

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.25 São Paulo 2000

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702000000100011>

CONSTRUÇÃO E APLICAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE UM ELETRODO DE SEGUNDA ESPÉCIE, SENSÍVEL AO ÍON OXALATO, EM MEIO AQUOSO.

Ana Cristina Villafranca CAVALHEIRO*

Mercedes de MORAES*

Leonardo PEZZA*

RESUMO: Este trabalho descreve a construção de um eletrodo de segunda espécie, Pt|Hg|Hg₂Ox| Grafite, sensível ao íon oxalato (Ox). O eletrodo é construído facilmente, apresenta um rápido tempo de resposta, é de baixo custo, e tem um tempo de vida útil superior a 12 meses. O potencial molal padrão do eletrodo a 25°C é $417,3 \pm 1,0$ mV. A validação do eletrodo foi conseguida pela determinação do produto de solubilidade, $^T K_{PS}$ (I=0), do Hg₂C₂O₄ ($^T K_{PS} = (2,53 \pm 0,21) \times 10^{-13}$ mol². L⁻²). Uma característica favorável consiste no fato de que o eletrodo pode ser utilizado para determinar a concentração de íons oxalato livres em sistemas complexos de íons metálicos.
PALAVRAS-CHAVE: eletrodo de segunda espécie; oxalato; constante do produto solubilidade.

Introdução

O ácido oxálico é o mais simples dos ácidos dicarboxílicos. Ele pode ser isolado de plantas ou preparado artificialmente pela oxidação da glicose, fusão alcalina de celulose e conversão de formiatos, entre outros métodos. Os sais de oxalato são mais tóxicos que o ácido. Eles são empregados em vários ramos: na indústria têxtil como branqueador de fibras de plantas e agente neutralizante nos processos de tingimento; na indústria química são usados na formulação de removedores de ferrugens e de manchas de tinta, de polidores de metais, de limpadores de radiadores e de outros sistemas de resfriamento à base de água, e na manufatura de corantes.¹² Essas substâncias são irritantes e altamente tóxicas podendo provocar a morte, se ingeridas. Isso leva a uma preocupação quanto ao controle da produção e ao uso dessas substâncias.⁹

A determinação de oxalato pode ser feita através de titulações de óxido-redução ou precipitação, por métodos colorimétricos, técnicas cromatográficas e por várias técnicas eletroquímicas, entre elas, a potenciometria.^{1,3,4,6,8,10,16,26}

Eletrodos sensíveis a ligantes orgânicos (carboxilatos) baseados nas medidas de potencial de uma célula potenciométrica, onde eles configuram como eletrodo indicador, permitem a coleta de dados para a determinação do coeficiente de atividade iônica do ligante orgânico correspondente. Isso possibilita o estudo da dependência matemática entre os coeficientes de atividade de cada uma das espécies que participam de um determinado equilíbrio com a força iônica (I) do meio.^{20,23} As relações matemáticas que podem ser determinadas entre os coeficientes molares de atividade e a força iônica do meio, têm aplicação no estudo de equilíbrios em solução aquosa de sistemas constituídos por ligantes orgânicos e íons metálicos de interesse químico, biológico, ambiental, etc.. Elas permitem, para um determinado sistema, a interconversão de valores de constantes de formação de uma força iônica para qualquer outra, dentro do intervalo experimental de I estudado, bem como a determinação das constantes termodinâmicas de estabilidade destes mesmos sistemas.^{18,22,24}

A constante de equilíbrio para uma reação que possa ser potencialmente empregada numa titulação de precipitação pode ser, aproximadamente, deduzida do valor da constante do produto de solubilidade (K_{PS}). O K_{PS} relaciona-se especificamente ao equilíbrio que é estabelecido entre um sólido iônico escassamente solúvel e seus íons numa solução saturada do sólido.

