

Voltammetric determination of Cu(II), Pb(II), Cd(II) and Zn(II) in certified environmental sample and multivariate evaluation mixture of Pb(II), Tl(I) and Cd(II) with overlapping waves

Determinação voltamétrica de Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II) em amostra ambiental certificada e avaliação multivariada de mistura de Pb(II), Tl(I) e Cd(II) com ondas sobrepostas

Article Info:

Article history: Received 2023-01-05 / Accepted 2023-02-03 / Available online 2023-02-03

doi: 10.18540/jcecv19iss2pp15347-01e



Maria Isabel Cristina Batista Mayrink

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7422-2066>

Faculdade Dinâmica do Vale do Piranga, Brasil

E-mail: crismayrink@yahoo.com.br

Efraim Lázaro Reis

ORCID: <https://orcid.org/000-0003-4285-8892>

Universidade Federal de Viçosa, Brasil

E-mail: efraimreis@gmail.com

Carlos Roberto Bellato

ORCID: <https://orcid.org/000-0003-3129-4913>

Universidade Federal de Viçosa, Brasil

E-mail: bellato@ufv.br

César Reis

ORCID: <https://orcid.org/000-0002-4783-9634>

Universidade Federal de Viçosa, Brasil

E-mail: cesareis2011@gmail.com

Resumo

Utilizando-se a técnica de voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial, foram determinados em uma primeira etapa os íons metálicos Cd(II), Pb(II), Zn(II) e Cu(II), em amostra de sedimento certificado pelo “National Institute of Standards & Technology”, para certificar esta metodologia como técnica padrão de rotina laboratorial. Na segunda etapa, utilizou-se a calibração multivariada para a determinação quantitativa individual das espécies químicas eletroativas Pb(II), Cd(II) e Tl(I) que apresentam ondas voltamétricas parcialmente sobrepostas. Na determinação dos íons Cd(II), Pb(II), Zn(II) e Cu(II) as ondas voltamétricas se apresentaram bem distintas dentro da faixa de potencial trabalhada e as adições de padrão mostraram linearidade frente ao aumento de concentração dos íons. Por outro lado, para a determinação individual dos íons Pb(II), Cd(II) e Tl(I) tendo em vista a sobreposição das ondas voltamétricas foi necessário utilizar métodos de calibração multivariada que estende a ideia básica de modelagem e previsão que são usadas na calibração univariada para várias variáveis dependentes e independentes. Neste trabalho foi utilizado o Método dos Mínimos Quadrados Parciais – PLS, que é uma técnica de regressão linear de estatística multivariada que relaciona variáveis de saída e variáveis de entrada, nas quais existe um alto grau de correlação entre elas.

Palavras-chave: Voltametria. Metais pesados. Mínimos Quadrados Parciais.

Abstract

Using the differential pulse anodic stripping voltammetry technique, the metallic ions Cd(II), Pb(II), Zn(II) and Cu(II) were determined, in a first step, in a sediment sample certified by the “National Institute of Standards & Technology”, to certify this methodology as a standard routine laboratory technique. In the second stage, the multivariate calibration was used for the individual quantitative determination of the electroactive chemical species Pb(II), Cd(II) and Tl(I) that present partially superimposed voltammetric waves. In the determination of Cd(II), Pb(II), Zn(II) and Cu(II) ions, the voltammetric waves were very distinct within the worked potential range and the standard additions showed linearity in view of the increase in ion concentration. On the other hand, for the individual determination of Pb(II), Cd(II) and Tl(I) ions, considering the overlapping of voltammetric waves, it was necessary to use multivariate calibration methods that extend the basic idea of modeling and forecasting that are used in univariate calibration for multiple dependent and independent variables. In this work, the Partial Least Squares Method – PLS was used, which is a linear regression technique of multivariate statistics that relates output variables and input variables, in which there is a high degree of correlation between them.

Keywords: Voltammetry. Heavy metals. Partial Least Squares.

1. Introdução

A voltametria é essencialmente uma eletrólise em microescala, cujo princípio básico consiste na medida da corrente gerada em um microeletrodo em solução, em função do potencial aplicado. Se na solução existirem espécies eletroativas (espécies redutíveis ou oxidáveis) a corrente surgirá quando o potencial aplicado for suficiente para reduzir ou oxidar as espécies. Por convenção a corrente de redução (corrente catódica) é adotada com o sinal positivo (+) e a corrente de oxidação (corrente anódica) é adotada com o sinal negativo (-).

