

UFMG-ICEx/DQ.00196
D.00156

Liliam Viana Leonel

Aplicação de Análise Multivariada ao
Estudo do Sistema Fe(III)-Ácido
Acetohidroxâmico

Dissertação apresentada ao Instituto
de Ciências Exatas da Universidade
Federal de Minas Gerais, como
requisito parcial para a obtenção
do grau de Mestre em Química -
Química Inorgânica.

Universidade Federal de Minas Gerais
Belo Horizonte
1990

"APLICAÇÃO DE ANÁLISE MULTIVARIADA
AO ESTUDO DO SISTEMA Fe(III)-ÁCIDO
ACETOHIDROXAMICO"

LÍLIAM VIANA LEONEL

Dissertação aprovada pela Banca Examinadora constituída
pelos Professores:



Eucler B. Paniago (Orientador)
Departamento de Química - ICEx - UFMG



Elizabete Marques
Departamento de Química - ICEx - UFMG



Heloisa de Oliveira Beraldo
Departamento de Química - ICEx - UFMG



Prof. Maria de Lourdes Moreira Fernandes
Departamento de Estatística - ICEx - UFMG

Belo Horizonte, 29 de agosto de 1990

Este trabalho foi realizado sob a orientação
do Prof. Eucler B. Paniago.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Eucler B. Paniago.

Ao Prof. Emílio Suyama.

A Prof^a Sandra Carvalho.

Ao Prof. Frederico F. Campos, filho.

As funcionárias Cristina Maria S. N. Coelho e

Paulette P. Gerken.

SUMARIO

RESUMO	1
I. INTRODUÇÃO	2
II. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NAS REGIÕES VISÍVEL E ULTRAVIOLETA	7
1. Introdução	7
2. Aspectos Gerais da Absorção Molecular	8
3. Absorção Molecular nas Regiões Visível e Ultravioleta ..	14
4. Lei de Beer	20
5. Desvios da Lei de Beer	23
5.1. Desvios Reais	23
5.2. Desvios Aparentes	24
III. TÉCNICAS ESTATÍSTICAS MULTIVARIADAS : ANALISE DAS ESTRUTURAS DE COVARIANCIA E CORRELAÇÃO	27
1. Introdução	27
2. Análise de Componentes Principais	28
2.1. Interpretação Algébrica e Geométrica de Componentes Principais	29
2.2. Estimando o Número de Componentes Principais Significativos	35
3. Análise Fatorial	38

3.1. O Modelo Fatorial Ortogonal	39
3.2. Rotação	43
3.3. Métodos de Estimação de Parâmetros	45
3.3.1. O Método dos Componentes Principais	45
3.3.2. O Método dos Fatores Principais	48
3.3.3. O Método da Máxima Verossimilhança	50
3.4. Medidas de Adequação do Modelo : O Número de Fatores	51
3.4.1. Teste da Razão de Verossimilhança	52
3.4.2. Critérios de Informação de Akaike e Bayesiano de Schwarz	54
 IV. SQUAD : QUOCIENTES DE ESTABILIDADE OBTIDOS DE DADOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS	56
1. Aspectos Gerais	56
2. Estrutura Básica	60
3. Entrada de Dados	62
4. Resultados Fornecidos	63
 V. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	65
1. Preparo e Padronização de Soluções	65
1.1. Solução de Perclorato Férrico	65
1.2. Solução de Ácido Acetohidroxâmico	65
1.3. Soluções de Perclorato Férrico + Ácido Acetohidroxâmico	65
2. Medidas Espectrofotométricas	67

VI. TRATAMENTO DE DADOS E RESULTADOS	68
1. Descrição	68
2. Análise das Estruturas de Covariância e Correlação das Absorvâncias	68
2.1. Análise de Componentes Principais da Matriz de Covariância S	69
2.2. Análise Fatorial da Matriz de Correlação R	74
3. Proposição e Investigação de Modelos	76
3.1. Modelo A	81
3.2. Modelo B	85
3.3. Modelo C	87
3.4. Modelo D	90
3.5. Modelo E	92
3.6. Modelo F	94
4. Comparação entre Modelos	95
5. Determinação de Parâmetros para o Modelo F	97
V. CONCLUSÃO	100
APÊNDICE A	102
APÊNDICE B	104
APÊNDICE C	106
REFERÊNCIAS	108

RESUMO

A interação de Fe(III) com o ácido acetohidroxâmico (HL) foi estudada espectrofotometricamente, na faixa de pH 2.2-5.4, $\mu = 0.1$ (NaClO₄), temperatura = 25°C. O uso de técnicas estatísticas multivariadas, como a análise fatorial e a análise de componentes principais, além dos critérios de Akaike e Schwarz, permitiu estimar como sendo quatro o número de espécies químicas absorvedoras, resultantes desta interação.

Vários modelos foram propostos para descrever o sistema Fe(III)-ácido acetohidroxâmico, em equilíbrio. Com o auxílio do programa SQUAD (Legett, 1975), o modelo contendo as espécies absorvedoras FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 , FeL_2OH , além das espécies $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, Fe_2OH^{5+} , $Fe_2(OH)_2^{4+}$, resultantes da hidrólise do íon Fe(III), revelou-se o mais adequado para descrever a interação Fe(III)-HL, nas condições mencionadas. Foram determinadas as constantes de estabilidade das espécies absorvedoras, bem como suas absorvidades na região 300-594 nm. As constantes calculadas ($\log \beta_1 = 10.96$, $\log \beta_2 = 20.65$, $\log \beta_3 = 28.30$), referem-se à complexação do íon Fe(III) pelo ânion acetohidroxamato, e concordam com a literatura. Uma nova espécie FeL_2OH ($\log \beta_4 = 16.13$) foi proposta, nas condições experimentais utilizadas.

I. INTRODUÇÃO

Métodos espectrofotométricos têm sido largamente utilizados em Química, na análise de soluções contendo diversos componentes, com o objetivo de determinar as concentrações ou as absorptividades individuais destes componentes. Recentemente⁶, o uso da espectrofotometria se estendeu à determinação de constantes de equilíbrio, em solução. Um requisito fundamental, para esta utilização de métodos espectrofotométricos, é que as reações em questão sejam acompanhadas de mudanças apreciáveis na capacidade absorvedora do sistema. Se os coeficientes de absorção individuais são grandes, podem ser usadas pequenas concentrações, o que é uma vantagem no caso de substâncias pouco solúveis.

A absorção de radiação pela matéria obedece à lei de Beer. No caso de soluções, contendo mais de um componente, a absorvância total é uma soma ponderada das absorptividades individuais. Se o comprimento do caminho ótico é igual à 1 cm, a absorvância total da solução j , no comprimento de onda i é :

$$a_{ij} = \sum_{k=1}^m e_{ik} c_{kj} \quad (1)$$

onde : e_{ik} absorptividade molar do componente k , no comprimento de onda i .

I. INTRODUÇÃO

Métodos espectrofotométricos têm sido largamente utilizados em Química, na análise de soluções contendo diversos componentes, com o objetivo de determinar as concentrações ou as absorvidades individuais destes componentes. Recentemente⁶, o uso da espectrofotometria se estendeu à determinação de constantes de equilíbrio, em solução. Um requisito fundamental, para esta utilização de métodos espectrofotométricos, é que as reações em questão sejam acompanhadas de mudanças apreciáveis na capacidade absorvedora do sistema. Se os coeficientes de absorção individuais são grandes, podem ser usadas pequenas concentrações, o que é uma vantagem no caso de substâncias pouco solúveis.

A absorção de radiação pela matéria obedece à lei de Beer. No caso de soluções, contendo mais de um componente, a absorvância total é uma soma ponderada das absorvidades individuais. Se o comprimento do caminho ótico é igual à 1 cm, a absorvância total da solução j , no comprimento de onda i é :

$$a_{ij} = \sum_{k=1}^m e_{ik} c_{kj} \quad (1)$$

onde : e_{ik} absorvidade molar do componente k , no comprimento de onda i .

c_{kj} concentração molar do componente k , na solução j .

m número de componentes absorvedores presentes.

A absorvância de n soluções (contendo m espécies absorvedoras), em p comprimentos de onda, pode ser sumariamente descrita, usando notação matricial.

$$A_{pxn} = E_{pxm} \cdot C_{mxn} \quad (2)$$

A equação (1) e/ou sua forma matricial (2) podem ser utilizadas para a determinação dos seguintes parâmetros :

1. Número de espécies absorvedoras independentes, presentes no sistema químico.
2. Coeficientes de absorção e concentrações individuais.
3. Constantes de equilíbrio.

Matematicamente, o número de espécies absorvedoras independentes, presentes em um sistema químico, é igual ao posto^a da matriz A , construída a partir de uma propriedade mensurável do sistema. Esta propriedade deve ser uma combinação linear das propriedades individuais dos componentes, e algumas restrições (apêndice A) sobre as dimensões da matriz A devem ser satisfeitas. No caso da espectrofotometria, A é uma matriz de absorvâncias, cujo elemento a_{ij} representa a absorvância total da solução j , no comprimento de onda i . Evidentemente, a

^aGenericamente, o posto de uma matriz M é igual ao número de linhas ou colunas linearmente independentes de M .

absorvância é uma combinação linear das absorptividades individuais dos componentes.

Em condições experimentais, o posto de A é geralmente maior que o número de espécies, devido à existência de erros aleatórios. Alguns critérios estatísticos simples, como o teste qui-quadrado^{1,2}, podem ser usados para determinar o posto de A, na ausência de erro, com a desvantagem de serem dependentes de uma boa estimativa do erro experimental.

Vários autores^{4,5,12,14} têm proposto o uso de técnicas estatísticas multivariadas, como as análises fatorial e de componentes principais, para a determinação do número de espécies químicas independentes, presentes em um sistema. Kankare³ determinou 7 espécies resultantes do equilíbrio entre bismuto(III) e o íon cloreto, utilizando dados espectrofotométricos. Bulmer¹ utilizou análise fatorial, na resolução de bandas de absorção do grupo carbonila, na região do infravermelho, confirmando o equilíbrio entre o monômero e o dímero cíclico do ácido acético.

Em geral, o número de componentes independentes pode ser determinado pela análise fatorial (ou de componentes principais) das matrizes de covariância ou correlação dos dados originais, definidas no apêndice B. As matrizes de covariância e correlação possuem o mesmo posto da matriz de dados originais A, mas apresentam a vantagem de serem simétricas. Os algoritmos para a determinação de componentes principais de matrizes simétricas são computacionalmente mais eficientes.

A determinação espectrofotométrica de constantes de

equilíbrio é tratada por vários autores^{3,6-8}, através da minimização da função Q, definida por :

$$Q = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n [a_{ij} - \hat{a}_{ij}]^2$$

$$= \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n \left[a_{ij} - \sum_{k=1}^m \hat{e}_{ik} \hat{c}_{kj} \right]^2 \quad (3)$$

A função Q representa a soma dos quadrados dos desvios entre as absorvâncias experimentais a_{ij} e as absorvâncias calculadas \hat{a}_{ij} . Os termos \hat{e}_{ik} e \hat{c}_{kj} indicam absortividades e concentrações calculadas. Como as concentrações dependem das constantes de equilíbrio, a minimização de Q conduz ao conjunto de constantes mais adequado para descrever os dados experimentais.

A minimização de Q pode ser alcançada através de métodos de quadrados mínimos^{6,9}. Algum cuidado precisa ser tomado, pois tais métodos podem conduzir ao aparecimento de absortividades negativas. Lawson¹⁰ propõe um algoritmo para a solução de um sistema de equações do tipo $A = EC$, por regressão múltipla, sujeito à restrição $E \geq 0$. Este algoritmo foi implementado no programa SQUAD (Legett, 1975), projetado para o cálculo de alguns tipos de constantes de equilíbrio.

Neste trabalho, as técnicas análise fatorial e de componentes principais, foram utilizadas em dados espectrofotométricos, para a determinação do número de espécies complexas, resultantes da interação entre ferro(III) e CH_3CONHOH . Estimado o número de espécies complexas, diferentes modelos foram propostos para descrever o sistema ferro(III)-ácido acetohidroxâmico, em equilíbrio. O programa SQUAD (Legett, 1975) permitiu a resolução dos espectros de diversas soluções, de acordo com cada um dos modelos propostos. O modelo mais adequado foi escolhido a partir da resolução dos espectros, mediante o cálculo de constantes de estabilidade e concentrações individuais.

II. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NAS REGIÕES VISÍVEL E ULTRAVIOLETA

1. INTRODUÇÃO

A interação da radiação eletromagnética com a matéria constitui a base dos métodos óticos utilizados pela Química. De um modo geral, estes métodos se classificam de acordo com a natureza dos fenômenos físicos envolvidos, quer eles sejam quantizados (absorção e emissão), ou não quantizados (reflexão, refração, difração, dispersão e polarização). De interesse especial para os químicos, são os processos de absorção e emissão de radiação eletromagnética pela matéria. Uma das técnicas mais amplamente utilizadas em Química, a espectroscopia, baseia-se nos processos de absorção e emissão de radiação eletromagnética por átomos e moléculas. Em particular, a designação geral para métodos analíticos baseados na absorção de radiação é absorciometria.

A importância dos métodos baseados na absorção de radiação consiste em que as espécies químicas têm capacidades diferentes de absorver radiação de mesmo comprimento de onda. Este comportamento diferenciado frente à radiação eletromagnética, permite que a absorção em função do comprimento de onda, que denominamos espectro de absorção, possa ser considerada como característica da espécie. Em geral, os comprimentos de onda de absorção máxima de um composto podem ser usados para identificá-lo.

Um segundo aspecto da absorção de radiação, de importância fundamental, consiste na relação entre a concentração da espécie absorvente e a intensidade da absorção resultante. Este aspecto é governado pela lei de Beer e torna úteis, para fins quantitativos, os métodos baseados na absorção de radiação.

Finalmente, a natureza da absorção pode ser relacionada com a distribuição de níveis energéticos e com as características de simetria das espécies absorventes. Será apresentada neste capítulo, uma discussão em torno de alguns aspectos qualitativos e quantitativos da absorção molecular, assim como da natureza dos espectros eletrônicos de alguns compostos orgânicos e inorgânicos típicos.

2. ASPECTOS GERAIS DA ABSORÇÃO MOLECULAR

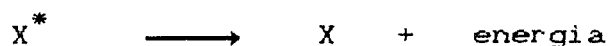
A absorção de radiação eletromagnética pela matéria é uma interação quantizada na qual a energia do fóton, absorvida por átomos ou moléculas, promove a sua excitação do estado fundamental para um estado excitado. A energia do fóton $h\nu$ deve ser igual à diferença de energia entre os níveis fundamental e excitado. Esquematicamente, o processo de absorção é representado por :



onde X^* representa a espécie excitada.

A espécie excitada tem um tempo de vida muito

curto, retornando ao estado fundamental logo após a absorção. Os processos pelos quais pode se dar este retorno variam^{11,16}. A energia absorvida pode ser convertida em energia térmica, química ou radiante, segundo a equação :



Vamos concentrar nosso interesse apenas no processo de absorção. Os espectros moleculares de absorção são mais complexos que os atômicos, devido ao fato de serem mais numerosos os níveis energéticos nas moléculas do que nos átomos. O espectro de absorção de um átomo no estado gasoso consiste em uma série de raias de frequência bem definida, devidas às transições eletrônicas, as quais constituem o único tipo de transição permitida nos átomos.

Quando é usada radiação visível ou ultravioleta, os fótons têm energia suficiente apenas para excitar elétrons externos ou de valência. No caso de fótons de raios X, é possível haver transições envolvendo elétrons de camadas mais internas. Em qualquer dos dois casos, os espectros atômicos apresentam um número limitado de raias estreitas e características da espécie em questão.

Diferentemente das espécies atômicas, a energia potencial total das espécies moleculares pode ser considerada basicamente como devida a três fontes quantizadas de energia.

$$E_{\text{potencial}} = E_{\text{eletrônica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}$$

A contribuição rotacional para a energia potencial é devida ao movimento de rotação da molécula em torno de um eixo que passa pelo seu centro de massa. Se a molécula apresenta um momento de dipolo permanente, a interação entre este dipolo e o campo elétrico da radiação resulta em absorção. Naturalmente nem todas as transições são permitidas. Mesmo para moléculas que apresentam dipolo elétrico, as transições rotacionais devem satisfazer às regras de seleção da mecânica quântica¹¹.

Para o caso simples de moléculas diatômicas, a energia de um nível rotacional é dada pela equação :

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} r(r+1) \quad r = 0, 1, \dots$$

onde I - momento de inércia em torno do eixo de rotação, devido aos núcleos

r - número quântico rotacional

A separação entre dois níveis rotacionais adjacentes é $E_r - E_{r-1} = \hbar^2 r / I$. Para uma molécula típica, o termo \hbar^2 / I tem um valor da ordem de 10^{-4} a 10^{-9} eV, de modo que uma pequena energia é suficiente para levar a molécula a um estado rotacional excitado. A temperatura ambiente, a energia cinética média das moléculas é da ordem de 10^{-2} eV. Se transferida por colisão, essa energia é suficiente para provocar uma transição rotacional.

Tipicamente, transições rotacionais ocorrem nas regiões do infravermelho distante e microondas. A tabela 2.1 mostra o espectro eletromagnético dividido em regiões, de acordo

com o tipo de interação entre a radiação e a matéria. A energia rotacional representa a menor das contribuições para a energia potencial total.

Tabela 2.1. Interação da Radiação com a Matéria

radiação	tipo de interação	comprimento de onda
raios γ	transições nucleares	< 0.1 nm
raios X	transições eletrônicas da camada interna	0.1nm-1.0nm
ultravioleta de vácuo		1.0nm-200nm
ultravioleta próximo	transições eletrônicas da camada externa	200nm-400nm
visível		400nm-800nm
infravermelho próximo		800nm-2.5 μ
infravermelho fundamental	vibrações moleculares	2.5 μ -25 μ
infravermelho distante		25 μ -400 μ
microondas	rotações moleculares	400 μ -25cm
ondas de rádio	orientações do spin no campo eletromagnético	> 25 cm

O movimento de vibração dos núcleos em torno de sua posição de equilíbrio é responsável por uma parte da energia potencial que recebe o nome de energia vibracional. Este movimento requer energias um pouco maiores do que a rotação. Para a maioria das moléculas, transições vibracionais ocorrem na região do infravermelho, como mostrado na tabela 2.1.

Para pequenos afastamentos da distância de separação em equilíbrio, o movimento vibracional de uma molécula diatômica pode ser aproximado pelo modelo do oscilador harmônico simples. A energia de um oscilador harmônico simples é dada pela equação :

$$E_n = (n + 1/2) h\nu_0 \quad n = 0, 1, \dots$$

onde ν_0 - frequência de oscilação clássica do oscilador

n - número quântico vibracional

Para oscilações harmônicas, os níveis de energia são igualmente espaçados ($\Delta E = h\nu_0$). À medida em que a energia aumenta, a curva de potencial torna-se anarmônica e os níveis de energia deixam de ser igualmente espaçados, tornando-se cada vez mais próximos uns dos outros.

Como no caso rotacional, somente ocorre absorção se a molécula apresenta um dipolo permanente, ou ainda, se é capaz de exibir um dipolo resultante diferente de zero, como consequência da vibração. Além dessa restrição, as regras de seleção vibracionais¹¹ devem ser satisfeitas, para que a transição seja permitida. Moléculas totalmente simétricas como O_2 , N_2 , não produzem espectros vibracionais porque não apresentam dipolo elétrico.

As transições vibracionais são geralmente acompanhadas de mudanças na energia rotacional da molécula, de modo que ocorre um acoplamento dos dois movimentos. O que se observa na prática, é um espectro combinado de rotação-vibração, onde a transição vibracional determina a região do espectro e as

transições rotacionais determinam a separação das linhas.

Além das energias relativas às vibrações e rotações, a energia eletrônica, devida ao movimento relativo dos elétrons em torno dos núcleos, também contribui para a energia potencial total. Cada estado eletrônico de uma molécula tem associado a ele um conjunto de estados vibracionais, aos quais se associam diversos estados rotacionais. Como consequência, uma transição entre níveis eletrônicos pode ser acompanhada de variações simultâneas nas energias vibracional e rotacional.

O número de modos de vibração de uma molécula com n átomos é $3n - 5$, se ela é linear, e $3n - 6$, se ela é não linear. Naturalmente nem todos os modos são permitidos, mas à medida em que aumenta o número de átomos na molécula, os níveis vibracionais tornam-se muito numerosos e próximos. Como resultado do acoplamento eletrônico-vibracional, os espectros eletrônicos apresentam bandas resultantes da sobreposição dos picos individuais. Este fenômeno é conhecido como alargamento. Nas fases líquida e sólida, o movimento de rotação é impedido, e os espectros eletrônicos não apresentam estrutura fina rotacional. Transições eletrônicas requerem energia da radiação visível ou ultravioleta. Os elétrons envolvidos nas transições pertencem à camada externa ou de valência.

Qualquer que seja a região do espectro eletromagnético, a absorção de radiação segue a lei de Beer. Segundo esta lei, a extensão da absorção é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente e poderia ser usada com fins quantitativos.

3. ABSORÇÃO MOLECULAR NAS REGIÕES VISÍVEL E ULTRAVIOLETA

Os espectros de absorção molecular nas regiões visível e ultravioleta têm sido extensivamente usados para caracterizar substâncias orgânicas e inorgânicas. O processo de absorção é fundamentalmente o mesmo para todas as espécies e obedece à lei de Beer. Alguns aspectos como localização e intensidade do máximo de absorção diferem de espécie para espécie. Para uma melhor compreensão das peculiaridades da absorção de cada espécie, é necessário um estudo dos orbitais envolvidos nas transições e de suas respectivas energias.

No caso de moléculas orgânicas, os elétrons que contribuem para a absorção podem ser : a) elétrons não compartilhados ou não ligantes que se localizam na camada externa do átomo. b) elétrons ligantes que participam efetivamente da ligação entre dois átomos. Elétrons não compartilhados ocupam orbitais não ligantes representados por n . Elétrons ligantes podem ocupar orbitais moleculares σ ou π , conforme a natureza da ligação. Além dos orbitais moleculares σ e π , e dos orbitais não ligantes n , a teoria do orbital molecular prevê o aparecimento dos orbitais moleculares anti-ligantes σ^* e π^* , de maior energia que os ligantes.

Em geral, a energia de um elétron não ligante é intermediária entre a dos ligantes e a dos anti-ligantes. Uma representação esquemática dos níveis energéticos dos vários tipos de orbitais moleculares é mostrada na figura 2.1. A energia necessária às transições em ordem decrescente é :
 $\sigma \longrightarrow \sigma^* \gg n \longrightarrow \sigma^* > \pi \longrightarrow \pi^* > n \longrightarrow \pi^*$.

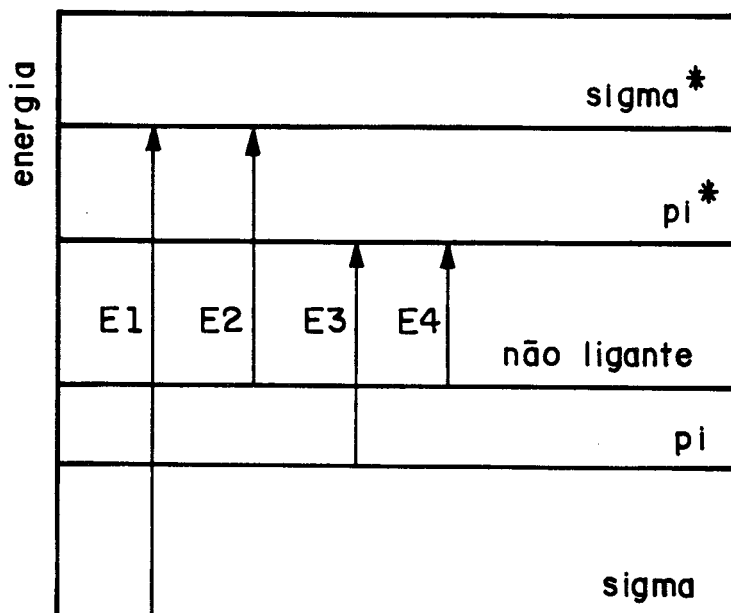


Figura 2.1. Energias dos Orbitais Moleculares e Transições Eletrônicas
 $E1 > E2 > E3 > E4$

Moléculas que apresentam apenas ligações σ possuem elétrons fortemente ligados. O único tipo de transição possível, supondo a ausência de elétrons não ligantes, é a transição $\sigma \longrightarrow \sigma^*$. Uma transição desse tipo implica em ruptura da ligação simples e requer uma energia muito alta. Geralmente moléculas saturadas absorvem na região do ultravioleta do vácuo.

No caso de moléculas insaturadas, existem, além da ligação σ , uma ou duas ligações π . Os elétrons de ligações π encontram-se menos fortemente ligados e podem passar para um orbital π^* , sem que haja quebra da ligação entre os átomos. Assim a energia necessária para tais transições é menor que no caso das transições $\sigma \longrightarrow \sigma^*$. Moléculas insaturadas absorvem na região do visível e ultravioleta.

Moléculas que contêm elétrons não ligantes podem sofrer transições do tipo $n \longrightarrow \sigma^*$ e $n \longrightarrow \pi^*$. Transições deste tipo requerem energias mais altas se o estado excitado envolve um orbital σ^* . Se o estado excitado envolve um orbital

π^* , as energias necessárias são mais baixas.

Um grupo típico de moléculas que absorvem na região do ultravioleta e visível é o que apresenta ligações duplas conjugadas. O aproximação dos níveis energéticos devido à ressonância diminui a energia necessária à transição. A intensidade da absorção também aumenta devido à maior probabilidade da transição. Por exemplo, no etileno a transição $\pi \longrightarrow \pi^*$ ocorre em 165 nm. Para o 1,3-butadieno a mesma transição situa-se em torno de 217 nm. À medida em que aumenta a extensão da conjugação, este efeito torna-se mais pronunciado. Compostos que apresentam mais de dez duplas ligações conjugadas apresentam cor.

Entre as espécies inorgânicas, um importante grupo de substâncias que absorvem na região do ultravioleta e visível é formado por compostos ou íons contendo metais de transição. Compostos de coordenação nos quais espécies ricas em elétrons como NH_3 , H_2O , Cl^- , coordenam-se a um íon metálico central, constituem o mais estudado destes grupos. A maioria dos compostos de coordenação apresenta cor.

Segundo a teoria de campo cristalino, a absorção principal destes compostos na região do visível é atribuída a transições eletrônicas entre os orbitais d semi-preenchidos do íon metálico. A presença de uma absorção mais intensa na região do ultravioleta é atribuída à transferência de carga.

