

Construção, Estudo Analítico e Aplicação Físico-Química do Eletrodo Pt|Hg|Hg₂C₂O₄|Grafite, em Meio Aquoso de NaClO₄ e NaNO₃.

Ana Cristina Villafranca Cavalheiro

Dissertação apresentada ao
Instituto de Química da UNESP para a
obtenção do título de Mestre em Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Mercedes de Moraes

Co-orientador: Prof. Dr. Leonardo Pezza

COMISSÃO EXAMINADORA

- **Prof^a. Dr^a. Mercedes de Moraes** (Orientadora) – Instituto de Química de Araraquara – UNESP.
- **Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti** – Instituto de Química de Araraquara – UNESP.
- **Prof. Dr. João Roberto Fernandes** – Faculdade de Ciências de Bauru – UNESP.

ANA CRISTINA VILAFRANCA CAVALHEIRO

1. *Dados Pessoais*

- 1.1. Nascimento: 09 de abril de 1971.
- 1.2. Nacionalidade: Brasileira.
- 1.3. Naturalidade: São Caetano do Sul, S.P.
- 1.4. Estado Civil: Casada.
- 1.5. Filiação: Pai: Rubens Villafranca
Mãe: Maria Candelária Villafranca
- 1.6. Profissão: Química.
- 1.7. Documento de Identidade: 19.650.651-7.
- 1.8. Cadastro de Pessoa Física: 158.539.798-92
- 1.9. Endereço: Av. Bruno Ópice, 2340,
Jd. Morumbi, Araraquara, SP.
- 1.10. Endereço Profissional: Rua Prof. Francisco Degni, s/n,
Quitandinha, Araraquara, SP.

2. *Formação Acadêmica*

- 2.1. Bacharel em Química
Curso de graduação concluído em 06/12/1997, no Instituto de Química da UNESP, Campus de Araraquara.
- 2.2. Licenciada em Química
Curso de graduação conclusão prevista para 12/2002, no Instituto de Química da UNESP, Campus de Araraquara.
- 2.3. Mestrado em Química obtido em 05/02/2001 no Instituto de Química da UNESP, com a apresentação da dissertação *Construção, Estudo Analítico e Aplicação Físico-Química do Eletrodo Pt|Hg|Hg₂(C₂O₄)|Grafite, em Meio Aquoso de NaClO₄ e NaNO₃.*

3. *Trabalhos publicados*

1. MORAES, M. ; PEZZA, L.; MELIOS, C. B.; MOLINA, M.; PEZZA, H. R.; PERES, A. M.; VILAFRANCA, A. C. e CARLONI FILHO, J. Determinação da constante do produto de solubilidade do acetato mercurioso, com a variação da força iônica, em meio aquoso. *Ecl. Quim.*, v.21, p.133-140, 1996.
2. FERREIRA, V. J. F.; CAVALHEIRO, A. C. V.; FAGNANI, E.; MORAES, M.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R.; MELIOS, C. B. An electrode of the second kind of aspirin determination in tablet formulations. *Anal. Sciences*, v.15, p.249-253, 1999.
3. CAVALHEIRO, A. C. V., MORAES, M. , PEZZA, L. Construção e aplicação físico-química de um eletrodo de segunda espécie, sensível ao íon oxalato, em meio aquoso. *Ecl. Quim.*, v.25, p.123-135, 2000.

4. *Trabalhos ou resumos apresentados em Eventos Científicos*

1. VILLAFRANCA, A. C.; MORAES, M.; MOLINA, M. Construção e investigação do sensor potenciométrico $\text{Hg|Hg}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$, imobilizado em matriz de grafite. In: VI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 1994, Guaratinguetá, Resumos ... p.35.
2. VILLAFRANCA, A. C.; MORAES, M.; MOLINA, M. Estimativa da constante do produto de solubilidade do oxalato mercurioso, através de medidas potenciométricas, em meio aquoso. In: VIII Encontro Nacional de Química Analítica, 1995, Belo Horizonte, Resumos ... p.126.
3. MORAES, M.; MOLINA, M.; PEZZA, L.; MELIOS, C. B.; CARLONI FILHO, J.; PERES, A. M.; VILLAFRANCA, A. C.; GONÇALVES, M. A. Linha de pesquisa: Eletrodos sensíveis a carboxilatos: construção e aplicação. In: XI Encontro Regional de Química, 1995, Araraquara, Resumos ... p.11.
4. MELIOS, C. B.; MOLINA, M.; MORAES, M.; TOGNOLLI, J. O.; PEZZA, H. R.; SANTOS, N. C.; SILVA, A. F. S.; MARQUES, R. N.; CARLONI FILHO, J.; PERES, A. M.; VILLAFRANCA, A. C.; GONÇALVES, M. A. Linha de pesquisa: Compostos de coordenação: equilíbrios de complexos metálicos em solução e aplicações analíticas. In: XI Encontro Regional de Química, 1995, Araraquara, Resumos ... p.12.
5. CARLONI FILHO, J.; GOMES, L. A. M.; VILLAFRANCA, A. C.; PERES, A. M.; MORAES, M.; PEZZA, L.; MELIOS, C. B.; MOLINA, M. Estimativa da constante do produto de solubilidade do malonato mercurioso, através de medidas potenciométricas. In: XI Encontro Regional de Química, 1995, Araraquara, Resumos ... p.41.
6. VILLAFRANCA, A. C.; PERES, A. M.; MORAES, M.; PEZZA, L.; MELIOS, C. B.; MOLINA, M.; CARLONI FILHO, J.; PEZZA, H. R. Comportamento da constante do produto de solubilidade do acetato mercurioso, com a variação da força iônica, em meio aquoso. In: 43ª Jornada Farmacêutica Internacional da UNESP, 1996, Araraquara, *Anais...* p.J1.
7. VILLAFRANCA, A. C.; MORAES, M.; PEZZA, L. Utilização do eletrodo de segunda espécie, sensível a benzoato, visando a determinação da constante termodinâmica do produto de solubilidade do benzoato mercurioso, em meio aquoso. In: VIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 1996, Guaratinguetá, Resumos ... p.36.
8. MORAES, M.; PEZZA, L.; MELIOS, C. B.; MOLINA, M.; PEZZA, H. R.; VILLAFRANCA, A. C.; PERES, A. M.; CARLONI FILHO, J. Determinação da constante do produto de solubilidade do benzoato mercurioso, com a variação da força iônica, em meio aquoso. In: X Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 1996, São Carlos, Resumos ... p.208-210.
9. CAVALHEIRO, A. C. V.; MORAES, M.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R.; MOLINA, M.; MELIOS, C. B.; PERES, A. M.; CARLONI FILHO, J. Aplicação do eletrodo de segunda espécie sensível a oxalato para determinação de coeficientes de atividade iônica individuais, em meio

- aquoso, In: IX Encontro Nacional de Química Analítica, 1997, São Carlos, Resumos ... p.91.
10. MORAES, M.; PEZZA, L.; MELIOS, C. B.; MOLINA, M.; PEZZA, H. R.; PERES, A. M.; CAVALHEIRO, A. C. V. Determinação da constante do produto de solubilidade (K_{ps}) do salicilato mercurioso, com a variação da força iônica, em meio aquoso. In: IX Encontro Nacional de Química Analítica, 1997, São Carlos, Resumos ... p.19.
11. PERES, A. M.; MORAES, M.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R.; MOLINA, M.; MELIOS, C. B.; CAVALHEIRO, A. C. V.; CARLONI FILHO, J. Construção e investigação do eletrodo de segunda espécie em matriz de grafite, sensível ao íon citrato. In: IX Encontro Nacional de Química Analítica, 1997, São Carlos, Resumos ... p.89.
12. PERES, A. M.; MORAES, M.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R.; MOLINA, M.; MELIOS, C. B.; CAVALHEIRO, A. C. V.; CARLONI FILHO, J. Construção e caracterização de eletrodo de segunda espécie, na forma de pastilha prensada, em matriz de grafite, sensível ao íon tartarato. In: IX Encontro Nacional de Química Analítica, 1997, São Carlos, Resumos ... p.90.
13. CAVALHEIRO, A. C. V.; MORAES, M.; PEZZA, L. Determinação da constante do produto de solubilidade do oxalato mercurioso, com a variação da força iônica, em meio aquoso. In: IX Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 1997, Ilha Solteira, Resumos ... p.48.
14. FURTADO, C. H. F.; CAVALHEIRO, A. C. V.; MORAES, M.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R.; MELIOS, C. B. Estudo de interferentes na resposta do eletrodo de segunda espécie sensível a oxalato, em meio aquoso. In: 21ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1998, Poços de Caldas, Resumos ... p.QA-076.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	viii
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
SIMBOLOGIA.....	xii
I. INTRODUÇÃO.....	1
II. OBJETIVOS.....	8
III. METODOLOGIA.....	8
III.1. Medidas potenciométricas.....	8
III.1.1. Determinação da curva analítica (I ajustada com NaClO_4).....	8
III.1.2. Determinação das curvas analítica (I ajustada com NaNO_3).....	9
III.2. Curvas Potencial em função do Tempo.....	10
III.2.1. Célula potenciométrica: $\text{Ag} \text{AgCl} \text{Cl}^-$ vs. $\text{Ag} \text{AgCl} \text{Cl}^-$	10
III.2.2. Célula potenciométrica: $\text{Ag} \text{AgCl} \text{Cl}^-$ vs. $\text{Pt} \text{Hg} \text{Hg}_2\text{Ox} \text{Grafite}$	10
III.2.3. Célula potenciométrica: $\text{Ag} \text{AgCl} \text{Cl}^-$ vs. Pastilha de grafite puro.....	11
III.3. Microscopia Ótica.....	12
III.4. Espectroscopia no Infravermelho.....	12
III.5. Reflectometria.....	12
III.6. Fotografias.....	13
IV. TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	13
IV.1. Cálculo do potencial de junção líquida.....	13
IV.2. Curva analítica.....	14
IV.3. Determinação da relação matemática entre o coeficiente molar de atividade iônica individual e a força iônica.....	15
V. PARTE EXPERIMENTAL.....	16
V.1. Preparação e padronização de soluções, síntese do oxalato mercurioso e construção dos eletrodos.....	16
V.2. Preparação das soluções para medidas.....	22
V.3. Condicionamento dos eletrodos.....	26

VI. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
VI.1. Estimativa do potencial de junção líquida.....	27
VI.2. Determinação do tempo de resposta para as medidas com o eletrodo Pt Hg Hg₂Ox Grafite em meio de NaClO₄.....	30
VI.3. Determinação da curva analítica em meio de NaClO₄.....	32
VI.4. Determinação do tempo de resposta para as medidas com o eletrodo Pt Hg Hg₂Ox Grafite em meio de NaNO₃.....	35
VI.5. Determinação das curvas analíticas em meio de NaNO₃.....	37
VI.6. Estimativa da dependência do coeficiente molar de atividade do íon oxalato com a força iônica do meio em NaNO₃.....	43
VI.7. Influência do meio iônico no potencial da célula descrita no item III.2.1.....	45
VI.8. Influência do meio iônico no potencial da célula descrita no item III.2.2.....	47
VI.9. Influência do meio iônico no potencial da célula descrita no item III.2.3.....	50
VI.10. Espectros na região do Infravermelho da pastilha sensora, da pasta Hg Hg₂Ox Grafite e do grafite em pó.....	53
VI.11. Determinação de NO₂⁻	54
VI.12. Efeito da pressão de prensagem da pastilha sobre sinal potenciométrico.....	55
VII. CONCLUSÕES.....	57
VIII. PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO.....	58
IX. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
APÊNDICE A [91a].....	73

AGRADECIMENTOS

Ao meu marido Alberto Adriano Cavalheiro pelas idéias e discussões sobre este trabalho e, principalmente, por estar ao meu lado.

À minha família que sempre me apóia qualquer que seja o objetivo a ser alcançado.

À Professora Doutora Mercedes de Moraes pela orientação, amizade e paciência durante todos estes anos de convivência, além do exemplo de caráter pessoal e profissional.

Ao Professor Doutor Leonardo Pezza pela co-orientação prestada e pelas idéias que muito contribuíram para a execução deste trabalho.

Aos Professores Doutores Cristo Bladimiro Melios e Assis Vicente Benedetti pelas contribuições dadas a este trabalho, sem as quais não seria possível terminá-lo.

Ao Professor Doutor Fernando Luís Fertonani e seus orientados pelo uso do potenciostato e microcomputador acoplado.

Aos Professores Doutores Massao Ionashiro e Marco Aurélio da Silva Carvalho pela execução da análise de TG/DTA.

Aos Professores Doutores Marisa Spirandelli Crespi e Clóvis Augusto Ribeiro pela execução da análise de TG/DTA e uso da balança analítica digital.

Ao Professor Doutor José Anchieta Gomes Neto e seus orientados pela cessão de espaço em seu laboratório.

À Professora Doutora Hideko Yamanaka e o doutorando Erwing Paiva Bérqamo pelo uso da máquina fotográfica digital e da balança analítica digital.

À Professora Doutora Mary Rosa R. de Marchi Santiago da Silva e à doutoranda Sandra Cristina Oliveira pelo uso do aparelho de reflectância.

À Professora Doutora Maria Aparecida Zaghete Bertochi e seus orientados pelo uso da prensa hidráulica do LIEC.

Ao Professor Antônio Carlos Guastaldi e seus orientados pelo uso do microscópio ótico.

Ao Professor Antônio Eduardo Mauro pelo uso do aparelho de infravermelho e à técnica Irene Alves de Assumpção Costa pela obtenção dos espectros.

Aos docentes, funcionários e alunos do Departamento de Química Analítica pela amizade, auxílio e risadas durante estes anos.

Às funcionárias da Seção de Pós-graduação do Instituto de Química pelo amparo e dedicação durante o curso.

Às funcionárias da Biblioteca do Instituto de Química pelo auxílio nas pesquisas bibliográficas e revisão das referências bibliográficas.

Aos meus amigos Carmen, Klever, Victor, Christiane, Marcos, Juliana, Élcio, Andréa, Cremildo, Buda, Larissa, pelo carinho e amizade.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

No presente trabalho estudou-se a construção, caracterização e aplicação físico-química do eletrodo $\text{Pt|Hg|Hg}_2\text{Ox|Grafite}$, sensível ao íon oxalato (Ox), em meio de NaNO_3 a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, no intervalo de força iônica compreendido entre 0,300 e 1,200 mol L^{-1} , cujos experimentos foram conduzidos no menor intervalo de tempo possível. Os dados potenciométricos foram adquiridos a cada 30s, onde o coeficiente angular médio das curvas analíticas foi de 28,4 mV/dec, com um intervalo útil de concentração de 0,0348 a 0,0669 mol L^{-1} . Os valores de coeficiente molar de atividade do íon oxalato (y_{Ox}) em meio de NaNO_3 foram maiores do que os respectivos valores em meio de NaClO_4 (obtidos em trabalho anterior), para as mesmas forças iônicas devido às características intrínsecas de cada eletrólito. O eletrodo apresenta resposta repetitiva, em função do tempo de uso, em meio de NaClO_4 por um período superior a oito meses, enquanto que em meio de NaNO_3 , apresenta diminuição na sua sensibilidade de cerca de 50%, para 0,500 mol L^{-1} (NaNO_3), em 75 dias. As micrografias das superfícies das pastilhas sensoras utilizadas em meio de NaClO_4 não apresentaram alteração. Todavia as utilizadas em meio de NaNO_3 mostraram alterações significativas após cerca de trinta horas consecutivas de imersão em solução contendo Na_2Ox , entretanto, tais alterações não foram observadas até cerca de quatro horas de imersão.

ABSTRACT

An oxalate sensitive electrode based on Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite matrix was studied in conditions as follows: 0.300 – 1.200 mol L⁻¹ NaNO₃ interval of ionic strength, at (25.0 ± 0.1) °C. All experiments were carried out in the shortest time interval. The potentiometric data was acquired at each 30s, where the medium angular coefficient of the analytical curves was of 28.4 mV/dec, with an useful interval of concentration of 0.0348 to 0.0669 mol L⁻¹. The values of single molar ion activity coefficients associated to oxalate ion (y_{Ox}) in NaNO₃ media were higher than those obtained in previous work in NaClO₄ media, in the same ionic strength due to the intrinsic characteristics of each electrolyte. The electrode presents repetitive response in NaClO₄ media during eight months. In sodium nitrate media, it presents decrease in sensibility of about 50%, for 0.500 mol L⁻¹ NaNO₃ during 75 days. The surfaces of the tablet sensors used in NaClO₄ media did not present any alteration. On the other way, the tablets showed significant alterations on surface after thirty hours of continuous immersion in solution containing Na₂Ox and NaNO₃. However, there are no significant alterations after four hours under immersion.

SIMBOLOGIA

a_{Ox} = atividade do íon oxalato.

$c_i (\alpha)$ = concentração do íon i no compartimento da célula mais próximo ao ânodo (mol L^{-1}).

$c_i (\beta)$ = concentração do íon i no compartimento da célula mais próximo ao cátodo (mol L^{-1}).

DP = desvio padrão.

$(E_{Ox}^{\circ'})_o$ = valor limite de $E_{Ox}^{\circ'}$ quando $\log y_{Ox} = 0$.

$E_{Hg2Ox|Hg}^{\circ}$ = potencial padrão do eletrodo indicador (mV).

$E_{cel.}$ = força eletromotriz da célula (mV).

$E_j = X_{Ox} \cdot [Ox]$ = potencial de junção líquida (mV).

$E_{Ox}^{\circ'}$ = potencial condicional da célula (mV).

$E_{ref.}$ = potencial do eletrodo de referência ($E_{ref.} = 340,5$ mV, nas condições experimentais).

F = constante de Faraday.

I = força iônica (mol L^{-1}).

Ox = íon oxalato (a carga foi omitida para facilitar sua representação gráfica).

$[Ox]$ = concentração do íon oxalato (mol L^{-1}).

r = coeficiente de correlação linear.

R = constante dos gases ideais.

S = coeficiente angular da curva analítica (coeficiente de Nernst, mV/dec.).

T = temperatura absoluta (K).

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

y_{Ox} = coeficiente molar de atividade do íon oxalato.

z_i = carga do íon i .

λ° = condutância equivalente à diluição infinita ($S \text{ cm}^2 \text{ equivalente}^{-1}$).

u_i = mobilidade iônica do íon i .

I. INTRODUÇÃO

Compostos contendo o íon oxalato são objeto de muitos estudos nos mais variados campos da ciência. Contínuas investigações vêm sendo feitas enfocando-o, bem como seus sais insolúveis. A grande demanda está principalmente no campo da medicina, laboratórios de análises clínicas e nas indústrias farmacêutica e de alimentos, tornando muito importante os estudos relacionados com o comportamento de sistemas contendo o íon oxalato e seus sais.

O ácido oxálico é o mais simples dos ácidos dicarboxílicos, podendo 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 e encontram aplicações 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 a base de água, e na manufatura de corantes [1]. Essas substâncias são irritantes e altamente tóxicas podendo provocar morte, se ingeridas. Isso leva a uma preocupação quanto ao controle de sua produção e uso [2].

A compilação de todos estes avanços decorridos ao longo dos anos pode ser feita pela classificação do íon oxalato quanto a forma em que se apresenta. Muitos trabalhos descrevem o comportamento deste íon em solução, propiciando um melhor entendimento sobre condições específicas de pH, concentração, força iônica, entre outras. Todo acervo colocado à disposição pelas diversas estratégias investigativas torna possível a escolha da melhor técnica de análise a se utilizar para uma determinada amostra que contenha a espécie de interesse, pois permitem lançar mão de metodologias confiáveis para o desenvolvimento de técnicas de análise [3-8]. O trabalho de Larson e Tomsicek [9], que trata da determinação do coeficiente molar de atividade para o ácido oxálico em meio de NaClO_4 , é um exemplo do tipo de estudo mencionado anteriormente.

Sais de ácido oxálico têm sido administrados por via oral e a excreção urinária de oxalato é usada como teste para má absorção de lipídios. Distúrbios orgânicos, como a hiperoxalúria, causada pela síntese e excreção de ácido oxálico pelo organismo, devido a um distúrbio do metabolismo, causam graves consequências, como a formação de pedras de oxalato de cálcio, principalmente nos rins, levando à diversas patologias e por fim, à falência do órgão [10]. A hiperoxalúria pode causar também a hipercalciúria, caracterizada pela grande excreção de cálcio na urina e pela reabsorção de cálcio dos ossos, levando também à formação de cálculos renais. O diagnóstico destes distúrbios, que pode ser feito pela dosagem de ácido oxálico e/ou oxalato na urina e no plasma sanguíneo, ajuda no tratamento precoce, o qual consiste em diminuir a produção do ácido oxálico e a quantidade de cálcio absorvida pelo organismo [11-14].

A quantificação do ácido oxálico e de seus sais, presentes em fluídos biológicos, tecidos vegetais, águas, solos, ar etc., é objeto de estudo em vários trabalhos, devido ao caráter indicador de doenças ou desordens no metabolismo humano, animal e vegetal, e até mesmo poluição ambiental. Para isto são utilizadas as mais variadas técnicas e métodos para isolar e determinar, de forma direta ou indireta, o ácido oxálico e seus sais. Vários procedimentos já estão desenvolvidos de acordo com a matriz das espécies, tendo o resguardo de possíveis interferentes, já que o íon oxalato pode formar complexos, quelatos e sais insolúveis com vários íons metálicos. Estas propriedades interferem na sua determinação em um grau que depende do método e/ou técnica que se utiliza e do tipo de matriz em que se encontra a espécie de interesse [15-33].

As técnicas cromatográficas são as mais utilizadas para a análise de ácido oxálico/oxalato, pois permitem uma boa separação das substâncias presentes nas amostras, facilitando assim sua detecção. Mas estas técnicas possuem algumas desvantagens como o alto custo dos equipamentos e colunas, a necessidade de um tratamento prévio na amostra, e um longo tempo de análise em alguns casos, mas tendo em troca, alta sensibilidade e seletividade na maioria das análises [34-56]. A

cromatografia de íons com detetor de condutividade, por exemplo, é usada para determinar oxalato em amostras de plasma ultrafiltrado [57], de espinafre [58] e, de cerveja e seus sedimentos [59].

Uma outra vertente neste amplo campo das análises do íon oxalato é atribuído às quantificações através de eletrodos. Este tipo de metodologia lança mão de eletrodos enzimáticos, amperométricos, entre outros [60-65].

Existem vários trabalhos na literatura referentes à determinação de oxalato através de sensores contendo a enzima oxalato oxidase (E.C.1.2.3.4). Esta enzima pode ser imobilizada de várias formas: em gelatina copolimerizada com glutaraldeído [66], em um reator [67], em Nylon ou colágeno [68], em policarbonato e acetato de celulose [14], em PVC puro e combinado com outras substâncias [69] e extraída *in situ* de sementes de cevada [70], entre outros tipos de imobilização.

A reação entre a enzima e o ácido oxálico em presença de oxigênio produz peróxido de hidrogênio e dióxido de carbono.



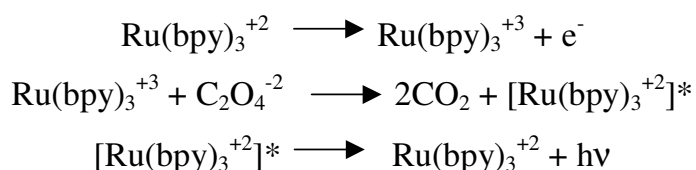
O acompanhamento dessa reação pode ser feito amperometricamente pela oxidação de H_2O_2 na superfície de um eletrodo de platina [14,67-69], medindo-se o consumo de O_2 através de uma sonda de Clark sensível ao oxigênio dissolvido [66], ou monitorando a quantidade de CO_2 produzido na reação utilizando um eletrodo sensível a esta espécie [70].

O “kit” Sigma® para análise de oxalato também utiliza a enzima oxalato oxidase, mas a detecção é feita colorimetricamente [71].

A enzima oxalato oxidase possui vários inibidores como ácido ascórbico, iodoacetato, F^- , Cl^- , HSO_4^- , Br^- , H_2PO_4^- , acetato e nitrato, que estão presentes nas amostras de fluídos biológicos em concentração variável. A inibição vai depender da quantidade dessas substâncias nas amostras, mas este processo é reversível. Já o

íon tiocianato, SCN^- , que é produzido pelo metabolismo do cianeto proveniente principalmente da alimentação e do fumo de cigarro, produz uma inibição irreversível da enzima oxalato oxidase para concentrações maiores que $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ [72].

Skotty e colaboradores [73,74] descrevem a detecção de oxalato em plasma e urina utilizando HPLC acoplado a um sistema de análise por injeção em fluxo. A detecção é feita pela quimioluminescência eletrogerada pela reação entre o íon oxalato e o complexo tris(2,2'-bipiridil) rutênio (II):



Cai e colaboradores [75] construíram eletrodos de pasta de carbono modificados quimicamente com sais pouco solúveis de chumbo e cálcio, utilizando a técnica de voltametria cíclica de onda quadrada. O eletrodo que obteve melhor resposta, pela característica de melhor pré-concentração ou acumulação que ocorre na superfície do eletrodo, foi de PbSO_4 . Ele não sofreu interferência da maioria dos compostos presentes em fluídos biológicos.

O oxalato também pode ser detectado colorimetricamente reagindo com complexos de ferro(II) (1,10-fenantrolina) e também com indol e seus derivados [13,76]. Esses últimos compostos são responsáveis por vários erros que ocorrem em muitas análises de oxalato em urina por outros métodos, pois uma parte do oxalato forma complexos com bases indólicas, que estão presentes na urina, sendo detectado assim apenas o oxalato livre [73].

A maioria dos procedimentos descritos anteriormente são, muitas vezes, complicados e/ou dispendiosos devido aos reagentes e aparelhos necessários. A detecção do oxalato é feita de forma indireta em muitos casos.

A potenciometria, como técnica analítica, tem uma série de vantagens, porque sua instrumentação é relativamente simples, ainda que em diferentes condições específicas de determinações analíticas. De um lado esta técnica permite

determinar substâncias em solução em um grande intervalo de concentração usando um mesmo equipamento, apenas modificando ligeiramente o procedimento analítico. Por outro lado, medidas potenciométricas podem ser executadas sobre condições de laboratório e de campo. Estas são convenientes para controle contínuo ou remoto da concentração analítica em plantas industriais e para monitoramento ambiental [77].