Os produtos de solubilidade são, geralmente, determinados através de medidas de solubilidade do sólido iônico, no meio de interesse. Tal procedimento não é muito conveniente, uma vez que envolve etapas de filtração e centrifugação.²⁵

Um outro método comumente usado na determinação dos valores de K_{PS} envolve o emprego de titulações potenciométricas de precipitação, o qual embora mais preciso que o anteriormente descrito, também apresenta limitações.^{14,19}

Na literatura existem grandes divergências nos valores obtidos de K_{PS} , para um determinado composto (numa dada temperatura), as quais podem ser atribuídas aos diferentes métodos, bem como às diferentes condições de força iônica e composição do meio empregadas.^{15,17}

O presente trabalho mostra a construção e aplicação de um eletrodo de segunda espécie sensível ao íon oxalato (Ox), cujo sensor foi imobilizado em matriz de grafite, na forma de pastilha prensada: Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, para a aquisição dos dados experimentais. Medidas potenciométricas obtidas de várias soluções de íons oxalato, em função da variação da força iônica do meio, no intervalo de 0,300 a 1,200 mol.L⁻¹ (ajustada com NaClO₄), possibilitaram a determinação do potencial padrão do eletrodo indicador, da constante termodinâmica do produto de solubilidade ($^T K_{PS}$) do oxalato mercurioso (Hg₂Ox), bem como dos coeficientes de atividade iônica individuais do íon oxalato.

As características intrínsecas desse eletrodo de segunda espécie, torna-o bastante apropriado para a determinação das constantes do produto de solubilidade do oxalato mercurioso¹¹, permitindo assim

a validação do eletrodo proposto.

Parte experimental

Todos os reagentes utilizados na execução do presente trabalho foram de pureza analítica (p.a.). Foi utilizada água deionizada e previamente fervida para evitar o aparecimento de fungos nas soluções de interesse. O mercúrio utilizado na fabricação do eletrodo foi previamente purificado e destilado. Todas as operações foram realizadas em sala climatizada a $(25\pm 1)^\circ\text{C}$, onde encontram-se instalados os equipamentos de medida.

Síntese do oxalato mercurioso

Para a síntese do oxalato mercurioso dissolveram-se 24,5g de oxalato dissódico em aproximadamente 660 mL de água deionizada. A esta solução, foram adicionados cerca de 180,5 mL de solução de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ - 0,395 N, lenta e pausadamente, sob agitação constante. A agitação no frasco reacional por mais alguns minutos favorecem a completa precipitação do sal.

O precipitado formado foi filtrado em funil de vidro sinterizado, lavado exaustivamente com água deionizada para eliminar o excesso de oxalato dissódico e, seco em dessecador (contendo CaCl_2 como secante) à pressão reduzida, à temperatura ambiente, até obter massa constante em balança analítica.

O sal mercurioso obtido apresentou-se na forma de um pó branco e foi utilizado tanto para preparar a pastilha sensora, como para saturar as soluções de medida.

Construção do eletrodo

A imobilização da pasta de $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Ox}$ em matriz de grafite foi executada pela preparação de uma pastilha com cerca de 1,0g, com diâmetro de 13 mm e espessura de 1,5 mm. Para isso, homogeneizou-se em almofariz de ágata 1,5g de oxalato mercurioso, 0,45g de grafite em pó e 0,03g de mercúrio metálico. Estudos anteriores demonstraram que esta composição é a mais favorável para o estudo proposto. Cerca de 1,0g da pasta preparada foi compactada por prensagem uniaxial, utilizando um molde de aço e prensa hidráulica, aplicando-se uma força de 10 toneladas métricas, por 5 minutos, aproximadamente. A [Figura 1](#) ilustra a construção do eletrodo $\text{Pt}|\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Grafite}$.

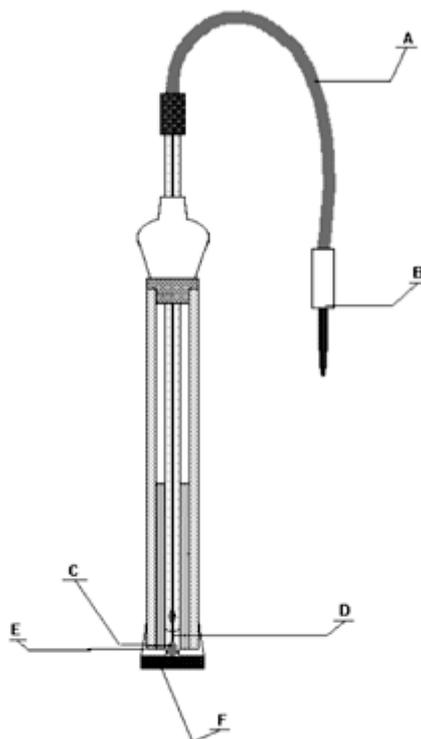
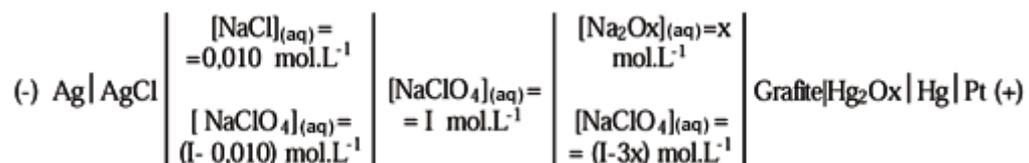