Dentre as várias técnicas voltamétricas disponíveis, aquelas que apresentam melhor sensibilidade, devido principalmente, a eliminação da corrente capacitiva, são as técnicas de pulso. Novas técnicas foram desenvolvidas e aliadas às técnicas de pulsos, com o objetivo de acentuar ainda mais o limite de detecção a assim alcançar níveis cada vez menores, e entre essas técnicas está a de redissolução que concentra o material em análise por redução ou por adsorção com reagentes seletivos (OSTERYOUNG, 1983; WANG, 1988; PINTO & LEMOS, 2013).

Esta técnica se caracteriza por possuir alta seletividade e sensibilidade, é portanto, frequentemente usada para determinações de metais pesados (cobre, cádmio, chumbo, zinco, etc.) em matrizes diferentes, sem a necessidade de uma etapa de separação prévia (NEVADO e FLORES, 1992). No entanto, em certos casos, tal seletividade não é suficiente para determinar os componentes de algumas misturas de metais como Cd(II) e In(III) ou Pb(II) e Tl(I) que apresentam ondas voltamétricas consideravelmente sobrepostas. Para resolver problemas deste tipo, onde analitos diferentes interferem entre si através de sobreposição de respostas analíticas, métodos de calibração multivariada são utilizados (TARLEY et al., 2009).

Os métodos de calibração multivariada estende a ideia básica de modelagem e previsão que são usadas na calibração univariada para várias variáveis dependentes e independentes (BEEBE, K. R. & KOWALSKI, 1987; BROWN & BEAR, 1993), dentre estes foi utilizado neste trabalho o Método dos Mínimos Quadrados Parciais – PLS (WISE, 1991). O PLS é uma técnica de regressão linear de estatística multivariada que relaciona variáveis de saída e variáveis de entrada, as quais apresentam um alto grau de correlação (REIS et al., 2008).

Este trabalho consistiu em duas etapas, sempre utilizando-se a técnica de voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. Na primeira etapa foram determinados os íons metálicos Cd(II), Pb(II), Zn(II) e Cu(II), em amostra de sedimento certificado pelo “National Institute of Standards & Technology”, para certificar esta metodologia como técnica padrão de rotina laboratorial (REIS et al., 2020). Na segunda etapa, utilizou-se a calibração multivariada para a determinação quantitativa individual das espécies químicas eletroativas Pb(II), Cd(II) e Tl(I) que apresentam ondas voltamétricas sobrepostas.

2. Material e Métodos

2.1. Aparelhagem

As determinações voltamétricas foram realizadas em um analisador polarográfico PAR (Princeton Applied Research) modelo 384B da EG&G (Figura 1), acoplado a uma cela polarográfica PAR modelo 303A, constituída de três eletrodos: eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE) como eletrodo de trabalho; eletrodo de prata/.cloreto de prata com KCl saturado, como eletrodo de referência; e um fio de platina como eletrodo auxiliar, utilizando-se a técnica de voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial; a agitação das soluções foi feita através de um agitador modelo 305 da EG&G (EG&G, 1993; SOUZA et al., 1999).

A aparelhagem foi interfaceada a um microcomputador IBM-PC e todo o gerenciamento e aquisição de dados foram feitos por um programa desenvolvido em Visual Basic (REIS et al., 2021)

As medidas de pH foram realizadas em potenciômetro TECNOW IRIS, com eletrodo de vidro combinado com eletrodo de referência de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$). A calibração do eletrodo foi feita com soluções tampão Merck pH $4,00 \pm 0,02$ e pH $7,00 \pm 0,02$.

As determinações das concentrações de Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em amostra de sedimento, para efeito de comparação, foram feitas em espectrofotômetro por absorção atômica Carl Zeiss JENA, modelo AAS-3, de feixe duplo, equipado com corretor de absorção de fundo. As soluções foram aspiradas diretamente em chama de óxido nitroso/acetileno.



Figura 1. Polarógrafo PAR modelo 384B (A) e cela modelo 303A (B).

