

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA



***APLICAÇÃO DE MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS
NA ESPECIAÇÃO DE CROMO(VI) EM SOLUÇÃO AQUOSA***

MARCELO MARTINS DE SENA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO



ORIENTADORA: PROF^A DR^A CAROL HOLLINGWORTH COLLINS

CO-ORIENTADORA: PROF^A DR^A IEDA SPACINO SCARMINIO

CAMPINAS

1996

UNIDADE	36
N.º CHAMADA	1000
V.	10
TIPO DO BIC	112
PROD.	
C	☐
D	☒
PREÇO	
DATA	10/10/96
N.º CPD	

CM-00035167-4

Sena, Marcelo Martins de

Aplicação de métodos quimiométricos na especiação de cromo (VI) em solução aquosa
T/UNICAMP/Se55a

(29172/96)

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Se55a Sena, Marcelo Martins de
Aplicação de métodos quimiométricos na especiação de cromo(VI) em solução aquosa / Marcelo Martins de Sena.
-- Campinas, [SP : s.n.]. 1996.

Orientadora: Carol Hollingworth Collins
Co-orientadora: Ieda Spacino Scarminio.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

I. Cromo. 2. Quimiometria. 3. Espectrofotometria UV/visível. I. Collins, Carol Hollingworth. II. Scarminio, Ieda Spacino. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.



"OF COURSE THE ELEMENTS ARE EARTH, WATER, FIRE AND AIR. BUT WHAT ABOUT CHROMIUM? SURELY YOU CAN'T IGNORE CHROMIUM."

“Toda tentativa de empregar métodos matemáticos no estudo de questões químicas deve ser considerada profundamente irracional e contrária ao espírito da química... Se a análise matemática viesse a ter um lugar de destaque na química - uma aberração que felizmente é quase impossível - causaria uma degeneração rápida e ampla dessa ciência.”

Auguste Comte, *Philosophie Positive* (1830)

Aos meus pais

e

à Cintia, meu grande amor,

por todo o apoio recebido.

AGRADECIMENTOS

- À Prof^ª Carol Collins e à Prof^ª Ieda Scarminio, pela amizade, pelo conhecimento transmitido e pela excelente orientação.

- Ao amigo Pezzin, pela amizade, incentivo e valiosa colaboração desde o início deste trabalho.

- Ao Prof. Kenneth Collins, meu primeiro orientador no Laboratório de Cromatografia e Radioquímica, pelas discussões e sugestões.

- Aos amigos Emerson, Pancho e Serra, pelo apoio e amizade, e pelas importantes discussões no “Grupo do Cromo”.

- Aos amigos e colegas: Joãozinho, Tânia, Lúcio, Patrícia, Rose, Maurício, Gláucia, Romeu, Pimenta, à Prof^ª Bel Jardim e a todos do laboratório, pela ótima convivência.

- Ao Prof. Ronei Poppi, pela utilização do programa de “Evolving Factor Analysis”.

- À Paula, pelo “escaneamento” das figuras.

- À Prof^ª Adriana Rossi, ao Fernando e à Iara, pelo auxílio no “Matlab”.

- À D. Iara do xerox, pelo excelente atendimento.

- Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

- Ao Instituto de Química, pela oportunidade concedida.

- Aos amigos Rogério, Luís, Marcelo, Aline, Elisa, Adriana, Márcia, Roberta e Cláudio.

- Ao pessoal da “D-3”: Braga, Lourenço, Moacir, Carlos ² e Lima.

ÍNDICE

Lista de FIGURAS.....	v
Lista de TABELAS.....	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
Capítulo I - INTRODUÇÃO.....	2
1.1 - Informações gerais sobre o Cromo.....	2
1.2 - Estados de oxidação do Cromo.....	4
1.3 - A química do Cromo(VI).....	5
1.3.1 - A importância do cromo(VI).....	5
1.3.2 - As espécies e os equilíbrios de Cr(VI) em solução aquosa.....	7
1.3.3 - Espectros de Cr(VI): Qual a espécie que está sendo observada?.....	15

Capítulo II - MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS	17
2.1 - Quimiometria	17
2.2 - Sistemas multicomponentes	18
2.3 - Análise de Fatores	20
2.4 - Análise de Fatores do Modo Q de Imbrie	24
2.4.1 - Rotação Varimax	26
2.4.2 - Projeção Oblíqua de Imbrie	27
2.5 - Método da Matriz K	28
2.6 - Outros métodos quimiométricos utilizados	30
2.6.1 - Análise de Correspondência	30
2.6.2 - Análise de Fatores Evolutiva	31
Capítulo III - OBJETIVOS	33
Capítulo IV - PARTE EXPERIMENTAL	34
4.1 - Instrumentação	34
4.2 - Reagentes	35
4.3 - Preparação das soluções estoque	35
4.4 - Preparação dos conjuntos de soluções problema	36
4.4.1 - Conjuntos de soluções sem controle de força iônica	36
4.4.2 - Conjuntos de soluções com força iônica controlada (I=0,5 mol/L)	37
4.4.3 - Conjuntos de soluções abrangendo faixa de alta acidez (pH<0)	38

4.5 - Obtenção dos espectros.....	38
4.6 - Tratamento dos dados.....	40
Capítulo V - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1 - Escolha da faixa de comprimento de onda de análise.....	42
5.2 - Análise de Fatores do Modo Q de Imbrie.....	43
5.2.1 - Conjuntos de soluções sem controle de força iônica.....	44
5.2.2 - Conjuntos de soluções com força iônica controlada (I=0,5 mol/L).....	50
5.2.3 - Conjuntos de soluções abrangendo faixa de alta acidez (pH<0).....	55
5.2.4 - Constantes de equilíbrio.....	57
5.3 - Método da Matriz K.....	58
5.4 - Análise de Correspondência.....	61
5.5 - Análise de Fatores Evolutiva.....	64
Capítulo VI - CONCLUSÕES.....	66
Capítulo VII - BIBLIOGRAFIA.....	68

APÊNDICES

- Apêndice A** - Conjuntos de espectros de absorção UV/Visível de soluções de Cr(VI) analisados neste trabalho.....A1
- Apêndice B** - Distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH, obtidas pela Análise de Fatores do Modo Q de Imbrie.....B1
- Apêndice C** - Diagramas de Análise de Correspondência para a distribuição das espécies de Cr(VI).....C1

Lista de FIGURAS

FIGURA 1 - Estrutura do íons (a) cromato e (b) dicromato.....	8
FIGURA 2 - Distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH, por Lugo Rivera, a partir dos dados de Kondratenko e Sherstyuk. $[\text{Cr(VI)}] = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. $I = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$	13
FIGURA 3 - Diagrama de distribuição das espécies CrO_4^{2-} e HCrO_4^- em função do pH, para $[\text{Cr(VI)}] = 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, por Cresser e Hargitt.....	14
FIGURA 4 - Diagrama das espécies principais de Cr(VI) a 25 °C, por Baes e Mesmer.....	14
FIGURA 5 - Desvio da Lei de Beer verificado em soluções de dicromato, em 350 nm.....	15
FIGURA 6 - Espectros de absorção dos íons bicromato, dicromato e cromato, por Davies e Prue.....	16
FIGURA 7 - Uma matriz 30x2 plotada no espaço das variáveis, com os dois primeiros fatores.....	22

FIGURA 8 - Evolução do "rank" de uma matriz de medidas de um processo de eluição cromatográfica com picos sobrepostos.....	32
FIGURA 9 - Espectro de uma solução $3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L em Cr(VI), de pH 4,0 e $I = 0,50$ mol/L.....	39
FIGURA 10 - Distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH, $[Cr(VI)] = 3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L, sem controle de força iônica.....	46
FIGURA 11 - Distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH, $[Cr(VI)] = 3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L, sem controle de força iônica (duplicata).....	47
FIGURA 12 - Distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH, $[Cr(VI)] = 3,33 \cdot 10^{-5}$ mol/L, sem controle de força iônica.....	48
FIGURA 13 - Distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH, $[Cr(VI)] = 3,33 \cdot 10^{-5}$ mol/L, sem controle de força iônica (duplicata).....	49
FIGURA 14 - Distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH, $[Cr(VI)] = 3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $I = 0,50$ mol/L.....	52
FIGURA 15 - Distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH, $[Cr(VI)] = 3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $I = 0,50$ mol/L (duplicata)....	53
FIGURA 16 - Distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH, $[Cr(VI)] = 3,33 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $I = 0,50$ mol/L.....	54

FIGURA 17 - Distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH, incluindo região de pH < 0, [Cr(VI)] = $3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L.....	56
FIGURA 18 - Espectros de absorção UV/Visível das espécies de Cr(VI), por Bailey <i>et al.</i>	59
FIGURA 19 - Espectros das espécies de Cr(VI) puras, obtidos pelo Método da Matriz K.....	60
FIGURA 20 - Diagrama de Análise de Correspondência para a distribuição das espécies de Cr(VI), faixa de pH: -0,8 a 12, [Cr(VI)] = $3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L.....	62
FIGURA 21 - Diagrama de Análise de Correspondência para a distribuição das espécies de Cr(VI), [Cr(VI)] = $3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L.....	63
FIGURA 22 - Análise de Fatores Evolutiva para o conjunto de espectros da tabela A8, com [Cr(VI)] = $3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L e faixa de pH entre -0,8 e 12.....	65

Lista de TABELAS

TABELA 1: Comparação entre os valores de K_2 a 25 °C, para o equilíbrio $\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+$	9
TABELA 2: Comparação entre os valores de K_1 a 25 °C, para o equilíbrio $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- + \text{H}^+$	10
TABELA 3: Distribuição em % das espécies de Cr(VI) em função do pH e da [Cr(VI)], por Tong e Li.....	12

RESUMO

Título: APLICAÇÃO DE MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS NA ESPECIAÇÃO DE Cr(VI) EM SOLUÇÃO AQUOSA

Autor: Marcelo Martins de Sena

Orientadora: Prof^a Dr^a Carol Hollingworth Collins

Co-orientadora: Prof^a Dr^a Ieda Spacino Scarminio

Na literatura existe muita controvérsia com respeito a quais espécies de Cr(VI) existem em solução aquosa, seus espectros, suas distribuições e as constantes de equilíbrio envolvidas. Com a finalidade de se estudar a distribuição das diferentes espécies de Cr(VI) em soluções aquosas diluídas, aplicou-se uma combinação de métodos quimiométricos ao tratamento de espectros de absorção UV/Visível de soluções de dicromato de potássio, visando a determinação do número de espécies presentes, suas concentrações relativas e seus espectros puros, em função do pH e da concentração de Cr(VI).

Utilizando-se a Análise de Fatores do Modo Q de Imbrie, seguida de Rotação Varimax e Projeção Oblíqua de Imbrie, foi possível estimar a composição dos equilíbrios sem o conhecimento anterior dos componentes puros. Combinando-se estes resultados com o Método da Matriz K, foi possível a obtenção dos espectros das espécies puras. Os resultados foram reforçados pela utilização de outros métodos quimiométricos, tais como Análise de Correspondência e Análise de Fatores Evolutiva.

Inicialmente, foram estudados conjuntos de soluções em duas concentrações de Cr(VI), $3,3 \cdot 10^{-4}$ e $3,3 \cdot 10^{-5}$ mol/L, com uma variação de pH entre 1 e 12 (usando-se HClO₄ ou NaOH). Nesta faixa de pH os resultados indicaram a presença de dois fatores, identificados como relativos aos íons CrO₄⁻² (cromato), predominante em meio básico, e HCrO₄⁻ (bicromato), predominante em meio ácido. Estendendo-se a faixa de análise ao meio ácido concentrado (até [H⁺] = 6,0 mol/L, pH = -0,78), acrescentou-se mais um fator ao modelo, associado à espécie neutra H₂CrO₄ (ácido crômico). As espécies foram identificadas com base nos espectros obtidos e as suas distribuições foram comparadas com a literatura. Verificou-se ainda que resultados com força iônica controlada (NaClO₄ 0,5 mol/L, pH entre 1 e 12), não mostraram uma grande diferença em relação àqueles sem controle de força iônica.

ABSTRACT

Title: CHEMOMETRIC METHODS APPLIED TO THE SPECIATION OF
AQUEOUS Cr(VI) SOLUTIONS

Author: Marcelo Martins de Sena

Supervisor: Carol Hollingworth Collins

Co-Supervisor: Ieda Spacino Scarminio

Which species of Cr(VI) are present in aqueous solution, their spectra and their equilibria, are subject of great discussion in the literature. In this work, some chemometric methods were applied to UV/VIS spectra of K_2CrO_4 solutions, in order to estimate the composition of the equilibria without any previous knowledge of the pure components, using the Imbrie Q-Mode Factor Analysis, followed by Varimax Rotation and Imbrie Oblique Projection. By combining these results with the K-Matrix Method, it was possible to obtain the pure spectra of the species. Other chemometric methods, such as Correspondence Analysis and Evolving Factor Analysis were used to confirm these results.

Sets of 3.3×10^{-4} and 3.3×10^{-5} mol/L Cr(VI) solutions were studied. In the pH range from 1 to 12, two factors were identified: CrO_4^{2-} and $HCrO_4^-$. When the analysis is extended to concentrated acid media (until $[H^+] = 6,0$ mol/L, pH = -0,78), another factor appears, H_2CrO_4 . The spectra of the pure components were identified by comparison with the literature.

APLICAÇÃO DE MÉTODOS
QUIMIOMÉTRICOS
NA ESPECIAÇÃO DE CROMO(VI) EM
SOLUÇÃO AQUOSA

I - INTRODUÇÃO

1.1 - Informações gerais sobre o Cromo

O cromo foi isolado pela primeira vez em 1797, pelo químico francês Nicholas Louis Vauquelin, a partir de um minério raro conhecido como cocroíta. O nome cromo, do grego χρομα (cor), foi atribuído devido ao aspecto brilhante dos seus compostos. Vauquelin previu muito pouca utilização para o novo mineral, por causa de sua fragilidade e infusibilidade. A introdução relativamente tardia do cromo nos processos industriais pode ser explicada pelo fato de que o único minério do qual o cromo é recuperado economicamente, a cromita, é pouco comum e extremamente refratário, tendo aparência e propriedades pouco atraentes.⁽¹⁾

Inicialmente, os sais de cromo foram utilizados como pigmentos e o metal só passou a ter importância industrial a partir do fim do século XIX. Atualmente, o cromo é considerado essencial para a sobrevivência militar e o bem-estar econômico de todas as nações industrializadas; desempenha um papel chave em quase todos os maiores desenvolvimentos tecnológicos e pode-se dizer que, sem

ele não seria possível o desenvolvimento moderno de trens, automóveis, satélites e indústria espacial, indústria química, entre outros.⁽¹⁾

Na metalurgia, o cromo é obtido a partir da cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), tanto na forma de cromo metálico como na forma de uma liga Fe-Cr.⁽²⁾ Uma de suas principais utilizações é na produção de ligas metálicas, e quando combinado com o ferro, dá ao aço propriedades de alta dureza, grande tenacidade e resistência ao ataque químico, sendo um dos principais constituintes do aço inoxidável. O níquel-cromo, uma liga de níquel e cromo, é muito usado como resistência em equipamentos elétricos.⁽³⁾ Outras utilizações importantes são: em revestimentos, devido à sua grande resistência a agentes corrosivos comuns (tem uma passividade próxima à da platina), sendo largamente usado como camada protetora eletrodepositada sobre outros metais;⁽⁴⁾ na produção de materiais refratários e no curtimento de couro (curtumes);⁽⁵⁾ e também na obtenção de pigmentos, rubis sintéticos para laser, preservativos para madeira, fungicidas, etc.⁽⁶⁾

Na forma metálica, o cromo é branco, duro e brilhante, com ponto de fusão a $1903 \pm 10^\circ\text{C}$, ponto de ebulição a 2672°C e densidade igual a $7,19 \text{ g/cm}^3$ (25°C). É o primeiro elemento do grupo 6 (VI B) da tabela periódica, seu número atômico é 24 e sua massa atômica é igual a 51,9961 u.m.a. A configuração eletrônica do átomo neutro é $3d^5 4s^1$ e, como a diferença entre os potenciais de ionização destes elétrons não é muito grande, o cromo pode assumir quaisquer estados de oxidação até +6.⁽⁷⁾ É um elemento muito difícil de se preparar no estado altamente puro e possui um comportamento químico semelhante ao molibdênio e ao tungstênio (outros elementos do grupo 6).⁽⁴⁾

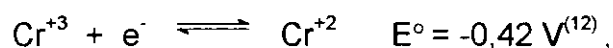
1.2 - Estados de oxidação do Cromo

A química inorgânica do cromo é rica em cores, geometrias e estados de oxidação. Seus compostos exibem uma larga variedade de geometrias incluindo quadrado planar, tetraédrica, octaédrica e distorcidas. Os estados de oxidação do cromo vão de -2 até +6. A existência de um estado de oxidação particular depende de vários fatores, tais como pH, potenciais redox e fatores cinéticos. Termodinamicamente, +2 e +3 são os estados mais estáveis, enquanto +3 e +6 são os de maior importância em solução aquosa.⁽⁸⁾

Os estados de oxidação inferiores (-2 a +1), cujas espécies são poderosos agentes redutores, são encontrados em compostos do tipo carbonil e organometálicos. O hexacarbonilcromo, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, um composto de $\text{Cr}(0)$, reage em meio alcalino, produzindo compostos de $\text{Cr}(-\text{I})$ e $\text{Cr}(-\text{II})$;⁽⁹⁾ Medidas óticas e de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) têm detectado a existência de compostos contendo íons de $\text{Cr}(\text{I})$.⁽⁷⁾

Os compostos de $\text{Cr}(\text{IV})$ e $\text{Cr}(\text{V})$ são instáveis e pouco conhecidos. Alguns óxidos de $\text{Cr}(\text{IV})$ são estáveis ao ar e o mais conhecido destes é o CrO_2 , utilizado em gravações magnéticas e acumuladores.⁽⁹⁾ Além disso, espécies aquosas de $\text{Cr}(\text{IV})$ e $\text{Cr}(\text{V})$ têm sido propostas como intermediários de reações de oxido-redução entre $\text{Cr}(\text{III})$ e $\text{Cr}(\text{VI})$.⁽¹⁰⁻¹²⁾

O íon cromoso, Cr^{+2} , é um poderoso agente redutor:



sendo estável em solução aquosa somente sob severas condições anaeróbicas. Em condições normais, é rapidamente oxidado pelo oxigênio do ar. O $\text{Cr}(\text{OH})_2$, precipitado próximo a pH 6 (dependendo do teor de cromo), é também facilmente oxidado.⁽¹³⁾

O cromo é encontrado na natureza principalmente na forma de Cr(III), sendo este o seu estado mais estável e o que apresenta maior variedade de compostos. Em solução aquosa, forma complexos octaédricos, cuja estabilidade é associada à configuração eletrônica da camada semi-cheia. O seu comportamento hidrolítico é caracterizado pela lenta cinética das reações de substituição e de polimerização.^(7,13)

A química do Cr(VI), objeto de estudo deste trabalho, é discutida a seguir.

1.3 - A química do Cromo (VI)

1.3.1 - A importância do cromo (VI)

Vários fatores tornam o estudo da química do cromo (VI) de grande importância, começando pela sua larga utilização como agente oxidante seletivo em sistemas orgânicos, e também com substratos inorgânicos. As soluções de Cr(VI) em meio ácido são fortemente oxidantes, enquanto em meio básico seu poder oxidante é significativamente menor.⁽¹⁴⁾

O uso de soluções de Cr(VI) como padrão espectrofométrico é de considerável importância. Soluções ácidas de dicromato são amplamente utilizadas como padrões de absorção na região do UV/VIS, sendo indicadas pelo "National Bureau of Standards" (NBS).^(15,16) Essas soluções são consideradas de fácil manuseio e grande estabilidade. Carey⁽¹⁷⁾ descreve o caso de uma solução de $K_2Cr_2O_7$ estável por 27 anos.

Outro aspecto relevante é o potencial tóxico e mutagênico das espécies de Cr(VI), devido à sua mobilidade através de membranas animais e vegetais e à sua natureza fortemente oxidante. As espécies aniônicas de Cr(VI) são consideradas cancerígenas e tóxicas para o trato respiratório e para a pele, e além disso, são muito móveis no ambiente.^(18,19) Entre as principais fontes emissoras de Cr(VI) no meio-ambiente destacam-se as indústrias metalúrgica e de galvanoplastia, e os curtumes. A legislação americana estabelece em 0,05 mg/L (10^{-6} mol/L) o limite de cromo(VI) permitido em água potável.⁽²⁰⁾

É importante notar ainda, os processos de oxi-redução entre as espécies de Cr(VI) e Cr(III), já que, embora em certa dose, o Cr(III) é considerado essencial para o metabolismo humano.⁽²¹⁾ A redução ácida do Cr(VI), além de ser de extrema importância no impacto ambiental do cromo, também deve ser fortemente considerada na elaboração dos métodos analíticos de separação e determinação de cromo em amostras ambientais.⁽²²⁾ Nesses métodos, a falta de informações sobre os fenômenos redox envolvidos, que alteram as características das amostras e das soluções padrão, pode conduzir a erros na determinação de Cr(VI)/Cr(III).⁽²³⁾ Os mecanismos envolvidos no processo de redução ácida do Cr(VI) ainda não são bem conhecidos e têm gerado muita controvérsia. Vários estudos sobre esse assunto foram feitos recentemente,^(19,24-29) sendo que Pires⁽²⁶⁾ constatou que a velocidade de redução aumenta com o aumento da concentração de ácido e da temperatura, e diminui com o aumento da concentração de Cr(VI).

A redução radiolítica do Cr(VI) a Cr(III) é também empregada em sistemas de dosimetria.⁽³⁰⁾ Soluções ácidas de dicromato de prata são indicadas como padrão pela ASTM ("American Society for Testing & Materials").⁽³¹⁾

1.3.2 - As espécies e os equilíbrios de Cr(VI) em solução aquosa

As espécies de Cr(VI) existentes em solução aquosa, e os equilíbrios envolvidos, também têm gerado controvérsia na literatura. Existem divergências sobre a existência ou não de espécies protonadas, as faixas de predomínio (pH e [Cr(VI)]) de cada espécie e os valores das constantes de equilíbrio. A seguir, tenta-se traçar um panorama da situação.

O Cr(VI) existe apenas na forma de oxo espécies de estrutura tetraédrica (tais como CrO_3 , CrO_2F_2 , ...) e é rapidamente hidrolisado em água, gerando espécies neutras ou aniônicas. As principais espécies hidrolíticas em soluções aquosas diluídas de Cr(VI) são os íons HCrO_4^- (bicromato), CrO_4^{2-} (cromato) e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dicromato), além do ácido crômico protonado, H_2CrO_4 , existente em meio ácido concentrado.⁽¹³⁾

Os íons HCr_2O_7^- (bi-dicromato), $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ (tricromato) e $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ (tetracromato) têm sido detectados somente em soluções de pH < 0 e concentração de Cr(VI) maior que 1 mol/L.⁽³²⁻³⁴⁾ Poliânions contendo mais de 4 átomos de cromo não são conhecidos, e provavelmente não existem, pois o pequeno íon de cromo não suportaria tantas ligações múltiplas ($\text{Cr}=\text{O}$).⁽³²⁾ São ainda relatadas a formação de complexos do tipo CrO_3A (ésteres), por reação com HA (onde A = Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , acetato e outros alquilatos, etc.) em meio ácido,^(35,36) e a dos complexos de esfera interna CrCrO_4^+ e $\text{CrCrO}_4\text{H}^{+2}$.⁽³⁷⁾

As estruturas dos íons cromato e dicromato são apresentadas na FIGURA 1.^(7,26)

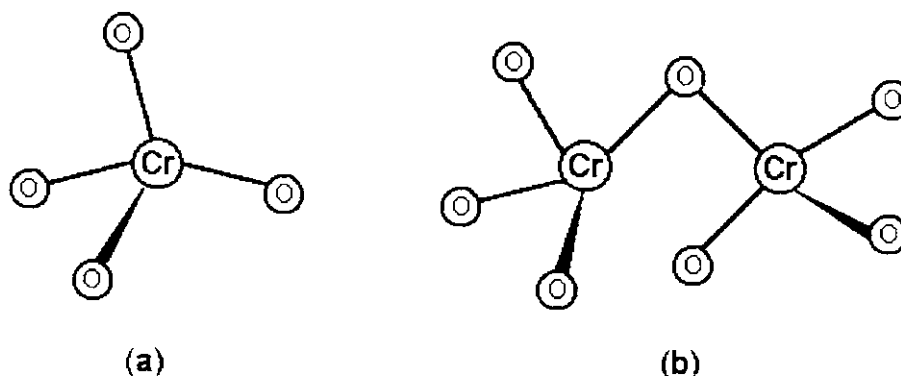
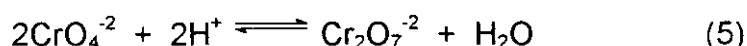
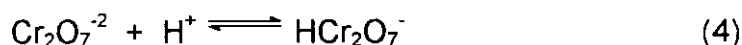
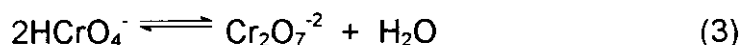
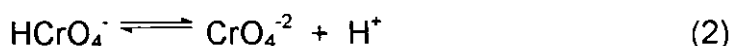
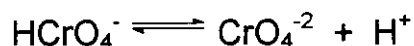


FIGURA 1 - Estrutura dos íons (a) cromato e (b) dicromato ^(7,26)

As equações químicas, envolvendo espécies de Cr(VI) mais amplamente estudadas na literatura são:

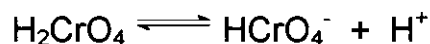


Para a determinação das constantes de equilíbrio K, das equações (1), (2) e (3) foram feitos vários estudos, espectrofotométricos, ^(38,39,41,44,46) potenciométricos ^(41,43,46) e calorimétricos. ⁽⁴⁰⁾ Um levantamento feito por Lugo Rivera ⁽²⁵⁾ para a equação (2), mostra valores de K_2 na faixa de $1,3 \cdot 10^{-7}$ a $2,0 \cdot 10^{-6}$ (diferença de uma ordem de grandeza). Em geral, quando o meio, a força iônica e a temperatura são similares, parece haver alguma concordância nos valores de K_2 mas, mesmo nesses casos, há discrepâncias. A TABELA 1 apresenta um levantamento dos valores de K_2 .

TABELA 1: Comparação entre os valores de K_2 a 25 °C, para o equilíbrio

K_2 , mol/L	FORÇA IÔNICA	MÉTODO	REFERÊNCIA
$1,3 \cdot 10^{-7}$	0,5 mol/L	Calorimétrico	40
$1,5 \cdot 10^{-7}$	1,5 mol/L	Calorimétrico	40
$3,0 \cdot 10^{-7}$	0,002 mol/L	Espectrofot./Potencio.	41
$3,16 \cdot 10^{-7}$	0,002 mol/L	Espectrofotométrico	42
$3,2 \cdot 10^{-7}$	0,01 a 0,16 mol/L	Potenciométrico	43
$3,2 \cdot 10^{-7}$	sem controle	Espectrofotométrico	44
$5,70 \cdot 10^{-7}$	0,0075 mol/L	Espectrofotométrico	45
$1,3 \cdot 10^{-6}$	3 mol/L	Espectrofotométrico	46
$1,75 \cdot 10^{-6}$	1,5 mol/L	Potenciométrico	47
$2,00 \cdot 10^{-6}$	1 mol/L	Potenciométrico	48

Na equação (1), o valor de K_1 parece depender fortemente da força iônica. Lukkari,⁽³⁹⁾ baseado em medidas espectrofotométricas, chegou a uma expressão de K_1 , em função da força iônica (I): $\log K_1 = 0,175 + 1,01 \sqrt{I} / (1 + 1,45\sqrt{I}) + 0,19I$, para um intervalo de I entre 0,1 e 1,0 mol/L. Entretanto, na maioria dos trabalhos a força iônica é mantida constante. Os resultados mostram uma enorme variação nos valores de K_1 encontrados (entre 0,18 e 9,50), como mostrado na TABELA 2.