Existem na literatura trabalhos de construção de eletrodos com detecção potenciométrica para a análise de oxalato, sendo eles de membrana líquida [78] e de segunda espécie [79].

Nossa concepção frente à revisão bibliográfica feita sobre o íon oxalato visou uma possível aplicação do eletrodo $\text{Pt|Hg|Hg}_2\text{Ox|Grafite}$ na determinação do íon oxalato em amostras diversas.

No Departamento de Química Analítica do Instituto de Química do Campus de Araraquara da UNESP existe uma linha de pesquisa intitulada "Compostos de coordenação: equilíbrios em solução e aplicações analíticas", dentro da qual um grupo de pesquisadores vêm desenvolvendo seus trabalhos de pesquisa visando encontrar relações matemáticas entre as constantes de formação de sistemas constituídos por íons metálicos e ligantes orgânicos de interesse químico, biológico, farmacológico, ambiental, em alimentos etc., em solução aquosa, com a composição e força iônica do meio [80,81].

Alguns pesquisadores têm empregado eletrodos íon-seletivos para a avaliação de coeficientes molares de atividade individuais de certos íons [82,83].

O estudo de eletrodos sensíveis a ligantes orgânicos (carboxilatos) justifica-se com base em que medidas de potencial de célula potenciométrica, onde eles configuram como eletrodo indicador, podem fornecer dados que permitem a determinação do coeficiente molar de atividade iônica do ligante orgânico correspondente, o que facilita o estudo da dependência matemática entre os coeficientes molares de atividade de cada uma das espécies que participam de um determinado equilíbrio com a força iônica do meio [84,85]. 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., pois permitem a interconversão de valores de constantes de formação de um dado sistema de uma força iônica para qualquer outra, dentro do intervalo experimental de força iônica estudado e permitem também a determinação das constantes termodinâmicas de estabilidade destes mesmos sistemas.

Neste laboratório, desde 1988, vem sendo desenvolvido trabalho de pesquisa sobre eletrodos de segunda espécie do tipo: $\text{Pt|Hg|Hg}_2\text{L}_n$ (onde: L = formiato [86,87], acetato [85,87], propionato [86-88], butirato [86], salicilato [89], benzoato [90], oxalato [91], malonato e succinato [92]), incluindo a imobilização dos sensores em matriz de grafite na forma de pastilha prensada, a construção dos eletrodos e sua caracterização (envolvendo determinação potenciométrica do tempo de resposta para as medidas; determinação da curva analítica: intervalo linear de concentração, coeficiente angular e potencial condicional; verificação do tempo de vida útil e da repetibilidade destas características básicas em função do tempo de uso), em meio aquoso a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ e força iônica ajustada com NaClO_4 a $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ [87,89-92]; assim como a aplicação na determinação dos coeficientes molares de atividade iônica individuais dos íons carboxilatos aos quais os eletrodos são sensíveis, em função da variação da força iônica do meio, no intervalo de 0,300 a 1,80; 2,00 ou $3,00 \text{ mol L}^{-1}$ [85,88-92]. Outra aplicação se refere ao emprego dos resultados dos potenciais condicionais de um dado eletrodo indicador, no cálculo dos valores das constantes do produto de solubilidade (em todas as forças iônicas estudadas) do sal mercurioso pouco solúvel, que constitui o sensor do eletrodo em questão; assim como o resultado do potencial padrão, permite calcular o valor da constante termodinâmica do produto de solubilidade [91-94].

Os eletrodos sensíveis a benzoato e a salicilato foram aplicados, respectivamente, na determinação quantitativa de benzoato [95] e de salicilato [96] em amostras farmacêuticas comerciais.

O eletrodo sensível a oxalato foi estudado utilizando-se NaClO_4 como eletrólito de suporte [91]. Pensando na possível aplicação analítica do referido eletrodo, buscou-se uma alternativa de meio iônico.

Assim, optou-se pelo uso do NaNO_3 , pois a amostra poderia ser digerida em meio de HNO_3 em vez de HClO_4 (este, além de mais perigoso, é de custo mais elevado que o primeiro), onde após neutralização estaria pronta para ser analisada em meio de NaNO_3 .

Foram feitas experiências preliminares utilizando o NaNO_3 como eletrólito de suporte seguindo a mesma metodologia do trabalho anterior [91].

Diante dos resultados preliminares, os objetivos iniciais precisaram ser parcialmente alterados em função do comportamento do eletrodo $\text{Pt|Hg|Hg}_2\text{Ox|Grafite}$, visto que havia diminuição da sensibilidade do eletrodo em função do tempo de uso em meio de NaNO_3 . Devido a este comportamento, o emprego do eletrodo, visando quantificação de oxalato em amostras diversas ficou prejudicado e novos rumos foram tomados, visando compreender as diferenças de comportamento do eletrodo em meio de NaClO_4 e NaNO_3 .

II. OBJETIVOS

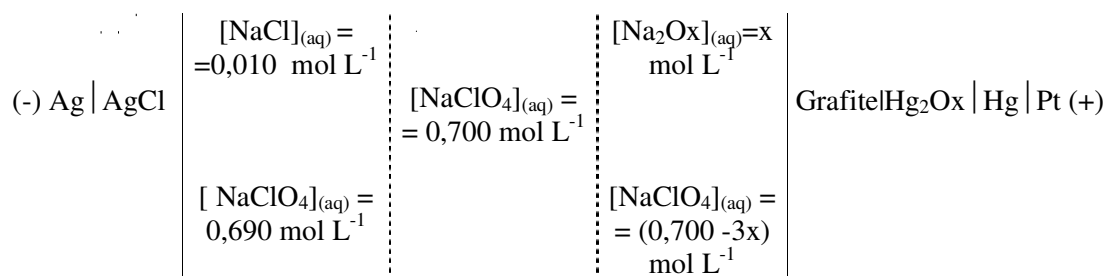
O presente trabalho tem como objetivos a construção, estudo analítico e aplicação do eletrodo de segunda espécie sensível ao íon oxalato, cujo sensor foi imobilizado em matriz de grafite, na forma de pastilha prensada: Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite para a aquisição dos dados experimentais, através de medidas potenciométricas de várias soluções de íons oxalato, a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ em meio aquoso de NaClO₄ e NaNO₃ para o ajuste de força iônica.

III. METODOLOGIA

III.1. Medidas potenciométricas

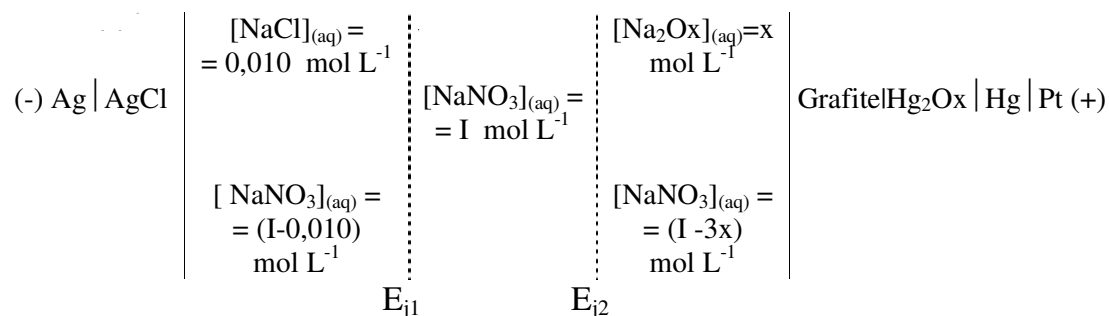
Foi utilizado o método potenciométrico visando alcançar os objetivos do presente trabalho. As medidas potenciométricas foram realizadas, mediante o uso do titulador automático "Titrôprocessor Metrohm", mod. 670 (com precisão de $\pm 0,1\text{mV}$), acoplado a buretas de pistão automáticas "Metrohm", mod. 665 (com precisão de $\pm 0,001\text{mL}$) conforme mostra a Figura 1, utilizando-se duas células potenciométricas: 1) para a determinação da curva analítica utilizando NaClO₄ como eletrólito de suporte e 2) para a determinação das curvas analíticas utilizando NaNO₃ como eletrólito de suporte, todas termostatizadas $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$:

III.1.1. Determinação da curva analítica (I ajustada com NaClO₄)



onde: x variou com a adição de incrementos de solução de Na₂Ox à solução de NaClO₄ de mesma I .

III.1.2. Determinação das curvas analíticas (I ajustada com NaNO_3)



onde: x variou com a adição de incrementos de solução de Na_2Ox à solução de NaNO_3 de mesma I , para cada experiência; E_{j1} e E_{j2} são os potenciais de junção líquida.

O eletrodo de referência utilizado, em todas as células, foi o $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-$ de procedência "Metrohm", nº 6.0726.100 de dupla junção (associado a uma ponte salina vertical).

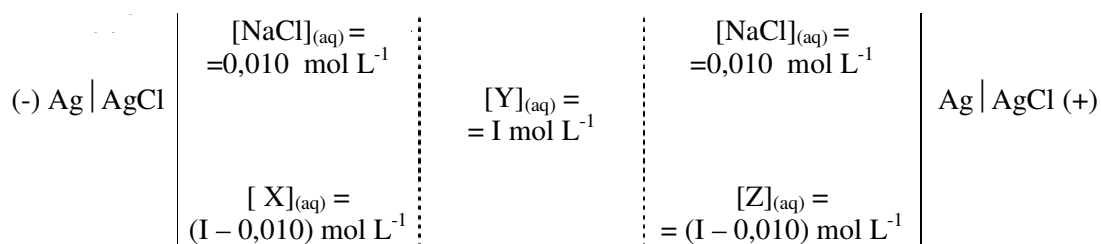


Figura 1: "Titroprocessor Metrohm" mod. 670 acoplado a uma bureta de pistão automática "Metrohm" mod. 665.

III.2. Curvas Potencial em função do Tempo

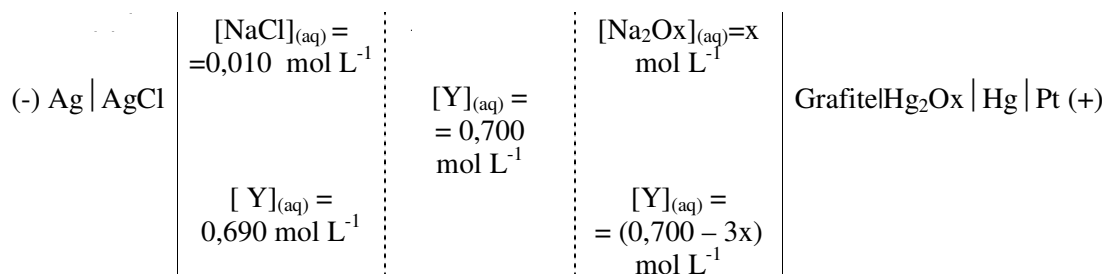
Foram feitas experiências para verificar o comportamento dos eletrodos, nas células potenciométricas: 1) $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$; 2) $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ vs. $\text{Pt}|\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Grafite}$ e 3) $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ vs. Pastilha de grafite puro, em função do tempo e em diferentes meios iônicos. Utilizou-se o potenciostato Microquímica modelo MQPG-01 interfaceado a um microcomputador da linha PC compatível empregando software MQPG que controla as condições experimentais e armazena os dados experimentais.

III.2.1. Célula potenciométrica: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$



onde os eletrólitos de suporte foram alterados em três experimentos: a) X, Y, Z = NaClO_4 ; b) X, Y = NaClO_4 e Z = NaNO_3 ; c) X = NaClO_4 e Y, Z = NaNO_3 , para cada força iônica: I = 0,300, 0,700 e 1,200 mol L^{-1} , num total de nove experimentos. Nestes experimentos, Y constitui o eletrólito de suporte das pontes salinas e da célula termostaticada.

III.2.2. Célula potenciométrica: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ vs. $\text{Pt}|\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Grafite}$



onde o eletrólito de suporte foi alterado e três experimentos foram realizados para cada eletrólito de suporte: a) Y = NaClO_4 ou NaNO_3 e $x = 0 \text{ mol L}^{-1}$; b) Y = NaClO_4 ou NaNO_3 , $x = 0 \text{ mol L}^{-1}$ + ponta de espátula (~10 mg) de Hg_2Ox ; c) Y = NaClO_4 ou NaNO_3 e $x = 5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, para a força iônica 0,700 mol L^{-1} , num total de seis experimentos.

III.2.3. Célula potenciométrica: Ag|AgCl|Cl⁻ vs. Pastilha de grafite puro

(-) Ag AgCl	$[\text{NaCl}]_{(\text{aq})} = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$	$[\text{Y}]_{(\text{aq})} = 0,700 \text{ mol L}^{-1}$	$[\text{Na}_2\text{Ox}]_{(\text{aq})} = \underline{x} \text{ mol L}^{-1}$	Grafite Hg Pt (+)
	$[\text{Y}]_{(\text{aq})} = 0,690 \text{ mol L}^{-1}$		$[\text{Y}]_{(\text{aq})} = (0,700 - 3\underline{x}) \text{ mol L}^{-1}$	

onde o eletrólito de suporte foi alterado e dois experimentos foram realizados para cada eletrólito de suporte: a) $\text{Y} = \text{NaClO}_4$ ou NaNO_3 e $\underline{x} = 0 \text{ mol L}^{-1}$; b) $\text{Y} = \text{NaClO}_4$ ou NaNO_3 e $\underline{x} = 5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, para a força iônica $0,700 \text{ mol L}^{-1}$, num total de quatro experimentos.

As fotografias do referido equipamento e de uma célula potenciométrica termostatzada utilizada, constam da Figura 2.

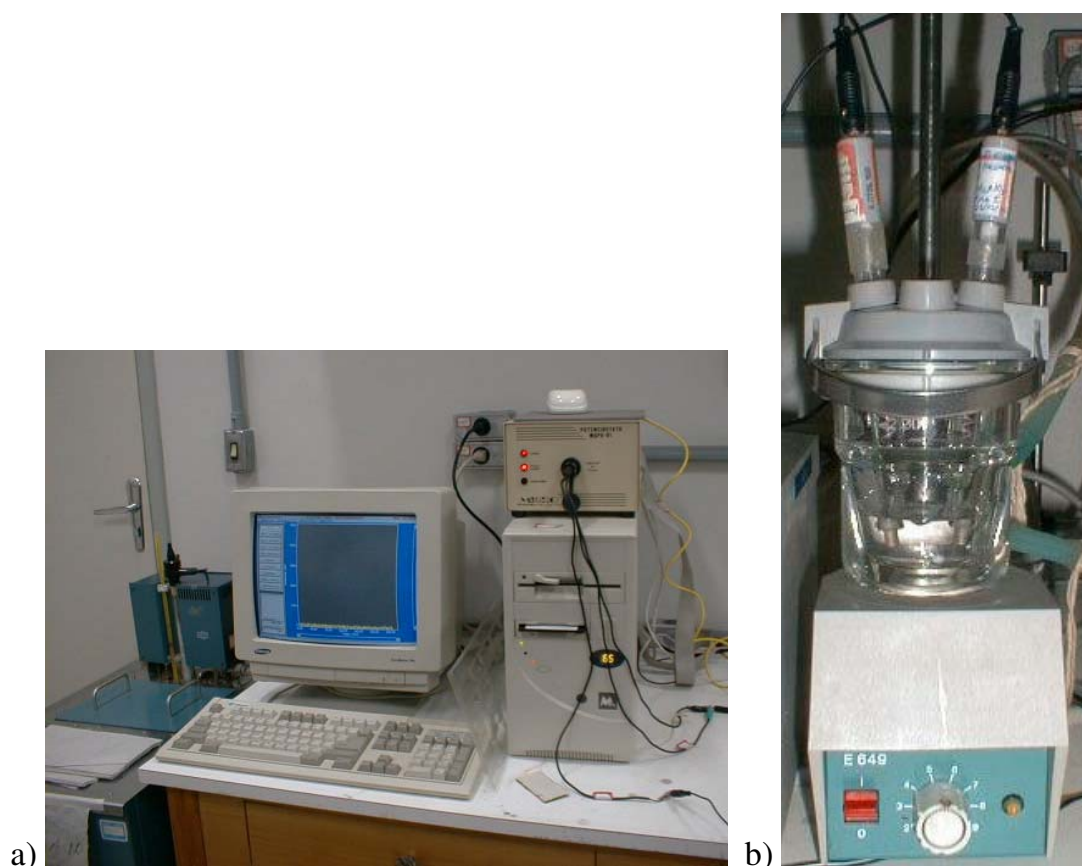


Figura 2: a) Potenciostato Microquímica modelo MQPG-01 interfaceado a um microcomputador e b) célula potenciométrica com dois eletrodos comerciais de referência Ag|AgCl|Cl⁻.

Todos os dados obtidos nos experimentos descritos anteriormente, no item III.2, foram tratados segundo o procedimento de alisamento "Smoothing – FFT filter", do software Microcal Origin 5.0 [97].

III.3. Microscopia Ótica

A microscopia ótica foi utilizada para verificar a morfologia das superfícies das pastilhas sensoras dos eletrodos utilizados nas experiências. Utilizou-se o microscópio ótico Leica DM R, com aquisição das micrografias através do software Leica Qwin – Image Processing and Analyser System (Leica Imaging Systems Ltd, Cambridge, England, 1996).

III.4. Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho foi usada para verificar a composição das superfícies das pastilhas sensoras dos eletrodos utilizados nas experiências. O aparelho usado foi o IMPACT 400 – IR/FT Spectrometer e os espectros foram obtidos em pastilha de KBr, contendo as amostras em pó.

III.5. Reflectometria

A reflectometria foi utilizada para determinar quantidades de NO_2^- presente nas soluções de NaNO_3 utilizadas nas experiências. Foi utilizada o REFLECTOQUANT–Merck.

Princípio da técnica [98,99]

De acordo com os princípios da reflectometria, se mede a luz refletida. Como na fotometria, a razão entre a intensidade de radiação refletida sobre a amostra e a do padrão de referência, permite a determinação quantitativa do analito. Os dados de reflectância são usualmente expressos em termos de

porcentagem de reflectância (%R), a qual é análoga à porcentagem de transmitância em espectrofotometria de absorção.

Portanto :
$$\%R = \frac{I_s}{I_r} \times 100\%$$

I_s = a intensidade do raio refletido sobre a amostra
 I_r = a intensidade do padrão de referência

O intervalo de quantificação de NO_2^- do equipamento situa-se entre 0,5 e 25 g mL^{-1} .

III.6. Fotografias

Todas as fotografias que constam deste trabalho foram obtidas através da câmera fotográfica digital CAMEDIA Digital Camera C-840L 1.3 million pixels – Olympus da Olympus Optical CO., Ltd.

IV. TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

IV.1. Cálculo do potencial de junção líquida

Variações no potencial de junção líquida durante a realização de medidas potenciométricas constituem-se na fonte de incertezas mais significativa [100]. Os fatores que mais contribuem para a magnitude do potencial de junção líquida são:

- a) pH e efeito da mobilidade iônica,
- b) efeito da força iônica,
- c) presença de colóides ou suspensões,
- d) existência de fronteiras do tipo aquosa – não aquosa,
- e) composição da solução da ponte salina,
- f) temperatura e pressão.

A quase totalidade destes fatores pode tornar-se inoperante pela conveniente escolha e fixação das condições experimentais. Assim o ajuste da força iônica em todos os compartimentos da célula tem por intuito minimizar os efeitos descritos nos itens b e c. O emprego de sistemas tamponantes visa minimizar os efeitos devido à elevada mobilidade iônica do cátion H^+ [84], como assinalado no item a. O emprego de sistemas aquosos elimina as contribuições referentes ao item d e o trabalho em sistemas termostatizados e abertos minimiza os efeitos referentes ao item f.

Permanece atuante, nestas condições, o efeito da mobilidade iônica, e sua contribuição para o potencial de junção líquida pode ser estimada a partir da equação de Henderson [101]:

$$E_j = \frac{\sum_i \frac{|z_i|v_i}{z_i} [c_i(\beta) - c_i(\alpha)]}{\sum_i |z_i|v_i [c_i(\beta) - c_i(\alpha)]} \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_i |z_i|v_i c_i(\alpha)}{\sum_i |z_i|v_i c_i(\beta)} \quad (1)$$

IV.2. Curva analítica

A força eletromotriz das células ($E_{cel.}$) descritas no capítulo III, nos itens III.1.1 e III.1.2, pode ser dada por:

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

$$\text{sendo: } a_{Ox} = y_{Ox} \cdot [Ox] \quad (3)$$

e

$$(E_{Ox}^{\circ'})_o = E^{\circ}_{Hg2Ox|Hg} - E_{ref} + E_j \quad (4)$$

A equação (2), pode ser desmembrada:

$$E_{\text{cel.}} = (E_{\text{Ox}}^{\circ'})_o - S \log y_{\text{Ox}} - S \log [\text{Ox}] \quad (5)$$

Considerando-se o potencial condicional da célula como:

$$E_{\text{Ox}}^{\circ'} = (E_{\text{Ox}}^{\circ'})_o - S \log y_{\text{Ox}} \quad (6)$$

Supondo $y_{\text{Ox}} = \text{constante}$, quando $I = \text{constante}$, tem-se:

$$E_{\text{cel.}} = E_{\text{Ox}}^{\circ'} - S \log [\text{Ox}] \quad (7)$$

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

Para a obtenção dos ajustes das curvas analíticas foi utilizado o software Microcal Origin 5.0 [97], o qual permite determinar os parâmetros da curva analítica dos eletrodos Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, nas diversas forças iônicas estudadas.

Os cálculos foram realizados, com auxílio de um microcomputador Pentium III, 500 MHz, padrão IBM.

IV.3. Determinação da relação matemática entre o coeficiente molar de atividade iônica individual e a força iônica

A expressão utilizada para obter os valores de $\log y_{\text{Ox}}$, válida para misturas de eletrólitos [81,102], é a seguinte:

$$\phi_{\text{Ox}}(I) = \log y_{\text{Ox}} = a I^{1/2} + bI + cI^{3/2} + dI^2 + \dots \quad (8)$$

onde: a , b , c , d são parâmetros empíricos ou semiempíricos.

Combinando-se as equações (6) e (8), tem-se:

$$E_{\text{Ox}}^{\circ'} = (E_{\text{Ox}}^{\circ'})_o - S (aI^{1/2} bI + cI^{3/2} + dI^2 + \dots) \quad (9)$$

Dispondo-se de pares de valores (I , $E_{\text{Ox}}^{\circ'}$) foram determinados os parâmetros envolvidos na equação (9) e portanto a dependência entre y_{Ox} e a força iônica do meio, conforme mostra a equação (8).

V. PARTE EXPERIMENTAL

Todos os reagentes utilizados na execução do presente trabalho foram de pureza analítica (p.a.). Foi utilizada água deionizada para o preparo das soluções de interesse. O mercúrio usado foi purificado e destilado em nosso laboratório [103]. Todas as operações foram realizadas em sala climatizada a $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, onde encontram-se instalados os equipamentos de medida.

V.1. Preparação e padronização de soluções, síntese do oxalato mercurioso e construção dos eletrodos

Foram preparadas as seguintes soluções:

- **cloreto de sódio (NaCl) $0,100 \text{ mol L}^{-1}$:** a massa do sal, previamente seca em estufa a $110\text{-}115^\circ\text{C}$ e resfriada em dessecador, foi pesada em balança analítica e posteriormente dissolvida em água deionizada, previamente fervida e climatizada a $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$.
- **nitrato de sódio (NaNO_3):** a partir do sal, pesou-se a massa necessária para preparar 1 L de solução a aproximadamente 6 mol L^{-1} ; esta solução foi padronizada em triplicata por gravimetria, secando-se 3,000 mL da solução a $110\text{-}115^\circ\text{C}$ e resfriada em dessecador, pesando-se em balança analítica até

massa constante. Esta solução concentrada (exatamente $5,9458 \text{ mol L}^{-1}$) foi então diluída para as concentrações de interesse, e utilizada para o ajuste da força iônica das soluções estudadas.

- **oxalato de sódio (Na_2Ox) $0,200 \text{ mol L}^{-1}$** : a massa do sal, previamente seca em estufa a $110\text{-}115^\circ\text{C}$ e resfriada em dessecador, foi pesada em balança analítica e posteriormente dissolvida em água deionizada, previamente fervida e climatizada a $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$.
- **perclorato de sódio (NaClO_4)**: a partir do sal, pesou-se a massa necessária para preparar 1 L de solução a aproximadamente 6 mol L^{-1} ; esta solução foi padronizada em triplicata por gravimetria, secando-se 3,000 mL da solução a $110\text{-}115^\circ\text{C}$ e resfriada em dessecador, pesando-se em balança analítica até massa constante. Esta solução concentrada (exatamente $6,6724 \text{ mol L}^{-1}$) foi então diluída para as concentrações de interesse, e utilizada para o ajuste da força iônica das soluções estudadas.

Síntese do oxalato mercurioso

O oxalato mercurioso foi sintetizado baseado em procedimento anteriormente descrito para o acetato mercurioso [103] com algumas modificações, da seguinte maneira: dissolveu-se 24,5g de oxalato de sódio em aproximadamente 660 mL de água deionizada. A esta solução foi adicionado cerca de 180,5 mL de solução de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 - 0,198 \text{ mol L}^{-1}$, lenta e pausadamente, sob agitação constante com agitador magnético. Após toda a adição da solução de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, prosseguiu-se a agitação no frasco reacional por mais 20 minutos, para garantir uma boa precipitação do sal.

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

Todo resíduo ou solução descartável, contendo mercúrio (em qualquer estado de oxidação), foi mantido em reservatórios apropriados para descarte de metais pesados.

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

Construção dos eletrodos

A imobilização da pasta $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Ox}$ em matriz de grafite foi executada pela preparação de uma pastilha sensora com cerca de 0,5g, com diâmetro de 10 mm e altura de 1,5 mm. Para isso, homogeneizou-se em almofariz de ágata 2,0g de oxalato mercurioso, 1,0g de grafite em pó (Merck, extra pure) e 0,1g de mercúrio metálico. Cerca de 0,5g da pasta preparada foi compactada por prensagem uniaxial, utilizando um molde de aço e prensa hidráulica, aplicando-se uma força de 4 toneladas métricas, por 5 minutos, aproximadamente. O efeito da pressão na prensagem da pastilha sensora foi estudado, empregando-se também 6 e 8 toneladas métricas, por 5 minutos, aproximadamente, para a preparação de outras pastilhas sensoras. A Figura 3 mostra as fotografias do molde de aço empregado na prensagem, da prensa hidráulica e da pastilha obtida após a prensagem, respectivamente.

