

**Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Estatística**

**Uma Abordagem Robusta de
Cálculo para a Calibração de
um Sistema de Medida de
Concentrações
Hidrogeniônicas**

E. Suyama, E. B. Paniago, S.
Carvalho e B. R.G.M. Couto

Relatório Técnico RTP-0/98

**Relatório Técnico
Série Pesquisa**

Uma Abordagem Robusta de Cálculo para a Calibração de um Sistema de Medida de Concentrações Hidrogeniônicas

Emílio Suyama - Departamento de Estatística – Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG – CP
702 – 30.123-970 – Belo Horizonte – MG - (*suyama@est.ufmg.br*)

Eucler B. Paniago – Departamento de Química – Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP – Campus
Morro do Cruzeiro – 35.400-000 – Ouro Preto – MG – (*eucler@estaminas.com.br*)

Sandra Carvalho - Departamento de Química – Universidade Federal de Minas Gerais - – UFMG – CP
702 – 30.123-970 – Belo Horizonte – MG – (*carvals@dedalus.lcc.ufmg.br*)

Bráulio R.G.M. Couto – Departamento de Ciência da Computação - Universidade Federal de Minas
Gerais - – UFMG – CP 702 – 30.123-970 – Belo Horizonte – MG – (*braulio@dcc.ufmg.br*)

A robust approaching for calculating the calibration of a system for hydrogen-ion concentration measure

ABSTRACT

The data analyzed in this work were generated following the methodology developed by Molina et al. (J. Eletroanal. Chem., 1979) for the calibration of a potentiometric system of measure of hydrogenionic concentrations of dilutions of acid or base, with constant ionic force. The observed data present a serious deviation in relation to the mathematical model derived from the Nernst equation, when the solution changes from acid to base and vice-versa. 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; absolute error regression.

1. INTRODUÇÃO

O equilíbrio químico de complexação é um problema 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^+). Geralmente, os problemas estudados envolvem as reações entre pelo menos um íon metálico e um ligante, numa solução aquosa ou em outro solvente similar em um equilíbrio dinâmico que envolve simultaneamente, além dos íons H^+ e OH^- , 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 (β).

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 estudo¹. Infelizmente, tal técnica não existe. Dentre os métodos disponíveis, a potenciometria é o mais versátil e o mais preciso, sendo utilizada na determinação da maior parte das constantes (β) publicadas².

A potenciometria pode ser definida como o conjunto de métodos quantitativos instrumentais destinados à determinação de concentrações ($[\mathbf{x}]$) e atividades ($\mathbf{a}_{\mathbf{x}} = \gamma_{\mathbf{x}} \cdot [\mathbf{x}]$) de espécies iônicas em solução, mediante medidas de diferenças de potenciais (\mathbf{E}) entre dois eletrodos, sendo um de referência e outro indicador, imersos na solução problema. O eletrodo indicador é aquele cujo potencial é dependente da concentração do íon \mathbf{x} , a qual deve ser determinada. Para se ter o potencial desse indicador, deve-se combiná-lo com o eletrodo de referência, o que resulta em uma pilha cuja força eletromotriz (\mathbf{E}) pode ser medida.

Dados experimentais de força eletromotriz (E), obtidos pôr titulação potenciométrica, são comumente utilizados para estimar os valores de constantes de equilíbrio desconhecidas³. Na titulação é produzida uma curva com pares de dados experimentais de volume de titulante e força eletromotriz (V_{expi} , E_{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_{expi} , pH_{expi}). O processo básico de determinação de β 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 determina a concentração exata de íons hidrogênio presentes no meio, em cada momento⁴.

Na determinação de constantes de formação são realizadas titulações potenciométricas automáticas, onde o eletrodo de referência mais utilizado, devido à sua simplicidade de preparação e constância de potencial, é o eletrodo de calomelano⁵. Para se ter H^+ e a_{H^+} utiliza-se um eletrodo indicador de íons hidrogênio, sendo o mais comum o eletrodo de vidro¹. O eletrodo de hidrogênio não é muito usado pôr requerer um aparato experimental complexo e ter uma reação muito lenta^{1,5}.