FIGURA 1: Eletrodo Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite: (A) cabo condutor, (B) plug banana, (C) mercúrio metálico, (D) fio de platina, (E) cola de silicone e (F) pastilha sensora (grafite|Hg₂Ox|Hg)

Método utilizado para aquisição dos dados experimentais

As medidas potenciométricas foram realizadas mediante o uso do titulador automático "Titroprocessor Metrohm", mod. 670 (com precisão de $\pm 0,1\text{mV}$), acoplado a buretas de pistão automáticas "Metrohm", mod. 665 (com precisão de $\pm 0,001\text{mL}$), utilizando-se a seguinte célula potenciométrica, termostatzada em $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$:



onde: x variou com a adição de incrementos de solução de Na_2Ox $0,100\text{mol.L}^{-1}$ à solução de NaClO_4 de mesma I, para cada experiência.

A célula potenciométrica, utilizada para todas as experiências, foi preparada da seguinte maneira: acrescentou-se 15,000 mL de perclorato de sódio, na força iônica de medida, uma ponta de espátula de oxalato mercurioso sólido e 0,500 mL de solução de oxalato dissódico $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$, na força iônica de medida - "solução titulante". Esta solução foi deixada sob agitação até saturação da solução de medida com oxalato mercurioso (cerca de 30 minutos). Em seguida foram adicionados automaticamente pelo titulador potenciométrico incrementos constantes (0,250 mL), até um total de 30,000 mL da "solução titulante". O pH das soluções permaneceu praticamente inalterado, em torno de 6,5, durante a realização dos experimentos. O tempo de resposta do eletrodo, utilizado para as medidas sucessivas, foi de 30 segundos, visto que a partir deste tempo o potencial permaneceu

praticamente constante, para cada incremento da "solução titulante".

O eletrodo de referência utilizado foi o Ag|AgCl de procedência "Metrohm", nº 6.0726.100 de dupla junção (associado a uma ponte salina vertical).

Tratamento dos dados experimentais

A força eletromotriz ($E_{cel.}$) da célula, pode ser dada por:²³

$$E_{cel.} = E_{ind.} - E_{ref.} + E_j \quad (1)$$

onde:

$E_{ind.}$ = potencial do eletrodo indicador,
 $E_{ref.}$ = potencial do eletrodo de referência
 E_j = potencial de junção líquida (desprezível nas condições experimentais empregadas).

ou, por:

$$E_{cel.} = (E_{Ox}^{\circ'})_o - S \log a_{Ox} \quad (1a)$$

onde:

a_{Ox} = atividade do oxalato.
 $a_{Ox} = y_{Ox} \cdot [Ox]$; y_{Ox} = coeficiente de atividade molar do Ox;
 $[Ox]$ = concentração do Ox (mol.L⁻¹)
 S = inclinação da curva de calibração (coeficiente de Nernst)

$(E_{Ox}^{\circ'})_o = E^{\circ}_{Hg_2Ox|Hg} - E_{ref} + E_j$, sendo:
 $E^{\circ}_{Hg_2Ox|Hg}$ = potencial padrão do eletrodo indicador
 $E_j = X_{Ox} \cdot [Ox]$ = potencial de junção líquida (desprezível nas condições experimentais empregadas).

X_{Ox} = coeficiente do potencial de junção líquida.

A equação (1a), pode ser desmembrada:

$$E_{cel.} = (E_{Ox}^{\circ'})_o - S \log y_{Ox} - S \log [Ox] \quad (2)$$

Considerando-se o potencial condicional da célula como:

$$E_{Ox}^{\circ'} = (E_{Ox}^{\circ'})_o - S \log y_{Ox} \quad (3)$$

Supondo $y_{Ox} =$ constante, (quando $I =$ constante e o eletrólito de suporte está presente em concentração suficientemente majoritária), tem-se:²³

$$E_{cel.} = E_{Ox}^{\circ'} - S \log [Ox] \quad (4)$$

A partir de dados experimentais ($-\log [\text{Ox}]$, $E_{\text{cel.}}$), os parâmetros E_{Ox°' e S foram determinados em cada força iônica estudada, mediante método de regressão linear.

