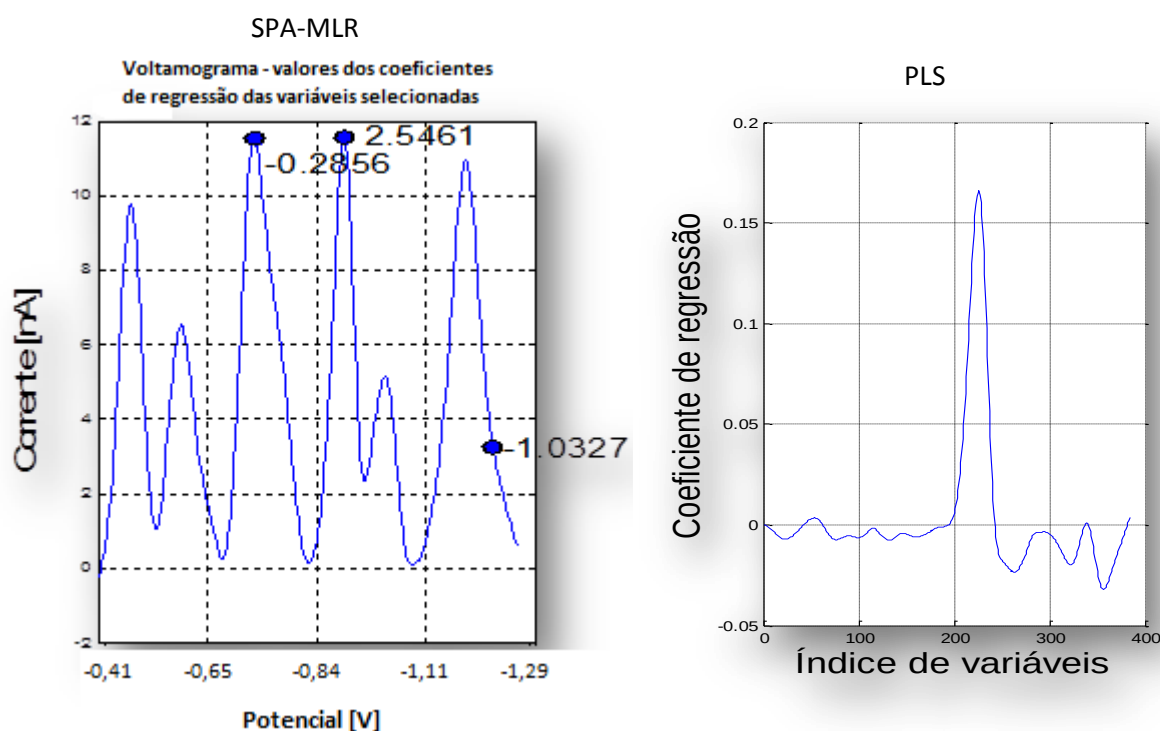


Figura 5-16 Valores dos coeficientes de regressão dos modelos SPA-MLR e PLS para o metal Ni.

Observa-se para o modelo SPA-MLR (Figura 5-16) que o quarto pico corresponde à redução do Ni, já que possui a variável selecionada com o maior coeficiente de regressão positivo. Para o modelo PLS também é observado que as variáveis correspondentes ao quarto pico possuem o maior coeficiente positivo.

O modelo possui interferência negativa com os metais Zn e Cd, em que o aumento na concentração desses metais resultaria na diminuição do

pico de redução do Ni. Essas observações estão de acordo com os trabalhos de Yi [81] e Zhang [82].

Observando os coeficientes de regressão para o modelo PLS detalhado na Figura 5-17 a maior correlação corresponde as variáveis do pico de redução do Co. O modelo SPA-MLR fornece uma pequena interação com o Ni. Essa interação pode ser observada no trabalho de Herrera-Melián [83].