TABELA 2: Comparação entre os valores de K_1 a 25 °C, para o equilíbrio

K_1 , mol/L	FORÇA IÔNICA	MÉTODO	REFERÊNCIA
0,18	0,16 mol/L	Espectrofotométrico	43
0,51	0,0075 mol/L	Espectrofotométrico	45
1,21	1 mol/L	Potenciométrico	38
4,11	1 mol/L	Espectrofotométrico	49
4,16	1 mol/L	Espectrofotométrico	50
6,25	1 mol/L	Espectrofotométrico	51
9.50	0,5 a 3,5 mol/L	Espectrofotométrico	44

Para a equação (3), também são encontrados valores de K_3 em uma larga faixa, de 33 a 153, dependendo do meio e da força iônica.⁽²⁶⁾

Em 1942, Hartford,⁽⁵²⁾ baseado em medidas de pH com eletrodo de vidro, propôs a não existência do HCrO_4^- . Mais recentemente, nos anos 80, Michel *et al.*,^(53,54) analisando espectros Raman, propuseram a existência de CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ como únicas espécies de Cr(VI) em solução aquosa, negando a existência de espécies protonadas. Porém muitos outros experimentos contradizem esta hipótese.^(39,44,52,55,56) A presença de espécies protonadas explica o comportamento termodinâmico das soluções aquosas de Cr(VI), sugerindo possíveis explicações para alguns comportamentos químicos, tanto em soluções alcalinas quanto ácidas.⁽⁵⁷⁾

Tandon *et al.* (1984)⁽³²⁾ apresentaram uma distribuição das diversas espécies de Cr(VI) em solução aquosa, tabeladas em função do pH e da concentração de Cr(VI). Este trabalho foi posteriormente corrigido por Tong e Li (1986) (TABELA 3).⁽⁵⁸⁾

Lugo Rivera⁽²⁵⁾, utilizando os dados de Kondratenko e Sherstyuk⁽⁴⁵⁾, apresentou o modelo de distribuição de espécies de Cr(VI) em função do pH (de 0 a 10) (FIGURA 2), para uma concentração de Cr(VI) de $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L e uma força iônica de $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Cresser e Hargitt⁽⁵⁹⁾ mostraram, com base nas constantes de Linge e Jones⁽⁴²⁾, a variação das concentrações de HCrO_4^- e CrO_4^{2-} em função do pH (FIGURA 3), para uma solução de $[\text{Cr(VI)}] = 7,7 \cdot 10^{-5}$ mol/L; eles consideraram que a concentração de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ é insignificante nesta concentração de Cr(VI).

Baseando-se em toda esta discussão, é possível definir, em linhas gerais, as regiões de existência e predominância das principais espécies de Cr(VI): H_2CrO_4 deve existir em regiões de pH baixo (< 1);^(32,33,45) entre pHs 1 e 6 deve predominar o íon HCrO_4^- , que passa a coexistir com o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ acima de uma certa concentração de Cr(VI) (em torno de 10^{-3} mol/L);^(33,45) em pHs mais altos deve existir somente CrO_4^{2-} . Baes e Mesmer⁽¹³⁾ mostram, num diagrama de pH versus $[\text{Cr(VI)}]$, as regiões de predominância das espécies HCrO_4^- , CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (FIGURA 4).

Ainda com relação a estas distribuições, existem também divergências e até alguns claros equívocos na literatura. Lan *et al.* (1991),⁽⁶⁰⁾ num estudo de coprecipitação de espécies de cromo, afirmam equivocadamente, que em pH ácido a espécie predominante é o CrO_4^{2-} .

TABELA 3: Distribuição em % das espécies de Cr(VI) em função do pH e da [Cr(VI)], por Tong e Li⁽⁵⁸⁾

pH	C, mol/L	CrO ₄ ⁻²	Cr ₂ O ₇ ⁻²	HCrO ₄ ⁻	H ₂ CrO ₄
1	10 ⁻²	0,00	34,62	42,03	23,35
	10 ⁻³	0,00	7,00	59,79	33,21
	10 ⁻⁴	0,00	0,80	63,77	35,43
	10 ⁻⁵	0,00	0,08	64,23	35,69
	10 ⁻⁶	0,00	0,01	64,28	35,71
2	10 ⁻²	0,00	47,85	49,41	2,74
	10 ⁻³	0,00	13,24	82,19	4,57
	10 ⁻⁴	0,00	1,70	93,12	5,17
	10 ⁻⁵	0,00	0,18	94,57	5,25
	10 ⁻⁶	0,00	0,02	94,72	5,26
3	10 ⁻²	0,02	49,47	50,24	0,27
	10 ⁻³	0,03	14,25	85,25	0,47
	10 ⁻⁴	0,03	1,87	97,56	0,54
	10 ⁻⁵	0,03	0,19	99,22	0,55
	10 ⁻⁶	0,03	0,02	99,40	0,55
4	10 ⁻²	0,16	49,54	50,27	0,03
	10 ⁻³	0,27	14,29	85,39	0,05
	10 ⁻⁴	0,31	1,87	97,76	0,05
	10 ⁻⁵	0,32	0,19	99,43	0,06
	10 ⁻⁶	0,32	0,02	99,61	0,06
5	10 ⁻²	1,59	48,61	49,80	0,00
	10 ⁻³	2,68	13,70	83,62	0,00
	10 ⁻⁴	3,05	1,78	95,17	0,00
	10 ⁻⁵	3,09	0,19	96,72	0,00
	10 ⁻⁶	3,10	0,02	96,88	0,01
6	10 ⁻²	14,49	40,21	45,29	0,00
	10 ⁻³	22,00	9,26	68,74	0,00
	10 ⁻⁴	23,98	1,10	74,92	0,00
	10 ⁻⁵	24,22	0,11	75,67	0,00
	10 ⁻⁶	24,24	0,01	75,75	0,00
7	10 ⁻²	69,21	9,17	21,63	0,00
	10 ⁻³	75,36	1,09	23,55	0,00
	10 ⁻⁴	76,11	0,11	23,79	0,00
	10 ⁻⁵	76,18	0,01	23,81	0,00
	10 ⁻⁶	76,19	0,00	23,81	0,00
8	10 ⁻²	96,80	0,18	3,02	0,00
	10 ⁻³	96,95	0,02	3,03	0,00
	10 ⁻⁴	96,97	0,00	3,03	0,00
	10 ⁻⁵	96,97	0,00	3,03	0,00
	10 ⁻⁶	96,97	0,00	3,03	0,00

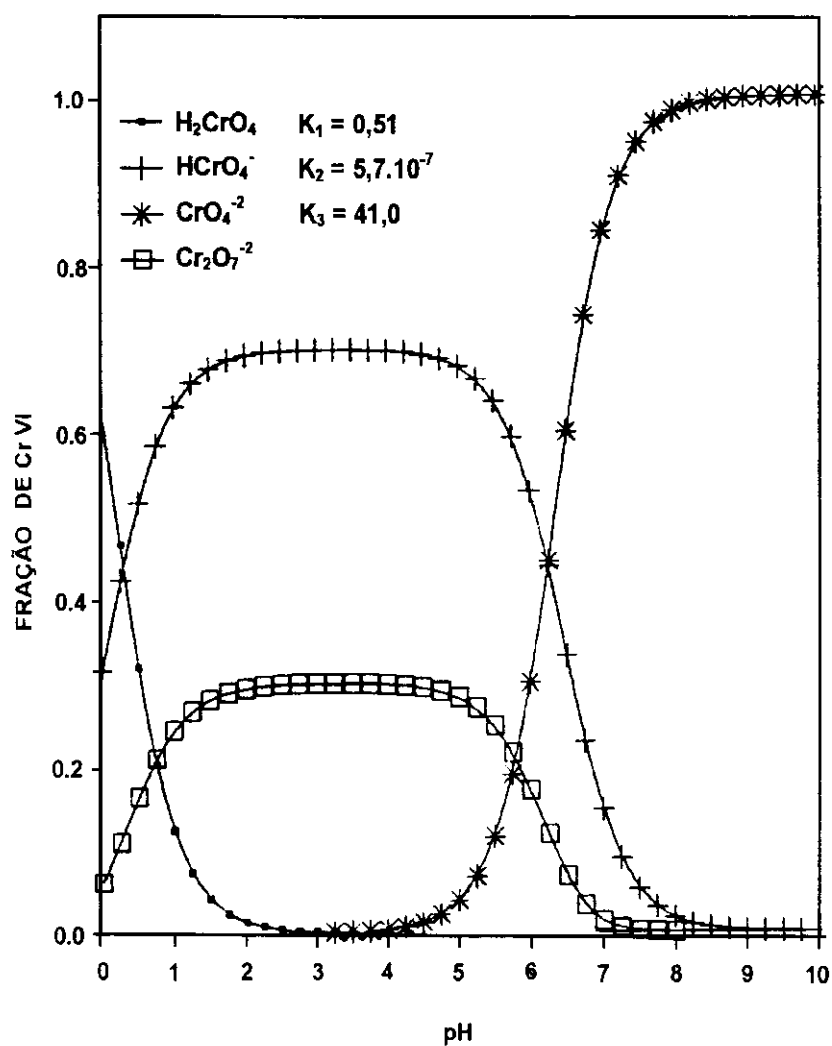


FIGURA 2: Distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH, por Lugo Rivera,⁽²⁵⁾ a partir dos dados de Kondratenko e Sherstyuk⁽⁴⁵⁾

$$[\text{Cr(VI)}] = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad I = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

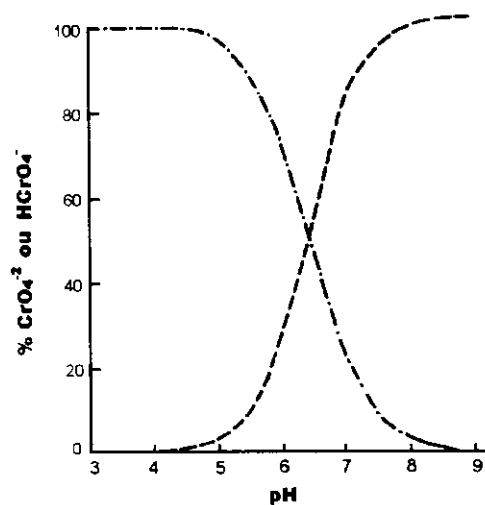


FIGURA 3: Diagrama de distribuição das espécies CrO_4^{2-} (---) e HCrO_4^- (-----) em função do pH, para $[\text{Cr(VI)}] = 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, por Cresser e Hargitt⁽⁵⁹⁾

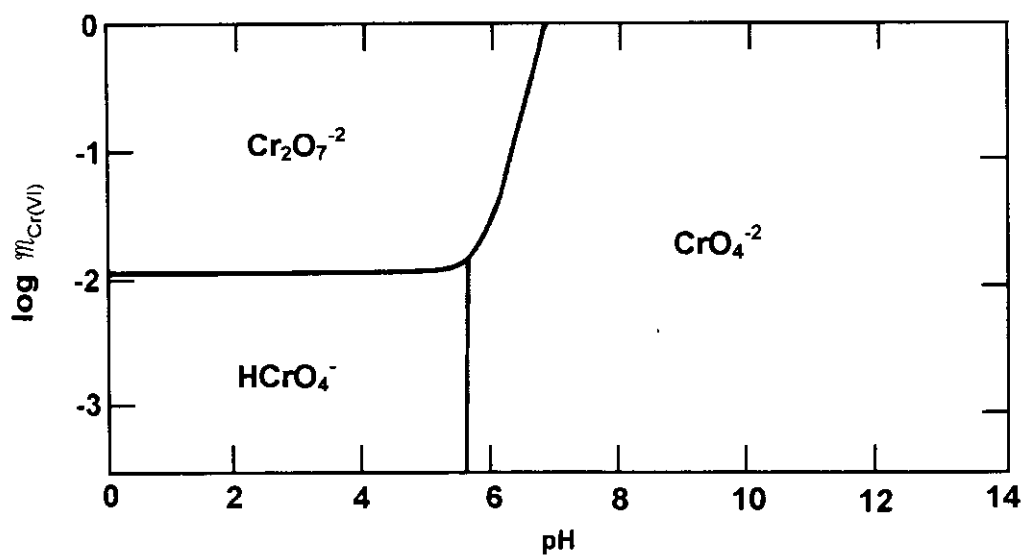


FIGURA 4: Diagrama das espécies principais de Cr(VI) a 25 °C, por Baes e Mesmer⁽¹³⁾

1.3.3 - Espectros de Cr(VI): Qual a espécie que está sendo observada?

As espécies de Cr(VI) exibem espectros de transferência de carga muito intensos, que são a base para a maioria dos estudos dos seus equilíbrios.⁽¹³⁾ Seus espectros de absorção no UV/Visível apresentam absorção máxima nos seguintes comprimentos de onda: 257, 350 e 440 nm.⁽²⁶⁾

Os espectros de Cr(VI) são usualmente citados como exemplos de desvios da Lei de Beer, como ilustrado na FIGURA 5⁽⁶¹⁾ (em $\lambda = 440$ nm, não ocorre desvio, pois este é o ponto isobéstico).

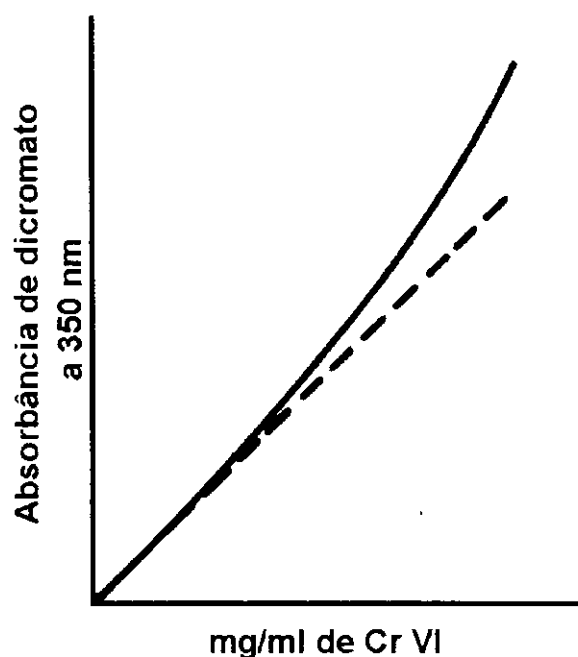


FIGURA 5: Desvio da Lei de Beer verificado em soluções de dicromato, em 350 nm⁽⁶¹⁾

Os textos indicam, corretamente, que este desvio é resultado da diluição da solução contendo Cr(VI), ocasionando uma mudança na forma do mesmo. Entretanto, muitas vezes estas formas não são corretamente identificadas. Diversos livros texto (Vogel,⁽⁶²⁾ Ewing,⁽⁶³⁾ Ohlweiler,⁽⁶⁴⁾ entre outros^(61,65-69)) atribuem os espectros de Cr(VI) em solução ácida à espécie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dicromato). Sendo a concentração de Cr(VI) normalmente menor que 10^{-3} mol/L e, levando em conta toda a discussão feita na subseção anterior, pode-se dizer que esses espectros, na verdade, são relativos ao HCrO_4^- (bicromato).⁽⁷⁰⁾

Na FIGURA 6 são mostrados os espectros das espécies de Cr(VI) corretamente atribuídos por Davies e Prue.⁽⁷¹⁾

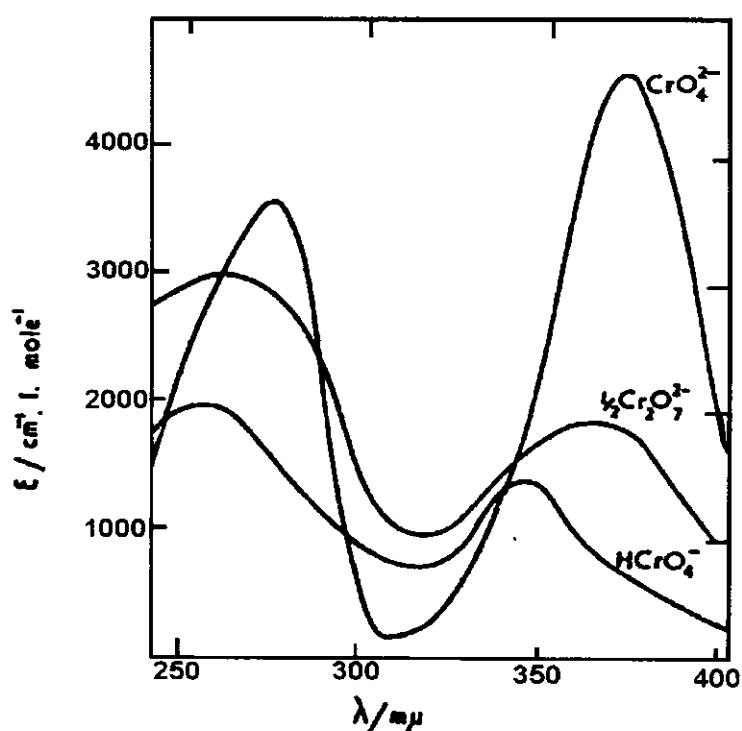


FIGURA 6: Espectros de Absorção dos íons bicromato, dicromato e cromato, por Davies e Prue⁽⁷¹⁾

II - MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS

2.1 - Quimiometria⁽⁷²⁾

A quimiometria pode ser definida como a parte da química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos para : (a) definir ou selecionar as condições ótimas de medidas e experimentos, e (b) extrair o máximo de informações de dados químicos.

Com a crescente sofisticação das técnicas instrumentais, impulsionada pela invasão de microprocessadores e microcomputadores no laboratório químico, tornaram-se necessárias técnicas de tratamentos de dados mais complexas do ponto de vista matemático e estatístico, a fim de relacionar os sinais obtidos (intensidades, por exemplo) com os resultados desejados (concentrações).

Ao se analisar uma amostra qualquer, tem sido dada muita ênfase aos sistemas multivariados, nos quais se pode medir muitas variáveis simultaneamente, ou de forma sequencial com grande eficiência. Nesses sistemas, a conversão da resposta instrumental no dado químico de interesse requer a utilização de técnicas de estatística multivariada, álgebra matricial e análise numérica. No momento, essas técnicas estão entre as melhores

alternativas para a interpretação de dados e para a aquisição do máximo de informação sobre o sistema.

2.2 - Sistemas multicomponentes

A calibração e a resolução de sistemas multicomponentes são duas das mais importantes áreas de pesquisa na quimiometria.⁽⁷³⁾ Nos últimos anos, têm sido publicados vários artigos com diferentes metodologias para a análise de dados composicionais, com o objetivo de identificar as espécies e estimar suas proporções. Entre estas metodologias podem-se citar (devido à escassa literatura em português, a maioria dos termos citados a seguir ainda não têm tradução) : “Target Factor Analysis” (TFA)⁽⁷⁴⁾, “Iterative Target Transformation Factor Analysis” (ITTFA)⁽⁷⁵⁾, “Abstract Factor Analysis” (AFA)⁽⁷⁶⁾, “Canonical Variates Analysis” (CVA)⁽⁷⁷⁾, “Generalized Rank Annihilation Factor Analysis” (GRAFA)⁽⁷⁸⁾, Regressão de Componentes Principais - (“Principal Components Regression” - PCR)⁽⁷⁹⁻⁸¹⁾, Mínimos Quadrados Parciais (“Partial Least Squares” - PLS)^(79,80). A aplicabilidade de cada método depende do nível de conhecimento do conjunto de dados submetidos à análise.

Quando as espécies podem ser separadas umas das outras, PLS e PCR são os mais usados. Estes métodos necessitam de um conjunto de calibração para encontrar uma relação entre a resposta analítica e as concentrações. O passo de calibração é seguido por um passo de previsão, no qual os resultados da calibração são usados para determinar as concentrações das espécies na mistura, através das respostas analíticas da amostra com composição desconhecida. Eles não requerem os valores individuais da concentração de cada espécie, mas um conjunto de calibração que contenha todos os fenômenos

físicos e químicos que podem influenciar os resultados das amostras de previsão.

Alguns métodos espectrofotométricos são baseados no modelo da lei de Beer-Lambert⁽⁸²⁻⁸⁴⁾, onde a absorbância em cada comprimento de onda é proporcional às concentrações das espécies. Assim, os espectros puros de todas menos uma espécies absorventes presentes nas amostras são necessários para o sucesso da calibração. Em casos práticos, muitas vezes as espécies puras não podem ser isoladas nem analisadas por meios químicos e estes métodos não podem ser aplicados.

Uma classificação de origem chinesa⁽⁷³⁾, divide os sistemas multicomponentes em brancos, cinzas e pretos, de acordo com a quantidade de informação espectral disponível a priori. Os sistemas brancos são aqueles em que se tem informação espectral disponível de todas as espécies químicas presentes. Nos sistemas cinzas, apenas parte da informação está disponível (normalmente tem-se espécies conhecidas na presença de interferentes desconhecidos). Nos sistemas pretos, não há nenhuma informação espectral disponível a respeito das espécies puras.

O sistema a ser estudado neste trabalho pode ser classificado como um sistema preto. A maioria dos métodos para resolução deste tipo de sistema utiliza uma decomposição em componentes principais (fatores) seguida de algum tipo de rotação, fornecendo os resultados correspondentes às espécies puras (concentrações e espectros).⁽⁷³⁾ Entre esses métodos, pode-se citar os baseados em Resolução de Curva por Auto-Modelagem ("Self-Modeling Curve Resolution" - SMCR)⁽⁸⁵⁾, que assumem duas condições: concentrações e espectros das espécies não negativos, e aditividade dos espectros puros. A maior dificuldade destes métodos consiste em achar uma rotação que leve a uma solução única.

O "Interactive Self-Modeling Multivariate Analysis" (ISMA)⁽⁸⁶⁾ e o "Simple-to-use Interactive Mixture Analysis" (SIMPLISMA)^(87,88) podem ser considerados

extensões do SMCR, que fazem uso extensivo de procedimentos gráficos. Eles utilizam os chamados diagramas de variância, que detectam a direção de maior informação no espaço multivariado, juntamente com o critério de máxima dissimilaridade para a obtenção dos espectros puros. O SIMPLISMA não utiliza componentes principais, e as chamadas variáveis puras (detectadas por um critério de máxima variância) são encontradas uma a uma, sendo que a projeção destas em cada dimensão é feita até que a matriz residual contenha só ruído.

Outros métodos são: o já citado ITTFA⁽⁷⁵⁾, que utiliza vetores teste refinados iterativamente para obter os componentes puros, e os métodos evolutivos, como a Análise de Fatores Evolutiva ("Evolving Factor Analysis" - EFA)^(89,90), que será discutida mais adiante. Existem ainda, métodos de resolução que necessitam de dados tridimensionais.⁽⁷³⁾

Para o sistema tratado neste trabalho, optou-se pela Análise de Fatores do Modo Q de Imbrie, um método originalmente usado em geologia. Para a sua apresentação, será necessário primeiro introduzir a Análise de Fatores.

2.3 - Análise de Fatores⁽⁹¹⁻⁹³⁾

Análise de Fatores é um termo usado para descrever certos métodos que analisam interrelações dentro de conjuntos de variáveis ou objetos. A idéia central é a obtenção de umas poucas variáveis hipotéticas (ou objetos), os chamados FATORES (também conhecidos como componentes principais ou variáveis latentes), que devem conservar a maior parte da informação contida nesses conjuntos.

Inicialmente, este tipo de análise foi desenvolvida por psicólogos, nos anos 40. Ela se diferencia dos métodos de classificação, podendo ser considerada

como um método de reconhecimento de padrões. Normalmente, uma certa confusão é feita entre os termos análise de fatores e análise de componentes principais. A diferença fundamental entre eles está no modo como os fatores são definidos. Na análise de componentes principais os fatores devem explicar o máximo da variância contida em todas as variáveis observadas, enquanto que na análise de fatores, eles devem explicar o máximo da intercorrelação entre as variáveis.

De uma maneira geral, um conjunto de dados químicos consiste de n objetos (que são amostras analíticas ou compostos químicos) descritos por p variáveis (altura de picos cromatográficos, concentração de elementos mais importantes e elementos traço, dados espectrais - no nosso caso, UV/VIS - , etc.). O conjunto de dados pode ser representado na forma de uma matriz $\mathbf{A}_{(n \times p)}$, com n linhas e p colunas, onde cada elemento da matriz, a_{ki} , representa o valor da i -ésima variável para o k -ésimo objeto:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1i} & \dots & a_{1p} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2i} & \dots & a_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ a_{k1} & a_{k2} & \dots & a_{ki} & \dots & a_{kp} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{ni} & \dots & a_{np} \end{bmatrix}$$

A matriz $\mathbf{A}$ pode, por sua vez, ser representada no espaço p -dimensional. O primeiro fator pode ser encontrado traçando-se uma linha reta na direção que explica o máximo de variância contida nos dados. O segundo fator deve ser ortogonal ao primeiro e explicar a maior parte da variância restante. E assim, sucessivamente, são obtidos os outros fatores. Matematicamente, isto equivale a operação de encontrar os autovetores e os autovalores da matriz. Cada autovalor corresponde à quantidade de variância explicada pelo seu autovetor associado,

sendo que os de valor muito pequeno (próximo de zero) podem ser descartados. Deve-se ressaltar que o ponto de maior dificuldade na análise de fatores, consiste justamente em se determinar o número exato de fatores significativos (o primeiro fator descartado corresponde a alguma interferência? ou a um componente real?).

Os dados originais são algumas vezes redundantes, porque contêm várias correlações entre as variáveis e entre os objetos. As novas variáveis (os fatores) são calculadas levando em conta essas correlações, mas elas mesmas não são correlacionadas entre si (por isso a ortogonalidade entre elas). Desta forma, a estrutura dos dados torna-se aparente no espaço destas novas variáveis, podendo ser mais facilmente interpretada.

A FIGURA 7 apresenta o exemplo de 30 amostras plotadas em função de dois comprimentos de onda, mostrando os fatores correspondentes.⁽⁹⁴⁾

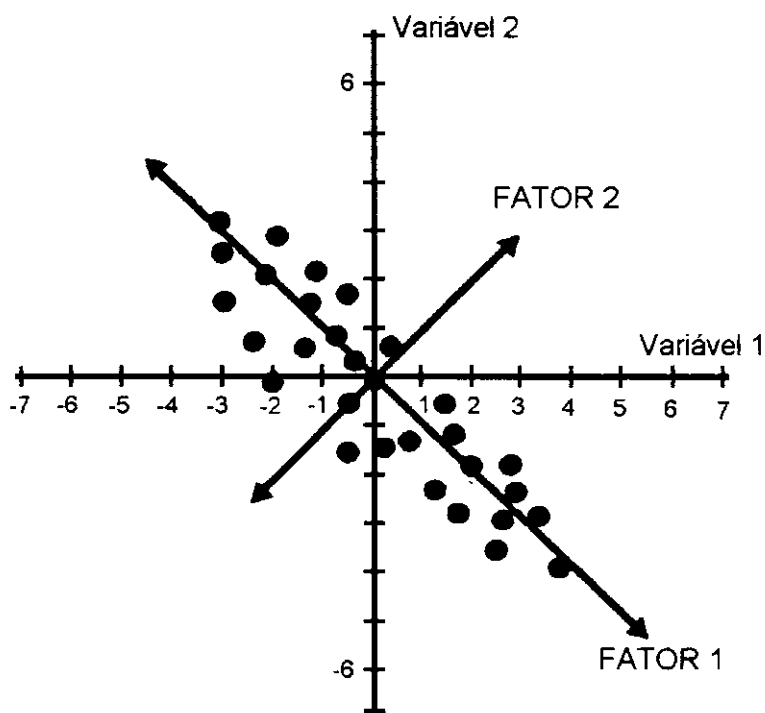


FIGURA 7: Uma matriz 30x2 plotada no espaço das variáveis, com os dois primeiros fatores⁽⁹⁴⁾

Obtidos os fatores, a matriz de dados **A** pode ser representada pelo seguinte produto:

$$\mathbf{A} = \mathbf{T} \mathbf{P}^t + \mathbf{E} \quad (6)$$

onde **T** é a matriz dos “scores”, **P** é a matriz dos “loadings” e **E** é a matriz dos resíduos (o subscrito t representa a transposta da matriz). Os “scores” correspondem à projeção de cada ponto na reta do fator. Os “loadings” são os pesos de cada variável nessa reta, e correspondem ao cosseno do ângulo formado entre o fator e a variável em questão.

A análise de fatores pode ser dividida em duas categorias: a análise do tipo Q descreve as interrelações entre objetos, enquanto a do tipo R analisa as interrelações entre as variáveis. Elas se diferenciam pelo tipo de normalização que é feita antes de se iniciar a análise, e também na forma de interpretação dos resultados. No modo Q, a matriz de dados **A** é multiplicada como **AA^t**, enquanto no modo R, o produto é **A^tA**. Na realidade, a direção da multiplicação não altera a solução. As diferentes soluções podem ser obtidas dependendo da forma que a normalização dos dados é feita, ou seja, normalização por linhas, por colunas ou ambas. Normalmente, as matrizes usadas no modo R são normalizadas para a obtenção das matrizes de correlação ou covariância, enquanto na análise de modo Q existem outros métodos.

