

## UMA ABORDAGEM ROBUSTA DE CÁLCULO APLICADA A UM SISTEMA POTENCIOMÉTRICO DE MEDIDA DE CONCENTRAÇÕES HIDROGENIÔNICAS EM SOLUÇÕES AQUOSAS

**Emílio Suyama**

Departamento de Estatística, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) CP 702, 30123-970 Belo Horizonte - MG

**Eucler B. Paniago**

Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) Campus Morro do Cruzeiro, 35400-000 Ouro Preto - MG

**Sandra Carvalho**

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) CP 702, 30123-970 Belo Horizonte - MG

**Bráulio R. G. M. Couto**

Departamento de Ciências Exatas e Tecnologia, Centro Universitário de Belo Horizonte, UniBH, Rua Diamantina, 567, 31110-320 Belo Horizonte - MG

Recebido em 30/6/99; aceito em 16/5/00

A ROBUST CALCULATION APPROACH APPLIED TO THE EVALUATION OF HYDROGEN ION CONCENTRATIONS THROUGH POTENTIOMETRIC MEASUREMENTS IN AQUEOUS SOLUTIONS. The data analyzed in this work were generated following the methodology developed by Molina et al. (J. Electroanal. Chem., 1979) for the calibration of a potentiometric system of measurement of hydrogen-ion concentrations resulting from neutralizations, at 25 °C, of acidic or alkaline solutions at constant ionic strength (0.1 mol.l<sup>-1</sup>) held with NaClO<sub>4</sub>. The observed data present a serious deviation in relation to the mathematical model derived from the Nernst equation, for pH values ranging from 3 to 11, where pH = -log[H<sup>+</sup>]. We show that the minimization of the sum of the absolute values of the residuals gives estimates that are not influenced by outlying values.

Keywords: calibration; potentiometric titration; hydrogen-ion concentrations, absolute error regression.

### INTRODUÇÃO

O equilíbrio químico de complexação é um sistema que envolve, fundamentalmente, o comportamento de ácidos e bases em solução, assim como de outras espécies químicas complexas, formadas pela combinação de íons metálicos, bases ou ligantes e prótons (H<sup>+</sup>). Geralmente, os sistemas estudados envolvem as reações entre pelo menos um íon metálico e um ligante, numa solução aquosa ou em outro solvente em um equilíbrio dinâmico entre os íons H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> e todos os ácidos de Lewis (receptores de pares de elétrons: prótons e íons metálicos) e bases de Lewis (doadores de pares de elétrons: ligantes) presentes no meio. Como resultado dessas reações, são formadas espécies químicas de composições variadas, cujas estabilidades são representadas pelas suas respectivas constantes de formação ou de estabilidade ( $\beta$ ).

Do ponto de vista experimental, o método ideal para se estudar o equilíbrio químico em solução deveria fornecer valores exatos e precisos para as atividades de todas as espécies presentes em um sistema qualquer, sem perturbar o próprio equilíbrio em estudo<sup>1</sup>. Infelizmente, tal técnica não existe. Dentre os métodos disponíveis, o potenciométrico é o mais versátil e o mais preciso, sendo utilizado na determinação da maior parte das constantes ( $\beta$ ) publicadas<sup>2</sup>.

A potenciometria pode ser definida como o conjunto de métodos quantitativos instrumentais destinados à determinação de concentrações ( $[X]$ ) e atividades ( $a_x = \gamma_x \cdot [X]$ ) de espécies iônicas em solução, mediante medidas de diferenças de potenciais (E) entre dois eletrodos, sendo um de referência e outro indicador, imersos na solução em estudo. O eletrodo indicador é aquele cujo potencial é dependente da concentração do íon x, a qual deve ser determinada. Para se ter o potencial desse indicador, deve-se combiná-lo com o ele-

trodo de referência, o que resulta em uma pilha cuja força eletromotriz (E) pode ser medida.

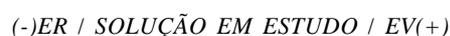
Dados experimentais de força eletromotriz (E), obtidos por titulação potenciométrica, são comumente utilizados para estimar os valores de constantes de equilíbrio desconhecidas<sup>3</sup>. Na titulação é produzida uma curva com pares de dados experimentais de volume de titulante e força eletromotriz ( $V_{\text{expi}}$ ,  $E_{\text{expi}}$ ) que, usando a equação de calibração do sistema de medidas, pode ser facilmente transformada em outra curva de volume de titulante e pH ( $V_{\text{expi}}$ ,  $\text{pH}_{\text{expi}}$ ). O processo básico de determinação de  $\beta$  consiste então no ajuste de uma curva de titulação teórica aos dados experimentais gerados.