2.2. Preparo das soluções padrões de Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) e Tl(I)

Todas as soluções estoques dos íons metálicos Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) e Tl(I) foram preparadas na concentração de $1.000 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente com os sais $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) e CH_3COOTl (Merck).

As padronizações das soluções estoques de Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II), seguiram a metodologia de titulação complexométrica com EDTA, de acordo com Flaschka (1967).

A solução estoque de Tl(I) foi padronizada por titulação com solução padronizada de KMnO_4 na presença do íon fluoreto segundo Beale et al. (1941).

As soluções padrões de Pb(II), Zn(II), Cu(II) e Cd(II) e Tl(I) de concentrações menores, foram preparadas a partir da diluição das respectivas soluções estoque padronizadas.

O eletrólito de suporte utilizado foi uma solução tampão de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4.5, utilizando-se ácido acético glacial (Merck) e acetato de sódio (Merck).

2.3. Abertura da Amostra de Sedimento

Foram preparadas 4 sub-amostras submetidas à seguinte metodologia:

- Em cadinho de teflon, adicionou-se 0,1000 g da amostra padrão do sedimento de rio.
- Adicionou-se 10 mL de HNO_3 (Merck), concentrado e aqueceu-se até quase a secura.

- Adicionou-se 2 mL de HClO₄ (Merck), concentrado, na sequência 10 mL de HF (Merck) concentrado e aqueceu-se até quase a secura. O procedimento foi repetido 2 vezes.
- Adicionou-se 10 ml de HCl (Merck), concentrado e aqueceu-se até redução do volume à metade.
- Realizou-se filtração utilizando-se papel de filtro quantitativo (Whatman 125 mm ϕ).
- Aferiu-se o volume final em balão volumétrico para 10 mL.

2.4. Parâmetros das análises voltamétricas

Todas as análises voltamétricas seguiram os parâmetros estabelecidos na Tabela 1, com exceção das análises das misturas de Cd(II), Tl(I) e Pb(II), em que se utilizou a faixa de potencial de -0,950 a -0,350 volts.

Utilizou-se sempre um volume de 5,0 mL da solução de eletrólito na cela voltamétrica e adição de amostras de 200 μ L, tanto nas análises das misturas de Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II) de sedimento, quanto nas amostras sintéticas de Pb(II), Cd(II) e Tl(I) nas análises multivariadas.

Para as análises de Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II) em sedimento, as curvas de adição de padrão foram feitas com quatro adições de 100 μ L do coquetel de padrões e para as análises de Pb(II), Cd(II) e Tl(I) foram feitas em cada análise uma adição de 200 μ L de cada uma das misturas do planejamento experimental da Tabela 2.

Tabela 1. Parâmetros para as análises voltamétricas conjuntas das misturas de Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II) e de Cd(II), Tl(I) e (Pb) por voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica.

Parâmetro	Condição
Eletrodo de Trabalho	HMDE
Eletrodo de Referência	Ag/AgCl
Eletrodo Auxiliar	Platina
Potencial Inicial	-1,20 volts (*)
Potencial Final	+0,15 volts (*)
Altura do Pulso	20 milivolts
Incremento de Potencial	4 milivolts
Número de Padrões	4
Eletrólito de Suporte	Tampão Acetato (pH=4,5)
Tempo de Deposição	120 segundos
Potencial de Deposição	-1,20 volts
Tempo de Equilíbrio	5 segundos
Potencial de Condicionamento	+0,15 volts
Tempo de Condicionamento	30 segundos
Desoxigenação	240 segundos para o Eletrólito
Desoxigenação	60 segundos entre adições

(*) Para as misturas de Cd(II), Pb(II) e Tl(I) a faixa de potencial foi de -0,950 a -0,350 volts.

Tabela 2. Planejamento experimental para as análises multivariadas de Pb(II), Cd(II) e Tl(I).

