

## APLICAÇÃO DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS NO ESTUDO DA VOLTAMETRIA ADSORTIVA DE ÍONS METÁLICOS

Leandra de Oliveira Cruz da Silva<sup>1</sup>, Efraim Lázaro Reis<sup>1</sup>, Paulo Henrique Fidêncio<sup>2</sup>  
César Reis<sup>1</sup>, Fernanda de Melo Pereira<sup>1</sup>, Lidiane Cristina Nunes<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química – Universidade Federal de Viçosa – Av. P. H. Rolfs – s/n, 36.570-000 - Viçosa – MG - Brasil

<sup>2</sup>Departamento Química – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 39100-000 - Diamantina - MG - Brasil

\*E-mail: [efraim@ufv.br](mailto:efraim@ufv.br)

Recebido em 30 de outubro de 2007.

Aceito em 30 de dezembro de 2009.

### RESUMO

A voltametria adsortiva de redissolução catódica com pulso diferencial foi utilizada para um estudo exploratório de forma simultânea de íons cádmio, cobalto, cobre, níquel, chumbo e zinco em meio aquoso contendo uma mistura dos agentes complexantes dimetilglioxima e oxina. Voltamogramas individuais foram obtidos para as 64 soluções que compõem o planejamento experimental utilizado e os dados de corrente foram submetidos à análise das componentes principais (PCA), permitindo caracterizar as tendências das soluções dos íons metálicos estudados. O sistema pode ser descrito em oito componentes principais que explicaram 98,32% da variância. Sendo que as três primeiras componentes principais acumularam cerca de 85,46% da variância total.

**Palavras-chave:** voltametria, metais, análise das componentes principais.

### 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de métodos para quantificar metais traços é uma necessidade e um desafio [1]. Muitas técnicas têm sido utilizadas para a determinação simultânea de íons metálicos, como por exemplo, a espectrometria de massas com fonte de plasma para determinações de elementos como Al, V, Cr, Mn, Cu, Zn, e Ba [2], espectrofotometria de absorção atômica com chama para determinar Zn, Cu e Mn e espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica para determinar Pb, Cd, Ni, Cr e Co [3], espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma para determinação de Cr, Cu, Fe e Pb [4], cromatografia líquida de alta eficiência para determinar Pb, Cd, Hg, Ni e Zn [5]. Porém, para análises de íons metálicos, as técnicas eletroquímicas constituem potencialmente os métodos mais rápidos e baratos quando comparadas com as técnicas instrumentais como espectrometria de absorção atômica e plasma indutivamente acoplado para o desenvolvimento de determinações [6]. Dentre as técnicas eletroquímicas, os métodos voltamétricos são considerados versáteis, pois permitem realizar a determinação simultânea de vários metais [7]. No campo de determinações multicomponentes, Locatelli e colaboradores [8] estudaram a determinação simultânea de  $As^{3+}$ ,  $Se^{4+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  por voltametria de redissolução catódica e anódica com pulso diferencial em matrizes ambientais; Mello e colaboradores [9] investigaram parâmetros eletroquímicos para a detecção da concentração dos íons de metais chumbo, zinco e cobre, em águas costeiras, empregando as técnicas de voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial e voltametria de

redissolução catódica adsortiva de pulso diferencial; Rezaei colaboradores [10] estudaram a determinação simultânea de níquel, cobalto e zinco em efluentes de galvanoplastia por voltametria adsortiva de redissolução catódica com pulso diferencial; e Colombo e colaboradores [11] investigaram a determinação simultânea de vários elementos utilizando misturas de ligantes, em água do mar, através da técnica de voltametria adsortiva de redissolução catódica com onda quadrada.