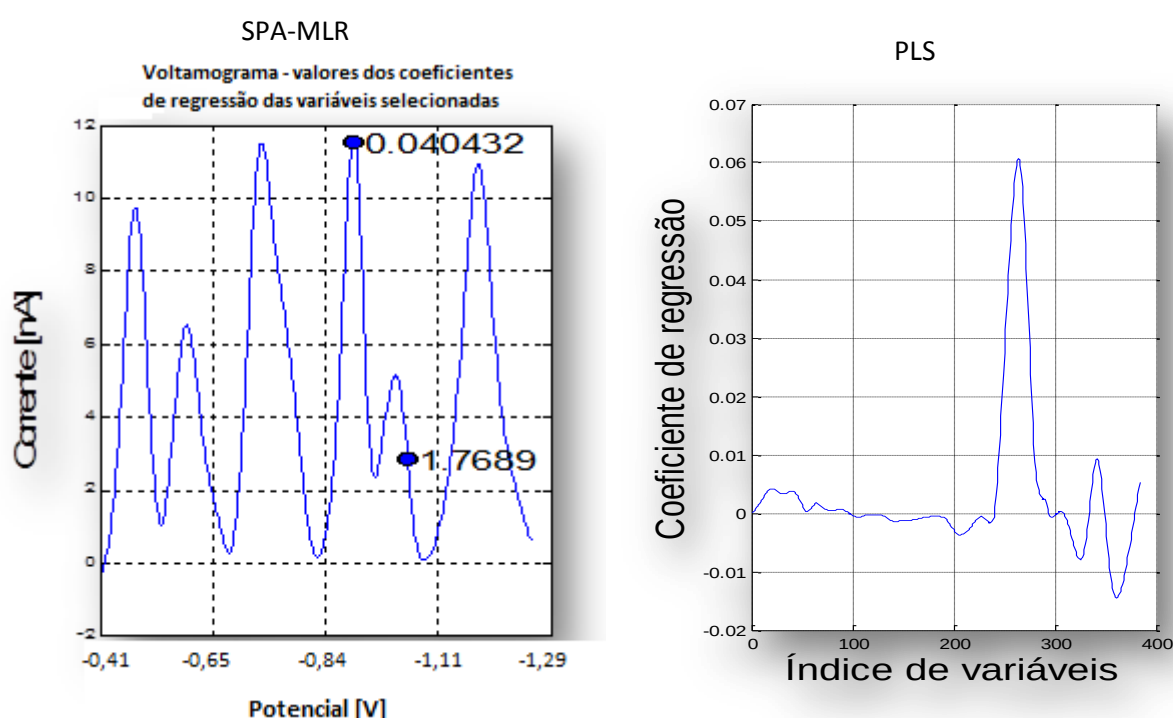


Figura 5-17 Valores dos coeficientes de regressão dos modelos SPA-MLR e PLS para o metal Co.

Os modelos SPA-MLR e PLS representados na Figura 5-18 tem o sexto pico (o pico de redução do Zn) com maiores coeficientes de regressão positivos. Portanto, pode-se concluir que ambos os algoritmos modelaram corretamente a maior contribuição à concentração de zinco dada pelo pico de redissolução correspondente.

Os resultados obtidos dos modelos aplicados para o Zn fornecem um comportamento esperado para o número de variáveis selecionadas para o modelo SPA-MLR. Isso ocorre devido às interações existentes entre os

íons metálicos conforme relatado na literatura pelos trabalhos de Bobrowski [84] e Gholivand [85].

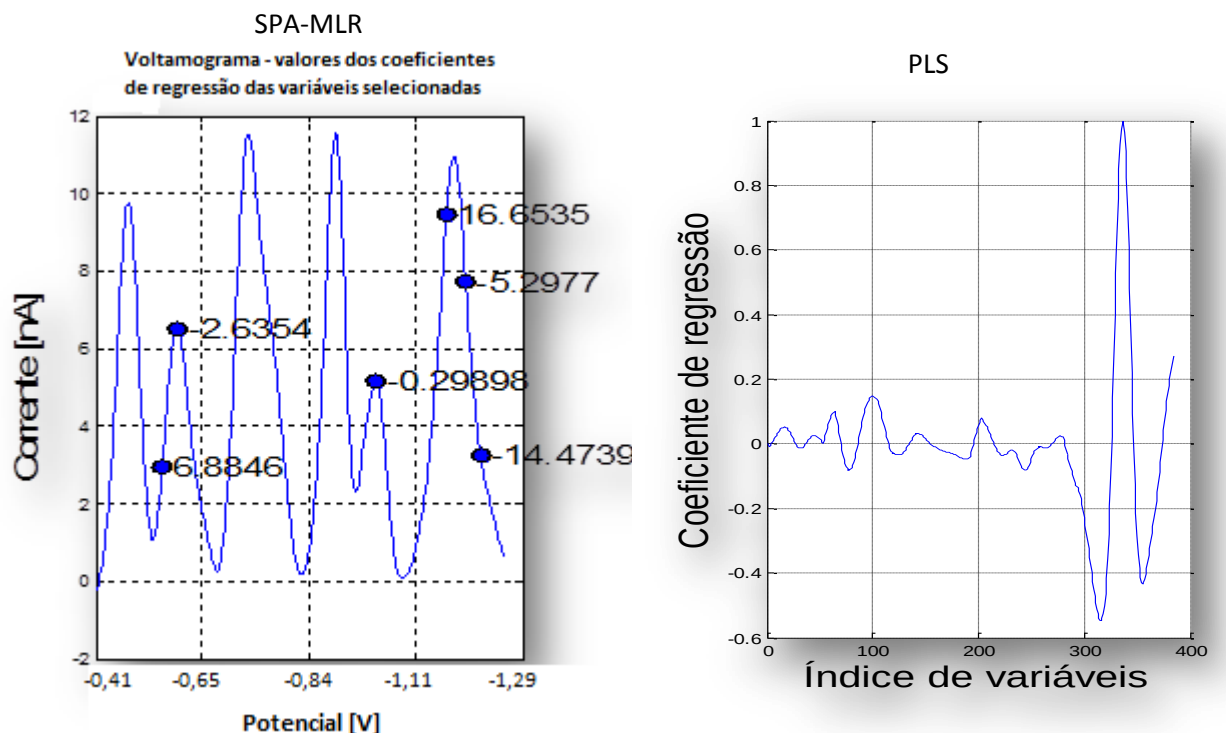


Figura 5.18 Valores dos coeficientes de regressão dos modelos SPA-MLR e PLS para o metal Zn.