O uso de titulação potenciométrica nesse processo é possível porque, em solução aquosa, ocorre sempre uma competição pelo(s) ligante(s) entre íons metálicos e prótons, o que permite que a formação de uma espécie complexa qualquer seja acompanhada usando-se um eletrodo que possibilite determinar a concentração exata de íons hidrogênio presentes no meio, após cada incremento de titulante<sup>4</sup>.

Na determinação de constantes de formação são realizadas, geralmente, titulações potenciométricas automáticas, onde o eletrodo de referência mais utilizado, devido à sua simplicidade de preparação e constância de potencial, é o eletrodo de calomelano<sup>5</sup>. Para se determinar  $[H^+]$  e  $a_{H^+}$  utiliza-se um eletrodo indicador de íons hidrogênio, sendo o mais comum o eletrodo de vidro<sup>1</sup>. O eletrodo de hidrogênio não é muito usado por requerer um aparato experimental complexo e ter uma reação muito lenta<sup>1,5</sup>.

### EQUAÇÃO DE NERNST

A célula de titulação pode ser representada por:



onde ER é o eletrodo de referência (calomelano) e EV é o eletrodo de vidro. Nessa célula, a força eletromotriz gerada pode ser calculada pela equação de Nernst<sup>2,4</sup>

$$E = E^0 + E_r + E_{\text{ass}} + RT/nF \ln a_{\text{H}^+} + E_j \quad (1)$$

onde  $E$  é o potencial medido,  $E^0$  corresponde ao potencial padrão do eletrodo de vidro,  $E_r$  é o potencial do eletrodo de referência,  $E_{\text{ass}}$  é o potencial de assimetria do eletrodo de vidro,  $R$  é a constante universal dos gases,  $n$  é a valência dos íons  $\text{H}^+$  ( $n = 1$ ),  $F$  é a constante de Faraday,  $T$  é a temperatura absoluta (K),  $a_{\text{H}^+}$  é a atividade dos íons hidrogênio e  $E_j$  é o potencial da junção líquida.

Uma vantagem do eletrodo de vidro em relação aos outros eletrodos indicadores de íons hidrogênio é que ele exibe resposta conforme a equação de Nernst (1) em uma larga faixa de concentrações e de pH, por exemplo,  $1 \leq \text{pH} \leq 13$ , além de atingir o equilíbrio rapidamente<sup>1,6</sup>.

Em relação aos parâmetros da expressão (1), o potencial da junção líquida  $E_j$ , que se estabelece devido à difusão de íons na interface das duas soluções (a do eletrodo de referência e a do indicador), depende da concentração de  $\text{H}^+$ . Os termos  $RT/F$  e  $E_r$  são constantes. Já o potencial de assimetria ( $E_{\text{ass}}$ ), não depende de  $[\text{H}^+]$ , mas varia com o tempo, à medida que o eletrodo é usado.

Considerando um meio com força iônica constante (o que é feito com adição de eletrólito forte), tem-se:  $\ln a_{\text{H}^+} = \ln(\gamma_{\text{H}} [\text{H}^+]) = \ln \gamma_{\text{H}} + \ln [\text{H}^+]$ . Fazendo  $E_c = E^0 + E_r + E_{\text{ass}} + RT/F \ln \gamma_{\text{H}}$ , considerando  $n = 1$  para  $\text{H}^+$  e transformando  $\ln [\text{H}^+]$  em  $\log_{10} [\text{H}^+] = \log [\text{H}^+]$ , a expressão (1) torna-se:

$$E = E_c + \ln(10)RT/F \log [\text{H}^+] + E_j \quad (2)$$

ou seja, para se determinar  $[\text{H}^+]$  a partir do potencial ( $E$ ) é preciso que se tenha os valores de  $E_c$  e de  $E_j$ .