Um método de voltametria de redissolução alternativo para determinação de íons metálicos é baseado na adsorção. A voltametria de redissolução adsortiva vem se tornando muito aceita como ferramenta analítica, sendo uma técnica bastante utilizada em determinações individuais e simultâneas de metais [1]. As técnicas de voltametria de redissolução e de adsorção quando associadas às de pulso diferencial ganham muito em sensibilidade, permitindo a determinação de concentrações de diversos íons metálicos na ordem de  $10^{-10}$  mol L<sup>-1</sup> [7].

A extração de informações dos resultados de um experimento químico, geralmente, envolve a análise de grande número de variáveis. Muitas vezes, um pequeno número destas variáveis contém as informações químicas mais relevantes, enquanto que a maioria das variáveis adiciona pouco ou nada à interpretação dos resultados em termos químicos. A decisão sobre quais variáveis são importantes é feita, geralmente, com base na intuição química ou na experiência, ou seja, baseada em critérios que são mais subjetivos que objetivos. A redução de variáveis através de critérios objetivos, permitindo a construção de gráficos bidimensionais contendo maior informação estatística, pode ser conseguida através da análise das componentes principais [12].

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

$$\begin{aligned} \mathbf{X} &= \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \dots + \mathbf{M}_a \\ \mathbf{X} &= \mathbf{t}_1 \mathbf{p}_1^T + \mathbf{t}_2 \mathbf{p}_2^T + \dots + \mathbf{t}_a \mathbf{p}_a^T \\ \mathbf{X} &= \mathbf{T} \mathbf{P}^T \end{aligned} \quad (1)$$

Em que  $\mathbf{T}$  é a matriz dos escores,  $\mathbf{P}$  a matriz dos pesos e  $\mathbf{P}^T$  a transposta de  $\mathbf{P}$ .

A dimensionalidade do espaço original é igual ao número de colunas em  $\mathbf{X}$ , ou seja, o número de variáveis originais. No novo modelo, a dimensionalidade é descrita pelo número de matrizes  $\mathbf{M}_i$  necessárias para descrever  $\mathbf{X}$ , o que corresponde ao número de colunas em  $\mathbf{T}$ , ou linhas em  $\mathbf{P}$ . Assim, se for possível descrever uma matriz  $\mathbf{X}$  que tenha muitas variáveis, por um número pequeno dessas matrizes  $\mathbf{M}_i$ , haverá decréscimo de dimensionalidade, sem perda de informação [13].

Este trabalho teve como objetivo analisar os resultados da voltametria de íons metálicos quando em mistura, contendo  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  empregando uma ferramenta quimiométrica. Os dados foram obtidos por voltametria adsorviva com redissolução catódica e pulso diferencial, estes foram submetidos à análise das componentes principais, que possibilitou visualizar o efeito de interferências dos íons metálicos.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

As determinações voltamétricas foram realizadas em um analisador voltamétrico VA Computrace, modelo 797, da Metrohm. O eletrodo de mercúrio foi utilizado no modo de gota pendente. Como eletrodos de referência e auxiliar foram utilizados os de prata/cloreto de prata e platina, respectivamente.

Os dados voltamétricos foram obtidos através do programa do polarógrafo "797 VA Computrace".

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, sem nenhuma purificação adicional. Todas as soluções foram preparadas e padronizadas de acordo com os procedimentos usuais encontrados na literatura. O eletrólito de suporte foi uma solução de ácido 4-2-hidroxietilpiperazina-1-etanosulfônico (HEPES)  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , em pH 7,80. Os voltamogramas foram obtidos através da técnica de voltametria adsorviva de redissolução catódica com pulso diferencial. Alíquotas de  $100 \mu\text{L}$  do íon metálico ou mistura dos íons foram adicionadas à cela voltamétrica contendo  $20 \text{ mL}$  de tampão HEPES  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $200 \mu\text{L}$  de oxina  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e  $500 \mu\text{L}$  de dimetilglioxima  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  como agentes complexantes. Foram utilizados os seguintes parâmetros voltamétricos: potencial inicial de  $-0,20 \text{ V}$ ; potencial final de  $-1,40 \text{ V}$ ; tempo de purga inicial de  $300 \text{ s}$ ; potencial de adsorção de  $-0,60 \text{ V}$ ; tempo de deposição de  $70 \text{ s}$ ; tempo de equilíbrio de  $10 \text{ s}$ ; amplitude de pulso de  $50 \text{ mV}$ ;

incremento de potencial de  $4 \text{ mV}$ ; velocidade de varredura de  $0,02 \text{ V s}^{-1}$ , de acordo com Colombo e col. (1997) [11].