Com os resultados obtidos, pode-se inferir que os íons metálicos selecionados para o estudo possuíam interações entre si, verificada pela análise das variáveis selecionadas pelo algoritmo SPA.

A Figura 5-19 fornece o voltamograma com três amostras de etanol combustível medidas com e sem adição dos metais em triplicata. Na etapa preditiva utilizou-se o modelo de calibração construído para prever as concentrações dos metais de interesse em amostras comerciais de etanol. A exatidão foi avaliada por meio do teste de recuperação aparente.

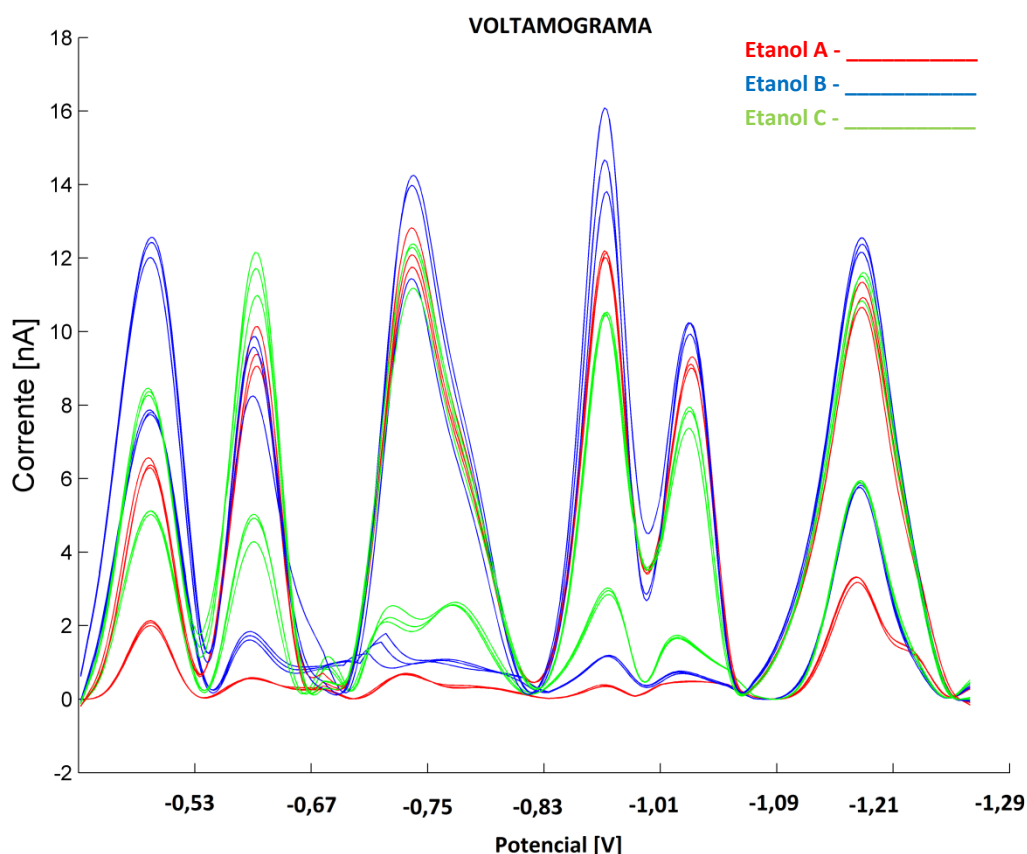


Figura 5-19 Voltamograma das amostras de etanol combustível com e sem adição dos metais em triplicata.

As tabelas 5.6 e 5.7 fornecem os resultados do estudo de recuperação aparente com uso dos modelos SPA-MLR e PLS desenvolvidos. Observa-se uma taxa de recuperação para os combustíveis A e B na faixa de 80% a 124% para a previsão com modelos APS-MLR, e 35% a 125% para a previsão com modelos PLS. Assim, apesar das duas abordagens fornecerem desempenhos analíticos similares na análise de soluções aquosas, os métodos baseados em SPA-MLR foram mais robustos à influência da matriz na análise de amostras reais.

No caso do etanol C, pode-se observar que os resultados obtidos com PLS e SPA-MLR não foram satisfatórios para a recuperação das concentrações adicionadas dos metais Pb, Ni, Co e Zn. Como as amostras de etanol foram adquiridas de diferentes postos de combustíveis, presume-se que essa amostra tenha composição diferente das anteriores,

não sendo completamente mineralizada na etapa de preparo, causando efeito de matriz quando prevista pelos modelos construídos com base em soluções aquosas.

Tabela 5.6 - Resultados do estudo de recuperação aparente. SPA-MLR.