A figura 1 mostra um sistema típico para titulação potenciométrica automática. Nessa figura, a bureta aparece à esquerda e a célula de titulação no centro, já com os dois eletrodos conectados. Nesta célula, gás nitrogênio, previamente saturado com vapor d'água à mesma temperatura da solução, deve ser borbulhado no sistema durante a medição para garantir uma atmosfera inerte. Um agitador magnético auxilia na agitação. A temperatura da solução deve ser controlada pelo banho de água que atravessa as paredes duplas da célula^{2,4}, devendo apresentar diferença de, no máximo, $\pm 0,05$ °C. A força eletromotriz gerada entre os dois eletrodos pode ser medida através de um potenciômetro, que deve dispor de um

amplificador de sinal, pois o eletrodo de vidro apresenta muito maior resistência elétrica do que os outros indicadores de íons H^+ .



Figura 1 . Célula e bureta para titulação potenciométrica.

Outras condições experimentais do processo 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 IUPAC², a água utilizada deve Ter condutância específica $< 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. As soluções em estoque devem ser adequadamente analisadas, de preferência pôr mais de um método (pôr exemplo, volumetria e gravimetria). De acordo com Rossotti¹, esta análise das soluções em estoque é considerada o aspecto de maior “tédio” na determinação de constantes de estabilidade. Entretanto, muitos fracassos na obtenção destas constantes advém justamente de erros nessa análise inicial.

Para que a força iônica do meio se mantenha constante, a titulação deve ser realizada na presença e grandes concentrações de um íon volumoso não complexante (como o íon perclorato)⁴. 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 para que o titulante seja uma base forte. Este ácido pode ser o próprio ácido perclórico (HClO_4).

1.1. EQUAÇÃO DE NERNST

A célula de titulação pode ser representada pôr:



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^{2,4}

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^0 + \mathbf{E}_r + \mathbf{E}_{\text{ass}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{H}^+} + \mathbf{E}_j \quad (1)$$

onde \mathbf{E} é o potencial medido, \mathbf{E}^0 corresponde ao potencial padrão do eletrodo de vidro, \mathbf{E}_r é o potencial do eletrodo de referência, \mathbf{E}_{ass} é o potencial de assimetria do eletrodo de vidro, \mathbf{R} é a constante universal dos gases, \mathbf{n} é a valência dos íons H^+ ($\mathbf{n} = 1$), \mathbf{F} é a constante de Faraday, \mathbf{T} é a temperatura absoluta ($^\circ\text{K}$), a_{H^+} é a atividade dos íons hidrogênio e \mathbf{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 exhibe resposta conforme a equação de Nernst (1) em uma larga faixa de concentrações e de pH , pôr exemplo, $1 \leq \text{pH} \leq 13$, além de atingir o equilíbrio rapidamente^{1,6}.

Em relação aos parâmetros da expressão (1), o potencial da junção líquida \mathbf{E}_j , que se estabelece devido a difusão de íons na interface das duas soluções (a do eletrodo de referência e a do indicador), depende da concentração de H^+ . Os termos \mathbf{RT}/\mathbf{F} e \mathbf{E}_r são constantes. Já o potencial de assimetria (\mathbf{E}_{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 H^+ e transformando $\ln[\text{H}^+]$ em $\log_{10}[\text{H}^+] = \log[\text{H}^+]$, a expressão (1) torna-se:

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

$$E = E_c + 2,303 RT/F \log[\text{H}^+] + E_j \quad (2)$$

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 .