2.4 - Análise de Fatores do Modo Q de Imbrie^(91,93)

Como já foi dito, o modo Q descreve as interrelações entre os objetos. De uma certa forma, os “scores” derivados da análise do tipo R proporcionam um meio de descrever essas relações, porém estas associações não são usualmente baseadas em uma medida adequada de similaridade. Portanto, a covariância ou a correlação não são os melhores critérios para julgar o grau de similaridade entre objetos.

O ponto de partida da análise do tipo Q é a construção de uma matriz $n \times n$ contendo o grau de similaridade entre todos os possíveis componentes. Além do método de Imbrie, existem também, o método de Gowers, que adota a distância euclidiana entre as amostras como índice de similaridade, e a análise de correspondência, que utiliza tabelas de contingência.

O método de modo Q de Imbrie define a similaridade das amostras considerando as proporções dos constituintes. O objetivo é encontrar o número mínimo de membros terminais q , dos quais as amostras observadas podem ser consideradas combinações. Esse número é determinado pela aproximação da matriz de dados por uma matriz de ordem menor, definindo um número de vetores linha que são linearmente independentes, bem como a dimensionalidade do sistema. A especificação da composição dos membros terminais exige, além disso, uma definição, pois existe um número de q composições que servirão igualmente bem. O método procura aqueles membros terminais (componentes puros ou outro padrão) que, quando comparados as amostras observadas, têm as mais diferentes composições.

A contribuição de cada membro terminal é obtida pelo uso da análise de autovetores. Esta análise é feita sobre uma matriz real e simétrica, obtida da matriz de dados.

Imbrie e Purdy⁽⁹⁵⁾ definiram um índice de similaridade proporcional conhecido como cosseno teta. Para duas amostras, n e m, o $\cos\theta$ é determinado por:

$$\cos\theta_{nm} = \frac{\sum_{j=1}^q a_{nj}a_{mj}}{\sqrt{\sum_{j=1}^q a_{nj}^2 \sum_{j=1}^q a_{mj}^2}} \quad (7)$$

Esta medida dá o cosseno do ângulo entre dois vetores no espaço p-dimensional. Se as p variáveis fossem escalonadas para média zero e variância igual a um, o coeficiente de correlação e o coeficiente cosseno teta seriam iguais. Para dados positivos este índice varia de zero, para dissimilaridade perfeita, até um, quando há similaridade completa.

Depois de calcular o cosseno teta para todos os possíveis pares de objetos, estes coeficientes são arranjados em uma matriz de associação **H** (que deve conter a separação angular de todos os objetos no espaço p-dimensional).

Esta operação pode ser realizada em dois passos. O primeiro é a formação de uma matriz diagonal, **D**_(n×n), cuja diagonal principal contém as raízes quadradas dos comprimentos dos vetores linha de **A**. A matriz **A**_(n×p) é normalizada por linha,

$$\mathbf{W}_{(n \times p)} = \mathbf{D}^{-1} \mathbf{A} \quad (8)$$

onde a matriz **D**⁻¹ representa a inversa da matriz **D** e cada vetor na matriz **W** tem comprimento unitário. A matriz de similaridade ou associação é calculada por:

$$\mathbf{H} = \mathbf{W}\mathbf{W}^t = \mathbf{D}^{-1} \mathbf{A}\mathbf{A}^t \mathbf{D}^{-1}. \quad (9)$$

Esta matriz é, conseqüentemente, o momento do produto maior da matriz de dados normalizados por linha e pode ser expressa aproximadamente como o produto de uma matriz "loading", $\mathbf{P}_{(n \times q)}$, e uma matriz fator "score", $\mathbf{T}_{(p \times q)}$, onde q é o "rank" (posto) aproximado da matriz $\mathbf{W}$.

A matriz dos "loadings" representa a composição dos n objetos originais em termos dos q novos fatores, enquanto a matriz dos "scores" representa as p variáveis originais em função destes q fatores.

A matriz quadrada e simétrica, $\mathbf{H}$, pode ser fatorada como: $\mathbf{H} = \mathbf{U}\mathbf{\Lambda}\mathbf{U}^t$, onde $\mathbf{U}$ é a matriz dos autovetores e $\mathbf{\Lambda}$ a matriz diagonal dos autovalores associados. Assim, obtêm-se $\mathbf{P} = \mathbf{U}\mathbf{\Lambda}^{1/2}$ e $\mathbf{T} = \mathbf{W}^t\mathbf{P}\mathbf{\Lambda}^{-1}$. Devemos enfatizar que as matrizes $\mathbf{P}$ e $\mathbf{T}$ derivadas no modo Q não são as iguais àquelas derivadas no modo R.

A normalização por linha não afeta a relação de proporcionalidade entre as variáveis, contudo remove o efeito da diferença de tamanho entre as amostras. Uma vez obtida a matriz $\mathbf{P}$, ela pode ser rodada para $\mathbf{F}$, através da rotação varimax.

2.4.1 - Rotação Varimax⁽⁹¹⁻⁹³⁾

No passo anterior, o número de membros terminais, q , foi determinado em primeira ordem de aproximação, pelo número de autovalores significativos. Contudo, esses membros terminais nem sempre podem ser facilmente interpretados.

A técnica de Rotação Varimax procura uma posição mais facilmente interpretável. Ela roda rigidamente os eixos dos fatores de tal forma que eles coincidam com os vetores mais divergentes no espaço. Isto é feito maximizando a

variância dos “loadings” sob cada fator, com a restrição de que os fatores retenham a sua ortogonalidade.

A relação entre as matrizes **P** e **F** é:

$$\mathbf{F} = \mathbf{R}\mathbf{P} \quad (10)$$

onde $\mathbf{R}_{(q \times q)}$ é a matriz de transformação e $\mathbf{F}_{(n \times q)}$ é a matriz dos fatores “loadings” Varimax. Cada linha corresponde a uma amostra e cada coluna representa um fator.

2.4.2 - Projeção Oblíqua de Imbrie⁽⁹¹⁾

Imbrie⁽⁹⁶⁾ descreveu um procedimento para projeção oblíqua que roda os eixos Varimax ortogonais até que eles coincidam com os vetores mais divergentes, que passam a ser os membros terminais. Desta forma todas as outras amostras são definidas como proporções destes membros terminais. Os fatores resultantes apresentam a desvantagem de não conservar a ortogonalidade (embora não estejam muito distantes dela); por outro lado, correspondem a amostras reais, o que é uma vantagem em algumas situações.

Isto é feito, construindo-se uma matriz $\mathbf{V}_{(q \times q)}$, que contenha os mais altos valores absolutos dos “loadings” Varimax em cada coluna das amostras mais divergentes. Então a matriz projeção oblíqua é:

$$\mathbf{C} = \mathbf{F}\mathbf{V}^{-1}. \quad (11)$$

Os “loadings” dos membros terminais têm valores iguais a um, indicando que estes vetores são os eixos de referência. Os outros “loadings” são as projeções dos outros vetores linha sobre estes eixos. O procedimento é iterativo e encontra os vetores mais divergentes na matriz de dados.

Os vetores linha da matriz **C** dão as contribuições proporcionais dos membros terminais normalizados para os vetores das amostras normalizados. Para recalcular os valores em termos dos dados originais, é necessário dividir cada vetor coluna da matriz **C** pelo comprimento do vetor correspondente dos membros terminais que eles representam; isto desnormaliza os vetores coluna da matriz **C**.

2.5 - Método da Matriz **K**⁽⁸²⁻⁸⁴⁾

O método baseia-se na lei de Beer-Lambert,

$$A_j = \sum_{i=1}^q a_{ij} b c_i , \quad (12)$$

onde A_j é a absorvância de uma amostra multicomponente (ou referência) em um comprimento de onda j , a_{ij} é a absorvância da espécie i no comprimento de onda j , b é o caminho ótico e c_i é a concentração do i -ésimo componente (q componentes possíveis em cada mistura). Definindo k_{ij} como o produto $a_{ij}b$ e adicionando o erro aleatório e_j ao espectro, em cada comprimento de onda j , temos:

$$A_j = \sum_{i=1}^q k_{ij} c_i + e_j . \quad (13)$$

Se um conjunto de misturas conhecidas é usado como referência na fase de calibração das análises, uma série de equações simultâneas podem ser usadas para descrever os espectros das misturas. Em notação matricial estas equações são dadas por:

$$\mathbf{A}^t = \mathbf{K}\mathbf{C} + \mathbf{E} \quad (14)$$

onde a matriz $\mathbf{A}^t_{(p \times n)}$, neste caso, corresponde a transposta da matriz $\mathbf{A}$, citada acima, $\mathbf{C}_{(q \times n)}$ é a matriz das concentrações de cada um dos q componentes nas amostras ($n \geq q$, pois se $q > n$, a matriz $\mathbf{K}$ não poderá ser invertida), $\mathbf{K}$ é uma matriz $p \times q$, onde os termos K_{ij} são estimados pelo método dos mínimos quadrados e $\mathbf{E}_{(p \times n)}$ contém os erros experimentais para cada espectro.

Se a lei de Beer-Lambert é válida, então as colunas da matriz $\mathbf{K}$ serão iguais às absorvâncias dos espectros das espécies puras, na concentração e caminho ótico unitários, nos comprimentos de onda usados na análise. Se a matriz $\mathbf{C}\mathbf{C}'$ não for singular, a solução dos mínimos quadrados ponderados para a equação acima torna-se:

$$\mathbf{K}^* = \mathbf{A}\mathbf{C}'(\mathbf{C}\mathbf{C}')^{-1} \quad (15)$$

onde $\mathbf{K}^*$ é a matriz dos espectros estimados.

Esta matriz pode portanto ser usada para determinar as concentrações das amostras de previsão:

$$\mathbf{A}^s = \mathbf{K}\mathbf{C} + \mathbf{E} \quad (16)$$

onde a matriz $\mathbf{A}^s$ contém as absorvâncias das amostras de composição não conhecida, a matriz $\mathbf{K}$ contém os espectros das espécies puros e a matriz $\mathbf{C}$, as concentrações dos componentes nas amostras de previsão.

Substituindo $\mathbf{K}$ por $\mathbf{K}^*$, a concentração estimada pelos mínimos quadrados não ponderados, $\mathbf{C}^*$, torna-se:

$$\mathbf{C}^* = (\mathbf{K}^{*t}\mathbf{K}^*)^{-1}\mathbf{K}^*\mathbf{A}^s \quad (17)$$

assumindo que a matriz inversa existe.

Deve-se ressaltar que neste trabalho, o objetivo será obter a matriz **K** dos espectros das espécies puras, a partir das concentrações estimadas na análise do modo Q de Imbrie.

2.6 - Outros métodos quimiométricos utilizados

2.6.1 - Análise de Correspondência^(91,97)

A análise de correspondência é um tipo de análise de fatores, desenvolvida por Benzécri⁽⁹⁸⁾, que combina algumas das vantagens das técnicas de modo Q e modo R. Esta análise gera um espaço que simultaneamente representa as amostras e as variáveis, devido ao tratamento simétrico das linhas e colunas da matriz **A**_(n×p) (os dados de **A** não podem ser negativos). O objetivo do método é obter os fatores “loading” do modo R e os fatores “loading” do modo Q, em escalas equivalentes, permitindo uma comparação geométrica direta entre as amostras e/ou variáveis. A matriz de dados **A** é transformada usando a relação :

$$b_{kj} = \frac{A_{kj}}{\sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^p A_{kj}} \quad (18),$$

formando a matriz **B**.

A transformação da matriz **A** para **B**, converte os elementos em proporções. Cada elemento da matriz **B** é escalonado para b_{kj} / b_j , onde b_j é a soma da j-ésima linha e $\sum_{j=1}^p \frac{b_{kj}}{b_j} = 1$; assim, a soma de cada linha é igual a um.

Para obter a medida de similaridade entre as amostras são usadas as chamadas tabelas de contingência. A matriz **B** deve ser transformada usando,

$$\mathbf{W} = \mathbf{D}_r^{1/2} \mathbf{B} \mathbf{D}_c^{1/2} \quad (19)$$

onde $\mathbf{D}_{c(p \times p)}$ é uma matriz diagonal, contendo as somas das colunas da matriz **B** na diagonal principal, e $\mathbf{D}_r(n \times n)$ é outra matriz diagonal, contendo as somas das linhas da matriz **B**. Os cálculos manipulados algebricamente, rendem um tipo de matriz de covariância **C**, calculada como:

$$\mathbf{C} = \mathbf{W}'\mathbf{W} = \left(\mathbf{D}_c^{1/2} \mathbf{B}' \mathbf{D}_r^{1/2} \right) \left(\mathbf{D}_r^{1/2} \mathbf{B} \mathbf{D}_c^{1/2} \right) \quad (20)$$

Como existe uma dualidade entre o modo R e o modo Q, ambos os “loadings” podem ser obtidos fatorando o produto menor da matriz de dados transformada.

2.6.2 - Análise de Fatores Evolutiva^(89,90,99)

A idéia central da Análise de Fatores Evolutiva (“Evolving Factor Analysis” - EFA) é o acompanhamento da evolução do “rank” total da matriz de dados **A**, em função do tempo (ou outra variável - no nosso caso pH). O “rank”, ou posto, define a dimensionalidade da matriz e portanto, o número de componentes no sistema (fatores). Este acompanhamento é feito pelo exame das submatrizes **A_i**, de **A**, formadas pelos primeiros *i* resultados (espectros ou cromatogramas). À medida que uma nova espécie surge, o “rank” de **A** aumenta de uma unidade, podendo ser acompanhado graficamente. Uma varredura no sentido inverso permite o conhecimento do ponto em que cada espécie desaparece. A combinação destes dois resultados permite a definição das chamadas janelas de

concentração, que são as regiões de existência de cada espécie. A FIGURA 8 ilustra o acompanhamento do "rank" em uma eluição cromatográfica com picos sobrepostos.⁽⁸⁹⁾

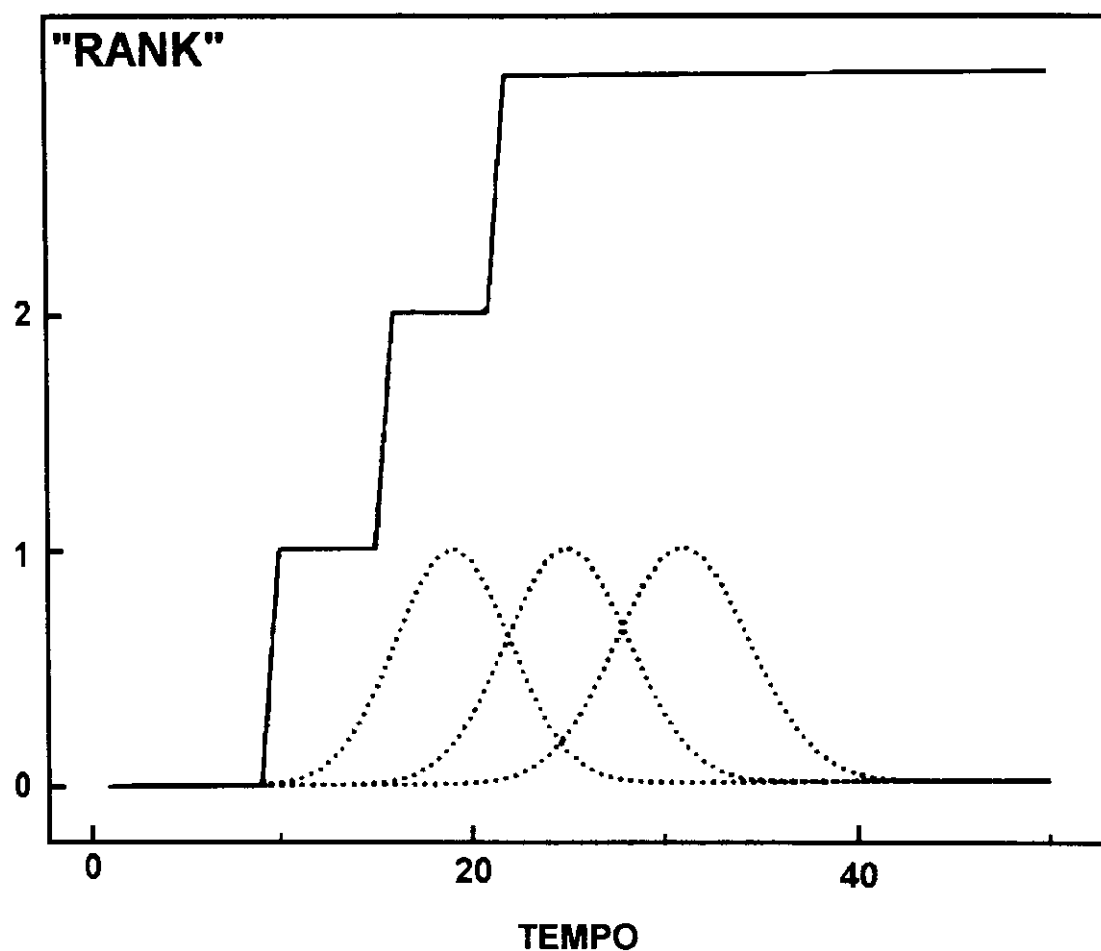


FIGURA 8: Evolução do "rank" de uma matriz de medidas de um processo de eluição cromatográfica com picos sobrepostos⁽⁸⁹⁾

III - OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o estudo da distribuição das diferentes espécies de cromo(VI) em soluções aquosas diluídas. Serão aplicados métodos quimiométricos a espectros de absorção UV/Visível de soluções de dicromato de potássio, visando a determinação do número de espécies de cromo(VI), suas concentrações relativas e o perfil dos espectros puros de cada componente, em função das condições da amostra, tais como pH, concentração de cromo(VI) e força iônica.

Será avaliado o potencial do método Análise de Fatores do Modo Q de Imbrie, para determinar a composição química dos componentes envolvidos no equilíbrio do Cr(VI) (sem uso do conhecimento anterior dos componentes puros ou suas concentrações). Este método será combinado com o Método da Matriz K, afim de se obter os espectros dos componentes puros, para identificar as espécies presentes no equilíbrio. Também serão utilizados outros dois métodos quimiométricos: a Análise de Correspondência, para se ter uma interpretação geométrica do problema; e a Análise de Fatores Evolutiva, para confirmar o número de espécies e as suas regiões de existência.

IV - PARTE EXPERIMENTAL

4.1 - Instrumentação

- Espectrofotômetro UV/Visível (interfaciado): Hewlett Packard - modelo HP 8452A, com arranjo de diodos (de 180 a 820 nm, com resolução de 2 nm);
- Sistema Computacional (interfaciamento): PC/AT 486;
- pHmêtro: Micronal - modelo B375 (resolução 0,001 unidades);
- Eletrodo: combinado de vidro/Ag/AgCl;
- Balança analítica: Fisher Scientific - modelo A-250 (sensibilidade 0,0001g).

Para conferir a calibração do espectrofotômetro foram utilizadas soluções de dicromato de potássio, perclorato de lantânio e benzeno.

4.2 - Reagentes

- Dicromato de Potássio ($K_2Cr_2O_7$): Riolab (penta-recristalizado e seco a $70^\circ C$ em uma estufa, por dois dias);
- Ácido Perclórico ($HClO_4$): p.a. - Merck (aproximadamente 70%);
- Perclorato de Sódio Monohidratado ($NaClO_4 \cdot H_2O$): p.a. - Merck;
- Hidróxido de Sódio ($NaOH$): p.a. - Merck;
- Hidróxido de Potássio (KOH): p.a. - Merck.

Tanto para a recristalização do $K_2Cr_2O_7$, como para a preparação de todas as soluções utilizadas neste trabalho, foi empregada água desionizada obtida em um desionizador Milli-Q Plus.

4.3 - Preparação das soluções estoque

Uma solução estoque de Cr(VI) foi preparada pela dissolução de 4,8973 g de $K_2Cr_2O_7$ (deixado por um dia no dessecador) em água, num balão volumétrico de 1000 mL, e o volume completado até o menisco. A solução foi padronizada seguindo o método descrito por Vogel⁽¹⁰⁰⁾, baseado na redução de Cr(VI) por Fe(II) em meio ácido, usando difenilamino sulfonato de sódio como indicador. A concentração de Cr(VI) encontrada foi de $3,33 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Foram preparadas ainda, duas soluções intermediárias com concentrações de $3,33 \cdot 10^{-3}$ e $3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L em Cr(VI): foram pipetados respectivamente, 50,0 e 5,00 mL da solução estoque de Cr(VI) em balões volumétricos de 500,0 mL.

Soluções de concentrações 6,0, 0,10, 0,010 e 0,0010 mol/L em H^+ foram preparadas a partir de $HClO_4$ concentrado (11,09 mol/L, padronizado contra NaOH). Soluções de concentrações 0,1, 0,01 e 0,001 mol/L em OH^- foram preparadas a partir de KOH ou NaOH, por simples pesagem e diluição em água. Uma solução 1,00 mol/L de $NaClO_4$ foi preparada pela diluição de 140,5g do sal monohidratado em água, em um balão volumétrico de 1000 mL. O $NaClO_4$, que é muito higroscópico, foi previamente deixado em um dessecador à vácuo por dois dias.

4.4 - Preparação dos conjuntos de soluções problema

4.4.1 - Conjuntos de soluções sem controle de força iônica

Dois conjuntos de soluções de Cr(VI) com concentrações de $3,33 \cdot 10^{-5}$ e $3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L, e pH variando entre 1 e 12, foram preparados em duplicata. O pH das soluções foi controlado com o uso de $HClO_4$ ou KOH.

Cada conjunto apresentou entre 12 e 16 soluções de $K_2Cr_2O_7$ preparadas em balões volumétricos de 100,0 mL, com valores aproximados de pH variando entre 1 e 4, e 8 e 12, de uma unidade, e entre 4 e 8, de meia unidade. Para as soluções de pH abaixo de 4 e acima de 8 não houve problemas com o ajuste do valor do pH, já que as quantidades de ácido ou base a serem adicionadas foram facilmente calculadas. Para as soluções de pH entre 4 e 8 entretanto, houve maiores dificuldades devido à incerteza quanto a extensão da hidrólise do dicromato, à sensibilidade na variação do pH e à necessidade de manter a concentração de Cr(VI) constante.

Para o conjunto de $[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, foram pipetados 10,0 mL da solução intermediária de $\text{Cr(VI)} 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ em cada balão. Para o conjunto de $[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, foram pipetados 10,0 mL da solução $3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ em Cr(VI) em cada balão.

Para as soluções de pH abaixo de 4 e acima de 8, simplesmente foram adicionadas as quantidades de ácido ou base calculadas para a diluição em água pura, antes de completado o balão, independente da hidrólise do dicromato. Para as soluções de pH entre 4 e 8 no entanto, foi utilizado um procedimento por tentativa e erro: a quantidade de ácido ou base a ser adicionada foi estimada, o volume final completado com água e o pH medido; caso o valor do pH não se aproximasse do desejado, a solução era descartada e uma nova solução preparada, com a quantidade de ácido ou base corrigida; o procedimento era repetido até a obtenção do pH desejado; com isto, foi estimada a quantidade de H^+ ou OH^- a ser adicionada para se obter um determinado valor de pH, em ambas as concentrações de Cr(VI) .

4.4.2 - Conjuntos de soluções com força iônica controlada ($I=0,5\text{mol/L}$)

Os experimentos foram repetidos (concentrações de Cr(VI) iguais a $3,33 \cdot 10^{-4}$ e $3,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) com a força iônica do meio mantida constante em $0,50 \text{ mol/L}$, usando perclorato de sódio. As soluções foram preparadas pela adição, na seguinte ordem, de: Cr(VI) ; um volume de NaClO_4 suficiente para obter uma força iônica final de $0,50 \text{ mol/L}$; um volume de ácido ou base necessário para o controle do pH; e finalmente, água para completar o volume. Nestas amostras foi utilizado NaOH , ao invés de KOH , para o ajuste do pH das soluções básicas, pois o KClO_4 é pouco solúvel.

4.4.3 - Conjunto de soluções abrangendo faixa de alta acidez (pH<0)

Foi feito ainda, um estudo na faixa de alta concentração de H^+ . Doze soluções de $[Cr(VI)] = 3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L foram preparadas, com $[H^+]$ variando entre 0,50 e 6,0 mol/L (de 0,5 em 0,5). As soluções foram feitas em balões de 50 mL, pela adição inicial de água e um volume suficiente de $HClO_4$ concentrado (até aproximadamente 80% do balão), seguida de 5,00 mL de $Cr(VI)$ $3,33 \cdot 10^{-3}$ mol/L e por fim, água até completar o volume. O $Cr(VI)$ foi adicionado por último e o espectro da solução medido logo após o seu preparo, para evitar uma possível perda de $Cr(VI)$ devido à redução a $Cr(III)$, que ocorre em meio ácido concentrado.^(25,26,29) Para estas soluções não houve controle de força iônica. Elas foram analisadas juntamente com o restante das soluções de $[Cr(VI)]$ $3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L (pH entre 1 e 12), como um único conjunto.

4.5 - Obtenção dos espectros

Alíquotas das soluções foram transferidas para uma cubeta de quartzo de 1,00 cm de caminho ótico. Os espectros foram registrados em absorbância relativa, entre 190 e 820 nm. Foi utilizada como branco água desionizada. A temperatura das soluções esteve em torno de 22 °C (medidas com um termômetro).

Na FIGURA 9 é apresentado um espectro típico de $Cr(VI)$, para uma solução $3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L, em pH 4,0 ($I = 0,50$ mol/L).

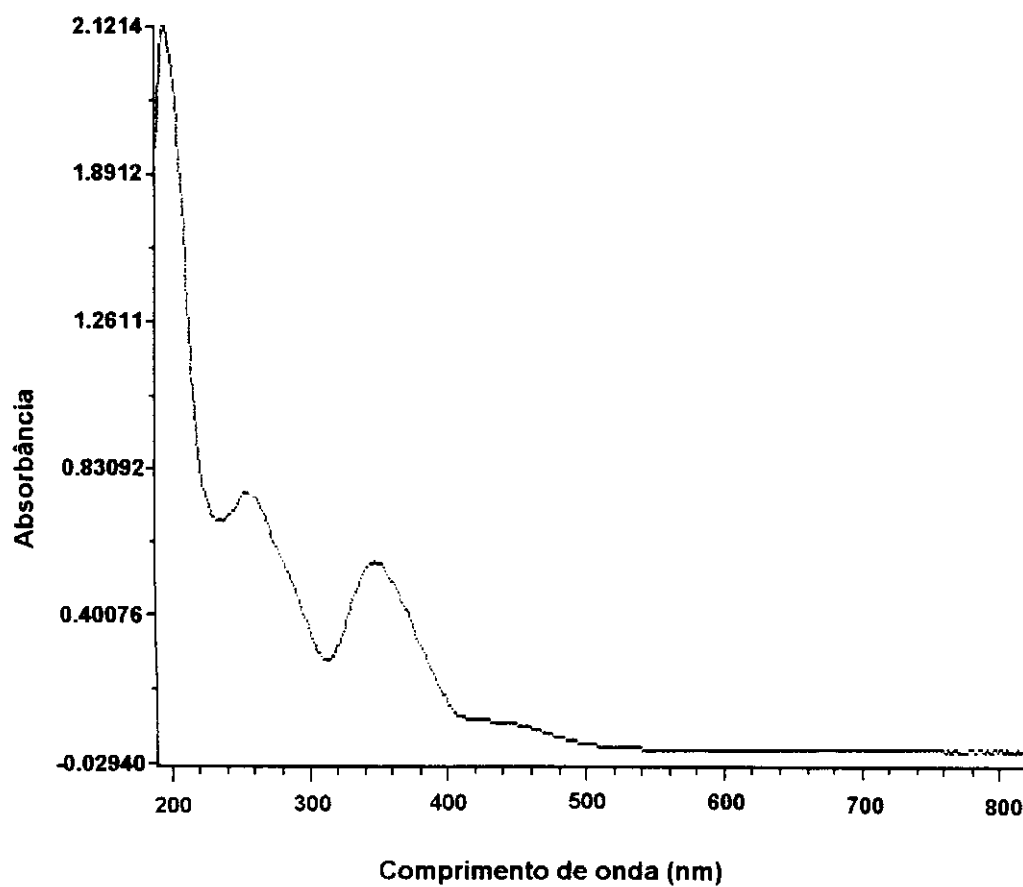


FIGURA 9: Espectro de uma solução $3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L em Cr(VI) , de pH 4,0 e $I = 0,50$ mol/L

4.6 - Tratamento dos dados

Para o tratamento quimiométrico, foram utilizadas as regiões dos espectros entre 230 e 460 nm, em 116 comprimentos de onda igualmente espaçados.

