

UNIVERSIDADE DE COIMBRA  
Faculdade de Ciências e Tecnologia  
Departamento de Química

# MODELAÇÃO DE SISTEMAS COMPLEXOMÉTRICOS

Tese de dissertação para obtenção do grau  
de Doutor em Química na especialidade  
de Termodinâmica Química

Jorge Luís Gabriel F. S. Costa Pereira

COIMBRA

2000

# Conteúdo

Resumo . . . . .	vii
Abstract . . . . .	viii
Prefácio . . . . .	ix
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Modelos de sistemas complexométricos naturais . . . . .	3
1.2 Determinação de constantes de equilíbrio . . . . .	5
1.3 Métodos físico-químicos . . . . .	7
1.3.1 Métodos electroquímicos . . . . .	8
1.4 Recomendações experimentais . . . . .	10
<b>2 Técnicas electroquímicas</b>	<b>13</b>
2.1 Técnicas polarográficas . . . . .	13
2.1.1 A polarografia no estudo da complexação . . . . .	18
2.2 Técnicas potenciométricas . . . . .	23
2.2.1 Potenciometria directa do hidrogenião . . . . .	25
<b>3 Modelação de resultados experimentais</b>	<b>29</b>
3.1 Modelação . . . . .	30
3.2 Evolução da modelação de sistemas químicos . . . . .	31
3.3 Modelação por mínimos quadrados . . . . .	46
3.3.1 Pressupostos . . . . .	46
3.3.2 O método . . . . .	47
3.3.3 Critérios e testes de ajuste . . . . .	49
3.3.4 Estimativa de erro e intervalos de confiança . . . . .	55
3.3.5 Técnicas de reamostragem e simulação . . . . .	56
3.3.6 Propagação do erro . . . . .	59
3.3.7 Dificuldades na modelação por mínimos quadrados . . . . .	61

3.4	Modelação dos resultados experimentais . . . . .	62
3.4.1	Modelação dos registos polarográficos . . . . .	62
3.4.2	Calibração da resposta potenciométrica . . . . .	63
3.4.3	Modelação do sistema complexométrico . . . . .	66
<b>4</b>	<b>Parte experimental</b>	<b>67</b>
4.1	Condições de operação . . . . .	68
4.1.1	Instrumentação . . . . .	73
4.1.2	Materiais e soluções . . . . .	74
4.1.3	Procedimento experimental . . . . .	75
4.1.4	Estudo polarográfico . . . . .	76
4.1.5	Titulações potenciométricas . . . . .	78
<b>5</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>79</b>
5.1	Simulação . . . . .	79
5.1.1	Escolha do gerador de números aleatórios . . . . .	79
5.1.2	Modelação de máxima verosimilhança . . . . .	82
5.2	Análise de erros . . . . .	86
5.2.1	Análise de erros em polarografia . . . . .	87
5.2.2	Análise de erros na titulação potenciométrica . . . . .	95
5.3	Modelação do sinal polarográfico . . . . .	98
5.3.1	Escolha do modelo para o sinal DPP . . . . .	98
5.3.2	Estimativas não paramétricas . . . . .	104
5.3.3	Estimativas de $i_p^M$ e $E_p^M$ . . . . .	110
5.4	Modelação da resposta potenciométrica . . . . .	112
5.4.1	Determinação do produto iónico da água . . . . .	113
5.4.2	Escolha do método de modelação . . . . .	120
5.4.3	Verificação das estimativas paramétricas . . . . .	123
5.5	Simulação de erros . . . . .	126
5.6	Estimativa das constantes de ionização . . . . .	133
5.7	Modelação da superfície da resposta complexométrica . . . . .	137
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>165</b>
	<b>Lista de símbolos e abreviaturas</b>	<b>171</b>

## Resumo

Este trabalho apresenta uma abordagem à modelação de sistemas complexométricos recorrendo a estimativas de máxima verosimilhança.

Foram estudados alguns sistemas químicos bem definidos, através de técnicas electroquímicas, no sentido de desenvolver uma metodologia que permita a obtenção de estimativas exactas e precisas para constantes condicionais de equilíbrio.

Foi efectuada a análise de erros experimentais e proposta uma estrutura de erro para descrever a dispersão do sinal medido.