Cu				Pb		
Amostra	Adic. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Medido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)R	Adic. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Medido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)R
Etanol A	0,30	0,27 $\pm$ 0,04	91	3,00	2,80 $\pm$ 0,33	93
Etanol B	0,30	0,30 $\pm$ 0,04	100	3,00	4,23 $\pm$ 0,17	140
Etanol C	0,30	0,23 $\pm$ 0,04	78	3,00	1,91 $\pm$ 0,50	63
Cd				Ni		
Amostra	Adic. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Medido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)R	Adic. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Medido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)R
Etanol A	2,00	1,69 $\pm$ 0,07	84	1,00	1,09 $\pm$ 0,02	92
Etanol B	2,00	1,68 $\pm$ 0,10	84	1,00	1,39 $\pm$ 0,26	117
Etanol C	2,00	1,92 $\pm$ 0,22	96	1,00	0,66 $\pm$ 0,06	55
Co				Zn		
Amostra	Adic. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Medido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)R	Adic. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Medido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)R
Etanol A	0,50	0,51 $\pm$ 0,03	103	2,00	2,48 $\pm$ 0,30	124
Etanol B	0,50	0,50 $\pm$ 0,02	101	2,00	1,90 $\pm$ 0,37	95
Etanol C	0,50	0,30 $\pm$ 0,03	60	2,00	1,42 $\pm$ 0,45	71

Tabela 5.7 - Resultados do estudo de recuperação aparente. PLS.

Cu				Pb		
Amostra	Adic. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Medido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)R	Adic. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Medido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)R
Etanol A	0,30	0,10 $\pm$ 0,04	35	3,00	3,23 $\pm$ 0,50	107
Etanol B	0,30	0,19 $\pm$ 0,06	64	3,00	1,49 $\pm$ 0,59	50
Etanol C	0,30	0,16 $\pm$ 0,05	53	3,00	1,33 $\pm$ 0,36	44
Cd				Ni		
Amostra	Adic. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Medido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)R	Adic. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Medido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)R
Etanol A	2,00	2,50 $\pm$ 0,14	125	1,00	1,21 $\pm$ 0,01	103
Etanol B	2,00	2,45 $\pm$ 0,60	122	1,00	1,47 $\pm$ 0,23	124
Etanol C	2,00	2,07 $\pm$ 0,27	104	1,00	0,68 $\pm$ 0,04	57
Co				Zn		
Amostra	Adic. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Medido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)R	Adic. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Medido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)R
Etanol A	0,50	0,48 $\pm$ 0,01	95	2,00	1,73 $\pm$ 0,15	86
Etanol B	0,50	0,51 $\pm$ 0,02	102	2,00	0,84 $\pm$ 0,08	42
Etanol C	0,50	0,33 $\pm$ 0,02	65	2,00	0,48 $\pm$ 0,16	24

Capítulo

6



Determinação simultânea de Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn em etanol combustível por voltametria de redissolução adsortiva e calibração multivariada

Conclusões

6 CONCLUSÕES

A determinação simultânea de Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn utilizando voltametria de pulso diferencial com redissolução com HDME é possível em amostras de AEHC na faixa de concentração da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$.

Com os resultados obtidos pode-se concluir que os alguns íons metálicos selecionados para o estudo apresentam interações entre si na determinação simultânea, verificadas pela análise dos coeficientes de regressão dos modelos de calibração. Com relação ao desenvolvimento dos métodos de calibração multivariada, pode-se concluir que o SPA-MLR e PLS apresentam resultados semelhantes para soluções aquosas. O uso de pré-processamento (AsLS e icoshift) em voltamogramas de pulso diferencial é fundamental para a determinação simultânea de Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn. Os modelos foram testados em amostras comerciais de etanol combustível obtendo-se resultados satisfatórios. Entretanto, o SPA-MLR apresentou-se menos sensível à influência da matriz que o PLS na análise de amostras de etanol.

6.1 Perspectivas

Tendo em vista as vantajosas características apresentadas da metodologia desenvolvida para determinação simultânea dos metais-traço Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn , esta pesquisa tem como perspectivas:

- ✓ Aplicar os modelos desenvolvidos em um número maior de amostras de etanol combustível;
- ✓ Aplicar a metodologia desenvolvida em outras matrizes;
- ✓ Empregar outros tipos de eletrodo de trabalho.