A expressão genérica utilizada para obter os valores de $\log y_{\text{Ox}}$, válida para misturas de eletrólitos^{7,18} é a seguinte:

$$\phi_{\text{Ox}}(I) = \log y_{\text{Ox}} = a I^{1/2} + bI + cI^{3/2} + dI^2 + \dots \quad (5)$$

onde: $a, b, c, d \dots$ são parâmetros empíricos ou semi-empíricos.

Combinando-se as equações (3) e (5), tem-se:

$$E_{\text{Ox}^\circ}' = (E_{\text{Ox}^\circ}')_0 - S (aI^{1/2} + bI + cI^{3/2} + dI^2 + \dots) \quad (6)$$

Dispondo-se de suficientes pares de valores (I, E_{Ox°'), e utilizando o valor médio de S para todas as curvas de calibração, determina-se o valor do potencial padrão da célula estudada, através da equação (6).

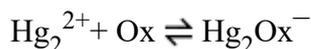
Considerando-se a meia-reação:



o potencial do eletrodo indicador, a 25 °C, pode ser dado pela equação de Nernst:

$$E_{\text{ind.}} = E_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}}^0 + 59,16/2 \log [\text{Hg}_2^{2+}] \quad (7)$$

Entretanto existe o seguinte equilíbrio na superfície do eletrodo de segunda espécie Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite:



onde a constante do produto de solubilidade é dada por:

$$K_{\text{PS}} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Ox}] \quad (8)$$

Isolando-se a $[\text{Hg}_2^{2+}]$ da equação (8), obtém-se:

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = K_{\text{PS}} / [\text{Ox}] \quad (9)$$

Substituindo-se a equação (9) na equação (7), tem-se:

$$E_{\text{ind.}} = E_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}}^0 + 59,16/2 \log (K_{\text{PS}}/[\text{Ox}]) \quad (10)$$

A equação (10) pode ser desmembrada:

$$E_{\text{ind.}} = E_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}}^0 + 59,16/2 \log K_{\text{PS}} - 59,16/2 \log [\text{Ox}] \quad (11)$$

Considerando-se o potencial condicional do eletrodo indicador de segunda espécie como:

$$E_{\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Hg}}^{\circ} = E_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}}^{\circ} + 59,16/2 \log K_{\text{PS}} \quad (12)$$

Quando $I=0$, $y_{\text{Cl}^-} = 1$ (onde y_{Cl^-} é o coeficiente de atividade do Cl^-), e $a_{\text{Cl}^-} = [\text{Cl}^-]$. Assim, nas condições experimentais empregadas ($[\text{Cl}^-] = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$), o potencial do eletrodo de referência é: $E_{\text{ref}} = 340,5 \text{ mV}$. Então temos que, $E^{\circ}\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Hg} = E^{\circ}\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Hg}$, ou seja, o potencial padrão do eletrodo indicador.

Através das curvas de calibração experimentais, foi possível estimar o valor do potencial condicional da célula, E_{Ox}° , para cada valor de I , empregando a equação (4). O potencial padrão da célula, $(E_{\text{Ox}}^{\circ})_0$, foi obtido através da equação (6) quando o valor de I foi extrapolado para zero.

Portanto, o potencial padrão do eletrodo indicador ($E_{\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Hg}}^{\circ}$) foi determinado pela equação (6) e (1).

O valor de $\log K_{\text{PS}}$ (e portanto de K_{PS}) obtém-se rearranjando a equação (12):

$$\log K_{\text{PS}} = 2[(E_{\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Hg}}^{\circ} - E_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}}^{\circ})/59,16] \quad (13)$$

O valor do K_{PS} do oxalato mercurioso foi obtido a partir dos valores do $E_{\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Hg}}^{\circ}$ e do $E_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}}^{\circ}$ (790 mV), utilizando a equação (13).

Resultados e discussão

O tempo de resposta do eletrodo é de 30 s, e foi determinado segundo procedimento anteriormente descrito.^{5,21}

Foram obtidas as curvas de calibração para cada força iônica estudada e, após o ajuste pelo método de regressão linear, chegou-se às equações e aos intervalos de concentração de oxalato, para cada força iônica. Esses dados são apresentados na [Tabela 1](#).