Tabela 1. Planejamento fatorial  $2^6$ , com os níveis para os seis íons.

Ensaio	Íons					
	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
1	+	+	+	+	+	+
2	+	+	+	+	+	-
3	+	+	+	+	-	+
4	+	+	+	+	-	-
5	+	+	+	-	+	+
6	+	+	+	-	+	-
7	+	+	+	-	-	+
8	+	+	+	-	-	-
9	+	+	-	+	+	+
10	+	+	-	+	+	-
11	+	+	-	+	-	+
12	+	+	-	+	-	-
13	+	+	-	-	+	+
14	+	+	-	-	+	-
15	+	+	-	-	-	+
16	+	+	-	-	-	-
17	+	-	+	+	+	+
18	+	-	+	+	+	-
19	+	-	+	+	-	+
20	+	-	+	+	-	-
21	+	-	+	-	+	+
22	+	-	+	-	+	-
23	+	-	+	-	-	+
24	+	-	+	-	-	-
25	+	-	-	+	+	+
26	+	-	-	+	+	-
27	+	-	-	+	-	+
28	+	-	-	+	-	-
29	+	-	-	-	+	+
30	+	-	-	-	+	-
31	+	-	-	-	-	+
32	+	-	-	-	-	-
33	-	+	+	+	+	+
34	-	+	+	+	+	-
35	-	+	+	+	-	+
36	-	+	+	+	-	-
37	-	+	+	-	+	+
38	-	+	+	-	+	-
39	-	+	+	-	-	+
40	-	+	+	-	-	-
41	-	+	-	+	+	+
42	-	+	-	+	+	-
43	-	+	-	+	-	+
44	-	+	-	+	-	-
45	-	+	-	-	+	+
46	-	+	-	-	+	-
47	-	+	-	-	-	+
48	-	+	-	-	-	-
49	-	-	+	+	+	+
50	-	-	+	+	+	-
51	-	-	+	+	-	+
52	-	-	+	+	-	-
53	-	-	+	-	+	+
54	-	-	+	-	+	-
55	-	-	+	-	-	+
56	-	-	+	-	-	-
57	-	-	-	+	+	+
58	-	-	-	+	+	-
59	-	-	-	+	-	+
60	-	-	-	+	-	-
61	-	-	-	-	+	+
62	-	-	-	-	+	-
63	-	-	-	-	-	+
64	-	-	-	-	-	-

Uma vez obtidos os voltamogramas individuais dos íons em estudo, desenvolveu-se um planejamento para o estudo das seis espécies em mistura, mediante o uso de 64 ensaios com proporções diferentes para os seis metais, com base no modelo de planejamento fatorial  $2^6$  (Tabela 1). Os dados obtidos foram processados com o próprio programa do aparelho e também por programas comerciais que operam dentro do ambiente Windows, como o Origin versão 6.1 da OriginLab e os programas quimiométricos contidos no pacote "PLS\_Toolbox<sup>®</sup> 3.0", que operam dentro do ambiente MATLAB<sup>®</sup> versão 7.0 da MathWorks Inc..

Os valores de corrente obtidos foram dispostos em uma matriz de dados, que foi pré-processada utilizando o procedimento de centrar os dados na média, diferente ao auto-escalamento que apresentou menor variância acumulada. Isso corresponde a subtrair da corrente de cada elemento da coluna, o valor médio das correntes dos elementos dessa coluna, resultando numa matriz, onde todas as colunas têm a média zero. Após o pré-processamento a matriz de dados foi submetida à análise pela PCA.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As curvas de adição de padrão para os íons metálicos estudados foram construídas para estimar a faixa de linearidade dos sinais analíticos. Os potenciais de meia-onda para cada íon e os coeficientes de correlação podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2. Coeficientes de regressão e potenciais de meia onda das determinações individuais dos íons metálicos.