O eletrodo indicador foi construído, conforme mostrado na Figura 4.

A pastilha de grafite puro foi preparada a partir de 0,5 g de grafite em pó (Merck, extra pure) e prensada aplicando-se 4 toneladas métricas, por 5 minutos, aproximadamente. O eletrodo construído com esta pastilha de grafite puro foi montado conforme esquema da Figura 4.



Figura 3: a) Molde de aço, b) prensa hidráulica e c) pastilha sensora.

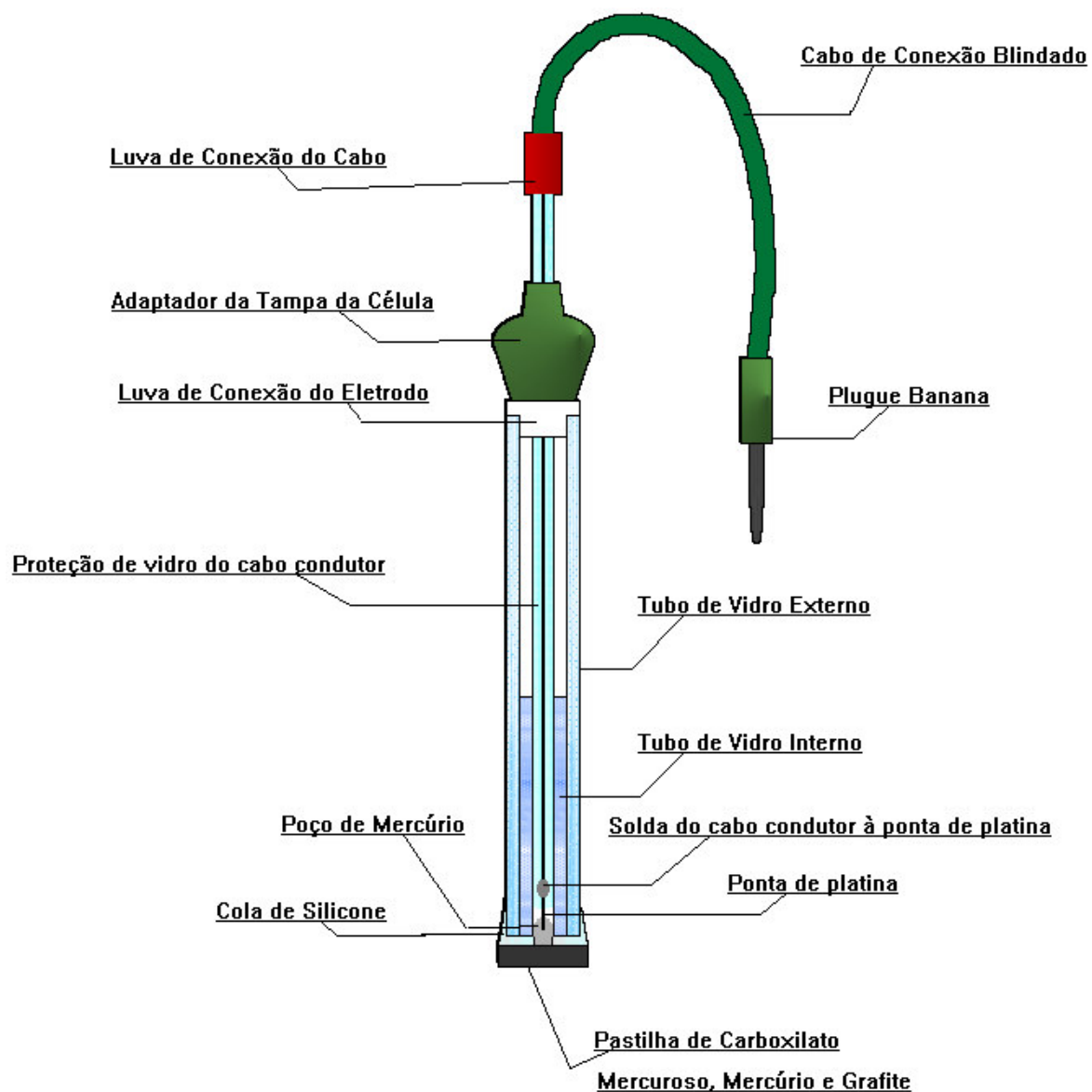


Figura 4: Eletrodo Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite.

A superfície da pastilha sensora prensada (mostrada na Figura 3.c) foi analisada por microscopia ótica, antes da montagem do eletrodo. As micrografias

da referida pastilha, em três ampliações, estão mostradas na Figura 5.I. As micrografias da pastilha de grafite puro estão mostradas na Figura 5.II.

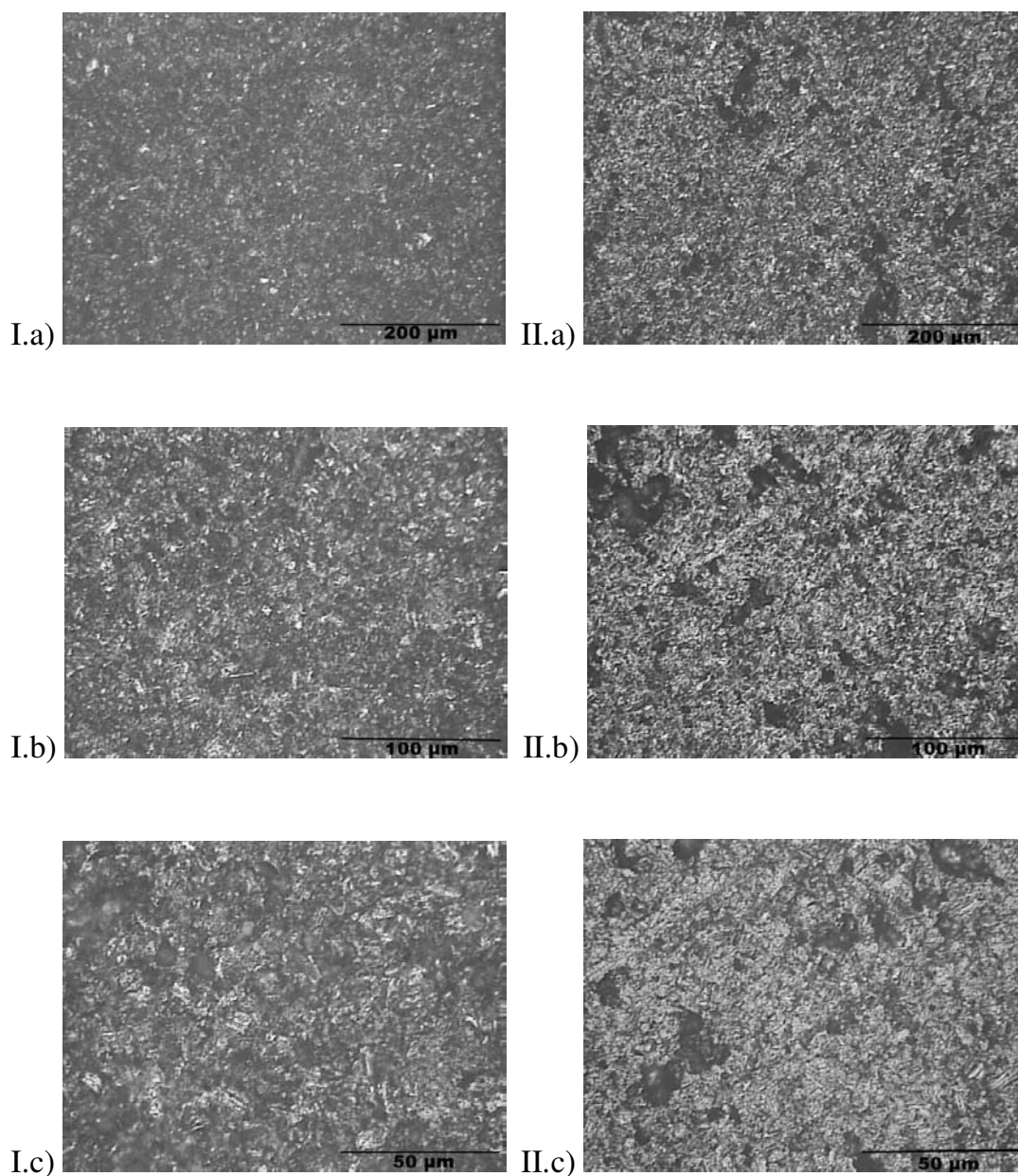


Figura 5: Micrografias das pastilhas após a prensagem, em três aumentos:

I) pastilha sensora e II) pastilha de grafite puro.

V.2. Preparação das soluções para medidas

Foram preparadas as seguintes soluções:

Curvas analíticas em meio de NaClO_4

- **cloreto de sódio (NaCl) $0,010 \text{ mol L}^{-1}$** : a partir de solução do mesmo reagente, preparada anteriormente, onde para cada uma das soluções ajustou-se a força iônica em $0,700 \text{ mol L}^{-1}$ (NaClO_4).
- **oxalato de sódio (Na_2Ox) $0,100 \text{ mol L}^{-1}$** : a partir de solução do mesmo reagente preparada anteriormente, onde ajustou-se a força iônica em $0,700 \text{ mol L}^{-1}$ (NaClO_4).
- **perclorato de sódio (NaClO_4)**: a partir de solução concentrada do mesmo reagente, preparada anteriormente, em força iônica $0,700 \text{ mol L}^{-1}$.

A célula potenciométrica, mostrada na Figura 6 e descrita no item III.1.1, foi preparada da seguinte maneira: acrescentou-se 15,000 mL de NaClO_4 , na força iônica de medida, uma ponta de espátula (cerca de 10 mg) de Hg_2Ox e 0,500 mL de solução de Na_2Ox $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, na força iônica de medida - “solução titulante”. Esta solução foi deixada sob agitação até saturação da solução de medida com Hg_2Ox (cerca de 30 minutos); em seguida foram adicionados automaticamente pelo titulador potenciométrico incrementos constantes de 0,250 mL a cada 30s e medida a força eletromotriz da célula, até um total de 30,000 mL da “solução titulante”. Esta célula foi utilizada para todas as experiências, inclusive a de determinação do tempo de resposta do eletrodo, sendo que neste caso o volume de “solução titulante” inicial adicionado foi de 5,000 mL, os incrementos adicionados a cada 600s foram de 1,500mL, as medidas de força eletromotriz foram feitas a cada 30s, o volume total de “solução titulante” foi de 18,500 mL e o aparelho empregado foi o descrito no item III.1 e mostrado na Figura 1.

Curvas analíticas em meio de NaNO_3

- **cloreto de sódio (NaCl) $0,010 \text{ mol L}^{-1}$** : a partir de solução do mesmo reagente, preparada anteriormente, onde para cada uma das soluções ajustou-se a força iônica num intervalo de $0,300$ a $1,200 \text{ mol L}^{-1}$ (NaNO_3).
- **nitrato de sódio (NaNO_3)**: a partir de solução concentrada do mesmo reagente, preparada anteriormente, em força iônica compreendida no intervalo de $0,300$ a $1,200 \text{ mol L}^{-1}$.
- **oxalato de sódio (Na_2Ox) $0,100 \text{ mol L}^{-1}$** : a partir de solução do mesmo reagente, preparada anteriormente, onde ajustou-se a força iônica num intervalo de $0,300$ a $1,200 \text{ mol L}^{-1}$ (NaNO_3).

A célula potenciométrica, mostrada na Figura 6 e descrita no item III.1.2, foi preparada da seguinte maneira: acrescentou-se $15,000 \text{ mL}$ de NaNO_3 , na força iônica de medida, uma ponta de espátula (cerca de 10 mg) de Hg_2Ox e $0,500 \text{ mL}$ de solução de Na_2Ox $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, na força iônica de medida - “solução titulante”. Esta solução foi deixada sob agitação até saturação da solução de medida com Hg_2Ox (cerca de 30 minutos); em seguida foram adicionados automaticamente pelo titulador potenciométrico incrementos constantes de $0,250 \text{ mL}$ a cada 30s e medida a força eletromotriz da célula, até um total de $30,000 \text{ mL}$ da “solução titulante”. Esta célula foi utilizada para todas as experiências, inclusive a de determinação do tempo de resposta do eletrodo, sendo que neste caso o volume de “solução titulante” inicial adicionado foi de $5,000 \text{ mL}$, os incrementos adicionados a cada 600s foram de $1,500\text{mL}$, as medidas de força eletromotriz foram feitas a cada 30s , o volume total de “solução titulante” foi de $18,500 \text{ mL}$, e o aparelho empregado foi o descrito no item III.1 e mostrado na Figura 1.



Figura 6: a) Célula potenciométrica aberta: 1) eletrodo de vidro combinado (para acompanhamento do pH durante os experimentos), 2) sonda de temperatura “Metrohm” Pt100 (para acompanhamento da temperatura durante os experimentos), 3) eletrodo indicador Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite e 4) eletrodo de referência Ag|AgCl|Cl⁻ de dupla junção (associado à ponte salina); b) célula potenciométrica termostatizada fechada.

Curvas Potencial em função do Tempo

- **cloreto de sódio (NaCl) 0,010 mol L⁻¹:** a partir de solução do mesmo reagente, preparada anteriormente, onde para cada uma das soluções ajustou-se a força iônica em 0,300, 0,700 e 1,200 mol L⁻¹ (NaClO₄ ou NaNO₃).
- **nitrato de sódio (NaNO₃):** a partir de solução concentrada do mesmo reagente, preparada anteriormente, em força iônica 0,300, 0,700 e 1,200 mol L⁻¹.
- **oxalato de sódio (Na₂Ox) 5,9 10⁻² mol L⁻¹:** a partir de solução do mesmo reagente preparada anteriormente, onde ajustou-se a força iônica em 0,700 mol L⁻¹ (NaClO₄ ou NaNO₃).

- **perclorato de sódio (NaClO_4):** a partir de solução concentrada do mesmo reagente, preparada anteriormente, em força iônica 0,300; 0,700 e 1,200 mol L^{-1} .

Nos estudos de medidas de potencial em função do tempo (até 250 min) utilizando os eletrodos comerciais Ag|AgCl|Cl^- vs. Ag|AgCl|Cl^- , a célula potenciométrica, descrita no item III.2.1 e mostrada na Figura 2.b, foi preparada acrescentando-se: a) 15,000 mL de NaClO_4 ; b) 15,000 mL de NaClO_4 ; c) 15,000 mL de NaNO_3 . Este conjunto de três experimentos foi realizado nas forças iônicas 0,300; 0,700 e 1,200 mol L^{-1} , perfazendo-se um total de nove experimentos.

Nos estudos de medidas de potencial em função do tempo (até cerca de 33h) utilizando os eletrodos Ag|AgCl|Cl^- vs. $\text{Pt|Hg|Hg}_2\text{Ox|Grafite}$, a célula potenciométrica, descrita no item III.2.2, foi preparada acrescentando-se: a) 15,000 mL de NaClO_4 ou NaNO_3 0,700 mol L^{-1} ; b) 15,000 mL de NaClO_4 ou NaNO_3 0,700 mol L^{-1} e ponta de espátula (cerca de 10 mg) de Hg_2Ox ; c) 15,000 mL de Na_2Ox $5,9 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} em força iônica 0,700 mol L^{-1} , ajustada com NaClO_4 ou NaNO_3 , perfazendo-se um total de seis experimentos.

Nos estudos de medidas de potencial em função do tempo (até 250 min) utilizando os eletrodos Ag|AgCl|Cl^- vs. Pastilha de grafite puro, a célula potenciométrica, descrita no item III.2.3, foi preparada acrescentando-se: a) 15,000 mL de NaClO_4 ou NaNO_3 0,700 mol L^{-1} ; b) 15,000 mL de Na_2Ox $5,9 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} em força iônica 0,700 mol L^{-1} , ajustada com NaClO_4 ou NaNO_3 , perfazendo-se um total de quatro experimentos.

Todos os dezenove experimentos, para a obtenção das curvas potencial em função do tempo, foram conduzidos empregando-se o aparelho descrito no item III.2 e mostrado na Figura 2.a.

V.3. Condicionamento dos eletrodos

O eletrodo de referência $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ de dupla junção líquida foi condicionado com solução de NaCl - $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ (força iônica ajustada com solução de NaClO_4 ou NaNO_3), e a ponte salina com solução de NaClO_4 ou NaNO_3 , na mesma força iônica.

O eletrodo indicador $\text{Pt}|\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Grafite}$, foi deixado imerso em uma pequena porção da solução de oxalato de sódio $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, na força iônica a ser empregada, ajustada com solução de NaClO_4 ou NaNO_3 . O tempo de condicionamento para o eletrodo foi de, no mínimo, 4 horas em meio de NaClO_4 e de, no máximo, 30 minutos em meio de NaNO_3 .

A superfície externa da pastilha sensora do eletrodo indicador foi renovada por polimento em folha de papel sulfite virgem, posteriormente lavada e seca (em papel absorvente), imediatamente antes da realização de cada experiência.

VI. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 7 apresenta as curvas de distribuição das espécies relativas ao ácido oxálico na concentração de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ [104]. A partir do valor de pH 6 predomina a espécie desprotonada, isto é, o íon oxalato.

Nas experiências para obtenção das curvas analíticas do eletrodo $\text{Pt|Hg|Hg}_2\text{Ox|Grafite}$, o valor do pH da solução de medida ficou entre 6 e 7, podendo-se concluir que a espécie a qual o eletrodo é sensível, o íon oxalato, encontrava-se totalmente ionizado.

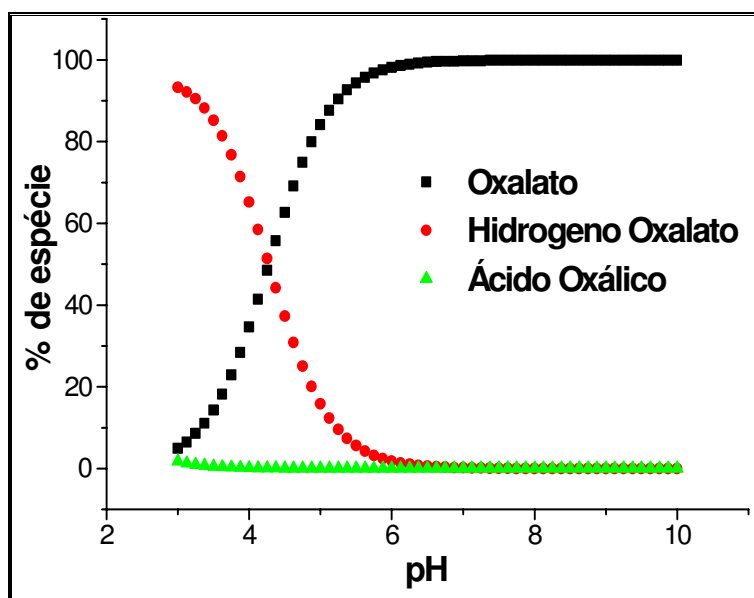


Figura 7: Curva de distribuição de espécies do ácido oxálico $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ em função da variação do pH [104].

VI.1. Estimativa do potencial de junção líquida

Na equação de Henderson (equação 1) pode-se substituir a mobilidade iônica do íon (v_i) pela condutância equivalente à diluição infinita (λ^0), pois:

$$\chi_i = v_i F \quad (10)$$

Os valores de λ° constam da literatura [105] e estão contidos na tabela abaixo.

Tabela I: Valores de λ° para os íons estudados, a 25°C e 1 atm.

Íon	λ° (S cm ² equivalente ⁻¹)
Na ⁺	50,11
NO ₃ ⁻	71,42
Cl ⁻	76,35
$\frac{1}{2}$ (COO) ₂ ⁻²	74,2

As equações para o cálculo dos potenciais de junção líquida da célula descrita no item III.1.2 deste trabalho são:

$$E_{j_1} = 59,2 \log \frac{I}{I + 0,000404} \quad (11)$$

$$E_{j_2} = 45,9 \log \left(1 - \frac{0,954[Ox]}{I} \right) \quad (12)$$

Os resultados obtidos para a estimativa dos potenciais de junção líquida, empregando-se as equações 11 e 12, estão na Tabela II.

Tabela II: Estimativa dos potenciais de junção líquida E_{j1} e E_{j2} para a célula potenciométrica estudada em meio de NaNO₃.

I/ mol L ⁻¹	E _{j1} / mV	[Ox] inicial/ mol L ⁻¹	E _{j2} inicial/ mV	[Ox] final/ mol L ⁻¹	E _{j2} final/ mV
0,300	0,0	3,81 10 ⁻²	-2,6	5,24 10 ⁻²	-3,6
0,500	0,0	4,87 10 ⁻²	-1,9	6,03 10 ⁻²	-2,4
0,700	0,0	5,27 10 ⁻²	-1,5	6,69 10 ⁻²	-1,9
0,900	0,0	4,64 10 ⁻²	-1,0	6,69 10 ⁻²	-1,5
1,200	0,0	3,48 10 ⁻²	-0,6	6,69 10 ⁻²	-1,1

Os valores medidos de potencial inicial e final da célula, os valores calculados de potencial de junção líquida e a razão entre estes potenciais, para cada valor de força iônica, estão mostrados na Tabela III.

Tabela III: Valores medidos de potencial da célula, valores calculados de potencial de junção líquida E_{j2} e a razão entre estes potenciais, para a célula potenciométrica estudada.

I/ mol L⁻¹	E_{cel} inicial/ mV	E_{j2} inicial/ mV	(E_{j2} inicial/ E_{cel} inicial) x 100	E_{cel} final/ mV	E_{j2} final/ mV	(E_{j2} final/ E_{cel} final) x 100
0,300	167,1	-2,6	-1,6	162,8	-3,6	-2,2
0,500	162,5	-1,9	-1,2	159,7	-2,4	-1,5
0,700	163,9	-1,5	-0,9	160,9	-1,9	-1,2
0,900	162,4	-1,0	-0,6	158,4	-1,5	-0,9
1,200	164,3	-0,6	-0,4	157,9	-1,1	-0,7

Os valores de potencial de junção líquida não foram superiores a 1,5% do potencial medido nas forças iônicas 0,500 a 1,200 mol L⁻¹. Já para a força iônica 0,300 mol L⁻¹ os potenciais de junção líquida inicial e final tiveram valores iguais a 1,6% e 2,2%, respectivamente. Isto pode ser explicado pelo fato de que a solução “titulante” com I = 0,300 mol L⁻¹ não estar em meio NaNO₃, pois uma solução 0,100 mol L⁻¹ de Na₂Ox tem força iônica igual a 0,300 mol L⁻¹.

Devido aos valores calculados de potenciais de junção líquida serem iguais a zero ou próximos disso, eles foram desconsiderados no cálculo do potencial padrão do eletrodo indicador Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, conforme equação (4) rearranjada.

VI.2. Determinação do tempo de resposta para as medidas com o eletrodo Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite em meio de NaClO₄

Foi realizada uma experiência em força iônica igual a 0,700 mol L⁻¹ (NaClO₄), através de medida potenciométrica, variando-se a concentração do íon oxalato, e medindo-se para cada concentração de oxalato o correspondente potencial da célula em intervalos de 30 s, até um total de 600s, para assim determinar o tempo de estabilização da medida do potencial, ou seja, o tempo de resposta para as medidas. O comportamento do eletrodo pode ser verificado através dos dados da Tabela IV e na Figura 8. Na Figura 9, para os tempos de 30, 60 e 120 s (da Figura 8), foram ajustados aos dados de $E_{\text{cel.}}$ vs. $-\log[\text{Ox}]$ equações lineares, onde observa-se que os coeficientes angulares das curvas analíticas são próximos do coeficiente de Nernst (29,6 para o íon oxalato). Sendo assim, adotou-se o tempo de 30 segundos para a aquisição dos dados de potencial da célula.

Tabela IV: Dados referentes ao gráfico da determinação do tempo de resposta para as medidas com o eletrodo de segunda espécie Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, em solução de Na₂Ox ($I = 0,700 \text{ mol L}^{-1}$ ajustada com NaClO₄), através de medidas de potencial da célula ($E_{\text{cel.}}$) em mV.