Mistura Padrão	Volume das soluções (mL) *			Concentração dos metais (μ g L ⁻¹) **		
	Pb(II)	Cd(II)	Tl(I)	Pb(II)	Cd(II)	Tl(I)

1	32,50	10,00	57,50	31,25	9,615	55,29
2	57,50	10,00	32,50	55,29	9,615	31,25
3	57,50	32,50	10,00	55,29	31,25	9,615
4	32,50	57,50	10,00	31,25	55,29	9,615
5	10,00	57,50	32,50	9,615	55,29	31,25
6	10,00	32,50	57,50	9,615	31,25	55,29
7	26,50	26,50	47,00	25,48	25,48	45,19
8	40,00	20,00	40,00	38,46	19,23	38,46
9	47,00	26,50	26,50	45,19	25,48	25,48
10	40,00	40,00	20,00	38,46	38,46	19,23
11	26,50	47,00	26,50	25,48	45,19	25,48
12	20,00	40,00	40,00	19,23	38,46	38,46
13	33,33	33,33	33,33	32,05	32,05	32,05

* As soluções foram preparadas com soluções estoque na concentração de $2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$.

** Concentrações dos íons na cela voltamétrica.

Para as análises das misturas de Pb(II), Cd(II) e Tl(I) inicialmente foram feitas análises individuais de cada íon para verificar o nível de sobreposição dos picos voltamétricos, baseando-se no trabalho de (REIS et al., 2008).

3. Resultados e Discussão

3.1. Determinação de Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em sedimento certificado

Os voltamogramas das análises por voltametria de redissolução anódica para os quatro íons Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Cu(II), apresentados na figura 2 mostram aumento linear de corrente proporcional às concentrações dos padrões adicionados à amostra de sedimento.

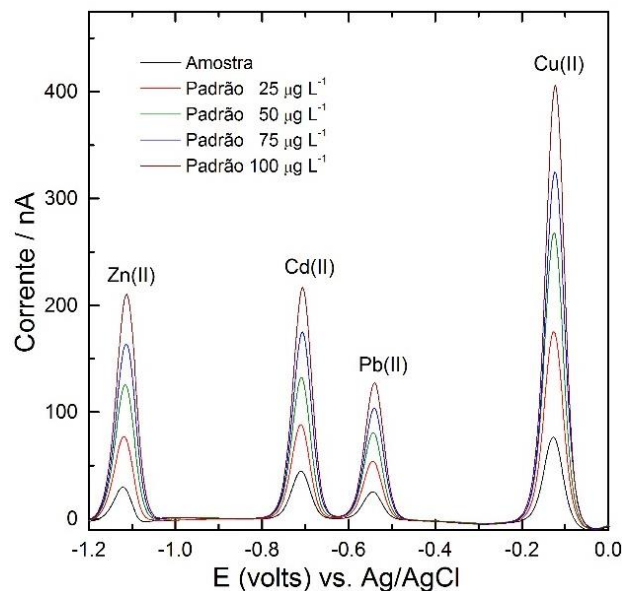


Figura 2. Exemplo de voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica para Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Cu(II) com quatro adições de padrão sobre a amostra.

Os voltamogramas não apresentam sobreposição de ondas voltamétricas, permitindo análises univariadas de todos os quatro íons.

Pela observação das quatro curvas de adição de padrão (Figura 3), fica patente o aumento linear da corrente frente à concentração crescente do coquetel dos íons, com coeficiente de correlação (R^2) praticamente igual à unidade, para os quatro íons.

Para efeito de comparação os valores certificados foram comparados com duas metodologias, a espectrofotometria de absorção atômica e o método voltamétrico que é objeto principal deste trabalho, dispostos na tabela 3.

Os valores de certificados da amostra padrão de sedimento do “National Institute of Standards & Technology” (NIST), para os metais em estudo, Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Cu(II) são expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$. Este material é originário de sedimento do Rio Buffalo, coletado numa área próxima à ponte da rua Ohio, na cidade de Buffalo, no estado norte-americano de New York.

O valor obtido para cada cada sub-amostra é a média de 3 leituras. Comparando os resultados das duas metodologias analíticas, observa-se que estão dentro dos limites considerados da certificação e que as médias entre os valores obtidos por absorção atômica e as do certificado não diferem a nível de 95%.