1.2. CALIBRAÇÃO DO SISTEMA DE MEDIDAS

Como o potencial de assimetria E_{ass} está incluído em E_c e esse potencial varia com o tempo, à medida que o eletrodo de vidro é utilizado, torna-se necessário a determinação de E_c para cada série de medidas^{1,4,5}. Isto é, torna-se necessário 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 pôr^{7,8}:

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

(3)

onde x_{H} e x_{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 ($[H^+]$):

$$E = E_c + 2,303 RT/F \log[H^+] + x_H [H^+] + x_{OH} K_w / [H^+].$$

(4)

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

$$E = \alpha_0 + \alpha_1 \log[H^+] + \alpha_2 [H^+] + \alpha_3 K_w / [H^+],$$

(5)

tem-se um problema de regressão linear múltipla, onde $\alpha_0 = E_c$, $\alpha_1 = 2,303 RT/F$, $\alpha_2 = x_H$ e $\alpha_3 = x_{OH}$. É interessante observar que o termo $\alpha_1 = 2,303 RT/F$ é, na verdade, conhecido. Entretanto, é usual recalcular o valor de α_1 e usar o resultado obtido como uma medida da qualidade do processo de medição. De acordo com Harris⁹, a eficiência eletromotriz (ξ)

$$\xi = \alpha_1 / 59,16$$

(6)

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

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

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

(7)

que pode ser calculada, pör exemplo, pelo método Pégaso^{10,11}. Definido o valor de $[H^+]$, o **pH** em cada ponto da titulação é obtido pör

$$pH = -\log[H^+].$$

(8)

2. MATERIAL E MÉTODOS

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 constante¹². 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.⁷ apresentaram uma inovação em relação a este procedimento, propondo a análise conjunta dos dados pör regressão linear múltipla, cujo modelo está apresentado em (4) e (5). Usualmente a estimação dos parâmetros desse modelo (α_0 , α_1 , α_2 e α_3) é realizada pelo método de mínimos quadrados¹³. 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 baseada na norma L_1 (soma dos valores absolutos dos resíduos)^{14,15}. Antes de descrever a metodologia de cálculo propriamente dita, será feito um resumo da parte experimental envolvida no processo de calibração.

2.1. PARTE EXPERIMENTAL

A coleta de dados para a calibração dos eletrodos a serem utilizados na titulação potenciométrica é realizada conforme recomendação de Molina e cols.¹². 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 devem ser tituladas soluções padronizadas de HClO_4 com soluções também padronizadas de NaOH , isentas de CO_2 , de concentrações aproximadamente $0,1 \text{ mol/L}$. Os dados do meio básico são obtidos fazendo-se o inverso, isto é, titulam-se, nas mesmas condições, soluções padronizadas de NaOH com soluções de HClO_4 . As titulações potenciométricas podem ser feitas, pôr exemplo, num equipamento semelhante ao Titroprocessor Metrohm modelo 670 exibido na figura 2.



Figura 2 . Sistema Titroprocessor Metrohm modelo 670.

Os dados utilizados nesse trabalho foram gerados no Titroprocessor da Figura 2, com um par de eletrodos de vidro e de calomelano. A solução interna de referência foi substituída pôr uma solução saturada de NaCl . A temperatura do recipiente de titulação foi mantida constante a 25°C e força iônica igual a $0,1 \text{ mol/L}$. As titulações foram efetuadas em atmosfera de nitrogênio purificado e umidificado.

O volume inicial da solução titulada era sempre de $15,00 \text{ mL}$, 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 $[\text{H}^+]$ em cada ponto da titulação foi calculado com base na concentração analítica

inicial de ácido (ou base) presente e na quantidade de titulante adicionado. Dados dos meios ácido e básico até o ponto de equivalência da correspondente titulação foram então agrupados para a análise.