Em um átomo gasoso isolado os orbitais d possuem a mesma energia. Dizemos que eles são degenerados. A figura 2.2 mostra o arranjo espacial dos orbitais d. Os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e

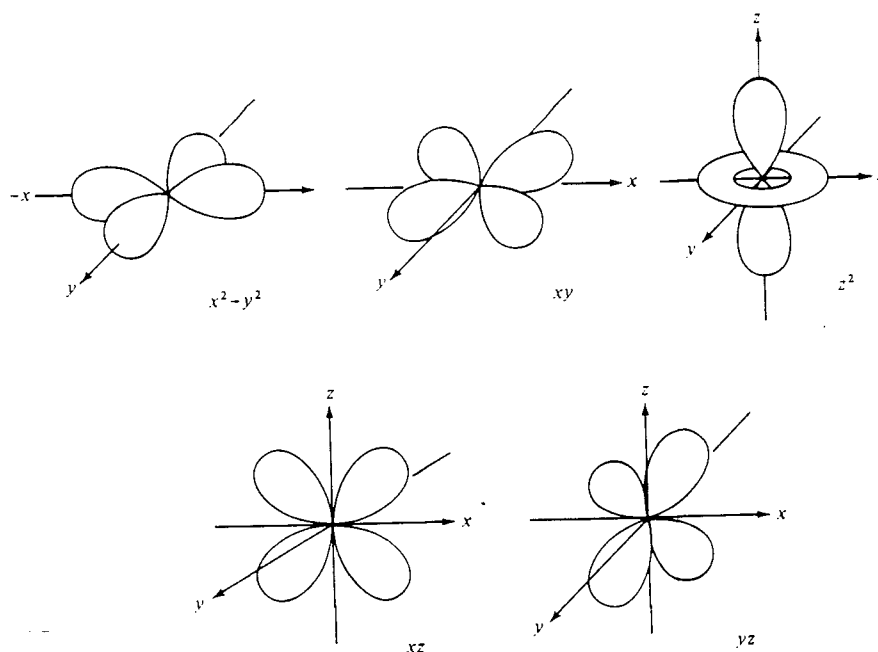
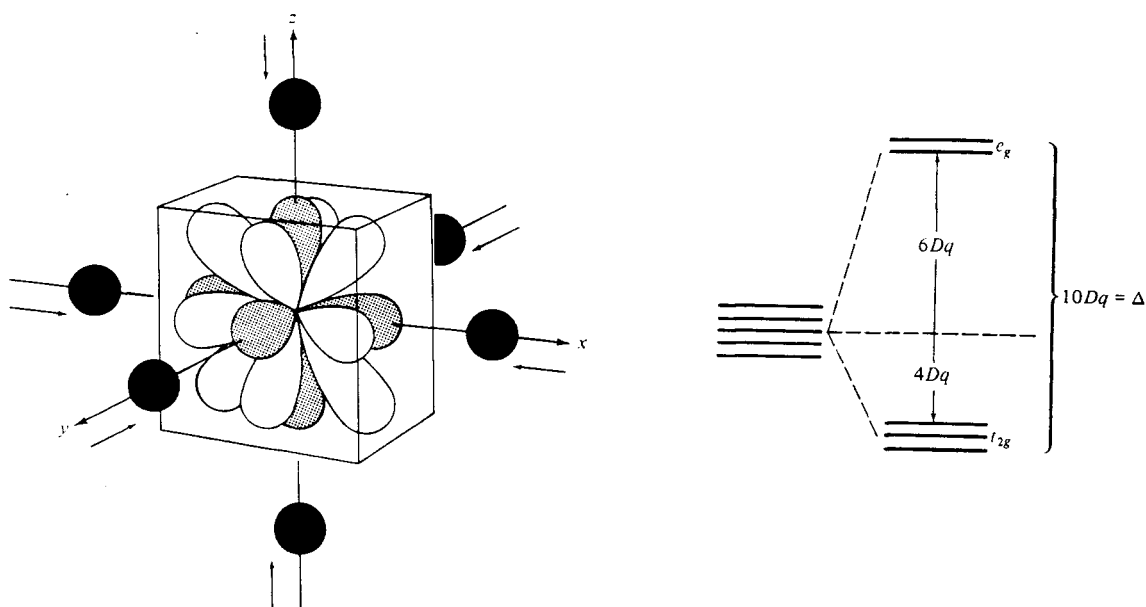


Figura 2.2. Distribuição Espacial dos Orbitais d

d_{z^2} apresentam densidade eletrônica máxima ao longo dos eixos coordenados. Nos orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} a densidade eletrônica é máxima entre os eixos coordenados. A teoria de campo cristalino²⁶ supõe que a interação entre o íon metálico central e os ligantes seja de natureza eletrostática. Se o íon metálico é colocado em um campo esfericamente simétrico de cargas negativas, a repulsão causada pelos elétrons do metal aumenta a energia dos cinco orbitais d, que contudo permanecem degenerados. Se o íon metálico é submetido a um campo de simetria não esférica, como aquele devido à aproximação dos ligantes para formar um complexo, alguns orbitais sofrerão maior efeito da repulsão que outros.

Consideremos a aproximação de seis ligantes para formar um complexo octaédrico. Esta situação é mostrada na figura 2.3 onde, por conveniência, os ligantes se aproximam ao



(a) Interação entre Ligantes e Orbitais d do Metal

(b) Quebra da Degenerescência dos Orbitais d

Fig. 2.3. A Formação de um Complexo de Simetria Octaédrica

longo dos eixos coordenados.

Podemos observar na figura 2.3(a) que os ligantes interagem frontalmente com os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, orientados ao longo dos eixos coordenados. Estes orbitais terão suas energias aumentadas na mesma extensão, formando um grupo de orbitais degenerados (e_g). Como exigido pelo princípio de conservação de energia, os orbitais d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} (t_{2g}) terão suas energias diminuídas, de modo que a energia total dos orbitais d permaneça inalterada. A nova distribuição dos orbitais d após a aproximação dos ligantes é mostrada na figura 2.3(b).

A diferença de energia entre os dois conjuntos de orbitais d é conhecida como $10Dq$. A extensão em que ocorre o

desdobramento dos orbitais d, medida pelo valor de $10Dq$, depende de fatores como : carga do íon metálico, simetria do campo e natureza do ligante¹⁷.

As bandas de transferência de carga que aparecem nos espectros dos complexos de transição não são adequadamente explicadas pela teoria de campo cristalino. Tais bandas são atribuídas à transferência de um elétron de um orbital molecular ligante, com caráter predominante do ligante, para um orbital não ligante ou anti-ligante, com caráter predominante do metal. Esta transferência corresponde a uma oxi-redução interna, e ocorre mais facilmente quando o metal tem alto estado de oxidação e o ligante é relativamente fácil de oxidar.

A transferência de carga requer energias mais altas que as transições d-d, usualmente do extremo azul do espectro visível ou da região ultravioleta. Quase todas as transições por transferência de carga são permitidas, de modo que as bandas resultantes são caracterizadas por uma alta intensidade de absorção. Os coeficientes de absorção são da ordem de 10^3 a $10^4 \text{ m}^{-1}\text{cm}^{-1}$, ou maiores. Quando ocorrem na região visível, as transições por transferência de carga, podem esconder transições d-d menos intensas.

A transferência do elétron pode ocorrer em sentido contrário, do metal para o ligante. Transições metal-ligante ocorrem apenas quando : a) O ligante possui orbitais não preenchidos de baixa energia. b) O metal possui orbitais preenchidos de energia mais alta que o orbital ocupado de maior energia do ligante.

4. LEI DE BEER

Os aspectos quantitativos da absorção de radiação são governados pela lei de Beer. Para compreender a natureza dessa lei, é necessário estabelecer o conceito de potência de um feixe de radiação, como a quantidade de energia transportada pelo feixe, por segundo¹⁸.

Quando radiação monocromática incide sobre uma solução contendo uma espécie absorvente, parte da radiação é absorvida e parte é transmitida através do meio. Uma pequena parte da radiação pode sofrer reflexão nas superfícies, ou absorção pela substância do próprio recipiente, mas este efeito será negligenciado.

Experimentalmente observa-se que a energia da radiação incidente diminui ao longo do caminho percorrido pelo feixe, de modo que a potência do feixe em qualquer ponto é menor do que no ponto precedente. Esta atenuação da energia radiante deve-se ao fato de que à medida em que o feixe atravessa a solução, aumenta o número de centros absorventes atingidos pela radiação.

A potência P do feixe em qualquer ponto depende do número de centros absorventes encontrados e da potência do feixe incidente. Usando uma constante de proporcionalidade K , podemos escrever :

$$\Delta P = - K P \Delta n \quad (1)$$

onde Δn é o número de centros absorventes existentes em um

intervalo de percurso, e ΔP o correspondente decréscimo na potência do feixe.

Tomando decréscimos na potência infinitesimalmente pequenos, obtemos :

$$\frac{dP}{P} = -K dn \quad (2)$$

Podemos integrar a equação (2), estabelecendo como limites a potência da radiação incidente P_0 e a potência da radiação transmitida P .

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = - \int_0^N K dn \Rightarrow \ln \frac{P}{P_0} = -K N \quad (3)$$

A equação (3) é de pouca utilidade prática, pois o número de centros absorventes N em geral não é diretamente conhecido. Entretanto N pode ser relacionado à concentração molar C da espécie absorvente, através da equação seguinte.

$$N = \frac{C \cdot b \cdot S \cdot 6.02 \times 10^{23}}{1000} \quad (4)$$

onde b - comprimento do percurso ótico em cm

S - área da seção atravessada pelo feixe em cm^2

A substituição do valor de N , dado pela equação (4), na equação (3), e a sua conversão em logaritmo decimal resulta em :

$$\log \frac{P}{P_0} = - \frac{K \times S \times 6.02 \times 10^{23}}{1000 \times 2.3} b \times C$$

$$- \log \frac{P}{P_0} = \epsilon \cdot b \cdot C = A \quad (5)$$

A equação (5) governa a absorção de todos os tipos de radiação eletromagnética e é conhecida como lei de Beer¹⁸⁻¹⁹. A fração da radiação incidente que é transmitida pelo meio (P/P_0), recebe o nome de transmitância. A relação entre a transmitância T e a absorvância A é logarítmica ($A = -\log T$), de modo que a absorvância varia linearmente com a concentração.

A constante ϵ recebe o nome de absortividade molar e tem unidades de $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, de modo que a absorvância é uma grandeza adimensional. Segundo a lei de Beer, ϵ é uma constante característica da espécie para um dado comprimento de onda, e independe da potência da radiação incidente, do comprimento do percurso ótico e da concentração da espécie. Em alguns sistemas a absortividade pode ser afetada pela concentração e desvios da linearidade entre absorvância e concentração são observados.

Finalmente, para a maioria das substâncias ϵ não varia muito com a temperatura, se o intervalo ΔT não é excepcionalmente grande.

5. DESVIOS DA LEI DE BEER

De acordo com a lei de Beer, a absorvância de um sistema químico, contendo uma espécie, varia linearmente com a concentração desta espécie, para valores fixos do comprimento do percurso ótico e do comprimento de onda da radiação. Entretanto alguns sistemas químicos apresentam desvios da linearidade nas curvas de absorvância x concentração¹⁸, sugerindo alterações da capacidade absorvedora do sistema. Em alguns destes casos, a absorvância não pode ser considerada como uma constante independente da concentração. Desvios desse tipo são chamados reais e constituem uma limitação à lei de Beer.

Entretanto, a maioria dos desvios observados pode ser relacionada à natureza do sistema químico ou a limitações do instrumental usado. Estes são denominados desvios aparentes.

5.1. DESVIOS REAIS

A lei de Beer pressupõe que as espécies absorventes atuem independentemente, não interagindo entre si e nem com outras espécies presentes no meio. Essa suposição é válida para soluções diluídas. À medida em que aumenta a concentração, a distância média entre os centros absorventes diminui a tal ponto, que as interações recíprocas passam a afetar a distribuição de cargas, e portanto a energia necessária à transição. A extensão da interação depende da concentração e pode alterar a capacidade do sistema em absorver radiação de um dado comprimento de onda. Se isso ocorre, observa-se um desvio

real da lei de Beer devido à variação da absorvância com a concentração.

Um segundo tipo de desvio real ocorre em consequência da variação do índice de refração da solução, devida a altas concentrações do soluto. Como a absorvância depende do índice de refração, soluções concentradas podem apresentar uma não linearidade nas curvas de absorvância x concentração.

Em geral, desvios reais são observados em concentrações maiores que 10^{-2} molar. O comportamento de soluções mais diluídas é satisfatoriamente descrito pela lei de Beer.

5.2. DESVIOS APARENTES

De fundamental importância entre os desvios aparentes são os desvios instrumentais. Estes podem ser causados por limitações dos instrumentos usados como : radiação de comprimento de onda fora da faixa permitida alcançando o detetor, uso de radiação incidente não paralela ou não monocromática, perda por reflexão não detectada.

Quase todos estes efeitos podem ser controlados em maior ou menor extensão, dependendo da aparelhagem usada. Entretanto, os desvios causados pelo uso de radiação contendo mais de um comprimento de onda merecem atenção especial, pois é impossível obter radiação totalmente monocromática.

Suponhamos que o feixe de radiação incidente seja composto de n comprimentos de onda $\lambda^{(1)}$, $\lambda^{(2)}$, , $\lambda^{(n)}$ e

que a lei de Beer se aplique a eles individualmente. Então a absorvância em cada comprimento de onda é :

$$A^{(i)} = -\log \frac{P^{(i)}}{P_o^{(i)}} = \epsilon^{(i)} b C \quad (6)$$

Como a radiação é composta de todos os n comprimentos de onda, a potência do feixe incidente é dada por $P_o^{(1)} + P_o^{(2)} + \dots + P_o^{(n)}$ e a potência do feixe transmitido por $P^{(1)} + P^{(2)} + \dots + P^{(n)}$. A absorvância medida será :

$$\begin{aligned} A &= \log \frac{P_o^{(1)} + P_o^{(2)} + \dots + P_o^{(n)}}{P^{(1)} + P^{(2)} + \dots + P^{(n)}} \\ &= \log \frac{P_o^{(1)} + P_o^{(2)} + \dots + P_o^{(n)}}{P_o^{(1)} 10^{-\epsilon^{(1)} b C} + P_o^{(2)} 10^{-\epsilon^{(2)} b C} + \dots + P_o^{(n)} 10^{-\epsilon^{(n)} b C}} \\ &= \log (P_o^{(1)} + \dots + P_o^{(n)}) \\ &\quad - \log (P_o^{(1)} 10^{-\epsilon^{(1)} b C} + \dots + P_o^{(n)} 10^{-\epsilon^{(n)} b C}) \quad (7) \end{aligned}$$

Se a absorvância não varia na faixa de comprimentos de onda considerada, $\epsilon^{(1)} = \epsilon^{(2)} = \dots = \epsilon^{(n)} = \epsilon$, e a equação (7) se reduz à :

$$\begin{aligned} A &= \log(P_o^{(1)} + \dots + P_o^{(n)}) - \log(P_o^{(1)} + \dots + P_o^{(n)}) \cdot (10^{-\epsilon b C}) \\ &= \epsilon b C \quad (8) \end{aligned}$$

Segundo a equação (8), se ϵ permanece constante, a lei de Beer é obedecida, mesmo com radiação heterocromática.

III. TÉCNICAS ESTATÍSTICAS MULTIVARIADAS : ANÁLISE DAS ESTRUTURAS DE COVARIÂNCIA E CORRELAÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A análise multivariada é um ramo da Estatística que trata de observações de mais de uma dimensão, obtidas sobre uma mesma unidade amostral. Constituem exemplos de observações multidimensionais, os tempos de reação de um indivíduo a estímulos de natureza diferente, assim como a absorvância de uma solução, em vários comprimentos de onda. O tratamento de observações multidimensionais requer o uso de técnicas estatísticas multivariadas. Como as diversas variáveis que constituem uma observação são obtidas de um mesmo indivíduo, é natural a existência de dependência entre elas. É este aspecto que distingue dados e técnicas multivariadas, de seus análogos univariados.

A estrutura de covariância ou correlação (apêndice B) apresentada pelas variáveis, desempenha um papel fundamental em análise multivariada. Se duas variáveis são correlacionadas, o conhecimento do comportamento de uma pode fornecer informações sobre o comportamento de outra. As técnicas estatísticas multivariadas que serão apresentadas neste capítulo, análise de componentes principais e análise fatorial, fundamentam-se em uma investigação da estrutura de covariância

ou correlação apresentada pelas variáveis.

2. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A análise de componentes principais é uma técnica estatística multivariada, cujos objetivos principais são a redução e a interpretação de dados. Quando lidamos com observações multivariadas, tratar o volume de dados obtidos pode se tornar uma tarefa complicada, se o número de variáveis é muito grande. Em casos como este, é vantajoso dispor de uma maneira de sumarizar os dados originais, de modo que a dimensão do problema seja reduzida, sem perda de informação. A solução de componentes principais para este problema é substituir um conjunto de dados consistindo de n observações sobre p variáveis, por n observações sobre k combinações lineares das variáveis ($k < p$). A nova representação, baseada em k componentes principais, deve conter tanta informação quanto a representação original. Para isso são tomados os k componentes principais de maior variância, que sejam capazes de explicar uma porção significativa da variância total.

A análise de componentes principais foi inicialmente introduzida por Karl Pearson (1901), trabalhando com variáveis não estocásticas. A generalização da técnica para o caso de variáveis estocásticas é devida a Hotelling (1938). Ele investigou somas ponderadas das variáveis, buscando encontrar um conjunto de pesos que maximizasse suas variâncias.

A soma que satisfaz a condição de variância máxima é uma nova variável aleatória, que recebe o nome de primeiro componente principal. Frequentemente, o primeiro componente principal tem variância muito grande em relação à variância total, sendo suficiente para sumarizar os dados. Caso contrário outras somas ponderadas, ortogonais à primeira, são necessárias. Um problema fundamental em análise de componentes principais é a determinação do número de componentes suficientes para sumarizar os dados, sem perda significativa de informação.

2.1. INTERPRETAÇÃO ALGÉBRICA E GEOMÉTRICA DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Seja o vetor aleatório $X' = [x_1 \ x_2 \ \dots \ x_p]$, com matriz de covariância Σ . Algebricamente, os p componentes principais são definidos como combinações lineares das p variáveis aleatórias,

$$\begin{aligned} Y_1 &= L_1' X = l_{11}x_1 + l_{21}x_2 + \dots + l_{p1}x_p \\ Y_2 &= L_2' X = l_{12}x_1 + l_{22}x_2 + \dots + l_{p2}x_p \\ &\vdots \\ Y_p &= L_p' X = l_{1p}x_1 + l_{2p}x_2 + \dots + l_{pp}x_p \end{aligned}$$

sujeitas às restrições 1 e 2.

1. O primeiro componente principal Y_1 é a combinação linear de

variância máxima ou seja, o vetor L_1 deve ser tal que maximize $\text{var}(Y_1) = L_1' \Sigma L_1$.

2. O j -ésimo componente principal Y_j tem a j -ésima maior variância $L_j' \Sigma L_j$, $j = 1, \dots, p$, e é independente de todos os outros $p - 1$ componentes. Isto significa que a covariância entre dois componentes $\text{cov}(Y_i, Y_j) = L_i' \Sigma L_j = 0$. Como a variância de um componente i pode sempre ser aumentada pela multiplicação de L_i por uma constante, impomos a restrição de que os vetores de coeficientes tenham comprimento unitário ou seja, $L_i' L_i = 1$.

Seja o auto sistema da matriz Σ , constituído dos auto vetores e_1, e_2, \dots, e_p , de norma unitária, e dos auto valores $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_p > 0$. Pode ser mostrado²¹ que a solução única para os componentes principais, delimitada pelas restrições 1 e 2, é da forma :

$$Y_i = e_i' X \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (1)$$

A equação (1) equivale a escrever os componentes principais como somas ponderadas das variáveis, usando como coeficientes os componentes dos auto vetores e_i da matriz Σ .

$$\begin{aligned} Y_1 &= e_{11} x_1 + e_{21} x_2 + \dots + e_{p1} x_p \\ Y_2 &= e_{12} x_1 + e_{22} x_2 + \dots + e_{p2} x_p \\ &\vdots \\ Y_p &= e_{1p} x_1 + e_{2p} x_2 + \dots + e_{pp} x_p \end{aligned}$$

É natural que os elementos e_{ij} sejam tomados como uma medida da importância da variável i para o componente j . Mais do que isso, podemos mostrar que e_{ij} é proporcional à covariância entre Y_j e X_i ²¹.

$$\text{cov}(Y_j, X_i) = \lambda_j e_{ij} \quad (2)$$

Com a escolha de e_i como sendo o vetor de coeficientes do componente principal Y_i , a estrutura de covariância dos componentes principais fica determinada da seguinte maneira :

$$\text{var}(Y_i) = e_i' \Sigma e_i = e_i' \lambda_i e_i = \lambda_i e_i' e_i = \lambda_i \quad (3)$$

$$\text{cov}(Y_i, Y_k) = e_i' \Sigma e_k = e_i' \lambda_k e_k = \lambda_k e_i' e_k = 0 \quad (4)$$

Segundo a equação (4), os componentes principais são não correlacionados. Segundo a equação (3), a variância do i -ésimo componente é igual ao i -ésimo auto valor de Σ .

Geometricamente, os p componentes principais Y_1, Y_2, \dots, Y_p definem um novo sistema de coordenadas, obtido girando o sistema original, o qual tem as variáveis como eixos coordenados. Os novos eixos representam as direções ortogonais de variabilidade máxima. Intuitivamente, podemos pensar em negligenciar os últimos $p - k$ componentes principais, quando a

variabilidade ao longo de suas direções for pouco significativa.

A escolha das direções de variabilidade máxima baseia-se no seguinte argumento. Suponhamos que n observações p -variadas, com vetor de médias μ e matriz de covariância Σ , estejam de tal modo localizadas no espaço p -dimensional, que a maior distância de uma observação até a origem seja igual a constante c . Genericamente, a distância ao quadrado de uma observação até a origem é dada por $X'AX$, onde a matriz A é definida positiva. Se $A = I$ (identidade), tem-se a distância euclidiana. Se $A = \Sigma^{-1}$, tem-se uma distância que é própria para observações normais multivariadas.

Fazendo $A = \Sigma^{-1}$, a região do espaço constituída dos pontos cuja distância à origem é menor ou igual à c , é definida externamente pelo elipsóide :

$$X' \Sigma^{-1} X = c^2 \quad (5)$$

A equação (5) representa um elipsóide²¹ com eixos $\pm c \lambda_i^{1/2} e_i$, $i = 1, 2, \dots, p$. Os pares (λ_i, e_i) representam os auto valores e auto vetores da matriz Σ . Podemos mostrar que o elipsóide definido pela equação (5) é equivalente a um elipsóide tendo os componentes principais como eixos. Substituindo Σ^{-1} por sua decomposição espectral,

$$\Sigma^{-1} = \lambda_1^{-1} e_1 e_1' + \lambda_2^{-1} e_2 e_2' + \dots + \lambda_p^{-1} e_p e_p' \quad (6)$$

obtemos a equação (7) :

$$\lambda_1^{-1} (X'e_1)^2 + \lambda_2^{-1} (X'e_2)^2 + \dots + \lambda_p^{-1} (X'e_p)^2 =$$

$$\lambda_1^{-1} Y_1^2 + \lambda_2^{-1} Y_2^2 + \dots + \lambda_p^{-1} Y_p^2 = c^2$$

(7)

Como $\lambda_1 > 0$, $\lambda_2 > 0$, ..., $\lambda_p > 0$, a equação (7) define um elipsóide com eixos Y_1 , Y_2 , ..., Y_p . Assim, podemos dizer que observações normais p-variadas estão distribuídas em uma região do espaço definida geometricamente de duas maneiras equivalentes :

1. Pelo elipsóide com eixos orientados na mesma direção dos auto vetores e_i , e com comprimento $c \lambda_i^{1/2}$. O eixo principal do elipsóide tem a direção do auto vetor associado ao maior auto valor.
2. Pelo elipsóide com eixos definidos pelos componentes principais Y_i . A direção de variabilidade máxima ou eixo principal do elipsóide é representada pelo primeiro componente principal. O último componente principal representa a direção de variabilidade mínima.

A figura 3.1 mostra elipsóides estimados para o caso de um vetor aleatório normal bivariado, com média amostral $\bar{X}' = [\bar{x}_1 \quad \bar{x}_2]$ e variância amostral S . A distância foi tomada em relação à média \bar{X} , de modo que a equação do elipsóide é dada por $(X - \bar{X})'S^{-1}(X - \bar{X}) = c^2$. Os pontos representam observações.

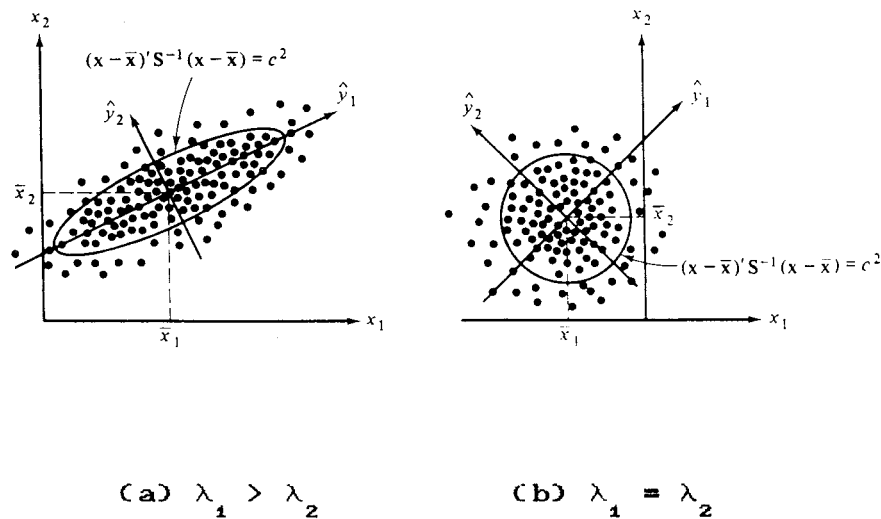


Figura 3.1. Componentes Principais Amostrais para $X' = [x_1 \ x_2]$

Em (a) os componentes principais são bem determinados. O primeiro componente está orientado segundo a direção de maior variabilidade, que é também a direção do primeiro auto vetor. O segundo componente está orientado na segunda direção de maior variabilidade, ortogonal à primeira.

Em (b) a elipse se reduz a um círculo. Neste caso os componentes principais não são bem determinados. Os eixos da elipse podem ter quaisquer direções ortogonais, inclusive a dos eixos originais. Quando os contornos da elipse são aproximadamente circulares ou, equivalentemente, quando os p auto valores de Σ são muito próximos, a variabilidade é homogeneamente distribuída em todas as direções. Neste caso, todos os p componentes são igualmente significativos e devem ser considerados. Quando isso ocorre, não é possível representar os dados em menos do que p dimensões.

Qualquer que seja o valor de p , os componentes principais são obtidos por rotação do sistema de coordenadas, até que os eixos originais coincidam com as direções de máxima variabilidade.

2.2. ESTIMANDO O NÚMERO DE COMPONENTES PRINCIPAIS SIGNIFICATIVOS

A um conjunto de observações p -variadas estão associados p componentes principais. O fato de que estes componentes são combinações lineares das variáveis, sugere que da mesma maneira, as p variáveis possam ser descritas como combinações lineares dos p componentes. Geometricamente isso equivale a representar as observações p -variadas no espaço de dimensão p formado pelos auto vetores da matriz Σ . A figura 3.2 mostra uma variável X_{px1} representada no espaço gerado pelos auto vetores de Σ , para o caso em que $p = 3$.

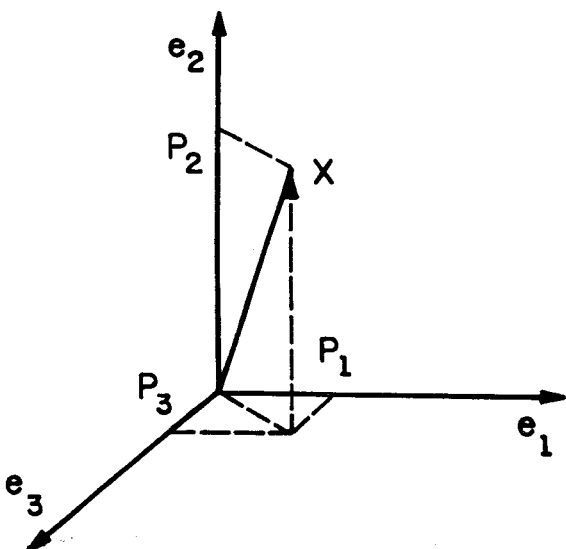


Figura 3.2. Representação de $X_{3 \times 1}$ na Base do Espaço R^3 Gerada pelos Auto Vetores de $\Sigma = \text{COV}(X)$

O vetor $X_{p \times 1}$ é a resultante da soma dos vetores p_i ($i = 1, 2, \dots, p$), formados pela projeção de X sobre os auto vetores e_i . Matematicamente, X resulta da soma :

$$X = \frac{X'e_1}{(e_1'e_1)^{1/2}} e_1 + \frac{X'e_2}{(e_2'e_2)^{1/2}} e_2 + \dots + \frac{X'e_p}{(e_p'e_p)^{1/2}} e_p \quad (8)$$

onde $\frac{X'e_i}{(e_i'e_i)^{1/2}}$ corresponde ao comprimento da projeção de X sobre

o auto vetor e_i . Como os auto vetores têm comprimento unitário ($e_i'e_i = 1$), a equação (8) se reduz à :

$$\begin{aligned} X &= X'e_1 e_1 + X'e_2 e_2 + \dots + X'e_p e_p \\ &= Y_1 e_1 + Y_2 e_2 + \dots + Y_p e_p \end{aligned} \quad (9)$$

Segundo a equação (9), cada uma das p variáveis é descrita exatamente por uma combinação linear dos p componentes principais.

$$x_i = e_{i1} Y_1 + e_{i2} Y_2 + \dots + e_{ip} Y_p \quad (10)$$

Reduzir a dimensão dos dados originais de p para um valor $k < p$, equivale a trabalhar apenas com os k componentes principais de maior variância, e negligenciar os $p - k$ restantes. A questão que surge é : como escolher a nova dimensão

k ? A matriz de covariância Σ pode ser fatorada como $\Sigma = PAP'$, onde Λ é a matriz de auto valores de Σ e P a matriz de auto vetores, de modo que $PP' = P'P = I$. A soma da variância total em Σ é dada pelo seu traço.

$$\begin{aligned} \text{tr}(P \Lambda P') &= \text{tr}(\Lambda P'P) = \text{tr}(\Lambda) = \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_p \\ &= \sum_{i=1}^p \text{var}(Y_i) \end{aligned} \quad (11)$$

Segundo a equação (11), p componentes principais explicam cem por cento da variância total, de modo que a proporção da variância total que é explicada pelos k primeiros componentes principais é dada por :

$$p_k = \frac{\sum_{i=1}^k \lambda_i}{\sum_{i=1}^p \lambda_i} \quad (12)$$

Usando a estatística p_k , a nova dimensão k pode ser estimada como o número de componentes capaz de explicar uma proporção mínima significativa da variância total.