Tempo (s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
$V_{\text{Na}_2\text{Ox}}$ (mV)											
5,000	136,7	135,5	135,3	135,1	135,0	134,9	134,8	134,8	134,7	134,7	134,6
6,500	134,3	133,5	133,2	133,1	133,0	132,9	132,9	132,8	132,8	132,7	132,7
8,000	132,4	131,8	131,6	131,5	131,4	131,4	131,3	131,3	131,2	131,2	131,2
9,500	130,9	130,4	130,3	130,2	130,1	130,1	130,0	130,0	129,9	129,9	129,9
11,000	129,6	129,1	129,0	129,0	129,0	128,9	128,9	128,8	128,8	128,8	128,8
12,500	128,5	128,2	128,1	128,1	128,0	128,0	127,9	127,9	127,9	127,8	127,8
14,000	127,6	127,3	127,2	127,2	127,2	127,1	127,1	127,1	127,1	127,1	127,0
15,500	126,8	126,6	126,5	126,5	126,5	126,4	126,4	126,4	126,4	126,4	126,4
17,000	126,2	126,0	125,9	125,9	125,8	125,8	125,8	125,8	125,8	125,7	125,7
18,500	125,5	125,4	125,3	125,3	125,3	125,2	125,2	125,2	125,1	125,1	125,1

Tabela IV (continuação)

Tempo (s)	330	360	390	420	450	480	510	540	570	600
V_{Na_2Ox} (mL)										
5,000	134,6	134,5	134,5	134,4	134,4	134,4	134,3	134,3	134,3	134,3
6,500	132,7	132,6	132,6	132,5	132,5	132,5	132,5	132,4	132,4	132,4
8,000	131,1	131,1	131,1	131,0	131,0	131,0	131,0	131,0	130,9	130,9
9,500	129,8	129,8	129,8	129,8	129,7	129,7	129,7	129,7	129,6	129,6
11,000	128,7	128,7	128,7	128,6	128,6	128,6	128,6	128,6	128,5	128,5
12,500	127,8	127,8	127,7	127,7	127,7	127,7	127,7	127,6	127,6	127,6
14,000	127,0	127,0	127,0	126,9	126,9	126,9	126,9	126,9	126,8	126,8
15,500	126,3	126,3	126,3	126,3	126,2	126,2	126,2	126,2	126,2	126,2
17,000	125,7	125,7	125,7	125,6	125,6	125,6	125,6	125,6	125,6	125,5
18,500	125,1	125,1	125,1	125,1	125,1	125,0	125,0	125,0	125,0	125,0

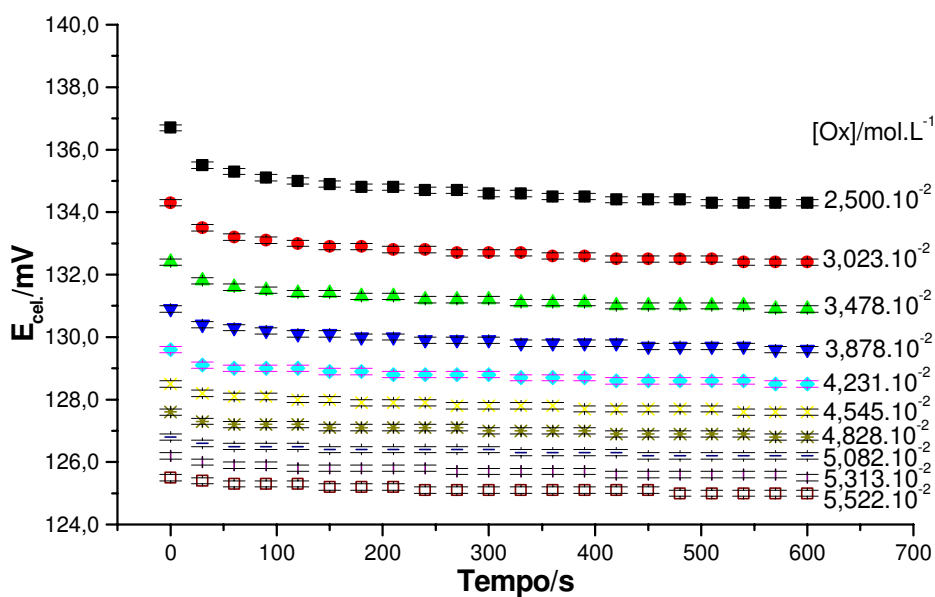


Figura 8: Determinação do tempo de resposta para medidas com o eletrodo de segunda espécie $Pt|Hg|Hg_2Ox|Grafite$, em solução de oxalato de sódio, $I = 0,700 \text{ mol L}^{-1}$ (ajustada com $NaClO_4$), a $(25,0 \pm 0,1)^\circ C$.

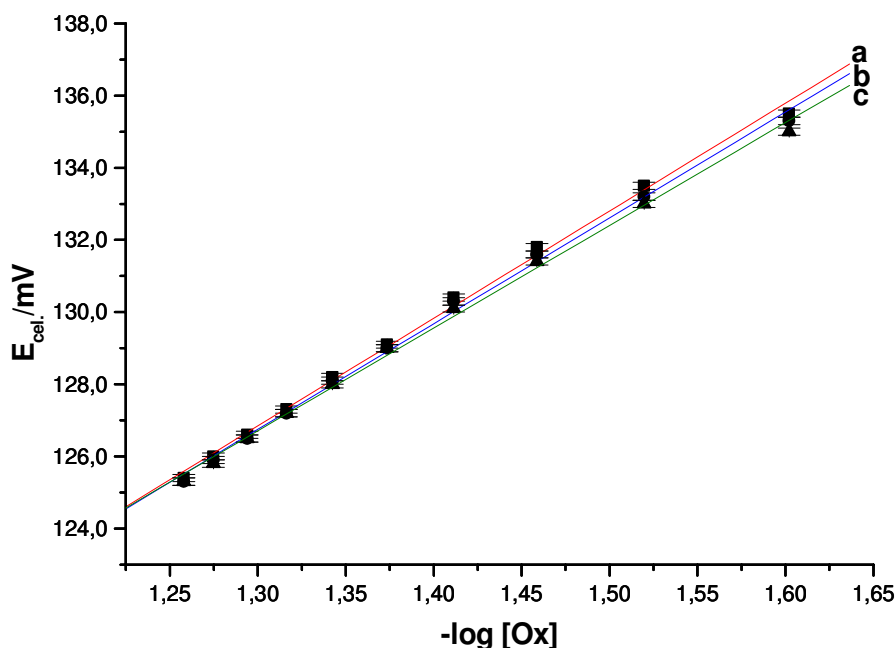


Figura 9: Curvas analíticas do eletrodo de segunda espécie Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, em solução de oxalato de sódio, $I = 0,700 \text{ mol L}^{-1}$ (ajustada com NaClO₄) e temperatura = $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Dados experimentais da Figura 8 para os tempos: a) 30s, $E_{\text{cel.}} = 88,1 - 29,8 \log [\text{Ox}]$ ($r = 0,999$), b) 60s, $E_{\text{cel.}} = 88,6 - 29,3 \log [\text{Ox}]$ ($r = 0,999$) e c) 120 s, $E_{\text{cel.}} = 89,7 - 28,5 \log [\text{Ox}]$ ($r = 0,998$).

VI.3. Determinação da curva analítica em meio de NaClO₄

Foram realizadas medidas potenciométricas para a determinação da curva analítica do eletrodo de segunda espécie Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, sensível ao íon oxalato, em força iônica de $0,700 \text{ mol L}^{-1}$, ajustada com solução de NaClO₄, utilizando-se a mesma célula potenciométrica descrita no item III.1.1 e aparelho descrito no item III.1.

A curva analítica do eletrodo ($E_{\text{cel.}}$ vs. $-\log[\text{Ox}]$) para força iônica de $0,700 \text{ mol L}^{-1}$ pode ser observada na Figura 10. Aos dados experimentais foi ajustada a equação linear, conforme apresentada na legenda da referida Figura. A curva

apresenta coeficiente angular negativo, em decorrência da natureza do eletrodo, isto é, o eletrodo é sensível a um ânion, o qual está em equilíbrio com seu sal mercurioso pouco solúvel: $\text{Hg}_2\text{Ox}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}_{(aq)} + \text{Ox}_{(aq)}$.

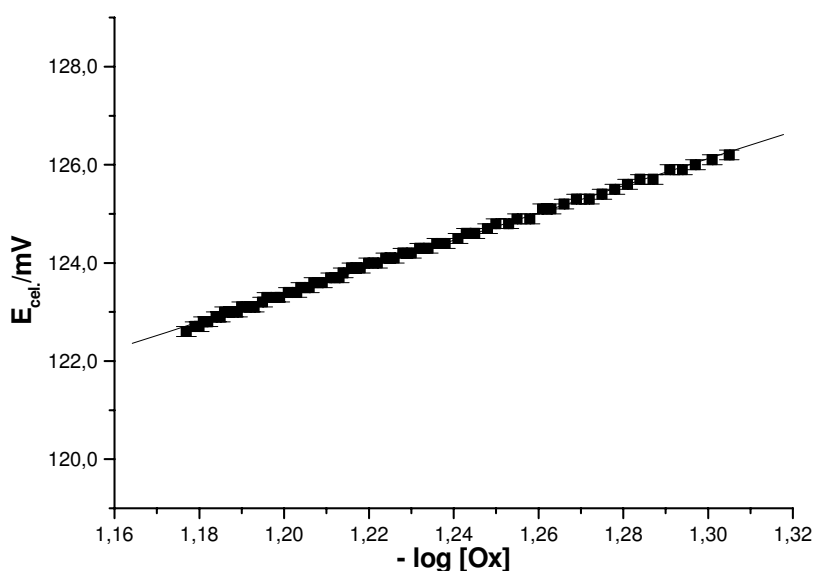


Figura 10: Curva analítica do eletrodo de segunda espécie Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, em solução de oxalato de sódio, I = 0,700 mol L⁻¹ (ajustada com NaClO₄) e temperatura = (25,0±0,1)°C. Círculos = dados experimentais; curva contínua = equação ajustada: $E_{\text{cel}} = (90,1 \pm 0,2) - (27,7 \pm 0,2) \log[\text{Ox}]$ (r = 0,999).

A pastilha sensora do eletrodo, utilizada para a obtenção da curva analítica da Figura 10, foi analisada por microscopia ótica. As micrografias da referida pastilha (usada em meio de NaClO₄), em três ampliações, estão mostradas na Figura 11, juntas com as da Figura 5.I. (micrografias da pastilha sensora antes de ser usada).

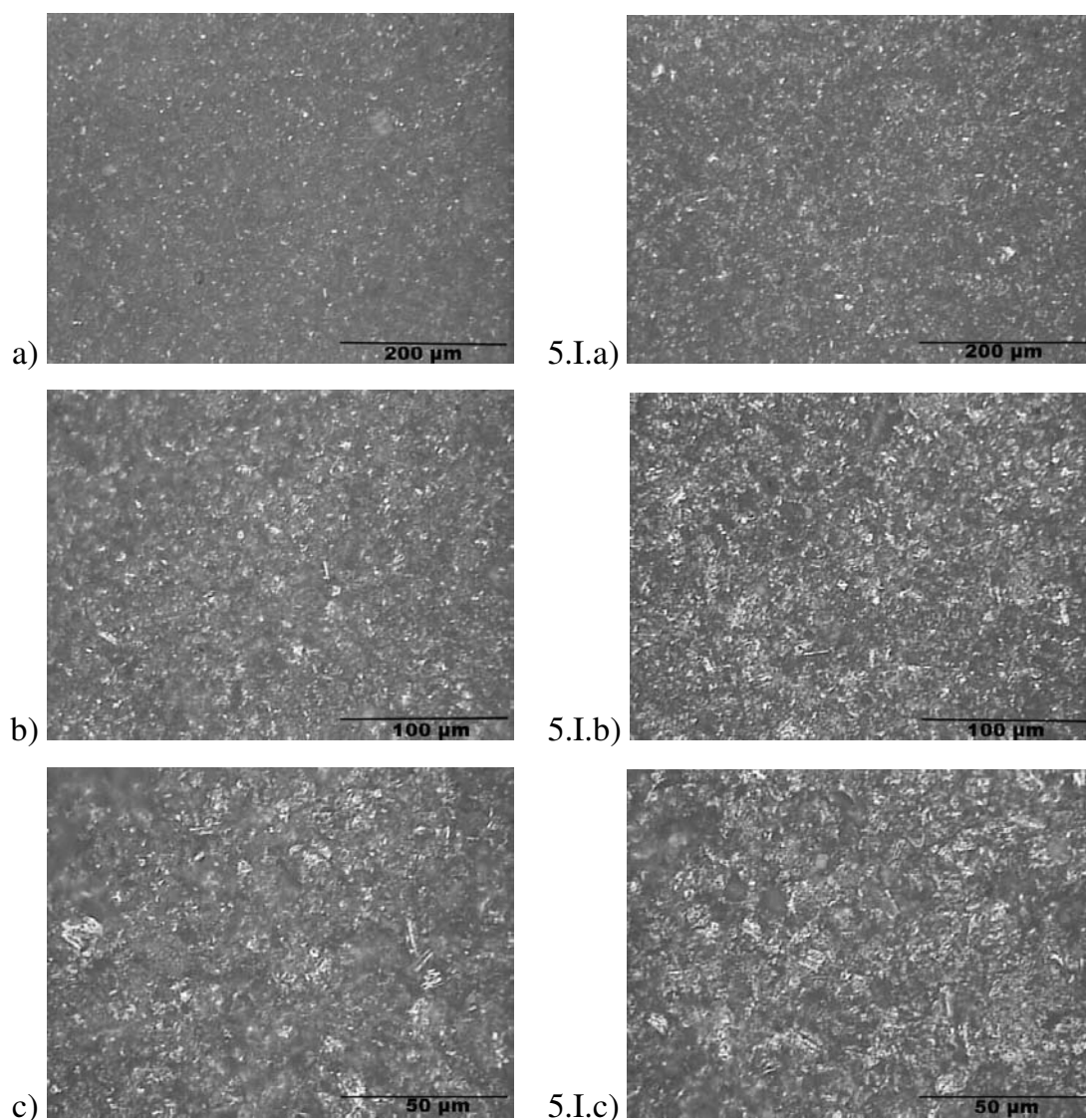


Figura 11: Micrografias da pastilha sensora, em três aumentos, utilizada no experimento em $I=0,700 \text{ mol L}^{-1}$ ajustada com NaClO_4 e antes do uso (Figura 5.I).

As micrografias apresentadas nas Figuras 5.I e 11 são semelhantes, indicando que a superfície da pastilha sensora usada em meio de NaClO_4 (Figura 11) não sofreu alteração significativa em relação à morfologia da superfície da pastilha sensora antes de ser usada (Figura 5.I).

VI.4. Determinação do tempo de resposta para as medidas com o eletrodo Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite em meio de NaNO₃

Foi realizada uma experiência em força iônica igual a 0,500 mol L⁻¹ (NaNO₃), através de medida potenciométrica, variando-se a concentração do íon oxalato, e medindo-se para cada concentração o correspondente potencial da célula em intervalos de 30 s, até um total de 600 s, para assim determinar o tempo de estabilização da medida de potencial, ou seja, o tempo de resposta para as medidas. As medidas foram realizadas no aparelho descrito no item III.1 e célula potenciométrica descrita no item III.1.2 deste trabalho. O comportamento do eletrodo pode ser verificado através dos dados da Tabela V e na Figura 12.

Observou-se que a variação de potencial entre os intervalos de tempo sucessivos é inferior a 0,2%; assim, adotou-se também o tempo de 30 s para a aquisição dos dados de potencial da célula para os experimentos de obtenção das curvas analíticas neste meio.

Tabela V: Dados referentes ao gráfico da determinação do tempo de resposta para as medidas com o eletrodo de segunda espécie Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, em solução de Na₂Ox (I = 0,500 mol L⁻¹ ajustada com NaNO₃), através de medidas de potencial da célula (E_{cel.}) em mV.

Tempo (s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
V_{Na2Ox} (mV)											
5,000	182,9	182,7	182,4	182,2	182,1	181,8	181,6	181,4	181,2	181,1	181,0
6,500	179,4	179,2	179,0	178,7	178,6	178,3	178,2	178,0	177,8	177,7	177,5
8,000	176,0	175,8	175,6	175,5	175,3	175,1	174,9	174,7	174,6	174,4	174,2
9,500	172,8	172,6	172,4	172,3	172,1	172,0	171,8	171,7	171,5	171,3	171,2
11,000	168,7	168,5	168,4	168,2	168,0	167,9	167,8	167,7	167,5	167,4	167,2
12,500	166,0	165,9	165,7	165,5	165,3	165,1	165,0	164,9	164,9	164,8	164,7
14,000	163,6	163,5	163,5	163,3	163,2	163,1	163,0	163,0	162,9	162,8	162,7
15,500	161,9	161,8	161,7	161,6	161,5	161,4	161,3	161,2	161,1	161,0	161,0
17,000	159,9	159,8	159,7	159,6	159,6	159,5	159,4	159,4	159,3	159,2	159,1
18,500	158,4	158,3	158,3	158,2	158,1	158,1	158,0	158,0	157,9	157,9	157,8

Tabela V (continuação)

Tempo (s)	330	360	390	420	450	480	510	540	570	600
V_{Na_2Ox} (mL)										
5,000	180,9	180,8	180,6	180,5	180,3	180,2	180,1	180,0	179,9	179,7
6,500	177,4	177,2	177,1	177,0	176,8	176,7	176,6	176,4	176,3	176,2
8,000	174,1	173,9	173,8	173,7	173,5	173,4	173,3	173,2	173,1	172,9
9,500	171,1	171,0	170,9	170,8	170,7	170,6	170,5	170,4	170,3	170,2
11,000	167,1	167,0	166,9	166,8	166,6	166,5	166,4	166,3	166,1	166,0
12,500	164,6	164,5	164,4	164,3	164,2	164,1	164,0	163,9	163,8	163,7
14,000	162,6	162,6	162,5	162,4	162,3	162,2	162,1	162,0	162,0	161,9
15,500	160,9	160,8	160,7	160,7	160,6	160,5	160,3	160,2	160,1	160,0
17,000	159,0	159,0	158,9	158,8	158,7	157,6	158,6	158,5	158,5	158,4
18,500	157,7	157,7	157,6	157,6	157,5	157,5	157,4	157,4	157,3	157,3

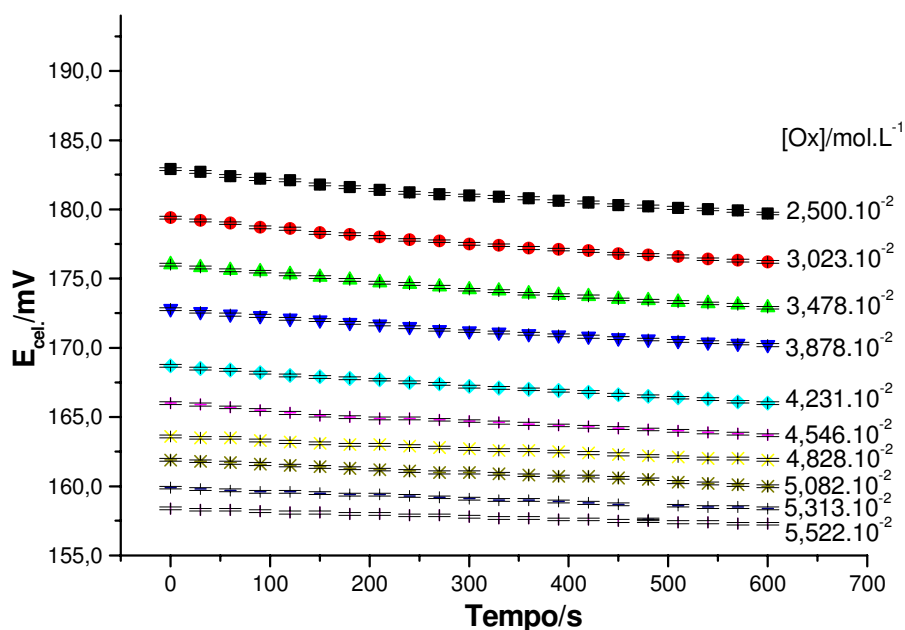


Figura 12: Determinação do tempo de resposta para medidas com o eletrodo de segunda espécie $Pt|Hg|Hg_2Ox|Grafite$, em solução de oxalato de sódio, $I = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$ (ajustada com $NaNO_3$), a $(25,0 \pm 0,1)^\circ C$.

VI.5. Determinação das curvas analíticas em meio de NaNO_3

O eletrodo indicador estudado em meio de NaClO_4 apresentou resposta repetitiva por um período de tempo superior a oito meses (Apêndice A) [91a], entretanto, em meio de NaNO_3 , o coeficiente angular da curva analítica decresce continuamente em função do tempo, indicando que o meio iônico, provavelmente favorece algum tipo de alteração na pastilha sensora, resultando na diminuição da sensibilidade do eletrodo e no intervalo linear de $\log [\text{Ox}]$, que pode ser verificado na Figura 13 e na Tabela VI. Uma vez observada esta alteração na resposta do eletrodo em função do tempo de uso e de condicionamento em meio de NaNO_3 , as demais experiências (cujos resultados constam desta Dissertação mais adiante) foram realizadas com o eletrodo recém construído e o tempo de condicionamento foi reduzido a 30 minutos dentro da própria célula potenciométrica.

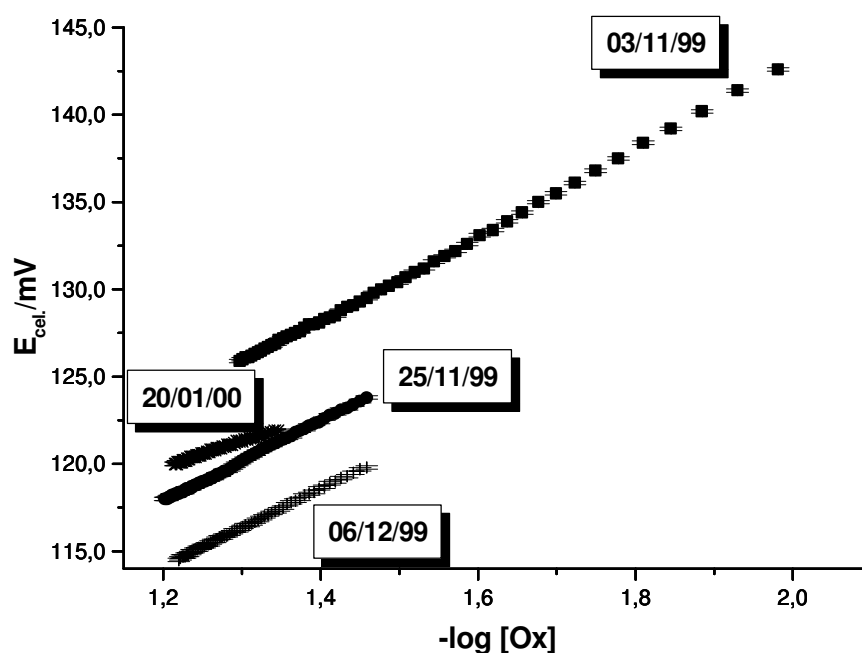


Figura 13: Curvas analíticas do eletrodo de segunda espécie $\text{Pt}|\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Grafite}$, em solução de oxalato de sódio com $I = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$ (ajustada com NaNO_3) e temperatura $= (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, realizadas em diferentes datas.

Tabela VI: Parâmetros das curvas analíticas do eletrodo de segunda espécie Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, seus respectivos intervalos de [Ox], o coeficiente de correlação da reta, as datas da realização e o número de pontos experimentais para cada experiência em força iônica I = 0,500 mol L⁻¹ (NaNO₃). Temperatura: (25,0 ± 0,1) °C.

Data	nº. de pontos	Intervalo de [Ox] estudado/ mol L ⁻¹	Parâmetros da equação da curva analítica [equação (7)]				r
			E _{Ox} ^{o'}	DP	S	DP	
03/11/99	55	1,04 10 ⁻² a 5,04 10 ⁻²	94,1	0,2	24,4	0,1	0,999
25/11/99	70	3,48 10 ⁻² a 6,27 10 ⁻²	90,1	0,1	23,1	0,1	0,999
06/12/99	60	3,48 10 ⁻² a 6,03 10 ⁻²	87,4	0,1	22,3	0,1	0,999
20/01/00	50	4,51 10 ⁻² a 6,09 10 ⁻²	102,1	0,2	14,7	0,2	0,997

A pastilha sensora do eletrodo, cujos resultados constam da Figura 13 e Tabela VI, foi analisada por microscopia ótica. As micrografias da referida pastilha (usada em meio de NaNO₃), em três ampliações, estão mostradas na Figura 14, juntas com as da Figura 5.I. (micrografias da pastilha sensora antes de ser usada).

As micrografias apresentadas nas Figuras 5.I, 11 e 14 evidenciam que a superfície da pastilha sensora usada em meio de NaNO₃ (Figura 14) sofreu alteração significativa em relação à superfície da pastilha sensora antes de ser usada (Figura 5.I) e em relação à superfície da pastilha sensora usada em meio de NaClO₄ (Figura 11). Enquanto as micrografias das Figuras 5.I e 11 parecem ser uniformes e homogêneas, as da Figura 14 evidenciam uma provável formação de mercúrio metálico (mostrado nas manchas maiores), talvez proveniente da redução do mercúrio(I) do Hg₂Ox a mercúrio metálico, o qual é favorecido pelo meio de NaNO₃ em presença de Na₂Ox.

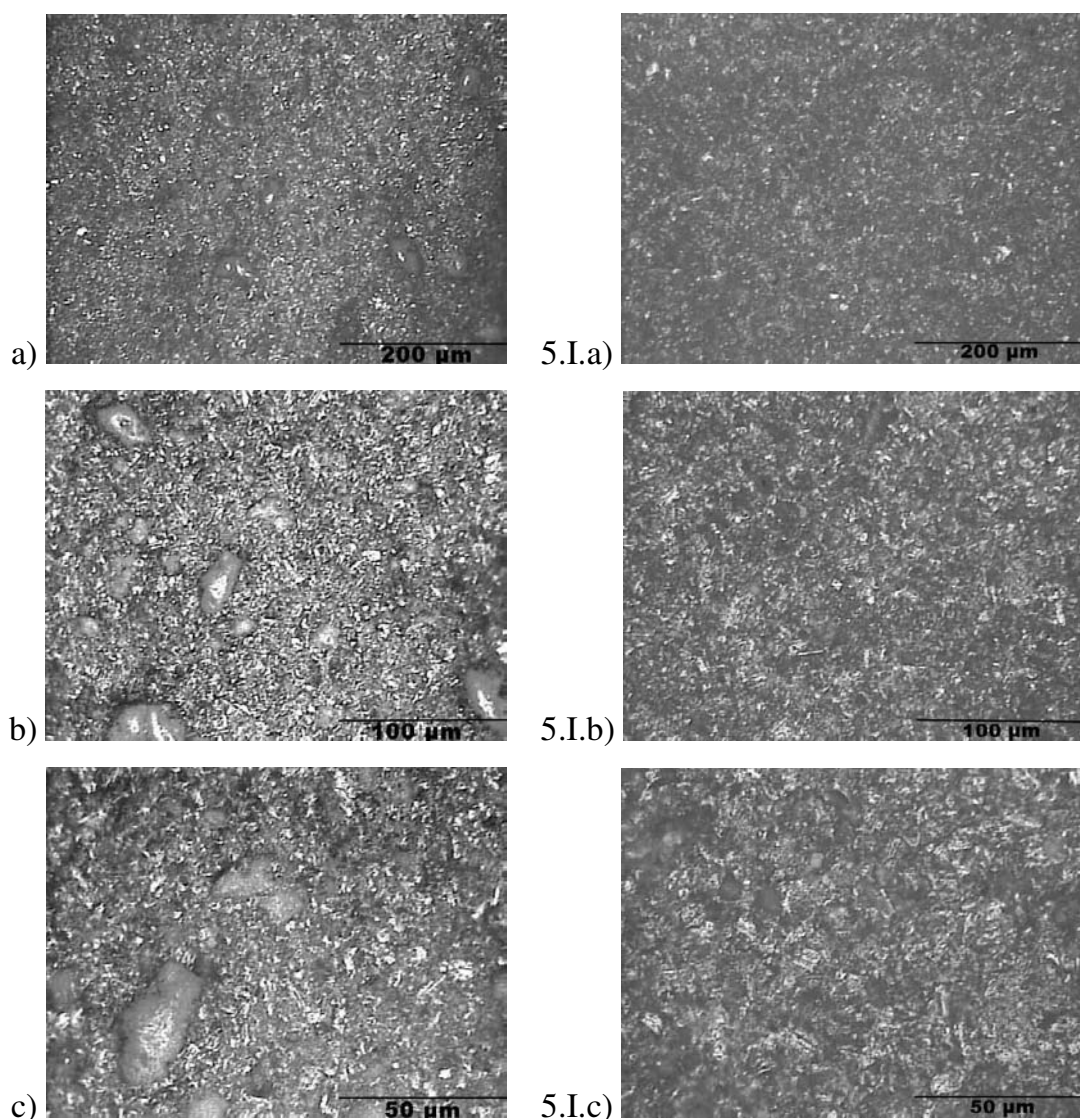


Figura 14: Micrografias da pastilha sensora, em três aumentos, utilizada nas experiências em $I=0,500 \text{ mol L}^{-1}$ ajustada com NaNO_3 e antes do uso (Figura 5.I).