2.2. 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_{expi} 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 α , a norma L_2 do vetor de resíduos¹³:

$$\text{Min } \|E_{\text{expi}} - A\alpha\|_2$$

(9)

onde

$$A = \begin{pmatrix} 1 & \log[H^+]_1 & K_w / [H^+]_1 \\ 1 & \log[H^+]_2 & K_w / [H^+]_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & \log[H^+]_n & K_w / [H^+]_n \end{pmatrix}$$

e o operador matemático norma L_p 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 é fazer a minimização, usando o método simplex de Nelder-Mead⁸, da soma dos valores absolutos dos resíduos, ou seja, da norma L_1 do vetor de resíduos:

$$\text{Min } \|\mathbf{E}_{\text{expi}} - A \alpha\|_1.$$

(10)

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

$$\text{Min } \|\mathbf{E}_{\text{expi}} - A \alpha\|_\infty$$

(11)

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

3. RESULTADOS

Os métodos de estimação, dados pôr (9), (10) e (11), foram testados em conjuntos de dados obtidos no primeiro semestre de 1993. As estimativas obtidas com cada método estão na tabela 1, onde ξ é a eficiência eletromotriz (6). Já as curvas de calibração correspondentes estão apresentadas na figura 3. Nestes gráficos, os asteriscos representam os pontos experimentais (E_{expi} e pH_{expi}) e a linha representa os valor esperado para o potencial (E_{calc}), estimado pela expressão (5).

Os gráficos da figura 3 mostram claramente que os dados experimentais apresentam um forte desvio em relação aos valores esperados em torno do ponto de inflexão da 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 pôr exemplo quando ocorrem erros de arredondamento¹⁶, não sendo, portanto, adequados para os dados analisados.

Data	Norma	α_0	α_1	α_2	α_3	ξ
10/05/93	L ₁	406,3	58,63	0,0001	0,0001	0,991
	L ₂	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 ₁	405,5	58,49	0,0001	0,0001	0,989
	L ₂	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 ₁	403,9	58,51	0,0002	0,0001	0,989
	L ₂	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 ₁	403,4	58,35	0,0002	0,0001	0,986
	L ₂	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 ₁	403,3	58,24	0,0002	0,0001	0,984
	L ₂	385,0	55,70	243,1	- 182,7	0,942
	L _∞	286,5	41,79	0,0018	0,0034	0,706

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

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_1 mostra melhor aderência. Isto ocorre porque os valores contaminados não influenciam na determinação dos valores dos estimadores L_1 , mas continuam a exercer na determinação dos estimadores L_2 . Os estimadores L_1 se assemelham à mediana amostral num conjunto de observações distribuídos em torno de um valor central, enquanto os estimadores L_2 se assemelham à média amostral. Apenas o(s) valor(es) central (centrais) determinam as estimativas L_1 , enquanto que no cálculo das estimativas L_2 todos os valores observados são utilizados, ainda que com pesos diferentes.