3. ANÁLISE FATORIAL

A análise fatorial compreende uma série de técnicas estatísticas multivariadas, cujo objetivo principal é explicar a estrutura de covariância apresentada pelas variáveis, através de um pequeno número de variáveis aleatórias não observáveis. Suponhamos que um conjunto contendo p variáveis aleatórias possa ser reagrupado de acordo com suas correlações em m subconjuntos ($m < p$), de tal modo que cada subconjunto seja formado por variáveis altamente correlacionadas entre si e fracamente correlacionadas com variáveis de outros subconjuntos. Se tal estrutura é possível, as p variáveis originais podem ser descritas por um modelo contendo m fatores, sem perda de informação significativa. Cada fator está associado a um subconjunto de variáveis e é definido como uma variável aleatória não observável.

A descrição de dados através do modelo fatorial reduzido apresenta vantagens apenas quando o número de fatores é pequeno, comparado ao número de variáveis. Isso pressupõe a existência de correlação entre as variáveis. Se as variáveis são independentes, a matriz de correlação é igual a uma matriz identidade e o número de fatores necessário para explicar as observações é igual ao número de variáveis. Neste caso o uso do modelo fatorial é tão dispendioso quanto o uso das variáveis originais.

A origem da análise fatorial é geralmente atribuída

a Charles Spearman (1904), o qual propôs que as correlações entre o número de pontos obtidos em testes de inteligência, poderiam ser explicadas por um modelo contendo um único fator - habilidade intelectual geral. Mais tarde esse modelo foi estendido para incluir mais fatores. Ainda hoje, um dos principais campos de aplicação da análise fatorial tem sido a explicação das teorias psicológicas do comportamento e habilidade humanos. Uma extensa discussão da técnica e de suas aplicações é dada na referência 30.

3.1. O MODELO FATORIAL ORTOGONAL

No modelo fatorial ortogonal, a relação entre as variáveis e os fatores é linear. As variáveis são influenciadas por uma fonte de variação comum (os fatores comuns), e uma fonte de variação característica de cada variável (os fatores específicos). Algebricamente, cada variável é escrita como uma soma ponderada de fatores, na qual os pesos refletem a importância de cada fator para explicar a variável.

Seja o vetor aleatório X com p componentes, média μ e matriz de covariância Σ . Segundo o modelo de análise fatorial, X depende linearmente de algumas variáveis aleatórias não observáveis F_1, F_2, \dots, F_m , que recebem o nome de fatores comuns, e p adicionais fontes de variação $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_p$, chamadas fatores específicos.

$$\begin{aligned}
X_1 - \mu_1 &= l_{11} F_1 + l_{12} F_2 + \dots + l_{1m} F_m + \varepsilon_1 \\
X_2 - \mu_2 &= l_{21} F_1 + l_{22} F_2 + \dots + l_{2m} F_m + \varepsilon_2 \\
&\vdots \\
X_p - \mu_p &= l_{p1} F_1 + l_{p2} F_2 + \dots + l_{pm} F_m + \varepsilon_p
\end{aligned}$$

Matricialmente, o sistema acima é equivalente à:

$$(X - \mu)_{px1} = L_{pxm} \cdot F_{mx1} + E_{px1} \quad (13)$$

Os fatores comuns F_i , $i=1,2,\dots,m$ contribuem para explicar todos os desvios $X_1 - \mu_1$, $X_2 - \mu_2$, ..., $X_p - \mu_p$, enquanto cada um dos fatores específicos ε_k , $k=1,2,\dots,p$, é importante apenas para o k -ésimo desvio. Os coeficientes l_{ij} representam os pesos quando consideramos os desvios $X_i - \mu_i$ como soma ponderada dos fatores, e portanto são uma medida da contribuição do fator j para a variável i .

Tanto os fatores comuns F quanto os específicos ε são quantidades aleatórias não observáveis. Isso torna necessária a imposição de algumas restrições sobre F e E , que permitam investigar a estrutura fatorial (13).

1. Os fatores comuns têm média 0, variância unitária e são independentes.

$$E(F) = 0 \quad \text{COV}(F) = E(FF') = I_{m \times m}$$

2. Os fatores específicos têm média 0, variâncias ψ_i e são independentes.

$$E(CE) = 0 \quad \text{COV}(CE) = E(CEE') = \Psi_{p \times p} = \begin{bmatrix} \psi_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \psi_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & \psi_p \end{bmatrix}$$

3. Os fatores comuns e específicos são não correlacionados.

$$\text{COV}(CE, F) = E(CEF') = 0_{p \times m}$$

O modelo fatorial ortogonal, constituído da equação (13) e das suposições 1-3, resulta em uma estrutura de covariância particular de X .

$$\begin{aligned} \Sigma = \text{cov}(X) &= E((X-\mu)(X-\mu)') = E((LF+E)(LF+E)') \\ &= E(LFF'L' + LFE' + EF'L' + EE') \\ &= E(LL' + EE') \\ &= LL' + \Psi \end{aligned}$$

$$\text{onde: } \text{var}(X_i) = \sum_{j=1}^m l_{ij}^2 + \psi_i$$

$$\text{cov}(X_i, X_k) = \sum_{j=1}^m l_{ij} l_{kj}$$

A porção da variância de X_i devida aos m fatores comuns, $h_i = l_{i1}^2 + l_{i2}^2 + \dots + l_{im}^2$, recebe o nome de comunalidade de X_i . A porção ψ_i devida ao fator específico é chamada de variância específica. Usando as suposições feitas anteriormente, verificamos que os elementos l_{ij} medem o grau de associação entre a variável i e o fator j .

$$\begin{aligned} \text{cov}(X, F) &= E((X - \mu)(F - \mu)') = E((LF + E)(F - \mu)') = E(LFF' + EF') \\ &= L \end{aligned}$$

$$\text{cov}(X_i, F_j) = l_{ij}$$

O problema fundamental em análise fatorial consiste em fatorar a matriz de covariância Σ na forma $LL' + \Psi$. Alguns problemas surgem ao se tentar estimar L e Ψ .

1. Modelos fatoriais contendo diferentes números de fatores podem resultar na mesma estrutura de covariância Σ .
2. Modelos fatoriais contendo mesmo número de fatores mas diferentes pesos l_{ij} , podem ser equivalentes do ponto de vista da covariância. Por exemplo, se pós-multiplicamos uma matriz ortogonal T ($TT' = I$) pela matriz L , a nova matriz obtida $Z = LT$ resulta na mesma estrutura de covariância original.

$$ZZ' + \Psi = LTT'L' + \Psi = LL' + \Psi = \Sigma$$

Se existem maneiras matematicamente equivalentes de fatorar Σ , devemos ser capazes de escolher a mais adequada. A solução fatorial ideal e mais simples possível é aquela em que cada variável tem peso diferente de zero, sobre um único fator. Soluções desse tipo podem algumas vezes ser obtidas usando um procedimento conhecido como rotação. A existência de uma solução fatorial simples nem sempre é garantida. Geralmente, uma mesma variável encontra-se fortemente associada a mais de um fator.

3.2. ROTAÇÃO

Consideremos um conjunto de 6 variáveis aleatórias para o qual foi proposto um modelo fatorial contendo 2 fatores comuns $\Sigma_{6 \times 6} = L_{6 \times 2} \cdot L'_{2 \times 6} + \Psi_{6 \times 6}$. A tabela 3.1(a) mostra as covariâncias estimadas entre as variáveis e os fatores para este modelo. Uma rápida inspeção das covariâncias mostra que a solução fatorial apresentada não é muito simples. No entanto, observamos que as variáveis X_1, X_2, X_3 encontram-se mais associadas ao fator 1, enquanto o fator 2 parece ser mais

Tabela 3.1. Covariâncias Estimadas antes e após Rotação

	(a) $\theta = 0^\circ$		(b) $\theta = 90^\circ$		(c) $\theta = 66^\circ$	
	F_1^a	F_2^a	F_1^b	F_2^b	F_1^c	F_2^c
x_1	0.766	-0.232	0.783	0.163	0.8	0.0
x_2	0.670	-0.203	0.685	0.143	0.7	0.0
x_3	0.574	-0.174	0.587	0.123	0.6	0.0
x_4	0.454	0.533	0.143	0.685	0.0	0.7
x_5	0.389	0.457	0.123	0.587	0.0	0.6
x_6	0.324	0.381	0.102	0.489	0.0	0.5

importante para as variáveis X_4, X_5, X_6 . Se representarmos as covariâncias dadas na tabela 3.1(a) sobre um sistema cartesiano com eixos F_1^a e F_2^a , a existência dos 2 clusters de variáveis torna-se mais evidente (figura 3.3).

Suponha agora que giramos os eixos F_1^a e F_2^a

conforme a figura 3.3. Os 6 pontos permanecem fixos uns em relação aos outros, mas o novo sistema de coordenadas é formado agora pelos eixos ortogonais F_1^b e F_2^b . Neste novo sistema de coordenadas, cada cluster de variáveis é mais visivelmente associado a um fator. As novas covariâncias obtidas após a rotação ortogonal são mostradas na tabela 3.1(b). O efeito geral da rotação foi aumentar a covariância entre X_1, X_2, X_3 e F_1 ; X_4, X_5, X_6 e F_2 e diminuir a covariância

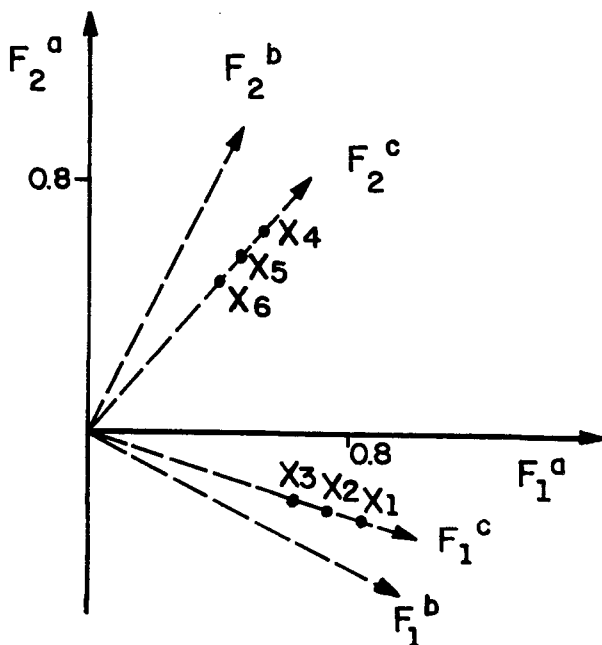


Figura 3.3. Rotação Ortogonal e Oblíqua de Fatores Comuns

entre X_1, X_2, X_3 e F_2 ; X_4, X_5, X_6 e F_1 . Podemos verificar que as soluções obtidas antes e após a rotação são equivalentes, calculando as covariâncias entre as variáveis.

A solução obtida tomando F_1^b e F_2^b como eixos coordenados é conhecida como solução ortogonal visto que os novos eixos são ainda perpendiculares. Uma melhor solução pode

algumas vezes ser obtida, permitindo girar livremente os eixos coordenados, de tal modo a associar cada cluster de variáveis a um único fator. Tal rotação é conhecida como oblíqua e é representada pelos eixos F_1^o e F_2^o . O ângulo entre eles é de 66° . A solução obtida após a rotação oblíqua é mostrada na tabela 3:1(c) e constitui uma solução simples.

3.3. MÉTODOS DE ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

O processo de estimação consiste em fazer inferências a respeito de parâmetros desconhecidos de uma população, partindo da informação contida em uma amostra dessa população. No caso da análise fatorial, os parâmetros que interessa estimar são os pesos ou covariâncias l_{ij} e as variâncias específicas ψ_i . Consideramos aqui os principais métodos de estimação de parâmetros, que utilizam a matriz de covariância Σ da população. Na maioria dos casos Σ é desconhecida, de modo que na prática utilizamos um estimador de Σ , a matriz de covariância amostral S .

3.3.1. O MÉTODO DOS COMPONENTES PRINCIPAIS

Seja a matriz de covariância amostral S com pares de auto valor e auto vetor (λ_1, e_1) , (λ_2, e_2) , ..., (λ_p, e_p) onde $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_p > 0$. A matriz S pode ser escrita em função de seus auto valores e auto vetores como:

$$S = \lambda_{11} e_1 e_1' + \lambda_{22} e_2 e_2' + \dots + \lambda_{pp} e_p e_p'$$

$$= \left[\begin{array}{c|c|c|c} \lambda_1^{1/2} e_1 & \lambda_2^{1/2} e_2 & \dots & \lambda_p^{1/2} e_p \end{array} \right] \cdot \begin{bmatrix} \lambda_1^{1/2} e_1' \\ \lambda_2^{1/2} e_2' \\ \vdots \\ \lambda_p^{1/2} e_p' \end{bmatrix}$$

$$= L_{p \times p} \cdot L_{p \times p}' + O_{p \times p} \quad (14)$$

A estrutura da matriz de covariância S tal como fatorada acima baseia-se em um modelo contendo tantos fatores quantas variáveis. Do ponto de vista da análise fatorial, um modelo ideal deve conter um número pequeno de fatores, capaz de explicar satisfatoriamente os dados. Quando os últimos $p-m$ autovalores são pequenos, um fatoramento aproximado de S pode ser obtido, desprezando a contribuição $\lambda_{m+1} e_{m+1} e_{m+1}' + \dots + \lambda_p e_p e_p'$.

$$\begin{aligned}
 S &\cong \left[\lambda_1^{1/2} e_1 \mid \lambda_2^{1/2} e_2 \mid \dots \mid \lambda_m^{1/2} e_m \right] \cdot \begin{bmatrix} \lambda_1^{1/2} e_1 \\ \hline \lambda_2^{1/2} e_2 \\ \hline \vdots \\ \hline \lambda_m^{1/2} e_m \end{bmatrix} \\
 &= L_{pxm} \cdot L'_{m \times p} + 0_{pxp} \quad (15)
 \end{aligned}$$

Tanto a representação aproximada (15) quanto a representação exata (14) supõem que os fatores específicos e_i podem ser ignorados no fatoramento de S . Se fatores específicos são incluídos no modelo, suas variâncias podem ser tomadas como os elementos diagonais de $S - LL'$, onde as matrizes S e LL' são definidas como nas equações (14) e (15), respectivamente.

$$\Psi_{pxp} = S_{pxp} - L_{pxm} \cdot L'_{m \times p} \quad (16)$$

A representação acima é conhecida como solução de componentes principais. A razão do nome segue do fato de que os pesos l_{ij} , são os coeficientes do j -ésimo componente principal, ponderados por $\lambda_j^{1/2}$.

3.3.2. O MÉTODO DOS FATORES PRINCIPAIS

O método dos fatores principais pode ser considerado como uma extensão do método dos componentes principais. Neste último a solução é direta, e depende unicamente dos auto valores e auto vetores da matriz de covariância. A solução obtida com o método dos fatores principais depende de uma estimativa inicial das comunalidades.

Quando o modelo $\Sigma_{p \times p} = L_{p \times m} \cdot L'_{m \times p} + \Psi_{p \times p}$ é adequado, m fatores comuns são suficientes para explicar os elementos fora da diagonal de Σ . Os elementos diagonais são explicados em parte pelos fatores comuns F , e em parte pelos fatores específicos ϵ . Se a contribuição devida aos fatores específicos é subtraída da matriz de covariância amostral S , obtemos uma matriz de covariância reduzida S^* . Já que a variância específica foi retirada, S^* pode ser totalmente explicada pelos m fatores comuns. O fatoramento de S^* pode ser escrito da seguinte maneira:

$$S^* = \begin{bmatrix} h_1 & s_{12} & \dots & s_{1p} \\ s_{21} & h_2 & \dots & s_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{p1} & s_{p2} & \dots & h_p \end{bmatrix} = L^* L'^*$$

Como no método dos componentes principais, as

estimativas dos pesos l_{ij}^* e variâncias específicas ψ_i são obtidas por:

$$l_{ij}^* = \lambda_j^{*1/2} e_{ij}^*$$

$$\psi_i^* = s_{ii}^* - \sum_{j=1}^m l_{ij}^{*2}$$

onde (λ_i^*, e_i^*) , $i=1,2,\dots,m$ são os m primeiros pares de auto valor e auto vetor de S^* . As novas estimativas das comunalidades são dadas por:

$$h_i^* = \sum_{j=1}^m l_{ij}^{*2} \quad (17)$$

O procedimento pode ser repetido, usando as estimativas de comunalidade (17) como estimativas iniciais na iteração seguinte, até que as diferenças entre duas comunalidades sucessivas sejam negligenciáveis.

O método dos componentes principais pode ser considerado como um caso especial do método de fatores principais, quando as estimativas iniciais de comunalidade são iguais às variâncias s_{ii} , e o número de iterações é igual a 1. Na prática, os dois métodos fornecem resultados semelhantes se o número de variáveis é grande e o número de fatores pequeno.

3.3.3. O MÉTODO DA MAXIMA VEROSSIMILHANÇA

Suponha que a função de distribuição de uma variável aleatória X seja dependente de um parâmetro θ . Isso é denotado por $f(x;\theta)$. Se tomarmos uma amostra de tamanho n da variável aleatória X , a função densidade de probabilidade conjunta de (x_1, x_2, \dots, x_n) , tomada como função do parâmetro θ , recebe o nome de função de verossimilhança e é representada por:

$$L(x; \theta) = \prod_{i=1}^n f(x_i; \theta) \quad (18)$$

O parâmetro θ pode ser estimado por uma função amostral $\hat{\theta}(X_1, X_2, \dots, X_n)$, que maximize a função de verossimilhança $L(x; \theta)$. Tal função é conhecida como estimador do parâmetro θ . Se uma amostra particular (x_1, x_2, \dots, x_n) é obtida, e substituída na função $\hat{\theta}(X_1, X_2, \dots, X_n)$, o valor obtido constitui uma estimativa de máxima verossimilhança do parâmetro θ .

No caso da análise fatorial, estimativas de máxima verossimilhança dos pesos l_{ij} e variâncias específicas ψ_i podem ser obtidas quando os fatores comuns F e específicos ε são normalmente distribuídos. Se F e ε têm distribuição normal bivariada, as observações $X - \mu = LF + E$ são também normalmente distribuídas. A verossimilhança é função de μ e Σ , e depende de L e Ψ através da relação $\Sigma = LL' + \Psi$.

$$L(\mu, \Sigma) = (2\pi)^{-np/2} |\Sigma|^{-n/2} \exp(-0.5) \exp \left[\text{tr}(\Sigma^{-1} (\sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})(x_j - \bar{x})' + n(x - \mu)(x - \mu)')) \right] \quad (19)$$

As estimativas dos parâmetros L , Ψ e μ são obtidas por maximização numérica da função de verossimilhança $L(\mu, \Sigma)$. Devido à multiplicidade de escolhas possíveis para L , obtidas por transformação ortogonal, é desejável impor a restrição $L\Psi^{-1}L = \Delta$ (uma matriz diagonal).

3.4. MEDIDAS DE ADEQUAÇÃO DO MODELO - O NÚMERO DE FATORES

Ao propormos um modelo fatorial, uma questão que desejamos ser capazes de responder é: Qual o número mínimo de fatores comuns que melhor explica as variáveis originais e suas correlações observadas? Foi mencionado no item 3.1, que uma mesma matriz de covariância Σ pode ser fatorada de diferentes maneiras, produzindo matrizes L de diferentes dimensões. Isso leva a uma multiplicidade de escolhas para L e deixa indefinido o número de fatores comuns ideal.

Quando o número de fatores não é determinado a priori, a escolha de m pode ser baseada nos auto valores de S , da mesma maneira que em componentes principais. A contribuição para a variância total $s_{11} + s_{22} + \dots + s_{pp} = \text{tr}(S)$ devida ao j -ésimo fator comum é:

$$l_{1j}^2 + l_{2j}^2 + \dots + l_{pj}^2 = \left[\lambda_j^{1/2} e_j \right]' \cdot \left[\lambda_j^{1/2} e_j \right] = \lambda_j$$

proporção da variância

$$\text{total devida ao } j\text{-ésimo} = \frac{\lambda_j}{s_{11} + s_{22} + \dots + s_{pp}}$$

fator comum

Uma maneira de estimar m , seria aumentar progressivamente o número de fatores até que uma proporção significativa da variância total tenha sido explicada. O resultado deste procedimento depende da proporção mínima da variância total que é considerada significativa. Existem outras estatísticas, as quais fornecem resultados menos ambíguos a respeito do número de fatores (itens 3.4.1 e 3.4.2).

3.4.1. TESTE DA RAZÃO DE VEROSSIMILHANÇA

O teste da razão de verossimilhança consiste em testar a hipótese $H_0 : \Sigma_{p \times p} = L_{p \times m} \cdot L'_{m \times p} + \Psi_{p \times p}$, contra a hipótese alternativa $H_1 : \Sigma = \text{qualquer outra matriz definida positiva, usando a estatística } \lambda \text{ conhecida como razão de verossimilhança.}$

$$\lambda = \frac{\text{máximo de } L(x; \mu, \Sigma) \text{ sob } H_0}{\text{máximo de } L(x; \mu, \Sigma)}$$

Um teorema devido a Wilks (1938), estabelece que sob certas condições de regularidade, o termo $-2 \log \lambda$ é aproximadamente distribuído como qui-quadrado (χ_r^2) com r graus de liberdade ($r = [(p-m)^2 - p - m] / 2$), se o tamanho da amostra é grande. Após algumas manipulações²¹, este termo pode ser escrito na forma:

$$-2 \ln \lambda = n \ln \frac{|LL' + \Psi|}{|S|}$$

onde $LL' + \Psi$ é a estimativa de máxima verossimilhança de Σ , sob a hipótese H_0 . Um teste para o número de fatores então, consiste em rejeitar H_0 a um nível de significância α , se verificamos que $-2 \ln \lambda > \chi_r^2(\alpha)$.

Alguns cuidados precisam ser tomados no uso do teste da razão de verossimilhança. Frequentemente as condições de regularidade não são satisfeitas²², de modo que a estatística $-2 \ln \lambda$ não segue exatamente uma distribuição χ^2 . Mesmo quando as condições de regularidade são satisfeitas, a teoria de distribuição assintótica parece ser mais adequada quando o número de fatores é pequeno e o número de observações grande. Finalmente, se um ou mais fatores específicos são iguais a zero, a hipótese H_0 é muito frequentemente rejeitada, quando a estatística razão de verossimilhança é utilizada, levando à retenção de fatores não significativos.

3.4.2. CRITÉRIOS DE INFORMAÇÃO DE AKAIKE E BAYESIANO DE SCHWARZ

O teste da razão de verossimilhança, descrito no item (3.4.1), é um procedimento de teste de hipótese e portanto requer a especificação de um nível de confiança. Usualmente, é feita uma sequência de testes com crescente número de fatores e níveis de significância fixos. O uso de níveis de significância fixos para a comparação de modelos com diferentes números de fatores constitui uma prática inadequada, já que não leva em consideração o aumento da variabilidade das estimativas, à medida em que m cresce. Um critério proposto por Akaike^{23,24} é formulado explicitamente como um problema de estimação e elimina a necessidade de se especificarem níveis de significância.

Matematicamente, o critério de informação de Akaike (AIC) é definido como:

$$AIC = -\log (\text{máximo } L(x; \mu, \Sigma)) + K \quad (20)$$

onde K é o número de fatores no modelo. Maximizar a função de verossimilhança é equivalente a minimizar $-\log L(x; \mu, \Sigma)$, de modo que entre vários modelos com diferentes números de fatores, escolhamos aquele que apresenta o menor valor de AIC. O termo K foi introduzido na expressão de AIC, de modo que se dois modelos têm máximos de verossimilhança idênticos, AIC privilegia aquele

com menor número de fatores.

Uma modificação apropriada da verossimilhança, proposta por Schwarz²⁵, resulta em um procedimento semelhante ao AIC. Ele propõe que a escolha de um, entre vários modelos de diferentes dimensões, recaia sobre aquele que apresenta menor valor da estatística:

$$SBC = - \log (\text{máximo } L(x; \mu, \Sigma)) + \frac{K}{2} \log n \quad (21)$$

onde n é o número de observações.

A estatística definida acima é conhecida como critério bayesiano de Schwarz.

IV. SQUAD : QUOCIENTES DE ESTABILIDADE OBTIDOS DE DADOS
ESPECTROFOTOMÉTRICOS

1. ASPECTOS GERAIS

O programa SQUAD (Legett, 1975) foi projetado para determinar constantes de equilíbrio para determinados tipos de sistemas químicos. SQUAD trabalha com dados espectrofotométricos nas regiões visível e ultravioleta, onde a absorvância total é resultante das contribuições individuais dos componentes. Supondo o comprimento do caminho ótico igual a 1 cm, a absorvância total de uma solução j contendo m espécies, no comprimento de onda i, é dada por :

$$a_{ij} = \sum_{k=1}^m e_{ik} c_{kj} \quad (1)$$

onde : c_{kj} concentração molar da espécie k na solução j.
 e_{ik} absortividade molar da espécie k no comprimento de onda i.

Como as concentrações das espécies dependem das constantes de equilíbrio β , um número suficiente de absorvâncias é utilizado pelo programa para determinar β , assim como as absortividades. A determinação destes parâmetros é conseguida fundamentalmente por métodos de regressão. Outros métodos, como o de Newton-Raphson, são usados para obter concentrações.

Os sistemas químicos que podem ser estudados são aqueles onde ocorre interação metal-ligante, cuja extensão é dependente do pH. As constantes que são determinadas pelo programa incluem : 1. constantes de dissociação ácida. 2. constantes de hidrólise de íons metálicos. 3. constantes de estabilidade de complexos simples ou polinucleares. Em geral, são calculadas constantes de Bronsted ou mistas, mas podem também ser obtidas constantes do tipo concentração. O programa oferece a opção de se trabalhar com $\log \beta$ em lugar de β .

O cálculo das absorvâncias pode ser feito por dois métodos distintos. O método de regressão múltipla (MR) utiliza as absorvâncias medidas e concentrações calculadas a partir do valor corrente das constantes de estabilidade, e concentrações iniciais de metal e ligante. A solução fornecida por este método é da forma :

$$E = (C' C)^{-1} C' A \quad (2)$$

Frequentemente, a solução apresentada pelo método MR contém valores negativos de absorvidade. Quando isso ocorre, torna-se necessária a utilização de métodos que imponham a restrição de soluções positivas. O método de quadrados mínimos lineares não negativos (NNLS) fornece a solução para a equação $A = EC$, com a condição $E \geq 0$. O algoritmo implementado pela sub-rotina é devido a Lawson e Hanson¹⁰.

A causa mais frequente do aparecimento de absorvidades negativas é o uso de um modelo inadequado. Se

este é o caso, o uso do método NNLS pode forçar o ajuste de um modelo incorreto. É aconselhável que as absorvâncias sejam primeiramente estimadas pelo método MR. O método NNLS é indicado, quando as absorvâncias de uma ou mais espécies são muito pequenas ou zero, em qualquer região do espectro.

No programa SQUAD, a determinação do melhor conjunto de constantes capaz de descrever os dados é um procedimento iterativo que caminha paralelamente à minimização da função Q , definida por :

$$Q = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (a_{ij} - \hat{a}_{ij})^2 \quad (3)$$

onde \hat{a}_{ij} representa a absorvância estimada da solução j no comprimento de onda i , obtida a partir do valor corrente das constantes de estabilidade.

Como a absorvância estimada é uma função das constantes de estabilidade, a minimização de Q é alcançada à medida em que β tende ao seu valor verdadeiro ou de maneira análoga, a absorvância teórica aproxima-se da absorvância experimental. O número de iterações gasto na minimização de Q , e portanto na estimação das constantes, será tanto menor quanto melhores forem as estimativas iniciais de β .

Se o número de espécies é grande, problemas podem ocorrer ao se tentar estimar todas as constantes simultaneamente. Um artifício para contornar estes problemas consiste em fixar as constantes para um determinado grupo de

espécies, e determinar as constantes para as espécies restantes. O procedimento pode ser invertido sucessivamente, até que as estimativas obtidas sejam consistentes. As absorptividades também podem ser temporariamente fixadas em zero ou em valores obtidos a priori. Este procedimento também é indicado para se obterem boas estimativas iniciais das constantes.

Se as absorptividades são conhecidas ou podem ser obtidas por outros métodos, o programa pode ser usado para calcular apenas as constantes de estabilidade. Quando ambas são conhecidas, obtemos simplesmente uma comparação entre os espectros observados e os espectros teóricos (obtidos a partir dos valores fornecidos das absorptividades e constantes de estabilidade).

O problema de dimensão máxima que o programa SQUAD é capaz de tratar envolve a manipulação de :

- a. 25 espectros ou soluções.
- b. 50 comprimentos de onda.
- c. 20 constantes de estabilidade variadas não simultaneamente.
- d. 6 constantes de estabilidade variadas simultaneamente.
- e. 10 absorptividades molares, por comprimento de onda.
- f. máximo de 2 metais.
- g. máximo de 2 ligantes.

As quantidades relacionadas nos itens a,b,c podem ser aumentadas, sem causar problemas outros que o aumento do tempo de computação. O aumento do número de constantes e/ou absorptividades a serem estimadas simultaneamente (itens d,e) pode causar problemas nos algoritmos de quadrados mínimos. O

número máximo de metais e ligantes não pode ser estendido além de 2.