A estimativa paramétrica com base em métodos de mínimos quadrados pesados com ajuste da variável dependente e com ajuste de ambas as variáveis foi comparada e estas foram, por sua vez, confrontadas com estimativas robustas não paramétricas baseadas na reamostragem e na simulação de Monte Carlo. Foram ainda analisados diversos problemas relacionados com a propagação de erros como sejam a conversão de variáveis e a recombinação de estimativas paramétricas para a obtenção de novas variáveis.

O método polarográfico-potenciométrico desenvolvido mostrou ser eficiente no diagnóstico simultâneo de fenómenos de adsorção, no diagnóstico do estado de equilíbrio e na quantificação da resposta complexométrica do sistema. Foram ainda evidenciadas grandes potencialidades para a aplicação deste método ao estudo de complexos fracos em meio diluído ou outras condições experimentais desfavoráveis.

# Bibliografia

- [1] W. Stumm e J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, Wiley, New York, 2nd edn., 1981.
- [2] J. Buffle, *Complexation Reactions in Aquatic Systems: an analytical approach*, Ellis Horwood, Chichester, 1988.
- [3] in *NATO-ASI Series*, eds. J. A. C. Broekaert, S. Güçer and F. Adams, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [4] J. Buffle, *Complexation Reactions in Aquatic Systems: an analytical approach*, Ellis Horwood, New York, 1990.
- [5] M. T. Beck, *Chemistry of Complex Equilibria*, Akademia Kaido, Budapest, 1990.
- [6] A. M. Mota e M. M. C. Santos, in *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, eds. A. Tessier e D. R. Turner, Wiley, Berlin, 1995 pp. 205.
- [7] G. E. Millward, *Analyst*, 1995, **120**, 609.
- [8] E. V. Wanninen e F. Ingman, *Pure & Appl. Chem.*, 1987, **59**, 1681.
- [9] A. Hulanicki, F. Ingman e E. Wanninen, *Pure & Appl. Chem.*, 1991, **63**, 639.
- [10] M. L. S. S. Gonçalves, A. M. Mota e M. M. C. Santos, *Rev. Port. Quim.*, 1997, **4**, 57.
- [11] A. M. Mota e M. L. S. Gonçalves, in *Element Speciation in Bioinorganic Chemistry, Chemical Analysis Series*, ed. S. Caroli, Wiley, Berlin, vol. 135, 1996 pp. 21.
- [12] C. M. S. Botelho, R. A. R. Boaventura e M. L. S. S. Gonçalves, *Sci. Total Environ.*, 1994, **149**, 69.
- [13] F.-L. Greter, J. Buffle e W. Haerdi, *J. Electroanal. Chem.*, 1979, **101**, 211.
- [14] J. Buffle e F.-L. Greter, *J. Electroanal. Chem.*, 1979, **101**, 231.
- [15] W. Lund, in *Metal Speciation in the Environment, NATO-ASI Series*, eds. J. A. C. Broekaert, S. Güçer e F. Adams, Springer-Verlag, Berlin, 1989 pp. 43.
- [16] M. Filella, J. Buffle e H. P. V. Leeuwen, *Anal. Chim. Acta*, 1990, **232**, 209.
- [17] Y. A. Abramov, *Comput. Mat. Model.*, 1993, **4**, 275.
- [18] M. A. G. T. van den Hoop, H. P. van Leeuwen, J. P. Pinheiro e A. M. Mota, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1995, **95**, 305.
- [19] A. Matthiessen, *Fres. J. Anal. Chem.*, 1996, **354**, 747.
- [20] A. Bergelin, O. Wahlberg e S. Agren, *Acta Chem. Scand.*, 1997, **51**, 974.
- [21] R. Osterberg e S. Wei, *Acta Chem. Scand.*, 1999, **53**, 974.
- [22] I. Pizeta e M. Branica, *Anal. Chim. Acta*, 1997, **351**, 73.
- [23] J. Buffle, A. M. Mota e M. L. S. Gonçalves, *J. Electroanal. Chem.*, 1987, **223**, 235.
- [24] J. Galceran, J. Salvador, J. Puy, F. Mas e H. van Leeuwen, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **391**, 29.
- [25] J. C. G. E. Silva, A. A. S. C. Machado e C. J. S. Oliveira, *Analyst*, 1996, **121**, 1373.
- [26] I. N. Levin, *Physical Chemistry*, McGraw, New York, 1988.
- [27] D. D. DeFord e D. N. Hume, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5321.