Tabela 1 - Parâmetros das equações das curvas de calibração do eletrodo Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, seus respectivos intervalos de [Ox] e o coeficiente de determinação da reta, para cada força iônica. Temperatura = (25,0±0,1)°C.

I (mol.L ⁻¹)	Intervalo de [Ox] estudado (mol.L ⁻¹)	Parâmetros da equação da curva de calibração conforme equação (4)				r ^(d) ± DP ^(b)
		E ^o ^(a)	DP ^(b)	S ^(c)	DP ^(b)	
0,300	5,879.10 ⁻² a 6,578.10 ⁻²	83,1	0,5	29,23	0,41	0,9972 ± 0,0330
0,500	2,099.10 ⁻² a 5,026.10 ⁻²	88,6	0,1	28,03	0,04	0,9999 ± 0,0285
0,700	3,255.10 ⁻³ a 5,087.10 ⁻²	93,3	0,1	27,27	0,07	0,9998 ± 0,1431
0,900	2,118.10 ⁻² a 6,191.10 ⁻²	98,6	0,1	29,59	0,08	0,9995 ± 0,0872
1,200	6,242.10 ⁻² a 6,652.10 ⁻²	103,5	1,1	25,66	0,91	0,9883 ± 0,0349

(a) Potencial condicional do eletrodo indicador
(b) Desvio padrão
(c) Inclinação da curva de calibração
(d) Coeficiente de correlação linear

Com os dados das equações das curvas de calibração, chegou-se a seguinte relação matemática (equação 6):

$$E^{\circ'}_{Ox} = 76,9 - 27,95 (-0,819 I) \quad (14)$$

onde: 27,95 é o valor médio das inclinações (S), para as cinco curvas de calibração do eletrodo ($I = 0,300$ a $1,200 \text{ mol.L}^{-1}$), confirmando que o sal mercurioso apresenta estequiometria 2:1 [Hg_2Ox] e que o eletrodo apresenta comportamento nernstiano no intervalo experimental de cada força iônica.

Desta maneira chegou-se a dependência matemática entre o coeficiente de atividade do íon oxalato ($\log y_{Ox}$) e a força iônica (I), para o intervalo de força iônica estudado:

$$\log y_{Ox} = - 0,819 I \quad (15)$$

A natureza do ajuste da equação aos dados ($E^{\circ'}_{Ox}$ vs. I) pode ser verificada na [Figura 2](#).

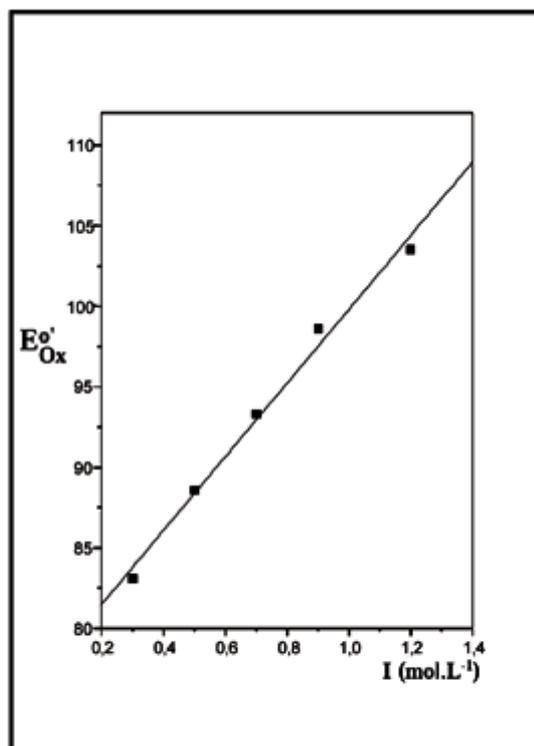


FIGURA 2: Dependência do $E_{Ox}^{\circ'}$ com a força iônica. Quadrados = dados experimentais, curva contínua = equação ajustada:

$$E^{\circ'}_{Ox} = (76,9 \pm 1,0) + (22,89 \pm 1,33) I \quad (r = 0,9949)$$

Levando em conta a equação (15), e calculando-se o antilogaritmo de y_{Ox} , para cada valor de força iônica, obteve-se os respectivos valores dos coeficientes de atividade iônica individuais, para o íon oxalato em meio aquoso, no intervalo de força iônica estudado, conforme mostram os dados da [Tabela 2](#).