2. ESTRUTURA BASICA

Um diagrama simplificado da estrutura básica do programa é mostrado na figura 4.1. A sub-rotina MAINLINE é responsável pela entrada de dados e principal saída de resultados. Os dados mais importantes fornecidos através da sub-rotina MAINLINE são : coeficientes estequiométricos das espécies, estimativas iniciais das constantes, absorvâncias e composição química de cada solução. A principal saída é constituída das estimativas finais de β , absortividades molares de cada espécie por comprimento de onda, e concentrações estimadas por solução.

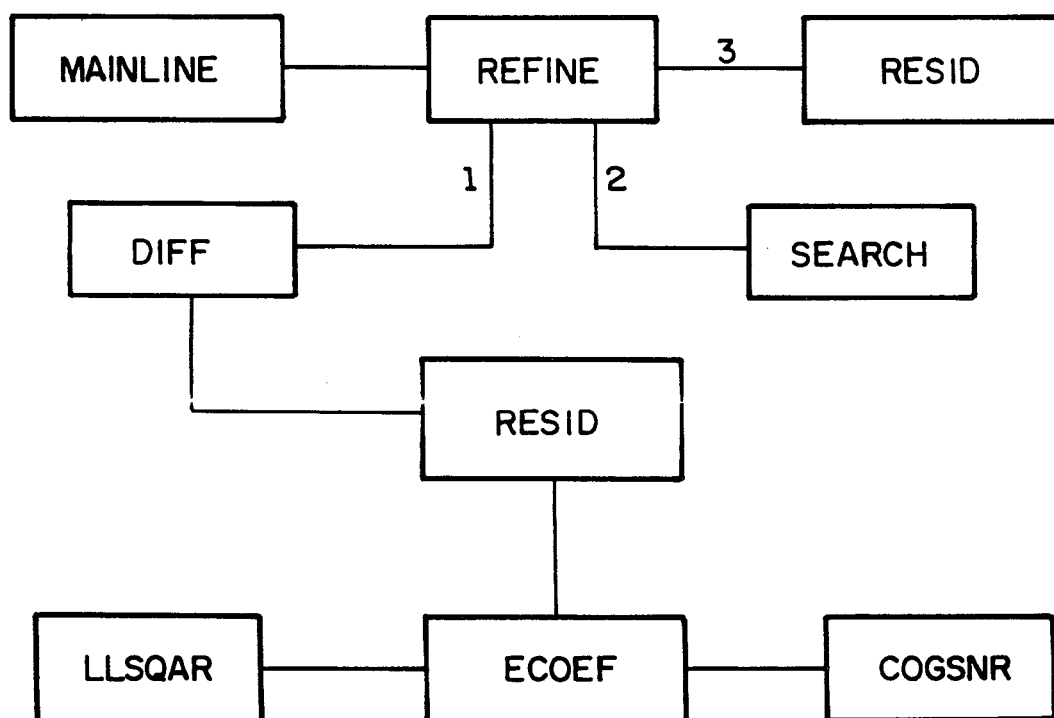


Figura 4.1. Estrutura Básica do SQUAD

A minimização da função Q e conseqüentemente o refinamento das constantes de estabilidade são controlados pela sub-rotina REFINE. O procedimento é iterativo, sendo cada iteração desenvolvida em 3 etapas principais, como indicado na figura 4.1.

A primeira etapa é executada pela sub-rotina DIFF. Os valores correntes das constantes de estabilidade junto com a composição química de cada solução e os coeficientes estequiométricos de todas as espécies presentes, são recebidos pela sub-rotina COGSNR. Esta sub-rotina calcula as concentrações por solução, de todas as espécies presentes, pelo método de Newton-Raphson. Após o cálculo das concentrações, o controle do programa retorna à sub-rotina ECOEF, que utiliza as concentrações calculadas para obter as absorvâncias de cada espécie, por comprimento de onda. As absorvâncias são estimadas usando a sub-rotina LLSQAR. Finalmente, são obtidas as absorvâncias teóricas de cada solução, por comprimento de onda, as quais concordam com os valores correntes das concentrações e absorvâncias. Após serem estimadas as absorvâncias teóricas, ECOEF retorna o controle para a sub-rotina RESID, a qual avalia a função Q e o desvio padrão (σ) das absorvâncias estimadas.

Na segunda etapa, as equações de quadrados mínimos são resolvidas para fornecer estimativas melhoradas das constantes de equilíbrio, que minimizem o valor da função Q . Esta etapa é executada pela sub-rotina SEARCH.

A última etapa, executada pela sub-rotina RESID, objetiva verificar se as novas estimativas das constantes de

estabilidade são realmente mais adequadas para descrever os dados, que as estimativas anteriores. Se isto é confirmado, mais uma iteração é completada. Se os deslocamentos a serem aplicados às constantes, determinados por SEARCH, são todos menores que 0.001, o refinamento termina e o controle retorna à sub rotina MAINLINE.

3. ENTRADA DE DADOS

Os principais dados fornecidos à sub-rotina MAINLINE são enumerados abaixo. Alguns deles, como a linha base, são opcionais, podendo ser omitidos.

1. Coeficientes estequiométricos de todas as espécies presentes.
2. Estimativas iniciais das constantes de estabilidade das espécies propostas. Se as constantes são conhecidas, nenhum refinamento é executado. Caso contrário, estimativas finais são obtidas a partir dos valores iniciais fornecidos. Cabe ao usuário informar se as constantes devem ser mantidas fixas ou refinadas.
3. Comprimento de onda inicial $\lambda_{inicial}$, comprimento de onda final λ_{final} , incremento λ_{incr} , que definem os comprimentos de onda nos quais as absorvâncias foram tomadas.
4. Número máximo de iterações permitido. Se o número de iterações necessário excede o máximo definido, o refinamento das constantes é interrompido. As estimativas correntes no momento da interrupção são tomadas como estimativas finais e todos os cálculos subsequentes são realizados normalmente,

como se a convergência tivesse sido atingida.

5. Valor gama (γ), usado para converter $10^{-\text{pH}}$ em concentração hidrogeniônica. A referência 27 apresenta alguns valores de γ obtidos usando eletrodo de vidro e calomelano. Constantes de estabilidade do tipo concentração são obtidas fazendo $\gamma = 1$. Quando $\gamma = 1$ constantes de Bronsted ou mistas são fornecidas.
6. Estimativas iniciais das absorvâncias quando estas devem ser calculadas. Quando omitidas, as estimativas iniciais são tomadas como zero. As absorvâncias também podem ser mantidas fixas em zero ou outro valor.
7. Linha base a ser subtraída dos espectros.
8. Para cada solução devem ser fornecidos : concentrações de metal e ligante, pH, absorvâncias nos comprimentos de onda λ_{inicial} a λ_{final} , em intervalos λ_{incr} , e comprimento do caminho ótico em que as medidas foram realizadas.

4. RESULTADOS FORNECIDOS

SQUAD apresenta uma saída padrão contendo os resultados mais importantes. Informação adicional, como gráficos das absorvâncias teóricas versus absorvâncias estimadas, ou ainda, diagramas de resíduos, pode ser solicitada. Os resultados fornecidos pelo programa são enumerados a seguir.

1. Estimativas parciais das constantes de equilíbrio e respectivos desvios padrão, além do desvio padrão das absorvâncias estimadas, obtidos a cada iteração.

2. Estimativas finais das constantes e de seus desvios padrão, além do desvio padrão das absorvâncias estimadas, após a convergência.
3. Estimativa do desvio padrão das absorvâncias por solução, após convergência.
4. Concentração de cada espécie por solução.
5. Absortividades molares estimadas e respectivos desvios padrão.
6. Espectro das espécies absorvedoras.
7. Gráficos das absorvâncias estimadas por solução.
8. Gráficos contendo absorvância experimental, absorvância teórica e absorvância devida a cada espécie, por solução.
9. Resíduos ou diferenças entre absorvância teórica e experimental, por solução.
10. Diagramas de resíduo para cada solução.
11. Contribuição percentual das espécies para a absorvância em cada comprimento de onda.

V. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. PREPARO E PADRONIZAÇÃO DE SOLUÇÕES

1.1. SOLUÇÃO DE PERCLORATO FÉRRICO^(a)

A obtenção do $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ está descrita na referência 28. Uma solução do íon $\text{Fe}(\text{III})$ em ácido perclórico 10% foi preparada a partir do perclorato férrico obtido. A concentração desta solução foi determinada espectrofotometricamente como $c = 1.25 \times 10^{-2} \text{ M}$ ($\sigma = 3.00 \times 10^{-4}$). O coeficiente de extinção molar usado ($4.16 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ l}$) corresponde a um máximo de absorção em 240 nm ²⁹.

1.2. SOLUÇÃO DE ÁCIDO ACETOHIDROXÂMICO^(b)

Uma solução de ácido acetohidroxâmico (HL) foi preparada a partir do reagente CH_3CONHOH Aldrich. A solução foi padronizada com NaOH ($[\text{HL}] = 2.500 \times 10^{-2} \text{ M}$, $\sigma = 5.00 \times 10^{-5}$).

1.3. SOLUÇÕES DE PERCLORATO FÉRRICO + ÁCIDO ACETOHIDROXÂMICO

Foram preparadas 16 soluções contendo íon férrico e ácido acetohidroxâmico HL, a partir das soluções (a) e (b) descritas anteriormente. A força iônica destas soluções foi mantida constante ($\mu = 0.1$) com perclorato de sódio. A tabela

Tabela 5.1. Concentrações Molares de Metal e Ligante

sol	[Fe ³⁺]	σ	[HL]	σ	pH
01	2.50×10^{-4}	6.0×10^{-6}	1.00×10^{-3}	3.0×10^{-5}	2.281
02	2.50×10^{-4}	6.0×10^{-6}	2.50×10^{-3}	3.0×10^{-5}	2.485
03	2.50×10^{-4}	6.0×10^{-6}	5.00×10^{-3}	3.0×10^{-5}	2.384
04	2.50×10^{-4}	6.0×10^{-6}	7.50×10^{-3}	3.0×10^{-5}	2.217
05	2.50×10^{-4}	6.0×10^{-6}	1.00×10^{-3}	3.0×10^{-5}	3.702
06	2.50×10^{-4}	6.0×10^{-6}	2.50×10^{-3}	3.0×10^{-5}	3.780
07	2.50×10^{-4}	6.0×10^{-6}	5.00×10^{-3}	3.0×10^{-5}	3.468
08	2.50×10^{-4}	6.0×10^{-6}	7.50×10^{-3}	3.0×10^{-5}	3.256
09	2.50×10^{-4}	6.0×10^{-6}	1.00×10^{-3}	3.0×10^{-5}	4.675
10	2.50×10^{-4}	6.0×10^{-6}	2.50×10^{-3}	3.0×10^{-5}	4.895
11	2.50×10^{-4}	6.0×10^{-6}	5.00×10^{-3}	3.0×10^{-5}	4.528
12	2.50×10^{-4}	6.0×10^{-6}	7.50×10^{-3}	3.0×10^{-5}	4.127
13	2.50×10^{-4}	6.0×10^{-6}	1.00×10^{-3}	3.0×10^{-5}	5.375
14	2.50×10^{-4}	6.0×10^{-6}	2.50×10^{-3}	3.0×10^{-5}	5.350
15	2.50×10^{-4}	6.0×10^{-6}	5.00×10^{-3}	3.0×10^{-5}	5.221
16	2.50×10^{-4}	6.0×10^{-6}	7.50×10^{-3}	3.0×10^{-5}	5.231

5.1 mostra as concentrações de Fe(III) e ácido acetohidroxâmico total, por solução, juntamente com os desvios padrão calculados. A concentração hidrogeniônica foi ajustada usando ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, e o pH medido com o auxílio de um titulador Metrohm 636. Os valores obtidos estão na tabela 5.1. O volume final foi de 25.00 ml. A temperatura das soluções 1-16 foi mantida constante à 25° C, usando um banho Masterline modelo 2095.

2. MEDIDAS ESPECTROFOTOMÉTRICAS

Um espectrofotômetro HP 8451A foi utilizado para medir a absorvância das soluções 1-16, na região 300-650nm. Os espectros (figuras 5.1, 5.2, 5.3, 5.4) foram obtidos com o uso de uma cubeta de quartzo de 1 cm, mantida à temperatura de 25° C.

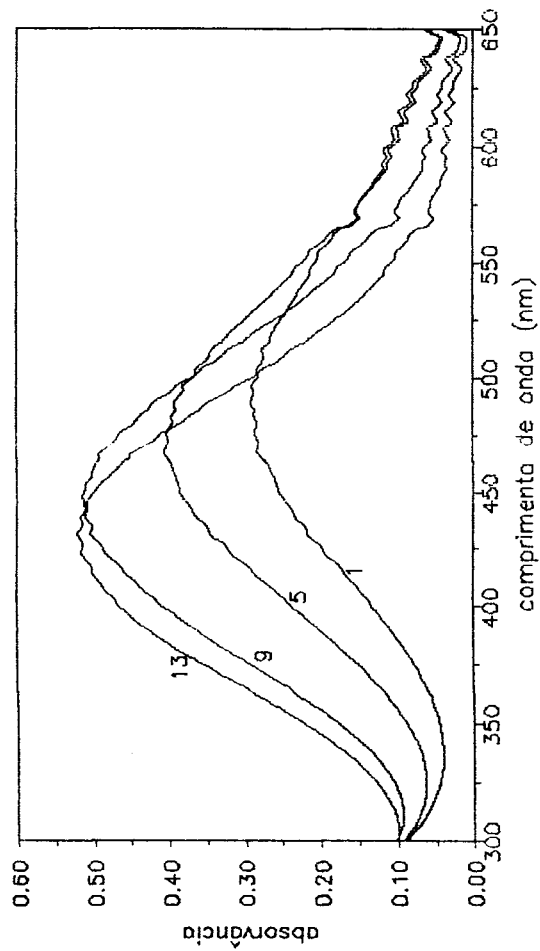


Figura 5.1. ABSORVÂNCIAS EXPERIMENTAIS (SOLUÇÕES 1,5,9,13)

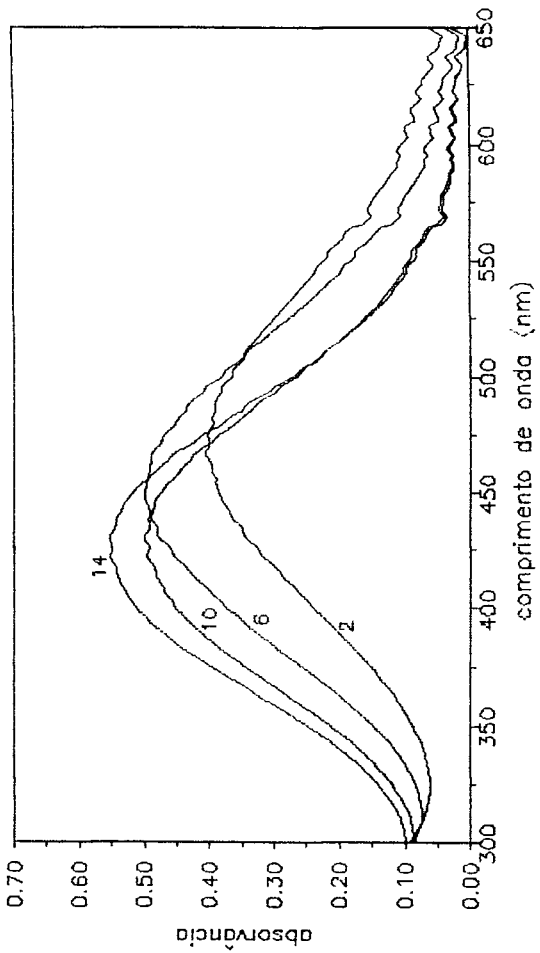


Figura 5.2. ABSORVÂNCIAS EXPERIMENTAIS (SOLUÇÕES 2,6,10,14)

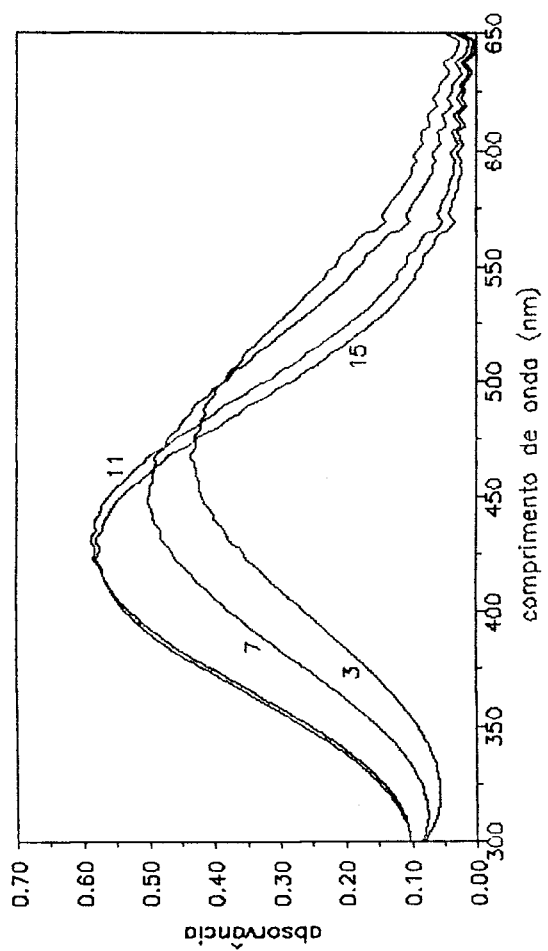


Figura 5.3. ABSORVÂNCIAS EXPERIMENTAIS (SOLUÇÕES 3,7,11,15)

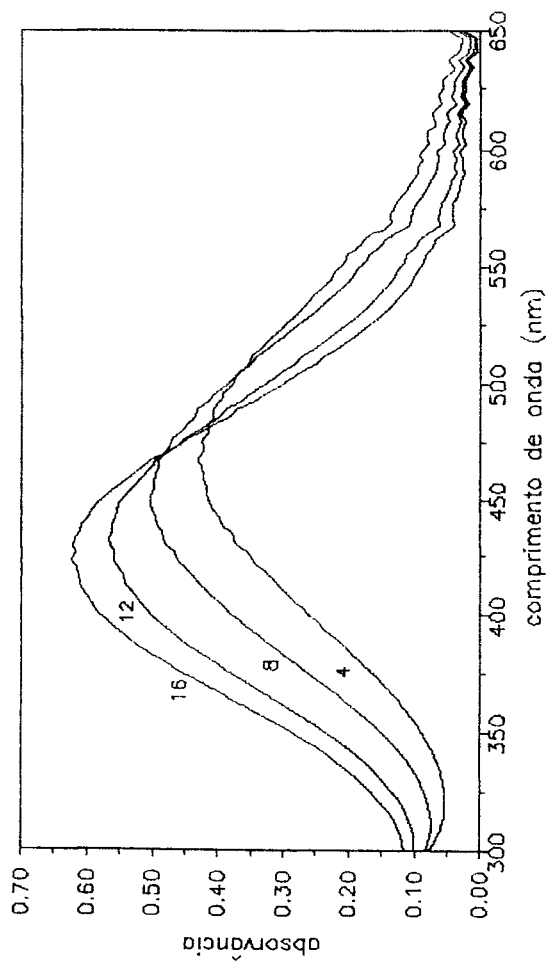


Figura 5.4. ABSORVÂNCIAS EXPERIMENTAIS (SOLUÇÕES 4,8,12,16)

VI. TRATAMENTO DE DADOS E RESULTADOS

1. DESCRIÇÃO

A primeira etapa de tratamento dos dados consistiu no estudo da estrutura de covariância ou correlação das absorvâncias medidas. Neste estudo foram utilizadas as técnicas estatísticas análise fatorial e de componentes principais, que em conjunto com os critérios estatísticos de Akaike e Schwarz, permitiram estimar o número de espécies absorvedoras resultantes da interação entre o íon Fe(III) e o ácido acetohidroxâmico.

Em uma segunda etapa, vários modelos, coerentes com o número de espécies estimado na etapa anterior, foram propostos para descrever a interação Fe(III)-ácido acetohidroxâmico. A escolha do modelo mais adequado foi feita com o auxílio do programa SQUAD, o qual determinou as constantes de estabilidade das espécies complexas presentes, além das absorvidades e concentrações individuais por solução.

2. ANÁLISE DAS ESTRUTURAS DE COVARIÂNCIA E CORRELAÇÃO DAS ABSORVÂNCIAS

Nesta etapa foram utilizadas sub-rotinas de análise fatorial e análise de componentes principais, implementadas no pacote estatístico SAS³¹. A sub-rotina PRINCOMP executou uma análise de componentes principais da matriz de covariância

amostral S . Uma análise fatorial da matriz de correlação amostral R foi executada pela sub-rotina FACTOR. Os resultados de ambas as análises foram interpretados para determinar o número de espécies responsáveis pelas absorvâncias medidas.

2.1. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DA MATRIZ DE COVARIÂNCIA S

As absorvâncias das soluções 1-16 (tabela 5.1), na região 300-600 nm, em intervalos de 10 nm, foram fornecidas à

Tabela 6.1. Análise de Componentes Principais de S

k	(a) λ_k	(b) $\lambda_k - \lambda_{k+1}$	(c) $\frac{\lambda_k}{s^2}$	(d) $\frac{\sum_{i=1}^k \lambda_i}{s^2}$
1	0.155602	0.139770	0.903688	0.90369
2	0.015832	0.015409	0.091949	0.99564
3	0.000424	0.000113	0.002460	0.99810
4	0.000311	0.000297	0.001804	0.99990
5	0.000014	0.000012	0.000080	0.99998
6	0.000002	0.000001	0.000012	0.99999
7	0.000001	0.000001	0.000005	1.0
8	0.0	0.0	0.000001	1.0
9	0.0	0.0	0.0	1.0
:				
:				
:				
31	0.0	0.0	0.0	1.0

sub-rotina PRINCOMP. Esta sub-rotina gerou a matriz de covariância amostral das absorvâncias $S_{31 \times 31}$, a qual foi usada como entrada para o procedimento de análise de componentes principais. Os auto valores de S , estimados por PRINCOMP, são mostrados na tabela 6.1(a). O auto valor λ_k corresponde à variância do k -ésimo componente principal. A variância amostral total, calculada pela sub-rotina PRINCOMP, foi $s^2 = \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_{31} = 0.172$. As proporções individuais (c), devidas a cada componente principal, e acumuladas (d) da variância total s^2 também são mostradas, juntamente com a diferença entre dois auto valores sucessivos (b).

Um exame da tabela 6.1 mostra que o primeiro e segundo componentes principais contribuem respectivamente com 90.36% e 9.19% da variância s^2 . O terceiro e quarto componentes contribuem com proporções da mesma ordem de grandeza. Mesmo sem conhecimento prévio sobre qual proporção da variância total deve ser considerada significativa, admitimos que uma proporção não explicada de s^2 igual a 0.44% é muito pequena se comparada à proporção explicada de 99.56%. Levando-se em conta apenas resultados estatísticos, seríamos levados a reter no máximo os dois primeiros componentes e negligenciar os restantes. Entretanto, se examinarmos os espectros apresentados pelas soluções (figuras 5.1-5.4), constatamos de imediato a presença de mais de uma espécie absorvedora. O equilíbrio entre apenas duas espécies também é descartado pela inexistência de pontos isosbéticos. Esta avaliação dos espectros permite

concluir que um terceiro componente principal é necessário para explicar as absorvâncias.

Como mostra a tabela 6.1, o terceiro e o quarto auto valores de S são da mesma ordem de grandeza. É razoável supor que se a proporção da variância total explicada pelo terceiro componente é significativa, o quarto componente é igualmente importante e precisa ser considerado. Quanto aos componentes restantes, estes contribuem individualmente com proporções muito pequenas ($\leq 0.008\%$). A princípio, a contribuição total destes componentes (0.01%) parece ser pouco importante.

Uma comparação das contribuições individuais dos componentes também pode ser obtida analisando o gráfico de $-\log \lambda_k \times k$ (figura 6.1). A inclinação da curva entre os pontos

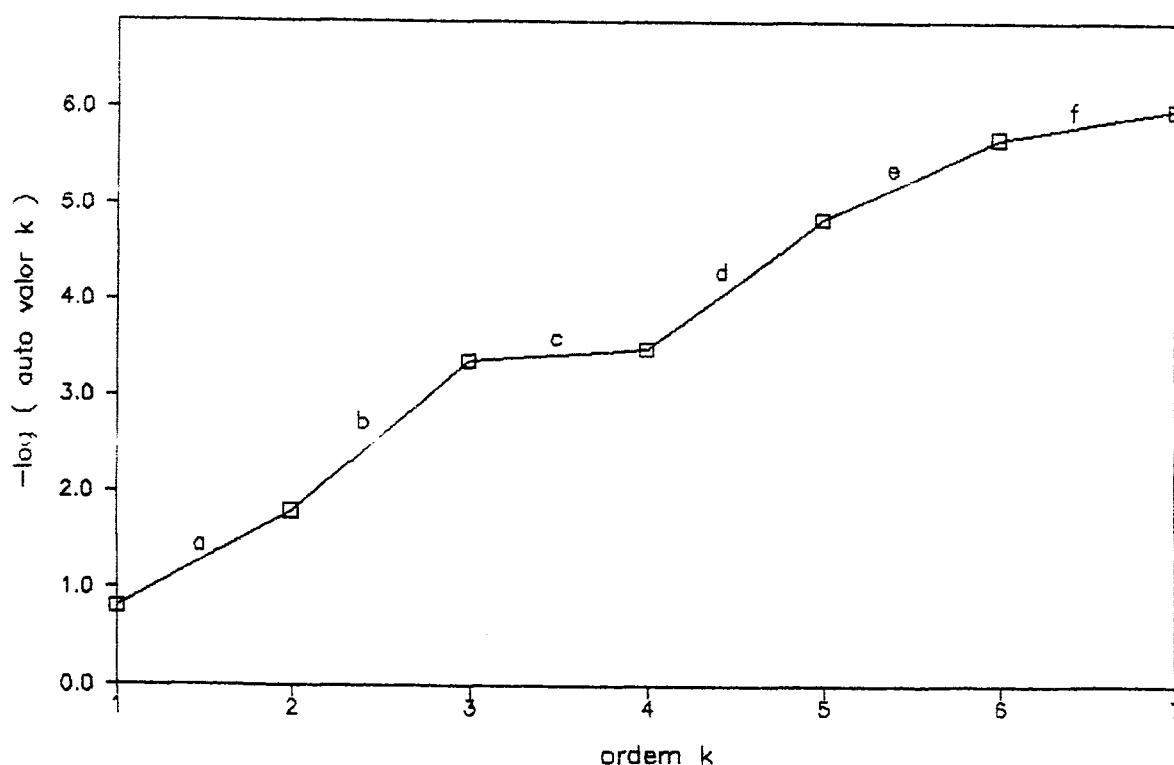


Figura 6.1. $-\log(\text{AUTO VALOR DE ORDEM } K) \times K$

k e $k + 1$, que designamos por α_k , é proporcional à razão entre os respectivos auto valores.

$$\frac{\lambda_k}{\lambda_{k+1}} = 10^{\alpha_k}$$

Uma análise da figura 6.1 mostra que a maior inclinação da curva $-\log \lambda_k \times k$ ocorre no trecho b. De fato, o segundo auto valor é cerca de $10^{1.57}$ vezes maior que o terceiro,

Tabela 6.2 Razão entre Auto Valores Sucessivos de S

k	$-\log \lambda_k$	α_k	10^{α_k}
1	0.8079	0.9924	9.82
2	1.8004	1.5721	37.33
3	3.3726	0.1346	1.36
4	3.5072	1.3466	22.21
5	4.8538	0.8451	7.00
6	5.6989	0.3010	2.00
7	6.0000		

como mostra a tabela 6.2. Esta é a maior razão entre dois auto valores sucessivos de S. Entretanto, a região que nos interessa é aquela compreendida pelos trechos c-f. Nesta região, a maior inclinação ocorre no trecho d, indicando que a razão entre λ_4 e λ_5 é igual à $10^{1.9}$. Todos os outros trechos na região c-f apresentam inclinações menores que 1.3, sugerindo que o maior

intervalo entre auto valores sucessivos nesta região situa-se entre o quarto e o quinto auto valor. Este comportamento é evidenciado pelas diferenças entre auto valores consecutivos, mostrada na tabela 6.1. Observamos que estas diferenças decrescem sempre, exceto quando passamos do quarto para o quinto auto valor.

O efeito do aumento do número de componentes principais sobre a proporção explicada da variância amostral pode ser visualizado no gráfico de proporção acumulada em função da ordem do auto valor (figura 6.2). Os valores numéricos de % acumulada são mostrados na tabela 6.1. O gráfico mostra que a cada adição de um componente aos componentes já existentes, a contribuição para a variância total s^2 decresce muito rapidamente. A adição de componentes principais além do quarto, não provoca variações perceptíveis na proporção de s^2 explicada.