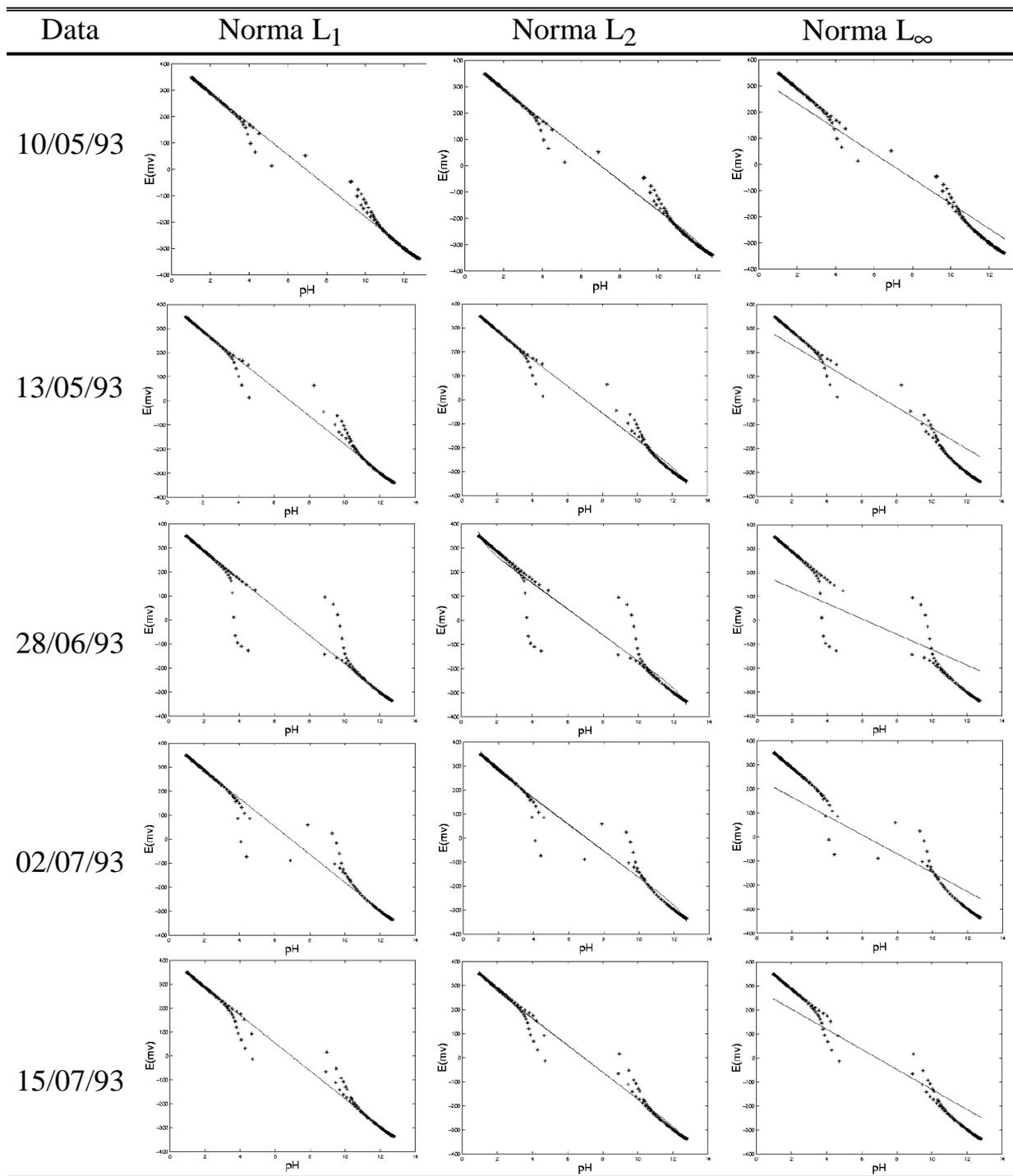


Figura 3 . Curvas de calibração.

São citadas várias propriedades ótimas dos estimadores L_2 , 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 viciados¹⁴. Estas propriedades, no entanto, dependem fortemente da suposição de normalidade dos dados observados que, se não ocorrem na prática, faz com que α_{L_2} tenha variância maior que o desejado, e/ou seja viciado.

Estimadores de desvios mínimos absolutos são ótimas alternativas para os estimadores de mínimos quadrados nas seguintes situações^{14,15} :

1. quando houver a presença de valores aberrantes em \mathbf{y}_i (“*outliers*”);
2. se os desvios seguirem uma distribuição de cauda longa, como Laplace (ou exponencial dupla) e Cauchy. Quando isto ocorre, α_{L_1} é o estimador de máxima verossimilhança para α ;
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 α_2 e α_3 estimados: eles compensam a falta de ajuste nos valores extremos de \mathbf{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, α_2 e α_3 , são incluídos no modelo (4) para corrigir a lei de Nernst em regiões extremas de \mathbf{pH} (muito alto ou muito baixo), onde o potencial pode apresentar resposta não linear. Apesar desta justificativa, alguns autores consideram que o potencial da junção líquida (3) seja constante, o que possibilita expressar a relação entre \mathbf{E} versus $[\mathbf{H}^+]$ pôr uma equação linear simples significando, em outras palavras, a eliminação dos parâmetros α_2 e α_3 de (5)⁸ :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_p + \mathbf{S}_L \ln [\mathbf{H}^+]$$

(12)

onde $\mathbf{E}_p = \alpha_0$ e $\mathbf{S}_L = \alpha_1$ 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 (\mathbf{E}) e o \mathbf{pH} da solução, sem a necessidade do cálculo de raiz de uma equação complicada como em (7), pois:

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

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

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

(13)

Uma outra observação é a que a minimização da norma \mathbf{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.