- [28] D. N. Hume, D. D. DeFord e G. C. B. Cave, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5323.
- [29] I. Ledén, *Zh. Phys. Chem.*, 1941, **188A**, 160.
- [30] J. C. Sullivan e J. C. Hindman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 6091.
- [31] M. T. Beck, *Pure & Appl. Chem.*, 1977, **49**, 127.
- [32] G. H. Nancollas e M. B. Tomson, *Pure & Appl. Chem.*, 1982, **54**, 2675.
- [33] G. Anderegg, *Pure & Appl. Chem.*, 1982, **54**, 2693.
- [34] D. Turner e I. Vukadin, *Mar. Chem.*, 1983, **14**, 133.
- [35] D. C. Baxter e W. Frech, *Pure & Appl. Chem.*, 1995, **67**, 615.
- [36] R. H. Byrne, *Pure & Appl. Chem.*, 1996, **68**, 1639.
- [37] I. Cukrowski, E. Cukrowska, R. D. Hancock e G. Anderegg, *Anal. Chim. Acta*, 1995, **312**, 307.
- [38] I. Cukrowski, *Anal. Chim. Acta*, 1996, **336**, 23.
- [39] I. Cukrowski, R. D. Hancock e R. C. Luckay, *Anal. Chim. Acta*, 1996, **319**, 39.
- [40] I. Cukrowski e M. Adsetts, *Anal. Chim. Acta*, 1997, **429**, 129.
- [41] I. Cukrowski, *Analyst*, 1997, **122**, 827.
- [42] I. Cukrowski, *Electroanalysis*, 1997, **9**, 1167.
- [43] I. Cukrowski e R. C. Luckay, *Anal. Chim. Acta*, 1998, **327**, 323.
- [44] A. M. Bond, *Coord. Chem. Rev.*, 1971, **6**, 377.
- [45] F. H. Frimmel, in *Metal Speciation in the Environment, NATO-ASI Series*, eds. J. A. C. Broekaert, S. Güçer e F. Adams, Springer-Verlag, Berlin, 1989 pp. 57.
- [46] T. Kiss, I. Sovago e A. Gergely, *Pure & Appl. Chem.*, 1991, **63**, 597.
- [47] D. Midgley e K. Torrance, *Potentiometric Water Analysis*, Wiley, New York, 2nd edn., 1991.
- [48] J. Churáček, P. J. Cox e M. R. Masson, *Advanced Instrumental Methods of Chemical Analysis*, Ellis Horwood, New York, 1993.
- [49] A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, 1978.
- [50] A. M. Bond, *Modern Polarographic Methods in Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1980.
- [51] K. Wallmann, W. Petersen e P. Li, in *Metal Speciation in the Environment, NATO-ASI Series*, eds. J. A. C. Broekaert, S. Güçer e F. Adams, Springer-Verlag, Berlin, 1989 pp. 71.
- [52] K. Camman, *Working with Ion-Selective Electrodes*, Springer, Berlin, 1979.
- [53] J. Koryta e J. Dvorak, *Principles of Electrochemistry*, Wiley, New York, 1987.
- [54] F. Mas, J. Puy, F. Sanz e J. Virgili, *J. Electroanal. Chem.*, 1983, **158**, 217.
- [55] J. Puy, F. Mas, F. Sanz e J. Virgili, *J. Electroanal. Chem.*, 1983, **158**, 231.
- [56] A. G. Fogg, M. A. Fernandez-Arciniega e R. M. Alonso, *Analyst*, 1985, **110**, 851.
- [57] E. Laviron e L. Roullier, *J. Electroanal. Chem.*, 1980, **115**, 65.
- [58] J. F. Staden, *Analyst*, 1988, **113**, 885.
- [59] D. R. Lawson, L. D. W. C. R., Martin, M. N. Szentirmay e J. I. Song, *J. Electroanal. Chem.*, 1988, **135**, 2247.
- [60] R. Jiang e S. Dong, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1989, **85**, 1585.
- [61] S. Capelo, A. M. Mota e M. L. S. Gonçalves, *Electroanalysis*, 1995, **7**, 563.
- [62] L. K. Leung e D. E. Bartak, *Anal. Chim. Acta*, 1981, **131**, 167.
- [63] J. Puy, F. Mas, J. Diaz-Cruz, M. Esteban e E. Casassas, *Anal. Chim. Acta*, 1992, **268**, 261.