Em seguida, foram realizadas medidas potenciométricas, para a determinação das curvas analíticas do eletrodo de segunda espécie $\text{Pt|Hg|Hg}_2\text{Ox|Grafite}$, sensível ao íon oxalato, nas forças iônicas 0,300; 0,500; 0,700; 0,900 e $1,200 \text{ mol L}^{-1}$, ajustadas com solução de NaNO_3 .

A célula potenciométrica foi mantida em termostatização a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, por aproximadamente trinta minutos, antes do início das leituras. O tempo de

espera para as medidas com o eletrodo foi fixado em 30 segundos. Todos os experimentos foram conduzidos no menor período de tempo possível e o eletrodo indicador foi mantido limpo e seco entre os intervalos de experimentos consecutivos.

As curvas analíticas para cada valor de força iônica estudado são mostradas nas Figura 15-19. Na tabela VII são apresentados os parâmetros das equações ajustadas para cada força iônica estudada.

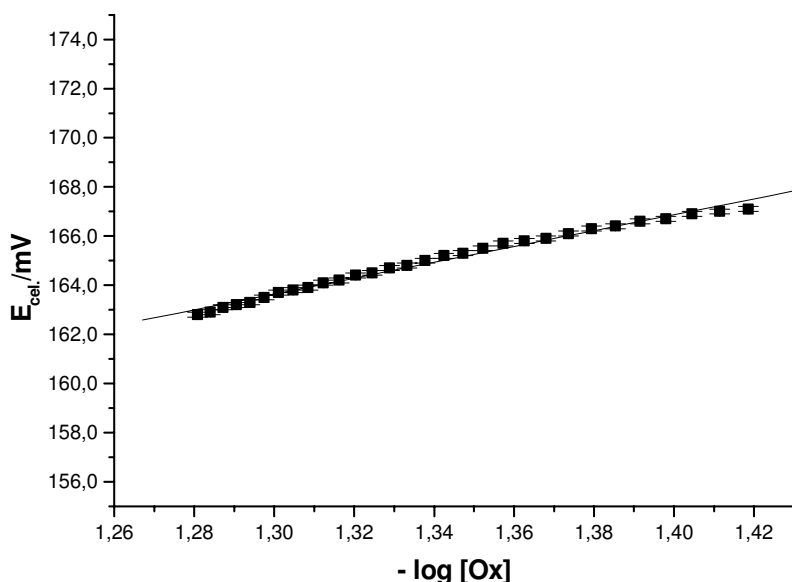


Figura 15: Curva analítica do eletrodo de segunda espécie $\text{Pt|Hg|Hg}_2\text{Ox|Grafite}$, em solução de oxalato de sódio, $I = 0,300 \text{ mol L}^{-1}$ (ajustada com NaNO_3) e temperatura = $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

Quadrados = dados experimentais; curva contínua = equação ajustada:
 $E_{\text{cel.}} = (121,7 \pm 0,9) - (32,3 \pm 0,7) \log[\text{Ox}]$.

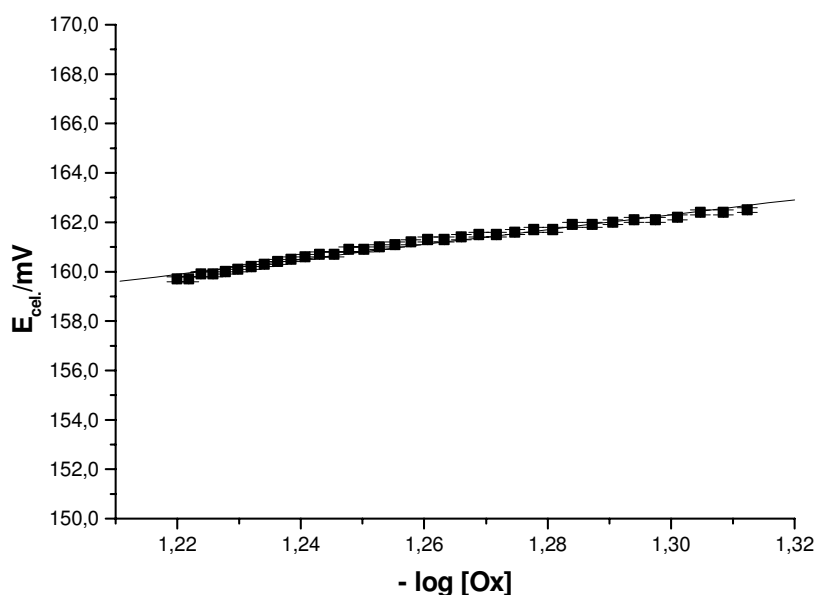


Figura 16: Curva analítica do eletrodo de segunda espécie Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, em solução de oxalato de sódio, I = 0,500 mol L⁻¹ (ajustada com NaNO₃) e temperatura = (25,0±0,1)°C .

Quadrados = dados experimentais; curva contínua = equação ajustada:
 $E_{\text{cel.}} = (123,1 \pm 0,9) - (30,2 \pm 0,8) \log[\text{Ox}]$.

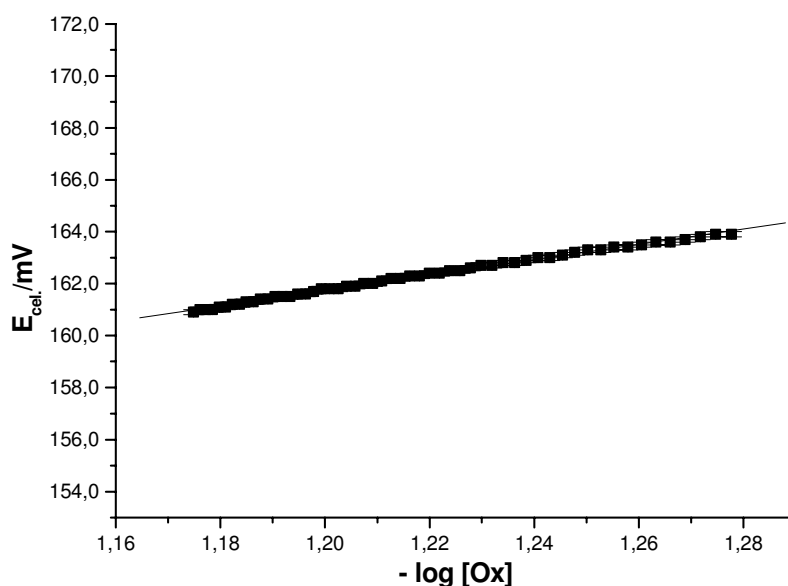


Figura 17: Curva analítica do eletrodo de segunda espécie Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, em solução de oxalato de sódio, I = 0,700 mol L⁻¹ (ajustada com NaNO₃) e temperatura = (25,0±0,1)°C .

Quadrados = dados experimentais; curva contínua = equação ajustada:
 $E_{\text{cel.}} = (126,3 \pm 0,3) - (29,6 \pm 0,2) \log[\text{Ox}]$.

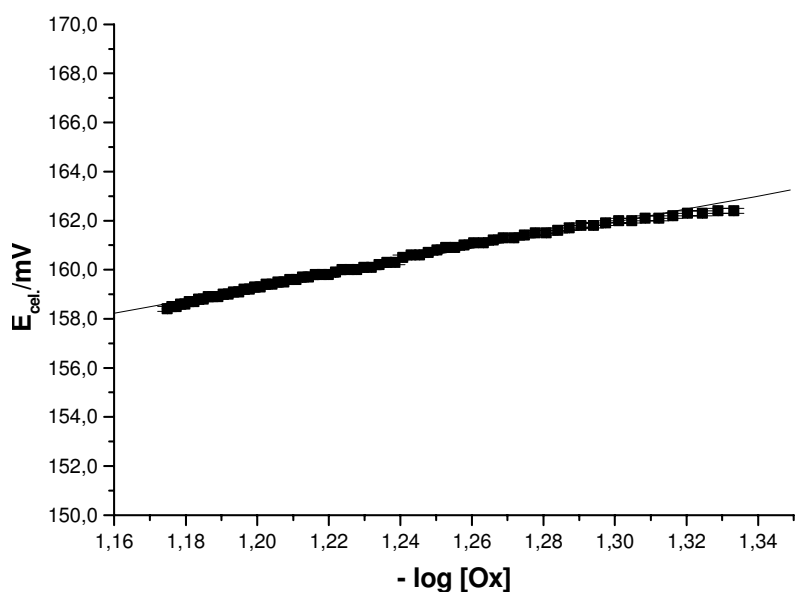


Figura 18: Curva analítica do eletrodo de segunda espécie Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, em solução de oxalato de sódio, I = 0,900 mol L⁻¹ (ajustada com NaNO₃) e temperatura = (25,0±0,1)°C .

Quadrados = dados experimentais; curva contínua = equação ajustada:
 $E_{\text{cel.}} = (127,5 \pm 0,4) - (26,5 \pm 0,3) \log[\text{Ox}]$.

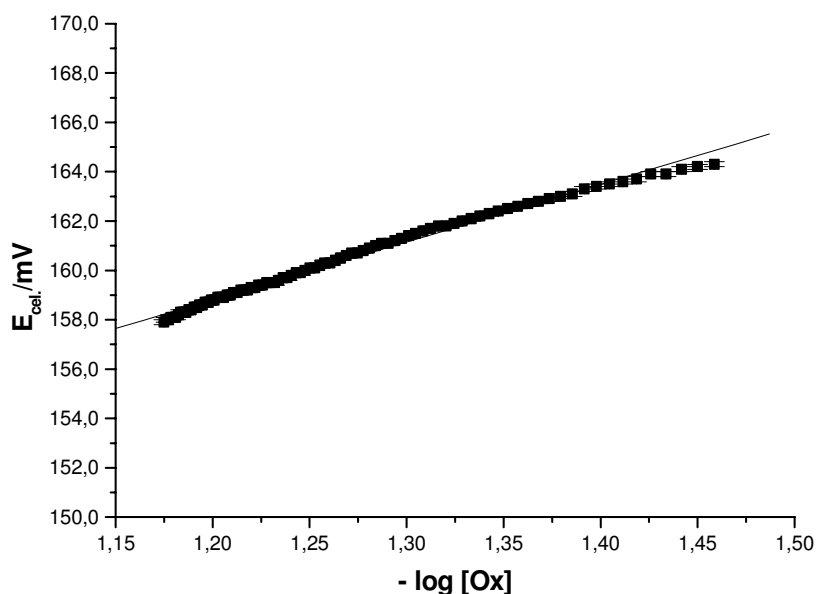


Figura 19: Curva analítica do eletrodo de segunda espécie Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, em solução de oxalato de sódio, I = 1,200 mol L⁻¹ (ajustada com NaNO₃) e temperatura = (25,0±0,1)°C.

Quadrados = dados experimentais; curva contínua = equação ajustada:
 $E_{\text{cel.}} = (130,7 \pm 0,3) - (23,4 \pm 0,2) \log[\text{Ox}]$.

Tabela VII: Parâmetros das curvas analíticas do eletrodo de segunda espécie Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, seus respectivos intervalos de [Ox] e o coeficiente de correlação da reta para cada força iônica. Temperatura: (25,0 ± 0,1) °C.

I/ mol L ⁻¹ (NaNO ₃)	Intervalo de [Ox] estudado/ mol L ⁻¹	Parâmetros da equação da curva analítica [equação (7)]				r
		E _{Ox} ^{o'}	DP	S	DP	
0,300	3,81 10 ⁻² a 5,24 10 ⁻²	121,7	0,9	32,3	0,7	0,994
0,500	4,87 10 ⁻² a 6,03 10 ⁻²	123,1	0,9	30,2	0,8	0,990
0,700	5,27 10 ⁻² a 6,69 10 ⁻²	126,3	0,3	29,6	0,2	0,999
0,900	4,64 10 ⁻² a 6,69 10 ⁻²	127,5	0,4	26,5	0,3	0,995
1,200	3,48 10 ⁻² a 6,69 10 ⁻²	130,7	0,3	23,4	0,2	0,996

Apesar dos cuidados tomados para a obtenção das curvas analíticas em meio de NaNO₃, não foi possível obter boas respostas lineares, sendo que o melhor resultado obtido foi para a força iônica 0,700 mol L⁻¹, conforme mostrado na Figura 17.

As micrografias da pastilha sensora empregada nos experimentos referentes às Figuras 15-19 não mostraram alterações significativas na sua superfície em relação às micrografias da pastilha sensora sem uso (Figura 5.I), pois ficou imersa em solução de NaNO₃ contendo Na₂Ox, durante um curto período de tempo, isto é, cerca de sete horas.

VI.6. Estimativa da dependência do coeficiente molar de atividade do íon oxalato com a força iônica do meio em NaNO₃

Com os dados das equações das curvas analíticas, apresentados na Tabela VII, chegou-se a seguinte relação matemática, que segue o modelo de tratamento dos dados experimentais, descrito no capítulo IV (equação 9):

$$E_{Ox}^{o'} = 118,5 - 28,4 (-0,359 I) \quad (13)$$

onde: 28,4 é o valor médio dos coeficientes angulares das curvas analíticas e, 118,5 é o potencial limite quando $I = 0$.

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

$$\log y_{\text{Ox}} = -0,359 I \quad (14)$$

O perfil do ajuste da equação aos dados ($E_{\text{Ox}}^{\circ'}$ vs. I) pode ser verificada na Figura 20. Através das equações (13) e (4), foi possível estimar o valor do potencial padrão do eletrodo indicador ($E_{\text{Hg2Ox|Hg}}^{\circ}$), a partir dos valores: $(E_{\text{Ox}}^{\circ'})_0 = 118,5 \text{ mV}$; $E_{\text{ref}} = 340,5 \text{ mV}$ e considerando $E_j \cong 0$, tem-se que $E_{\text{Hg2Ox|Hg}}^{\circ} = 459,0 \text{ mV}$ a $(25,0 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$.

Considerando a equação (14), e calculando y_{Ox} para cada valor de força iônica, obteve-se os respectivos valores dos coeficientes molares de atividade iônica individuais, para o íon oxalato em meio aquoso, no intervalo de força iônica estudado, conforme mostram os dados da Tabela VIII.

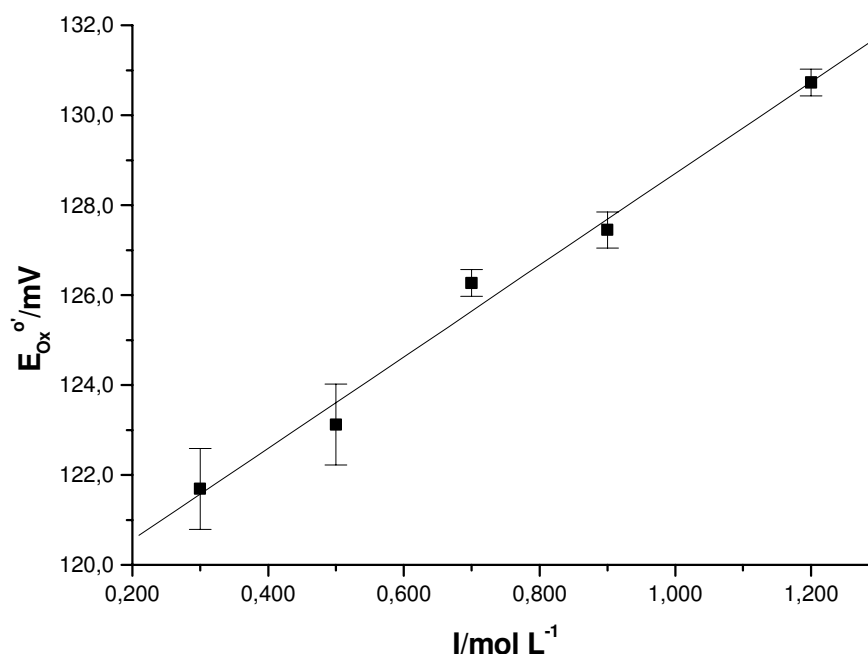


Figura 20: Dependência do $E_{\text{Ox}}^{\circ'}$ com a força iônica. Quadrados pontos experimentais, curva contínua = equação ajustada: $E_{\text{Ox}}^{\circ'} = 118,5 + 10,2 I$ ($r = 0,993$).

Tabela VIII: Valores dos coeficientes molares de atividade y_{Ox} , para cada força iônica em meios de NaNO_3 e NaClO_4 (Apêndice A) [91].

$I/\text{mol L}^{-1}$	$y_{\text{Ox}} (\text{NaNO}_3)$	$y_{\text{Ox}} (\text{NaClO}_4)$ [91]
0,300	0,780	0,568
0,500	0,661	0,389
0,700	0,561	0,267
0,900	0,475	0,183
1,200	0,371	0,104

Analizando os valores dos coeficientes molares de atividade mostrados na Tabela VIII, em meios de NaNO_3 e NaClO_4 , observa-se um decréscimo com o aumento da força iônica, e que para cada valor de I os referidos valores são maiores em meio de NaNO_3 que em meio de NaClO_4 , evidenciando que a atividade do íon oxalato é maior no primeiro meio em relação ao segundo.

Os dados da Figura 20 mostram que os potenciais condicionais da célula aumentam linearmente com o aumento da força iônica em meio de NaNO_3 , de maneira semelhante ao comportamento observado em meio de NaClO_4 (Apêndice A) [91], entretanto, os valores dos potenciais condicionais em meio de NaNO_3 são sempre maiores que em meio de NaClO_4 , evidenciando que o oxalato mercurioso é mais solúvel em meio de NaNO_3 que em meio de NaClO_4 .

VI.7. Influência do meio iônico no potencial da célula descrita no item III.2.1.

As nove curvas de potencial em função do tempo foram obtidas em três forças iônicas (limite inferior, intermediário e superior de acordo com a Tabela VII), variando-se o eletrólito de suporte, conforme indicado no item III.2.1 para cada força iônica, visando verificar a influência do NaNO_3 no potencial do eletrodo de referência, em função do tempo. Os resultados destes experimentos estão mostrados na Figura 21.

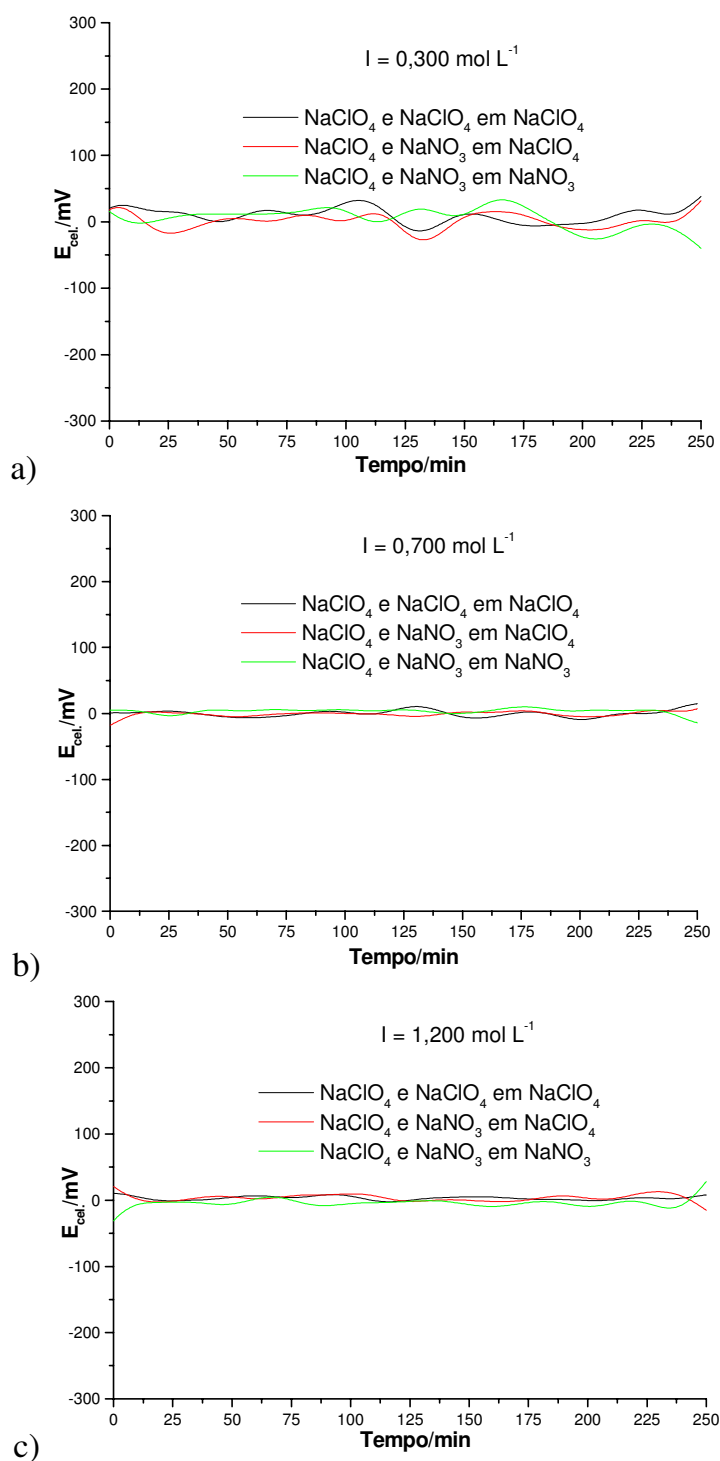


Figura 21: Influência do meio iônico no potencial de um par de eletrodos de referência $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$, em função do tempo. a) $I = 0,300 \text{ mol L}^{-1}$; b) $I = 0,700 \text{ mol L}^{-1}$ e c) $I = 1,200 \text{ mol L}^{-1}$.

Observa-se, através da Figura 21 que, para cada valor de força iônica estudado, as três curvas de potencial em função do tempo seguem uma mesma tendência, mostrando que o meio de NaNO_3 não altera a resposta do eletrodo de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ (nas condições experimentais) em relação ao meio iônico de NaClO_4 .

VI.8. Influência do meio iônico no potencial da célula descrita no item III.2.2.

As Figuras 22 e 23 mostram as seis curvas de potencial em função do tempo, para a célula descrita no item III.2.2, em três situações para cada eletrólito: NaClO_4 (Figura 22) e NaNO_3 (Figura 23). A concentração de $\text{Na}_2\text{Ox} = 5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ refere-se à concentração próxima da intermediária das Figuras 10 (em meio de NaClO_4) e 17 (em meio de NaNO_3), para $I = 0,700 \text{ mol L}^{-1}$.

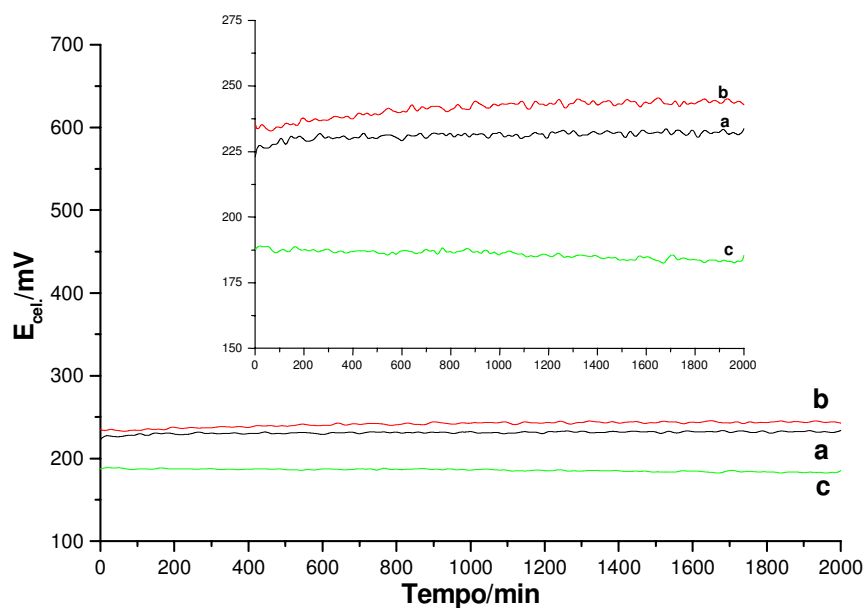


Figura 22: Influência do meio iônico no potencial da célula utilizando os eletrodos $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ vs. $\text{Pt}|\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Grafite}$, em função do tempo e em meio de: a) solução de NaClO_4 , $I = 0,700 \text{ mol L}^{-1}$, b) solução de NaClO_4 , $I = 0,700 \text{ mol L}^{-1}$ + ponta de espátula (cerca de 10 mg) de Hg_2Ox e c) solução de Na_2Ox $5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $I = 0,700 \text{ mol L}^{-1}$ (NaClO_4).