## CALIBRAÇÃO DO SISTEMA DE MEDIDAS

Como o potencial de assimetria  $E_{\text{ass}}$  está incluído em  $E_c$  e esse potencial varia com o tempo, à medida que o eletrodo de vidro é utilizado, torna-se necessária a determinação de  $E_c$  para cada série de medidas<sup>1,4,5</sup>. Isto é, torna-se necessária a calibração prévia do eletrodo de vidro sempre que este for usado. Já a relação de dependência entre o potencial da junção líquida  $E_j$  e  $[\text{H}^+]$  pode ser expressa por<sup>7,8</sup>:

$$E_j = x_{\text{H}}[\text{H}^+] + x_{\text{OH}}[\text{OH}^-] = x_{\text{H}}[\text{H}^+] + x_{\text{OH}} K_w / [\text{H}^+] \quad (3)$$

onde  $x_{\text{H}}$  e  $x_{\text{OH}}$  são fatores de correção, adicionados ao modelo para corrigir o potencial para resposta não linear em pH baixo e alto.

Se  $E_j$  for substituído na expressão (2), tem-se uma equação onde, para uma dada titulação, o valor da força eletromotriz ( $E$ (mV)) é função apenas da concentração hidrogeniônica ( $[\text{H}^+]$ ):

$$E = E_c + 2,303 RT/F \log [\text{H}^+] + x_{\text{H}}[\text{H}^+] + x_{\text{OH}} K_w / [\text{H}^+]. \quad (4)$$

Os valores de  $E_c$ ,  $x_{\text{H}}$  e  $x_{\text{OH}}$  podem ser estimados na calibração dos eletrodos. Se a expressão (4) for reescrita para

$$E = \alpha_0 + \alpha_1 \log [\text{H}^+] + \alpha_2 [\text{H}^+] + \alpha_3 K_w / [\text{H}^+], \quad (5)$$

tem-se um problema de regressão linear múltipla, onde  $\alpha_0 = E_c$ ,  $\alpha_1 = 2,303 RT/F$ ,  $\alpha_2 = x_{\text{H}}$  e  $\alpha_3 = x_{\text{OH}}$ . É interessante observar que o termo  $\alpha_1 = 2,303 RT/F$  é, na verdade, conhecido. Entretanto, é usual recalcular o valor de  $\alpha_1$  e usar o resultado obtido como uma medida da qualidade do processo de medição. De acordo com Harris<sup>9</sup>, a eficiência eletromotriz ( $\xi$ )

$$\xi = \alpha_1 / 59,16 \quad (6)$$

deve ser superior a 0,98 para que o processo de medição possa ser considerado aceitável.

Obtidas as estimativas de  $\alpha_i$ , 0 £  $i$  £ 3, o valor de  $[\text{H}^+]$  para cada ponto da titulação é dado pela raiz de  $f([\text{H}^+])$ :

$$f([\text{H}^+]) = E - \alpha_0 + \alpha_1 \log [\text{H}^+] + \alpha_2 [\text{H}^+] + \alpha_3 K_w / [\text{H}^+] = 0 \quad (7)$$

que pode ser calculada, por exemplo, pelo método Pégaso<sup>10,11</sup>. Definido o valor de  $[\text{H}^+]$ , o pH em cada ponto da titulação é obtido por

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]. \quad (8)$$

## ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS

Molina e cols. publicaram em 1979 uma metodologia para a calibração de um sistema potenciométrico de medidas de concentrações hidrogeniônicas baseada em diluições de ácido e base fortes, em soluções com força iônica constante<sup>12</sup>. Nessa metodologia, a análise dos dados dos meios ácido e básico é feita separadamente. Durante a 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), em 1994, Duarte e cols.<sup>7</sup> apresentaram uma inovação em relação a este procedimento, propondo a análise conjunta dos dados por regressão linear múltipla, cujo modelo está apresentado nas equações (4) e (5). Usualmente a estimação dos parâmetros desse modelo ( $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$ ) é realizada pelo método de mínimos quadrados<sup>13</sup>.

Neste trabalho será apresentada uma nova forma de cálculo desses parâmetros de calibração onde, ao invés de ser utilizada uma minimização da norma  $L_2$  (mínimos quadrados), a abordagem proposta faz uso de uma minimização da norma  $L_1$  (soma dos valores absolutos dos resíduos)<sup>14,15</sup>.

Esta proposta é baseada no fato de que, por um lado, o método usual de mínimos quadrados se torna instável na presença de eventuais valores aberrantes<sup>14,15</sup>; por outro lado sabe-se experimentalmente que a equação de Nernst não se aplica aos valores experimentais obtidos próximo ao ponto de equivalência, que são aberrantes em relação aos dados obtidos além de sua vizinhança. Dessa forma, ao utilizar o método baseado na norma  $L_2$  faz-se necessário retirar da análise estatística estes valores. Neste momento, pode entrar em cena um erro do analista, pois não existe um critério objetivo para selecionar os dados a serem incluídos na análise. A proposta de se utilizar a minimização da norma  $L_1$  neste contexto é que o estimador resultante não é influenciado por valores aberrantes<sup>14,15</sup>, deixando de ser necessária sua identificação para seleção dos dados a serem analisados.