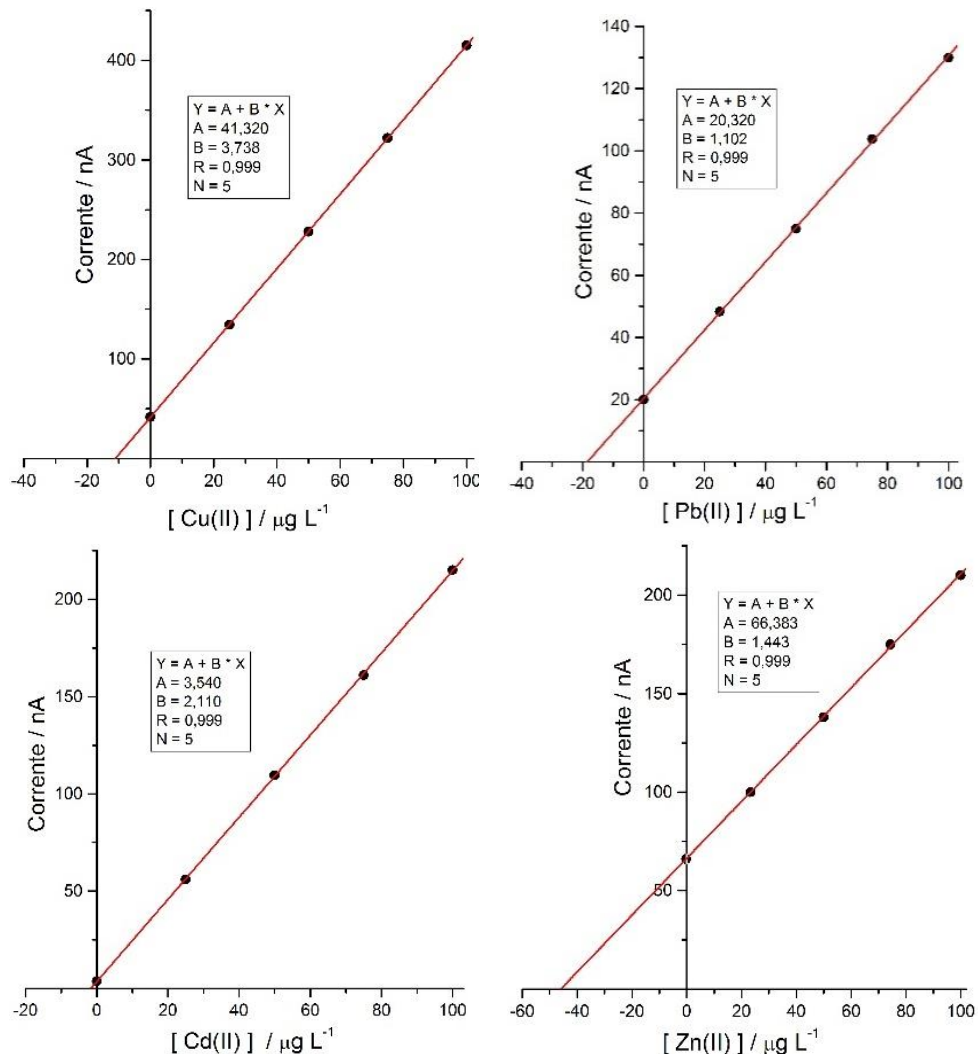


Figura 3. Curvas de adições de padrão para Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II).

Da mesma forma, nas análises voltamétricas cada sub-amostra é a média de 3 determinações. Comparando os resultados desta metodologia voltamétrica com os valores certificados, observa-se

também que estão dentro dos limites considerados da certificação e que as médias entre os valores obtidos por voltametria e as do certificado não diferem a nível de 95%.

Tabela 3. Valores obtidos para as concentrações ($\mu\text{g/g}$) para Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II) no sedimento do Rio Buffalo, certificado pelo NIST (*).

	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)
Certificação	438,00 \pm 12,00	13,45 \pm 0,22	161,00 \pm 17,00	98,60 \pm 5,00
Absorção Atômica	428,63 \pm 26,39	13,96 \pm 3,28	140,70 \pm 15,09	91,18 \pm 3,65
Voltametria	437,22 \pm 6,56	12,83 \pm 1,31	147,26 \pm 17,94	93,08 \pm 5,62

(*). National Institute of Standards & Technology (USA).