4. CONCLUSÕES

Os dados experimentais apresentam desvios grosseiros em relação aos modelos teóricos (5) ou (12). Estes desvios estão associados ao ponto de inflexão da titulação, fazendo-se ensejar um modelo teórico mais apropriado aos dados observados. Na prática, como estes pontos representam uma pequena parcela das observações realizadas, são normalmente desprezadas dos cálculos envolvendo a minimização da soma dos quadrados dos resíduos (norma \mathbf{L}_2). Entretanto, não existe um critério objetivo de seleção das observações, e isto pode influenciar na estimativa resultante, tornando o método subjetivo.

Neste trabalho, mostramos que o uso da norma \mathbf{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 \mathbf{L}_2 . O uso da regressão com a norma \mathbf{L}_1 simplifica o procedimento

para a análise de dados, já que deixa de haver a necessidade de selecionar os dados a serem analisados, e mantém o modelo teórico usual.

Para os dados analisados, com o maior valor absoluto de $\text{pH} < 12$, a significância dos termos α_2 e α_3 só é estatisticamente justificada como uma compensação do vício de estimação introduzido pelo método de mínimos quadrados, confirmando a adequação do modelo mais simples (12).

É importante ressaltar que, enquanto o trabalho de Molina e cols.¹² 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 equilíbrio da titulação.

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 e Carlos Antônio Ferreira, pela sua participação na análise preliminar dos dados.

REFERÊNCIAS

1. Rossotti, H.; *The Study of Ionic Equilibria*; Longman; New York, 1978.
2. Nancollas, G.H.; Tomson, M.B.; *Pure Appl. Chem.* 1982, 54(12), 2675.
3. Potvin, P.G.; *Can. J. Chem.* 1990, 69, 2198.
4. Paniago, E.B.; Carvalho, S.; *Química Nova*, 1988, 11(4), 405.
5. Bassett, J.; Denney, R.C.; Jeffery, G.H.; Mendham, J.; *Análise Inorgânica Quantitativa*; Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1981.
6. Johansen, E.S.; Jons, O.; *Talanta*, 1984, 31(9), 743.

7. Duarte, H.A.; Fernandes, M.C.G.M.; Yamaki, R.T.; Carvalho, S.; Paniago, E.B.; *Metodologia para Calibração de um Sistema de Medida de Concentrações Hidrogeniônicas*, 17^a Reunião Anual da SBQ, 1994.
8. Gans, P.; *Data Fitting in the Chemical Sciences*; John Wiley & Sons, Inc, 1992.
9. Harris, D.C.; *Quantitative Chemical Analysis*; W.H. Freeman and Company, New York, 1987.
10. Dowell, M.; Jarratt, P.; *BIT*, 1972, 12, 503. Campos, filho, Frederico F.;
11. *Cálculo Numérico*; Departamento de Ciência da Computação, Universidade Federal de Minas Gerais, 1998.
12. Molina, M.; Melios, C.; Tognolli, J.O.; Luchiari, L.C.; Jafelicci, M.Jr.; *J. Eletroanal. Chem*, 1979, 105, 237.
13. Neter, J.; Wasserman, W.; Kutner, M.H.; *Applied Linear Statistical Models. Regression, Analysis of Variance, and Experimental Designs*; Irwin, Inc., Boston, 1990.
14. Birkes, D.; Dodge, Y.; *Alternative Methods of Regression*; John Wiley & Sons, Inc, USA, 1993.
15. Narula, Subhash C.; *Absolute Errors Regression*; Virginia Commonwealth University, 1995.
16. Harter, H. Leon; *Encyclopedia of Statistical Sciences*, John Wiley & Sons, Inc, USA, 1985.