Tabela 2 - Valores dos coeficientes de atividade γ_{Ox} , para cada força iônica.

I (mol.L ⁻¹)	γ_{Ox}
0,300	0,568
0,500	0,389
0,700	0,267
0,900	0,183
1,200	0,104

Através da equação (14), foi possível estimar o valor do potencial padrão do eletrodo indicador, $E^{\circ}_{Hg_2Ox|Hg} = (417,4 \pm 1,0)$ mV a $(25,0 \pm 0,1)^{\circ}C$, que convertido para a escala molal², resultou em $E^{\circ}_{Hg_2Ox|Hg} = (417,3 \pm 1,0)$ mV. Esse valor está em excelente concordância com o valor consignado da literatura¹³ (Tabela 3), evidenciando que o eletrodo proposto é bastante apropriado para a determinação de constantes de equilíbrio, como por exemplo a constante do produto de solubilidade do oxalato mercurioso.

Tabela 3 - Valores obtidos experimentalmente e da literatura, para o potencial padrão do eletrodo indicador e, para a constante termodinâmica do produto de solubilidade do oxalato mercurioso (Hg₂Ox), a temperatura de $(25,0 \pm 0,1)^{\circ}C$.

Referência	$E^{\circ}_{Hg_2Ox Hg}$ (mV)	pK_{ps} (mol ² . L ⁻²)	TK_{ps} (mol ² . L ⁻²)
Presente trabalho	$417,3 \pm 1,0$	$12,60 \pm 0,04$	$(2,53 \pm 0,21) \cdot 10^{-13}$
13	417,3	12,9	$1,27 \cdot 10^{-13}$
17	-	12,7	$2 \cdot 10^{-13}$

Experiências realizadas em condições experimentais idênticas num período de 18 meses, com intervalo de 6 meses entre elas, não apresentaram variação superior a 1,0 mV nos valores do potencial condicional e de 2,50 mV/década na inclinação da curva de calibração.

O eletrólito inerte utilizado, NaClO₄, mostrou não interferir na resposta do eletrodo. Isto é um ponto favorável, pois o ácido perclórico pode ser usado para dissolver amostras complexas, para digestão de materiais resistentes à oxidação e, também como agente desproteínante de fluídos biológicos, sendo neutralizado posteriormente para serem efetuadas as análises de interesse.

Outro ponto favorável é que este eletrodo pode ser usado para determinar a concentração de oxalato livre, em força iônica constante, ajustada com NaClO₄. Com isso, é possível ter acesso direto às constantes de estabilidade de complexos formados entre íons metálicos (por exemplo: Cu⁺², Mg⁺², Ca⁺², Pb⁺²) e o íon oxalato.

Estudos voltados para prováveis aplicações analíticas do eletrodo encontram-se atualmente em andamento.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP e a FUNDUNESP pelos auxílios à pesquisa e ao CNPq/PIBIC pela bolsa concedida.

CAVALHEIRO, A. C. V., MORAES, M. de, PEZZA, L. Construction and physical chemistry application of a second kind electrode, sensitive to oxalate ion in aqueous solution. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v. 25, p. , 2000.

ABSTRACT: *This paper describes the construction of an electrode of the second kind, Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, sensitive to oxalate ion (Ox). The electrode is easily constructed, shows a fast response time, is low in cost, and has a lifetime greater than 12 months. The standard molal potential of the electrode at 25°C is (417.3 ± 1,0) mV. The electrode validation has been carried out by determining the solubility product, ^TK_{PS} (I=0), of Hg₂C₂O₄ (^TK_{PS} = (2.53 ± 0.21) x 10⁻¹³ mol². L⁻²). A favorable feature lies in the fact that the electrode can be utilized to determine the concentration of free oxalate ions in complex systems of metallic ions.*