Referências bibliográficas

- [1] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) RESOLUÇÃO ANP nº 7, DE 9.2.2011. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acessado em: 08 de julho de 2013.
- [2] DE OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R.; Analytical Methods Employed at Quality Control of Fuel Ethanol, *Energy Fuels*, **23**: 4852, 2009.
- [3] MUNOZ, R.; ANGNES, A. A.; Simultaneous determination of copper and lead in ethanol fuel by anodic stripping voltammetry, *Microchemical Journal*, **77**: 157, 2004.
- [4] SAINT'PIERRE, T.; AUCELIO, R. Q.; CURTIUS, A. J.; Trace elemental determination in alcohol automotive fuel by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal*, **75**: 59, 2003.
- [5] TRINDADE, J. M. *Otimização de um procedimento eletroanalítico usando planejamento experimental para determinação de metais em gasolina comum*. João Pessoa, Programa de pós-graduação em Química, UFPB, 2009, Tese de doutorado, 101p.
- [6] VIEIRA, E. G.; SOARES, I. V.; DIAS FILHO, N. L.; DA SILVA, N. C.; GARCIA, E. F.; BASTOS, A. C.; PERUJO, S. D.; FERREIRA, T. T.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F.; Preconcentration and determination of metal ions from fuel ethanol with a new 2,20-dipyridylamine bonded silica, *Journal of Colloid and Interface Science*, **391**: 116, 2013.
- [7] SILVA, J. M. *Estudo de elementos – traço em macrófitas aquáticas da sub – bacia do rio madeira*. Porto Velho, Departamento de Biologia da Fundação Universidade Federal de Rondônia, UNIR, 2007, Monografia, 49p.
- [8] CALDEIRA, A. I. C. *Desenvolvimento de sensores electroquímicos para determinação de vestígios de iões metálicos tóxicos em eléctrodos de filme de bismuto*. Coimbra, Departamento de Química, UC, 2010, Dissertação de mestrado, 69p.
- [9] DE OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; FERNANDES, A. P.; DE MORAES, M.; STRADIOTTO, N. R.; Simultaneous determination of

zinc, copper, lead, and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glassy carbon-mercury-film electrode, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **380: 135, 2004.**

[10] ESTEBAN, M.; ARIÑO, C.; DÍAZ-CRUZ, J. M.; Chemometrics for the analysis of voltammetric data, *Trends in Analytical Chemistry*, **25: 1, 2006.**

[11] ANTUNES, M. C.; SIMÃO, J. E.; DUARTE, A. C.; Resolution of Voltammetric Peaks Using Chemometric Multivariate Calibration Methods, *Electroanalysis*, **13: 12, 2001.**

[12] RICHARDS, E.; BESSANT, C.; SAINI, S.; Multivariate Data Analysis in Electroanalytical Chemistry, *Electroanalysis*, **14: 22, 2002.**

[13] NI, Y.; KOBOT, S.; Does chemometrics enhance the performance of electroanalysis?, *Analytica Chimica Acta*, **626: 130, 2008.**

[14] MELUCCI, D.; LOCATELLI, C.; Multivariate calibration in differential pulse stripping voltammetry using a home-made carbon-nanotubes paste electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **675: 25, 2012.**

[15] SANTOS, A. L.; TAKEUCHI, R. M.; FENGA, P. G.; STRADIOTTO, N. R.; *Electrochemical Methods in Analysis of Biofuels*, Araraquara, Departamento de Química Analítica, UFU, 2011, Applications and Experiences of Quality Control.

[16] ALVES, G. M. S.; MAGALHÃES, J. M. C. S.; SOARES, H. M. V. M.; Simultaneous Determination of Copper(II), Lead(II) and Zinc(II) at Bismuth Film Electrode by Multivariate Calibration, *Electroanalysis*, **23: 6, 2011.**

[17] SKOOG D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; Princípios de Análise Instrumental. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

[18] BARD, A. J.; ZOSKI, C. G.; "Voltammetry Retrospective", *Analytical Chemistry*, **1: 2000.**

[19] MARTINIANO, L. C. *Validação de um método para determinação de metais em microemulsões de combustíveis por voltametria de redissolução*. João Pessoa, Programa de pós-graduação e Química, UFPB, 2009. Tese de doutorado, 135p.

- [20] SILVA, L. O. C. *Voltametria adsortiva com redissolução catódica e pulso diferencial em misturas de íons metálicos: Uma análise exploratória*. Viçosa, Programa de pós-graduação em Agroquímica, UFV, 2007, Dissertação de mestrado, 115p.
- [21] SOARES, L. B. S. *Avaliação da utilização de diferentes ligantes para a determinação de Alumínio por Voltametria Adsorptiva de Redissolução Catódica em amostras de plantas medicinais*. Maringá, Programa de pós-graduação em Química, UEM, 2008. Dissertação de mestrado, 160p.
- [22] HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- [23] LIMA, R. M. V. *"Estudo da Interação de Íons Cobre e Cromo com Eletrodos de Pasta de Carbono Modificada e Polianilina em meio aquoso por Técnica de Voltametria de Pulso Diferencial"*. São Carlos, Programa de pós-graduação em química, UFSCAR, 2010. Tese de doutorado, 150p.
- [24] TRINDADE, J. M.; MARTINIANO L. C.; GONÇALVES V. R. A.; SOUZA, A. G.; MARQUES, A. L. B.; BAUGIS, G. L.; FONSECA, T. C. O.; SONG, C.; ZHANG, J.; MARQUES, E. P.; Anodic stripping voltammetry coupled with design of experiments for simultaneous determination of Zn^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , and Cd^{+2} in gasoline, *Fuel*, **91: 26, 2012**.
- [25] SCHOLZ, F.; *Electroanalytical Methods, Guide to Experiment and Application*. 2 ed. Germany: Springer, 2009.
- [26] ESPADA-BELLIDO, E.; GALINDO-RIAÑO, M. D.; GARCÍA-VARGAS, M.; Sensitive adsorptive stripping voltammetric method for determination of lead in water using multivariate analysis for optimization, *Journal of Hazardous materials*, **166: 1326, 2009**.
- [27] BOBROWSKI, A.; Review of adsorptive stripping voltammetric methods for cobalt determination in the presence of a zinc matrix, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **349: 613, 1994**.
- [28] FARGHALY, O. A.; Direct and simultaneous voltammetric analysis of heavy metals in tap water samples at Assiut city: an approach to improve analysis time for nickel and cobalt determination at mercury film electrode, *Microchemical Journal*, **75: 119, 2003**.