3.2. Determinação Simultânea de Cd(II), Pb(II) e Tl(I)

Observando-se a figura 4, verifica-se a sobreposição parcial das ondas voltamétricas dos íons dos metais em estudo em eletrólito de suporte $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,2 mol L^{-1} , pH = 4,5 na faixa de potencial de -0,950 a -0,350 volts vs. Ag/AgCl. Tendo em vista este fato e baseando-se no trabalho de Reis et al. (2008), foi feito um planejamento experimental com treze misturas ternárias dos íons Pb(II), Cd(II) e Tl(I), misturando-se volumes determinados dos três íons metálicos a partir da solução estoque de 2,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (Tabela 2)

Segundo Herion et al. (1990) o problema da sobreposição de sinais na escala de potencial pode ser minimizado, como por exemplo, pela troca do pH ou pelo eletrólito. Deste estudo foi escolhido o valor de pH igual a 4,5.

Assim, em uma amostra contendo estes três íons metálicos, torna-se impossível uma perfeita separação dos picos voltamétricos, ou em outras palavras, usando metodologia convencional sem mascaramento de um dos três íons, haverá interferência na determinação dos componentes individuais.

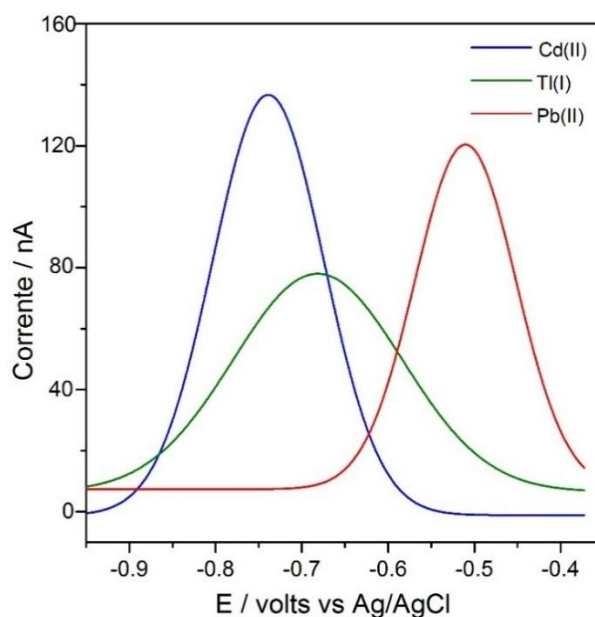


Figura 4. Voltamogramas individuais de Cd(II), Tl(I) e Pb(II), com adição de 200 μL na concentração de 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 5,0 mL de eletrólito de suporte.

O objetivo de se fazer um planejamento experimental é, conseguir o máximo de informações úteis, a partir de poucos experimentos, fazendo combinações pré-selecionadas dos componentes em

mistura tal que o modelo estimado explique o comportamento do sistema quando mudamos os valores das variáveis. Isto proporciona economia de tempo, consome menos reagentes e produz resultados mais satisfatórios.

O mesmo conjunto das treze misturas do planejamento foi utilizado como teste de previsão, trabalhando-se com validação cruzada (cross-validation), que consiste em se obter o modelo de calibração multivariada retirando-se para cada modelagem um ensaio e testando-se a correlação para o mesmo.

Os dados para a calibração multivariada através do PLS, são baseados na média de três varreduras de cada uma das 13 misturas com diferentes proporções nas concentrações para cada metal de acordo com o planejamento experimental (tabela 2).