- [64] H. P. V. Lecuwen, J. Buffle e M. Lovric, *Pure & Appl. Chem.*, 1992, **64**, 1015.
- [65] F. Mas, J. Puy, J. Diaz-Cruz, M. Esteban e E. Casassas, *Anal. Chim. Acta*, 1993, **273**, 297.
- [66] E. Laviron e R. Meunier-Prest, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **375**, 79.
- [67] J. Puy, J. Galaceran, J. Salvador, J. Cecilia, J. M. Diaz-Cruz, M. Esteban and F. Mas, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **374**, 223.
- [68] L. D. Pettit, *Pure & Appl. Chem.*, 1984, **56**, 247.
- [69] M. Tomlinson, *Pure & Appl. Chem.*, 1985, **57**, 255.
- [70] M. T. Beck, *Pure & Appl. Chem.*, 1987, **59**, 1703.
- [71] A. Braibanti, G. Ostacoli, P. Paoletti, L. D. Pettit e S. Sammartano, *Pure & Appl. Chem.*, 1987, **59**, 1721.
- [72] H. P. V. Leewen, R. F. M. J. Cleven e J. Buffle, *Pure & Appl. Chem.*, 1989, **61**, 255.
- [73] D. G. Tuck, *Pure & Appl. Chem.*, 1989, **61**, 1161.
- [74] A. M. Bond e G. Hefter, *J. Electroanal. Chem.*, 1976, **68**, 203.
- [75] J. L. J. Partanen e P. O. P. M. Minkkinen, *J. Sol. Chem.*, 1999, **28**, 416.
- [76] P. G. Daniele, C. Rigano e S. Sammartano, *Talanta*, 1983, **30**, 81.
- [77] E. P. Parry e R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 1965, **17**, 1634.
- [78] W. B. Schaap e D. L. McMasters, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 4699.
- [79] K. Momoki, H. Ogawa e H. Sato, *Anal. Chem.*, 1969, **41**, 1826.
- [80] S. Fronaeus, *Acta Chem. Scand.*, 1950, **4**, 72.
- [81] A. Olin, *Acta Chem. Scand.*, 1960, **14**, 126.
- [82] A. Olin, *Acta Chem. Scand.*, 1960, **14**, 814.
- [83] L. Pajdowski e A. Olin, *Acta Chem. Scand.*, 1962, **16**, 983.
- [84] G. Johansson e A. Olin, *Acta Chem. Scand.*, 1968, **22**, 3197.
- [85] A. M. Bond, *J. Electroanal. Chem.*, 1969, **20**, 223.
- [86] A. M. Bond, *J. Electroanal. Chem.*, 1969, **23**, 269.
- [87] A. M. Bond, *J. Electroanal. Chem.*, 19, **23**, 277.
- [88] G. E. Jackson e L. F. Seymour, *Talanta*, 1995, **42**, 5.
- [89] I. Cukrowski, F. Mariscano, R. D. Hancock, P. T. Tshetlho e W. A. L. VanOtterlo, *Polyhedron*, 1995, **14**, 1661.
- [90] R. G. Bates, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1981, **10**, 247.
- [91] A. K. Covington, R. G. Bates e R. A. Drust, *Pure & Appl. Chem.*, 1985, **57**, 531.
- [92] A. K. Covington, P. D. Whalley e W. Davison, *Pure & Appl. Chem.*, 1985, **57**, 877.
- [93] A. K. Covington e M. Whitfield, *Pure & Appl. Chem.*, 1988, **60**, 865.
- [94] A. K. Covington e M. I. A. Ferra, *J. Sol. Chem.*, 1994, **23**, 1.
- [95] F. G. K. Baucke, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **367**, 131.
- [96] F. G. K. Baucke, *Fres. J. Anal. Chem.*, 1994, **349**, 582.
- [97] F. G. K. Baucke, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 4519.
- [98] M. Meloun, M. Bartos e E. Hogfeldt, *Talanta*, 1988, **35**, 981.
- [99] S. Fiol, F. Arce e X. L. Armesto, *Fres. J. Anal. Chem.*, 1992, **343**, 469.
- [100] A. Avdeef, J. E. A. Comer e S. J. Thomson, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 42.
- [101] P. G. B. O'Sullivan, *Talanta*, 2000, **51**, 33.
- [102] P. Gameiro, S. Reis e B. Castro, *Anal. Chim. Acta*; 2000, **405**, 167.