Todos os programas de análise quimiométrica* utilizados neste trabalho, com exceção da Análise de Fatores Evolutiva, foram desenvolvidos pela Professora Ieda S. Scarminio (Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina/UEL). Estes programas foram feitos em linguagem FORTRAN 77 para serem utilizados em ambiente DOS. O primeiro programa, chamado aqui de "MARC", foi usado para construir os conjuntos de dados a partir dos espectros, com de 15 a 20 amostras e 116 variáveis. A análise de fatores do modo Q de Imbrie foi feita com os programas "FAT" e "ROTACAO". O programa "NORMA" foi utilizado para normalizar os resultados obtidos da saída do programa "ROTAÇÃO"; esta análise fornece a composição de cada amostra de acordo com o número de fatores. Para o método da matriz K foi usado o programa "MATRIZK", que trata os dados obtidos na análise do tipo Q. Os espectros dos componentes puros foram plotados no "Origin" (em ambiente Windows), a partir da importação do arquivo 'work05.dat', gerado pelo "MATRIZK". Para a análise por correspondência, foi usado o programa "CORRESP" (desenvolvido conjuntamente com o Prof. Ronei J. Poppi - IQ/UNICAMP) no tratamento dos dados e o programa gráfico "VARVAR" que plota os resultados; os gráficos obtidos permitem visualizar melhor a composição do sistema.

Na Análise de Fatores Evolutiva, foi utilizado o "MATLAB"***. Os espectros foram registrados com a região de 230 a 460 nm previamente selecionada. Uma matriz contendo estes espectros em ordem crescente foi construída e em seguida, transposta. A análise foi efetuada sobre esta matriz nas direções direta e inversa.

* Os programas citados estão disponíveis com a Prof^a Ieda Spacino Scarminio no Departamento de Química - Centro de Ciências Exatas, na Universidade Estadual de Londrina (UEL); Caixa Postal 6001, CEP: 86051-970, Londrina/PR.

** Origin, versão 3.5 - Microcal Software Inc., One Roundhouse Plaza, Nothampton, MA, 01060, USA.

*** MATLAB, versão 4.2 - The Mathworks Inc., 24 Prime Park Way, Natick, MA, 01760-1500, USA.

V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Escolha da faixa de comprimento de onda de análise

Em todos os espectros, dos 320 pontos originais (λ entre 180 e 820 nm), apenas 116 (λ entre 230 e 460 nm) foram utilizados na análise quimiométrica. Inicialmente, a porção à direita dos espectros (a partir da região de 500 nm) foi descartada, pois, além de não mostrar contribuição significativa para a análise (não se observa nenhum pico relativo ao Cr(VI) nessa região), ela apresentava uma grande quantidade de ruído.

No decorrer dos primeiros experimentos, notou-se que uma forte absorção presente na parte inicial dos espectros, se mantinha estável na região de pH 1-7 e aumentava depois, de maneira proporcional ao aumento do pH. Espectros de soluções contendo somente NaOH confirmaram a hipótese levantada, de que esta absorção era relativa à espécie OH^- . Este fato incluía mais um fator no resultado final da análise, indicando a presença de mais uma espécie na faixa de pH acima de 7. Por isso, a região de 190 a 228 nm foi descartada.

Os resultados a seguir são baseados na análise quimiométrica dos espectros, na região de 230 a 460 nm.

5.2 - Análise de Fatores do Modo Q de Imbrie

O programa de Análise de Fatores do Modo Q de Imbrie reduz as 116 variáveis originais (os 116 comprimentos de onda, em cada espectro), eliminando a correlação existente entre elas, a um número de variáveis que explique o máximo de informação (a maior porcentagem de variância contida nos dados), as quais são chamadas de fatores (ou componentes principais). Considerando que os espectros seguem a Lei de Beer, cada um deles deve ser uma combinação linear das absorbâncias das diferentes espécies de Cr(VI) que estão presentes na solução. O programa registra os 116 pontos de cada espectro e identifica, entre os espectros, quais os “mais diferentes”, assumindo estes como puros; isto não quer dizer que somente uma espécie de Cr(VI) esteja presente mas, que neste espectro, uma dessas espécie predomina na maior quantidade possível, em relação aos outros espectros. Este fato implica na necessidade da presença de amostras com composição pura (uma única espécie presente) ou próximas disto. Ao final da análise, é obtida a composição de cada amostra em função dos fatores, que equivale à composição de cada solução em termos das espécies de Cr(VI).

O programa apresenta ainda, a opção de escolha do número de fatores. O analista pode testar diversos números e deve tomar sua decisão com base em considerações tanto do ponto de vista estatístico quanto do ponto de vista químico. Como já foi mencionado, a escolha do número correto de fatores se constitui no ponto de maior dificuldade.

No APÊNDICE A são mostrados os conjuntos de espectros (entre 230 e 420 nm) que foram analisados, plotados em gráficos tridimensionais. Os espectros das amostras são apresentados em ordem crescente de pH.

No APÊNDICE B são apresentados os resultados finais da Análise de Fatores do Modo Q de Imbrie para cada conjunto de espectros. Estes resultados já estão na forma de tabelas, contendo as frações das espécies de Cr(VI) em função do pH. Em alguns casos, valores de 0,98 ou 0,99 foram arredondados para 1,00, levando em conta "o sentido químico dos dados" (por exemplo, quando uma espécie aparece com valor de 0,99 em pH 2 e 1,00 em pH 3, passando a decrescer em seguida). A exatidão e a precisão dos resultados podem ser consideradas um tanto limitadas por motivos que discutiremos a seguir. Portanto, as distribuições das espécies obtidas serão consideradas mais sobre o aspecto qualitativo do que quantitativo.

5.2.1 - Conjuntos de soluções sem controle de força iônica

Foram analisados, na faixa de pH de 1 a 12, dois conjuntos de soluções: um de $[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ e outro de $[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. Ambas as análises foram repetidas duas vezes, sendo os resultados concordantes.

Um modelo com dois fatores se mostrou o mais adequado para todos os conjuntos. Foram testados também modelos com 3, 4 e 5 fatores, os quais mostraram resultados claramente não adequados. Estes resultados incluem distribuições contendo vários valores superiores a um, e outras sem sentido químico, como por exemplo, as que indicam distribuições oscilantes de certas espécies (que surgidas em um faixa de pH, desaparecem e voltam a aparecer em outra). Além disso, em todos os casos os dois primeiros fatores explicaram mais

de 99,90 % da variância total. A conclusão foi de que em nenhum caso, o possível terceiro fator corresponderia a uma espécie real.

As duas espécies foram facilmente identificadas como sendo os íons HCrO_4^- e CrO_4^{2-} . A identificação se baseou nas distribuições esperadas pela literatura^(25,32,45,58,59) e nos espectros obtidos pelo método da matriz K, os quais serão discutidos na seção seguinte. Na faixa de concentração em que trabalhamos (até $3,3 \cdot 10^{-4}$ mol/L), espera-se a ausência ou presença em quantidade insignificante da espécie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ^(25,32,58,59). Esta escolha foi feita de propósito, pois em concentrações de Cr(VI) maiores, o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ está presente na mesma faixa de pH do HCrO_4^- (vide figura 2, na introdução), limitando a análise, já que não haverá nenhuma amostra de composição pura.

As FIGURAS 10 e 11 mostram as distribuições obtidas para $[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L. As porcentagens de variância total explicadas por estes modelos foram, respectivamente, 99,99 % e 99,93 %. As FIGURAS 12 e 13 mostram as distribuições para $[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-5}$ mol/L. As variâncias explicadas representam 99,96 % e 99,97 % do total, respectivamente.

As distribuições obtidas foram comparadas com as tabelas de distribuições de espécies de Cr(VI) em função do pH e da $[\text{Cr(VI)}]$, de Tong e Li⁽⁵⁸⁾ (tabela 3, na introdução). Os resultados mostraram uma razoável concordância. A existência do íon CrO_4^{2-} como praticamente única espécie de Cr(VI) acima de pH 8, também está de acordo com a maioria dos autores encontrados na literatura^(8,15,32,45,53,59). Além disso, o perfil das figuras 10-12 é muito semelhante ao da distribuição apresentada por Cresser e Hargitt⁽⁵⁹⁾ (figura 3), para uma solução $7,7 \cdot 10^{-5}$ mol/L em Cr(VI).

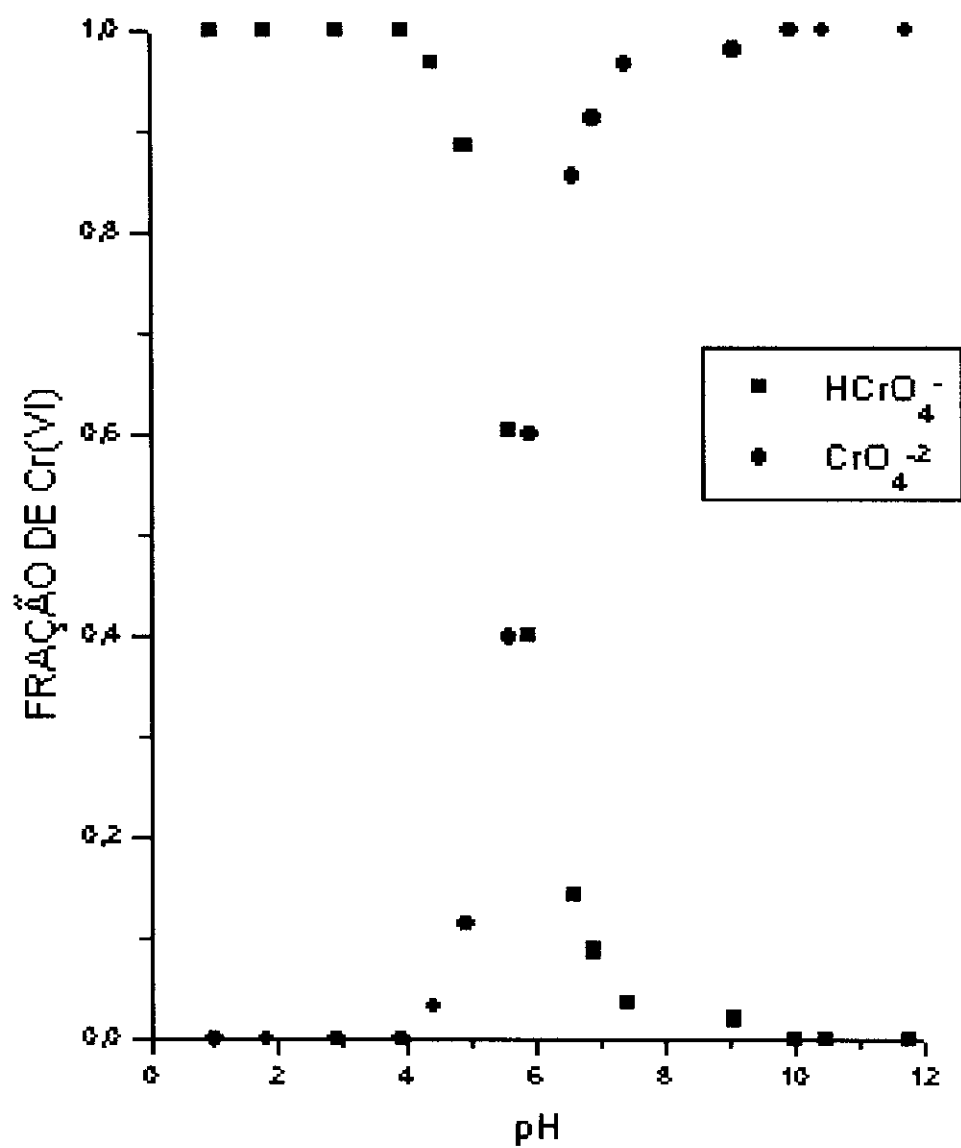


FIGURA 10: Distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH
[Cr(VI)] = $3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L, sem controle de força iônica

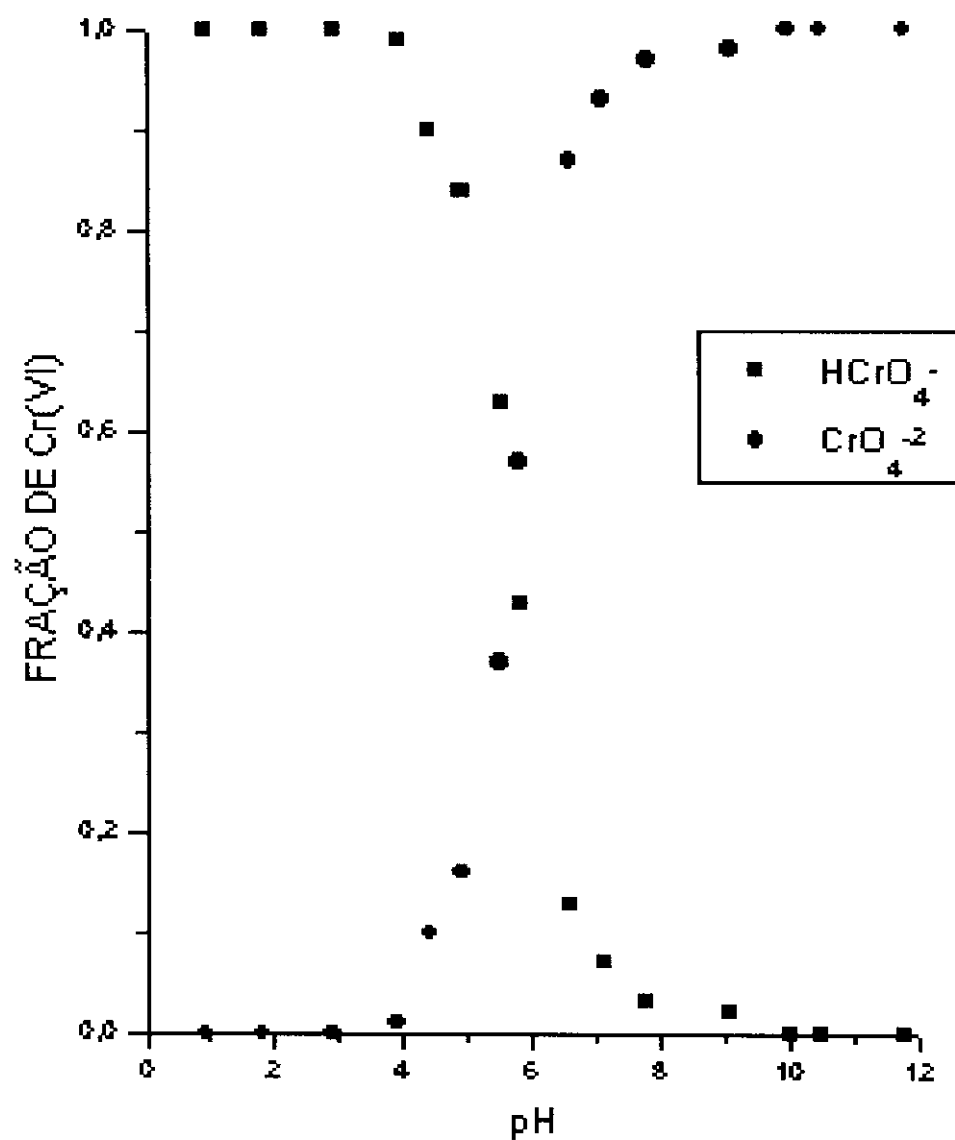


FIGURA 11: Distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH
[Cr(VI)] = $3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L, sem controle de força iônica (duplicata)

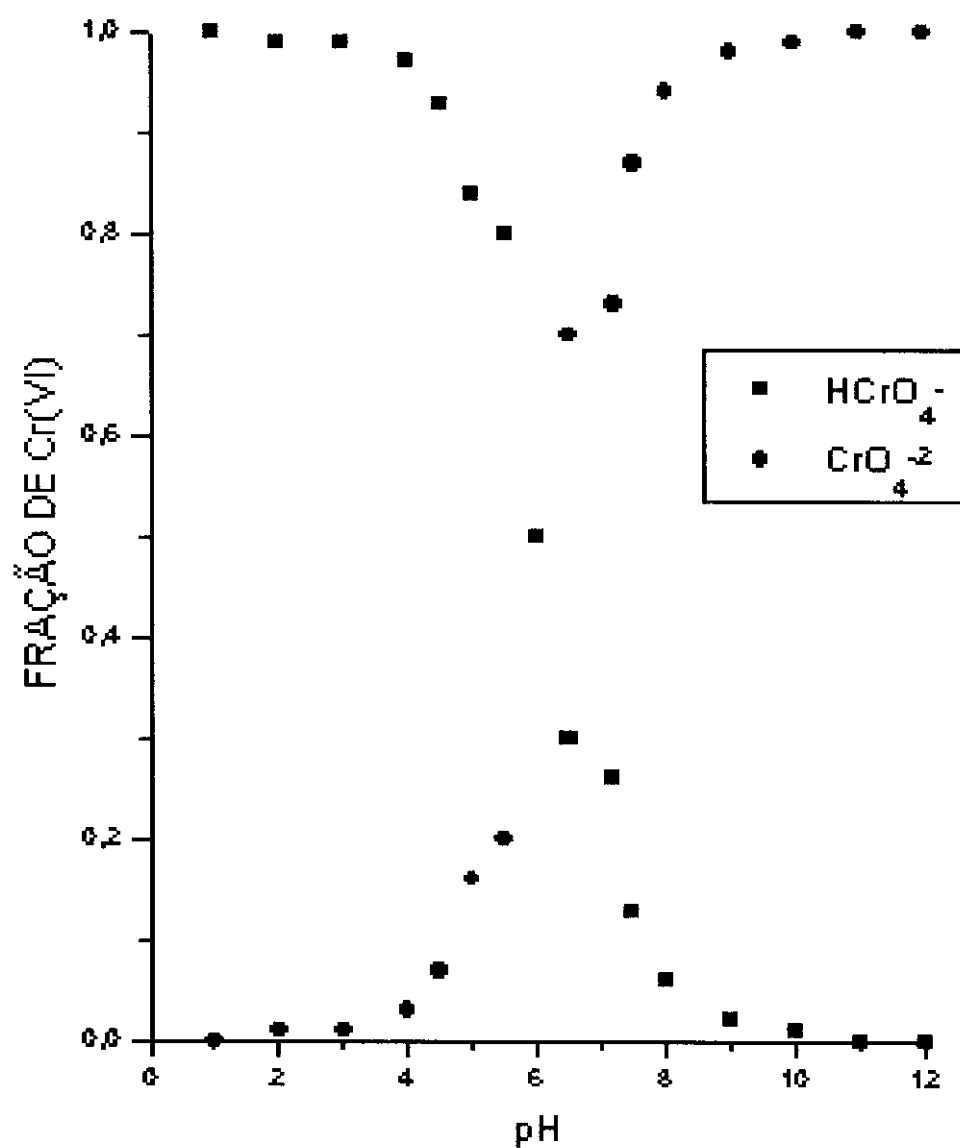


FIGURA 12: Distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH
[Cr(VI)] = $3,33 \cdot 10^{-5}$ mol/L, sem controle de força iônica

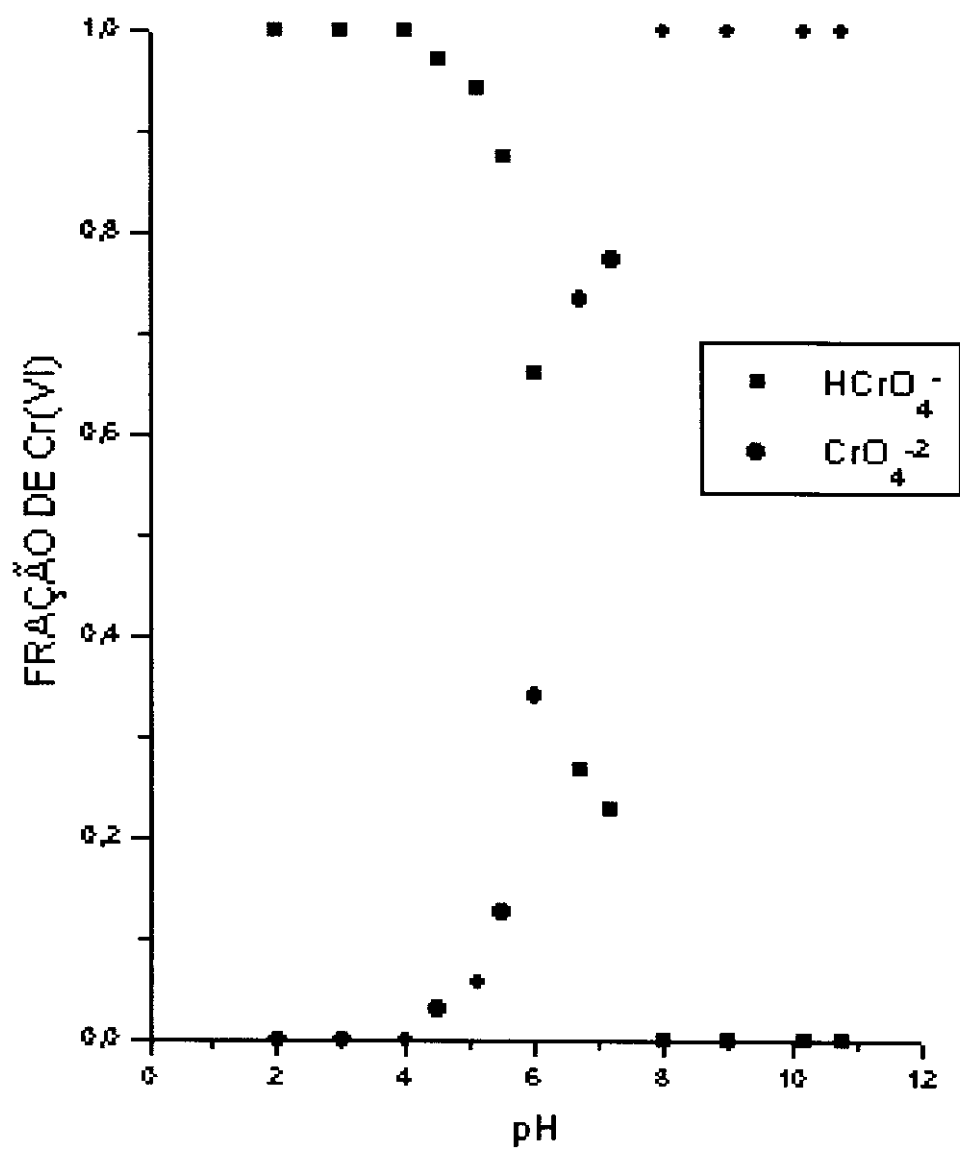


FIGURA 13: Distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH
[Cr(VI)] = $3,33 \cdot 10^{-5}$ mol/L, sem controle de força iônica (duplicata)

Por fim, a comparação dos conjuntos de diferentes concentrações de Cr(VI) entre si mostra que a espécie HCrO_4^- sobrevive a pHs um pouco maiores à medida em que a concentração de Cr(VI) diminui. Este fato também está de acordo com o esperado pela literatura⁽⁵⁸⁾ (vide tabela 3).

5.2.2 - Conjuntos de soluções com força iônica controlada ($I=0,5\text{mol/L}$)

O experimento anterior foi repetido, com a força iônica mantida constante em $0,50\text{ mol/L}$, com NaClO_4 . Foi usado NaClO_4 , pois o KClO_4 é muito pouco solúvel em água. Esta comparação é necessária, já que a maioria dos experimentos descritos na literatura foram feitos com a força iônica controlada. Além disso, medidas de pH em força iônica muito baixa apresentam várias dificuldades. Os pHmêtros são normalmente calibrados em forças iônicas altas (soluções tampões) e o potencial de junção dos eletrodos não é adequado para medidas em forças iônicas baixas. Como consequência, tem-se instabilidade durante a medição do pH e perda de confiança nos valores medidos. Neste experimento foi observada instabilidade na medidas, na região de pH 6-7, mesmo com uma força iônica de $0,50\text{ mol/L}$. Este é mais um fator que prejudica o caráter quantitativo dos resultados.

As FIGURAS 14 e 15 mostram as distribuições obtidas para $[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$, entre pHs 1 e 12 e com a força iônica controlada em $0,50\text{ mol/L}$. As variâncias explicadas por estes modelos representam 99,99 % e 99,97 % do total, respectivamente. A FIGURA 16 mostra a distribuição obtida para $[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-5}\text{ mol/L}$, entre pHs 1 e 12 e com a força iônica controlada em $0,50\text{ mol/L}$. O modelo explica 100 % da variância. Como no caso anterior, os modelos de dois

fatores se mostraram os mais adequados, mantendo o mesmo perfil de distribuição entre as espécies. Igualmente, a espécie HCrO_4^- sobreviveu a pHs um pouco maiores à medida em que a concentração de Cr(VI) diminuiu.

Comparando-se os conjuntos de força iônica controlada e não controlada, foi notada uma presença em maior quantidade da espécie HCrO_4^- , em pHs maiores, para o caso da força iônica não controlada. Todavia, esta diferença é pequena e, em virtude da incerteza nos valores de pH, não pode ser considerada significativa.