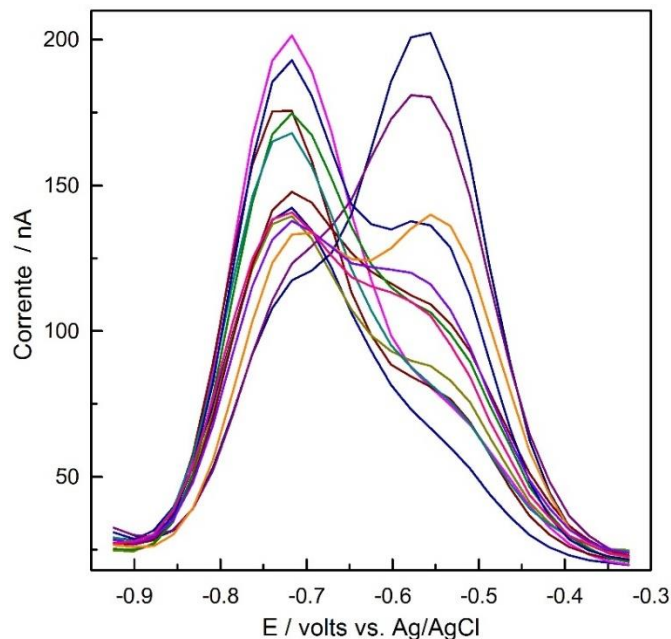


Figura 5. Voltamogramas de cada uma das misturas de Cd(II), Tl(I) e Pb(II) do planejamento, com adição de 200 μL , em 5,0 mL de eletrólito de suporte.

O tratamento dos dados foi realizado através do método dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS) contido no pacote quimiométrico “PLS_Toolbox” (WISE, 1991), que opera dentro do ambiente MatLab (MATH WORKS, 1993).

Os dados foram arranjados em duas matrizes, uma com as concentrações dos três íons em estudo, num total de 13 misturas e outra matriz com valores de corrente com a média de três varreduras, no intervalo de potencial -0,950 a -0,350 volts num total de 150 valores de corrente para cada voltamograma. Consequentemente a matriz de concentração é uma matriz de 13 linhas por 3 colunas, também chamada matriz **X**, enquanto a matriz de resposta é formada por 13 linhas e 150 colunas, denominada de matriz **Y**.

Tabela 4. Valores obtidos para as concentrações ($\mu\text{g/L}$) e erros absolutos para Cd(II), Pb(II) e Tl(I).

Cd(II) _r	Cd(II) _e	EA	Pb(II) _r	Pb(II) _e	EA	Tl(I) _r	Tl(I) _e	EA
9,62	9,83	0,21	31,25	32,20	0,95	55,29	55,87	0,58
9,62	8,71	-0,91	55,29	53,45	-1,84	31,25	30,67	-0,58
31,25	30,51	-0,74	55,29	54,25	-1,04	9,62	10,41	0,79
55,29	55,24	-0,05	31,25	30,99	-0,26	9,62	10,05	0,43
55,29	56,23	0,94	9,62	11,50	1,88	31,25	31,53	0,28
31,25	31,15	-0,10	9,62	8,81	-0,81	55,29	55,65	0,36
25,48	22,85	-2,63	25,48	22,24	-3,24	45,19	41,11	-4,08
19,23	22,59	3,36	38,46	43,32	4,86	38,46	41,80	3,34
25,48	25,31	-0,17	45,19	44,9	-0,29	25,48	23,25	-2,23
38,46	37,97	-0,49	38,46	37,68	-0,78	19,23	16,36	-2,87
45,19	45,74	0,55	25,48	26,82	1,34	25,48	27,71	2,23
38,46	36,86	-1,60	19,23	15,70	-3,53	38,46	36,72	-1,74
32,05	32,71	0,66	32,05	33,42	1,37	32,05	34,2	2,15

r – Valor real; e – Valor estimado

Os resultados mostrados na tabela 4, evidenciam a validade do modelo desenvolvido, observando-se erros absolutos abaixo de dois para mais de 70% das determinações e apenas 6 determinações com erros absolutos entre 3 e 4.

4. Conclusões

Utilizando-se a técnica de voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial, foram determinados em uma primeira etapa os íons metálicos Cd(II), Pb(II), Zn(II) e Cu(II), em amostra de sedimento certificado pelo “National Institute of Standards & Technology”, para certificar esta metodologia como técnica padrão de rotina laboratorial. Na segunda etapa, utilizou-se a calibração multivariada para a determinação quantitativa individual das espécies químicas eletroativas Pb(II), Cd(II) e Tl(I) que apresentam ondas voltamétricas parcialmente sobrepostas.

Na determinação dos íons Cd(II), Pb(II), Zn(II) e Cu(II) as ondas voltamétricas se apresentaram bem distintas dentro da faixa de potencial trabalhada e as adições de padrão mostraram linearidade frente ao aumento de concentração dos íons.