## MATERIAL E MÉTODOS

A célula utilizada nas titulações potenciométricas é constituída de um frasco de titulação de vidro, com paredes duplas, com capacidade de 50 mL, um eletrodo de vidro (Metrohm 6-0133-100) e um eletrodo de referência (Metrohm 6-0733-100). A bureta utilizada é acionada automaticamente pelo Titroprocessor Metrohm modelo 670 que foi utilizado. Nesta célula, gás nitrogênio, previamente saturado com vapor d'água à mesma temperatura da solução, foi borbulhado no sistema durante a medição para garantir uma atmosfera inerte. Um agitador magnético foi utilizado para homogeneizar a solução, cuja temperatura foi controlada pela água que circula através das paredes duplas da célula<sup>2,4</sup>. A temperatura dessa água foi mantida em  $25,0 \pm 0,1$  °C. A força eletromotriz gerada entre os dois eletrodos foi medida e um registro desses valores em função dos volumes de titulante foi feito pelo equipamento.

Tipicamente, outras condições experimentais do procedimento potenciométrico devem ser cuidadosamente planejadas para que os resultados obtidos sejam confiáveis. Assim, além da temperatura da solução, a força e a composição iônica do meio e a pureza dos reagentes usados devem ser rigorosamente controlados. Conforme recomendação da IUPAC<sup>2</sup>, a água utilizada deve ter condutância específica  $< 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . As soluções em estoque devem ser adequadamente analisadas, de preferência por mais de um método (por exemplo, volumetria e gravimetria). De acordo com Rossotti<sup>1</sup>, esta análise das solu-

ções em estoque é considerada o aspecto de maior “tédio” na determinação de constantes de estabilidade. Entretanto, muitos fracassos na obtenção dessas constantes advêm justamente de erros nessa análise inicial.

Para que a força iônica do meio se mantenha constante, a titulação deve ser realizada na presença de grandes concentrações de um íon de baixo poder complexante frente à maioria dos íons metálicos (como o íon perclorato que, apesar de volumoso, pode mesmo assim complexar alguns íons metálicos)<sup>4</sup>. Feito isto, as constantes calculadas passam a depender da natureza e da concentração do eletrólito usado. Além disto, a solução original pode ser também incrementada com um ácido forte; o titulante é, em geral, uma base forte. Este ácido pode ser o próprio ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>).

## PARTE EXPERIMENTAL

A coleta de dados para a calibração dos eletrodos a serem utilizados na titulação potenciométrica foi realizada conforme recomendação de Molina e cols.<sup>12</sup>. Esta calibração é baseada na construção de curvas de titulação de soluções padronizadas de ácido e base fortes, em um meio com força iônica constante. Para obter os dados do meio ácido foram tituladas soluções de HClO<sub>4</sub> com soluções padronizadas de NaOH, isentas de CO<sub>2</sub>, de concentrações aproximadamente 0,1 mol/L. Os dados do meio básico foram obtidos fazendo-se o inverso, isto é, titulando-se, nas mesmas condições, soluções padronizadas de NaOH com soluções de HClO<sub>4</sub>.

Os dados utilizados nesse trabalho foram gerados no Titroprocessor Metrohm modelo 670, com um par de eletrodos de vidro e de calomelano. A solução interna de referência foi substituída por uma solução saturada de NaCl. A temperatura do recipiente de titulação foi mantida constante a 25,0±0,1 °C e força iônica igual a 0,1 mol/L. As titulações foram efetuadas em atmosfera de nitrogênio purificado e umidificado.

O volume inicial da solução titulada era sempre de 15,00 ml, e a titulação foi conduzida utilizando o chamado “método dinâmico”, ou seja, com incremento variável de volume de titulante. O equipamento registra a cada ponto o volume de titulante adicionado e a força eletromotriz correspondente. A concentração de [H<sup>+</sup>] em cada ponto da titulação foi calculada com base na concentração analítica inicial de ácido (ou base) presente e no volume de titulante adicionado. Dados dos meios ácido e básico até o ponto de equivalência da correspondente titulação foram então agrupados para a análise.