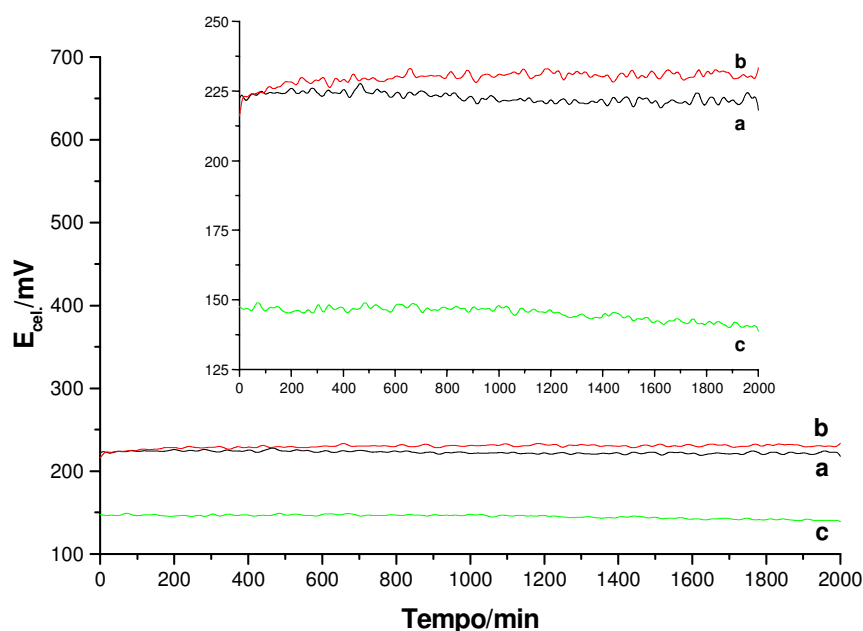


Figura 23: Influência do meio iônico no potencial da célula utilizando os eletrodos $\text{Ag}|\text{AgCl}||\text{Cl}^-$ vs. $\text{Pt}|\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Grafite}$, em função do tempo e em meio de: a) solução de NaNO_3 , $I = 0,700 \text{ mol L}^{-1}$, b) solução de NaNO_3 , $I = 0,700 \text{ mol L}^{-1}$ + ponta de espátula (cerca de 10 mg) de Hg_2Ox e c) solução de Na_2Ox $5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $I = 0,700 \text{ mol L}^{-1}$ (NaNO_3).

Analisando as curvas da Figura 22 e 23 observa-se que o comportamento das curvas a e b é semelhante em meios de eletrólitos de suporte puros e também com adição de cerca de 10 mg de Hg_2Ox . Entretanto, em meio de solução de Na_2Ox , o comportamento das curvas c, das respectivas Figuras é diferente, apresentando um ligeiro decréscimo na curva da Figura 23, em função do tempo.

As micrografias das pastilhas sensoras empregadas nos experimentos referentes às curvas a e b das Figuras 22 e 23 não mostraram alterações significativas nas suas superfícies em relação às micrografias da pastilha sensora sem uso (Figura 5.I), motivo pelo qual não constam do presente trabalho. Enquanto que as micrografias das pastilhas sensoras empregadas nos experimentos referentes às curvas c das Figuras 22 e 23 estão apresentadas na Figura 24.

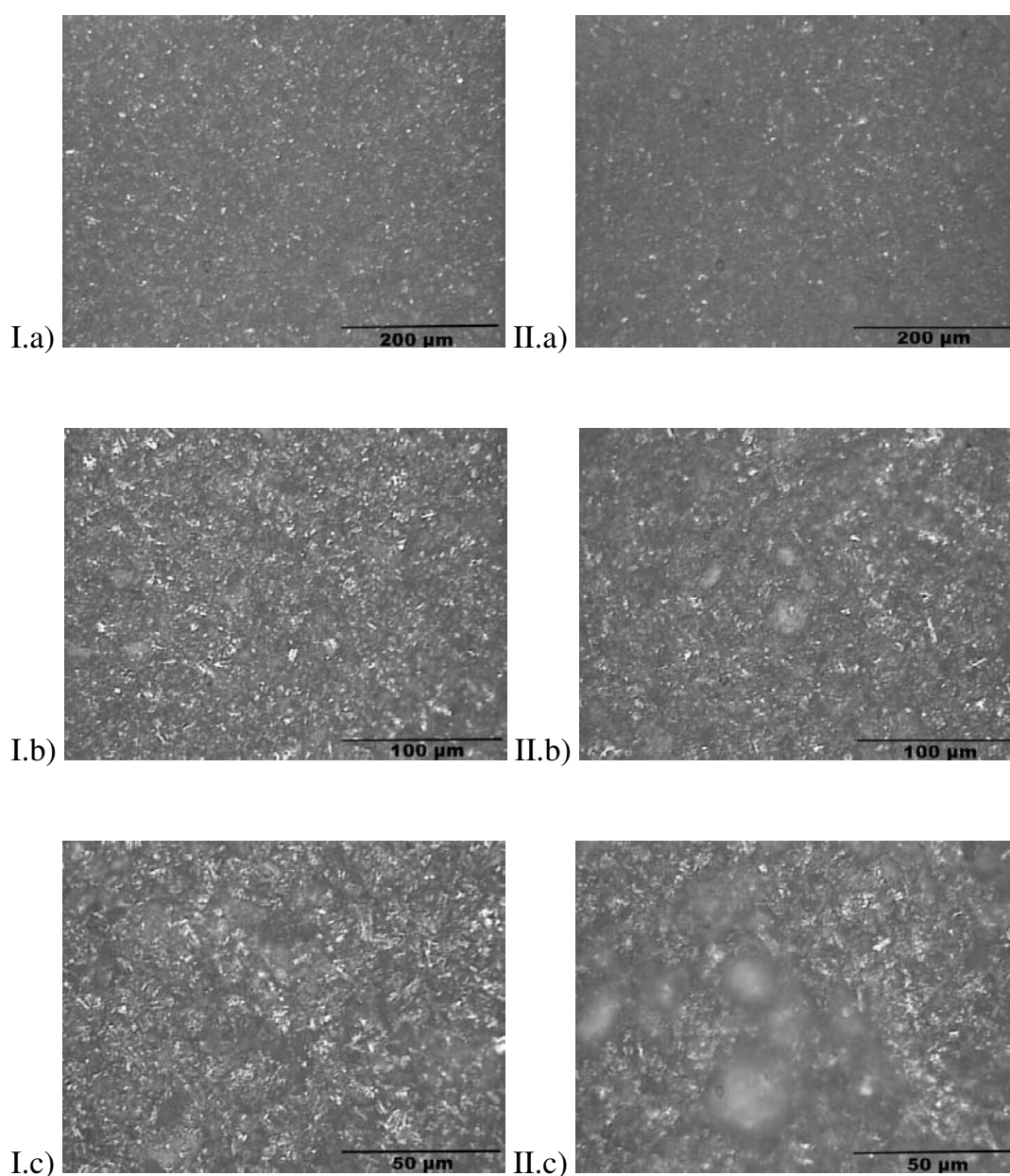


Figura 24: Micrografias das pastilhas sensoras, em três aumentos, utilizadas nas experiências sobre a influência do meio iônico, em solução de Na₂Ox $5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em força iônica $0,700 \text{ mol L}^{-1}$ ajustada com: I) NaClO₄ e II) NaNO₃.

Analisando as micrografias da Figura 24 observa-se que as micrografias da Figura 24.I são semelhantes as das Figuras 5.I e 11, evidenciando que o meio de perclorato contendo Na₂Ox não influencia na morfologia superficial da pastilha

sensora, pois a morfologia permanece semelhante à da pastilha antes de ser usada (Figura 5.I). Entretanto, as micrografias da Figura 24.II mostram morfologia semelhante às da Figura 14 e diferente da Figura 5.I, evidenciando, novamente, que a pastilha sensora sofre alteração morfológica em sua superfície quando usada em meio de NaNO_3 contendo Na_2Ox . A alteração observada sugere que ocorre a formação de gotas de mercúrio metálico na superfície da referida pastilha (Figura 24.II.c). Este comportamento poderia ser explicado pela interação do íon nitrato e do íon oxalato, com eventual formação de íon nitrito, onde este reduziria o íon mercurioso a mercúrio metálico, com regeneração do íon nitrato.

VI.9. Influência do meio iônico no potencial da célula descrita no item III.2.3.

As Figuras 25 e 26 mostram as quatro curvas de potencial em função do tempo para a célula descrita no item III.2.3, em duas situações para cada eletrólito, visando verificar o comportamento do eletrodo de pastilha de grafite puro, nos respectivos meios.

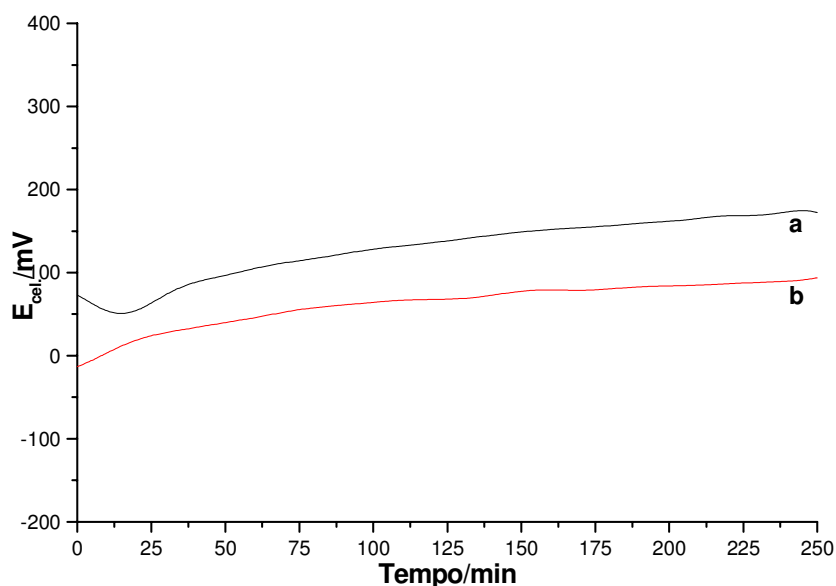


Figura 25: Influência do meio iônico na resposta do eletrodo de pastilha de grafite puro em meio de: a) solução de NaClO_4 , $I = 0,700 \text{ mol L}^{-1}$ e b) solução de Na_2Ox $5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $I = 0,700 \text{ mol L}^{-1}$ (NaClO_4).

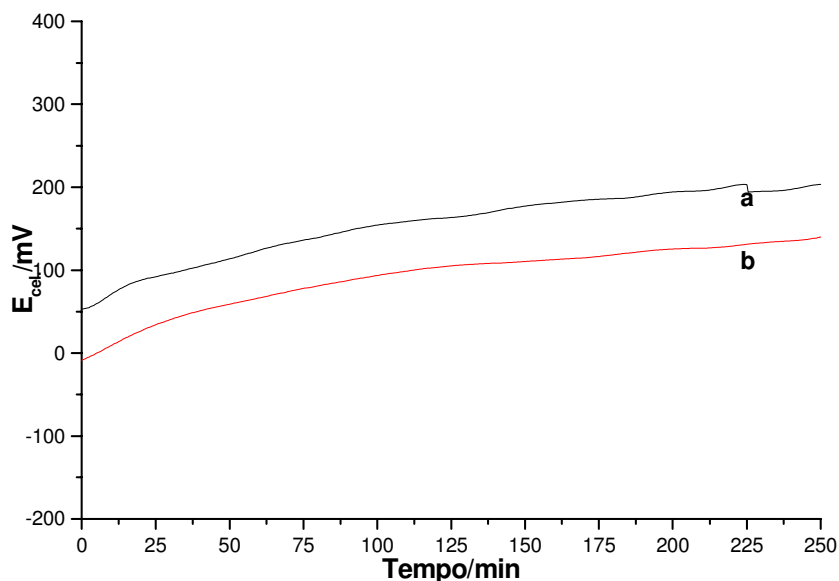


Figura 26: Influência do meio iônico na resposta do eletrodo de pastilha de grafite puro em meio de: a) solução de $NaNO_3$, $I = 0,700 \text{ mol L}^{-1}$ e b) solução de Na_2Ox $5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $I = 0,700 \text{ mol L}^{-1}$ ($NaNO_3$).

O comportamento das curvas observado nas Figuras 25 e 26 é semelhante, evidenciando que o grafite não sofre influência com a variação do meio iônico. Entretanto, a pastilha de grafite responde à concentração de Na_2Ox de maneira semelhante, nos dois meios, visto que as curvas a e b de cada Figura não se sobrepõem. Com base nesta observação foi realizado um experimento com um eletrodo de grafite em meio de $NaClO_4$ ($I = 0,700 \text{ mol L}^{-1}$), variando-se a concentração de Na_2Ox , cuja curva analítica encontra-se na Figura 27.

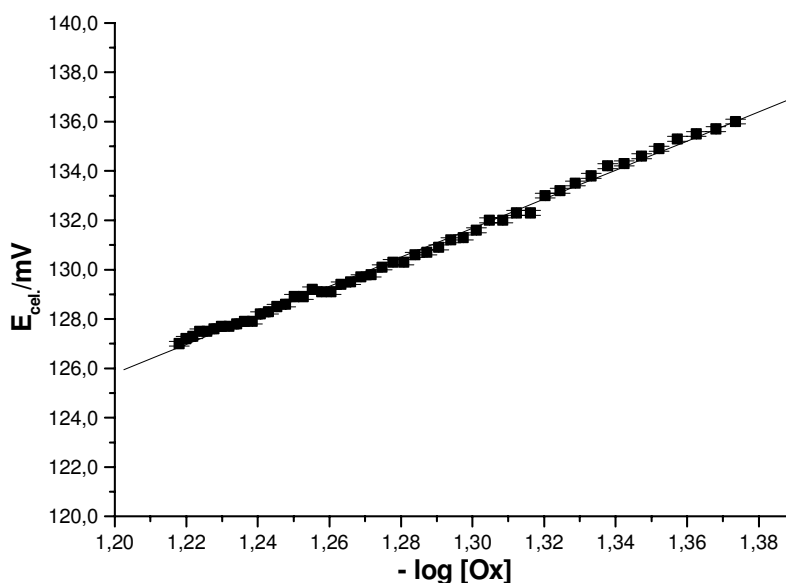


Figura 27: Curva analítica do eletrodo de grafite puro, em solução de oxalato de sódio, $I = 0,700 \text{ mol L}^{-1}$ (ajustada com NaClO_4) + ponta de espátula de Hg_2Ox (cerca de 10 mg) e temperatura = $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Quadrados = dados experimentais; curva contínua = equação ajustada: $E_{\text{cel.}} = (55,2 \pm 0,7) - (58,9 \pm 0,5) \log[\text{Ox}]$ ($r = 0,998$).

A Figura 27 mostra que o eletrodo de pastilha de grafite puro, em presença de pequena quantidade de Hg_2Ox sólido, apresenta resposta linear com a variação do $\log [\text{Ox}]$, embora o coeficiente angular da curva seja muito próximo daquele esperado para íon monovalente. Isto sugere que o mecanismo de resposta do eletrodo de pastilha de grafite está baseado em fenômenos diferentes do eletrodo de segunda espécie, cuja pastilha foi preparada com pressão igual àquela usada para obtenção da pastilha de grafite puro (4ton/5min).

As micrografias das pastilhas de grafite puro empregadas nos experimentos referentes às Figuras 25, 26 e 27 não mostraram alteração significativa nas suas superfícies, em relação as micrografias da pastilha sem uso (Figura 5.II).

VI.10. Espectros na região do Infravermelho da pastilha sensora, da pasta Hg|Hg₂Ox|Grafite e do grafite em pó

Na Figura 28 estão apresentados os espectros na região do Infravermelho da superfície da pastilha sensora utilizada em meio de NaNO₃, contendo Na₂Ox, nos experimentos mostrados nas Figuras 15 - 19, da pasta Hg|Hg₂Ox|Grafite sem prensar e do grafite em pó (Merck, extra pure), visando obter informações sobre as amostras analisadas.

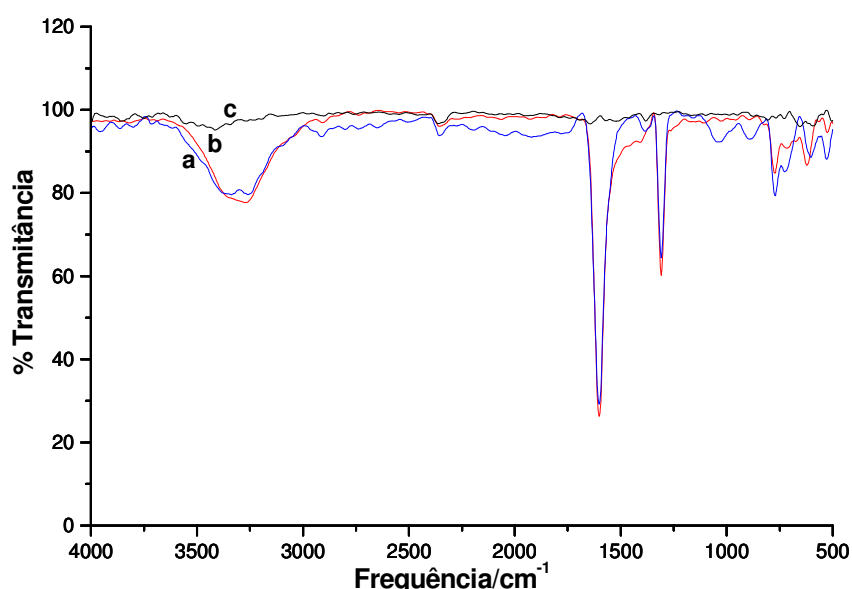


Figura 28: Espectros na região do Infravermelho em pastilhas de KBr contendo amostras em pó de: a) superfície da pastilha sensora utilizada nos experimentos mostrados nas Figuras 15 - 19, b) pasta Hg|Hg₂Ox|Grafite sem prensar e c) grafite (Merck, extra pure).

Analisando os espectros da Figura 28 observa-se que os espectros a e b são praticamente coincidentes e que as pequenas diferenças observadas devem-se, provavelmente, à variação na concentração da amostra nas pastilhas de KBr. As bandas observadas nestes espectros podem ser atribuídas aos estiramentos característicos de carboxilatos, isto é do oxalato presente. O espectro c da referida

Figura não apresenta bandas características de outros compostos orgânicos que poderiam estar adsorvidos na superfície do grafite, evidenciando sua pureza.

VI.11. Determinação de NO_2^-

A determinação de NO_2^- foi feita visando esclarecer a alteração das pastilhas sensoras usadas em meio de NaNO_3 contendo Na_2Ox , visto que a presença de concentração significativa de NO_2^- na solução presente na célula potenciométrica poderia proporcionar a redução do mercúrio(I) a mercúrio metálico, sugerido pelas micrografias das Figuras 14 e 24.II.

Três alíquotas de cerca de 1mL foram retiradas de: 1) solução de NaNO_3 $0,700 \text{ mol L}^{-1}$ do balão volumétrico da solução preparada conforme item V.2 deste trabalho, 2) solução de NaNO_3 $0,700 \text{ mol L}^{-1}$ da célula potenciométrica descrita no item III.2.2.a, após o término da experiência e, 3) da solução de Na_2Ox $5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $I = 0,700 \text{ mol L}^{-1}$ (NaNO_3) da célula potenciométrica descrita no item III.2.2.c, após o término da experiência. A estas alíquotas foram adicionadas cerca de 3 gotas de clorofórmio e foram acondicionadas em geladeira, para conservar a quantidade de NO_2^- presente, pois este oxida-se facilmente a NO_3^- .

A concentração de NO_2^- , presente em cada alíquota, foi obtida utilizando-se o aparelho descrito no item III.5 deste trabalho, está mostrada na Tabela IX.

Tabela IX: Concentrações de NO_2^- presentes em soluções contendo NaNO_3 .

Alíquota	$[\text{NO}_2^-]/\text{ppm}$ (g/mL)	$[\text{NO}_2^-]/\text{mol L}^{-1}$
1	0,6	$1,3 \cdot 10^{-5}$
2	0,7	$1,5 \cdot 10^{-5}$
3	0,6	$1,3 \cdot 10^{-5}$

Os resultados da Tabela IX indicam que a concentração de NO_2^- é praticamente constante nas três alíquotas analisadas. Isto indica, provavelmente, que esta quantidade de íon nitrito não é a responsável pela formação de mercúrio metálico na superfície da pastilha sensora, visto que nas experiências realizadas em meio de NaNO_3 , cujos resultados constam da Figura 23, as pastilhas sensoras referentes às curvas a e b não sofreram alteração morfológica, enquanto que apenas a referente à curva c apresentou alteração (Figura 24.II). Estes resultados sugerem que a formação de mercúrio metálico está condicionada à presença de íon oxalato em meio NaNO_3 . Estes podem formar íon nitrito o qual reduziria o íon mercurioso, regenerando-se a íon nitrato novamente.

VI.12. Efeito da pressão de prensagem da pastilha sobre sinal potenciométrico

A pressão de prensagem de pastilhas sensoras de eletrodos potenciométricos pode influir na resposta do eletrodo [106].

As Figuras 29 e 30 mostram as curvas analíticas obtidas com as células descritas nos itens III.1.1 e III.1.2, respectivamente, onde os eletrodos foram construídos conforme descrito no item V.1., variando-se a pressão de prensagem da pastilha sensora, conforme indicado nas referidas Figuras.

As curvas das Figuras 29 e 30 mostram que a variação na pressão para obtenção das pastilhas sensoras exerce efeito significativo tanto no potencial da célula, como no coeficiente angular das curvas e também no intervalo considerado para cada ajuste. Entretanto, estes resultados não são conclusivos quanto ao efeito da pressão no preparo da pastilha sensora.

As micrografias das pastilhas sensoras prensadas em 6 ton e 8 ton, antes e após o uso, são semelhantes às da Figura 5.I, pois foram usadas por um curto período de tempo, isto é, cerca de uma hora.

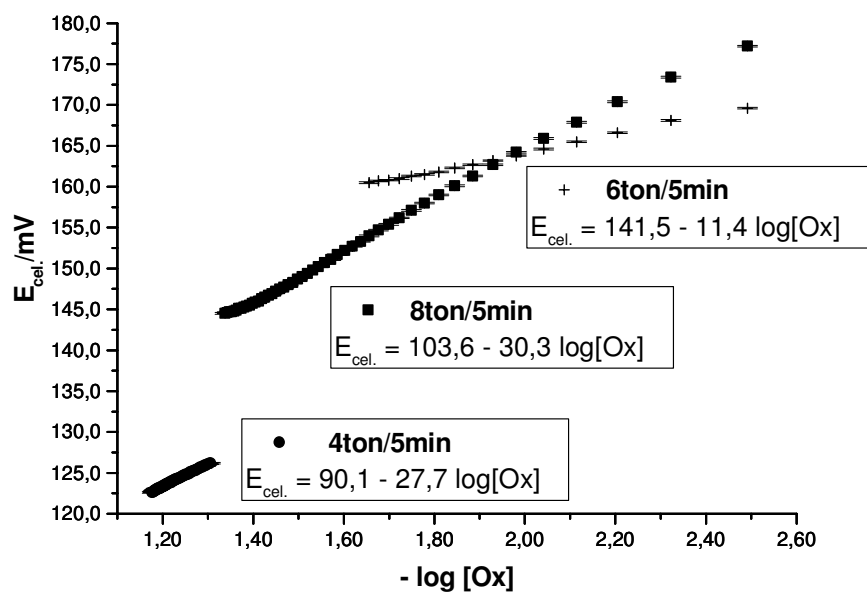


Figura 29: Efeito da pressão de prensagem da pastilha sensora sobre o potencial do eletrodo indicador, em força iônica $0,700 \text{ mol L}^{-1}$ ajustada com NaClO_4 .

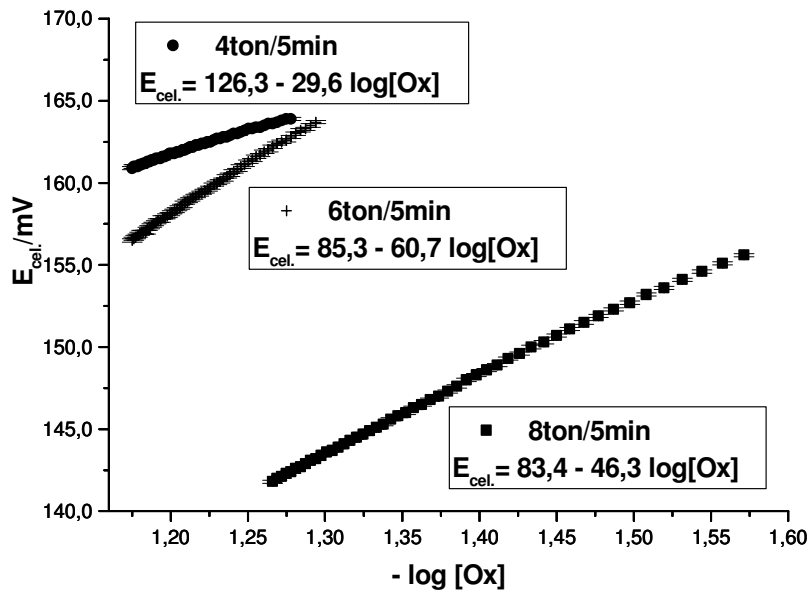


Figura 30: Efeito da pressão de prensagem da pastilha sensora sobre o potencial do eletrodo indicador, em força iônica $0,700 \text{ mol L}^{-1}$ ajustada com NaNO_3 .

VII. CONCLUSÕES

Os valores dos coeficientes angulares das curvas analíticas apresentados na Tabela VII desta Dissertação e na Tabela VIII do Apêndice A [91a] permitem concluir que o eletrodo Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite apresenta resposta potenciométrica de um eletrodo sensível a um ânion divalente, tanto em meio de NaNO₃ como em meio de NaClO₄. Entretanto os valores de potencial condicional da célula em meio de NaNO₃ são maiores do que os valores em meio de NaClO₄ para as respectivas forças iônicas. O valor médio destas diferenças é cerca de 32,5 mV, evidenciando que o oxalato mercurioso é mais solúvel em meio de NaNO₃ que em meio de NaClO₄, em decorrência do efeito desordenador do íon perclorato na estrutura da água ser maior que o mesmo efeito do íon nitrato [107], confirmado pelos valores de coeficiente molar de atividade apresentados na Tabela VIII, nos referidos meios iônicos.