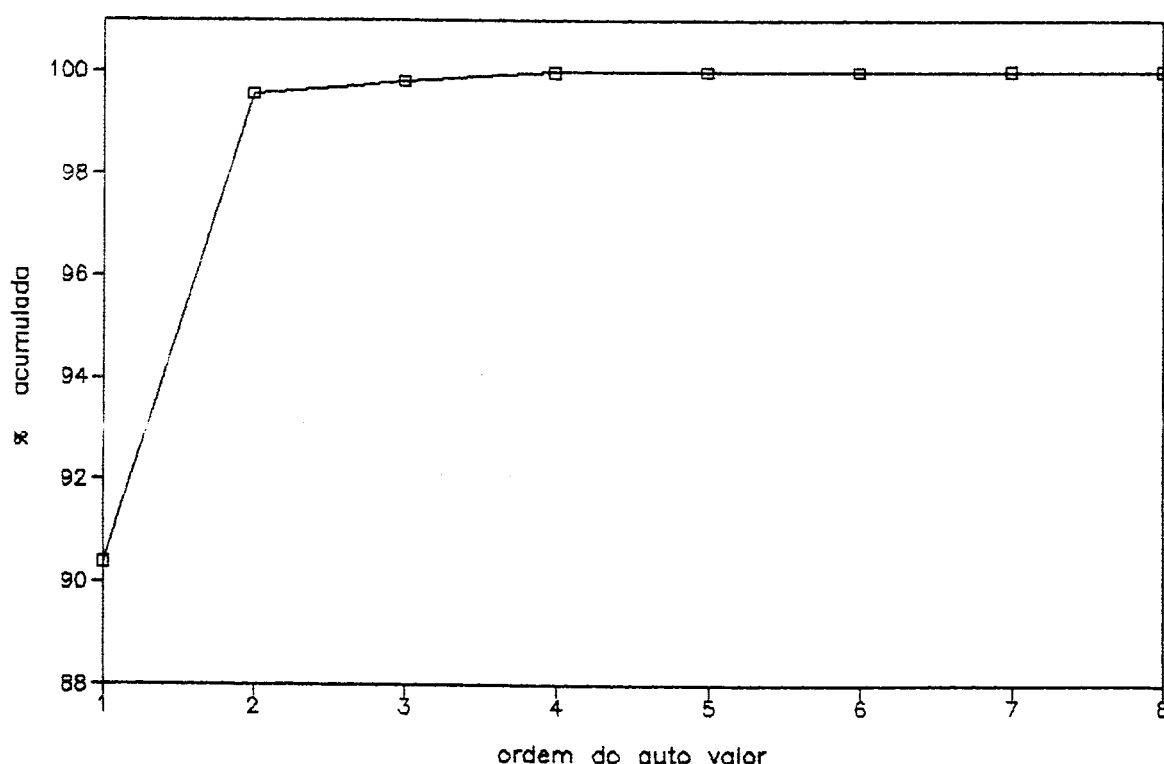


Figura 6.2. % EXPLICADA DA VARIANCIA

2.2. ANÁLISE FATORIAL DA MATRIZ DE CORRELAÇÃO R

O procedimento de análise fatorial foi realizado pela sub-rotina FACTOR, utilizando o método da máxima verossimilhança. Esta sub-rotina analisou a matriz de correlação amostral R. A estimação de parâmetros pelo método da máxima verossimilhança envolve o cálculo da matriz inversa R^{-1} (ou S^{-1} , se optamos por uma análise fatorial da matriz de covariância), de modo que a matriz R(S) deve ser não singular. Como o uso de um número p de comprimentos de onda, maior ou igual ao número de soluções n, introduz singularidade na matriz R(S), o uso do método da máxima verossimilhança requer $p < n$.

A região do espectro utilizada (300-650 nm) foi aproximadamente a mesma da análise de componentes principais. Nesta região foram tomados 15 comprimentos de onda em intervalos sucessivos de 24 e 26 nm. A matriz de absorvâncias $A_{15 \times 16}$, resultante deste procedimento, foi menor que aquela utilizada pela sub-rotina PRINCOMP. O procedimento de análise fatorial, pelo método da máxima verossimilhança, foi repetido sucessivamente, variando o número de fatores m de 1 até 5. Para cada valor de m, o qual corresponde a um provável fatoramento da matriz R, foram estimados: as correlações l_{ij} entre os m fatores comuns e as 15 variáveis (tabelas 6.3-6.7), o critério de informação de Akaike (AIC), e o critério bayesiano de Schwarz (SBC) (tabela 6.8).

Uma análise das correlações estimadas entre as 15 variáveis e os m fatores comuns ($m = 1, 2, 3, 4, 5$), permite

Tab. 6.3. CORRELAÇÕES ESTIMADAS : MODELO COM 1 FATOR COMUM

	A_{λ_1}	A_{λ_2}	A_{λ_3}	A_{λ_4}	A_{λ_5}	A_{λ_6}	A_{λ_7}	A_{λ_8}	A_{λ_9}	$A_{\lambda_{10}}$	$A_{\lambda_{11}}$	$A_{\lambda_{12}}$	$A_{\lambda_{13}}$	$A_{\lambda_{14}}$	$A_{\lambda_{15}}$
F_1	.777	.987	.998	1.00	.996	.979	.896	.468	-.531	-.841	-.936	-.868	-.971	-.947	-.915

Tab. 6.4. CORRELAÇÕES ESTIMADAS : MODELO COM 2 FATORES COMUNS

	A_{λ_1}	A_{λ_2}	A_{λ_3}	A_{λ_4}	A_{λ_5}	A_{λ_6}	A_{λ_7}	A_{λ_8}	A_{λ_9}	$A_{\lambda_{10}}$	$A_{\lambda_{11}}$	$A_{\lambda_{12}}$	$A_{\lambda_{13}}$	$A_{\lambda_{14}}$	$A_{\lambda_{15}}$
F_1	.710	.939	.967	.979	.992	1.00	.967	.635	-.531	-.841	-.936	-.868	-.971	-.947	-.915
F_2	-.334	-.317	-.249	-.200	-.122	.000	.252	.771	.935	.693	.511	.452	.239	.153	.055

Tab. 6.5. CORRELAÇÕES ESTIMADAS : MODELO COM 3 FATORES COMUNS

	A_{λ_1}	A_{λ_2}	A_{λ_3}	A_{λ_4}	A_{λ_5}	A_{λ_6}	A_{λ_7}	A_{λ_8}	A_{λ_9}	$A_{\lambda_{10}}$	$A_{\lambda_{11}}$	$A_{\lambda_{12}}$	$A_{\lambda_{13}}$	$A_{\lambda_{14}}$	$A_{\lambda_{15}}$
F_1	-.333	-.325	-.259	-.210	-.134	-.011	.241	.763	.939	.702	.522	.462	.253	.169	.072
F_2	.678	.928	.960	.974	.989	.998	.969	.645	-.340	-.711	-.851	-.793	-.954	-.954	-.948
F_3	.593	.175	.102	.078	.062	.050	.031	.000	-.024	.000	.040	.020	.156	.224	.297

Tab. 6.6. CORRELAÇÕES ESTIMADAS : MODELO COM 4 FATORES COMUNS

	A_{λ_1}	A_{λ_2}	A_{λ_3}	A_{λ_4}	A_{λ_5}	A_{λ_6}	A_{λ_7}	A_{λ_8}	A_{λ_9}	$A_{\lambda_{10}}$	$A_{\lambda_{11}}$	$A_{\lambda_{12}}$	$A_{\lambda_{13}}$	$A_{\lambda_{14}}$	$A_{\lambda_{15}}$
F_1	.777	.987	.998	1.00	.996	.979	.896	.468	-.626	-.889	-.953	-.885	-.941	-.902	-.850
F_2	-.175	.000	.085	.139	.217	.336	.561	.931	.746	.393	.171	.143	-.130	-.219	-.320
F_3	.471	.000	-.063	-.078	-.078	-.063	-.021	.099	.223	.233	.245	.190	.305	.347	.404
F_4	-.115	.000	.009	.008	.005	.001	-.003	-.010	-.007	.006	.022	.073	.056	.093	.064

Tab. 6.7. CORRELAÇÕES ESTIMADAS : MODELO COM 5 FATORES COMUNS

	A_{λ_1}	A_{λ_2}	A_{λ_3}	A_{λ_4}	A_{λ_5}	A_{λ_6}	A_{λ_7}	A_{λ_8}	A_{λ_9}	$A_{\lambda_{10}}$	$A_{\lambda_{11}}$	$A_{\lambda_{12}}$	$A_{\lambda_{13}}$	$A_{\lambda_{14}}$	$A_{\lambda_{15}}$
F_1	.738	.961	.983	.991	.998	.997	.946	.578	-.418	-.766	-.888	-.826	-.960	-.949	-.931
F_2	-.290	-.249	-.179	-.128	-.050	.072	.322	.815	.907	.027	-.001	.002	.007	.072	.014
F_3	.549	.110	.038	.014	.000	-.008	-.016	-.011	.027	.064	.107	.078	.220	.285	.356
F_4	-.256	-.029	-.004	.000	.001	.000	.000	.000	-.001	.002	.007	.072	.014	.045	-.005
F_5	.010	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.368	-.001	-.009	-.011

classificá-las em dois grupos, de acordo com a correlação principal de cada variável com um fator comum. As variáveis $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_7, \lambda_{10}, \dots, \lambda_{15}$ apresentam maior correlação com um mesmo fator em todos os modelos propostos. As variáveis restantes λ_8, λ_9 acham-se mais correlacionadas a um segundo fator. Este resultado sugere a maior importância de dois fatores para explicar as variáveis, como mostrou a análise de componentes principais, onde os dois primeiros componentes representavam 99.56% da variância total. Entretanto, algumas variáveis também apresentam correlações razoáveis com outros fatores menos importantes. Isto significa que estes fatores, apesar de menos importantes, podem contribuir de forma significativa para explicar as variáveis.

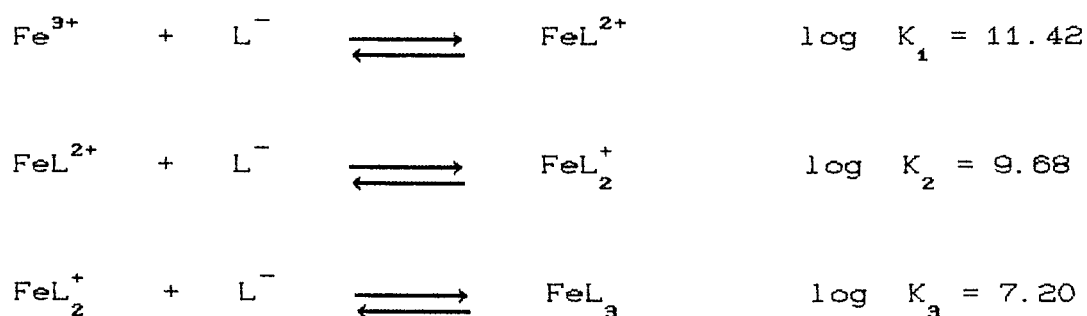
Para determinar o número ideal de fatores comuns, foram usados os critérios de informação de Akaike (AIC) e bayesiano de Schwarz (SBC). As estatísticas AIC e SBC, estimadas pela sub-rotina FACTOR, são mostrados na tabela 6.8. O número de fatores que minimiza ambas as estatísticas é igual a 4. Este resultado concorda com aquele sugerido pela análise de componentes principais.

Tabela 6.8. Estatísticas de Akaike e Schwarz

fatores	1	2	3	4	5
AIC	1668	1201	664	545	590
SBC	845	607	354	299	326

3. PROPOSIÇÃO E INVESTIGAÇÃO DE MODELOS

Segundo Schwarzenbach³², a interação entre o íon Fe(III) e o ânion do ácido acetohidroxâmico, nas condições de temp = 20^o c e força iônica = 0.1(NaClO₄), ocorre em três etapas consecutivas, dando origem às espécies complexas mono, bis e tris(acetohidroxamato)-ferro(III).



Combinando medidas potenciométricas e espectrofotométricas, Schwarzenbach determinou as constantes de formação K_1 , K_2 , K_3 nas condições de temperatura e força iônica mencionadas. A formação de uma quarta espécie não foi relatada nestas condições.

A análise das estruturas de covariância e correlação das absorvâncias, conjugada ao uso de estatísticas como o critério de informação de Akaike e o critério bayesiano de Schwarz, indicou a presença de quatro espécies absorvedoras, resultantes da interação entre o íon férrico e o ácido acetohidroxâmico. Três dentre elas foram supostas como as espécies FeL^{2+} , FeL_2^{+} , FeL_3 , propostas por Schwarzenbach.

Quanto à existência de mais uma espécie, duas hipóteses foram consideradas.

A hipótese 1 é a que o íon férrico sofra hidrólise. Esta é uma hipótese razoável, já que a faixa de pH estudada atinge valores maiores que 5. Khoe et al³³ estudaram a hidrólise do Fe(III) nas condições de temperatura = 25° C, força iônica = 1.0(NaClO₄), pH 1.0-4.0 e propuseram a formação das espécies FeOH²⁺, FeCOHD₂⁺, Fe₂(OHD)₂⁴⁺. Em condições um pouco diferentes (temperatura = 20° C, força iônica = 0.1(NaClO₄), pH 1.2-2.9), Ropars et al³⁴ sugeriram a formação das espécies anteriores, além da espécie Fe₂OH⁵⁺.

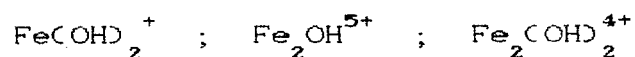
A hipótese 2 é a de que haja formação de espécies ternárias, pela coordenação simultânea do íon metálico ao acetohidroxamato e ao íon hidróxido. Os complexos ternários FeLOH⁺ e FeL₂OH foram sugeridos. Usando as hipóteses 1 e 2, os modelos A-F foram considerados teoricamente adequados para descrever a interação entre o íon férrico e o ácido acetohidroxâmico. Todos os modelos concordam na formação das espécies mono, bis e tris(acetohidroxamato)-ferro(III). Os modelos A-D consideram a quarta espécie absorvedora, um produto da hidrólise do íon férrico. Os modelos E,F sugerem a formação de espécies ternárias. Todos os modelos supõem a presença de produtos de hidrólise que não contribuem para a absorvância total, nas condições experimentais utilizadas.

MODELO A

Contribuem para a absorvância total :

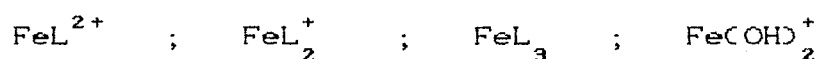


Não contribuem para a absorvância total :

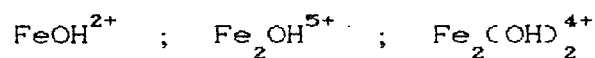


MODELO B

Contribuem para a absorvância total :



Não contribuem para a absorvância total :

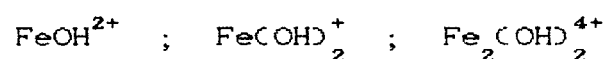


MODELO C

Contribuem para a absorvância total :

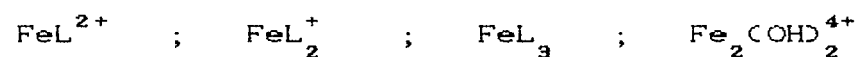


Não contribuem para a absorvância total :

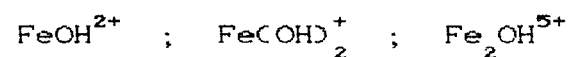


MODELO D

Contribuem para a absorvância total :

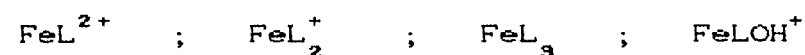


Não contribuem para a absorvância total :

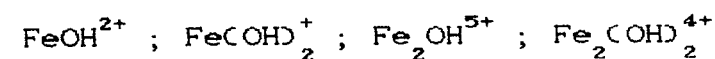


MODELO E

Contribuem para a absorvância total :

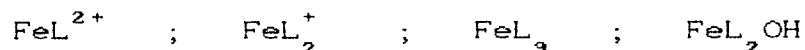


Não contribuem para a absorvância total :

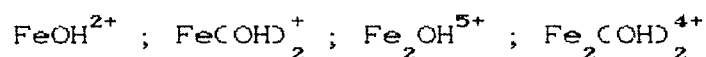


MODELO F

Contribuem para a absorvância total :



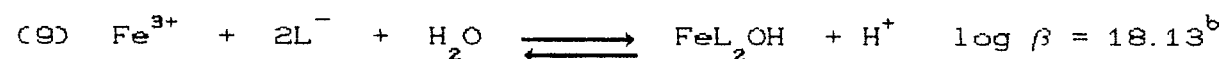
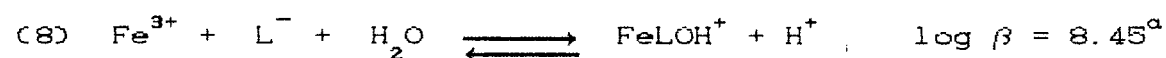
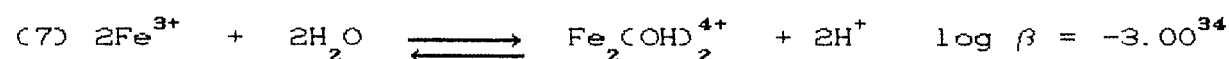
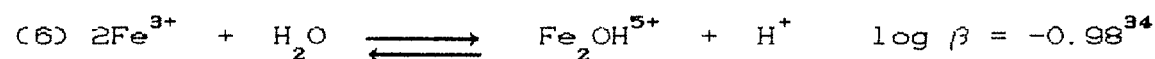
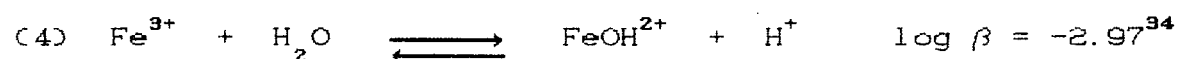
Não contribuem para a absorvância total :



Dentre os modelos A-F inicialmente propostos, o mais adequado foi escolhido como aquele que resultou em melhores estimativas das absorvidades individuais, obtidas pelo programa SQUAD (Legett, 1975). Foram fornecidos ao programa : a absorvância das soluções 1-16 (tabela 5.1), na região 300-600nm, em intervalos de 10nm, a concentração total de Fe(III) e a concentração total de ácido acetohidroxâmico, por solução, o pH e o comprimento da cubeta na qual as absorvâncias foram medidas. Um fator $\gamma = 0.83^{27}$ foi utilizado para transformar o pH em concentração hidrogeniônica, de modo que as constantes de estabilidade obtidas são definidas como quocientes de concentração. O pH foi transformado em concentração hidrogeniônica de acordo com a seguinte equação :

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-\text{pH}}}{\gamma}$$

Optamos por refinar o logaritmo da constante em lugar da própria constante. Como estimativas iniciais, utilizamos as seguintes constantes de estabilidade, determinadas em condições próximas, ou simplesmente estimadas.



O mesmo procedimento foi usado para ajustar todos os modelos. Inicialmente, constantes de estabilidade e absorvidades das quatro espécies absorvedoras são estimadas simultaneamente pelo método MR, mantendo fixas as constantes de estabilidade das espécies não absorvedoras. Se a convergência

^a Obtida a partir das estimativas (1) e (4).

^b Obtida a partir

das estimativas (2) e (4).

não é atingida, fixamos uma constante de cada vez e estimamos as três restantes, diminuindo assim o número de parâmetros a serem estimados simultaneamente. Se a convergência é alcançada com este artifício, as estimativas finais obtidas são usadas como estimativas iniciais para refinar simultaneamente todas as constantes. Sempre que o uso do método MR resulta em valores negativos de ε , absorvidades não negativas são obtidas usando o método NNLS.

Discutiremos em detalhe os resultados obtidos no ajuste de cada um dos modelos A-F. Estes resultados são mostrados nas tabelas 6.9-6.20. As constantes β_1 , β_2 , β_3 , referem-se sempre às espécies FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 , respectivamente. A constante β_4 refere-se à quarta espécie absorvedora presente, a qual varia de acordo com o modelo proposto. A coluna ε refere-se à absorvidade da espécie 4. As anotações v e f, usadas nas estimativas iniciais, indicam se o logaritmo das respectivas constantes foram mantidos fixos ou refinados. O número que aparece como expoente nas estimativas finais é o desvio padrão estimado de $\log \beta$. O asterisco indica que o desvio padrão excedeu o valor 9999. Quando isso ocorre o refinamento é interrompido, e as absorvidades não são estimadas.

3.1. MODELO A : FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 , FeOH^{2+}

Os resultados obtidos no ajuste do modelo A são mostrados na tabela 6.9. O refinamento simultâneo das constantes

TABELA 6.9. AJUSTE DO MODELO A : FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 , $FeOH^{2+}$

método	Estimativas Iniciais				convergiu	ciclos	Estimativas Finais				
	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$			$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	ϵ
MR	11.42 ^v	21.10 ^v	28.30 ^v	-2.97 ^v	não	6	10.69 ^{0.25}	20.22 ^{0.25}	28.05 ^{0.27}	-8.40 ^{**}	—
MR	11.42 ^f	21.10 ^v	28.30 ^v	-2.97 ^v	não	6	—	21.12 ^{0.08}	29.00 ^{0.11}	-6.44 ^{**}	—
MR	11.42 ^v	21.10 ^f	28.30 ^v	-2.97 ^v	não	6	12.22 ^{0.26}	—	28.95 ^{0.06}	-6.44 ^{**}	—
MR	11.42 ^v	21.10 ^v	28.30 ^f	-2.97 ^v	não	6	10.86 ^{0.14}	20.44 ^{0.06}	—	-8.40 ^{**}	—
MR	11.42 ^v	21.10 ^v	28.30 ^v	-2.97 ^f	sim	6	10.85 ^{0.15}	20.42 ^{0.21}	28.25 ^{0.24}	—	< 0
NNLS	10.85 ^v	20.42 ^v	28.25 ^v	-2.97 ^v	sim	9	10.80 ^{0.12}	20.39 ^{0.19}	28.22 ^{0.23}	-2.81 ^{0.32}	≥ 0
MR	10.80 ^v	20.39 ^v	28.22 ^v	-2.81 ^v	não	6	11.16 ^{0.20}	20.33 ^{0.12}	28.13 ^{0.16}	-7.15 ^{**}	—

β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , pelo método MR, foi interrompido em 6 ciclos sem atingir convergência. Os logaritmos de β_1 , β_2 , β_3 , em iterações sucessivas, apresentaram tendência à convergência com desvios padrão decrescentes. O comportamento de β_4 foi diferente. A estimativa inicial de $10^{-2.97}$ foi reduzida para $10^{-8.40}$, sugerindo a pequena importância da espécie FeOH^{2+} . O desvio padrão de β_4 cresceu rapidamente, resultando na interrupção do refinamento. Apenas os resultados finais são mostrados na tabela 6.9.

O procedimento seguinte consistiu em fixar, de cada vez, uma das constantes β_1 , β_2 , β_3 , β_4 e estimar as 3 restantes. O refinamento de β_2 , β_3 , β_4 pelo método MR, mantendo β_1 fixa, foi interrompido em 6 ciclos, devido ao rápido crescimento do desvio padrão de $\log \beta_4$. A constante β_4 teve sua estimativa inicial reduzida de $10^{-2.97}$ para $10^{-6.44}$. Resultados semelhantes foram obtidos fixando β_2 ou β_3 .

A convergência só foi atingida fixando β_4 . As espécies FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 , apresentaram absorvidades positivas, com coeficientes de variação máximos de 57.8, 8.4 e 11.9% respectivamente. Entretanto, as absorvidades estimadas para a espécie FeOH^{2+} assumem valores negativos na região 380-520 nm. Além disso, a variabilidade das estimativas de ϵ para a espécie FeOH^{2+} é muito alta. A tabela 6.10 mostra as absorvidades estimadas para a espécie FeOH^{2+} e seus respectivos desvios padrão, além do desvio padrão relativo ou coeficiente de variação (CV), em cada comprimento de onda. Em termos percentuais, o menor erro foi superior a 58%. A figura

TABELA 6.10. ABSORTIVIDADES MOLARES ESTIMADAS : FeOH²⁺

λ	MR			NNLS		
	$\epsilon_{\text{FeOH}^{2+}}$	σ	CV	$\epsilon_{\text{FeOH}^{2+}}$	σ	CV
300	2120	1240	58.4	1520	806	53.0
310	1590	1250	78.6	1140	807	70.7
320	1120	1340	119.6	822	864	105.1
330	741	1510	203.7	572	976	170.6
340	480	1750	364.5	413	1130	273.6
350	276	207	75.0	303	1340	442.2
360	133	244	183.4	243	1580	650.2
370	24	2810	11708	213	1810	849.7
380	-98	3160	3224	184	2040	1108
390	-277	3460	1249	118	2230	1889
400	-392	3680	938.7	104	2370	2278
410	-134	3880	2895	322	2500	776.3
420	-817	3950	483.4	0.0	2550	∞
430	-1100	5280	480.0	0.0	3400	∞
440	-1140	4030	353.5	0.0	2590	∞
450	-1270	3970	312.5	0.0	2550	∞
460	-1380	3860	279.7	0.0	2480	∞
470	-1370	3680	268.6	0.0	2370	∞
480	-1340	3460	258.2	0.0	2220	∞
490	-1060	3200	301.8	0.0	2050	∞
500	-954	2910	305.0	0.0	1860	∞
510	-598	2600	434.7	174	1670	959.7
520	-260	2300	884.6	350	1480	422.8
530	75	1990	2653	470	1280	272.3
540	276	1700	615.9	597	1100	184.2
550	588	1450	246.5	750	940	125.3
560	774	1230	158.9	826	798	96.6
570	577	1020	176.7	623	663	106.4
580	818	875	106.9	761	571	75.0
590	776	761	98.0	691	497	71.9
600	966	692	71.6	807	453	56.1

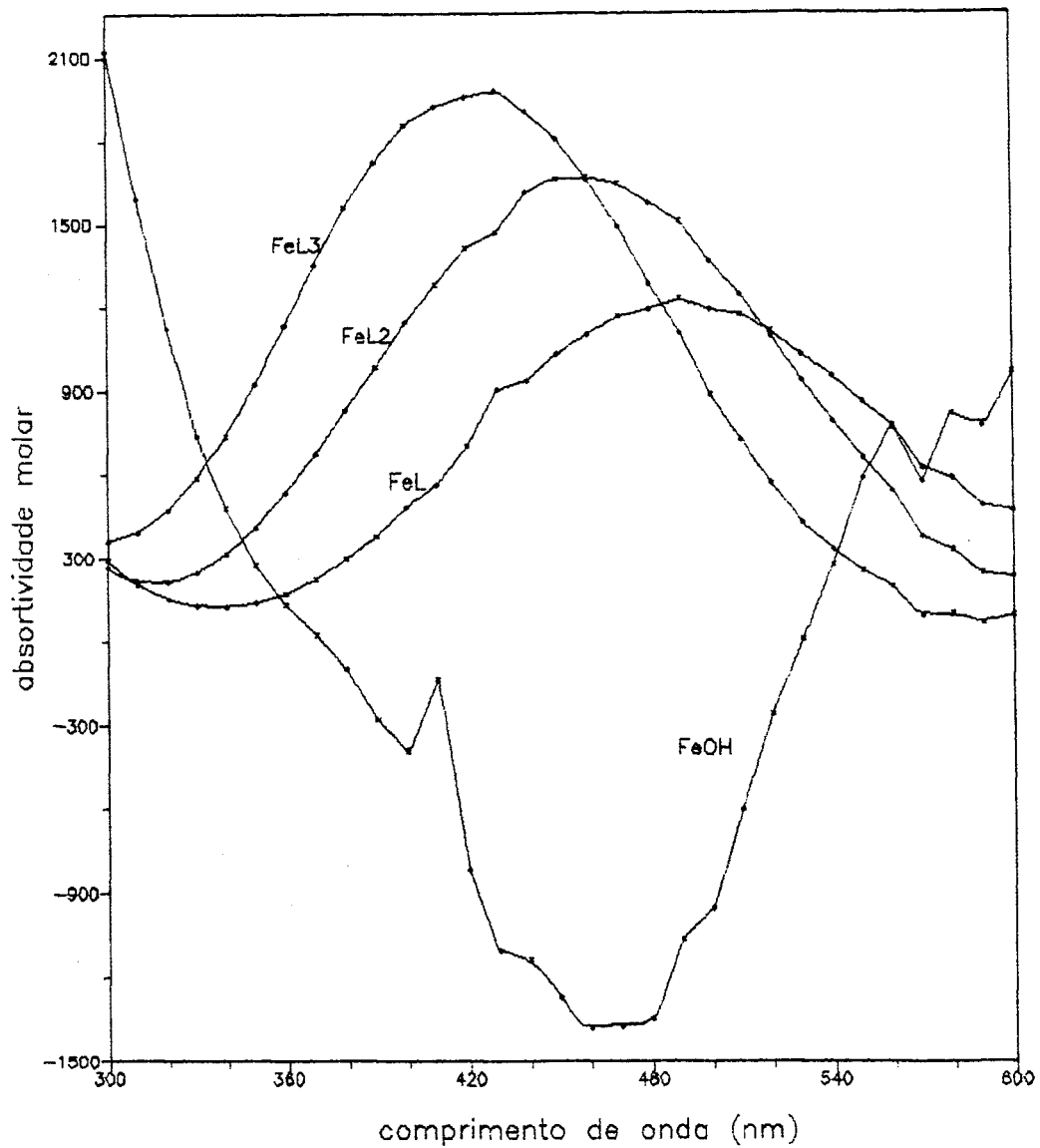


FIG. 6.3. ESPECTROS ESTIMADOS POR MR ; MODELO A

6.3 mostra os espectros estimados pelo método MR, mantendo β_4 fixa.