- [29] CARVALHO, J. R. *Otimização da metodologia de determinação de molibdênio em solos e plantas por voltametria de onda quadrada com redissolução catódica adsortiva*. Viçosa, Pós-graduação em Agroquímica, UFV, 2008. Dissertação de mestrado, 103p.
- [30] ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. Disponível em: www.chemkwys.com.
- [31] RIBEIRO, W. F.; *Determinação voltamétrica de ricina em mamona usando carbono vítreo e diamante dopado com boro*. João pessoa, Programa de pós-graduação em Química, UFPB, 2012. Tese de doutorado, 133p.
- [32] WANG, J.; Analytical Electrochemistry. 2. ed. New York: Wiley - VCH, 2000.
- [33] COSTA, I. P. *Voltametria/Polarografia: Conceitos e técnicas*, UFMA. Química Industrial, 56p.
- [34] VASCONCELOS, F. V. C. *Uso da região espectral de sobretons para determinação do teor de biodiesel e classificação de misturas diesel/biodiesel adulteradas com óleo vegetal*. João Pessoa, Programa de pós-graduação em Química, UFPB, 2011. Dissertação de mestrado, 112p.
- [35] GOMES, A. A. *Algoritmo das Projeções Sucessivas aplicado à seleção de variáveis em regressão PLS*. João Pessoa, Programa de pós-graduação em Química, UFPB, 2012. Dissertação de mestrado, 121p.
- [36] CAUCHI, M.; BESSANT, C.; SETFORD, S.; Simultaneous Quantitative Determination of Cadmium, Lead, and Copper on Carbon-Ink Screen-Printed Electrodes by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry and Partial Least Squares Regression, *Electroanalysis*, **20: 23, 2008**.
- [37] BRERETON, R. G.; Chemometrics, Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant. 1. ed. U.S.A: John Wiley & Sons, 2003.
- [38] PENG, J.; PENG, S.; JIANG, A.; WEI, J.; LI, C.; TAN, J.; Asymmetric least squares for multiple spectra baseline correction, *Analytica Chimica Acta*, **683: 63, 2010**.
- [39] EILERS, P. H. C.; BOELEN, H. F. M.; *Baseline Correction with Asymmetric Least Squares Smoothing*, 2005.

- [40] ENGEL, J.; GERRETZEN, J. SZYMANSKA, E.; JANSEN, J. J. DOWNEY, G.; BLANCHET, L. BUYDENS, L.M.C. Breaking with trends in pre-processing?, *Trend in Analytical Chemistry*, In Press, 2013.
- [41] TOMASI, G.; SAVORANI, F.; ENGELSEN, S. B.; icoshift: An effective tool for the alignment of chromatographic data, *Journal of Chromatography A*, **43: 7832, 2011**.
- [42] SAVORANI, F.; TOMASI, G.; ENGELSEN, S. B.; icoshift: A versatile tool for the rapid alignment of 1D NMR spectra, *Journal of Magnetic Resonance*, **202: 190, 2010**.
- [43] BEEBE, K.R.; PELL, R.J.; SEASHOLTZ, M.B. Chemometrics: A Practical Guide. 1. d. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- [44] SIMÕES. S. S. *Desenvolvimento de métodos validados para a determinação de captopril usando espectrometria NIRR e calibração multivariada*. João Pessoa, Programa de pós-graduação em química, UFPB, 2008. Tese de doutorado, 83p.
- [45] WOLD, S.; SJOSTROM, M.; ERIKSSON, L.; PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **58: 109, 2001**.
- [46] PIMENTEL, F.; BARROS NETO, B.; UGULINO, M.; Recomendações para calibração em Química Analítica: Parte 1 - Fundamentos e calibração com um componente, *Química Nova*, **25:856, 2002**.
- [47] NUNES, P. G. A. *Uma nova técnica para seleção de variáveis em calibração multivariada aplicada às espectrometrias UV-VIS e NIR*. João Pessoa, Programa de pós-graduação em Química, UFPB, 2008. Tese de doutorado, 121p.
- [48] ARAÚJO, M. C. U.; SALDANHA, T. C. B.; GALVÃO, R. K. H.; YONEYAMA, T.; CHAME, H. C.; VISANI, V.; The successive projections algorithm for variable selection in spectroscopy multicomponent analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. **57: 65, 2001**.
- [49] PONTES, M. J. C. *Algoritmo das Projeções Sucessivas para seleção de variáveis espectrais em problemas de classificação*. João Pessoa,

Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2009. Tese de doutorado, 144p.