- [103] J. V. Beck e K. J. Arnold, *Parameter Estimation in Engineering and Science*, Wiley, New York, 1977.
- [104] L. Sachs, *Applied Statistics*, Springer, Berlin, 5th edn., 1978.
- [105] T. H. Wonnacott e R. J. Wonnacott, *Introdução à Estatística*, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1980.
- [106] M. Meloun, J. Militky e M. Forina, *Chemometrics for Analytical Chemistry: vol.1*, Ellis Horwood, New York, 1992.
- [107] T. P. Ryan, *Modern Regression Methods*, Wiley, New York, 1997.
- [108] J. F. Rusling, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem*, 1989, **21**, 49.
- [109] H. Gampp, M. Maeder e A. D. Zuberbühler, *Talanta*, 1980, **27**, 1037.
- [110] G. Gran, *Acta Chem. Scand.*, 1950, **4**, 559.
- [111] G. Gran, *Analyst*, 1952, **77**, 661.
- [112] H. M. Irving e H. S. Rossotti, *J. Chem. Soc.*, 1954, pp. 2904.
- [113] F. J. C. Rossotti e H. S. Rossotti, *Acta Chem. Scand.*, 1955, **9**, 1166.
- [114] R. M. Alcock, F. R. Hartley e D. E. Rogers, *J. Chem. Soc., Dalton*, 1978, pp. 115.
- [115] R. M. Alcock, F. R. Hartley e D. E. Rogers, *J. Chem. Soc., Dalton*, 1978, pp. 123.
- [116] J. I. Watters e R. DeWitt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **82**, 1333.
- [117] J. C. Sullivan, J. Rydberg e W. F. Miller, *Acta Chem. Scand.*, 1959, **13**, 2023.
- [118] J. I. Watters e R. DeWitt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 1333.
- [119] P. Karmalkar, *Zh. Phys. Chem.*, 1961, **218**, 189.
- [120] J. Kragten, *Anal. Chim. Acta*, 1990, **241**, 1.
- [121] D. Dyrson, N. Ingri e L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, 1961, **15**, 694.
- [122] L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, 1962, **16**, 159.
- [123] N. Ingri e L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, 1962, **16**, 173.
- [124] L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, 1964, **18**, 1085.
- [125] J. Rydberg, *Acta Chem. Scand.*, 1961, **15**, 1723.
- [126] W. E. Wentworth, *J. Chem. Edu.*, 1965, **42**, 96.
- [127] W. E. Wentworth, *J. Chem. Edu.*, 1965, **42**, 162.
- [128] D. York, *Canad. J. Phys.*, 1966, **44**, 1079.
- [129] G. L. Cumming, J. S. Rollett, F. J. C. Rossotti e R. J. Whewell, *J. Chem. Soc., Dalton*, 1972, pp. 2652.
- [130] D. R. Barker e L. M. Diana, *Am. J. Phys.*, 1974, **42**, 224.
- [131] D. E. Sands, *J. Chem. Edu.*, 1974, **51**, 473.
- [132] S. D. Christian, E. H. Lane e F. Garland, *J. Chem. Edu.*, 1974, **51**, 475.
- [133] I. G. Sayce, *Talanta*, 1968, **15**, 1397.
- [134] J. J. Kankare, *Anal. Chem.*, 1970, **42**, 1322.
- [135] A. Vacca, A. Sabatini e M. A. Cristina, *Coord. Chem. Rev.*, 1972, **8**, 45.
- [136] J. L. Dye e V. A. Nicely, *J. Chem. Edu.*, 1971, **48**, 443.
- [137] T. Meites e L. Meites, *Talanta*, 1972, **19**, 1131.
- [138] L. Meites e L. Lampugnani, *Anal. Chem.*, 1973, **45**, 1317.
- [139] J. Havel e M. Meloun, *Talanta*, 1986, **33**, 435.
- [140] M. Meloun, M. Javurek e A. Hynkova, *Talanta*, 1986, **33**, 513.
- [141] M. Meloun, M. Javurek e A. Hynkova, *Talanta*, 1986, **33**, 525.
- [142] A. H. M. Meloun, M. Javurek, *Talanta*, 1986, **33**, 825.