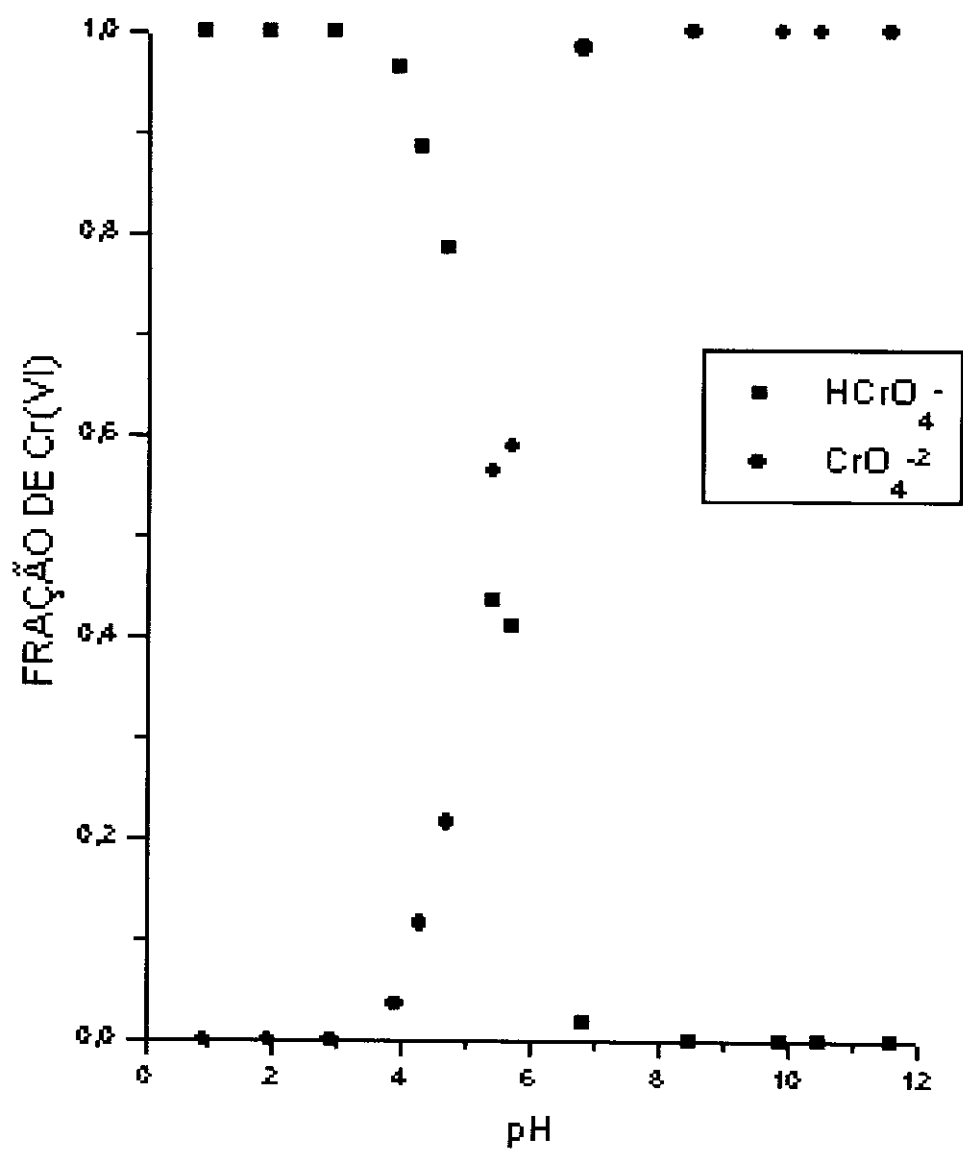


FIGURA 14: Distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH
[Cr(VI)] = $3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $I = 0,50$ mol/L

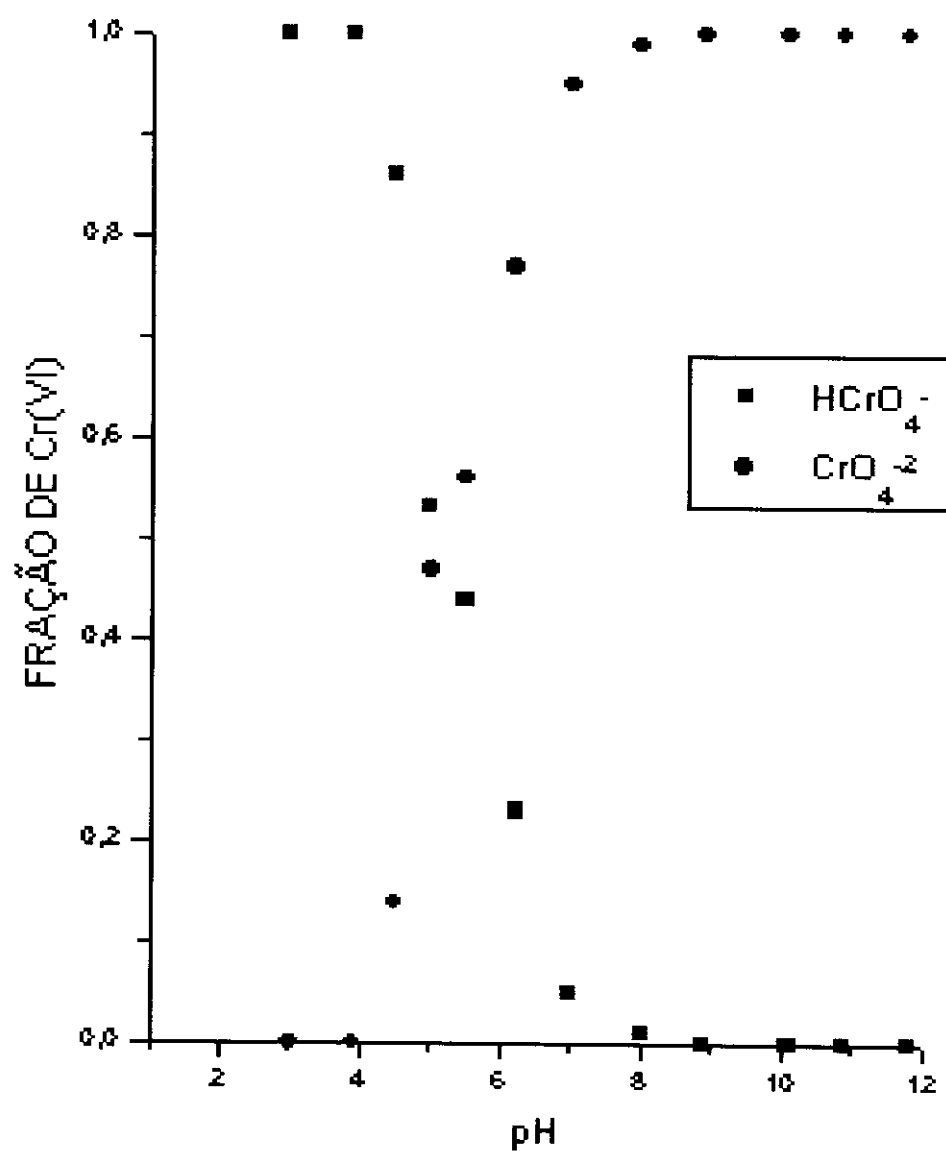


FIGURA 15: Distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH
[Cr(VI)] = $3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L, I = 0,50 mol/L (duplicata)

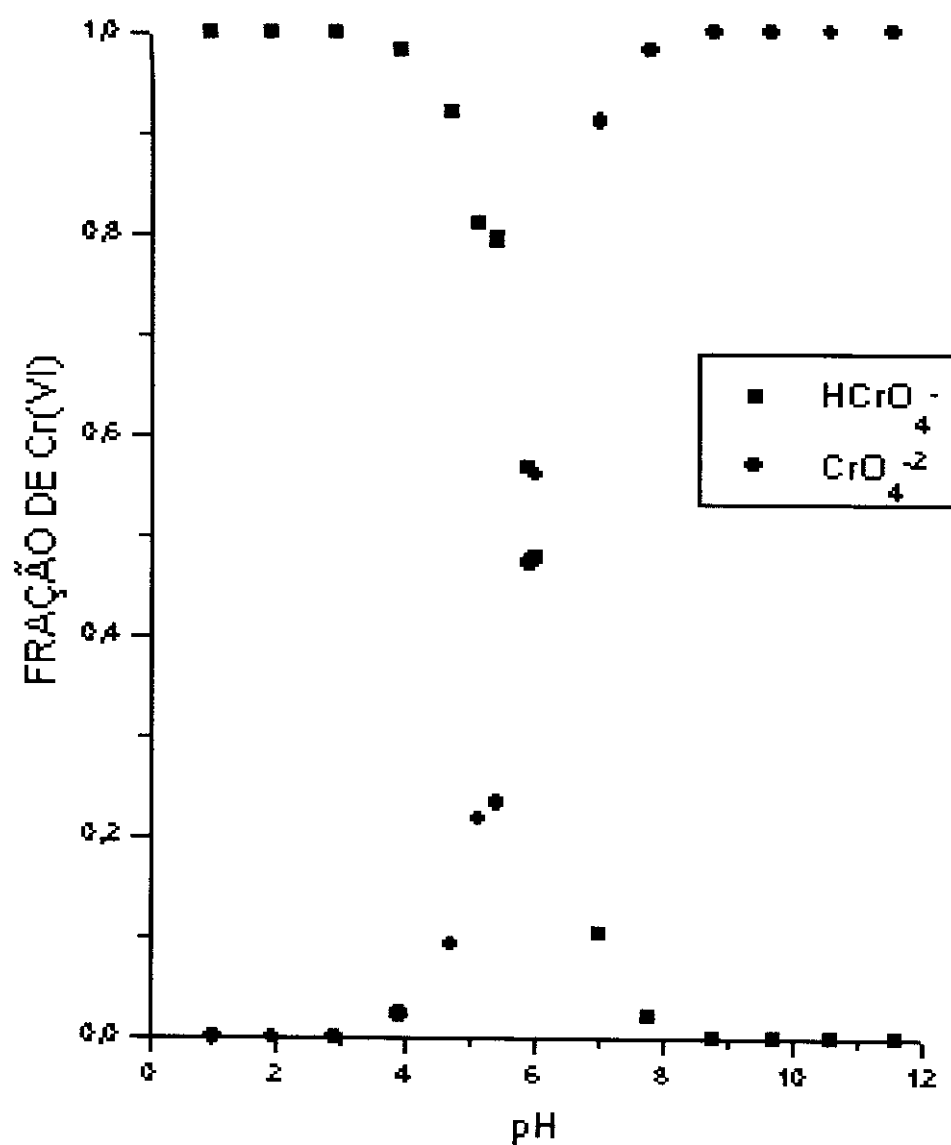


FIGURA 16: Distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH
[Cr(VI)] = $3,33 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $I = 0,50$ mol/L

5.2.3 - Conjunto de soluções abrangendo faixa de alta acidez (pH<0)

Um detalhe a ser destacado é o fato de que, algumas vezes, nas análises anteriores, foi sugerida a presença de uma outra espécie em pHs ácidos (de 1 a 3), quando o programa era rodado para 3 fatores. Lembrando que para este programa produzir resultados exatos, é necessária a presença das espécies puras ou quase puras entre as amostras, foi levantada a hipótese da presença de uma outra espécie nessa faixa de pH, possivelmente o H_2CrO_4 (ácido crômico); no entanto, espera-se que o H_2CrO_4 esteja presente numa fração de no máximo 35 %⁽⁵⁸⁾. Portanto, temos uma limitação do programa e a inclusão de uma certa quantidade de erro na análise.

Para estudar a presença da espécie H_2CrO_4 , a faixa de análise foi estendida até uma região de maiores concentrações de H^+ (pH negativo). Foram preparadas amostras ($[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) na faixa entre 10^{-3} e $6,0 \text{ mol/L}$ de H^+ , obtendo-se a distribuição para o equilíbrio entre as espécies H_2CrO_4 e HCrO_4^- . Com estes espectros e os de um conjunto anterior (na faixa de pH 4 a 12) foi construído um conjunto de análise contendo 19 amostras, englobando desde $[\text{H}^+] = 6,0 \text{ mol/L}$ (pH = -0,778) até pH 12. O resultado é apresentado na FIGURA 17, mostrando que um modelo com três fatores descreve adequadamente os dados.

A conclusão é de que três espécies de Cr(VI) estão presentes na região analisada: H_2CrO_4 , HCrO_4^- e CrO_4^{2-} .

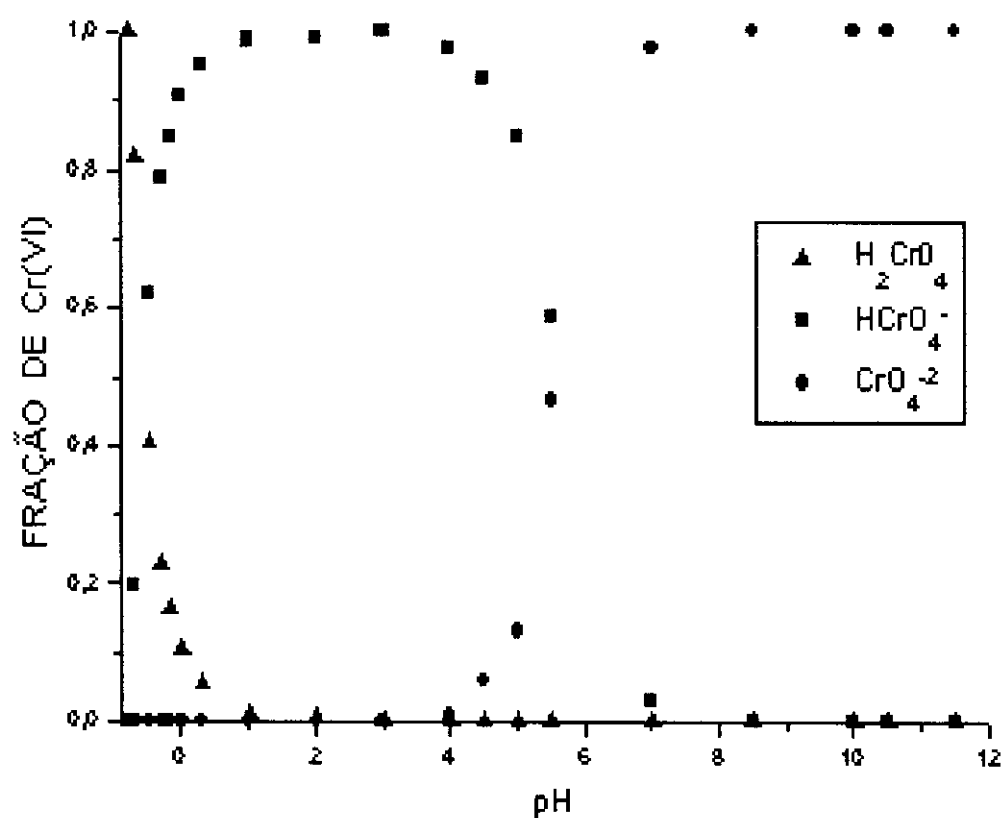


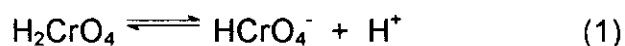
FIGURA 17: Distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH, incluindo região de $\text{pH} < 0$

$[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

5.2.4 - Constantes de equilíbrio

Utilizando as distribuições resultantes da Análise de Fatores (Apêndice B), foram calculados valores de constantes para os equilíbrios entre as espécies de Cr(VI). Os valores obtidos apresentaram um grande desvio. A dificuldade de avaliar a precisão dos resultados reforça o caráter menos quantitativo (mais qualitativo) das distribuições estimadas. Entre as justificativas, pode-se citar: a complexidade do sistema; a limitação do método, que necessita de amostras puras; a possibilidade da presença da espécie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ no sistema, em pequenas quantidades (será discutida na Análise de Fatores Evolutivas); a falta de precisão nos valores de pH medidos.

Para a equação



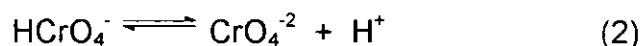
a constante de equilíbrio é dada por:

$$K_1 = [\text{HCrO}_4^-] [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{CrO}_4] \quad (21)$$

K_1 foi calculada para cada valor de pH entre -0,70 e -0,18, usando os dados da tabela B8. O valor de K_1 variou, de forma sempre crescente entre 1,48 (pH -0,70) e 9,80 (pH -0,18). O valor médio foi de $5,59 \pm 2,93$ (desvio de 52%).

Na introdução foi sugerido que K_1 depende da força iônica. Porém, os valores encontrados na literatura, que variaram entre 0,18 e 9,50 (tabela 2, introdução), foram calculados em várias forças iônicas, normalmente constantes. Portanto, os valores calculados estão dentro da faixa encontrada na literatura.

Para a equação



a constante de equilíbrio é dada por:

$$K_2 = [\text{CrO}_4^{2-}] [\text{H}^+] / [\text{HCrO}_4^-] \quad (22)$$

Para $[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ e $I = 0,50 \text{ mol/L}$, usando os dados da tabela B5 (pH entre 4,3 e 5,7), o valor estimado de K_2 foi de $(5,01 \pm 1,55) \cdot 10^{-6}$ (desvio de 31%). Para $[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ e $I = 0,50 \text{ mol/L}$, com os dados da tabela B7 (pH entre 4,7 e 7,0), K_2 foi de $(3,24 \pm 1,09) \cdot 10^{-6}$ (desvio de 33%). Os valores estão próximos da faixa encontrada na literatura, que varia entre $1,3 \cdot 10^{-7}$ e $2 \cdot 10^{-6}$ (tabela 1).

5.3 - Método da Matriz K

Utilizando os resultados da Análise de Fatores do Modo Q de Imbrie e o Método da Matriz K, foi possível estimar os espectros das espécies puras em cada conjunto. Os resultados foram praticamente iguais para todos os conjuntos, sendo as formas dos espectros constantes. Os espectros das espécies presentes na região de pH entre 1 e 12, foram atribuídos as espécies HCrO_4^- e CrO_4^{2-} . O espectro da espécie H_2CrO_4 só pode ser obtido como terceiro fator, quando a análise foi estendida até uma concentração de H^+ igual a $6,0 \text{ mol/L}$. Na maioria dos conjuntos de pH entre 1 e 12, quando testava-se a análise para 3 fatores, o espectro do terceiro fator apresentava uma forma intermediária entre os espectros de HCrO_4^- e H_2CrO_4 , podendo ser considerado uma combinação linear destes.

Os espectros de absorção UV/VIS das espécies de Cr(VI) são discutidos na literatura por vários autores^(44,71,101-103), que identificam quais os referentes às espécies CrO_4^{2-} e HCrO_4^- . Eles assemelham-se bastantes aos da FIGURA 18, apresentados por Bailey *et al.*⁽⁴⁴⁾. Em relação ao H_2CrO_4 e a faixa de alta acidez ($\text{pH} < 0$), a literatura disponível é mais escassa. Bailey obtém o espectro atribuído ao H_2CrO_4 (curva III, figura 18) pela adição de HClO_4 à uma solução contendo

somente HCrO_4^- , até que a forma do espectro permaneça apreciavelmente constante (até aproximadamente 8 mol/L de H^+); entretanto, ele interpreta os espectros de Cr(VI) em HClO_4 72 % e em H_2SO_4 100 % como sendo diferentes daqueles esperados para o H_2CrO_4 . Essas interpretações são atribuídas à formação de CrO_2^{+2} por analogia com o comportamento do vanadato em solução fortemente ácida⁽¹⁰⁴⁾. Ilan e Czapski⁽¹⁰³⁾ também identificam o espectro do produto da reação de CrO_2^{+2} com H_2O como sendo HCrO_4^- .

Na FIGURA 19, são mostrados os espectros das três espécies, obtidos pelo Método da Matriz K. A comparação com a figura 18, mostra apenas uma pequena diferença entre os espectros do H_2CrO_4 na região de 250 a 300 nm. A presença de uma pequena quantidade de HCrO_4^- na amostra tomada como pura em H_2CrO_4 , no caso deste trabalho, ou a presença de alguma outra espécie, no trabalho de Bailey *et al.*, são hipóteses para explicar esta diferença.

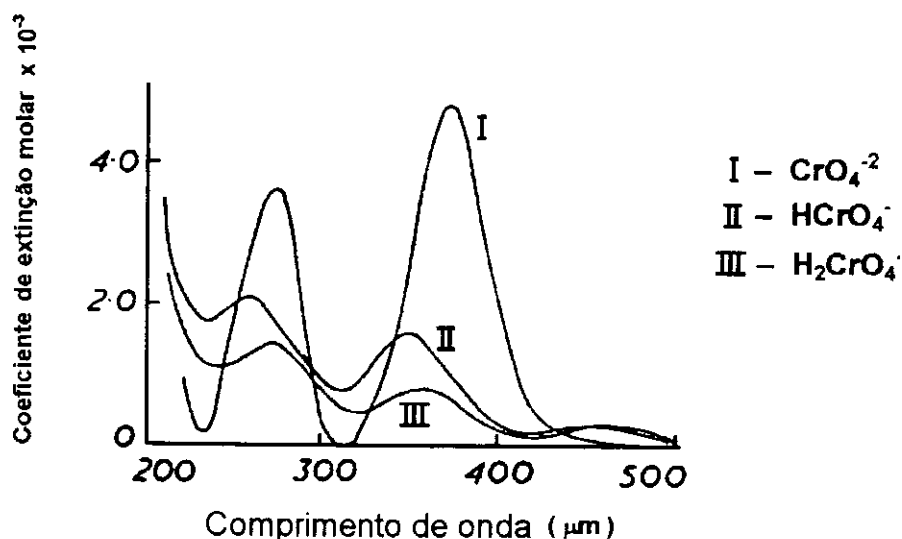


FIGURA 18: Espectros de UV/Vis das espécies de Cr(VI), por Bailey *et al.*⁽⁴⁴⁾

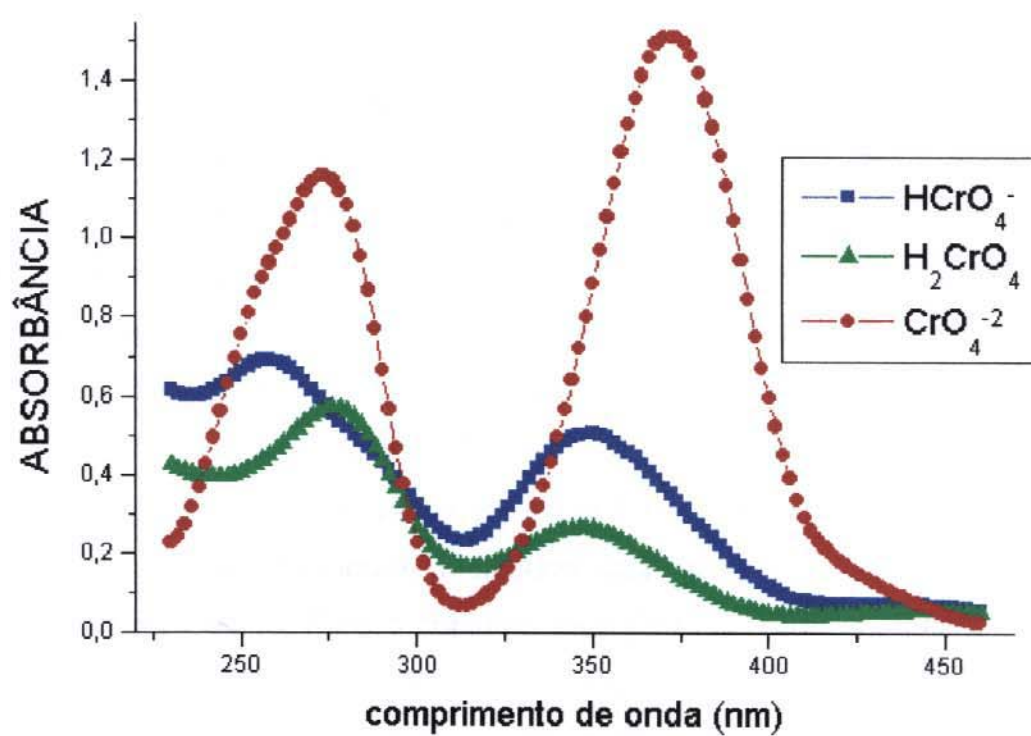


FIGURA 19: Espectros das espécies de Cr(VI) puras, obtidos pelo Método da Matriz K

5.4 - Análise de Correspondência

Este método fornece uma interpretação geométrica da distribuição das espécies de Cr(VI), permitindo visualizar a composição das amostras. Ele será usado para confirmar o resultado da Análise de Fatores do conjunto de espectros da figura A8.

O resultado da análise é um diagrama, onde estão plotados números que correspondem as amostras (em ordem crescente de pH). Se o sistema for formado por três componentes, o diagrama deve se apresentar na forma de um triângulo, tendo as amostras correspondentes as espécies puras como vértices e os demais pontos contidos em suas arestas (pois é esperada a presença de apenas dois componentes em cada amostra). Se o sistema for formado por apenas duas espécies, o diagrama não deverá apresentar um padrão definido.

Em todos os conjuntos de pH entre 1 e 12, a análise mostrou distribuições que não formam um triângulo, indicando que nesses sistemas, não estão presentes três espécies. Para o conjunto da figura A8 (que engloba a faixa de $\text{pH} < 0$), o resultado obtido é um triângulo (mostrado na FIGURA 20), com todas as amostras bem próximas de suas arestas. Este gráfico pode ser visto como um diagrama de fases. Em concordância com os resultados da Análise de Fatores, os pontos que formam os vértices correspondem as espécies puras: o primeiro ponto corresponde à amostra de $\text{pH} -0,778$ (H_2CrO_4 puro); ao longo da aresta que liga este ponto ao de $\text{pH} 2$ (HCrO_4^- puro), se encontram as amostras de composição intermediária entre estas duas espécies; o terceiro vértice corresponde ao $\text{pH} 8$ (CrO_4^{2-} puro); as amostras de pH acima de 8 estão em posições praticamente sobrepostas, indicando que possuem composição idêntica, como era esperado.

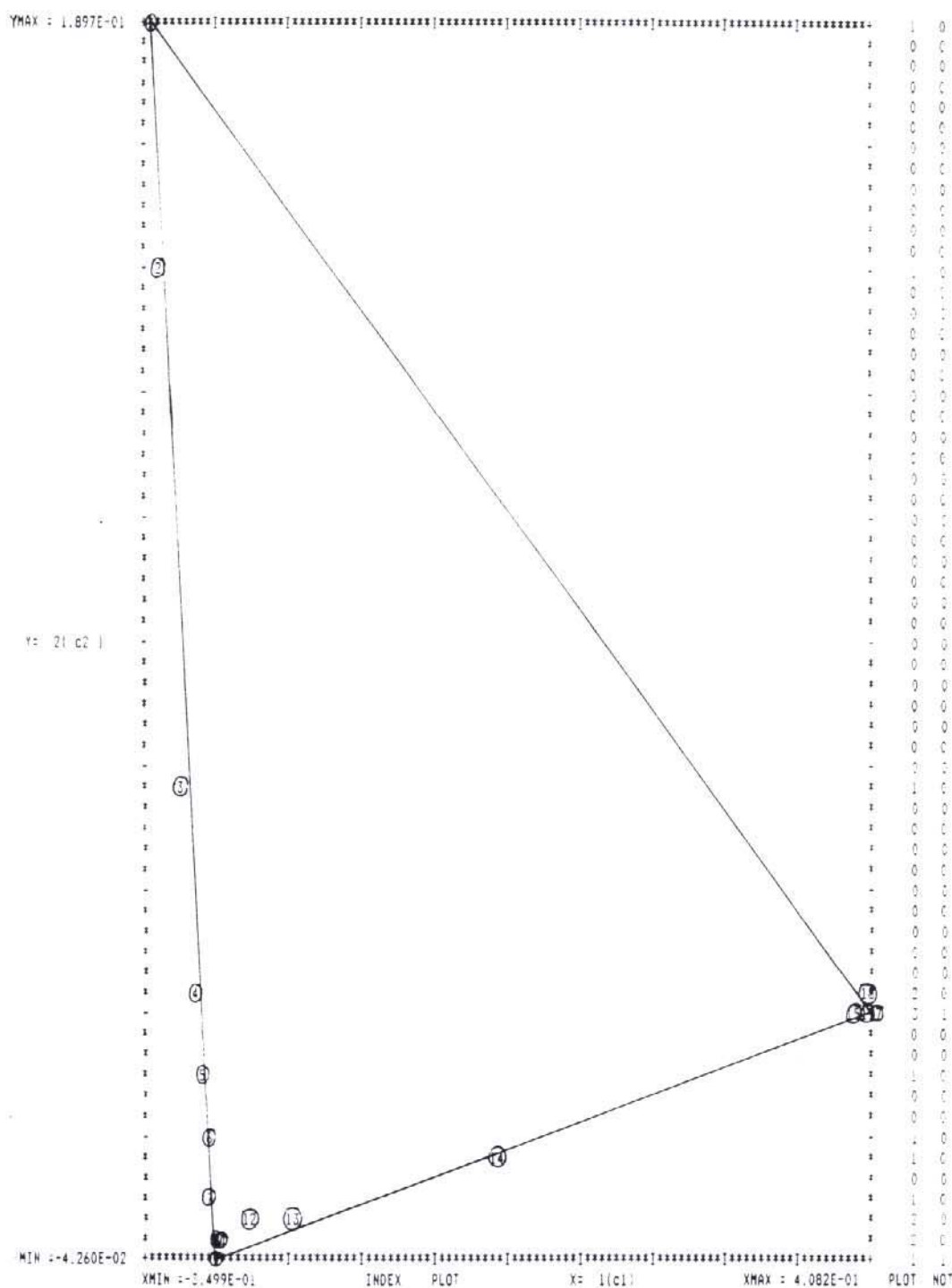


FIGURA 20: Diagrama de Análise de Correspondência para a distribuição das espécies de Cr(VI) faixa de pH: -0,8 a 12 $[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

A FIGURA 21 mostra o diagrama obtido para o conjunto de espectros da figura A1. Os diagramas de Análise de Correspondência para os outros conjuntos estão no APÊNDICE C.