A extrapolação, para $I = 0$, das curvas da Figura 20 e da Figura 8 (meio de NaClO₄) do Apêndice A [91a] deveriam convergir para um valor comum, entretanto, os respectivos valores foram de 118,5 mV e 76,9 mV, evidenciando a precaução que deve-se tomar com extrapolações de resultados obtidos em meios iônicos distintos, pois as interações íon-íon e íon-solvente para cada eletrólito são diferentes, conduzindo a dados experimentais distintos, podendo levar à extrapolações equivocadas [108]. Visando corrigir distorções desta natureza, existem trabalhos na literatura que apresentam procedimentos de correção dos resultados obtidos em diferentes meios iônicos [82,109-111].

O eletrodo Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite estudado em meio de NaClO₄ apresentou resposta repetitiva por um período de tempo superior a oito meses, conforme pode ser observado através dos resultados da Tabela XIV do Apêndice A [91a].

O comportamento deste mesmo eletrodo em meio de NaNO₃, por um período de cerca de dois meses e meio, pode ser observado através da Figura 13 e da Tabela VI desta Dissertação, onde o coeficiente angular da curva analítica e o

intervalo linear de concentração do íon oxalato diminuem em função do tempo. Estes resultados indicam diminuição na sensibilidade do referido eletrodo, resultante da alteração da superfície da pastilha sensora, onde, provavelmente, o mercúrio(I) do oxalato mercurioso se reduz a mercúrio metálico (induzido pelo íon oxalato em meio de NaNO_3), como pode ser observado nas Figuras 14 e 24.II.

Conclui-se, portanto, que a utilização do referido eletrodo fica prejudicada em meio de NaNO_3 , durante um período de tempo prolongado. Para que este eletrodo possa ser usado neste meio, os procedimentos experimentais deverão ser conduzidos com cautela, isto é, o eletrodo deverá ficar imerso em solução de NaNO_3 contendo Na_2Ox , somente durante o tempo de execução do experimento.

VIII. PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO

Em continuação ao presente trabalho, experimentos adicionais poderão ser realizados para verificar o efeito de prensagem na pastilha sensora $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Grafite}$ e na pastilha de grafite puro, visando a otimização da resposta destes eletrodos ao íon oxalato, em meio de NaClO_4 e NaNO_3 , com o objetivo de empregar estes eletrodos otimizados em determinações analíticas e/ou de parâmetros físico-químicos.

IX. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HODGKINSON, A. *Oxalic Acid in Biology and Medicine*: London: Academic Press, 1977. p.22-61.
2. HUMMEL CROTON INC. WEB PAGE, South Plainnfield, 1998. Disponível em: <<http://www.hummelcroton.com>>. Acesso em jun. 1998.
3. CRUYWAGEN, J. J.; HEYNS, J. B. B. Determination of the dissociation constants of oxalic acid and the ultraviolet spectra of oxalate species in 3M perchlorate medium. *Talanta*, v.30, n.3, p.197-200, 1983.
4. COLIN, C.; JARDY, A.; ROSSET, R. Chimie des solutions et informatique. I. - Détermination potentiométrique de l'acidité libre. Le système fer(III)-H⁺-oxalate. *Analisis*, v.17, n.8, p.425-436, 1989.
5. KETTLER, R. M.; PALMER, D. A.; WESOLOWSKI, D. J. Dissociation quotients of oxalic in aqueous sodium chloride media to 175°C. *J. Solution Chem.*, v.20, n.9, p.905-927, 1991.
6. JAGANNATHA, N.; RAO, P. M. Studies on impurity incorporation in cadmiun oxalate crystals grown by gel method. *Bull. of Materials Science*, v.16, n.5, p.365-369, 1993. In: The Web of Science Citation Databases [on line]. Philadelphia: ISI – Institute for Scientific Information, 1999. Disponível em: <<http://www.webofscience.fapesp.br>>. Acesso em abr. 1999 (abstract).
7. KOMUNJER, L.; MARKOVI , M.; FÜREDI-MILHOFER, H. Influence of amino acids on the precipitation kinetics of calcium oxalate monohydrate. *J. Crystal Growth*, v.132, p.122-128, 1993.
8. HOLMES, R. P.; HURST, C. H.; ASSIMOS, D. G.; GOODMAN, H. O. Glucagon increases urinary oxalate excretion in the guinea-pig. *Am. J. of Physiology-Endocrinology and Metabolism*, v.32, n.3, p.E568-574, 1995. In: The Web of Science Citation Databases [on line]. Philadelphia: ISI – Institute for Scientific Information, 1999. Disponível em: <<http://www.webofscience.fapesp.br>>. Acesso em abr. 1999 (abstract).

9. LARSON, W.D.; TOMSICEK, W.J. The activity coefficients of the undissociated part of weak acids. II Oxalic acid. *J. Am. Chem. Soc.*, v.63, p.3329-3331, 1941.
10. BOUROPOULOS, N.; BOUROPOULOS, C.; KLEPETSANIS, P.G.; MELEKOS, M.; BARBALIAS, G.; KOUTSOUKOS, P.G. A model system for the investigation of urinary stone formation. *Brit. J. Urol.*, v.78, p.169-175, 1996.
11. REYNOLDS, J. E. F. (ed.). *Martindale - the extra pharmacopoeia*. 30. ed.. London: Royal Pharmaceutical Society, 1996. p.1385; 1735.
12. BURTIS, C. A.; ASHWOOD, E. R. (ed.). *Tietz Textbook of Clinical Chemistry*, 2. Ed.. Philadelphia: W. B. Saunders Company, 1994. p.1568-1572.
13. a) DUTT, V. V. S. E.; MOTTOLA, H. A. Detection and initial rate determination of oxalic acid at the microgram level. Application to the analysis of human blood serum and urine. *Biochem. Med.*, v.9, p.148-157, 1974. b) STEFAN, R. I.; DRAGHICI, I.; BAIULESCU, G. E. Determination of urinary oxalate-selective membrane electrodes. *Sensors and Actuators B – Chemical*, v.65 (1-3), p. 250-252, 2000.
14. REDDY, S. M.; HIGSON, S. P.; VADGAMA, P. M. Amperometric enzyme electrode for the determination of urine oxalate. *Anal. Chim. Acta* , v.343, p.59-68, 1997.
15. SRIBOONLUE, D.; SUWANTRAI, S.; PRASONGWATANA, V. An indirect method for urinary oxalate estimation. *Clin. Chim. Acta*, v.273, p.59-68, 1998.
16. MAJEWSKI, T. Nem thermal methods for simultaneous determination of oxalates and carbonates. *Chemia Analityczna*, v.39, p.197-204, 1994. In: The Web of Science Citation Databases [on line]. Philadelphia: ISI – Institute for Scientific Information, 1999. Disponível em: <<http://www.webofscience.fapesp.br>>. Acesso em abr. 1999 (abstract).
17. BEUTLER, H. O.; BECKER, J.; MICHAL, G.; WALTER, E. Rapid method for the determination of oxalate. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, v.301, p.186-187, 1980.

18. BAIS, R.; POTEZNY, N.; EDWARDS, J. B.; ROFE, A. M.; CONYERS, R. A. J. Oxalate determination by immobilized oxalate oxidase in a continuous flow system. *Anal. Chem.*, v.52, p.508-511, 1980.
19. INFANTES, J. A.; LUQUE DE CASTRO, M. D.; VALCÁRCEL, M. Flow injection determination of oxalate in urine based on an inhibitory effect. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v.339, p.58-61, 1991.
20. MATSUBARA, C.; SAKAI, K.; TAKAMURA, K. FIA of urine oxalate by the titanium(IV)-4-(2'-pyridylazo) resorcinol reagent. *Bunseki Kagaku*, v.40, n.7, p.343-347, 1991. In: The Web of Science Citation Databases [on line]. Philadelphia: ISI – Institute for Scientific Information, 1999. Disponível em: <<http://www.webofscience.fapesp.br>>. Acesso em abr. 1999 (abstract).
21. OLIVEIRA NETO, G.; TUBINO, M.; GODINHO, O. E. S.; KUBOTA, L. T.; FERNANDES, J. R. Oxalate determination in urine using an immobilized enzyme on *Sorghum vulgare* seeds in a flow injection conductimetric system. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.8, n.1, p.47-51, 1997.
22. WATANABE, K.; TSUYUKI, M. Determination of oxalate ion by FIA utilizing the retardation effect of oxalate ion on the hydrolysis of a fluorescent aluminum-Schiff base complex. *Bunseki Kagaku*, v.41, n.10, p.503-509, 1992. In: The Web of Science Citation Databases [on line]. Philadelphia: ISI – Institute for Scientific Information, 1999. Disponível em: <<http://www.webofscience.fapesp.br>>. Acesso em abr. 1999 (abstract).
23. LEE, W. Y. Tris (2,2'-bipyridyl) ruthenium (II) electrogenerated chemiluminescence in Analytical Science Review. *Mikrochim. Acta*, v.127, p.19-39, 1997.
24. MARTÍNEZ-VIDAL, J. L.; GONZÁLES-PRADAS, E.; VILLAFRANCA, M.; SALINAS, F. Extraction-photometric determination of oxalate in urine with furohydroxamic acid (FHA). *Bull. Soc. Chim. Belg.*, v.94, n.6, p.401-405, 1985.

25. JIANG, Z. L.; ZHAO, M. X.; LIAO, L. X. Catalytic spectrophotometric methods for the determination of oxalic acid. *Anal. Chim. Acta*, v.320, p.139-143, 1996.
26. COOLEY, J. M.; KRATOCHVIL, B. Determination of oxalate by continuous analysis using photochemical oxidation by iron (III) and CO₂ electrode detector. *Can. J. Chem.*, v.56, p.2452-2458, 1978.
27. COOLEY, J. M.; KRATOCHVIL, B. Determination of oxalate by gas chromatography measurement of carbon dioxide evolved from the photochemical decomposition of iron (III)-oxalate. *Can. J. Chem.*, v.58, p.627-630, 1980.
28. SAGI, S. R.; RAO, K. A.; RAO, M. S. P. Thallimetric oxidations. Part II. Titrimetric and spectrophotometric methods for the determination of oxalate. *Can. J. Chem.*, v.61, p.2795-2798, 1983.
29. RUBISTEIN, I.; MARTIN, C. R.; BARD, A. J. Electrogenenerated chemiluminescent determination of oxalate. *Anal. Chem.*, v.55, p.1580-1582, 1983.
30. ALBRECHT, S.; HORNAK, H.; FREIDT, T.; BOHM, W. D.; WEISS, K.; REINSCHKE, A. Free oxalic acid chemiluminescence for the determination of serum oxalate and organo-phosphorus compounds. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v.343, p.175-176, 1992.
31. CAMPAÑA, A. M. G.; RODRÍGUEZ, L. C.; MUÑOZ, J. A.; BARRERO, F. A. Chemometric protocol to validate an Analytical method in the presence of corrigible constant and proportional systematic errors. *J. AOAC Inter.*, v.80, n.3, p.657-664, 1997.
32. MUÑOZ, J. A.; CAMPAÑA, A. M. G.; BARRERO, F. A. Effect of cationic micelles on the formation of the complex oxalate-Alizarin Red S-Zr(IV). Application to the sensitive fluorescence determination of oxalate ion. *Talanta*, v.47, p.387-399, 1998.

33. WU, F.; HE, Z.; LUO, Q.; ZENG, Y. HPLC determination of oxalic acid using tris (1,10-phenantroline) ruthenium(II) chemiluminescence - application to the analysis of spinach. *Food Chem.*, v.65, p.543-546, 1999.
34. TEUTONICO, R. A.; KNNOR, D. Nondestructive method for determination of water-soluble oxalate in cultured *Amaranthus tricolor* cells. *J. Agric. Food Chem.*, v.33, p.60-62, 1985.
35. FREDRIKSSON, S. Complexation with ferric ions - a potencial source of error in the isotachophoretic determination of oxalate. *J. Chrom.*, v.188, p.266-269, 1980.
36. MILLÁN, A.; GRASES, J. M.; GRASES, F. Rapid determination of urinary oxalate by high-performance liquid chromatography. *J. Chrom. B*, v.529, p.402-407, 1990.
37. STARKEY, B. J.; FRY, I. D. R. Comparison of a commercial enzymatic for urinary oxalate analysis with a high-performance liquid chromatography method. *Annals of Clin. Biochem.*, v.30, p.186-190, 1993. In: The Web of Science Citation Databases [on line]. Philadelphia: ISI – Institute for Scientific Information, 1999. Disponível em: <<http://www.webofscience.fapesp.br>>. Acesso em abr. 1999 (abstract).
38. HÖNOW, R.; BONGARTZ, D.; HESSE, A. An improvided HPLC-enzyme-reactor method for the determination of oxalic acid in complex matrices. *Clin. Chim. Acta*, v.261, p.131-139, 1997.
39. YAN, Z.; HENDERSON, G. N.; JAMES, M. O.; STACPOOLE, P. W. Determination of dichloroacetate and its metabolites in human plasma by gas chromatography - mass spectrometry. *J. Chrom. B*, v.703, p.75-84, 1997.
40. PANTSAR-KALLIO, M.; KUITUNEN, M.; MANNINEN, P. K. G. Application of capillary electrophoresis for determination of organic acids in waste waters. *Chemosphere*, v.35, n.7, p.1509-1518, 1997.

41. TREVASKIS, M.; TRENNERY, V. C. An investigation into the determination of oxalic acid in vegetables by capillary electrophoresis. *Food Chem.*, v.57, n.2, p.323-330, 1996.
42. MEIßNER, T.; EISENBEIß, F.; JASTORFF, B. Determination of anionic trace impurities in acetic acid by two-dimensional capillary isotachopheresis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v.361, p.459-464, 1998.
43. JACKSON, P. E. Analysis of oxalate in Bayer liquors: a comparison of ion chromatography and capillary electrophoresis. *J. Chrom. A*, v.693, p.155-161, 1995.
44. HARAKUWE, A. H.; HADDA, P. R.; JACKSON, P. E. Quantitative determination of oxalate in Bayer liquor by capillary zone electrophoresis - A validate study. *J. Chrom. A*, v.739, p.399-403, 1996.
45. DABEK-ZLOTORZYNSKA, E.; PIECHOWSKI, M.; LIU, F.; KENNEDY, S.; DLOUHY, J. F. Routine determination of major anions in atmospheric aerosols by capillary electrophoresis. *J. Chrom. A*, v.770, p.349-359, 1997.
46. NELSON, B. C.; UDEN, P. C.; ROCKWELL, G. F.; GORSKI, K. M.; AGUILERA, Z. B. Determination de oxalate in parenteral nutrition solutions by capillary electrophoresis. *J. Chrom. A*, v.771, p.285-299, 1997.
47. SINGH, R. D.; SMESKO, S. A.; ABBAS, N. M. Ion chromatographic characterization of toxic solutions: analysis and ion chemistry of biological liquids Review. *J. Chrom. A*, v.774, p.25-31, 1997.
48. PETRARULO, M.; BIANCO, O.; MARANGELLA, M.; PELLEGRINO, S.; LINARI, F.; MENTASTI, E. Ion chromatographic determination of plasma oxalate in healthy subjects, in patients with chronic renal failure and in cases of hyperoxaluric syndromes. *J. Chrom.*, v.511, p.223-231, 1990.
49. SINGH, R. P.; NANCOLLAS, G. H. Determination of phosphate, sulfate and oxalate in urine by ion chromatography. *J. Chrom. B*, v.433, p.373-376, 1988.
50. GOBBI, G.; ZAPPIA, G.; SABBIONI, C. Sulphite quantification on damaged stones e mortars. *Atmospheric Environment*, v.32, n.4, p.783-789, 1998.

- 51.SHOTYK, W. Ion chromatography of organic-rich natural waters from peatlands. I. Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} e oxalate. *J. Chrom.*, v.640, p.309-316, 1993.
- 52.SINGH, R. D.; ABBAS, N. M.; SMESKO, S. A. Supressed ion chromatographic analysis of anions in environmental waters containing high salt concentrations Review. *J. Chrom. A*, v.733, p.73-91, 1996.
- 53.TOOFAN, M.; STILLIAN, J. R.; POHL, C. A.; JACKSON, P. E. Preconcentration determination of inorganic anions and organic acids in power plant waters. Separation optimization through control of column capacity and selectivity. *J. Chrom. A*, v.761, p.163-168, 1997.
- 54.PELDSZUS, S.; HUCK, P. M.; ANDREWS, S. A. Quantitative determination of oxalate and other organic acids in drinking water at low g/L concentration. *J. Chrom. A*, v.793, p.198-203, 1998.
- 55.KUO, C. Improved application of ion chromatographic determination of carboxilic acids in ozonated drinking water. *J. Chrom. A*, v.804, p.265-272, 1998.
- 56.LILIEHOLM, B. C.; DUDLEY, L. M.; JURINAK, J. J. Oxalate determination in soils using ion chromatography. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, v.56, n.1, p.324-326, 1992. In: The Web of Science Citation Databases [on line]. Philadelphia: ISI – Institute for Scientific Information, 1999. Disponível em: <<http://www.webofscience.fapesp.br>>. Acesso em abr. 1999 (abstract).
- 57.MANOCHARAN, M.; SCHWILLE, P. O. Measurement of oxalate in human plasma ultrafiltrate by ion chromatography. *J. Chromatog., Biomed. Appl.*, v.700, p.261-268, 1997.
- 58.YASUI, A.; NAGAI, T.; KOIZUMI, H. Determination of nitrate, sulfate and oxalate ions in vegetables by single column ion-chromatography. *J. Japan. Soc. Food Science and Techn.*, v.39, n.8, p.722-725, 1992.

- 59.MADIGAN, D.; MCMURROUGH, I.; SMYTH, M. R. Determination of oxalate in beer and beer sediments using ion chromatography. *J. Am. Soc. Brewing Chem*, v.52, n.3, p.134-137, 1994.
- 60.RAHNI, M. A. N.; GUILBAULT, G. G.; OLIVEIRA NETO, G. Immobilized enzyme electrode for the determination of oxalate in urine. *Anal. Chem.*, v.58, p.523-526, 1986.
- 61.DOWNEY, T. M.; NIEMAN, T. A. Chemiluminescence using regenerable tris (2,2'-bipyridyl) ruthenium(II) immobilized in Nafion. *Anal. Chem.*, v.64, p.261-268, 1992.
- 62.NOMURA TOSHIAKI; SHIBUKAWA; YOKO. Determination of oxalate by the single drop method using an electrodeless piezoelectric quartz crystal. *Bunseki Kagaku*, v.43, n.9, p.715-718, 1994. In: Chemical Abstracts, Columbus, v. 116-129, p.1992-1998 (CD-ROM).
- 63.REDDY, S. M.; VADGAMA, P. M. Ion exchanger modified PVC membranes - selectivity studies and response amplification of oxalate and lactate enzyme electrodes. *Biosensors & Bioelectronics*, v.12, n.9-10, p.1003-1012, 1997.
- 64.ZHAO, C. Z.; EGASHIRA, N.; KURAUCHI, Y.; OHGA, K. Electrochemiluminescence oxalic acid sensor having a platinum electrode coated with chitosan modified with a ruthenium(II) complex. *Electrochimica Acta*, v.43, n.14-15, p.2167-2173, 1998.
- 65.CASELLA, I. G.; ZAMBONIN, C. G.; PRETE, F. Liquid chromatography with electrocatalytic detection of oxalic acid by a palladium-based glassy carbon electrode. *J. Chrom. A*, v.833, p.75-82, 1999.
- 66.DINCKAYA, E.; TELEFONCU, A. Enzyme electrode based on oxalate oxidase immobilized in gelatin for specific determination of oxalate. *Indian J. Biochem. Biophys.*, v.30, p.282-284, 1993.

67. YAMATO, S.; WAKABAYASHI, H.; NAKAJIMA, M.; SHIMADA, K.
Amperometric determination of oxalate in plasma and urine by liquid chromatography with immobilized oxalate oxidase. *J. Chromatog., Biomed. Appl.*, v.656, p.29-35, 1994.
68. AMINI, M. A. S.; VALLON, J. J. Comparison of performances and analytical applications of two immobilized oxalate oxidase sensors. *Anal. Chim. Acta*, v.299, p.75-79, 1994.
69. REDDY, S. M.; HIGSON, S. P.; CHRISTIE, I. M.; VADGAMA, P. M.
Selective membranes for the construction and optimization of an amperometric oxalate enzyme electrode. *Analyst*, v.119, p.949-952, 1994.
70. a) FERNANDES, J. R.; OLIVEIRA NETO, G.; KUBOTA, L. T.; TUBINO, M.
Use of sorghum seed tissue as a biocatalyst in a stirred reactor for oxalic acid determination. *Anal. Commun.*, v.33, p.397-399, 1996. b) FERNANDES, J. R.; OLIVEIRA NETO, G.; TUBINO, M.; KUBOTA, L. T. Determination of oxalate in grass by FIA with a spectrophotometric detection system using a two enzyme reactor. *Anal. Sci.*, v.12, p.443-447, 1996.
71. SIGMA: biochemical and reagents for life science research. Catalog number: 591-c; 591-d, 1997, p. 2455.
72. AMINI, M. A. S.; VALLON, J. J.; LARTILLOT, S. Le thiocyanate serait un inhibiteur puissant de l'oxalate oxydase dans le dosage de l'oxalate urinaire. *Anal. Chim. Acta*, v.245, p.129-132, 1991,.
73. SKOTTY, D. R.; NIEMAN, T. A. Determination of oxalate in urine and plasma using reversed-phase ion-pair high-performance liquid chromatography with tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium (II) - electrogenerated chemiluminescence detection. *J. Chromatog.: Biomed. Appl.*, v.665, p.27-36, 1995.
74. SKOTTY, D. R.; LEE, W.-L.; NIEMAN, T.A. Determination of dansyl amino acids and oxalate by HPLC with electrogenerated chemiluminescence detection using tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium (II) in the mobile phase. *Anal. Chem.*, v.68, p.1530-1535, 1996.

75. CAI, X. H.; OGOREVC, B.; TAVCAR, G.; KALCHER, K. Insoluble inorganic salts as carbon paste electrode modifiers for preconcentration and voltametric determination of oxalic acid. *Electroanalysis*, v.7, n.7, p.639-643, 1995.
76. HAUSMAN, E. R.; McANALLY, J. S.; LEWIS, G. T. Determination of oxalate in urine. *Clin. Chem.*, v.2, n.6, p.439-444, 1956.
77. VLASOV, Y. G.; KOLODNIKOV, V. V.; ERMOLENKO, Y. E.; MIKHAILOVA, S. S. Chemical sensors and the development of potentiometric methods for analysis of liquid media. *J. Anal. Chem.*, v.51, n.8, p.741-752, 1996.
78. JAMES, H.; CARMACK, G.; FREISER, H. Coated wire ion selective electrodes. *Anal. Chem.*, v.44, n.4, p.856-857, 1972.
79. a) FERRI, D.; MANFREDI, C.; SALVATORE, F.; TRIFUOGGI, M.; VASCA, E.; FINA, E. On a reversible electrode for potentiometric determination of oxalate. *Ann. Chim.*, v.88, p.111-120, 1998; b) VASCA, E.; CARUSO, T.; IULIANO, M.; MANFREDI, C.; FONTANELLA, C.; TRIFUOGGI, M. Studies on metal oxalate complexes. I. Validation of the reversibility of the $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_{4(s)}$ electrochemical couple. *Ann. Chim.*, v.90, n.3-4, p.181-192, 2000.
80. MOLINA, M.; MELIOS, C. B. Tendências e perspectivas no estudo de equilíbrios em solução. *Quim. Nova*, v.11, n.3, p.291-298, 1988.
81. ANTUNES, A. J.; CANHOS, V. P. Aditivos em Alimentos. Campinas: UNICAMP/Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola/Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia. Coordenadoria da Indústria e Comércio, 1989.
82. UEMASU, I.; UMEZAWA, Y. Single ion activity at high ionic strengths with ion-selective electrodes and Debye-Hückel equation. *Anal. Chem.*, v.55, p.386-388, 1983.

- 83.CAPONE, S.; De ROBERTIS, A.; De STEFANO, C.; SAMMARTANO, S.; SCARCELLA, R. Ionic strength dependence of formation constants - X. Proton activity coefficients at various temperatures and ionic strengths and their use in the study of complex equilibria. *Talanta*, v.34, p.593-598, 1987.
- 84.PEZZA, L.; MOLINA, M.; MORAES, M.; MELIOS, C. B.; TOGNOLLI, J. O. Ionic medium effects on equilibrium constants. Part I. Proton, copper (II), cadmium (II), lead (II) and acetate activity coefficients in aqueous solution. *Talanta*, v.43, p.1689-1695, 1996.
- 85.MORAES, M.; MOLINA, M.; MELIOS, C. B.; TOGNOLLI, J. O.; PEZZA, L. Estudo potenciométrico da dependência dos coeficientes de atividade do íon acetato e do ácido acético com a força iônica, em meio aquoso. *Quim. Nova*, v.17, n.1, p.35-37, 1994.
- 86.TEIXEIRA, E.C.M. Eletrodos sensíveis a carboxilatos: construção e aplicação. 1989. 38 f. Iniciação à Pesquisa Científica. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Araraquara.
- 87.AMARAL, J.C.S. Construção e investigação de eletrodos de segunda espécie, sensíveis a carboxilatos. 1991. 72 f. Iniciação à Pesquisa Científica. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Araraquara.
- 88.PEZZA, L.; MOLINA, M.; MELIOS, C. B.; MORAES, M.; TOGNOLLI, J. O.; GOMES, H. M. Environmental coordination chemistry: binary systems comprising some bivalent cations and monocarboxylates in aqueous solution. Ionic medium effects on equilibrium constants. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, v.68, n.3, p.295-311, 1997.
- 89.PERES, A. M.; MORAES, M.; MOLINA, M. Aplicação de eletrodo de segunda espécie sensível a salicilato para a determinação de coeficientes de atividade iônica individuais, em meio aquoso. In: REUNIÃO ANUAL DA SBQ, 18., 1995, Caxambu. Resumos... p.QA-131.