- [143] J. Militky e J. M. Meloun, *Talanta*, 1993, **40**, 269.
- [144] J. Militky e J. M. Meloun, *Talanta*, 1993, **40**, 279.
- [145] M. Meloun e E. Hogfeldt, *Talanta*, 1994, **41**, 217.
- [146] V. I. Vertogon, N. G. Lukyanenko, M. J. S. Weil e F. A. Neu, *Talanta*, 1994, **41**, 2105.
- [147] A. H. Kalantar, R. I. Gelb e J. S. Alper, *Talanta*, 1995, **42**, 597.
- [148] H. F. Pop e C. Sarbu, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 771.
- [149] K. P. Anderson e R. L. Snow, *J. Chem. Edu.*, 1967, **44**, 756.
- [150] E. D. Smith e D. M. Mathews, *J. Chem. Edu.*, 1967, **44**, 757.
- [151] A. Avdeef, *Anal. Chim. Acta*, 1983, **148**, 237.
- [152] R. Levie, *J. Chem. Edu.*, 1986, **63**, 10.
- [153] S. N. Deming e S. L. Morgan, *Anal. Chem.*, 1973, **45**, 278A.
- [154] A. Sabatini, A. Vacca e P. Gans, *Talanta*, 1974, **21**, 53.
- [155] L. M. Schwartz, *Anal. Chem.*, 1975, **47**, 963.
- [156] P. Gans, *Coord. Chem. Rev.*, 1976, **19**, 99.
- [157] L. M. Schwartz, *Anal. Chem.*, 1977, **49**, 2062.
- [158] A. Avdeef e J. J. Bucher, *Anal. Chem.*, 1978, **50**, 2137.
- [159] L. Meites, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1979, **8**, 1.
- [160] J. Havel e M. Meloun, *Talanta*, 1985, **32**, 171.
- [161] M. Meloun e M. Javurek, *Talanta*, 1985, **32**, 973.
- [162] L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, 1961, **15**, 1981.
- [163] M. Wozniak e G. Nowogrocki, *Talanta*, 1978, **25**, 643.
- [164] A. D. Zuberbulher e T. A. Kaden, *Talanta*, 1982, **29**, 201.
- [165] R. J. Motekaitis e A. E. Martell, *Canad. J. Chem.*, 1982, **60**, 2403.
- [166] A. Laouenan e E. Suet, *Talanta*, 1985, **32**, 245.
- [167] R. Fournaise e C. Petitfaux, *Talanta*, 1987, **34**, 385.
- [168] V. W.-Leung, B. W. Darvell e A. P.-C. Chan, *Talanta*, 1988, **35**, 713.
- [169] D. J. Leggett, *Talanta*, 1980, **27**, 787.
- [170] J. A. Santaballa, C. Blanco, F. Arce e J. Casado, *Talanta*, 1985, **32**, 931.
- [171] D. J. Leggett e W. A. E. McByrde, *Anal. Chem.*, 1975, **47**, 1065.
- [172] M. Meloun e J. Cernak, *Talanta*, 1979, **26**, 569.
- [173] F. Gaizer e A. Puskas, *Talanta*, 1981, **28**, 925.
- [174] H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer e A. D. Zuberbuhler, *Talanta*, 1985, **32**, 257.
- [175] E. Leporati, *Anal. Chim. Acta*, 1985, **170**, 287.
- [176] P. Gans, A. Sabatini e A. Vacca, *J. Chem. Soc., Dalton*, 1985, pp. 1195.
- [177] P. M. May, K. Murray e D. R. Williams, *Talanta*, 1985, **32**, 483.
- [178] P. M. May, K. Murray e D. R. Williams, *Talanta*, 1988, **35**, 825.
- [179] P. Geladi e B. R. Kowalski, *Anal. Chim. Acta*, 1986, **185**, 1.
- [180] P. Geladi e B. R. Kowalski, *Anal. Chim. Acta*, 1986, **185**, 19.
- [181] G. R. Phillips e E. M. Eyring, *Anal. Chem.*, 1988, **60**, 738.
- [182] P. M. May e K. Murray, *Talanta*, 1988, **35**, 927.
- [183] P. M. May e K. Murray, *Talanta*, 1988, **35**, 933.
- [184] R. Tauler e E. Casassas, *Anal. Chim. Acta*, 1989, **223**, 257.
- [185] R. Tauler, E. Casassas e A. I. Ridorsa, *Anal. Chim. Acta*, 1991, **248**, 447.