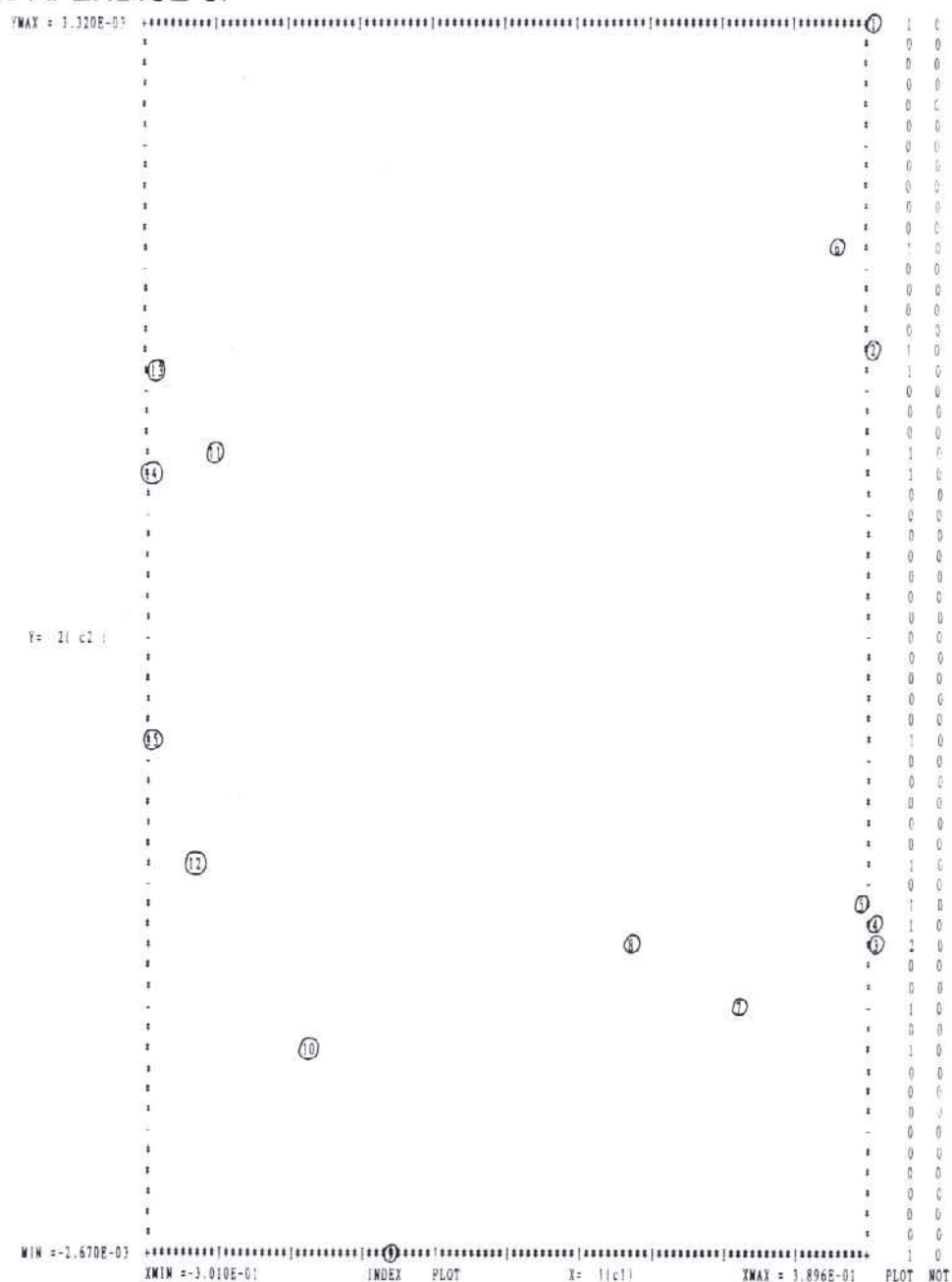


FIGURA 21: Diagrama de Análise de Correspondência para a distribuição das espécies de Cr(VI) $[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

5.5 - Análise de Fatores Evolutiva

A técnica de Análise de Fatores Evolutiva foi aplicada ao conjunto de espectros da figura A1 ($[\text{Cr(VI)}] = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ e faixa de pH entre -0,8 e 12). Ela permitiu a avaliação do número de espécies presentes e dos seus intervalos de existência (janelas de concentração). O resultado é apresentado na forma de curvas dos autovalores em função das amostras (em ordem crescente de pH), na FIGURA 22. A análise é feita no sentido direto, identificando o surgimento da espécie pela mudança de inclinação da curva, e no inverso, identificando o seu desaparecimento. Cada autovalor significativo deve corresponder a uma espécie real e os autovalores não significativos podem ser descartados. O número de autovalores significativos deve corresponder ao "rank" da matriz de dados.

A figura 22 permite identificar três autovalores significativos, havendo dúvidas a respeito do quarto autovalor. Esses autovalores foram associados as três espécies já discutidas, e as suas janelas de concentração estão em boa concordância com as análises anteriores. O H_2CrO_4 está presente entre pHs -0,8 e 3; o HCrO_4^- , entre pHs -0,7 e 8; o CrO_4^{2-} , entre pHs 3 e 12.

Pode ser levantada a hipótese de o quarto autovalor estar associado à espécie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (íon dicromato). De acordo as distribuições mostradas por Tong e Li⁽⁵⁸⁾ (tabela 3, introdução), o íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, para $[\text{Cr(VI)}] = 10^{-4} \text{ mol/L}$, está presente em pequenas quantidades entre pHs 1 e 7, atingindo o máximo de 1,87% em pHs 3 e 4. O quarto autovalor encontrado na Análise de Fatores Evolutiva tem sua janela de concentração justamente entre pHs 3 e 4. Conforme discutido anteriormente, a Análise de Fatores do Modo Q de Imbrie não teria sensibilidade suficiente para detectar uma espécie presente em quantidades tão pequenas.

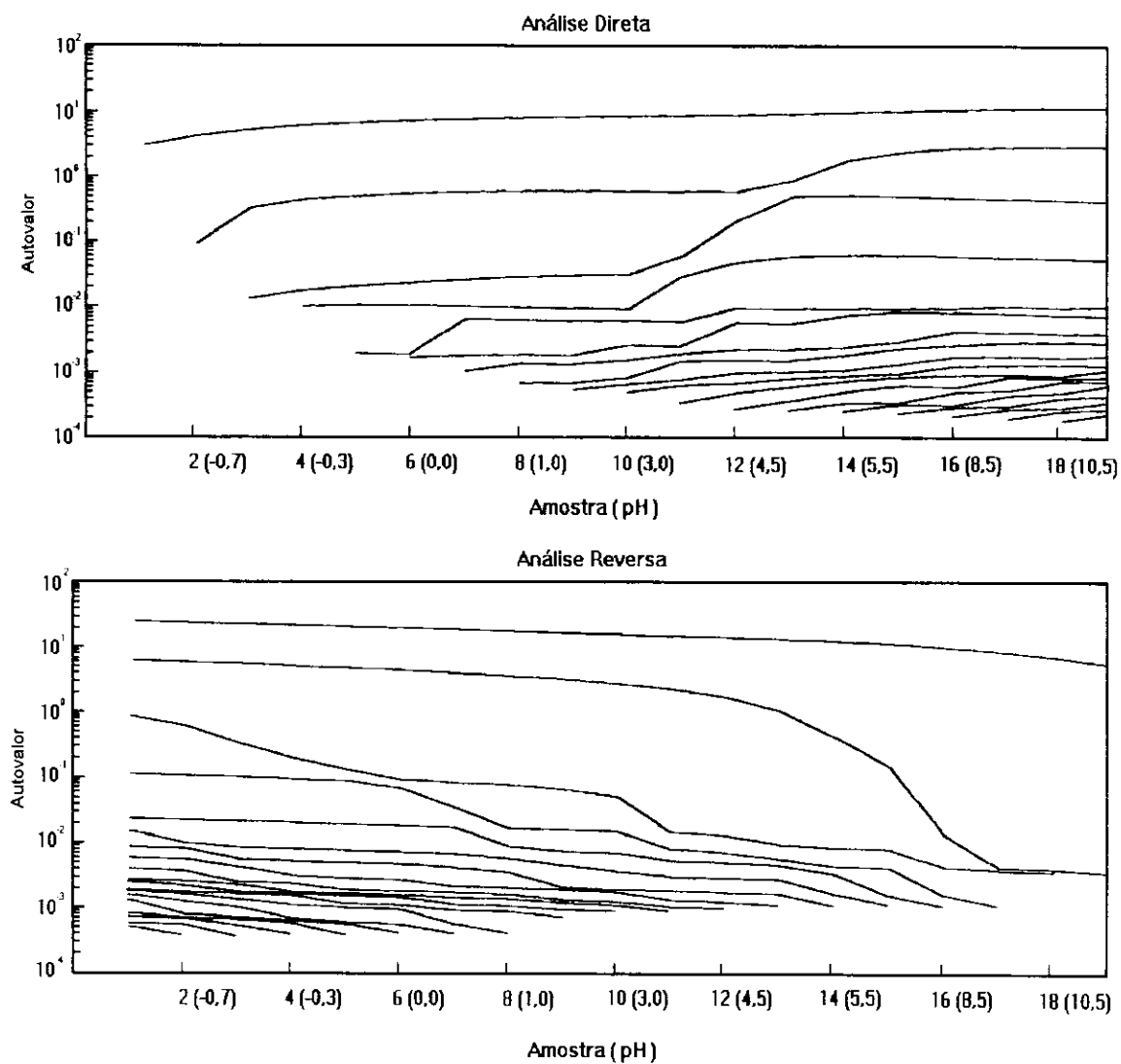


FIGURA 22: Análise de Fatores Evolutiva para o conjunto de espectros da tabela A8, com $[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ e faixa de pH entre -0,8 e 12

Obs: as amostras estão colocadas em ordem crescente de pH e os números entre parêntesis correspondem ao pH associado.

VI - CONCLUSÕES

A utilização da Análise de Fatores do Modo Q de Imbrie seguida de Rotação Varimax e Projeção Oblíqua de Imbrie, combinada com o Método da Matriz K, permitiu a identificação das espécies presentes nos equilíbrios de Cr(VI) em solução aquosa.

Na faixa de concentração de Cr(VI) estudada ($3,3 \cdot 10^{-4}$ a $3,3 \cdot 10^{-5}$ mol/L), entre pHs 3 e 12, foi constatada a presença de apenas duas espécies, HCrO_4^- (íon bicromato) e CrO_4^{2-} (íon cromato). Ampliando a faixa de análise para valores de pH menores que zero, foi identificada uma terceira espécie, H_2CrO_4 (ácido crômico).

As distribuições das espécies de Cr(VI) em função do pH, permitiram o cálculo de constantes para os equilíbrios entre HCrO_4^- e CrO_4^{2-} e entre H_2CrO_4 e HCrO_4^- . Os valores obtidos apresentaram um desvio padrão relativamente alto, apesar de estarem englobados na larga faixa de valores (diferença de uma ordem de grandeza) encontrada na literatura. Concluiu-se que a constante para o equilíbrio entre H_2CrO_4 e HCrO_4^- é dependente da força iônica.

Resultados de conjuntos de soluções com a força iônica mantida constante em 0,50 mol/L (com NaClO_4) foram comparados com resultados sem controle de força iônica, em uma faixa de pH entre 1 e 12, e a pequena diferença entre eles (presença de HCrO_4^- em maiores quantidades em pHs mais elevados, no caso de força iônica não controlada) indica que, na faixa estudada, esta variável não apresenta influência significativa.

A falta de precisão nas medidas de pH em torno de 6 a 7, contribuiu para a limitação da análise nesta região. Porém, esta limitação pode ser atribuída principalmente a necessidade da presença de amostras de composição pura ou quase pura, condição imposta pela Projeção Oblíqua de Imbrie, que toma amostras reais como eixo de referência para os fatores. A possível presença de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (íon dicromato) em pequenas quantidades, sugerida pela Análise de Fatores Evolutiva, é uma provável fonte de erro na análise da região aonde esta espécie está presente. Algumas tentativas de superar esta limitação, que utilizam diferentes tipos de normalização dos dados iniciais, vêm sendo estudadas em aplicações de geologia.^(105,106) Entre elas, pode-se destacar a técnica de “Polytopic Vector Analysis” (PVA)⁽¹⁰⁷⁾, considerada uma evolução da Análise de Fatores do Modo Q.⁽¹⁰⁸⁾

A obtenção dos espectros das espécies puras com o auxílio do Método da Matriz K (figura 19), a partir de misturas de espécies com espectros desconhecidos, pode ser considerada um resultado importante deste trabalho. A identificação dos espectros indica boa concordância com a literatura.

VII - BIBLIOGRAFIA

(1) - Nriagu, J. O.; "Historical Perspectives". Em: Nriagu, J. O.; Nieboer, E., Eds.; "Chromium in the Natural and Human Environments"; John Wiley, New York, p. 1 (1988).

(2) - Gould, E. S.; "Inorganic Reactions and Structure"; Rev. ed.; Holt, Rinehart and Winston, New York (1962).

(3) - Fortescue, J. A. C.; "Environmental Geochemistry - A Holistic Approach"; Ecological Studies, Vol. 35; Springer-Verlag, New York (1980).

(4) - Pijck, J.; "Radiochemistry of Chromium"; Nuclear Science Series, USAEC -NAS-NS-3007 (1964).

(5) - Nriagu, J. O.; "Production and Uses of Chromium". Em: Nriagu, J. O.; Nieboer, E., Eds.; "Chromium in the Natural and Human Environments"; John Wiley, New York, p. 81 (1988).

(6) - Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; "Chemistry of the Elements"; Pergamon, Oxford, cap. 23 (1986).

- (7) - Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; "Advanced Inorganic Chemistry"; 5th ed.; John Wiley, New York, p. 679-697 (1988).
- (8) - Shupack, S. I.; "The Chemistry of Chromium and Some Resulting Analytical Problems"; Environ. Health Perspect.; **92**, 7 (1991).
- (9) - Dellien, I.; Hall, F. M.; Hepler, L. G.; "Chromium, Molybdenum and Tungsten: Thermodynamic Properties, Chemical Equilibria and Standard Potentials"; Chem. Rev.; **76**, 283 (1976).
- (10) - Cooper, J. N.; Staudt, G. E.; Smalser, M. L.; Settzo, L. M.; Haight, G. P.; "Ligand Capture in Reductions of Chromium(VI)"; Inorg. Chem.; **12**, 2075 (1973).
- (11) - Espenson, J. H.; Scott, S. L.; Bakac, A.; "Oxidation of Alcohols, Aldehydes, and Carboxylates by the Aquachromium(IV) Ion"; J. Am. Chem. Soc.; **114**, 4205 (1992).
- (12) - Espenson, J. H.; Bakac, A.; "Chromium Complexes Derived from Molecular Oxygen"; Acc. Chem. Res.; **26**, 519 (1993).
- (13) - Baes, C. F.; Mesmer, R. E.; "The Hydrolysis of Cations"; John Wiley, New York, p. 211-218 (1976).
- (14) - Colton, R.; "Chromium"; Coord. Chem. Rev.; **78**, 1 (1987).
- (15) - Burke, R. W.; Deardorff, E. R.; Menis, O.; "Liquid Absorbance Standards"; J. Res. Natl. Bur. Stand.; **76A**, 469 (1972).
- (16) - Gil, M.; Escolar, D.; Iza, N.; Montero, J. L.; "Accuracy and Linearity in UV Spectrophotometry with a Liquid Absorbance Standard"; Appl. Spectrosc.; **40**, 1156 (1986).

- (17) - Carey, M. W.; "Stability of Tenth Normal Potassium Dichromate Volumetric Solution"; J. Am. Pharm. Assoc.; **16**, 115 (1927).
- (18) - Franchini, I.; Mutti, A.; "Selected Toxicological Aspects of Chromium (VI) Compounds"; Sci. Total Environ.; **71**, 379 (1988).
- (19) - Anderson, L. D.; Kent, D. B.; Davis, J. A.; "Batch Experiments Characterizing the Reduction of Cr(VI) Using Suboxic Material from a Mildly Reducing Sand and Gravel Aquifer"; Environ. Sci. Technol.; **28**, 178 (1994).
- (20) - Calder, L. M.; "Chromium Contamination of Groundwater". Em: Nriagu, J. O.; Nieboer, E., Eds.; "Chromium in the Natural and Human Environments"; John Wiley, New York, p. 215 (1988).
- (21) - Anderson, R. A.; "Chromium". Em: Mertz, W., Ed.; "Trace Elements in Human and Animal Nutrition"; Vol. 1; 5th ed., Academic Press., San Diego, p. 225 (1987).
- (22) - Pezzin, S. H.; "Aspectos do Impacto Ambiental do Cromo. Especificação e Metodologia (Ênfase aos Métodos Cromatográficos)"; UNICAMP; Exame de Qualificação Geral de Doutorado, Campinas (1994).
- (23) - Harzdorf, A. C.; "Analytical Chemistry of Chromium Species in the Environment, and Interpretation of Results"; Int. J. Environ. Anal. Chem.; **29**, 249 (1987).
- (24) - Stollenwerk, K. G.; Grove, D. B.; "Reduction of Hexavalent Chromium in Water Samples Acidified for Preservation"; J. Environ. Qual.; **14**, 396 (1985).
- (25) - Lugo Rivera, J. L.; "Estudo da Redução de Cr(VI) por Ácido: Influência das Concentrações de HNO₃ e Cr(VI)"; UNICAMP; Tese de Doutorado, Campinas (redação em andamento).

(26) - Pires, E. L.; "Estudo do Comportamento Cinético do Sistema Oxi-Redutor Cr(VI)/HClO₄ por Espectrofotometria de Absorção Visível"; UNICAMP; Dissertação de Mestrado, Campinas (1995).

(27) - Pezzin, S. H.; "Estudo do Comportamento de CrO₃ em HClO₄ Concentrado"; UNICAMP; Tese de Mestrado, Campinas (1993).

(28) - Archundia, C.; Collins, C. H.; Collins, K. E.; "Speciation of the Reaction Products of ⁵¹Cr(VI) with Formic Acid"; J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters; **146**, 49 (1990).

(29) - Archundia, C.; Bonato, P. S.; Rivera, J. F. L.; Mascioli, L. C.; Collins, K. E.; Collins, C. H.; "Reduction of Low Concentration Cr(VI) in Acid Solutions"; Sci. Total Environ.; **130/131**, 231 (1993).

(30) - Sharpe, P. H. G.; Barrett, J. H.; Berkley, A. M.; "Acidic Aqueous Dichromate Solutions as Reference Dosimeters in the 10-40 kGy Range"; Int. J. Appl. Radiat. Isot.; **36**, 647 (1985).

(31) - ...; "Standard Practice for Use of a Dichromate Dosimetry System1"; Designation E 1401-91; American Society for Testing & Materials, Philadelphia (1991).

(32) - Tandon, R. K.; Crisp, P. T.; Ellis, J.; Baker, R. S.; "Effect of pH on Chromium(VI) Species in Solution"; Talanta; **31**, 227 (1984).

(33) - Beattie, J. K.; Haight Jr., G. P.; "Chromium(VI) Oxidations of Inorganic Substrates"; Prog. Inorg. Chem.; **17**, 93 (1972).

(34) - Golonka, M. C.; "Spectroscopy of Chromium(VI) Species"; Coord. Chem. Rev.; **109**, 223 (1991).

(35) - Kläring, U.; Symons, M. C. R.; "Structure and Reactivity of the Oxyanions of Transition Metals. Part XI. Ultraviolet Spectra of Monosubstituted Chromate Ions"; J. Chem. Soc.; 3204 (1961).

(36) - Lee, D. G.; Stewart, R.; "The Nature of Chromium(VI) in Acid Solution and its Relation to Alcohol Oxidation"; J. Chem. Soc.; 3051 (1964).

(37) - King, E. L.; Neptune, J. A.; "The Interaction of Chromium(III) and Chromium(VI) in Acid Solution"; J. Am. Chem. Soc.; **77-1**, 3186 (1955).

(38) - Tong, J. Y. P.; King, E. L.; "A Spectrophotometric Investigation of the Equilibria Existing in Acidic Solutions of Chromium(VI)"; J. Am. Chem. Soc.; **75**, 6180 (1953).

(39) - Lukkari, O.; "The Dissociation of Chromic Acid in Perchloric Acid Solutions"; Suom. Kemi.; **43B**, 347 (1970).

(40) - Vasilev, V. P.; Raskova, O. G.; Vasileva, V. N.; Golykh, N. V.; "Thermochemistry of Chromium(VI) Compounds in Aqueous Solution at 25°C"; Russ. J. Inorg. Chem.; **26**, 212 (1981).

(41) - Howard, J. L.; Nair, V. S. K.; Nancollas, G. H.; "Potentiometric and Spectrophotometric Studies of the Equilibrium $\text{HCrO}_4^- = \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$ "; Trans. Faraday Soc.; **54**, 1034 (1958).

(42) - Linge, H. G.; Jones, A. L.; "The Acidity Constant of the Hydrogen Chromate Ion in the Range 5-60°C in Water"; Aust. J. Chem.; **21**, 2189 (1968).

(43) - Neuss, J. D.; Rieman, W.; "The Application of the Glass Electrode to a Study of Chromic Acid"; J. Am. Chem. Soc.; **56**, 2238 (1934).

(44) - Bailey, N.; Carrington, A.; Lott, K. A. K.; Symons, M. C. R.; "Structure and Reactivity of the Oxyanions of Transition Metals. Part VIII. Acidities and Spectra of Protonated Oxyanions"; J. Chem. Soc.; 290 (1960).

(45) - Kondratenko, N. A.; Sherstyuk, V. P.; "Spectroscopic Characteristics of Cr(VI) Oxyanions in Water Solutions"; Theor. Exp. Chem.; **22**, 656 (1986).

(46) - Sasaki, Y.; "Equilibrium Studies on Polyanions: 9. The First Steps of Acidification of Chromate Ion in 3 M Na(ClO₄) Medium at 25°C"; Acta. Chem. Scand.; **16**, 719 (1962).

(47) - Mason, J. G.; Kowalak, A. D.; "The Kinetics of the Chromium(VI)-Arsenic(III) Reaction in Acetic Acid-Acetate Buffer Solutions"; Inorg. Chem.; **3**, 1248 (1964).

(48) - Palmer, D. A.; Wesolowski, D.; Mesmer, R. E.; "A Potentiometric Investigation of the Hydrolysis of Chromate(VI) Ion in NaCl Media to 175°C"; J. Solution Chem.; **16**, 443 (1987).

(49) - Tong, J. Y. P.; Johnson, R. L.; "The Dissociation Equilibria of Trioxochlorochromate(VI) and Chromic Acid"; Inorg. Chem.; **5**, 1902 (1966).

(50) - Tong, J. Y. P.; "Chromium(VI) Species and Spectra in Acid Solutions"; Inorg. Chem.; **3**, 1804 (1964).

(51) - Haight Jr., G. P.; Richardson, D. C.; Coburn, N. H.; "A Spectrophotometric Study of Equilibria Involving Mononuclear Chromium(VI) Species in Solutions of Various Acids"; Inorg. Chem.; **3**, 1777 (1964).

(52) - Hartford, W. H.; "Chromic Acid Anodic Baths. Interpretation of Glass Electrode Measurements"; Ind. Eng. Chem.; **34**, 920 (1942).

(53) - Michel, G.; Machiroux, R.; "Raman Spectroscopic Investigations of the CrO₄⁻² / Cr₂O₇⁻² Equilibrium in Aqueous Solution"; J. Raman Spectrosc.; **14**, 22 (1983).

- (54) - Michel, G.; Cahay, R.; "Raman Spectroscopic Investigation on the Cr(VI) Equilibria. Part 2 - Species Present, Influence of Ionic Strength and CrO_4^{2-} - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Equilibrium Constant"; J. Raman Spectrosc.; **17**, 79 (1986).
- (55) - Pan, K.; Hseu, T. M.; "Electrolytic Behavior of Elements of the Group VI A in the Periodic System. I. Potentiometric Studies on the Chromate, Molybdate and Tungstate Ions"; Bull. Chem. Soc. Jpn.; **26**, 126 (1953).
- (56) - Baharad, R.; Hayman, B. P.; Wolff, M. A.; "The Kinetics of the Hydrolysis of the Dichromate Ion. V. General Acid Catalysis"; J. Phys. Chem.; **73**, 4391 (1969).
- (57) - Bailey, N.; Symons, M. C. R.; "Structure and Reactivity of Oxyanions of Transition Metals. Part III. The Hypochromate Ion"; J. Chem. Soc.; 203 (1957).
- (58) - Tong, S.; Li, K.; "The Distribution of Chromium(VI) Species in Solution as a Function of pH and Concentration"; Talanta; **33**, 775 (1986).
- (59) - Cresser, M. S.; Hargitt, R.; "The Significance of the $\text{CrO}_4^{2-} = \text{HCrO}_4^-$ Equilibrium in the Determination of Chromium(VI) by Flame Spectrometry"; Talanta; **23**, 153 (1976).
- (60) - Lan, C. R.; Tseng, C. L.; Yang, M. H.; Alfassi, Z. B.; "Two-step Coprecipitation Method for Differentiating Chromium Species in Water Followed by Determination of Chromium by Neutron Activation Analysis"; Analyst; **116**, 35 (1991).
- (61) - Kenner, C. T.; "Instrumental and Separation Analysis"; Charles E. Merrill Co., Columbus, p. 9 (1973).
- (62) - Jeffery, G. H.; Basset, J.; Mendham, J.; Denney, R. C.; "Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis"; 5th ed.; Longman Scientific & Technical, Essex, p. 713 (1989).

- (63) - Ewing, G. W.; "Instrumental Methods of Chemical Analysis"; 4th ed.; McGraw-Hill, New York, p. 41 (1975).
- (64) - Ohlweiler, O. A.; "Química Analítica Quantitativa"; Vol. 3; 2^a ed.; Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, p. 687 (1976).
- (65) - Ewing, G. W., Ed.; "Analytical Instrumentation Handbook"; Marcel Dekker, New York, p. 213 (1990).
- (66) - Peters, D. G.; Hayes, J. M.; Hieftje, G. M.; "Chemical Separations and Measurements"; Saunders, Philadelphia, p. 643 (1974).
- (67) - Skoog, D. A.; West, D. M.; "Principles of Instrumental Analysis"; 3rd ed.; Saunders, Philadelphia p. 33 (1971).
- (68) - Bauer, H. H.; Christian, G. D.; O'Reilly, J. E., Eds.; "Instrumental Analysis"; Allyn and Bacon, Boston, p. 173 (1978).
- (69) - Marczenko, Z.; "Spectrophotometric Determination of the Elements"; John Wiley, New York, p. 217 (1976).
- (70) - Collins, C. H.; Pezzin, S. H.; Pires, E. L.; Lugo Rivera, J. F.; Collins, K. E.; "Espectros de Cr(VI): Qual a Espécie Sendo Observada?"; 7^o Encontro Nacional de Química Analítica, Rio de Janeiro, p. 170 (1993).
- (71) - Davies, W. G.; Prue, J. E.; "A Spectrophotometric Study of the Equilibrium $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCrO}_4^-$ "; Trans. Faraday Soc.; **51**, 1045 (1955).
- (72) - Bruns, R. E.; Faigle, J. F. G.; "Quimiometria"; Quím. Nova; **4**, 84 (1985).
- (73) - Liang, Y. Z.; Kvalheim, O. M.; Manne, R.; "White, Grey and Black Multicomponent Systems. A Classification of Mixture Problems and Methods for their Quantitative Analysis"; Chemom. Intell. Lab. Syst.; **18**, 235 (1993).

(74) - McCue, M.; Malinowski, E. R.; "Target Factor Analysis of Infrared Spectra of Multicomponent Mixtures"; Anal. Chim. Acta; **133**, 125 (1981).

(75) - Vandeginste, B. G. M.; Derks, W.; Kateman, G.; "Multicomponent Self-Modeling Curve Resolution in High-Performance Liquid Chromatography by Iterative Target Transformation Analysis"; Anal. Chim. Acta; **173**, 253 (1985).

(76) - Deane, J. M.; MacFie, H. J. H.; King, A. G.; "Use of Replication and Signal-to-Noise Ratios in the Identification and Estimation of the Composition of Lubricant Basestock Mixtures Using ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Projection into Principal Component/Canonical Variates Space"; J. Chemom., **3**, 359 (1989).

(77) - Vallis, L. V.; MacFie, H. J. H.; Gutteridge, C. S.; "Comparison of Canonical Variates Analysis with Target Rotation and Least-Squares Regression as Applied to Pyrolysis Mass Spectra of Simple Biochemical Mixtures"; Anal. Chem.; **57**, 704 (1985).

(78) - Sánchez, E.; "Generalized Rank Annihilation Factor Analysis"; Anal. Chem.; **58**, 496 (1986).

(79) - Galera, M. M.; Vidal, J. L. M.; Frenich, A. G.; Parrilla, P.; "Multicomponent Determination of Atrazine, Diuron and Chlorpyrifos in Groundwaters and Soils by Spectrophotometry Using Multivariate Calibration"; Analyst; **119**, 1177 (1994).

(80) - Peña, M. S.; Peña, A. M.; Salinas, F.; Mahedero, M. C.; Aaron, J. J.; "Determination of Binary Mixtures of Sulfonamides by Photochemically Induced Fluorescence Using Partial Least Squares Multivariate Calibration"; Analyst; **119**, 1189 (1994).

(81) - Arrabal, M. J.; González, P. V.; Gámez, C. C.; Misugo, A. S.; Peña, A. M.; "Spectrophotometric Determination of Mixtures of Iron(III) and Manganese(II) by Complexation with 3-Indolylacetohydroxamic Acid and Principal Component Regression Multivariate Calibration"; Analyst; **119**, 1537 (1994).

(82) - Haaland, D. M.; Easterling, G.; Vopicka, D. A.; "Multivariate Least-Squares Methods Applied to the Quantitative Spectral Analysis of Multicomponent Samples"; Appl. Spectrosc.; **39**, 73 (1985).

(83) - Fuller, M. P.; Ritter, G. L.; Draper, C. S.; "Partial Least-Squares Quantitative Analysis of Infrared Spectroscopic Data. Part I: Algorithm Implementation"; Appl. Spectrosc.; **42**, 217 (1988).

(84) - Brown, C. W.; Lynch, P. F.; Obremski, R. J.; Lavery, D. S.; "Matrix Representations and Criteria for Selecting Analytical Wavelengths for Multicomponent Spectroscopic Analysis"; Anal. Chem.; **54**, 1472 (1982).

(85) - Lawton, W. H.; Sylvestre, E. A.; "Self Modeling Curve Resolution"; Technometrics; **13**, 617 (1971).