## METODOLOGIA DE CÁLCULO

Na célula de titulação considerou-se que a força eletromotriz gerada pode ser calculada pela equação de Nernst (4) e reescrita como (5):  $E = \alpha_0 + \alpha_1 \log[H^+] + \alpha_2[H^+] + \alpha_3 K_w / [H^+]$ . Considerando E<sub>expi</sub> o vetor com os n valores experimentais para o potencial medido, o método clássico (mínimos quadrados) de estimação dos parâmetros  $\alpha = (\alpha_0 \dots \alpha_3)$ , do modelo linear múltiplo (5), consiste em minimizar, em relação a  $\alpha$ , a norma L<sub>2</sub> do vetor de resíduos<sup>13</sup>:

$$\text{Min} \left\| E_{\text{expi}} - A \alpha \right\| \quad (9)$$

onde

$$A = \begin{bmatrix} 1 & \log[H^+] & K_w/[H^+] \\ 1 & \log[H^+] & K_w/[H^+] \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & \log[H^+] & K_w/[H^+] \end{bmatrix}$$

e o operador matemático norma L<sub>p</sub> de um vetor v qualquer é definido como:

$$\|v\|_p = \left( \sum_{i=1}^n |v_i|^p \right)^{1/p}$$

A nova abordagem proposta consiste em fazer a minimização, usando o método simplex de Nelder-Mead<sup>8</sup>, da soma dos valores absolutos dos resíduos, ou seja, da norma L<sub>1</sub> do vetor de resíduos:

$$\text{Min} \left\| E_{\text{expi}} - A \alpha \right\|_1 \quad (10)$$

Uma outra opção também possível, é fazer a minimização considerando somente o maior resíduo em valor absoluto, isto é, da norma L:

$$\text{Min} \left\| E_{\text{expi}} - A \alpha \right\|_{\infty} \quad (11)$$

o que também é feito pelo método simplex de Nelder-Mead.

## RESULTADOS

Os métodos de estimação, dados por (9), (10) e (11), foram testados em cinco conjuntos de dados, obtidos no período maio-julho de 1993. As estimativas obtidas com cada método estão na Tabela 1, onde  $\xi$  é a eficiência eletromotriz (6). Já as curvas de calibração correspondentes estão apresentadas na Figura 1. Nesses gráficos, os asteriscos representam os pontos experimentais (E<sub>expi</sub> e pH<sub>expi</sub>) e a linha representa o valor esperado para o potencial (E<sub>calc</sub>), estimado pela expressão (5). Como valor de pK<sub>w</sub>, considerando o meio e a temperatura utilizados, foi empregado 13,78<sup>12</sup>.