Para contornar o problema das absorptividades negativas, foi usado o método NNLS. Utilizamos como estimativas iniciais de β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , as estimativas finais obtidas fixando β_4 . A convergência foi alcançada mais lentamente neste

caso. Alguns valores negativos de $\epsilon_{\text{FeOH}^{2+}}$ foram ajustados para zero, mas o desvio padrão percentual permaneceu muito alto, conforme mostra a tabela 6.10. As absorptividades das espécies FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 , estimadas por NNLS, foram extremamente próximas daquelas obtidas pelo método MR. Os coeficientes de variação máximos das absorptividades (60.8, 8.5 e 12.1%) também foram da mesma ordem de grandeza que aqueles fornecidos pelo método MR. Os espectros estimados são mostrados na figura 6.4.

Finalmente, estimar simultaneamente β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , pelo método MR, usando como estimativas de partida as estimativas fornecidas pelo método NNLS, não resultou em convergência.

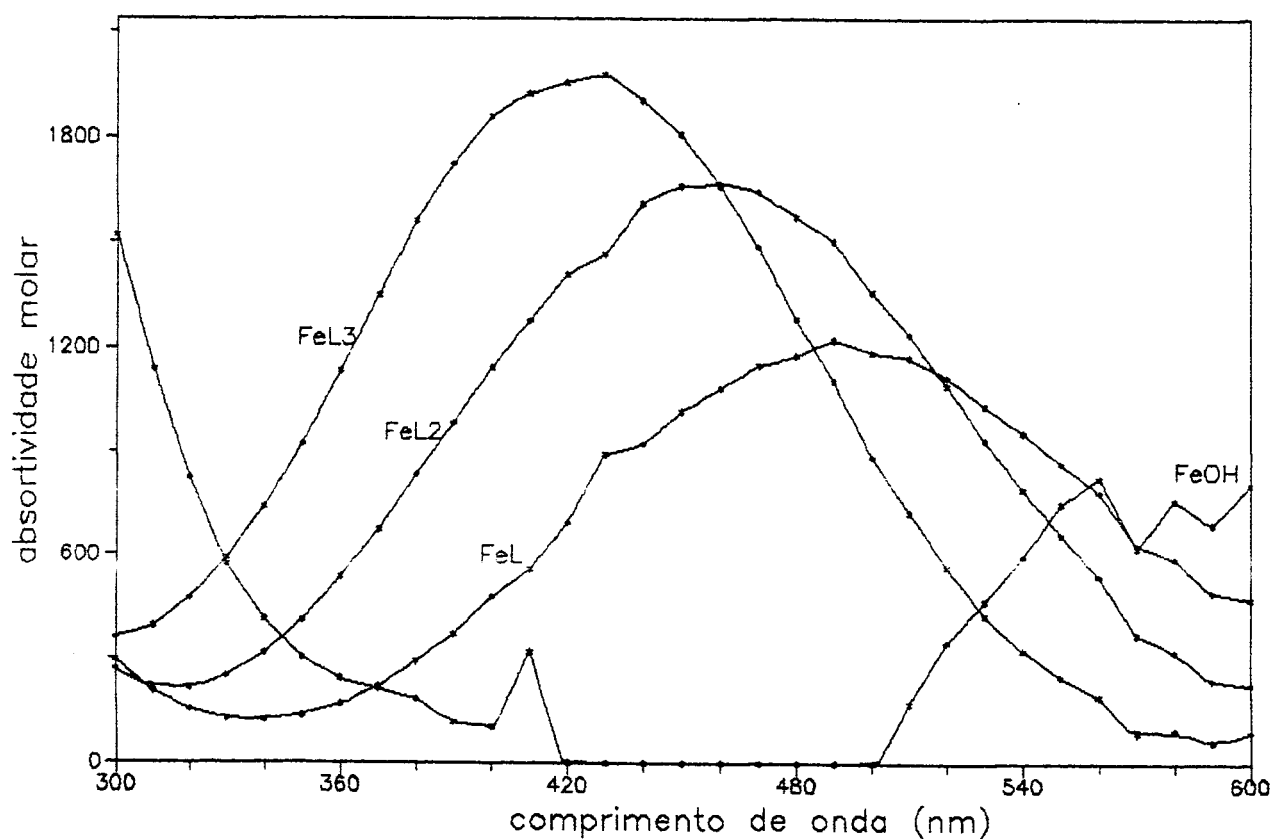


FIG. 6.4. ESPECTROS ESTIMADOS POR NNLS : MODELO A

3.2. MODELO B : FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 , FeCOHD_2^+

Os resultados obtidos no ajuste do modelo B (tabela 6.11) foram análogos aqueles obtidos com o modelo A. O refinamento simultâneo de β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , pelo método MR, foi interrompido em 4 ciclos devido ao crescimento do desvio padrão de $\log \beta_4$. A estimativa inicial de β_4 foi reduzida de $10^{-6.98}$ para $10^{-11.95}$.

Como no ajuste do modelo A, o artifício de fixar β_1 , β_2 ou β_3 , e refinar as 3 constantes restantes não resultou em convergência. Nos 3 casos, a constante β_4 foi sensivelmente reduzida, e o rápido crescimento do seu desvio padrão resultou na interrupção do refinamento.

A convergência só foi atingida quando estimamos β_1 , β_2 , β_3 , pelo método MR, mantendo β_4 fixa. As espécies FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 apresentaram absorvidades positivas, em todos os comprimentos de onda, com coeficientes de variação máximos de 43.6, 8.3 e 9.0% , respectivamente. As absorvidades estimadas para a espécie FeCOHD_2^+ foram negativas na região 440-600 nm, e de um modo geral com um coeficiente de variação muito alto, como mostrado na tabela 6.12. Os espectros estimados são mostrados na figura 6.5. A espécie FeCOHD_2^+ apresentou absorvidades muito maiores que as demais espécies (da ordem de $10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), de modo que na figura 6.5 elas estão multiplicadas por um fator igual a 0.1.

O uso do método NNLS permitiu ajustar as absorvidades negativas da espécie FeCOHD_2^+ para zero ou para

TABELA 6.11. AJUSTE DO MODELO B : Fel_2^{2+} , Fel_2^+ , Fel_3 , $Fec(OH)_2^+$

método	Estimativas Iniciais				converge	ciclos	Estimativas Finais				
	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$			$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	ϵ
MR	11.42 ^v	21.10 ^v	28.30 ^v	-6.98 ^v	não	4	10.98 ^{0.10}	20.70 ^{0.16}	28.50 ^{0.19}	-11.95 ^{**}	—
MR	11.42 ^f	21.10 ^v	28.30 ^v	-6.98 ^v	não	5	—	21.26 ^{0.06}	29.15 ^{0.08}	-10.97 ^{**}	—
MR	11.42 ^v	21.10 ^f	28.30 ^v	-6.98 ^v	não	5	11.28 ^{0.05}	—	28.99 ^{0.04}	-12.93 ^{**}	—
MR	11.42 ^v	21.10 ^v	28.30 ^f	-6.98 ^v	não	5	10.86 ^{0.05}	20.50 ^{0.04}	—	-10.97 ^{**}	—
MR	11.42 ^v	21.10 ^v	28.30 ^v	-6.98 ^f	sim	7	11.08 ^{0.20}	20.84 ^{0.26}	28.70 ^{0.29}	—	< 0
NNLS	11.08 ^v	20.84 ^v	28.70 ^v	-6.98 ^v	sim	5	11.03 ^{0.16}	20.78 ^{0.23}	28.66 ^{0.26}	-5.84 ^{0.26}	≥ 0
MR	11.03 ^v	20.78 ^v	28.66 ^v	-5.84 ^v	não	6	11.04 ^{0.15}	20.78 ^{0.22}	28.64 ^{0.25}	-12.60 ^{**}	—

TABELA 6.12. ABSORTIVIDADES MOLARES ESTIMADAS : $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$

λ	MR			NNLS		
	$\epsilon_{\text{Fe}(\text{OH})_2^+}$	σ	CV	$\epsilon_{\text{Fe}(\text{OH})_2^+}$	σ	CV
300	6760	3050	45.1	850	263	30.9
310	6940	3000	43.2	799	259	32.4
320	7160	3240	45.2	798	282	35.3
330	7690	3720	48.3	852	325	37.8
340	8400	4390	52.2	960	385	40.1
350	9340	5290	56.6	1110	464	41.8
360	10100	6350	62.8	1270	557	43.8
370	10600	7440	70.1	1420	651	45.8
380	10500	8510	81.0	1550	743	47.9
390	9680	9490	98.0	1610	828	51.4
400	8230	10200	123.9	1630	894	54.8
410	6470	10900	168.4	1610	954	59.2
420	3220	11200	347.8	1460	982	67.2
430	8530	14700	172.3	2060	1270	61.6
440	-3110	11500	369.7	1130	1000	88.4
450	-6240	11300	181.0	934	987	105.6
460	-9330	10800	115.7	695	950	136.6
470	-12000	10200	85.0	463	892	192.6
480	-14200	9310	65.5	231	818	354.1
490	-15500	8340	53.8	82	737	893.3
500	-16200	7290	45.0	0.0	649	∞
510	-16400	6280	39.2	0.0	565	∞
520	-15000	5330	35.5	0.0	485	∞
530	-13700	4440	32.4	0.0	411	∞
540	-11900	3690	31.0	0.0	344	∞
550	-10000	3070	30.7	0.0	288	∞
560	-8260	2530	30.6	0.0	237	∞
570	-6470	2160	33.3	0.0	201	∞
580	-4680	1860	39.7	0.0	168	∞
590	-3300	1660	50.3	0.0	148	∞
600	-2090	1490	71.2	77	132	169.4

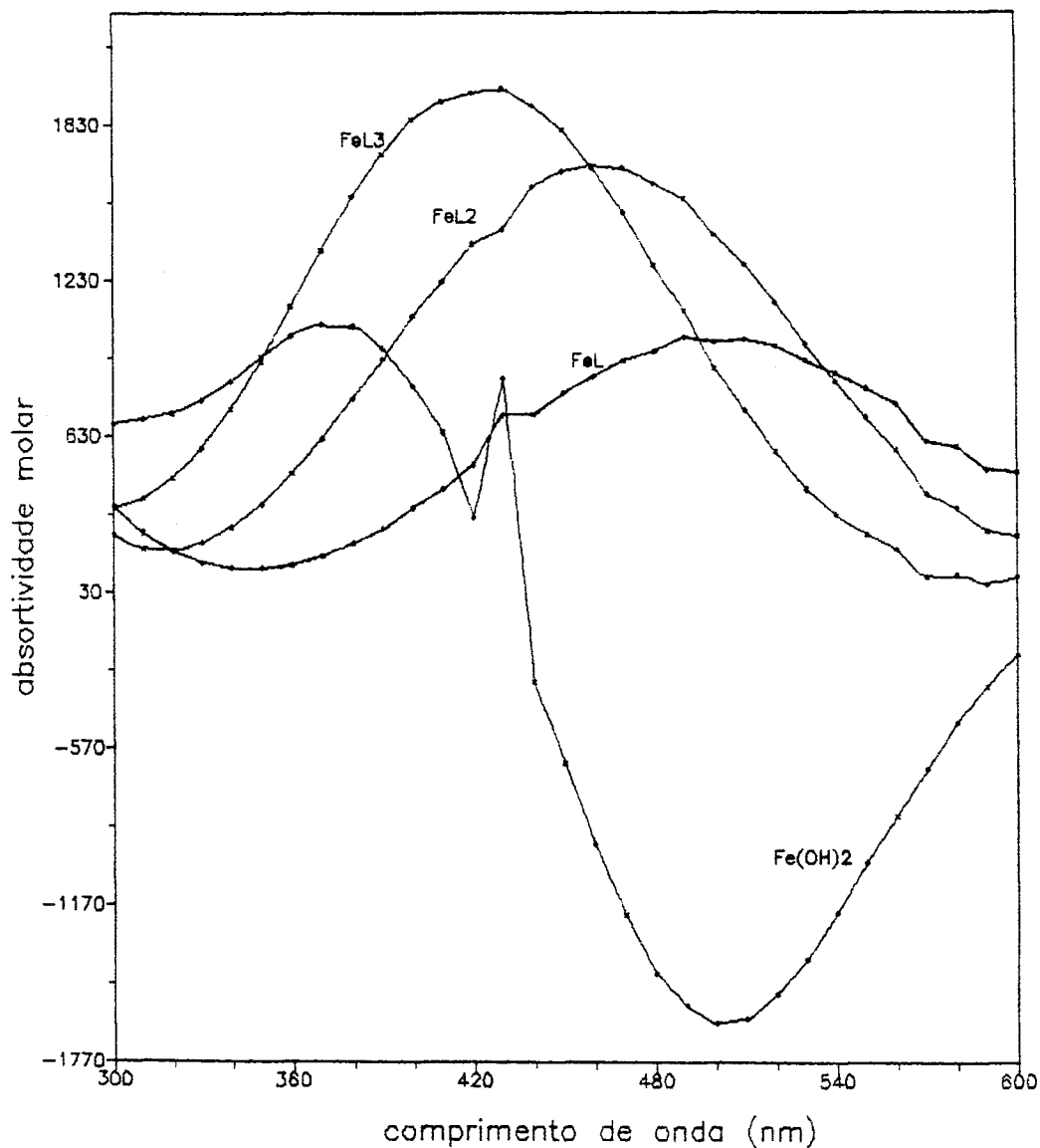


FIG. 6.5. ESPECTROS ESTIMADOS POR MR : MODELO B

As absorptividades da especie Fe(OH)_2 foram multiplicadas pelo fator 0.1.

valores positivos. Exceto nos comprimentos de onda, onde o método MR forneceu absorptividades negativas, o coeficiente de variação foi menor, mas ainda muito alto, conforme mostra a tabela 6.12. Os espectros estimados pelo método NNLS são mostrados na figura 6.6. As absorptividades das espécies FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 foram bastante próximas daquelas estimadas pelo

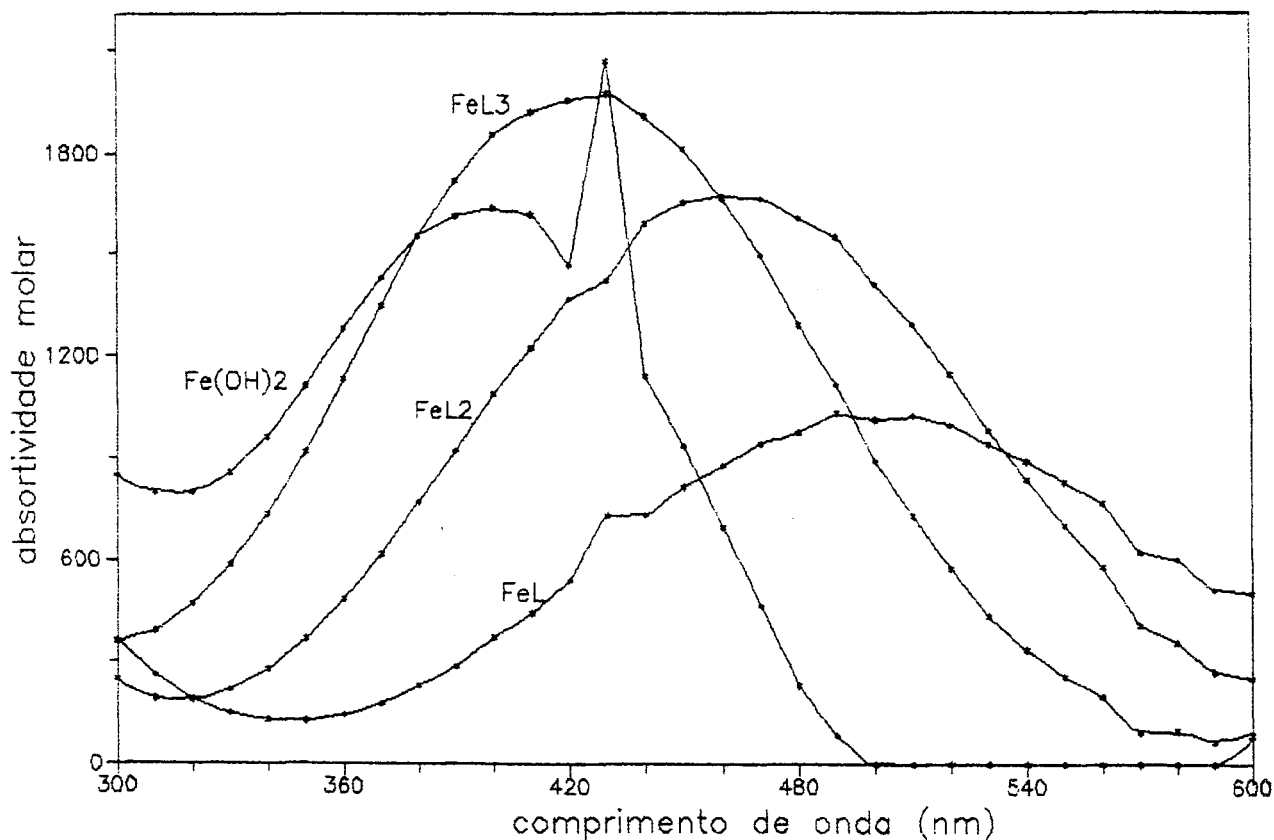


FIG. 6.6. ESPECTROS ESTIMADOS POR NNLS : MODELO B

método MR, fixando β_4 , com coeficientes de variação máximos de 42.5, 8.6 e 9.1%, respectivamente.

As constantes de estabilidade, obtidas pelo método NNLS, foram usadas como estimativas iniciais para estimar β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , pelo método MR, mas não houve convergência.

3.3. MODELO C : FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 , $\text{Fe}_2\text{OH}^{5+}$

No ajuste do modelo C (tabela 6.13), o refinamento simultâneo de β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , pelo método MR, convergiu com 9 iterações. A estimativa final de β_4 foi muito menor que a estimativa inicial, e apresentou um desvio padrão alto, se

TABELA 6.13. AJUSTE DO MODELO C : FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 , Fe_2OH^{5+}

método	Estimativas Iniciais				converge	ciclos	Estimativas Finais				ϵ
	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$			$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	
MR	11.42 ^v	21.10 ^v	28.30 ^v	-0.98 ^v	sim	9	11.23 ^{0.14}	19.92 ^{0.15}	27.67 ^{0.20}	-2.86 ^{0.58}	< 0
NNLS	11.23 ^v	19.92 ^v	27.67 ^v	-2.86 ^v	sim	9	11.26 ^{0.11}	19.95 ^{0.14}	27.68 ^{0.20}	3.22 ^{0.25}	≥ 0
MR	11.26 ^v	19.95 ^v	27.68 ^v	3.22 ^v	sim	6	11.23 ^{0.14}	19.92 ^{0.15}	27.67 ^{0.20}	-2.86 ^{0.58}	< 0

comparado aos desvios padrão das demais estimativas. As espécies FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 apresentaram absorptividades positivas, com coeficientes de variação máximos de 22.7, 9.5 e 13.3%. As absorptividades da espécie $\text{Fe}_2\text{OH}^{5+}$, estimadas pelo método MR, foram negativas na região 350-460 nm (tabela 6.14), com coeficiente de variação mínimo de 10%. A figura 6.7 mostra os espectros estimados.

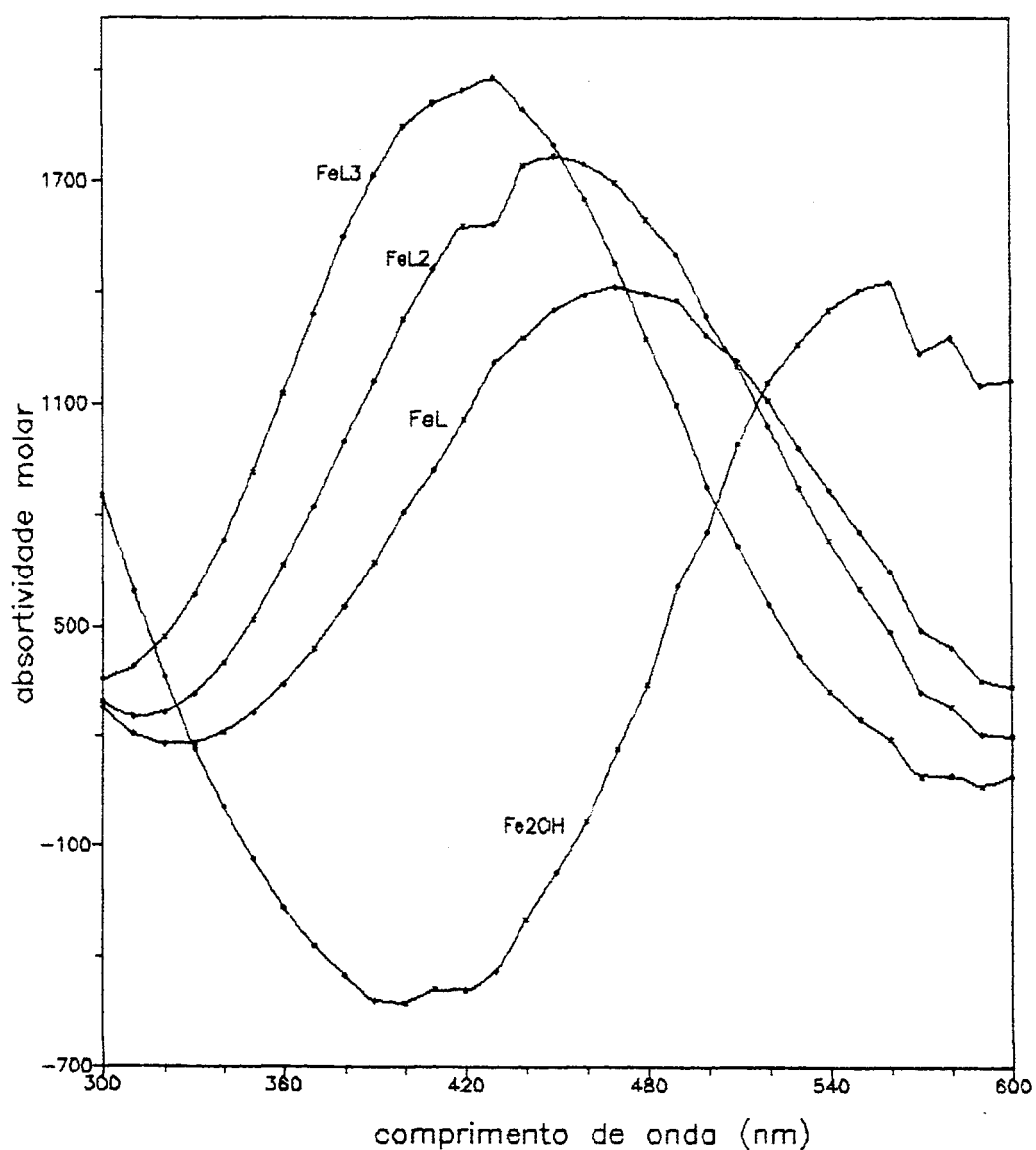


FIG. 6.7. ESPECTROS ESTIMADOS POR MR : MODELO C

TABELA 6.14. ABSORTIVIDADES MOLARES ESTIMADAS : $\text{Fe}_2\text{OH}^{5+}$

λ	MR			NNLS		
	$\varepsilon_{\text{Fe}_2\text{OH}^{5+}}$	σ	CV	$\varepsilon_{\text{Fe}_2\text{OH}^{5+}}$	σ	CV
300	852	209	24.5	762	150	19.6
310	596	202	33.8	540	145	26.8
320	365	210	57.5	356	152	42.6
330	167	234	140.1	209	169	80.8
340	63	269	424.9	101	195	193.0
350	-136	319	23.4	17	232	1296
360	-268	378	141.0	0.0	274	∞
370	-370	439	118.6	0.0	319	∞
380	-450	498	110.6	0.0	362	∞
390	-520	551	105.9	0.0	400	1889
400	-526	593	112.7	0.0	430	2278
410	-487	630	129.3	26	457	1724
420	-491	648	131.9	76	470	611.9
430	-439	656	149.4	183	620	338.7
440	-297	667	224.5	311	483	155.3
450	-169	658	389.3	436	477	109.4
460	-297	638	214.8	556	463	83.2
470	169	605	357.9	713	440	61.7
480	346	562	162.4	836	409	48.9
490	611	512	83.7	1020	373	36.5
500	760	457	60.1	1100	334	30.3
510	994	401	40.3	1240	293	23.6
520	1150	346	30.0	1320	254	19.2
530	1260	294	23.3	1350	216	16.0
540	1350	248	18.3	1370	182	13.2
550	1400	209	14.9	1370	153	11.1
560	1420	177	12.4	1340	129	9.6
570	1240	156	12.5	1130	113	10.0
580	1280	140	10.9	1150	101	8.7
590	1150	127	11.0	1010	91	9.0
600	1160	119	10.2	1010	85	8.4

As constantes de estabilidade, estimadas pelo método MR, foram usadas como estimativas iniciais pelo método NNLS, a fim de ajustar as absorptividades da espécie $\text{Fe}_2\text{OH}^{5+}$ para valores não negativos. A estimativa final de β_4 foi bastante alta, embora o erro tenha diminuído. As absorptividades estimadas para $\text{Fe}_2\text{OH}^{5+}$ apresentaram erros geralmente menores que aquelas estimadas pelo método MR, mas ainda bastante altos. As espécies FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 apresentaram absorptividades bastante próximas das estimadas pelo método MR. Os coeficientes de variação máximos foram respectivamente, 23.0, 9.4 e 13.4%. A figura 6.8 mostra os espectros estimados pelo método NNLS.

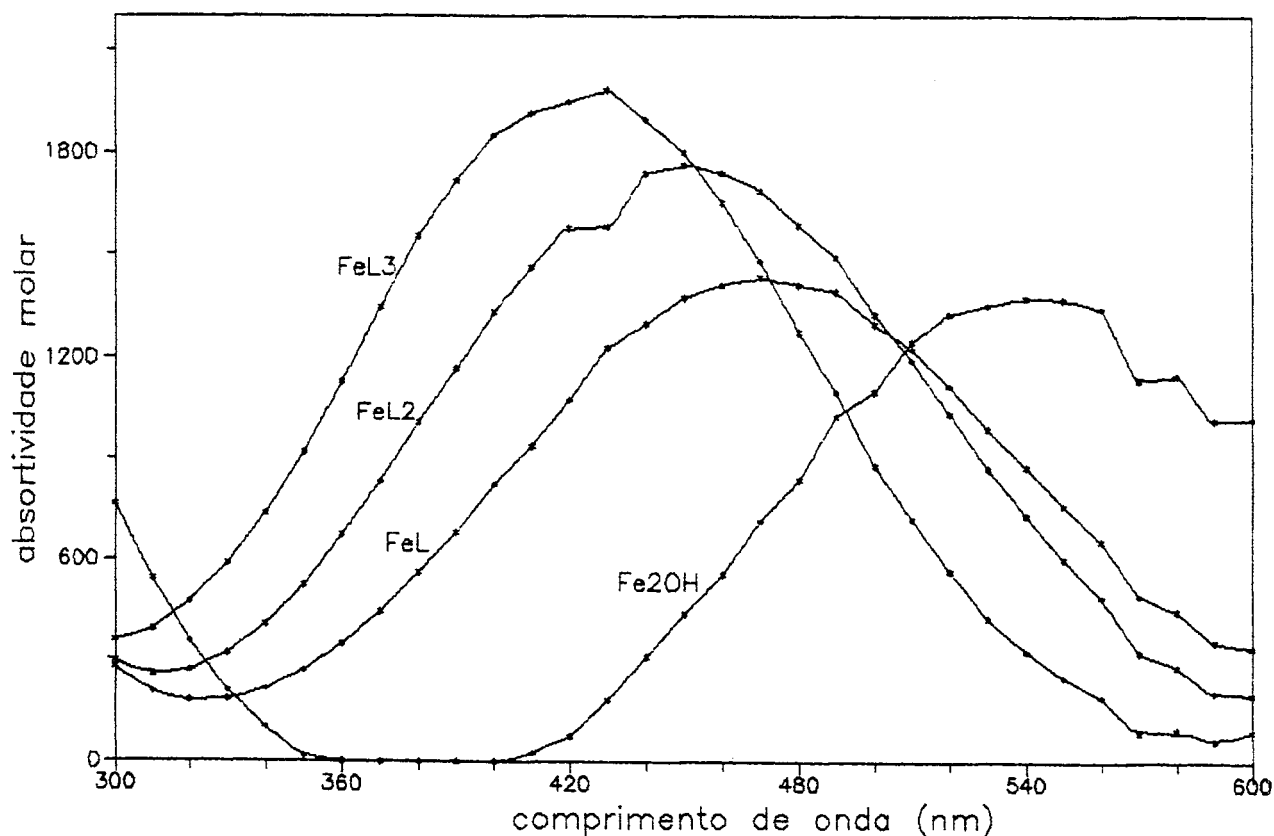


FIG. 6.8. ESPECTROS ESTIMADOS POR NNLS : MODELO C

Finalmente, o método MR foi utilizado, tomando como estimativas iniciais as constantes estimadas pelo método NNLS. Os resultados foram idênticos aos obtidos usando as estimativas $\log \beta_1 = 11.42$, $\log \beta_2 = 21.10$, $\log \beta_3 = 28.30$, $\log \beta_4 = -0.98$.