Íon metálico	Coefficiente de correlação (R)	Potencial de meia-onda (V)
Cu <sup>2+</sup>	0,999	-0,43
Pb <sup>2+</sup>	0,999	-0,52
Cd <sup>2+</sup>	0,999	-0,64
Ni <sup>2+</sup>	0,999	-0,91
Co <sup>2+</sup>	0,999	-0,98
Zn <sup>2+</sup>	0,998	-1,28

Os dois níveis de concentração utilizados para realizar o planejamento experimental foram selecionados a partir das curvas de adição de padrão tomando-se como nível inferior (-) e superior (+) as concentrações referentes a primeira e a última adição de padrão (Tabela 3).

Tabela 3. Níveis de concentração estudados.

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

Os voltamogramas sobrepostos das 64 misturas geradas com o planejamento podem ser observados na Figura 1.

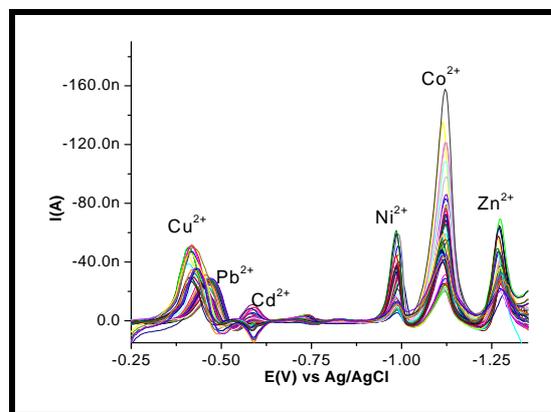


Figura 1. Voltamogramas das misturas sintéticas sobrepostos.

Pela análise da Figura 1 pode-se observar uma variação acentuada nos valores de corrente bem como um deslocamento nos valores dos potenciais de meia onda referentes aos metais (Tabela 2). Este comportamento pode ser explicado pelo mecanismo de complexação dos íons metálicos com os agentes complexantes oxina e dimetilglioxima bem como a interferência destes íons entre si. Fatores como a taxa de complexação dos íons que difundem da gota de mercúrio através da oxina (presente em excesso) podem influenciar no fenômeno de re-adsorção dos complexos, o que pode estar relacionado com o deslocamento de potencial nos voltamogramas das misturas observado para o íon cobre bem como com a interferência observada entre os íons cobre, chumbo e cádmio [5].

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

Pode-se observar um deslocamento dos potenciais de meia-onda correspondentes ao íon cobre e também uma variação nas alturas de pico, as quais se diferenciaram mesmo quando estavam presentes nas misturas com concentrações iguais. Observa-se também a interferência entre Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>, tornando difícil identificar os picos referentes a estes íons, os quais mostraram-se bem definidos nas varreduras individuais dos mesmos. Isto pode ser causado por uma competição entre estes íons pelo ligante oxina.

Observam-se maiores intensidades de sinal de Ni<sup>2+</sup> nas soluções 18 (grupo C da PCA) e 44 (grupo A da PCA), nas quais

este íon apresenta nível máximo de concentração. Porém, verificou-se a variação nas alturas dos picos de níquel, mesmo estando presente com mesmo valor de concentração nas amostras sintéticas, o que pode estar relacionada à cinética de formação do complexo níquel-DMG, que se torna mais lenta na presença de oxina. A supressão na altura do pico de níquel na presença de oxina pode ser devido à competição entre os dois ligantes.