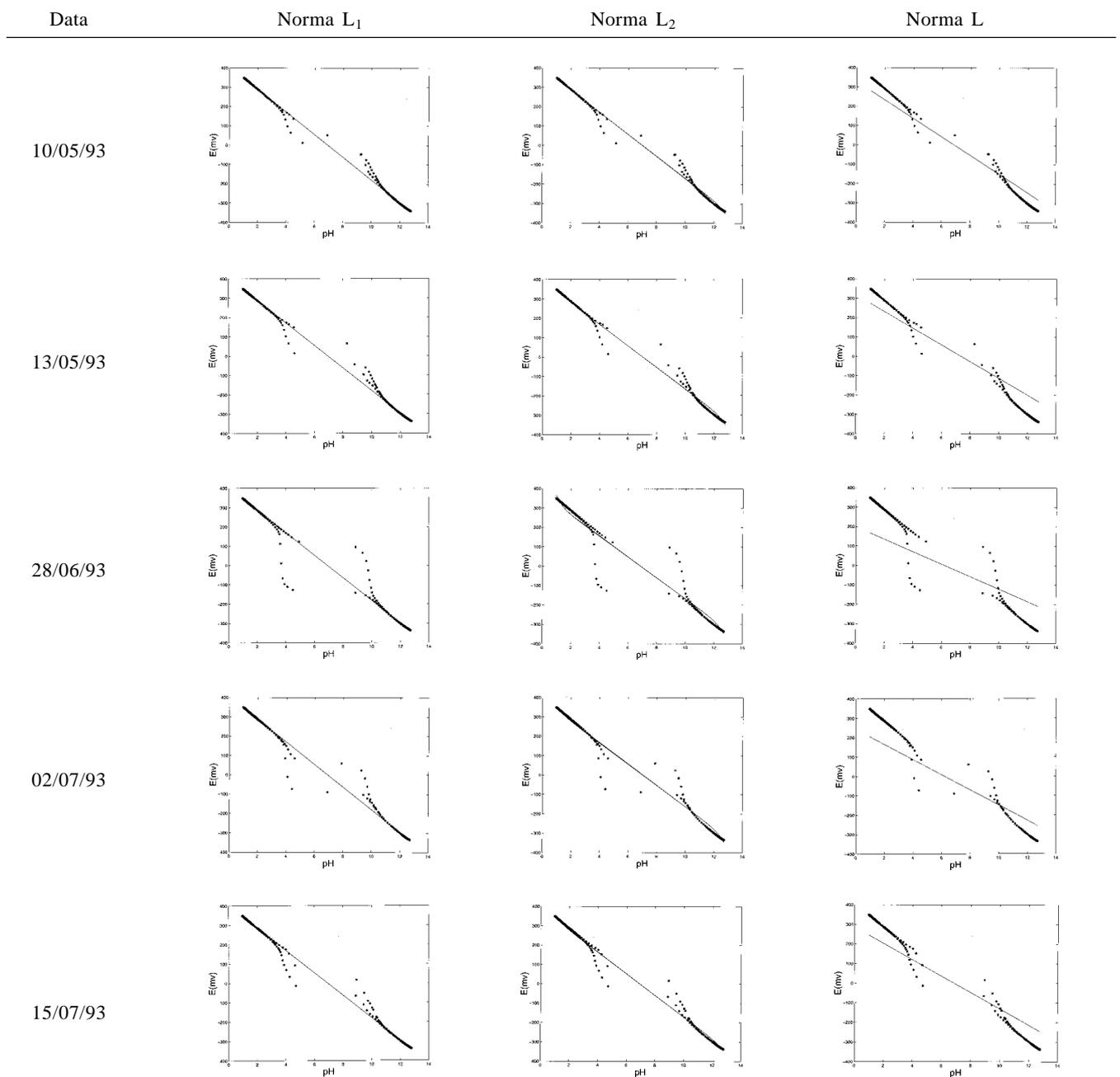
Os gráficos da Figura 1 mostram claramente que os dados experimentais apresentam um forte desvio em relação aos valores esperados em torno do ponto de inflexão da curva de titulação. Estes são os pontos que determinam a estimação da equação (5) quando a norma L é usada, fazendo com que todos os pontos experimentais fora da região de inflexão da titulação fiquem longe da curva estimada. Isto se deve à função objetivo (11), que se ocupa em minimizar o maior resíduo em torno do ponto de inflexão, em detrimento do ajuste dos valores sem os desvios grosseiros. Na verdade, estes estimadores são adequados para os desvios que seguem uma distribuição uniforme em torno de zero como, por exemplo, quando ocorrem erros de arredondamento<sup>16</sup>, não sendo, portanto, adequados para os dados analisados.

As curvas estimadas pela minimização das outras normas se ajustam melhor aos valores não contaminados pelos desvios grosseiros, sendo que a curva relativa à norma L<sub>1</sub> mostra melhor aderência. Isto ocorre porque os valores contaminados não influenciam na determinação dos valores dos estimadores L<sub>1</sub>, mas continuam a exercer influência na determinação dos estimadores L<sub>2</sub>. Os estimadores L<sub>1</sub> se assemelham à mediana amostral num conjunto de observações distribuídas em torno de um valor central, enquanto os estimadores L<sub>2</sub> se assemelham à média amostral. Apenas o(s) valor(es) central (centrais) determinam as estimativas L<sub>1</sub>, enquanto que no cálculo das estimativas L<sub>2</sub> todos os valores observados são utilizados, ainda que com pesos diferentes.

São citadas várias propriedades ótimas dos estimadores L<sub>2</sub>, como a facilidade de cálculo, o fato de serem não viciados e de possuírem menor variância entre os estimadores lineares ou entre os estimadores não viciados<sup>14</sup>. Essas propriedades, no entanto, dependem fortemente da suposição de normalidade dos dados observados que, se não ocorrerem na prática, faz com que  $\alpha_{L2}$  tenha erro padrão maior do que deveria e/ou seja viciada.