3.4. MODELO D : FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$

Os resultados obtidos com o ajuste do modelo D (tabela 6.15) foram análogos aos obtidos com os modelos A e B. A convergência foi alcançada apenas quando refinamos β_1 , β_2 , β_3 , pelo método MR, mantendo β_4 fixa. As espécies FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 apresentaram absorvidades positivas, com coeficientes de variação máximos de 35.3, 8.9 e 12.3%, respectivamente. As absorvidades estimadas para a espécie $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ foram negativas na maior parte dos comprimentos de onda considerados (tabela 6.16). Em todos os comprimentos de onda os erros foram superiores à 60%. A figura 6.9 mostra os espectros estimados pelo método MR, fixando a constante β_4 . As absorvidades da espécie $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ estão multiplicadas pelo fator 1/300.

O uso do método NNLS permitiu ajustar as absorvidades da espécie $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ para valores não negativos, mas não foi suficiente para reduzir satisfatoriamente o erro. O coeficiente de variação mínimo das absorvidades, obtido por NNLS, foi da ordem de 30%, conforme mostrado na tabela 6.16. A figura 6.10 mostra os espectros estimados. As absorvidades das espécies FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 , estimadas por NNLS, foram muito

TABELA 6.15. AJUSTE DO MODELO D : FeL_2^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 , $Fe_2(OH)_2^{4+}$

método	Estimativas Iniciais				converge	ciclos	Estimativas Finais				ϵ
	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$			$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	
MR	11.42 ^v	21.10 ^v	28.30 ^v	-3.00 ^v	não	4	11.19 ^{0.20}	20.32 ^{0.18}	28.12 ^{0.21}	-4.51 [*]	—
MR	11.42 ^f	21.10 ^v	28.30 ^v	-3.00 ^v	não	4	—	20.91 ^{0.09}	28.75 ^{0.13}	-6.47 ^{**}	—
MR	11.42 ^v	21.10 ^f	28.30 ^v	-3.00 ^v	não	4	11.65 ^{0.26}	—	28.95 ^{0.07}	-4.51 ^{**}	—
MR	11.42 ^v	21.10 ^v	28.30 ^f	-3.00 ^v	não	5	10.92 ^{0.28}	20.46 ^{0.06}	—	-3.53 ^{**}	—
MR	11.42 ^v	21.10 ^v	28.30 ^v	-3.00 ^f	sim	6	10.92 ^{0.19}	20.38 ^{0.21}	28.20 ^{0.24}	—	< 0
NNLS	10.92 ^v	20.38 ^v	28.20 ^v	-3.00 ^v	sim	9	10.82 ^{0.12}	20.33 ^{0.18}	28.16 ^{0.20}	-0.89 ^{0.52}	≥ 0
MR	10.82 ^v	20.33 ^v	28.16 ^v	-0.89 ^v	não	6	11.07 ^{0.21}	20.35 ^{0.21}	28.17 ^{0.23}	-4.94 ^{**}	—

TABELA 6.16. ABSORTIVIDADES MOLARES ESTIMADAS : $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$

λ	MR			NNLS		
	$\epsilon_{\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}}$	σ	CV	$\epsilon_{\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}}$	σ	CV
300	268000	179000	66.7	2420	1150	47.5
310	186000	178000	95.6	1720	1140	66.2
320	104000	188000	180.7	1130	1210	107.4
330	30200	211000	698.6	659	1360	206.3
340	-30500	243000	796.7	337	1570	465.8
350	-88900	288000	323.9	89	1860	2085
360	-143000	338000	236.3	0.0	2190	∞
370	-192000	390000	203.1	0.0	2520	∞
380	-242000	438000	180.9	0.0	2830	∞
390	-298000	480000	161.0	0.0	3100	∞
400	-340000	512000	150.5	0.0	3300	∞
410	-334000	540000	161.6	20	3480	∞
420	-430000	551000	128.1	0.0	3540	∞
430	-603000	738000	122.3	0.0	4750	∞
440	-476000	562000	118.0	0.0	3600	∞
450	-483000	555000	114.9	0.36	3550	980662
460	-477000	539000	112.9	115	3450	3000
470	-446000	515000	115.4	359	3290	916.4
480	-407000	483000	118.6	554	3080	555.9
490	-327000	446000	136.3	1020	2850	279.4
500	-270000	405000	150.0	1180	2580	218.6
510	-176000	362000	205.6	1620	2310	142.5
520	-90100	319000	354.0	1940	2030	104.6
530	-15300	275000	179.7	2140	1760	82.2
540	51600	235000	455.4	2320	1500	64.5
550	118000	199000	168.6	2500	1270	50.8
560	162000	168000	103.7	2550	1080	42.3
570	141000	141000	100.0	2040	911	44.6
580	181000	122000	67.4	2210	785	35.5
590	175000	107000	61.1	1970	689	34.9
600	201000	97800	48.6	2100	628	29.9

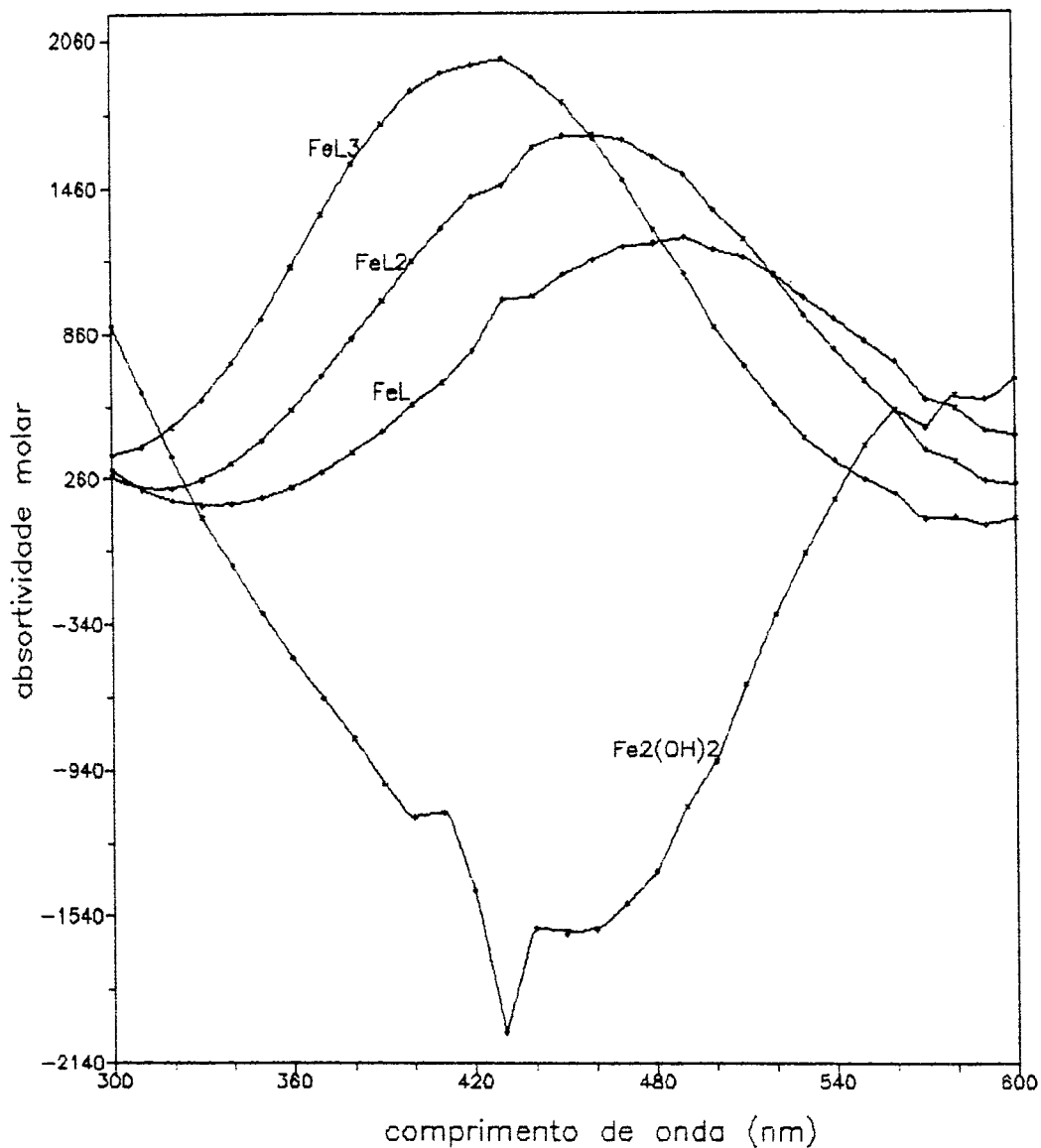


FIG. 6.9. ESPECTROS ESTIMADOS POR MR : MODELO D

As absortividades da espécie $\text{Fe}_2(\text{OH})_2$ foram multiplicadas pelo fator $1/300$.

próximas das estimadas por MR. Os coeficientes de variação foram respectivamente 41.8, 8.9 e 12.3%.

As constantes de estabilidade, estimadas pelo método NNLS, foram usadas como estimativas iniciais para refinar simultaneamente β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , pelo método MR. A convergência não foi alcançada. O refinamento foi interrompido devido ao alto desvio padrão apresentado por β_4 .

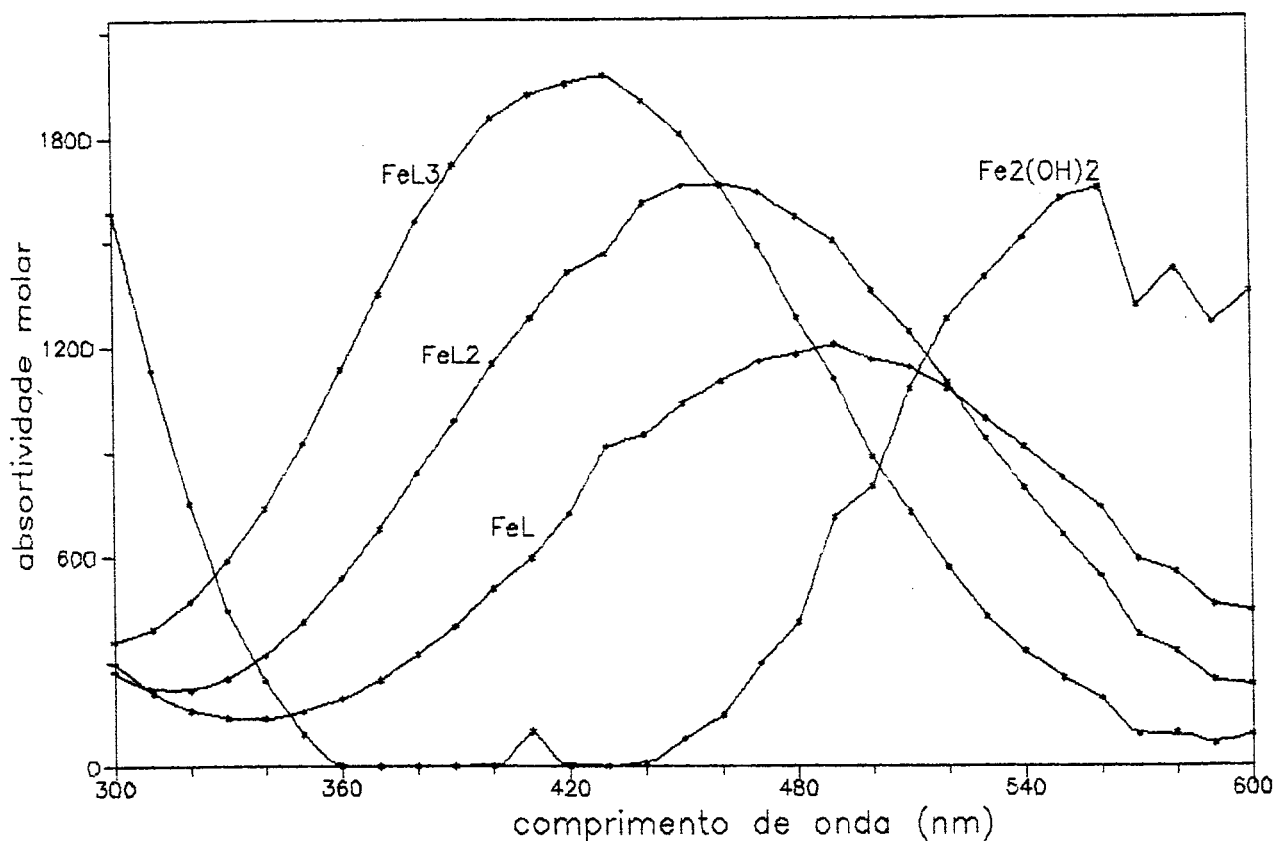


FIG. 6.10. ESPECTROS ESTIMADOS POR NNLS : MODELO D

3.5. MODELO E : FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 , FeLOH^+

Os resultados obtidos são mostrados na tabela 6.17. A estimação simultânea de β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , pelo método MR, não resultou em convergência. A constante β_4 foi sensivelmente reduzida, enquanto seu desvio padrão cresceu muito rapidamente, fazendo com que o refinamento fosse interrompido na sétima iteração. O procedimento de fixar uma constante e estimar as restantes forneceu resultados análogos, exceto quando fixamos

TABELA 6.17. AJUSTE DO MODELO E : Fel_2^{2+} , Fel_2^+ , Fel_3 , $FelOH^+$

método	Estimativas Iniciais				converge	ciclos	Estimativas Finais				
	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$			$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	ϵ
MR	11.42 ^v	21.10 ^v	28.30 ^v	8.45 ^v	não	7	11.04 ^{0.17}	20.79 ^{0.24}	28.67 ^{0.28}	2.28 ^{**}	—
MR	11.42 ^f	21.10 ^v	28.30 ^v	8.45 ^v	não	7	—	21.18 ^{0.06}	29.04 ^{0.09}	2.52 ^{**}	—
MR	11.42 ^v	21.10 ^f	28.30 ^v	8.45 ^v	não	7	11.28 ^{0.05}	—	29.01 ^{0.04}	2.50 ^{**}	—
MR	11.42 ^v	21.10 ^v	28.30 ^f	8.45 ^v	não	7	10.85 ^{0.05}	20.48 ^{0.04}	—	2.36 ^{**}	—
MR	11.42 ^v	21.10 ^v	28.30 ^v	8.45 ^f	não	50	33.54 ^{1.72}	43.47 ^{1.75}	51.40 ^{1.75}	—	—
NNLS	11.42 ^v	21.10 ^v	28.30 ^v	8.45 ^v	sim	7	11.01 ^{0.16}	20.75 ^{0.23}	28.63 ^{0.26}	6.92 ^{0.30}	≥ 0
MR	11.01 ^v	20.75 ^v	28.63 ^v	6.92 ^v	não	6	11.08 ^{0.18}	20.75 ^{0.25}	28.57 ^{0.28}	1.96 ³⁴⁰¹	—

β_4 . Neste caso, as constantes β_1 , β_2 , β_3 , e seus respectivos desvios padrão apresentaram um comportamento crescente. O número de iterações atingiu o valor máximo definido como 50, fazendo com que o refinamento fosse interrompido.

A convergência só foi atingida quando utilizamos o método NNLS. O decrescimento de β_4 foi menos pronunciado, neste caso. A constante β_4 apresentou um coeficiente de variação visivelmente maior que as demais constantes. As absorptividades estimadas para a espécie FeLOH^+ apresentaram altos coeficientes de variação, conforme mostra a tabela 6.18. As espécies FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 apresentaram absorptividades com coeficientes de variação máximos de 43.8, 10.1 e 9.4%, respectivamente. Os espectros estimados são mostrados na figura 6.11.

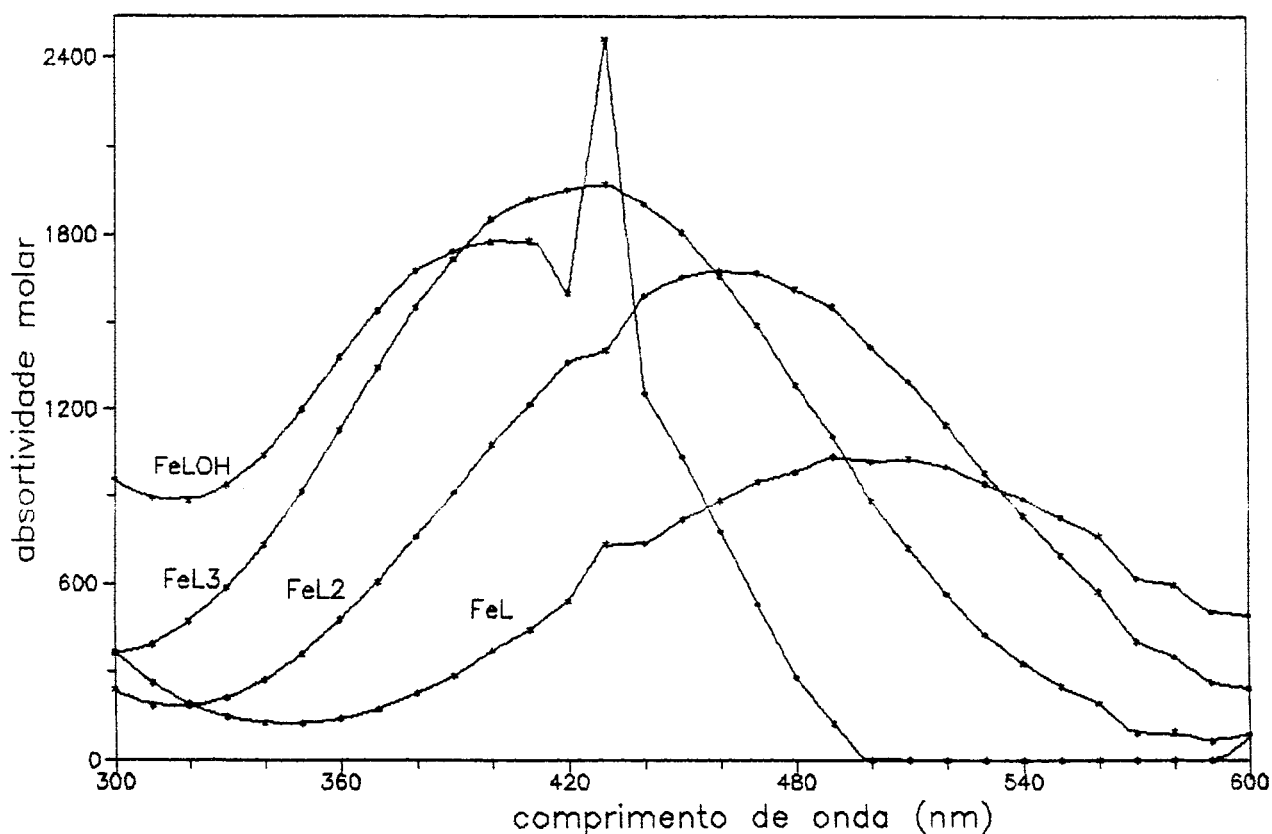


FIG. 6.11. ESPECTROS ESTIMADOS POR NNLS ; MODELO E

TABELA 6.18. ABSORTIVIDADES MOLARES ESTIMADAS : FeLOH⁺

λ	NNLS		
	$\epsilon_{\text{FeLOH}^+}$	σ	CV
300	959	297	30.9
310	894	296	33.1
320	884	324	36.6
330	939	375	39.9
340	1040	444	42.6
350	1200	535	44.5
360	1380	639	46.3
370	1540	745	48.3
380	1670	847	50.7
390	1740	938	53.9
400	1770	1010	57.0
410	1780	1070	60.1
420	1600	1100	68.7
430	2460	1420	57.7
440	1250	1120	89.6
450	1040	1100	105.7
460	786	1060	134.8
470	535	1000	186.9
480	286	929	324.8
490	126	843	669.0
500	0.0	749	∞
510	0.0	658	959.7
520	0.0	571	422.8
530	0.0	487	272.3
540	0.0	410	184.2
550	0.0	344	125.3
560	0.0	285	96.6
570	0.0	238	106.4
580	0.0	199	75.0
590	0.0	172	71.9
600	90	153	170.0

A convergência não foi atingida, quando as estimativas finais, fornecidas por NNLS, foram usadas como estimativas iniciais para refinar β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , usando o método MR. A constante β_4 apresentou um comportamento decrescente, contrastando com o rápido crescimento do seu desvio padrão. O refinamento foi interrompido com 6 ciclos.

3.6. MODELO F : FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 , FeL_2OH

A estimação simultânea de β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , por MR, convergiu com 6 ciclos (tabela 6.19). As absorptividades estimadas da espécie FeL_2OH apresentaram erros menores que 16%.

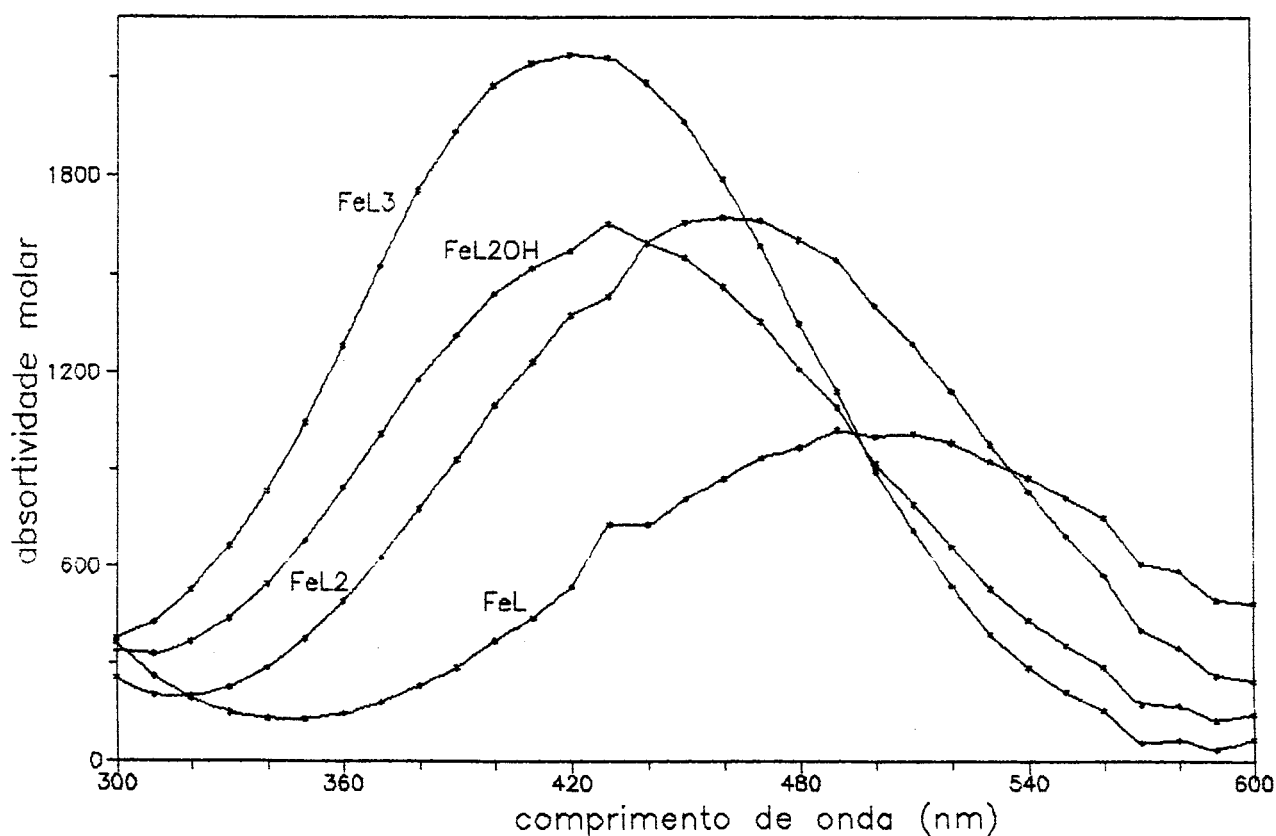


FIG. 6.12. ESPECTROS ESTIMADOS POR MR : MODELO F

TABELA 6.19. AJUSTE DO MODELO F : FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3^+ , FeL_3 , FeL_2OH

método	Estimativas Iniciais				conversão	ciclos	Estimativas Finais				
	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$			$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	ϵ
MR	11.42 ^v	21.10 ^v	28.30 ^v	18.13 ^v	sim	6	11.06 ^{0.15}	20.79 ^{0.20}	28.45 ^{0.23}	16.34 ^{0.23}	> 0

TABELA 6.20. ABSORTIVIDADES MOLARES ESTIMADAS : FeL_2OH

λ	MR		
	$\epsilon_{\text{FeL}_2\text{OH}}$	σ	CV
300	335	24	7.2
310	328	21	6.4
320	367	21	5.7
330	440	23	5.2
340	545	28	5.1
350	681	34	4.9
360	843	40	4.7
370	1000	46	4.6
380	1170	52	4.4
390	1310	57	4.4
400	1440	61	4.2
410	1510	65	4.3
420	1570	67	4.2
430	1650	100	6.0
440	1590	70	4.4
450	1550	71	4.5
460	1460	71	4.8
470	1350	70	5.1
480	1210	68	5.6
490	1090	66	6.0
500	921	63	6.8
510	796	59	7.4
520	665	54	8.1
530	536	48	8.9
540	441	43	9.7
550	359	37	10.3
560	292	32	10.9
570	176	27	15.3
580	173	23	13.2
590	128	20	15.6
600	146	17	11.6

conforme mostrado na tabela 6.20. As espécies FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 apresentaram absorvidades positivas, com coeficientes variação máximos de 32.2, 6.3 e 45.1%. Os espectros estimados são mostrados na figura 6.12.

4. COMPARAÇÃO ENTRE MODELOS

Os modelos A, B, D apresentaram um comportamento semelhante. O refinamento de β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , pelo método MR, foi interrompido sem atingir convergência. Da mesma maneira, estimar simultaneamente três constantes, mantendo uma constante fixa, não resultou em convergência (quando a constante fixa foi β_1 , β_2 ou β_3). A constante β_4 , referente às espécies FeOH^{2+} (no modelo A), Fe(OH)_2^+ (no modelo B), $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (no modelo D), apresentou um decréscimo pronunciado, especialmente nos modelos A e B. A tendência ao decréscimo de β_4 sugere a pouca importância da quarta espécie proposta (FeOH^{2+} , Fe(OH)_2^+ ou $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, conforme o modelo). O desvio padrão de $\log \beta_4$ excedeu o valor 9999, interrompendo o refinamento.

A convergência só foi atingida por um dos procedimentos:

1. Fixar a constante β_4 e estimar simultaneamente β_1 , β_2 , β_3 , pelo método MR.
2. Estimar simultaneamente β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , pelo método NNLS.

O procedimento 1 conduziu a absorvidades negativas para a espécie 4, com um desvio padrão percentual muito alto. O procedimento 2 conduziu a absorvidades não

negativas, mas não reduziu satisfatoriamente a sua variabilidade. Quando nenhuma restrição foi imposta sobre β_4 ou sobre as absorptividades, de modo que ambas puderam variar livremente, a convergência não foi atingida.

O modelo C apresentou um comportamento um pouco diferente dos modelos A, B, D. A convergência foi atingida logo no refinamento simultâneo de β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , pelo método MR, mas conduziu a absorptividades negativas para a espécie $\text{Fe}_2\text{OH}^{5+}$, com coeficientes de variação muito altos. A estimativa de β_4 obedeceu à tendência de decrescimento apresentada pelos modelos A, B e D. O uso do método NNLS possibilitou ajustar as absorptividades para valores não negativos, mas não reduziu o erro a níveis satisfatórios.

O modelo E manteve a tendência de decrescimento de β_4 e rápido crescimento de seu desvio padrão. O refinamento de β_1 , β_2 , β_3 pelo método MR, mantendo β_4 fixa, foi interrompido com 50 ciclos, sem alcançar convergência. As estimativas finais de β_1 , β_2 , β_3 foram muito maiores que as estimativas iniciais.

A convergência só foi atingida com o uso do método NNLS. As absorptividades estimadas para a espécie FeLOH^+ apresentaram coeficientes de variação muito altos.

O modelo F forneceu os resultados mais satisfatórios. A convergência foi atingida no refinamento simultâneo de β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , pelo método MR. As absorptividades estimadas das espécies FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 , FeL_2OH foram positivas, em todos os comprimentos de onda, com coeficientes de variação máximos de 32, 6,3, 45 e 15,6%.

5. DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS PARA O MODELO F

A precisão dos resultados, obtidos no ajuste do modelo F, foi melhorada utilizando um maior número de comprimentos de onda. As absorvâncias foram tomadas na região 300-594 nm, em intervalos de 6 nm, o que aumentou de 31 para 50 o número de pontos no espectro de cada solução. As mesmas estimativas iniciais das constantes de estabilidade foram utilizadas ($\log \beta_1 = 11.42$, $\log \beta_2 = 21.10$, $\log \beta_3 = 28.30$, $\log \beta_4 = 18.13$). Uma comparação das estimativas finais obtidas e de seus respectivos erros é mostrada na tabela 6.21.

Um exame da tabela 6.21 mostra que o aumento do número de comprimentos de onda teve o efeito de reduzir as estimativas de $\log \beta$ em 1%. O desvio padrão foi reduzido de maneira mais pronunciada, resultando em um aumento da precisão das estimativas. As constantes β_2 , β_3 , β_4 sofreram uma redução de cerca de 30% em seus coeficientes de variação. O coeficiente de variação da constante β_1 sofreu uma redução ainda maior (40%).

A variabilidade das constantes de estabilidade deve ser comparada através do coeficiente de variação de β e não de $\log \beta$. Conforme mostrado no apêndice C :

$$CV_{\beta} = \ln 10 \cdot \log \beta \cdot CV_{\log \beta}$$

Assim, a variabilidade de β depende de sua ordem de grandeza. Por exemplo, a estimativa de β_1 , obtida

Tab. 6.21. CONSTANTES DE ESTABILIDADE ESTIMADAS

Região do espectro	300 a 600 nm em intervalos de 10 nm	300 a 594 nm em intervalos de 6 nm						
No de comp. de onda	31		50					
Espécie	Estimativa final (log β)	Desvio padrão (log β)	CV log β	CV β	Estimativa final (log β)	Desvio padrão (log β)	CV log β	CV β
FeL ²⁺	11.06	0.15	1.4	34.5	10.96	0.09	0.82	20.7
FeL ₂ ⁺	20.79	0.20	0.96	46.1	20.65	0.14	0.68	32.2
FeL ₃	28.45	0.23	0.81	52.8	28.30	0.16	0.57	36.8
FeL ₂ OH	16.34	0.23	1.4	53.0	16.13	0.16	0.99	36.8

utilizando 31 comprimentos de onda, apresenta o maior coeficiente de variação em termos de $\log \beta$ (1.4%) e o menor coeficiente de variação em termos de β (34.5%). Observamos que a variabilidade aumenta de β_1 para β_4 , independentemente do número de comprimentos de onda utilizado. Este comportamento já era esperado, uma vez que em geral :

$$CV(\beta_i) = \sqrt{[CV(K_i)]^2 + [CV(\beta_{i-1})]^2} > CV(\beta_{i-1})$$

As concentrações estimadas das espécies FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 , FeL_2OH foram menores, como esperado, devido à diminuição das constantes de estabilidade β_1 , β_2 , β_3 , β_4 . As espécies hidrolisadas também apresentaram concentrações menores. A tabela 6.22 mostra as concentrações molares estimadas, por solução.

Uma análise da tabela 6.22 mostra que as espécies hidrolisadas $FeOH^{2+}$, $FeCOHD_2^+$, Fe_2OH^{5+} , $Fe_2COHD_2^{4+}$, estão presentes em concentrações muito baixas. Isto justifica a suposição inicial de que alguns produtos da hidrólise do íon Fe(III) não contribuam para a absorvância total. Nas soluções (1-4), de pH mais baixo (~ 2), predominam as espécies FeL^{2+} e FeL_2^+ . A medida em que o meio se torna menos ácido, aumenta a concentração das espécies FeL_3 e FeL_2OH , sugerindo uma competição entre os ânions acetohidroxamato e hidróxido, pela espécie FeL_2^+ .

Os espectros estimados das espécies FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 , FeL_2OH são mostrados na figura 6.13. As absorvidades

Tabela 6.22. CONCENTRAÇÕES MOLARES ESTIMADAS POR SOLUÇÃO

sol	[FeL ²⁺]	[FeL ₂ ⁺]	[FeL ₃]	[FeL ₂ OH]	[FeOH ²⁺]	[Fe(OH) ₂ ⁺]	[Fe ₂ OH ⁵⁺]	[Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺]
1	1.6E-04	4.2E-05	1.0E-07	2.0E-07	5.8E-06	9.1E-08	1.9E-08	3.0E-08
2	1.1E-04	1.3E-04	1.4E-06	1.0E-06	1.3E-06	3.4E-08	6.8E-10	1.6E-09
3	8.0E-05	1.6E-04	3.0E-06	1.0E-06	4.6E-07	9.1E-09	9.8E-11	1.8E-10
4	7.8E-05	1.6E-04	3.2E-06	6.9E-07	2.9E-07	6.9E-07	5.7E-11	7.4E-11
5	3.5E-05	1.7E-04	8.1E-06	2.3E-05	1.8E-06	7.4E-07	7.2E-11	2.8E-09
6	8.2E-06	1.7E-04	3.5E-05	2.7E-05	1.1E-07	5.4E-08	2.2E-13	1.0E-11
7	7.8E-06	1.8E-04	4.1E-05	1.4E-05	4.6E-08	1.1E-08	8.0E-14	1.8E-12
8	8.4E-06	1.9E-04	4.0E-05	8.8E-06	3.2E-08	4.6E-09	6.2E-14	8.9E-13
9	2.3E-06	9.5E-05	3.5E-05	1.1E-04	1.3E-07	5.1E-07	4.2E-14	1.5E-11
10	1.6E-07	4.5E-05	1.1E-04	9.1E-05	2.3E-09	1.5E-08	7.8E-18	4.8E-15
11	2.1E-07	5.7E-05	1.4E-04	4.9E-05	1.3E-09	3.5E-09	5.5E-18	1.4E-15
12	5.1E-07	8.6E-05	1.3E-04	2.9E-05	1.9E-09	2.1E-09	3.2E-17	3.4E-15
13	1.4E-07	2.8E-05	5.0E-05	1.7E-04	8.5E-09	1.6E-07	3.4E-17	6.4E-14
14	2.3E-08	1.8E-05	1.2E-04	1.0E-04	3.3E-10	6.1E-09	5.5E-20	9.8E-17
15	1.1E-08	1.4E-05	1.7E-04	6.1E-05	6.7E-11	9.0E-10	2.9E-21	3.9E-18
16	4.7E-09	1.0E-05	1.9E-04	4.3E-05	1.8E-11	2.5E-10	2.2E-22	3.0E-19

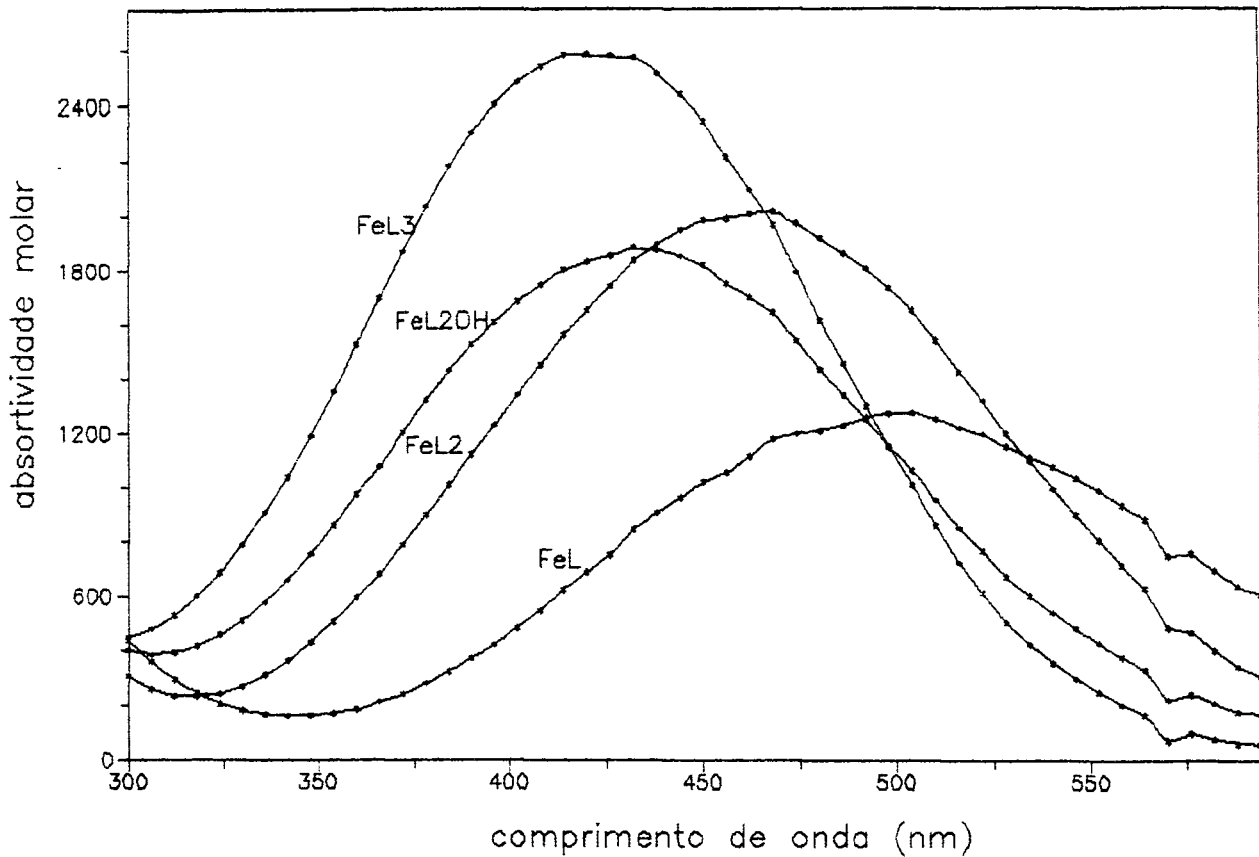


FIG. 6.13. ABSORTIVIDADES ESTIMADAS PELO METODO MR

foram maiores que aquelas estimadas utilizando intervalos de 10 nm no comprimento de onda. Um aumento das intensidades de absorção era esperado, como consequência do decréscimo nas concentrações. A tabela 6.23 mostra as intensidades de absorção máximas de cada espécie, nos dois casos, juntamente com valores obtidos da literatura.

As absorvâncias calculadas, por solução, foram obtidas a partir das concentrações e absorptividades individuais estimadas. O desvio padrão das absorvâncias (obtido a partir dos resíduos observados entre absorvâncias experimentais e calculadas) é mostrado na tabela 6.24, para cada solução. Uma comparação entre absorvâncias experimentais e absorvâncias calculadas, para a solução 16, é mostrada na figura 6.14.

Tabela 6.23. INTENSIDADES MÁXIMAS DE ABSORÇÃO

Fonte	SQUAD		SQUAD		referência 29	
Região do Espectro	300-600 nm		300-594 nm		300-600 nm	
Espécie	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}
FeL ²⁺	510	1013	504	1278	501	1130
FeL ₂ ⁺	460	1674	468	2021	465	1980
FeL ₃	420	2164	420	2586	426	2410
FeL ₂ OH	430	1653	432	1892	—	—

Tabela 6.24. DESVIO PADRÃO (σ) DAS ABSORVÂNCIAS POR SOLUÇÃO

sol	σ	sol	σ	sol	σ	sol	σ
1	2.02E-3	5	1.17E-2	9	2.16E-2	13	1.11E-2
2	6.84E-3	6	1.76E-3	10	3.33E-2	14	7.62E-3
3	2.74E-3	7	2.68E-3	11	1.32E-2	15	8.58E-3
4	4.86E-3	8	4.34E-3	12	5.97E-3	16	1.35E-2

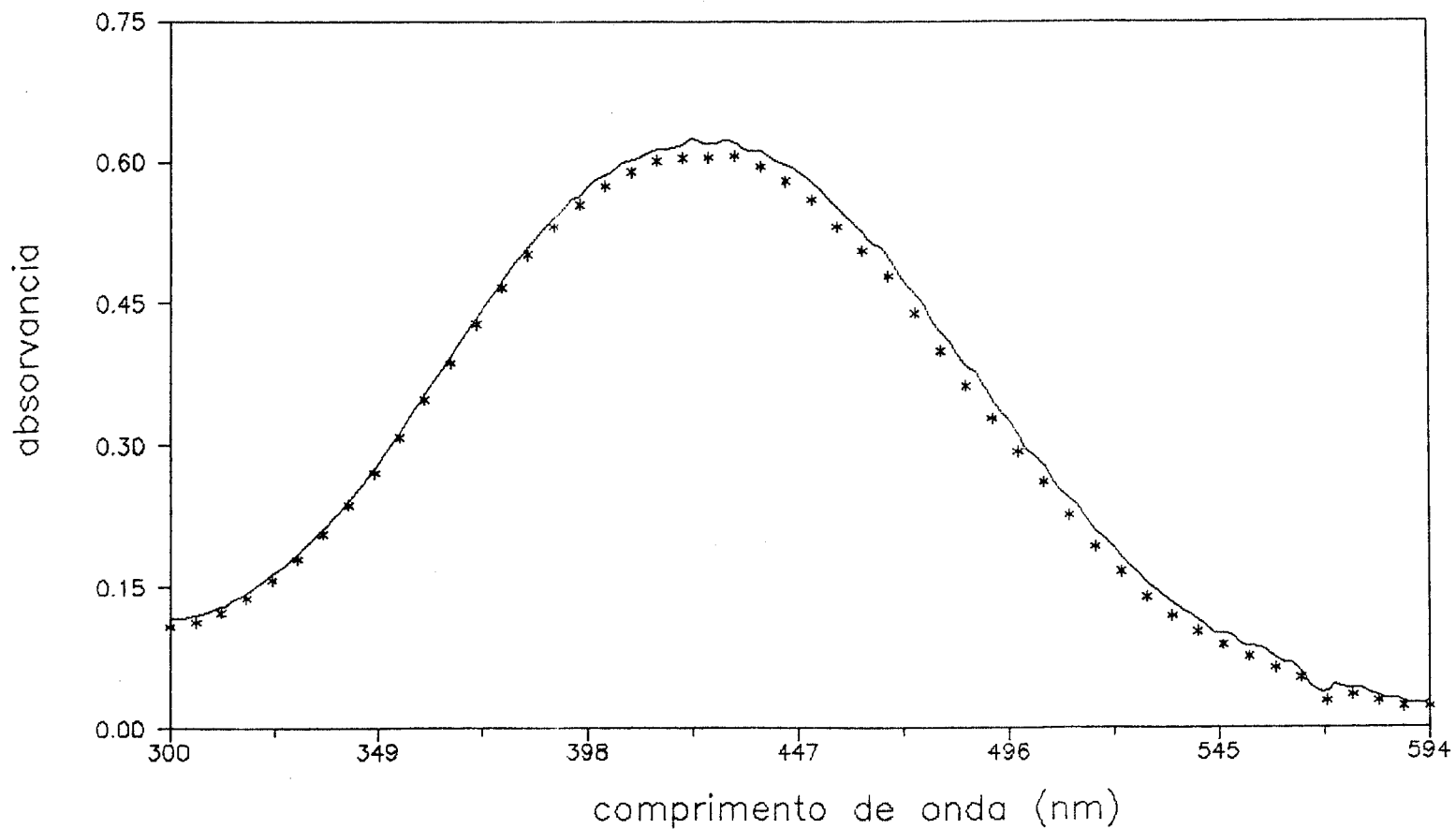


FIG. 6.14. ABSORVANCIA EXPERIMENTAL X ESTIMADA (SOLUCAO 16)
A linha continua representa absorvancias experimentais. Os pontos representam absorvancias calculadas.

V. CONCLUSÃO

A aplicação de análise fatorial e análise de componentes principais a dados espectrofotométricos, com o objetivo de determinar o número de espécies absorvedoras independentes, em solução, parece ser dependente da contribuição de cada espécie para a absorvância total. A análise fatorial das absorvâncias, em diversos comprimentos de onda, de soluções contendo Fe(III) e CH_3CONHOH em equilíbrio (temperatura = 25°C , força iônica = $0.1(\text{NaClO}_4)$, pH 2.2-5.4), indicou a maior importância de dois fatores comuns para explicar os dados experimentais. Este resultado foi confirmado pela análise de componentes principais das absorvâncias, onde os dois primeiros componentes representaram mais de 99% da variância total.

O uso das estatísticas de Akaike e Schwarz indicou a existência de quatro espécies absorvedoras, resultantes do equilíbrio entre Fe(III) e CH_3CONHOH , nas condições estudadas. A inexistência de pontos isobésticos nos espectros das soluções utilizadas confirmou a presença de mais de duas espécies absorvedoras.

Um modelo contendo as espécies absorvedoras FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 e FeL_2OH (L^- = acetohidroxamato), além das espécies FeOH^{2+} , FeCOHD_2^+ , $\text{Fe}_2\text{OH}^{5+}$ e $\text{Fe}_2\text{COHD}_2^{4+}$, resultantes da hidrólise do íon férrico, foi satisfatoriamente ajustado aos dados experimentais. As concentrações calculadas para as espécies FeOH^{2+} , FeCOHD_2^+ , $\text{Fe}_2\text{OH}^{5+}$ e $\text{Fe}_2\text{COHD}_2^{4+}$ foram muito baixas e justificam a hipótese de que estas espécies não contribuam para

a absorvância total.

As constantes de estabilidade e máximos de absorção estimados para as espécies FeL^{2+} ($\log \beta = 10.96$, $\lambda_{\text{max}} = 504$ nm, $\epsilon_{\text{max}} = 1278 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), FeL_2^+ ($\log \beta = 20.65$, $\lambda_{\text{max}} = 468$ nm, $\epsilon_{\text{max}} = 2021 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), FeL_3 ($\log \beta = 28.30$, $\lambda_{\text{max}} = 420$ nm, $\epsilon_{\text{max}} = 2586 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), concordam com valores obtidos na literatura. Uma nova espécie FeL_2OH ($\log \beta = 16.13$, $\lambda_{\text{max}} = 432$ nm, $\epsilon_{\text{max}} = 1892 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) foi proposta como resultante do equilíbrio entre Fe(III) e CH_3CONHOH , nas condições de temperatura, força iônica e pH utilizadas.

A maior importância de dois fatores comuns (ou de dois componentes principais) pode ser interpretada como resultante da maior contribuição de duas das espécies absorvedoras, para a absorvância total das soluções. De fato, as concentrações e absorvidades calculadas das espécies FeL^{2+} , FeL_2^+ , FeL_3 e FeL_2OH , indicam que FeL^{2+} , FeL_2^+ são as principais espécies absorvedoras nas soluções 1-4. Nas soluções 6-8,12 as espécies FeL_2^+ e FeL_3 são responsáveis pela maior parte da absorvância. As espécies FeL_3 e FeL_2OH absorvem significativamente nas soluções 10,13-16.

APÊNDICE A

O NÚMERO DE ESPÉCIES COMO O POSTO DA MATRIZ DE ABSORVÂNCIAS A

Seja a matriz de absorvâncias definida genericamente por $A_{p \times n} = E_{p \times m} \times C_{m \times n}$, onde p é o número de comprimentos de onda, n é o número de soluções, e m é o número de espécies. Para qualquer matriz o posto linha (número de linhas linearmente independentes) é igual ao posto coluna (número de colunas linearmente independentes). Então o posto de E é no máximo igual a m . Analogamente, o posto de C não pode ser maior que m . Utilizando a seguinte propriedade de matrizes,

$$\text{posto}(UV) \leq \min \left[\text{posto}(U), \text{posto}(V) \right]$$

e fazendo $U = E$, $V = C$, concluímos que o posto de A não pode ser maior que m .

Suponhamos as matrizes E e C , obtidas medindo-se a absorvância de duas soluções, em três comprimentos de onda. Se cada solução contém duas espécies, então as matrizes E e C são :

$$E = \begin{bmatrix} e_{11} & e_{12} \\ e_{21} & e_{22} \\ e_{31} & e_{32} \end{bmatrix} \quad C = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix}$$

Multiplicando E por C obtemos a matriz de absorvâncias A , a qual pode ser escrita como :

$$A = \left[c_{11} \begin{bmatrix} e_{11} \\ e_{21} \\ e_{31} \end{bmatrix} + c_{21} \begin{bmatrix} e_{12} \\ e_{22} \\ e_{32} \end{bmatrix} \quad c_{12} \begin{bmatrix} e_{11} \\ e_{21} \\ e_{31} \end{bmatrix} + c_{22} \begin{bmatrix} e_{12} \\ e_{22} \\ e_{32} \end{bmatrix} \right] \quad (1)$$

ou de maneira equivalente :

$$A = \left[\begin{array}{cc} e_{11} [c_{11} & c_{12}] & + & e_{12} [c_{21} & c_{22}] \\ e_{21} [c_{11} & c_{12}] & + & e_{22} [c_{21} & c_{22}] \\ e_{31} [c_{11} & c_{12}] & + & e_{32} [c_{21} & c_{22}] \end{array} \right] \quad (2)$$

Analisando a equação (1), verificamos que as colunas de A são combinações lineares das colunas de E. De modo análogo, a equação (2) mostra que as linhas de A são combinações lineares das linhas de C.

Se for garantida a independência linear das colunas de E, assim como das linhas de C, então o posto de A é igual a $m = 2$. Em geral, o posto de A é igual à dimensão m . O resultado anterior não é válido quando $p < m$ (número de comprimentos de onda menor que número de espécies), ou $n < m$ (número de soluções menor que número de espécies).

APENDICE B

AS ESTRUTURAS DE COVARIÂNCIA E CORRELAÇÃO DAS ABSORVÂNCIAS

A absorvância de uma solução, em p comprimentos de onda, é uma observação p -variada, representada por um vetor A_{px1} . Os p componentes de A são obtidos de uma mesma solução, e portanto é esperada a existência de correlação entre eles.

A matriz de covariância amostral (S) das absorvâncias é uma matriz simétrica, definida por :

$$S_{pxp} = \frac{1}{n-1} (A - \bar{A}1')(A - \bar{A}1')' \quad (1)$$

\bar{A}_{px1} é um vetor coluna, onde o i -ésimo elemento é a absorvância média no comprimento de onda i . Os elementos do vetor 1_{px1} são todos iguais a 1. O número de observações é n .

A estrutura de covariância S é tal que os elementos diagonais (s_{ii}) representam a variância da absorvância no comprimento de onda i . Os elementos fora da diagonal (s_{ik}) representam a covariância entre a absorvância no comprimento de onda i e a absorvância no comprimento de onda k .

$$s_{ii} = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (a_{ij} - \bar{a}_i)^2$$

$$s_{ik} = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (a_{ij} - \bar{a}_i)(a_{kj} - \bar{a}_k)$$

A correlação entre duas variáveis X e Y é definida como :

$$\text{correlação}(X,Y) = \frac{\text{covariância}(X,Y)}{\sqrt{\text{variância}(X)} \sqrt{\text{variância}(Y)}}$$

Assim, a matriz de correlação amostral (R) pode ser obtida, a partir da matriz de covariância (S). A matriz $R_{p \times p}$ é também simétrica, já que $\text{correlação}(X,Y) = \text{correlação}(Y,X)$.

APÊNDICE C

 A RELAÇÃO ENTRE OS COEFICIENTES DE VARIAÇÃO DE β E DE $\text{LOG } \beta$

Consideremos β como resultado de um acréscimo $\Delta\beta$ ao valor esperado de β .

$$\beta = E(\beta) + \Delta\beta$$

$$\text{Então : } \log \beta = \log (E(\beta) + \Delta\beta)$$

Expandindo $\log \beta$ em série de Taylor e mantendo somente os dois primeiros termos, obtemos :

$$\begin{aligned} \log \beta &= \log E(\beta) + \frac{\beta - E(\beta)}{\ln 10} \times \frac{1}{E(\beta)} \\ &= C_1 + C_2 \beta \quad C_1, C_2 \text{ constantes} \end{aligned}$$

Usando as seguintes propriedades,

$$\text{variância}(cX) = c^2 \text{variância}(X)$$

$$\text{variância}(c+X) = \text{variância}(X) \quad c = \text{constante}$$

a variância de $\log \beta$ é aproximada pela relação :

$$\text{variância} (\log \beta) = \frac{\text{variância} (\beta)}{(\ln 10 \times E(\beta))^2}$$

Definimos o desvio padrão (σ) como a raiz quadrada

da variância. Substituindo $E(\beta)$ por $\bar{\beta}$, na expressão anterior, o desvio padrão de β pode ser aproximado por :

$$\sigma_{\beta} = \ln 10 \times \bar{\beta} \times \sigma_{\log \beta}$$

Frequentemente, é mais conveniente expressar o desvio padrão como uma percentagem da média. Utilizamos o coeficiente de variação (CV) ou desvio padrão relativo, definido por :

$$CV(\beta) = \frac{\sigma_{\beta}}{\bar{\beta}} = \ln 10 \times \sigma_{\log \beta}$$

Assim, os coeficientes de variação de β e de $\log \beta$ estão relacionados através da seguinte expressão :

$$CV(\beta) = \ln 10 \times \log \beta \times CV_{\log \beta}$$

REFERÊNCIAS

1. Bulmer, J.T. & Shurvell, H.F. Journal of Physical Chemistry, 77(2):256, 1973.
2. Suyama, E. & Leonel, L.V. ``Determinação Estatística do Número de Espécies em Solução´´, relatório técnico, Dep. Estatística (UFMG), 1989.
3. Kankare, J. Analytical Chemistry, 42(12):1322, 1970.
4. Cochran, R.N. & Horne, F.H. Analytical Chemistry, 49(6):846, 1977.
5. Ritter et al Analytical Chemistry, 48(3):591, 1976.
6. Legett, D.J. Analytical Chemistry, 49(2):276, 1977.
7. Legett, D.J. & McBryde, W.A.E. Analytical Chemistry, 47(7):1065, 1975.
8. Long, J.R. & Russel S.D. Journal of Chemical Education, 59(12):1037, 1982.
9. Sylvestre et al Technometrics, 16(13):353, 1974.
10. Lawson, C.L. & Hanson, R.J. ``Solving Least Squares Problems´´, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J., 1974.
11. Barrow, ``Introduction to Molecular Spectroscopy´´, Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., 1972.
12. Cartwright, H. Journal of Chemical Education, 63(11):984, 1986.
13. Hugus Jr., Z.Z. & El-Awady, A.A. Journal of Physical Chemistry, 75(19): , 1971.
14. Rozett, R.W. & Petersen, E.M. Analytical Chemistry,

47(8):1301, 1975.

15. Coleman et al, Inorganic Chemistry, 9(5):1015, 1970.

16. Jaffé, H.H. & Miller, A.L. Journal of Chemical Education, 43(9):469-473, 1966.

17. Hueey, J.E. ``Inorganic Chemistry``, New York, Harper & Row Publishers, 1972.

18. Ohlweiler, O.A. ``Fundamentos de Análise Instrumental``, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 1981.

19. Ewing, G.W. ``Instrumental Methods of Chemical Analysis``, Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., 1975.

20. Gonçalves, M.S. ``Métodos Instrumentais para Análise de Soluções``, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1983.

21. Johnson, R.A. & Wichern, D.W. ``Applied Multivariate Statistical Analysis``, New Jersey, Prentice-Hall, Inc., 1982.

22. Geweke, J.F. & Singleton, K.J. Journal of the American Statistical Association, 75(369):133-137, 1980.

23. Akaike, H. IEEE Transactions on Automatic Control, 19, 716-723, 1974.

24. Press, S.J. Applied Multivariate Analysis, Florida, Robert E. Krieger Pub. Co., Inc., 2^a edição, 1982.

25. Schwarz, G. The Annals of Statistics, 6(2):461-464, 1978.

26. McBryde, W.A.E. Talanta, 21:979-1004, 1974.

27. McBryde, W.A.E. The Analyst, 94(1118):337-346, (1969).

28. Pereira, E.C. ``Estudo Físico-Químico dos Complexos de Mg(II), Al(III) e Fe(III) da Rubrofusarina Galactosilada, tese de mestrado, UFMG, 1989.

29. Biruš et al Inorganic Chemistry, 24(24):3980, 1985.

30. Harman, H.H. ``Modern Factor Analysis``, Chicago, The University of Chicago Press, terceira edição, 1976.
31. SAS Reference Manual (SAS Institute, 1985).
32. Scharzenbach, G. & Schwarzenbach, K. ``Helvetica Chimica Acta``, 46:1390-1398, 1963.
33. Kroe et al, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1901-1906, 1986.
34. Ropars et al, J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol., 65:816, 1968.
35. Phillips, C.S.J. & Williams, R.J.P. ``Inorganic Chemistry``, Oxford, Oxford University Press, volume I, 1965.
36. Day Jr., M.C. & Selbin, J. ``Theoretical Inorganic Chemistry``, New York, Van Nostrand Reinhold Company, segunda edição, 1962.
37. Cotton, F.A. & Wilkinson, G.F. ``Advanced Inorganic Chemistry``, Interscience Pub. , terceira edição, 1972.