(86) - Windig, W.; Lippert, J. L.; Robbins, M. J.; Kresinske, K. R.; Twist, J. P.; Snyder, A. P.; "Interactive Self-Modeling Multivariate Analysis"; Chemom. Intell. Lab. Syst.; **9**, 7 (1990).

(87) - Windig, W.; Guilment, J.; "Interactive Self-Modeling Mixture Analysis"; Anal. Chem.; **63**, 1425 (1991).

(88) - Windig, W.; Heckler, C. E.; Agblevor, F. A.; Evans, R. J.; "Self-Modeling Mixture Analysis of Categorized Pyrolysis Mass Spectral Data with the SIMPLISMA Approach"; Chemom. Intell. Lab. Syst.; **14**, 195 (1992).

(89) - Maeder, M.; Zilian, A.; "Evolving Factor Analysis, a New Multivariate Technique in Chromatography"; Chemom. Intell. Lab. Syst.; **3**, 205 (1988).

(90) - Maeder, M.; "Evolving Factor Analysis for the Resolution of Overlapping Chromatographic Peaks"; Anal. Chem.; **59**, 527 (1987).

(91) - Jöreskog, K. G.; Klován, J. E.; Reymont, R. A.; "Geological Factor Analysis"; Elsevier, Amsterdam (1976).

(92) - Davis, J. C.; "Statistics and Data Analysis in Geology"; John Wiley, New York, cap. 7 (1973).

(93) - Scarminio, I. S.; "Desenvolvimento de um Sistema Quimiométrico para Microcomputadores e Algumas Aplicações"; UNICAMP; Tese de Doutorado, Campinas (1989).

(94) - Beebe, K. R.; Kowalski, B. R.; "An Introduction to Multivariate Calibration and Analysis"; Anal. Chem.; **59**, 1007A (1987).

(95) - Imbrie, J.; Purdy, E.; "Classification of Modern Bahamian Carbonate Sediments"; Em: "Classification of Carbonate Rocks"; Am. Assoc. Pet. Geol. Mem.; Vol. 7, p. 253 (1962). Citado em: (91).

(96) - Imbrie, J.; "Factor and Vector Analysis Programs for Analyzing Geologic Data"; Office Naval Res.; Geogr. Branch, Tech. Rep. 6, p. 83 (1963). Citado em: (91).

(97) - Greenacre, M.; Hastie, T.; "The Geometric Interpretation of Correspondence Analysis"; J. Am. Stat. Assoc.; **82**, 437 (1987).

(98) - Benzécri, J. P.; "L'Analyse des Données. Tome 2: L'Analyse des Correspondances"; Dunod, Paris (1973). Citado em: (97).

(99) - Maeder, M.; Zuberbuehler, A. D.; "The Resolution of Overlapping Chromatographic Peaks by Evolving Factor Analysis"; Anal. Chim. Acta; **181**, 287 (1986).

(100) - Basset, J.; Denney, R. C.; Jeffery, G. H.; Mendham, J.; "Vogel. Análise Inorgânica Quantitativa"; 4ª ed.; Guanabara, Rio de Janeiro, p. 268, (1981).

(101) - Hayman, B.P.; Weissmann, Y.; "The Influence of Supporting Electrolytes on Ionic Equilibria. The Hydrolysis of the Dichromate Ion"; Isr. J. Chem.; **6**, 17 (1968).

(102) - Lukkari, O.; "The Spectrum of Chromium(VI) in Hydrochloric Acid and Perchloric Acid Solutions"; Suom. Kemi.; **38B**, 121 (1965).

(103) - Ilan, Y.A.; Czapski, G.; "The Formation of CrO_2^{+2} in the Reaction of $\text{Cr}^{+2} + \text{O}_2$ in Aqueous Acid Solutions"; Isr. J. Chem.; **13**, 15 (1975).

(104) - La Salle, M. J.; Cobble, J. W.; "The Entropy and Structure of the Pervanadyl Ion"; J. Phys. Chem.; **59**, 519 (1955).

(105) - Miesch, A.T.; "Q-Mode Factor Analysis of Compositional Data"; Comput. Geosci.; **1**, 147 (1975).

(106) - Klován, J. E.; Miesch, A.T.; "Extended CABFAC and QMODEL Computer Programs for Q-Mode Factor Analysis of Compositional Data"; Comput. Geosci.; **1**, 161 (1976).

(107) - Evans, J. C.; Ehrlich, R.; Krantz, D.; Full, W.; "A Comparison Between Polytopic Vector Analysis and Empirical Orthogonal Function Analysis for Analyzing Quasi-Geostrophic Potential Vorticity"; J. Geophys. Res.; **97**, 2365 (1992).

(108) - Wenning, R. J.; Erickson, G. A.; "Interpretation and Analysis of Complex Environmental Data Using Chemometric Methods"; Trends Anal. Chem.; **13**, 446 (1994).

APÊNDICE A

**Conjuntos de espectros de absorção UV/Visível de
soluções de Cr(VI) analisados neste trabalho**

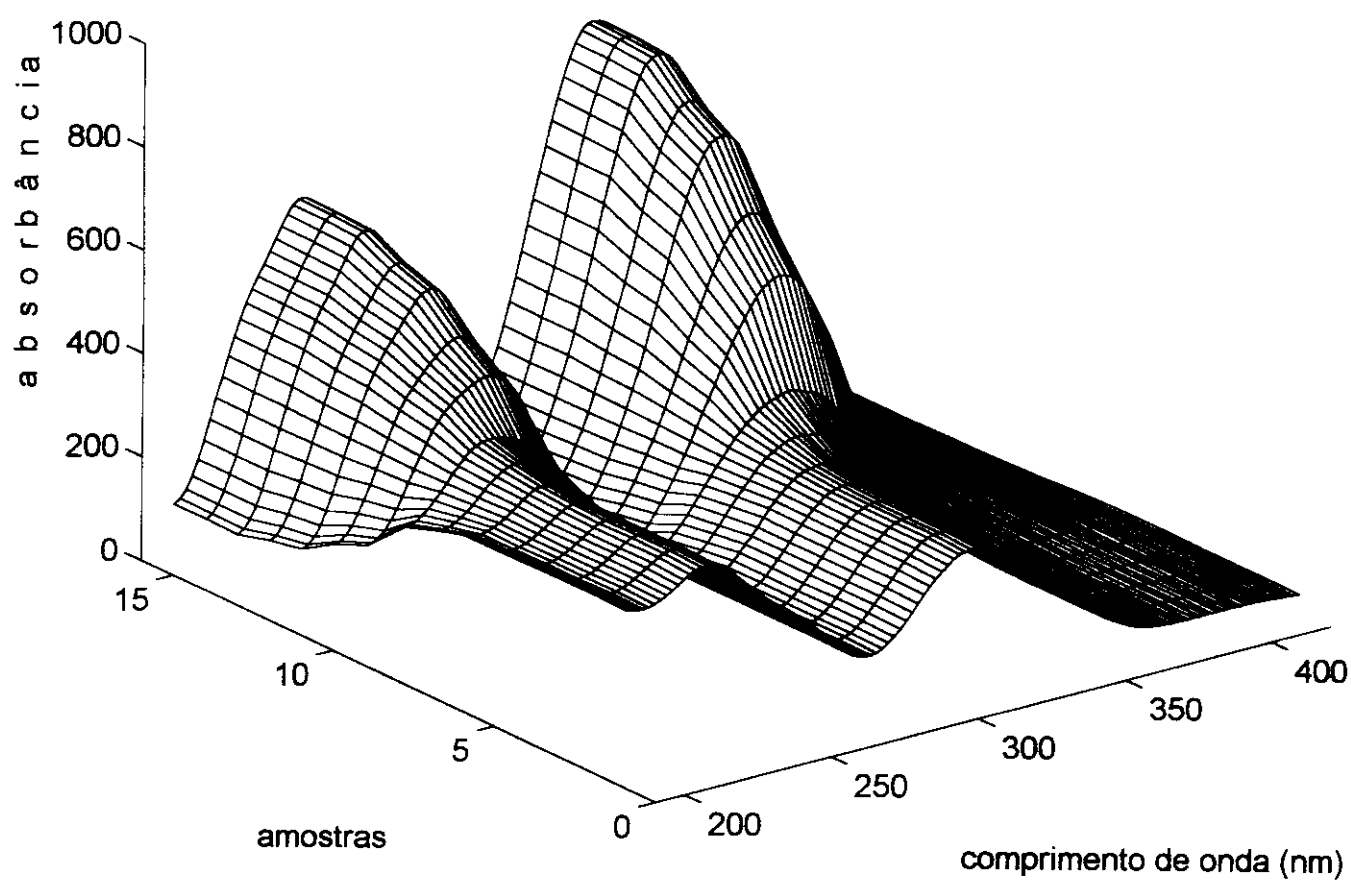


FIGURA A1: Espectros UV/Vis de soluções de Cr(VI) em função do pH, $[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, sem controle de força iônica

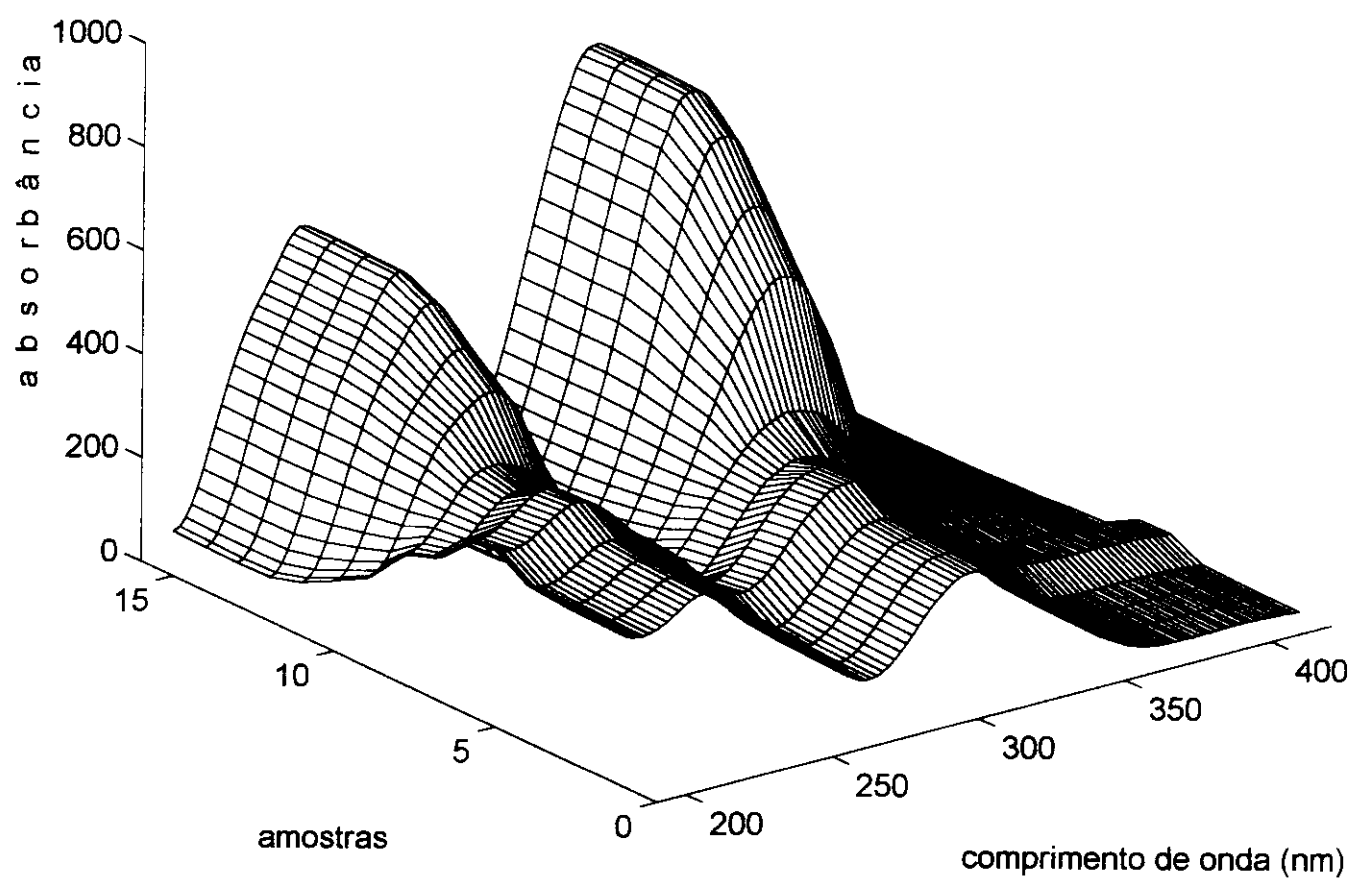


FIGURA A2: Espectros UV/Vis de soluções de Cr(VI) em função do pH, $[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, sem controle de força iônica (duplicata)

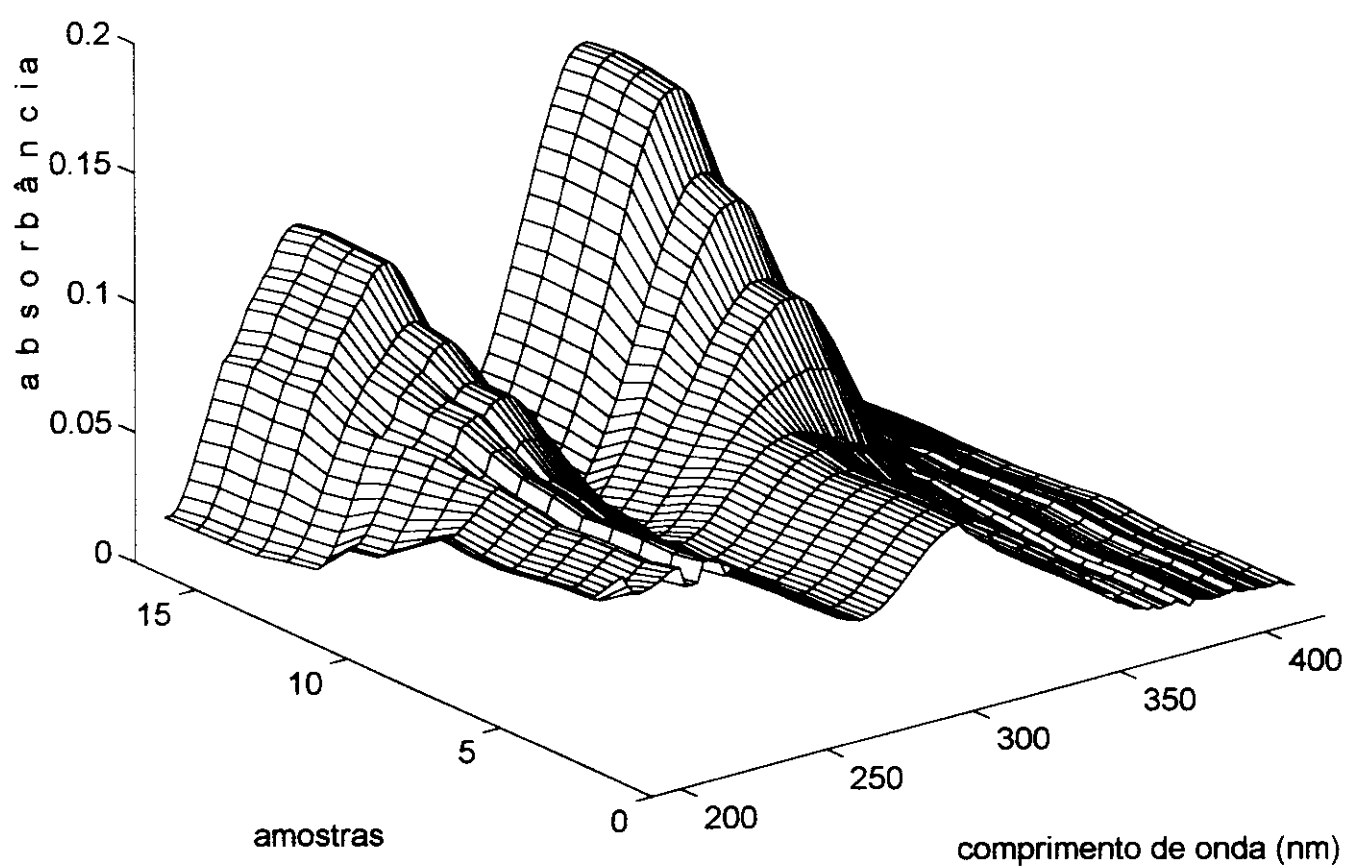


FIGURA A3: Espectros UV/Vis de soluções de Cr(VI) em função do pH, $[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, sem controle de força iônica

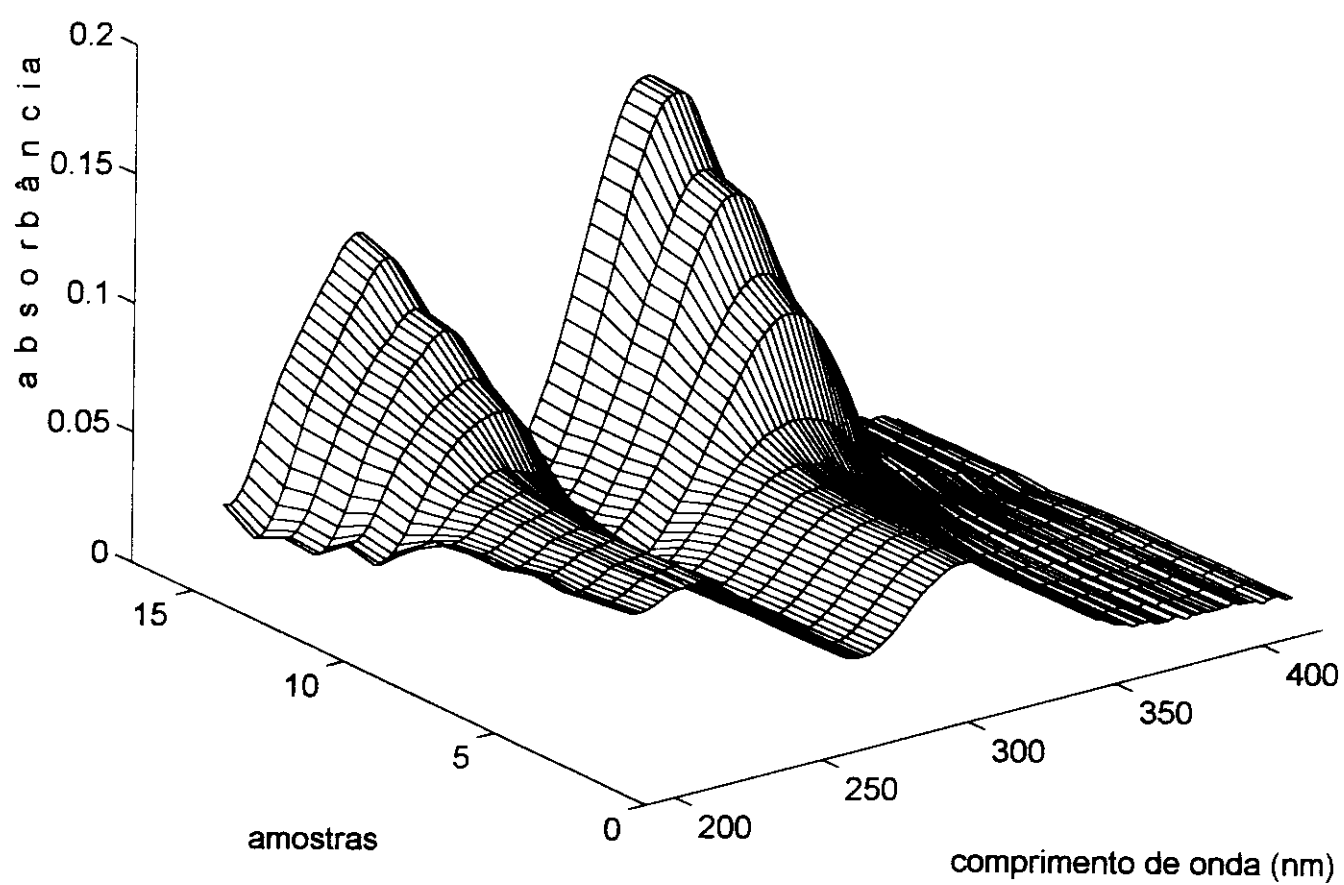


FIGURA A4: Espectros UV/Vis de soluções de Cr(VI) em função do pH, $[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, sem controle de força iônica (duplicata)

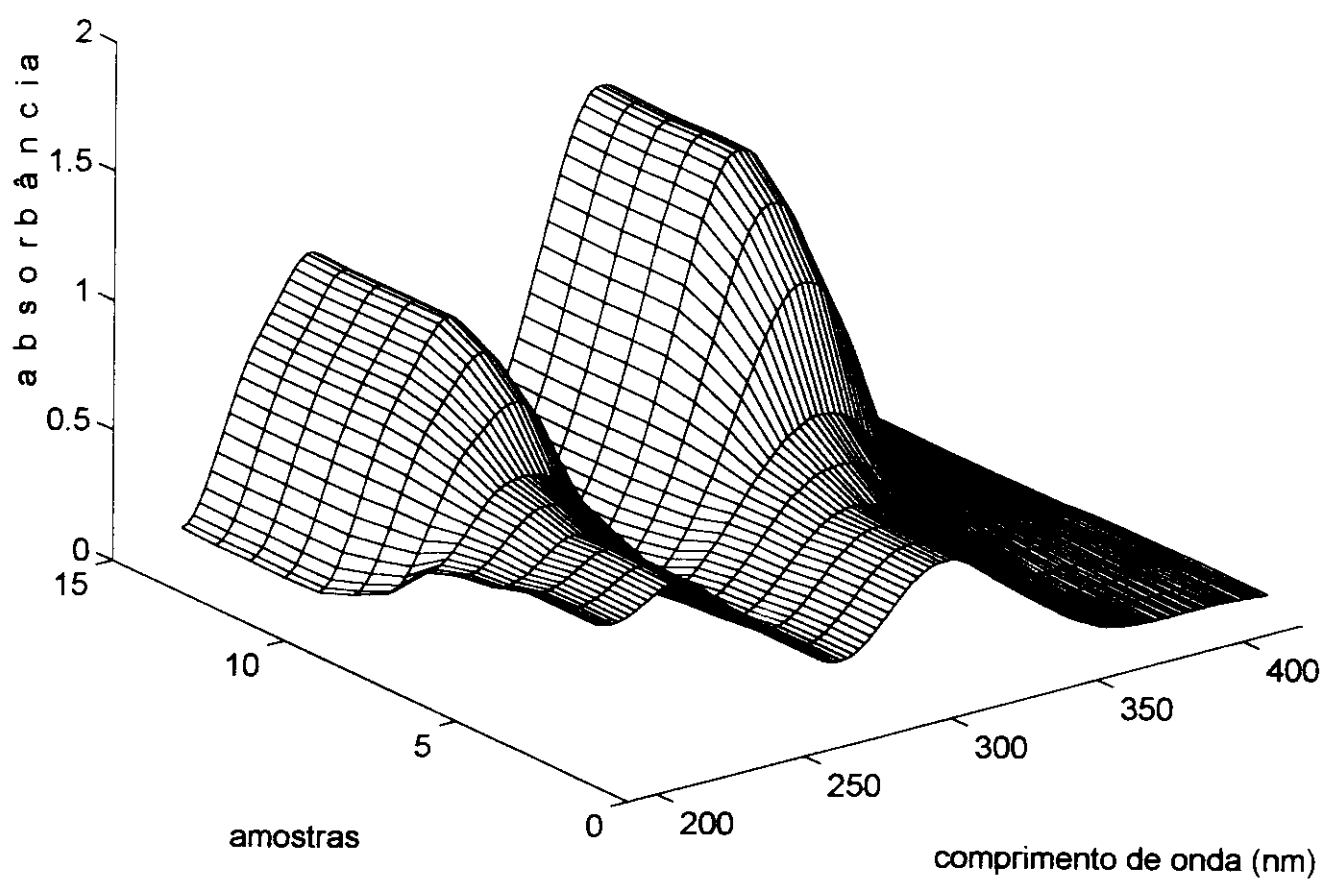


FIGURA A5: Espectros UV/Vis de soluções de Cr(VI) em função do pH,
 $[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $I = 0,50 \text{ mol/L}$

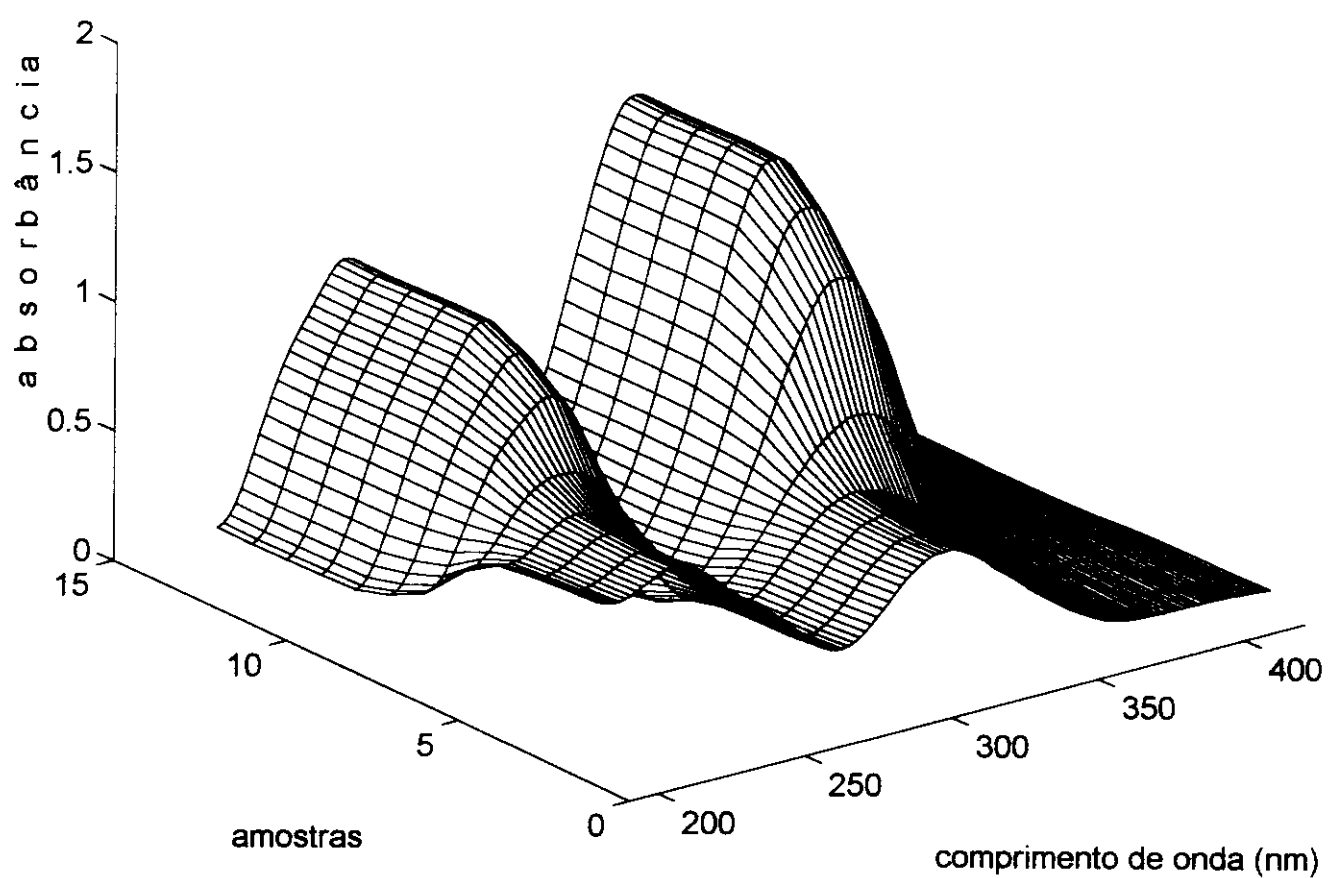


FIGURA A6: Espectros UV/Vis de soluções de Cr(VI) em função do pH,
[Cr(VI)] = $3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $I = 0,50$ mol/L (duplicata)