**Tabela 1.** Estimativas obtidas para os parâmetros da equação de calibração.

Data	Norma	$\alpha_0$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\xi$
10/05/93	L <sub>1</sub>	406,3	58,63	0,0001	0,0001	0,991
	L <sub>2</sub>	398,2	56,77	40,6	- 219,0	0,960
	L	327,4	47,74	0,0018	0,0017	0,807
13/05/93	L <sub>1</sub>	405,5	58,49	0,0001	0,0001	0,989
	L <sub>2</sub>	392,1	55,92	177,5	- 267,8	0,945
	L	317,2	43,18	0,0058	0,0014	0,730
28/06/93	L <sub>1</sub>	403,9	58,51	0,0002	0,0001	0,989
	L <sub>2</sub>	367,9	53,67	472,9	- 412,7	0,907
	L	199,0	32,20	0,0022	0,0013	0,544
02/07/93	L <sub>1</sub>	403,4	58,35	0,0002	0,0001	0,986
	L <sub>2</sub>	383,4	54,79	263,1	- 413,7	0,926
	L	243,4	39,22	- 0,0005	0,0022	0,663
15/07/93	L <sub>1</sub>	403,3	58,24	0,0002	0,0001	0,984
	L <sub>2</sub>	385,0	55,70	243,1	- 182,7	0,942
	L	286,5	41,79	0,0018	0,0034	0,706

**Figura 1.** Curvas de calibração.

Estimadores de desvios mínimos absolutos são ótimas alternativas para os estimadores de mínimos quadrados nas seguintes situações<sup>14,15</sup>:

1. quando houver a presença de valores aberrantes em  $y_i$  ("outliers");
2. se os desvios seguirem uma distribuição de cauda longa, como Laplace (ou exponencial dupla) e Cauchy. Quando isto ocorre,  $\alpha_{L1}$  é o estimador de máxima verossimilhança para  $\alpha$ ;
3. quando os desvios seguirem uma distribuição fortemente assimétrica para a qual a mediana amostral é uma medida de posição melhor que a média amostral.

É interessante observar que, somente a minimização da norma  $L_2$  produz valores significativos de  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$  estimados: eles compensam a falta de ajuste nos valores extremos de pH. Isto é desnecessário tanto aos estimadores  $L_1$ , que ali estão bem ajustados sem estes termos, quanto aos estimadores  $L$ , que se ocupam apenas dos valores aberrantes. Conforme citado anteriormente, estes parâmetros,  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$ , são incluídos no modelo (4) para corrigir a equação de Nernst em regiões extremas de pH (muito alto ou muito baixo), onde o potencial pode apresentar resposta não linear. De fato, não se espera, com base no conhecimento disponível, que a resposta seja linear em regiões extremas de pH. Considerando-se  $x_H = 430$  e  $x_{OH} = -280$  (conforme Molina e cols.<sup>12</sup> para  $I=0,100$  M), os valores absolutos de  $E_j$  seriam 4,3 e 2,8 mV, que são bastante significativos, quando  $[H^+]$  ou  $[OH^-]$  atingem  $10^{-2}$  M (pH = 2 e 12, respectivamente). Apesar dessa ressalva, alguns autores consideram que o potencial da junção líquida (3) seja constante, o que possibilita expressar a relação entre  $E$  versus  $[H^+]$  por uma equação linear simples significando, em outras palavras, a eliminação dos parâmetros  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$  de (5)<sup>8</sup>:

$$E = E_p + S_L \ln [H^+] \quad (12)$$

onde  $E_p = \alpha_0$  e  $S_L = \alpha_1$  são obtidos no processo de calibração. A grande vantagem de se trabalhar com (12) é a possibilidade de se expressar diretamente a relação entre o potencial medido ( $E$ ) e o pH da solução, sem a necessidade do cálculo de raiz de uma equação complicada como em (7), pois:

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

$$\ln[H^+] = (E - \alpha_0) / \alpha_1 \Leftrightarrow -2,303 \log [H^+] = (\alpha_0 - E) / \alpha_1$$

$$\text{pH} = 2,303(\alpha_0 - E) / \alpha_1 \quad (13)$$

Uma outra observação é a que a minimização da norma  $L_1$  é a única que apresentou eficiência eletromotriz  $\xi > 0,98$ , conforme (6), mostrando que o processo de medição é aceitável. Nos dados analisados, o valor de  $\xi < 0,98$  está claramente associado aos processos inaceitáveis de estimação, podendo levar erroneamente a intervenções desnecessárias no sistema de medição.