[50] SOARES, S. F. C.; GOMES, A. A.; GALVÃO FILHO, A. R.; ARAÚJO, M. C. U.; GALVÃO, R. K. H.; The successive projections algorithm. *Trends in Analytical Chemistry*, **42: 84, 2013**.

[51] PONTES, M. J. C.; ROCHA, A. M. J.; PIMENTEL, M. F.; PEREIRA, C. F.; Determining the quality of insulating oils using near infrared spectroscopy and wavelength selection. *Microchemical Journal*, **98: 254, 2011**.

[52] HONORATO, F. A.; NETO, B. B.; PIMENTEL, M. F.; STRAGEVITCH, L.; GALVÃO, R. K. H. Using principal component analysis to find the best calibration settings for simultaneous spectroscopic determination of several gasoline properties. *Fuel*, **87: 3706, 2008**.

[53] PINTO, L.; LEMOS, S. G.; Multivariate optimization of the voltammetric determination of Cd, Cu, Pb and Zn at bismuth film. Application to analysis of biodiesel, *Microchemical Journal*, **110: 417, 2013**.

[54] GONZÁLES, M. J. G.; RENEDO, O. D.; MARTÍNEZ, M. J. A.; Speciation of antimony by adsorptive stripping voltammetry using pyrogallol, *Talanta*, **71: 691, 2007**.

[55] DOMÍNGUEZ, O.; ARCOS, M. J.; Simultaneous determination of chromium(VI) and chromium(III) at trace levels by adsorptive stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, **470: 241, 2002**.

[56] LASTRES, E.; DE ARMAS, G.; CATASUS, M.; ALPIZAR, J.; GARCIA, L.; CERDA, V.; Use of neural networks in solving interferences caused by formation of intermetallic compounds in anodic stripping voltammetry, *Electroanalysis*, **9: 251, 1997**.

[57] ENSAFI, A. A.; KHAYAMIAN, T.; ATABATI, M.; Simultaneous voltammetry determination of molybdenum and copper by adsorption cathodic differential pulse stripping method using a principal component artificial neural network, *Talanta*, **57: 785, 2002**.

- [58] HERRERO, A.; PRTIZ, M. C.; Piecewise Direct Standardization Method Applied to the Simultaneous Determination of Pb(II), Sn(IV) and Cd(II) by differential pulse polarography, *Electroanalysis*, 10: 717, 1998.
- [59] ENSAFI, A. A.; KHAYAMIAN, T.; BENVIDI, A.; MIRMOMTAZ, E.; Simultaneous determination of copper, lead and cadmium by cathodic adsorptive stripping voltammetry using artificial neural network. *Analytica Chimica Acta*, **561: 225, 2006**.
- [60] HERRERO, A.; ORTIZ, M. C.; Multivariate calibration transfer applied to the routine polarographic determination of copper, lead, cadmium and zinc, *Analytica Chimica Acta*, **348: 51, 1997**.
- [61] SANZ, M. B.; SARABIA, L. A.; HERRERO, A.; ORTIZ, M. C.; Multivariate analytical sensitivity in the determination of selenium, copper, lead and cadmium by stripping voltammetry when using soft calibration, *Analytica Chimica Acta*, **489: 85, 2003**.
- [62] HASSAN, H. N. A. HASSOUNA, M. E. M.; HABIB, I. H. I.; Multivariate analysis of Cd(II), In(III), Tl(I) and Pb(II) in mixtures using square wave anodic stripping voltammetry, *Talanta*, **46: 1195, 1998**.
- [63] CHAN, H.; BUTLER, A.; FALCK, D. M.; FREUND, M. S.; Artificial Neural Network Processing of Stripping Analysis Responses for Identifying and Quantifying Heavy Metals in the Presence of Intermetallic Compound Formation, *Analytical Chemical*, **69: 2373, 1997**.
- [64] ANTUNES, M. C.; SIMÃO, J. E. J.; DUARTE, A. C. TAULER, R.; Multivariate curve resolution of overlapping voltammetric peaks: quantitative analysis of binary and quaternary metal mixtures, *Analyst*, **127: 809, 2002**.
- [65] ENSAFI, A. A.; KHAYAMIAN, T.; ATABATI, M.; Simultaneous voltammetry determination of molybdenum and copper by adsorption cathodic differential pulse stripping method using a principal component artificial neural network, *Talanta*, **57: 785, 2002**.
- [66] ROLDAN, P. S.; ALCÂNTARA, I. L.; CASTRO, G. R.; ROCHA, J. C.; PADILHA, C. C. F.; PADILHA, P. M.; Determination of Cu, Ni, and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-

aminothiazole-modified silica gel, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **375: 574, 2003.**

[67] DE OLIVEIRA, M. F.; BALBO, V. R.; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; FERNANDES, A. P.; DE MORAES, M.; STRADIOTTO, N. R.; Quantitative assay of copper, iron, nickel, and zinc in fuel ethanol samples by flame atomic absorption spectrometry, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 44: 6, 2008.