- [186] J. Kostrowicki e A. Liwo, *Talanta*, 1990, **37**, 645.
- [187] A. A. Bugaevsky e Y. V. Kholin, *Anal. Chim. Acta*, 1991, **249**, 353.
- [188] P. J. Ciemperline, J. R. Long e V. G. Gregoriou, *Anal. Chem.*, 1991, **63**, 2313.
- [189] T. Michalowsky, *Talanta*, 1992, **39**, 1127.
- [190] J. S. Alper e R. I. Gelb, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 4747.
- [191] J. E. Douglas, *J. Chem. Edu.*, 1992, **69**, 885.
- [192] J. S. Alper e R. I. Gelb, *Talanta*, 1993, **40**, 355.
- [193] G. Papanastasiou e I. Ziogas, *Talanta*, 1995, **42**, 827.
- [194] M. Dathe e M. Otto, *Fres. J. Anal. Chem.*, 1996, **356**, 17.
- [195] G. Jones, M. Wortberg, S. B. Kreissig, B. D. Hammock e D. M. Rocke, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 763.
- [196] W. Bremser e W. Hasselbarth, *Anal. Chim. Acta*, 1997, **348**, 61.
- [197] E. Bottari, A. Braibanti, L. Ciavatta e A. M. Corrie, *Ann. Chim.*, 1978, **68**, 813.
- [198] A. Braibanti, F. Dellavalle, G. Mori e B. Veroni, *Talanta*, 1982, **29**, 725.
- [199] G. R. Philips e E. M. Eyring, *Anal. Chem.*, 1983, **55**, 1134.
- [200] M. D. Pattengill e D. E. Sands, *J. Chem. Edu.*, 1979, **56**, 244.
- [201] D. E. Sands, *J. Electroanal. Chem.*, 1977, **54**, 90.
- [202] K. Y. Patterson, C. Veillon e T. C. O'Haver, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 2829.
- [203] M. T. Bowser e D. D. Y. Chen, *J. Phys. Chem.*, 1998, **102**, 8063.
- [204] M. T. Bowser e D. D. Y. Chen, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 197.
- [205] P. D. Wentzell e M. T. Lohnes, *J. Chemom. Intel. Lab. Sys.*, 1999, **45**, 65.
- [206] A. Elbergali, J. Nygren e M. Kubista, *Anal. Chim. Acta*, 1999, **379**, 143.
- [207] M. Blanco, J. Coelho, H. Iturriaga e S. Maspoch, *Anal. Chim. Acta*, 1999, **384**, 207.
- [208] R. G. Brereton e S. Dunkerley, *Analyst*, 1999, **124**, 705.
- [209] P. J. Rousseuw, *J. Am. Stat. Assoc.*, 1984, **79**, 871.
- [210] D. L. Massart, P. J. R. L. Kaufman e A. Leroy, *Anal. Chim. Acta*, 1986, **187**, 171.
- [211] D. M. Hawkins e J. S. Simonoff, *Appl. Statist.*, 1993, **42**, 423.
- [212] B. Efron e G. Gong, *Am. Stat.*, 1983, **37**, 36.
- [213] P. L. Bonate, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 1367.
- [214] P. J. Ogren e J. R. Norton, *J. Chem. Edu.*, 1992, **69**, A130.
- [215] P. M. Reilly, H. V. Reilly e S. E. Keeler, *Appl. Statist.*, 1993, **42**, 693.
- [216] M. Stulikova, *Talanta*, 1991, **38**, 805.
- [217] G. Anderegg, *Talanta*, 1993, **40**, 243.
- [218] E. N.-Neumann, *Acta Chem. Scand.*, 1997, **51**, 1141.
- [219] M. S. Sun, D. K. Harriss e V. R. Magnuson, *Canad. J. Chem.*, 1980, **58**, 1253.
- [220] G. W. C. Kaye e T. H. Laby, *Tables of Physical and Chemical Constants*, Longman, London, 14th edn., 1973.
- [221] G. Hefter, *J. Electroanal. Chem.*, 1972, **39**, 345.
- [222] J. S. Redinha, C. Paliteiro e J. L. C. Pereira, "Polarographic study of the Pb(II)-salicylic acid system", IX Encontro da Sociedade Portuguesa de Electroquímica, Universidade do Minho, Braga, 17-20 de Setembro, 1997.
- [223] J. S. Redinha, C. Paliteiro e J. L. C. Pereira, "Estudo polarográfico do sistema Pb(II)-ácido salicílico em meio ácido", XI Encontro Galeco Português de Química, Universidade da Galiza, Ferrol, 26-28 de Novembro, 1997.