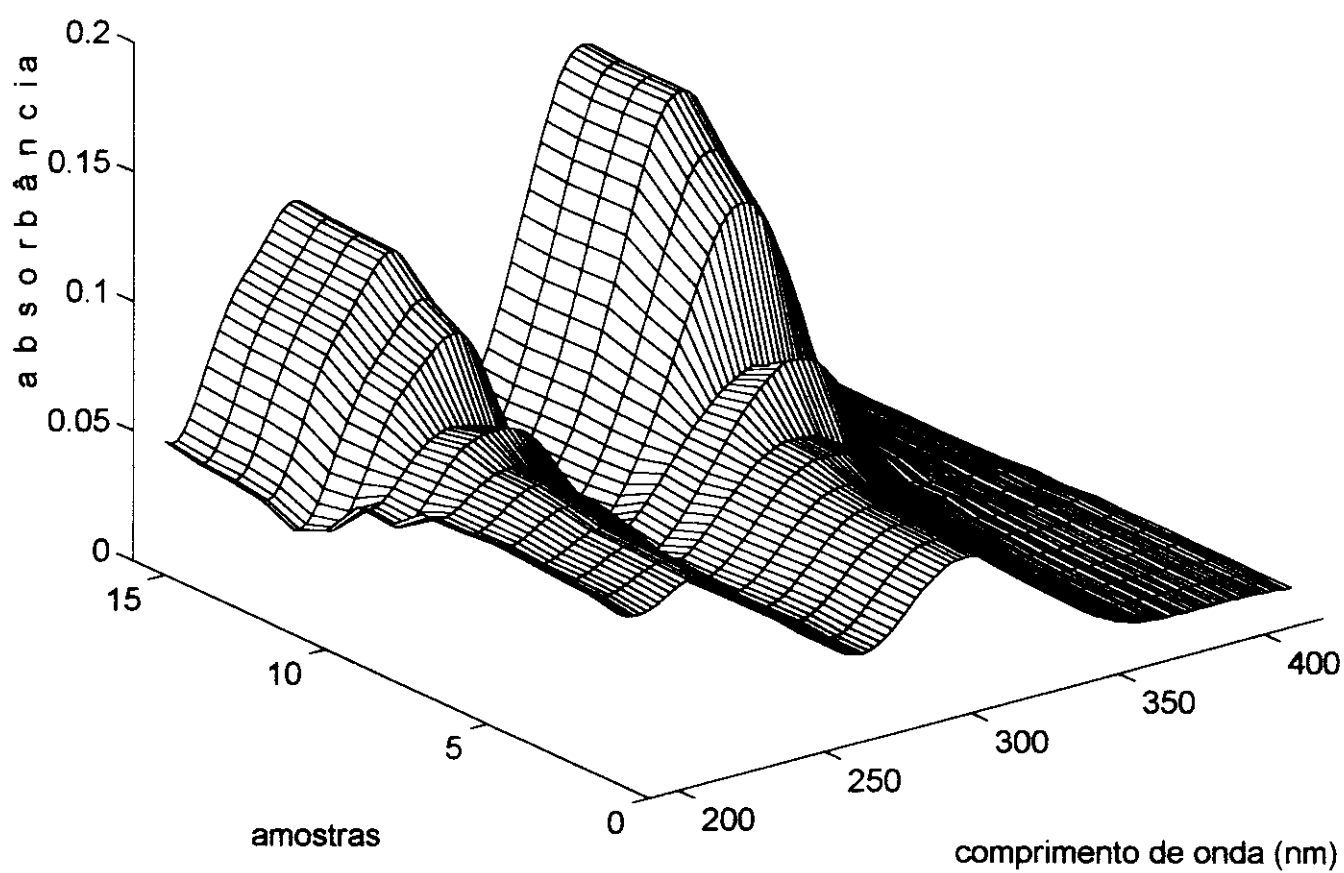


FIGURA A7: Espectros UV/Vis de soluções de Cr(VI) em função do pH,
[Cr(VI)] = $3,33 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $I = 0,50$ mol/L

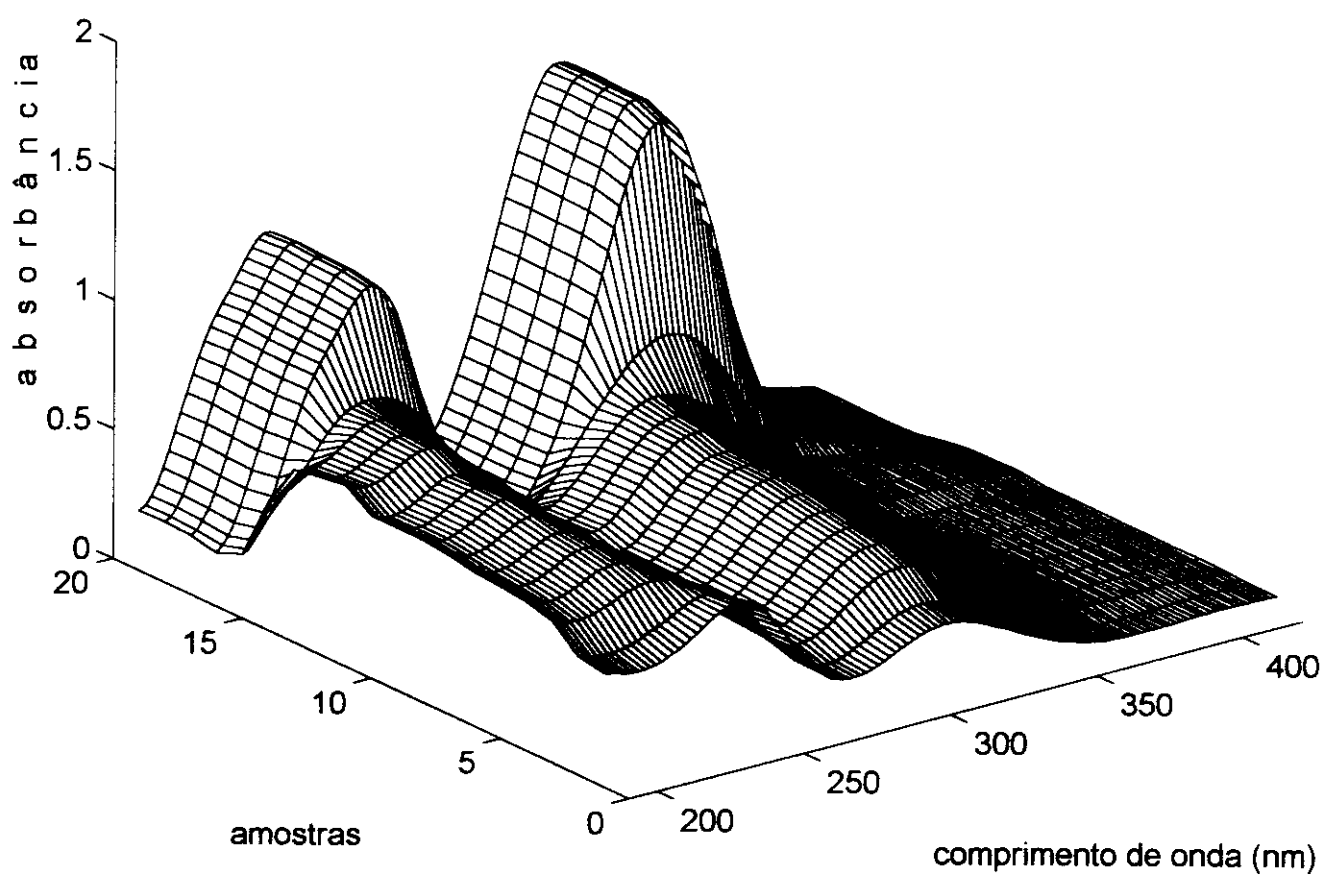


FIGURA A8: Espectros UV/Vis de soluções de Cr(VI) em função do pH, $[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, incluindo região de $\text{pH} < 0$

APÊNDICE B

**Distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH,
obtidas pela Análise de Fatores do Modo Q de Imbrie**

TABELA B1: Modelo de 2 fatores para a distribuição (em frações) das espécies de Cr(VI) em função do pH

$[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ sem controle de força iônica

pH	HCrO_4^-	CrO_4^{2-}
0,9	1,00	0,00
1,8	1,00	0,00
2,9	1,00	0,00
3,9	1,00	0,00
4,4	0,97	0,03
4,9	0,89	0,11
5,6	0,60	0,40
5,9	0,40	0,60
6,6	0,14	0,86
6,9	0,09	0,91
7,4	0,03	0,97
9,1	0,02	0,98
10	0,00	1,00
10,5	0,00	1,00
11,8	0,00	1,00

TABELA B2: Modelo de 2 fatores para a distribuição (em frações) das espécies de Cr(VI) em função do pH (duplicata)

[Cr(VI)] = $3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L sem controle de força iônica

pH	HCrO ₄ ⁻	CrO ₄ ⁻²
0,9	1,00	0,00
1,8	1,00	0,00
2,9	1,00	0,00
3,9	0,99	0,01
4,4	0,90	0,10
4,9	0,84	0,16
5,5	0,63	0,37
5,8	0,43	0,57
6,6	0,13	0,87
7,1	0,07	0,93
7,8	0,03	0,97
9,1	0,02	0,98
10,0	0,00	1,00
10,5	0,00	1,00
11,8	0,00	1,00

TABELA B3: Modelo de 2 fatores para a distribuição (em frações) das espécies de Cr(VI) em função do pH

$[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ sem controle de força iônica

pH	HCrO_4^-	CrO_4^{2-}
1,0	1,00	0,00
2,0	0,99	0,01
3,0	0,99	0,01
4,0	0,97	0,03
4,5	0,93	0,07
5,0	0,84	0,16
5,5	0,80	0,20
6,0	0,50	0,50
6,5	0,30	0,70
7,2	0,26	0,73
7,5	0,13	0,87
8,0	0,06	0,94
9,0	0,02	0,98
10,0	0,01	0,99
11,0	0,00	1,00
12,0	0,00	1,00

TABELA B4: Modelo de 2 fatores para a distribuição (em frações) das espécies de Cr(VI) em função do pH (duplicata)

$[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ sem controle de força iônica

pH	HCrO_4^-	CrO_4^{2-}
1,0	1,00	0,00
2,0	1,00	0,00
3,0	1,00	0,00
4,0	0,99	0,01
4,5	0,97	0,03
5,1	0,94	0,06
5,5	0,87	0,13
6,0	0,66	0,34
6,7	0,27	0,73
7,2	0,23	0,77
8,0	0,00	1,00
9,0	0,00	1,00
10,2	0,00	1,00
10,8	0,00	1,00

TABELA B5: Modelo de 2 fatores para a distribuição (em frações) das espécies de Cr(VI) em função do pH

$[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ $I = 0,50 \text{ mol/L}$

pH	HCrO_4^-	CrO_4^{2-}
0,9	1,00	0,00
1,9	1,00	0,00
2,9	1,00	0,00
3,9	0,97	0,03
4,3	0,88	0,12
4,7	0,78	0,22
5,4	0,44	0,56
5,7	0,41	0,59
6,8	0,02	0,98
8,5	0,00	1,00
9,9	0,00	1,00
10,5	0,00	1,00
11,6	0,00	1,00

TABELA B6: Modelo de 2 fatores para a distribuição (em frações) das espécies de Cr(VI) em função do pH (duplicata)

$$[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad I = 0,50 \text{ mol/L}$$

pH	HCrO_4^-	CrO_4^{2-}
3,0	1,00	0,00
3,9	1,00	0,00
4,5	0,86	0,14
5,0	0,53	0,47
5,5	0,44	0,56
6,2	0,23	0,77
7,0	0,05	0,95
8,0	0,01	0,99
8,9	0,00	1,00
10,1	0,00	1,00
10,9	0,00	1,00
11,8	0,00	1,00

TABELA B7: Modelo de 2 fatores para a distribuição (em frações) das espécies de Cr(VI) em função do pH

$[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ $I = 0,50 \text{ mol/L}$

pH	HCrO_4^-	CrO_4^{2-}
1,0	1,00	0,00
1,9	1,00	0,00
2,9	1,00	0,00
3,9	0,98	0,02
4,7	0,92	0,08
5,1	0,80	0,20
5,4	0,77	0,23
5,9	0,55	0,45
6,0	0,45	0,55
7,0	0,10	0,90
7,8	0,02	0,98
8,8	0,00	1,00
9,7	0,00	1,00
10,6	0,00	1,00
11,6	0,00	1,00

TABELA B8: Modelo de 3 fatores para a distribuição (em frações) das espécies de Cr(VI) em função do pH (incluindo região de pH < 0)

$$[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

pH	H ₂ CrO ₄	HCrO ₄ ⁻	CrO ₄ ⁻²
-0,78	1,00	0,00	0,00
-0,70	0,82	0,18	0,00
-0,48	0,40	0,60	0,00
-0,30	0,22	0,78	0,00
-0,18	0,16	0,84	0,00
0,00	0,10	0,90	0,00
0,30	0,05	0,95	0,00
1,00	0,01	0,99	0,00
2,00	0,01	0,99	0,00
3,00	0,00	1,00	0,00
4,00	0,00	0,98	0,02
4,50	0,00	0,93	0,07
5,00	0,00	0,85	0,16
5,50	0,00	0,56	0,44
6,80	0,00	0,03	0,97
8,50	0,00	0,00	1,00
10,00	0,00	0,00	1,00
10,50	0,00	0,00	1,00
11,60	0,00	0,00	1,00

APÊNDICE C

**Diagramas de Análise de Correspondência para a
distribuição das espécies de Cr(VI)**

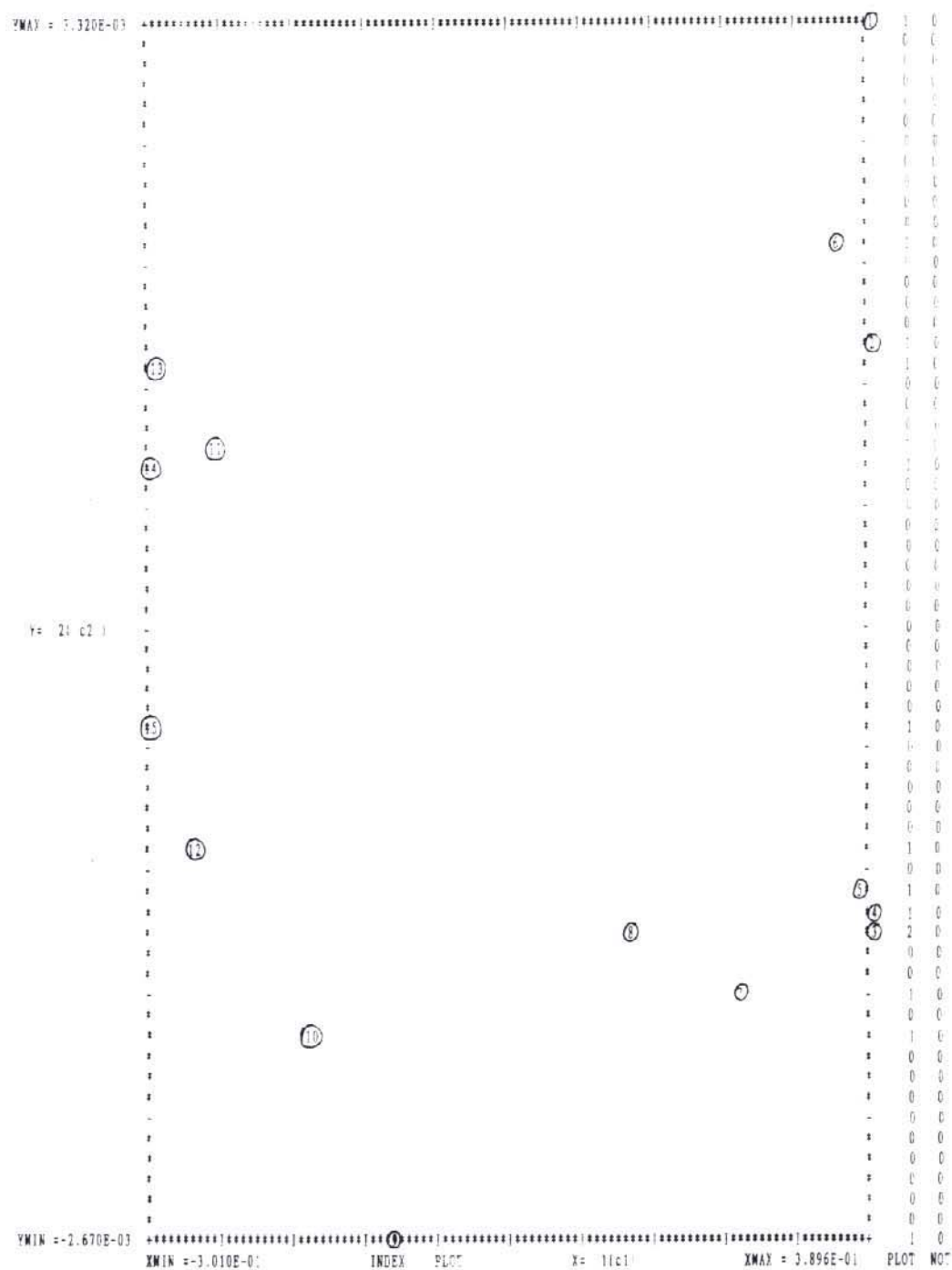


FIGURA C1: Diagrama de Análise de Correspondência para a distribuição das espécies de Cr(VI), $[Cr(VI)] = 3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L, (duplicata)

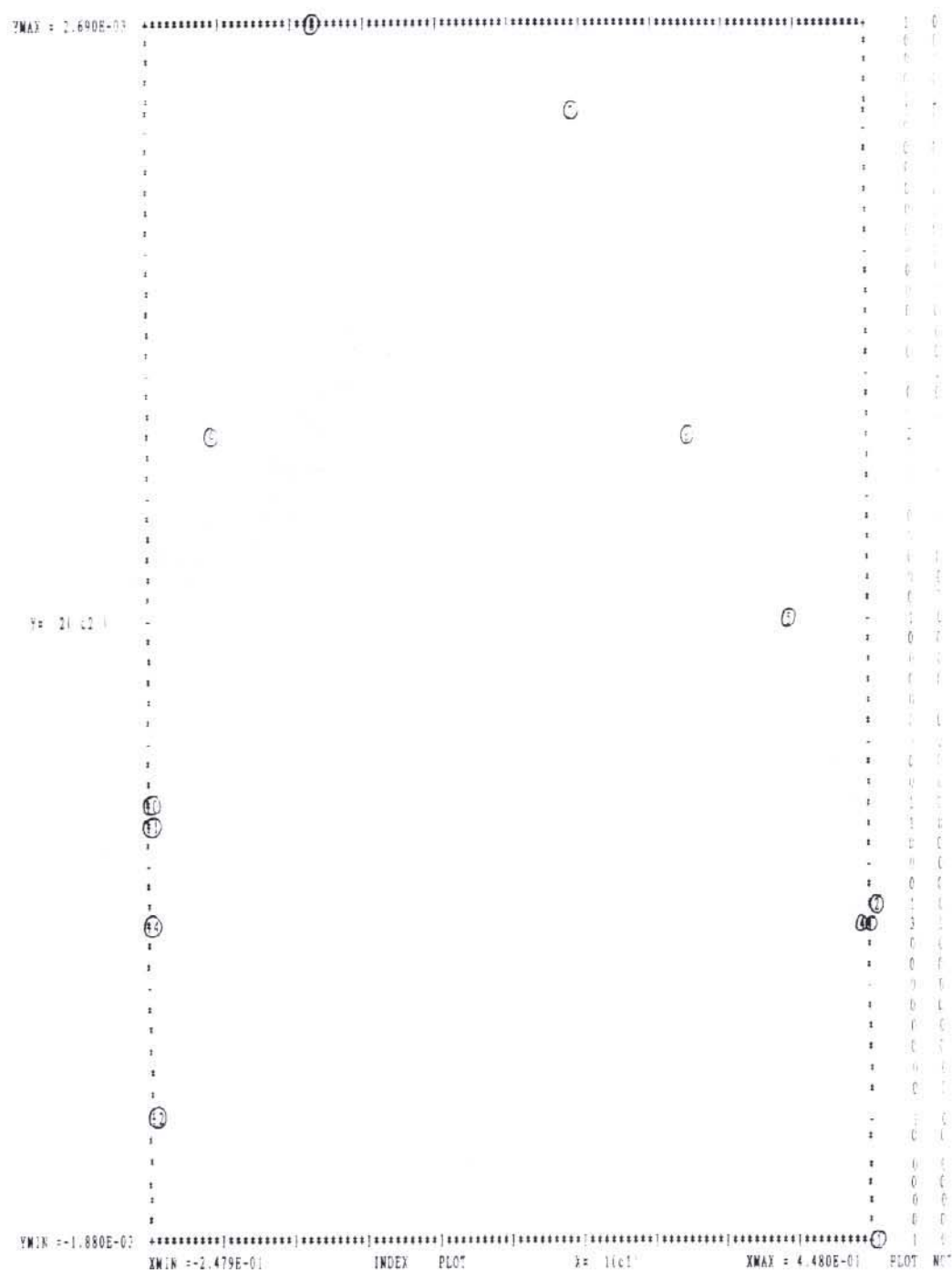


FIGURA C3: Diagrama de Análise de Correspondência para a distribuição das espécies de Cr(VI), $[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $I = 0,50 \text{ mol/L}$

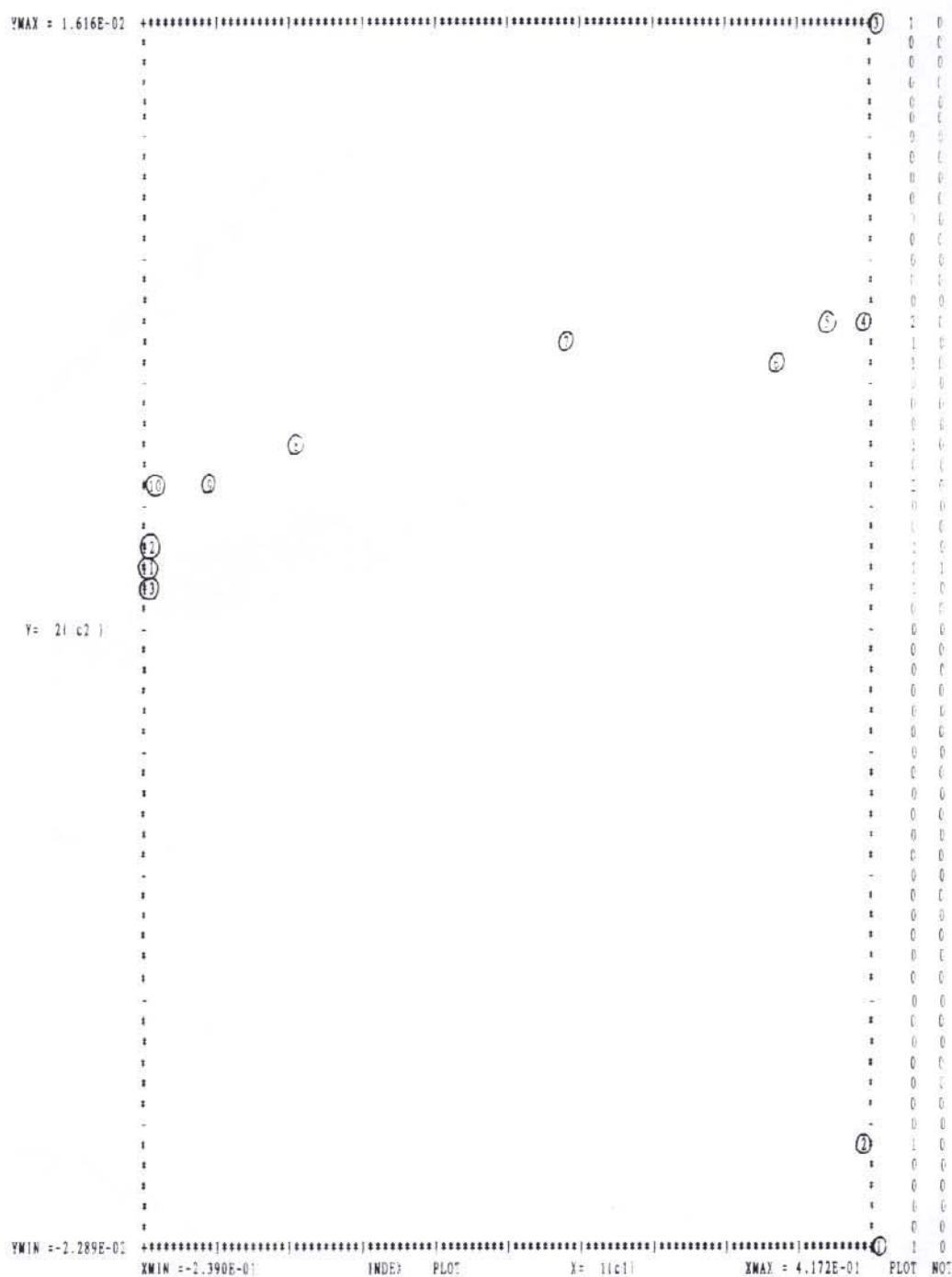


FIGURA C4: Diagrama de Análise de Correspondência para a distribuição das espécies de Cr(VI), $[Cr(VI)] = 3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $I = 0,50$ mol/L (duplicata)

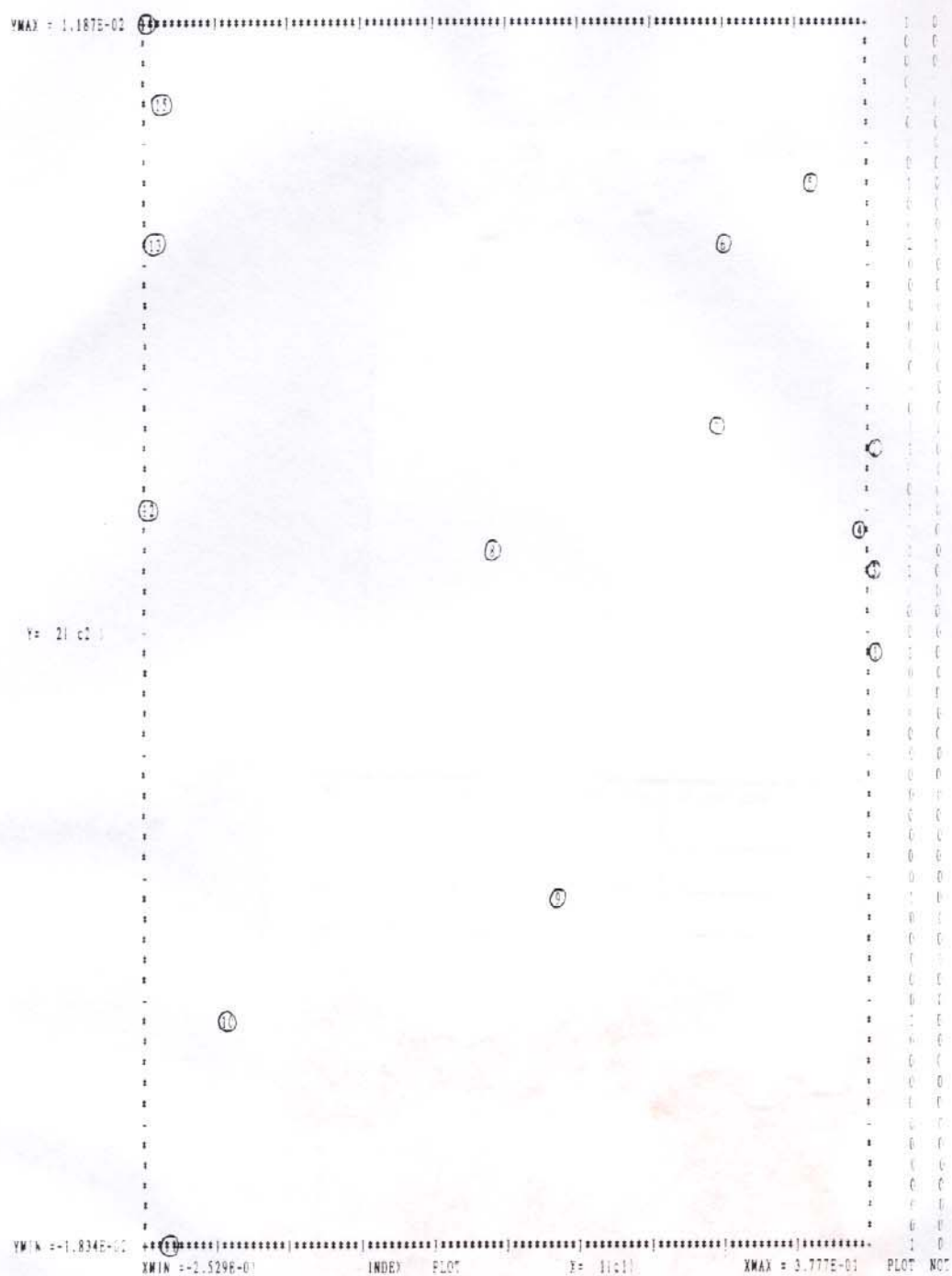


FIGURA C5: Diagrama de Análise de Correspondência para a distribuição das espécies de Cr(VI), $[Cr(VI)] = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $I = 0,50 \text{ mol/L}$