Na segunda etapa, na determinação individual dos íons Pb(II), Cd(II) e Tl(I), tendo em vista a sobreposição das ondas voltamétricas, foi necessário utilizar métodos de calibração multivariada que estende a ideia básica de modelagem e previsão que são usadas na calibração univariada para várias variáveis dependentes e independentes. Neste trabalho foi utilizado o Método dos Mínimos Quadrados Parciais – PLS, que é uma técnica de regressão linear de estatística multivariada que relaciona variáveis de saída e variáveis de entrada, nas quais existe um alto grau de correlação entre elas.

Os resultados para as determinações individual dos íons Pb(II), Cd(II) e Tl(I), evidenciam a validade do modelo desenvolvido, observando-se quase a totalidade dos erros absolutos abaixo de dois.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo suporte financeiro ao projeto e pela bolsa concedidas a autora (M.I.C.B.M).

Referências

- BEALE, R.; HUTCHINSON, A.; CHANDLEE, G. (1941). Permanganate Titration of Thallous Salts. *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 13(4), 240–242.
- BEEBE, K. R., KOWALSKI, B. R. (1987). An Introduction to Multivariate Calibration and Analysis. *Analytical Chemistry*, 59(17), 1007-1017.
- BROWN, S. D. e BEAR, R. S. J. (1993). Chemometric in Electrochemistry: A Critical review. *Analytical Chemistry*, 24(2), 99-131.
- EG&PARC. (1993). *Model 384B-ES Educational System – Instruction Manual*. Princeton, 113p.
- FLASCHKA, H.A. (1967). *EDTA Titrations - An Introduction to Theory and Practice*. Pergamon Press, New York.
- HENRION, A., HENRION, R., HENRION, G. E SCHOLZ, F. (1990). Application of Partial Least-Squares Regression for Signal Resolution in Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry of Thallium and Lead. *Electroanalysis*, 2, 309-312.
- MATH WORKS. (1993). *Matlab*. Natick, MA.
- NEVADO, J. J. B. e FLORES, R. (1992). Use of a Data Treatment Software for the Resolution of Overlapping Differential Pulse Polarographic Peaks. *Analytical Chemistry*, 342, 273-275.
- OSTERYOUNG, J. (1983). Pulse Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(4), 296-298.
- PINTO, L; LEMOS, S. G. (2013). Multivariate optimization of the voltammetric determination of Cd, Cu, Pb and Zn at bismuth film. Application to analysis of biodiesel. *Microchemical Journal*, 110, 417-424.
- REIS, E. L.; GONZAGA, F. B.; REIS, C.; MAYRINK, M. I. C. B.; CUSTÓDIO, G. (2021). Desenvolvimento de software em Visualbasic para gerenciamento e aquisição de dados do polarógrafo PAR 384B. *Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento*, 1, 144-160.
- REIS, E. L.; REIS, C.; REIS, C. D. G.; BASILIO, E. F.; PEREIRA, G. R.; MARTINS, C. A. (2020). Uso de Tecnologias da Informação e Comunicação Como Recursos Didáticos no Laboratório de Química Analítica Instrumental. *Revista de Ciências Exatas e Tecnologia*, 15, 27-32.
- REIS, E. L.; ROHWEDDER, J. J. R.; PASQUINI, C.; POPPI, R. J. (2008). Multielement determination in voltammetry using flow injection generated reagent gradient and multi-way PLS. *Journal of Flow Injection Analysis*, 25, 44-48.
- SOUZA, A. P.; PRATES, H. T.; FERREIRA, F. A.; REIS, E. L.; JORDÃO, C. P. (1999). Lixiviação de Glyphosate e Imazapyr em solos de diferentes texturas e composição química. II. Método analítico. *Planta Daninha*, 17, 245-262.
- TARLEY, C. R. T.; SILVEIRA, G; DOS SANTOS, W. N. L; MATOS, G. D.; DA SILVA, E. G. P.; BEZERRA, M. A.; MIRÓ, M.; FERREIRA, S. L. C. (2009). Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. *Microchemical Journal*, 92, 58–67.
- WANG, J. (1988). *Electroanalytical Techiques in Clinical Chemistry and Laboratory Medicine*, VCH, New York.
- WISE, B. M. (1991). *PLS-Toolbox for use with MATLAB*. Center for Process Analytical Chemistry and Department of Chemical Engineering BF-10 University of Washington Seattle.