- [224] J. S. Redinha, C. Paliteiro, A. A. C. C. Pais e J. L. G. Pereira, "Towards an understanding of the salicylic acid/Pb(II) system in acid media", 7th European Conference on Electroanalysis "ESEAC 98", Universidade da Coimbra, Coimbra, 24-28 de Maio, 1998.
- [225] J. S. Redinha, A. A. C. C. Pais e J. L. G. Pereira, "Rigorous analysis of complexometric data obtained by polarography and potentiometry", 5th International Conference on Computers in Chemistry'99, Szklarska Poreba Srednia, Poland, 4-6 July, 1999.
- [226] A. A. C. C. Pais, J. L. G. C. Pereira e J. S. Redinha, *Comput. & Chem.*, 2000, **24**, 533.
- [227] V. A. Maroni e T. G. Spiro, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 188.
- [228] S. G. Mairanovsky, *J. Electroanal. Chem.*, 1963, **6**, 77.
- [229] P. W. Alexander e G. L. Orth, *J. Electroanal. Chem.*, 1971, **31**, A3.
- [230] P. A. W. Lewis e E. J. Orav, *Simulation Methodology for Statisticians, Operations Analysts and Engineers*, Wadsworth, Belmont, California, 1989.
- [231] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling e B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran: the art of scientific computing*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2nd edn., 1992.
- [232] G. E. P. Box e M. E. Muller, *Ann. Math. Stat.*, 1958, **29**, 610.
- [233] A. Savitzky e M. J. E. Golay, *Anal. Chem.*, 1964, **36**, 1627.
- [234] D. P. Shoemaker e C. W. Garland, *Experiments in Physical Chemistry*, McGraw, New York, 1962.
- [235] J. Orear, *Am. J. Phys.*, 1982, **50**, 912.
- [236] D. W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 1963, **11**, 431.
- [237] G. E. Jackson e L. F. Seymour, *Talanta*, 1995, **42**, 9.
- [238] V. M. M. Lobo, *Handbook of Electrolyte Solutions*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [239] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Florida, 71st edn., 1990.
- [240] E. Hogfeldt, in *IUPAC Chemical Data Series*, Pergamon, Oxford, vol. 21, 1st edn., 1982.
- [241] A. Martell e L. G. Silén, *Stability Constants*, Chem. Society, London, 2nd edn., 1964.
- [242] G. Borge, L. A. Fernandez e J. M. Madariaga, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, **440**, 183.
- [243] I. Heilbron, A. H. Cook, H. M. Bunbury e D. H. Hey, *Dictionary of organic compounds*, Eyre & Sportiswood Pub., London, 4th edn., 1965.
- [244] I. M. Koltoff, E. B. Sandel, E. J. Meehan e S. Bruckenstein, *Quantitative Chemical Analysis*, MacMillan Co., London, 4th edn., 1969.
- [245] G. H. Jeffery, J. Basset, J. Mendham e R. C. Denney, *Vogel's textbook of quantitative inorganic analysis*, Longman, London, 5th edn., 1989.
- [246] S. Budavari, *The Merck Index - an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*, Merck & Co. Inc., New York, 12th edn., 1996.
- [247] D. D. Perrin, in *IUPAC Chemical Data Series*, Pergamon, Oxford, vol. 21, 1st edn., 1979.
- [248] A. M. Bond e G. Hefter, *J. Electroanal. Chem.*, 1971, **31**, 477.
- [249] S. C. Apte, M. J. Gardner, J. E. Ravenscroft e J. A. Turrel, *Anal. Chim. Acta*, 1990, **235**, 287.
- [250] J. Puy, J. Salvador e J. Galceran, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **360**, 1.
- [251] E. Guaus, F. Sanz, M. Sluyters-Rehbach e J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **385**, 121.
- [252] C. Fontanese e L. Benedetti, *Electrochim. Acta*, 1997, **42**, 1373.
- [253] G. Piccardi, F. Pergola e M. L. F. R. Guidelli, *J. Electroanal. Chem.*, 1977, **84**, 235.
- [254] J. Galceran, D. Rene, J. Salvador e J. Puy, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **375**, 307.