KEYWORDS: *second kind electrode; oxalate; constant of solubility product.*

Referências Bibliográficas

1. AMINI, M.A.S., VALLON, J.J. *Anal. Chim. Acta*, v.299, p. 75-9, 1994. [[Links](#)]
2. COVINGTON, A.K., TALUKDAR, P.K., THIRSK, H.R. *Trans. Faraday Soc.*, v.60, p.412-6, 1964. [[Links](#)]
3. DINCKAYA, E., TELEFONCU, A. *Indian J. Biochem. Biophys*, v.30, 282-4, 1993. [[Links](#)]
4. FERNANDES, J.R., NETO, G.O., KUBOTA, L.T., TUBINO, M. *Anal. Commun.*, v.33, p.397-9, 1996. [[Links](#)]
5. FERREIRA, V. J. F., CAVALHEIRO, A. C. V., FAGNANI, E., MORAES, M. de, PEZZA, L., PEZZA, H. R., MELIOS, C.B. *Anal. Sci.*, v.15, p.249-53, 1999. [[Links](#)]
6. FERRI, D., MANFREDI, C., SALVATORE, F., TRIFUOGGI, M., VASCA, E., FINA, E. *Ann. Chim.*, v.88, p.111-20, 1998,. [[Links](#)]
7. GORDON, J.E. *The Organic Chemistry of Electrolyte Solutions*, New York: Wiley, 1975, p. 36-37. [[Links](#)]
8. HAUSMAN, E.R., McANALLY, J.S., LEWIS, G.T. *Clin. Chem.*, v.2, p.439-44, 1956. [[Links](#)]
9. HCl Web page *MSDS* SODIUM OXALATE e HCl Web page *MSDS* OXALIC ACID.

Disponível em http://www.hummelcroton.com/m_naox.html e <http://www.hummelcroton.com/oxacid.html>. [citada em fevereiro de 2000] [[Links](#)]

10. JAMES, H., CARMACK, G., FREISER, H. *Anal. Chem.*, v.44, p.856-7, 1972. [[Links](#)]
11. KENNEDY, J.H. *Analytical Chemistry Principles*. 2nd edition. New York: Saunders, 1990, p. 501-19. [[Links](#)]
12. KIRK, R.E., OTHMER, D.F. (editores) *Encyclopedia of Chemical Technolog*, v.9, New York: The Interscience Encyclopedia, Inc., 1952, p. 661-74. [[Links](#)]
13. LARSON, W.D., TOMSICEK, W.J. *J. Am. Chem. Soc.*, v.63, p.3329-31, 1941. [[Links](#)]
14. LINGANE, J.J. *Anal. Chem.*, v.40, p.935-9, 1968. [[Links](#)]
15. LINKE, W.F. *Solubilities. Inorganic and Metal - Organic Compounds*. New York: Van Nostrand, 1958, p. 1-1304. [[Links](#)]
16. MANOHARAN, M., SCHWILLE, P.O. *J. Chromatog. Biomed. Appl.*, v.700, p.261-8, 1997. [[Links](#)]
17. MEITES, L. *Handbook of Analytical Chemistry*. New York: McGraw-Hill, 1963. p.1-13 a 1-19. [[Links](#)]
18. MOLINA, M., MELIOS, C.B. *Quim. Nova*, v.11, 291-8, 1988. [[Links](#)]
19. MOORE, D.C., DAVIES, G. *Anal. Chem.*, v.47, p.2477-9, 1975. [[Links](#)]
20. MORAES, M. de, MOLINA, M., MELIOS, C.B., TOGNOLLI, J.O., PEZZA, L. *Quim. Nova*, , v.17, 35-7, 1994. [[Links](#)]
21. PERES, A. M., MORAES, M. de, PEZZA, L., PEZZA, H. R., MELIOS, C.B. *Microchem. J.*, v.60, 184-92, 1998. [[Links](#)]
22. PEZZA, L., MOLINA, M., MELIOS, C.B., MORAES, M. de, TOGNOLLI, J.O. *Talanta*, v.43, 1697-704, 1996,. [[Links](#)]
23. PEZZA, L., MOLINA, M., MORAES, M. de, MELIOS, C.B., TOGNOLLI, J.O. *Talanta*, v.43, 1689-95, 1996. [[Links](#)]
24. PEZZA, L., MOLINA, M., MELIOS, C.B., MORAES, M. de, TOGNOLLI, J.O. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, v.68, 295-311, 1997. [[Links](#)]
25. SERJENT, E.P. *Potentiometry and potentiometric titrations*. New York: Wiley, 1984, p.618. [[Links](#)]
26. SKOTTY, D.R., NIEMAN, T.A. *J. Chromatog. Biomed. Appl.*, v.665, 27-36, 1995. [[Links](#)]

Recebido em 29.2.2000

Aceito em 31.3.2000

*Instituto de Química - UNESP, C.P. 355, 14801-970, Araraquara, São Paulo, Brasil