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

O conjunto de dados obtidos com as medidas voltamétricas foi submetido ao tratamento quimiométrico por PCA. Os resultados foram descritos por oito componentes principais (PCs) que acumularam juntas 98,32% da variância total, sendo que as três primeiras descrevem respectivamente 54,16%; 22,27% e 9,03% da informação (Figuras 2 e 3). As três primeiras PCs detêm praticamente, toda a informação do sistema, sendo que as demais, PC4 com 4,86%, PC5 com 3,98%, PC6 com 2,18%, PC7 com 1,30% e PC8 com 0,56% detêm menos informação do sistema.

No gráfico da componente principal 1 (PC1) versus a componente principal 2 (PC2), verificou-se que a PC1 foi responsável principalmente por separar as soluções que contêm  $Co^{2+}$  com nível máximo de concentração (encontram-se à esquerda do eixo da PC1) das soluções que possuem  $Co^{2+}$  com nível mínimo de concentração (encontram-se à direita do eixo da PC1). A PC2 foi responsável principalmente por separar as soluções que contêm  $Cd^{2+}$  com nível máximo de concentração (encontram-se acima do eixo da PC2) das soluções que possuem  $Cd^{2+}$  com nível mínimo de concentração (encontram-se abaixo do eixo da PC2).

Foi possível distinguir cinco grupos diferentes no gráfico mostrado na Figura 2, estes foram identificados pelas letras A, B, C, D e E.

O grupo de soluções A (Figura 2) foi caracterizado pela presença de  $Co^{2+}$  com nível máximo de concentração, bem como  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  com nível mínimo de concentração.

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

O grupo de soluções B é caracterizado pela influência de soluções que possuem os íons  $Co^{2+}$  com nível máximo de concentração, neste grupo é possível verificar que as amostras 1 a 6 e 9 a 16 apresentam  $Cd^{2+}$  em maior nível de concentração e se encontram mais à direita no grupo, enquanto que as amostras 33 a 42 apresentam  $Cd^{2+}$  em menor nível de concentração e encontram-se mais à esquerda no grupo. As amostras 1 a 8 e 33 a

40 apresentam  $Cu^{2+}$  no nível máximo de concentração e as amostras 9 a 16 possuem  $Cu^{2+}$  no nível mínimo de concentração.

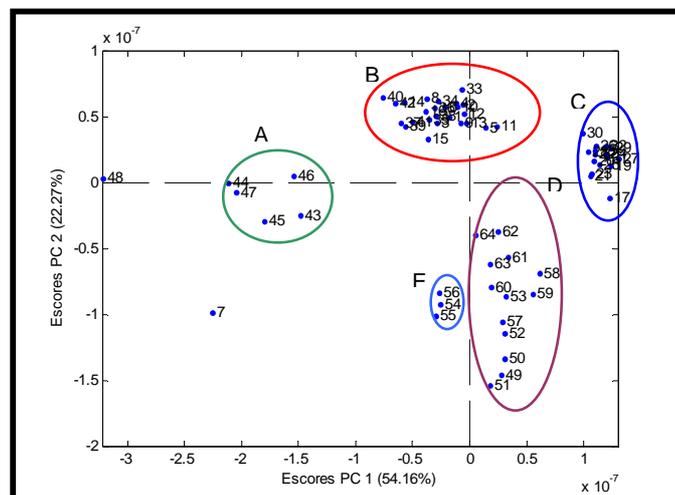


Figura 2. Análise das componentes principais PC1 versus PC2. Grupo (A) presença de  $Co^{2+}$  máxima concentração,  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  mínimo de concentração; Grupo (B) presença de  $Co^{2+}$  máxima concentração,  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  máximo de concentração; Grupo (C) presença de  $Co^{2+}$  mínima concentração,  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  máximo de concentração; Grupo (D) presença de  $Ni^{2+}$  máxima concentração,  $Cd^{2+}$  e  $Co^{2+}$  máximo de concentração; Grupo (E) presença de  $Cu^{2+}$  máxima concentração,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  máximo de concentração.