[68] SAINT'PIERRE, T. D.; MARANHÃO, T. A.; FRESCURA, V. I.; CURTIUS, A. J.; Determination of Cd and Pb in fuel ethanol by filter furnace electrothermal atomic absorption spectrometry, *Química Nova*, **31: 1626, 2008.**

[69] SAINT'PIERRE, T. D.; MARANHÃO, T. A.; FRESCURA, V. I.; CURTIUS, A. J.; The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry using external calibration. *Spectrochimica Acta Part B*, **60:605, 2005.**

[70] DE OLIVEIRA, M. F.; SANTOS, L. S.; PADILHA, P. M.; STRADIOTTO, N. R.; Copper determination in ethanol fuel by differential pulse anodic stripping voltammetry at a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica, *Talanta*, **71: 771, 2007.**

[71] TAKEUCHIA, R. M.; SANTOS, A. L.; PADILHA, P. M.; STRADIOTTO, N. R.; A solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica for differential pulse adsorptive stripping analysis of nickel in ethanol fuel, *Analytical Chimica Acta*, **584: 295, 2007.**

[72] COLOMBO, C.; VAN DEN BERG, C. M. G.; Simultaneous determination of several trace metals in seawater using cathodic stripping voltammetry with mixed Ligands, *Analytical Chimica Acta*, **337: 29, 1997.**

[73] MOFORBOS, M.; ECONOMOU, A.; VOULGAROPOULOS, A.; Simultaneous determination of nickel(II) and cobalt(II) by square wave

adsorptive stripping voltammetry on a rotating-disc bismuth-film electrode, *Analytica Chimica Acta*, **519: 57, 2004**.

[74] SANLLORENTE, S.; ORTIZ, M. C.; ARCOS, M. J.; LÓPEZ-PALACIOS, J.; Application of an Optimization Procedure in Adsorptive Stripping Voltammetry to the Determination of Nickel with DMG, *Electroanalysis*, **8: 3, 1996**.

[75] ECONOMOU, A.; FIELDEN, P. R.; Selective determination of Ni(II) and Co(II) by flow injection analysis and adsorptive cathodic stripping voltammetry on a wall jet mercury film electrode, *Talanta*, **46: 1137, 1998**.

[76] REZAI, B.; REZAI, E.; Simultaneous determination of trace amounts of nickel, cobalt, and zinc in the wastewater of a galvanic workshop by using adsorptive cathodic stripping voltammetry, *Journal of Analytical Chemistry*, **61: 262, 2006**.

[77] COBELO-GARCÍA, A.; SANTOS-ECHEANDÍA, J.; PREGO, R.; NIETO, O.; Direct Simultaneous Determination of Cu, Ni and V in Seawater Using Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry with Mixed Ligands, *Electroanalysis*, **17: 10, 2005**.

[78] OLIVEIRA A. C.; GOICOECHEA, H. C.; IÑÓN, MVC1: an integrated MatLab toolbox for first-order multivariate calibration, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **73: 189, 2004**.

[79] VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração em calibração multivariada. *Química Nova*, **32: 1278, 2009**.

[80] BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R.; Como fazer experimentos, Pesquisa e Desenvolvimento na ciência e na indústria. 2 ed. Campinas: Unicamp, 2001.

[81] HERRERA-MELIÁN, J. A.; HERNÁNDEZ-BRITO, J.; GELADO-CABALLERO, M. D.; PERÉZ-PEÑA.; Direct determination of cobalt in unpurged oceanic seawater by high speed adsorptive cathodic stripping voltammetry, *Analytica Chimica Acta*, **299: 59, 1994**.

- [82] YI, W. J.; LI, Y.; RAN, G.; LUO, H. Q.; LI, N. B.; Determination of cadmium(II) by square wave anodic stripping voltammetry using bismuth-antimony film electrode, *Sensors and Actuators B*, **166: 544, 2012**.
- [83] ZHANG, Z-Q.; CHEN, S-Z.; LIM, H-M.; ZHANG, H.; Simultaneous determination of copper, nickel, lead, cobalt and cadmium by adsorptive voltammetry, *Analytical Chimica Acta*, **272: 227, 1993**.
- [84] BOBROWSKI, A.; KRÓLICKA, A.; PUTEK, M.; ZAREBSKI, J.; CELEBÍČ, N.; GUZSNÁVY, V.; Catalytic adsorptive stripping voltammetry of Co(II)-dioxime-bromate systems at renewable amalgam film electrode, *Electrochimica Acta*, **107: 93, 2013**.
- [85] GHOLIVAND, M. B.; MALEKIAN, M.; Determination of Trace Amount of Lead(II) in Sweet Fruit-Flavored Powder Drinks by Differential Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry at Carbon Paste Electrode, *Electroanalysis*, **20: 367, 2008**.