## CONCLUSÕES

Os dados experimentais com valores de pH no intervalo (aproximado) de 3-11, apresentam desvios grosseiros em relação aos modelos teóricos (5) ou (12). Esses desvios estão associados à vizinhança do ponto de inflexão da curva de titulação. Torna-se necessário, nesses casos, a aplicação de um modelo teórico mais refinado para o cálculo das concentrações hidrogeniônicas vigentes. Na prática, como esses pontos representam uma pequena parcela das observações realizadas, estes são normalmente desprezados nos cálculos envolvendo a minimização da soma dos quadrados dos resíduos (norma  $L_2$ ). Entretanto, não existe um critério objetivo de seleção das observações; isto pode influenciar na estimativa resultante, tornando o

método subjetivo.

Neste trabalho, mostramos que o uso da norma  $L_1$  pode prescindir tanto de um modelo teórico mais apropriado aos dados observados, quanto de um critério mais objetivo de seleção das observações utilizadas na análise com a norma  $L_2$ .

É importante ressaltar que, enquanto o trabalho de Molina e cols.<sup>12</sup> introduziu no processo de calibração uma simplificação do ponto de vista experimental, o método proposto simplifica a análise dos dados. Além de analisar conjuntamente os dados do meio ácido e básico, a regressão usando a norma  $L_1$  acaba com a necessidade de se eliminar os valores aberrantes próximos ao ponto de equivalência da titulação.

É interessante observar que o processamento dos dados da Tabela 1, segundo a norma  $L_2$ , conduz a valores bastante dispersos de  $a_2$  e  $a_3$ , correspondentes a  $x_H$  e  $x_{OH}$ , respectivamente. No entanto, os valores médios são:  $x_H = 239$  e  $x_{OH} = -299$ , este último em boa concordância com o análogo fornecido na referência 12. A aplicação da norma  $L_1$ , surpreendentemente, não só reduz à insignificância os valores de  $x_H$  e  $x_{OH}$ , mas também conduz a valores de  $a_1$  muito próximos da resposta Nernstiana ideal, o que representa, muito provavelmente, o resultado mais significativo alcançado no presente trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG pelo auxílio financeiro e ao CNPq pela bolsa de mestrado de B.R.G.M.C. Agradecemos também ao Prof. Frederico F. Campos, filho, do Departamento de Ciência da Computação da UFMG, pela orientação quanto aos aspectos numéricos do problema, a Carlos Antônio Ferreira, pela sua participação na análise preliminar dos dados e aos revisores de Química Nova pelas sugestões e críticas construtivas.

## REFERÊNCIAS

1. Rossotti, H.; *The Study of Ionic Equilibria*; Longman; New York, 1978, p. 3.
2. Nancollas, G. H.; Tomson, M. B.; *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 2675.
3. Potvin, P. G.; *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 2198.
4. Paniago, E. B.; Carvalho, S.; *Quim. Nova* **1988**, *11*, 405.
5. Bassett, J.; Denney, R. C.; Jeffery, G. H.; Mendham, J.; Vogel - *Análise Inorgânica Quantitativa*; Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1981, p. 417.
6. Johansen, E. S.; Jons, O.; *Talanta* **1984**, *31*, 743.
7. Duarte, H. A.; Fernandes, M. C. G. M.; Yamaki, R. T.; Carvalho, S.; Paniago, E. B.; *Livro de Resumos da 17ª Reunião Anual da SBQ*, QA:119 1994.
8. Gans, P.; *Data Fitting in the Chemical Sciences*; John Wiley & Sons, Inc, New York, 1992, p. 64.
9. Harris, D. C.; *Quantitative Chemical Analysis*; W. H. Freeman and Company, New York, 1987, p.122.
10. Dowell, M.; Jarratt, P.; *BIT* **1972**, *12*, 503.
11. Campos, filho, F. F.; *Cálculo Numérico*; Departamento de Ciência da Computação, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1998, p.133.
12. Molina, M.; Melios, C.; Tognolli, J. O.; Luchiari, L.C.; Jafelicci, M. Jr.; *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *105*, 237.
13. Neter, J.; Kutner, M. H.; Nachtshein, C. S.; Wasserman, W. *Applied Linear Statistical Models*. Irwin, Inc., Boston 1996, pp.225-227.
14. Birkes, D.; Dodge, Y.; *Alternative Methods of Regression*; John Wiley & Sons, Inc, New York 1993, pp.57-84.
15. Narula, S. C.; *Absolute Error Regression*; Virginia Commonwealth University, Richmond 1995, pp. 16-24.
16. Harter, H. L.; *Encyclopedia of Statistical Sciences*, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1985, pp.514-516.