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

No grupo de soluções D, nota-se que o mesmo é caracterizado pela presença de soluções que possuem os íons  $Cd^{2+}$  e  $Co^{2+}$  com nível mínimo de concentração. Dentro do grupo há uma aproximação entre as misturas 61 a 64, que pode relacionar-se à presença de  $Ni^{2+}$  em menor nível de concentração e encontram-se mais acima no grupo, enquanto que as amostras 49 a 52 apresentam  $Ni^{2+}$  em maior nível de concentração e localizam-se mais abaixo no grupo, em relação ao eixo da PC2.

Com base na observação do grupo de soluções E nota-se que o mesmo é caracterizado pela presença de amostras que possuem os íons  $Cu^{2+}$ , com nível máximo de concentração e  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  com menor nível de concentração. Nenhuma das amostras apresentaram valores de resíduo e  $T^2$  ao mesmo tempo altos, mostrando que não há amostras com anomalia no modelo.

A figura 3 apresenta a relação da componente principal 2 (PC2) com a componente principal 3 (PC3) estas duas

componentes principais acumularam 31,3% da variância total, que mostra os efeitos dos metais, sendo que, em todas as regiões do gráfico há presença de todos os metais, tanto em nível máximo de concentração, quanto em nível mínimo de concentração. A PC2 separou a maior parte das soluções que contém nível maiores de concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  à esquerda na figura 3, em relação a níveis menores de concentração de  $\text{Cd}^{2+}$ , com as soluções a direita. A PC3 separou principalmente as soluções com níveis máximos de  $\text{Ni}^{2+}$  abaixo e as soluções com níveis mínimos de  $\text{Ni}^{2+}$  acima na figura 3. Neste gráfico os grupos formados apresentam um menor número de soluções. Observando o grupo F que é caracterizado pela influência de soluções que possuem os íons  $\text{Cu}^{2+}$  com nível máximo de concentração, neste grupo é possível verificar que as soluções de 37 a 40 apresentam  $\text{Cd}^{2+}$  em menor nível de concentração enquanto que as demais soluções apresentam  $\text{Cd}^{2+}$  em maior nível de concentração. Todas as soluções deste grupo são caracterizadas por apresentarem  $\text{Cd}^{2+}$  em menor nível de concentração. No grupo G as soluções apresentam  $\text{Cu}^{2+}$  em maior nível de concentração, os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  apresentam-se em menores níveis de concentração. Para o grupo H foi observado que o agrupamento se deve às soluções contendo íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  em maiores níveis de concentração principalmente. No grupo I foi observado que as soluções contendo  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em maiores níveis de concentração e o íon  $\text{Co}^{2+}$  em menores níveis de concentração que são responsáveis para o agrupamento das soluções, evidenciando uma menor interação.

Nos voltamogramas da figura 2, observam-se maiores sinais de corrente para cobalto dado pela soluções 16 e 44, o que está de acordo com as concentrações deste íon no planejamento e com a característica destes grupos frente a PCA.

#### 4. CONCLUSÕES

O emprego da técnica voltamétrica adsorptiva de redissolução catódica com pulso diferencial utilizando tampão HEPES em pH 7,8 e uma mistura de ligantes dimetilgloxima e oxina permitiu a determinação individual de íons de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Considerações importantes sobre os dados voltamétricos das misturas dos íons foram conseguidas com a utilização da PCA, que permitiu caracterizar as tendências das soluções. A PCA também mostrou uma tendência de menor número de grupos formados e menor quantidade de soluções nos grupos, a partir do momento que as relações com as componentes principais superiores são estabelecidas. O que mostra uma tendência de comportamento individualizado dos íons metálicos a partir do menor acúmulo da variância nas componentes principais.

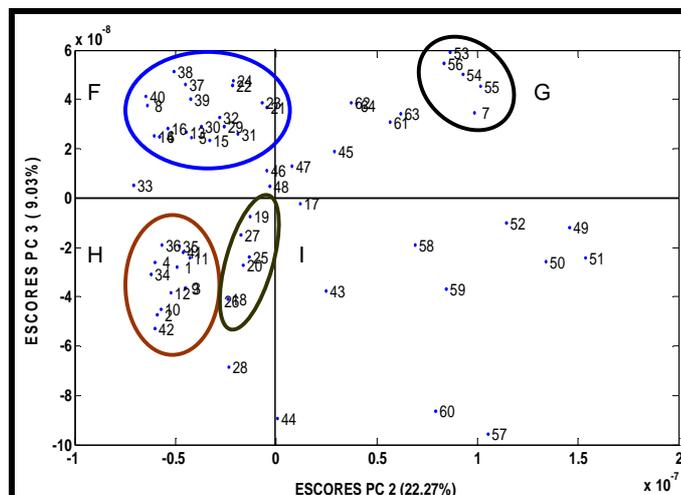


Figura 3. Análise das componentes principais PC2 versus PC3. Grupo (F) presença de  $\text{Cu}^{2+}$  máxima concentração,  $\text{Cd}^{2+}$  mínimo de concentração; Grupo (G) presença de  $\text{Cu}^{2+}$  máxima concentração,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  mínimo de concentração; Grupo (H) presença de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  máxima concentração; Grupo (I) presença de  $\text{Co}^{2+}$  mínima concentração,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  máximo de concentração.

#### APPLICATION OF PRINCIPAL COMPONENTS ANALYSIS IN THE STUDY OF ADSORPTIVE VOLTAMMETRY OF METAL IONS

**ABSTRACT:** The adsorptive stripping voltammetry with differential pulse cathodic through the use of a mixture of complexing agents dimethylglyoxime and oxine was used for an exploratory study simultaneously of ions cadmium, cobalt, copper, nickel, lead and zinc. Were obtained voltammograms of the 64 individual solutions used in planning and current data were submitted to principal component analysis (PCA), allowing to characterize the trends of the solutions of metal ions studied. The system can be described in eight principal components that explained 98.32% of variance. Since the first three principal components accumulated approximately 85.46% of the total variance.

**Keywords:** voltammetry, metals, principal components analysis.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Shams E., Babaei A.; Soltaninezhad M. *Analytica Chimica Acta*, 501, 119-124, 2004.
- [2] Menegário A. A., Giné M. F. *Química Nova*, 21(4), 414-417, 1998.
- [3] Jorhem L., Sundstrom B. *Journal of Food Composition and Analysis*, 6, 223-241, 1993.
- [4] Cui Y., Chang X., Zhai Y., Zhu X., Zheng H., Lian N. *Microchemical Journal*, 83, 35-41, 2006.
- [5] Yang G., Hu Q., Huang Z., Yin J. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 16, n. 6a, p. 1154-1159, 2005.

- [6] Muñoz E., Palmero S., García-García M. A. *Talanta*, v. 57, p. 985–992, **2002**.
- [7] Locatelli C., Torsi G. *Microchem. Journal*, 75, 233-240, **2003**.
- [8] Locatelli C., Torsi G. *Talanta*, v. 50, p. 1079–1088, **1999**.
- [9] Mello L. C., Claudino A., Rizzatti I., Bortoluzzi R. L., Zanette D. R. *Journal of Brazilian Chemical Society*. v. 16, n. 3A, p. 308-315, **2005**.
- [10] Rezaei B., Rezaei E. *Journal of Analytical Chemistry*, v. 61, n. 3, p. 262–265. **2006**.
- [11] Colombo C., Van Den Berg C. M.G. *Analytica Chimica Acta*, v. 337 29-40, **1997**.
- [12] Egreja Filho F. B., Reis E. L., Jordão C. P., Pereira Neto J. T. *Química Nova*, v. 22, n. 3, p. 324-328, **1999**.
- [13] Beebe K. R., Pell R. J., Seasholtz M. B. *Chemometrics – A Practical Guide*, John Wiley & Sons, New York, p. 348, **1998**.