90. PERES, A.M. Desenvolvimento e aplicação de eletrodo de segunda espécie, sensível a benzoato, visando a determinação de coeficientes de atividade iônica individuais, em meio aquoso. 1995. 69 f. Iniciação à Pesquisa Científica. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Araraquara.
91. a) CAVALHEIRO, A.C.V. Desenvolvimento e aplicação do eletrodo de segunda espécie sensível a oxalato, em meio aquoso. 1997. 48 f. Iniciação à Pesquisa Científica. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Araraquara. b) CAVALHEIRO, A. C. V.; MORAES, M.; PEZZA, L. Construção e aplicação físico-química de um eletrodo de segunda espécie, sensível ao íon oxalato, em meio aquoso. *Ecl. Quim.*, v.25, p.123-135, 2000.
92. CARLONI FILHO, J. Construção, investigação e aplicação de eletrodos de segunda espécie na determinação de constantes de produto de solubilidade e de coeficientes de atividade iônica individuais. 1998. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Araraquara.
93. MORAES, M.; PEZZA, L.; MELIOS, C. B.; MOLINA, M.; PEZZA, H.R.; PERES, A.M.; VILLAFRANCA, A. C.; CARLONI FILHO, J. Determinação da constante do produto de solubilidade do acetato mercurioso, com a variação da força iônica, em meio aquoso. *Ecl. Quim.*, v.21, p.133-140, 1996.
94. MORAES, M.; PEZZA, L.; MELIOS, C. B.; MOLINA, M.; PEZZA, H.R.; VILLAFRANCA, A. C.; PERES, A. M.; CARLONI FILHO, J. Determinação da constante do produto de solubilidade do benzoato mercurioso, com a variação da força iônica, em meio aquoso. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 10., 1996. São Carlos, *Anais ...* p.208-210.

95. PERES, A. M.; MORAES, M.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R.; MELIOS, C. B. An electrode of the second kind for benzoate determination in medicinal syrups. *Microchem. J.*, v.60, p.184-192, 1998.
96. FERREIRA, V. J. F.; CAVALHEIRO, A. C. V.; FAGNANI, E.; MORAES, M.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R.; MELIOS, C. B. An electrode of the second kind of aspirin determination in tablet formulations. *Anal. Sciences*, v.15, p.249-253, 1999.
97. MICROCAL™ ORIGIN™, version 5.0. Northampton: Microcal Software, Inc., 1991-1997.
98. OLIVEIRA, S. C. In: RELATÓRIO DE ATIVIDADES FAPESP, 2. Estudos sobre métodos de compostagem de resíduos sólidos domésticos: grau de maturação e qualidade do composto. Araraquara, ago/nov. 1998; fev./dez. 1999; mar./dez. 2000.
99. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T.A, *Principles of instrumental analysis*. 50. ed. Philadelphia: Saunders College Publishing and Harcourt Brace College Publishers, 1998. p.847.
100. PEZZA, L. *Sistemas binários envolvendo alguns íons metálicos bivalentes e monocarboxilatos em solução aquosa. Estudo sobre relações entre constantes de formação e força iônica do meio*. 1993. 247 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química do Campus de Araraquara, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara.
101. BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. *Electroquímica: princípios, métodos e aplicações*. Coimbra: Livraria Almedina, 1996. p.33-35.
102. GORDON, J.E. *The organic chemistry of electrolyte solutions*. New York: Wiley, 1975. p.36-37.
103. BRAUER, G. *Handbook of preparative inorganic chemistry*. New York: Academic Press, 1963. p. 27-29, 1120.
104. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. *Stability Constants Database*. Yorks: Academic Software, c1993. (disquete).

105. FRANKENTHAL, R. P. *Conductometry*, In: MEITES, L. (ed), *Handbook of Analytical Chemistry*. New York: Mc-Graw-Hill Book Company, 1963, p.5-29 – 5-32.
106. ZAREH, M. M.; AMIN, A. S. Characterization of a novel tellurite selective electrode. *Microchem. J.*, v.56, p.276-284, 1997.
107. STEIGMAN, J.; DOBROW, J. The interaction of antagonistic and cooperative electrolytes in water at 25°. A hypothesis concerning Anion-Exchange Resins. *J. Phys. Chem.*, v.72, n.10, p.3424-3436, 1968.
108. FENG, Q.; HIROHIKO, W. Evaluation of absolute stability constants of complexes - I. Theory and applications to the inorganic one-to-one complexes of iron(III) in perchlorate media. *Polyhedron*, v.7, n.4, p.291-295, 1988.
109. STOKES, R. H.; ROBINSON, R. A. Ionic hydration and activity in electrolyte solutions. *J. Phys. Chem.*, v.70, p.1870-1878, 1948.
110. JACKSON, G. E.; SEYMOUR, L. F. Formation constants at high ionic strength - I. Potentiometric determination of protonation constants for succinic, propionic and mono-methyl succinic acid in different ionic media. *Talanta*, v.42, n.1, p.5-8, 1995.
111. JACKSON, G. E.; SEYMOUR, L. F. Formation constants at high ionic strength - II. The ionic strength correction of formation constants using a simplified Pitzer equation. *Talanta*, v.42, n.1, p.9-16, 1995.

APÊNDICE A

[91a]

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

**Desenvolvimento e aplicação do
eletrodo de segunda espécie sensível a
oxalato, em meio aquoso.**

Ana Cristina Villafranca Cavalheiro

Monografia apresentada ao Instituto de
Química do Campus de Araraquara - UNESP

Orientadora: **Prof^ª. Dr^a. Mercedes de Moraes**

Araraquara

-1997-

“ A ciência é a procura da verdade, não é um jogo no qual uma pessoa tenta derrubar seus oponentes, prejudicar outras pessoas ... ”

Linus Pauling

“O acaso só favorece a mente preparada.”

Louis Pasteur

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO	77
II. OBJETIVOS	78
III. PARTE EXPERIMENTAL	80
1. Preparação e padronização das soluções de trabalho, síntese do oxalato mercurioso e construção do eletrodo.	80
1.1. Preparação da solução de perclorato de sódio	80
1.2. Preparação da solução de ácido clorídrico	80
1.3. Preparação da solução de cloreto de sódio	80
1.4. Preparação da solução de oxalato dissódico	80
1.5. Preparação da solução de acetato de sódio	81
1.6. Síntese do oxalato mercurioso	81
1.7. Construção do eletrodo	81
1.8. Preparação das soluções para medidas	82
1.8.a. Determinação das curvas analítica	82
1.8.b. Estudo de interferente na resposta do eletrodo Pt Hg Hg ₂ Ox Grafite	83
2. Método utilizado para aquisição dos dados experimentais	84
2.1. Determinação das curvas de calibração	84
2.2. Estudo de interferente	84
3. Condicionamento dos eletrodos	85
IV. TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS	86
1. Curva de calibração	86
2. Obtenção dos coeficientes de atividade iônica individuais	87
3. Determinação dos valores de K _{ps}	87
V. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES	89
1. Determinação do tempo de resposta do eletrodo Pt Hg Hg ₂ Ox Grafite e curva de calibração preliminar	89
2. Determinação das curvas de calibração	94
3. Determinação da dependência do coeficiente de atividade do íon oxalato com a força iônica do meio	105
4. Determinação dos valores de K _{ps}	107
5. Estudo de interferentes	108
6. Repetibilidade	113
V. CONCLUSÕES	114
VII. PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO	115
VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116

I. INTRODUÇÃO

No Departamento de Química Analítica do Instituto de Química do Campus de Araraquara da UNESP existe uma linha de pesquisa intitulada "Compostos de coordenação: equilíbrios em solução e aplicações analíticas", dentro da qual um grupo de pesquisadores vêm desenvolvendo seus trabalhos de pesquisa visando encontrar relações matemáticas entre as constantes de formação de sistemas constituídos por íons metálicos e ligantes orgânicos de interesse químico, biológico, farmacológico, ambiental, em alimentos [1], etc., em solução aquosa, com a composição e força iônica (I) do meio [2].

Alguns pesquisadores têm empregado eletrodos íon-seletivos para a avaliação de coeficientes de atividade individuais de certos íons [3,4].

O estudo de eletrodos sensíveis a ligantes orgânicos (carboxilatos) justifica-se com base em que medidas de potencial de célula potenciométrica, onde eles configuram como eletrodo indicador, podem fornecer dados que permitem a determinação do coeficiente de atividade iônica do ligante orgânico correspondente, o que facilita 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 do meio [5,6]. 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., pois permitem a interconversão de valores de constantes de formação de um dado sistema de uma força iônica para qualquer outra, dentro do intervalo experimental de I estudado e permitem também a determinação das constantes termodinâmicas de estabilidade destes mesmos sistemas.

Neste laboratório, desde 1988, vem sendo desenvolvido trabalho de pesquisa sobre eletrodos de segunda espécie do tipo: $\text{PtlHg|Hg}_2\text{L}_n$ (onde: L = formiato [7,8], acetato [6,8,9], propionato [7,8,10], butirato [7], salicilato [11,12], benzoato [13,14], oxalato [15] e malonato [16]), incluindo a imobilização dos sensores em matriz de grafite na forma de pastilha prensada, a construção dos eletrodos e sua caracterização (envolvendo determinação potenciométrica do tempo de resposta; determinação da curva de calibração: intervalo linear de concentração, inclinação e potencial formal; verificação do tempo de vida útil e da reprodutibilidade destas características básicas em função do tempo de uso), em meio aquoso a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ e força iônica ajustada com NaClO_4 a 0,500 mol/L [8,11,13,15,16]; assim como a aplicação na determinação dos coeficientes molares de atividade iônica individuais dos íons carboxilatos aos quais os eletrodos são sensíveis, em função da variação da força iônica do meio, no intervalo de 0,300 a 2,00 ou 3,00 mol/L

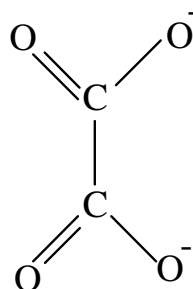
[6,9,10,12,14]. Outra aplicação se refere ao emprego dos resultados dos potenciais formais de um dado eletrodo indicador, no cálculo dos valores das constantes do produto de solubilidade (K_{ps}) (em todas as forças iônicas estudadas) do sal mercurioso pouco solúvel, que constitui o sensor do eletrodo em questão; assim como o resultado do potencial normal, permite calcular o valor de K_{ps} termodinâmico [17-20].

Existem na literatura, vários estudos sobre a determinação de oxalato em amostras reais, tais como: suco de laranja [21], extrato de espinafre [22], urina [23-28] e plasma sanguíneo [26-28].

II. OBJETIVOS

Em sequência aos trabalhos já iniciados neste laboratório sobre desenvolvimento e aplicação de eletrodos sensíveis a carboxilatos [6-20], o presente trabalho tem como objetivo a construção e aplicação do 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, através de medidas potenciométricas 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 (ajustada com NaClO₄), e o tratamento destes dados em função do logaritmo da concentração do íon oxalato para cada valor de força iônica estudada, a (25,0 ± 0,1) °C, visando: 1) determinação das curvas de calibração, 2) a determinação de coeficientes molares de atividade do íon oxalato, em meio aquoso, 3) a determinação das constantes condicionais do produto de solubilidade (K_{ps}) do oxalato mercurioso (Hg₂Ox), e da constante termodinâmica do produto de solubilidade ($^T K_{ps}$) do mesmo sal pouco solúvel (em força iônica nula); e o estudo de interferente (íon acetato) na resposta deste eletrodo, verificando a possibilidade de ampliar suas aplicações para análises quantitativas, em amostras reais.

O íon oxalato apresenta a seguinte estrutura:



íon oxalato = Ox

O estudo do eletrodo $\text{Pt|Hg|Hg}_2\text{Ox|Grafite}$, para o presente trabalho inclui as seguintes etapas:

1. Preparação e padronização das seguintes soluções, todas com força iônica ajustada no intervalo de 0,300 a 1,200 mol/L:
 - perclorato de sódio;
 - oxalato dissódico;
 - cloreto de sódio 0,010 mol/L.
2. Preparação e padronização da solução de ácido clorídrico.
3. Síntese do oxalato mercurioso.
4. Imobilização da pasta e construção do eletrodo $\text{Pt|Hg|Hg}_2\text{Ox|Grafite}$.
5. Determinação das características básicas do eletrodo $\text{Pt|Hg|Hg}_2\text{Ox|Grafite}$ em solução de $I = 0,500$ mol/L, ajustada com NaClO_4 .
6. Aquisição dos dados potenciométricos experimentais em função da variação da concentração do íon oxalato para cada valor de força iônica preestabelecida.
7. Tratamento dos dados de $E_{\text{cel.}} \text{ vs. } \log [\text{Ox}]$ para cada valor de força iônica.
8. Tratamento conjunto dos dados, em todas as forças iônicas, para obtenção da função $\phi_L(I)$, conforme equação (5), capítulo IV, item 2 deste trabalho.
9. Determinação dos coeficientes de atividade iônica individuais para cada força iônica.
10. Preparo e padronização das seguintes soluções, todas com força iônica ajustada: perclorato de sódio, oxalato de sódio, cloreto de sódio e acetato de sódio.
11. Aquisição dos dados potenciométricos experimentais em função da variação da concentração do interferente (íon acetato).

III. 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 crescimento de fungo nas soluções de interesse. O mercúrio usado foi purificado e destilado em nosso laboratório. Todas as operações foram realizadas em sala climatizada a $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, onde encontram-se instalados os equipamentos de medida.

1. Preparação e padronização das soluções de trabalho, síntese do oxalato mercuroso e construção do eletrodo.

1.1. Preparação da solução de perclorato de sódio

Foi preparada previamente solução concentrada de perclorato de sódio (NaClO_4), aproximadamente 6 mol/L, e padronizada em triplicata por gravimetria, secando-se 3,000 mL da solução a $110 - 115^\circ\text{C}$, até peso constante. Esta solução concentrada foi então diluída para as concentrações de interesse, e utilizada para o ajuste da força iônica de todas as soluções estudadas.

1.2. Preparação da solução de ácido clorídrico

Foi preparado 1L de solução de ácido clorídrico (HCl), aproximadamente 0,25 mol/L, posteriormente padronizada em triplicata, com solução de hidróxido de sódio (NaOH), recém padronizada com ftalato ácido de potássio (padrão primário).

1.3. Preparação da solução de cloreto de sódio

Foram preparados 150 mL de cloreto de sódio (NaCl), exatamente 0,100 mol/L (a massa foi pesada em balança analítica). Esta solução foi preparada com água deionizada, previamente fervida e, termostatizada a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

1.4. Preparação da solução de oxalato dissódico

Foram preparados 500 mL de solução de oxalato dissódico (Na_2Ox), aproximadamente 0,2 mol/L, que posteriormente foi padronizada em triplicata com

solução de HCl, previamente padronizado com solução de NaOH (esta padronizada com ftalato ácido de potássio).

1.5. Preparação da solução de acetato de sódio

Foram preparados 50 mL de solução de acetato de sódio (NaAc), aproximadamente 0,1 mol/L, que posteriormente foi padronizada em triplicata com solução de HCl, previamente padronizada com solução de NaOH (esta padronizada com ftalato ácido de potássio).

1.6. Síntese do oxalato mercurioso

O oxalato mercurioso foi sintetizado da seguinte maneira: dissolveu-se 24,5g de oxalato dissódico em aproximadamente 660 mL de água deionizada. Acrescentou-se a esta solução, através de uma bureta, cerca de 180,5 mL de solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ - 0,395 N, gota à gota, sob agitação constante com agitador magnético. Após toda a adição da solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, prosseguiu-se a agitação no frasco reacional por mais, aproximadamente, 20 minutos, para garantir uma boa precipitação do sal.

O precipitado formado foi filtrado em funil de vidro sinterizado e lavado exaustivamente com água deionizada, para eliminar o excesso de oxalato dissódico.

O produto obtido foi deixado até completa secagem em dessecador (contendo CaCl_2 como secante) à pressão reduzida, à temperatura ambiente, até obter massa constante em balança analítica.

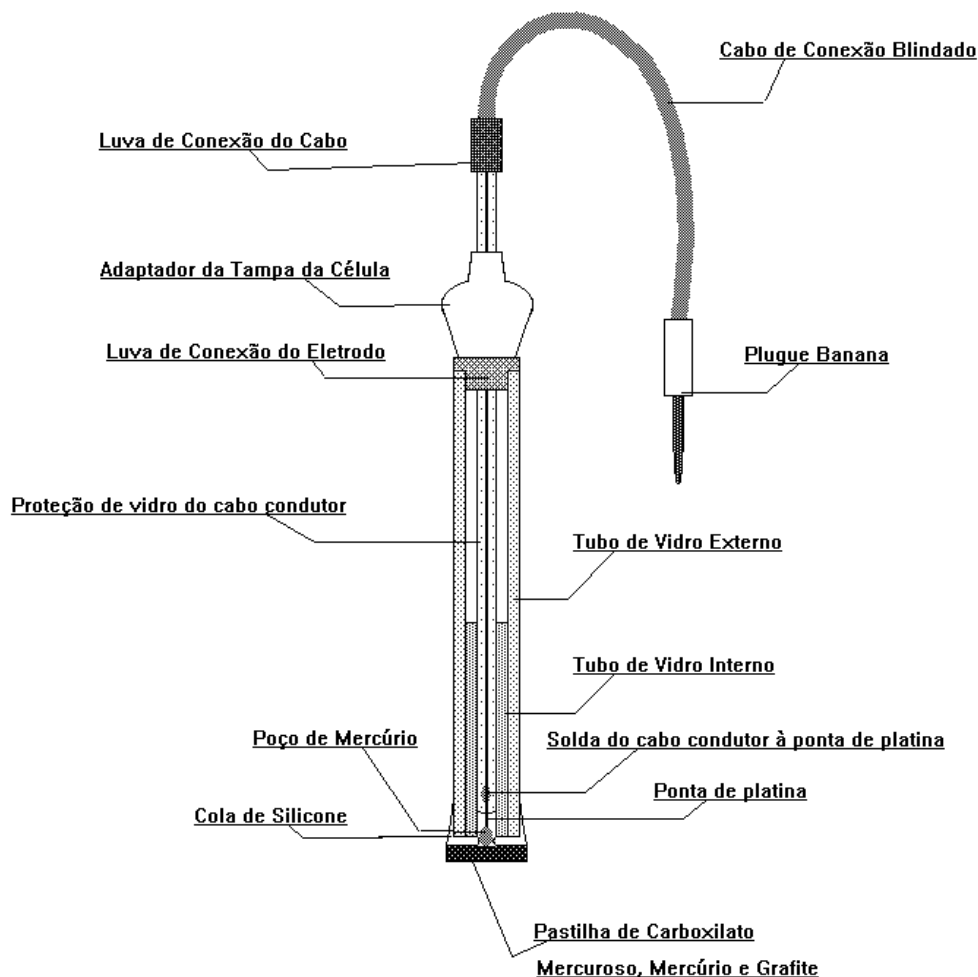
Todo resíduo ou solução descartável, contendo mercúrio (em qualquer estado de oxidação), foi mantido em reservatórios apropriados para descarte de metais pesados.

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

1.7. Construção do eletrodo

A imobilização da pasta $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Ox}$ em matriz de grafite foi efetuada partindo-se de aproximadamente 1,5g de oxalato mercurioso, 0,45g de grafite em pó e 0,03g de mercúrio metálico, onde os respectivos reagentes foram homogeneizados em almofariz de ágata. Cerca de 1,0g da pasta preparada foi tomada e submetida a prensagem uniaxial, utilizando um molde de aço e prensa hidráulica, à pressão de 10 ton/m², por 5 minutos aproximadamente. A pastilha obtida pesou cerca de 1,0g com diâmetro de 1,3 cm e altura de 1,5 mm

aproximadamente. Foi construído o eletrodo $\text{Pt}|\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Grafite}$, conforme mostra o Esquema 1.



Esquema 1: Eletrodo $\text{Pt}|\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Grafite}$

1.8. Preparação das soluções para medidas

1.8.a. Determinação das curvas de calibração.

Foram preparadas soluções de oxalato dissódico 0,100 mol/L, a partir de solução padronizada do mesmo reagente, preparada anteriormente (conforme subitem 1.4 deste capítulo), onde para cada uma das soluções ajustou-se a força iônica num intervalo de 0,300 a 1,200 mol/L (NaClO_4) e, posteriormente, foram repadronizadas com HCl, previamente padronizado com NaOH.

Foram preparadas soluções de perclorato de sódio a partir de solução concentrada do mesmo reagente, preparada anteriormente (conforme subitem 1.1 deste capítulo), em força iônica compreendida no intervalo de 0,300 a 1,200 mol/L.

Foram preparadas soluções de cloreto de sódio 0,010 mol/L, a partir de solução preparada anteriormente (conforme subitem 1.3 deste capítulo), onde para cada uma das soluções ajustou-se a força iônica num intervalo de 0,300 a 1,200 mol/L (NaClO_4).

A célula potenciométrica 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, 0,500 mL de solução de oxalato dissódico 0,100 mol/L, 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, até um total de 30,000 mL da “solução titulante”. Esta célula foi utilizada para todas as experiências, inclusive a de determinação de tempo de resposta, sendo que neste caso o volume total de “solução titulante” foi de 20,000 mL.

1.8.b. Estudo de interferente na resposta do eletrodo $\text{Pt|Hg|Hg}_2\text{Ox|Grafite}$.

Foram preparadas soluções de oxalato dissódico $1,4 \cdot 10^{-2}$ e $3,2 \cdot 10^{-3}$ mol/L, a partir de solução padronizada do mesmo reagente, preparada anteriormente (conforme subitem 1.4 deste capítulo), onde ajustou-se a força iônica em 0,700 mol/L (NaClO_4).

Foi preparada uma solução de perclorato de sódio a partir de solução concentrada do mesmo reagente, preparada anteriormente (conforme subitem 1.1 deste capítulo), em força iônica 0,700 mol/L.

Foi preparada uma solução de cloreto de sódio 0,010 mol/L, a partir de solução preparada anteriormente (conforme subitem 1.3 deste capítulo), onde ajustou-se a força iônica em 0,700 mol/L (NaClO_4).

Foram preparadas soluções de acetato de sódio $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, a partir de solução padronizada do mesmo reagente, preparada anteriormente (conforme subitem 1.5 deste capítulo), contendo oxalato dissódico $1,4 \cdot 10^{-2}$ e $3,2 \cdot 10^{-3}$ mol/L, a partir de solução padronizada do mesmo reagente, preparada anteriormente (conforme subitem 1.4 deste capítulo), onde ajustou-se a força iônica em 0,700 mol/L (NaClO_4).

A célula potenciométrica foi preparada da seguinte maneira: acrescentou-se 50,000 mL de solução de oxalato dissódico em concentrações correspondentes ao valor médio e ao valor mínimo de $\log [\text{Ox}]$ obtidos através da curva de calibração ($I = 0,700$ mol/L), uma ponta de espátula de oxalato mercurioso sólido. Esta solução foi deixada sob agitação até a saturação da solução de medida com o oxalato mercurioso (cerca de 30 minutos); em seguida foram adicionados automaticamente pelo titulador potenciométrico, incrementos constantes, até um

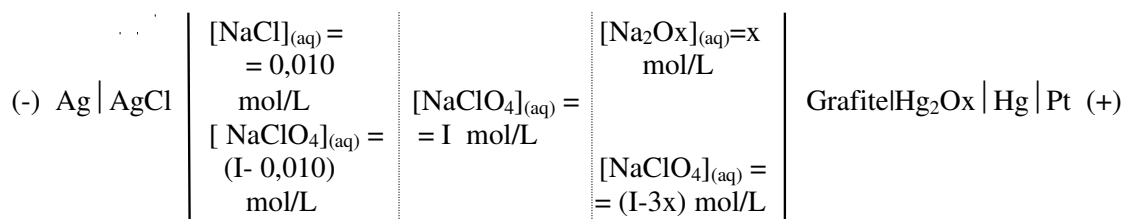
total de 30,000 mL da solução do interferente (NaAc), contendo Na₂Ox na mesma concentração dos 50,000 mL de partida, para não diluí-la.

2. Método utilizado para aquisição dos dados experimentais

Foi utilizado o método potenciométrico visando alcançar os objetivos do presente trabalho.

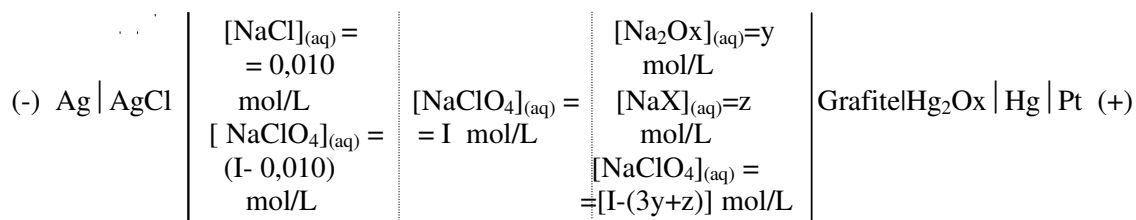
As medidas potenciométricas foram realizadas, mediante o uso do titulador automático "Titroprocessor Metrohm", mod. 670 (com precisão de $\pm 0,1$ mV), acoplado a buretas de pistão automáticas "Metrohm", mod. 665 (com precisão de $\pm 0,001$ mL), utilizando-se duas células potenciométricas: 2.1) para a determinação das curvas de calibração e 2.2) para o estudo de interferentes, ambas termostatizadas ($25,0 \pm 0,1$) °C:

2.1. Determinação das curvas de calibração



onde: x variou com a adição de incrementos de solução de Na₂Ox à solução de NaClO₄ de mesma I, para cada experiência.

2.2. Estudo de interferente



onde: Ox é o analito, X é o íon interferente, y é mantido constante e z varia com a adição de incrementos de solução de NaX à solução de Na₂Ox + NaClO₄.

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

3. Condicionamento dos eletrodos

O eletrodo de referência Ag|AgCl de dupla junção líquida foi condicionado com solução de NaCl - 0,010 mol/L (força iônica ajustada com solução de NaClO₄), e a ponte salina com solução de NaClO₄, na mesma força iônica.

O eletrodo indicador Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, foi deixado imerso em uma pequena porção da solução de oxalato dissódico 0,100 mol/L, na devida força iônica, ajustada com solução de NaClO₄, nas experiências para a obtenção das curvas de calibração. Nas experiências de estudo de interferente, foi deixado imerso em uma pequena porção da solução de oxalato dissódico $1,4 \cdot 10^{-2}$ e $3,2 \cdot 10^{-3}$ mol/L, em força iônica 0,700 mol/L (NaClO₄). Quando necessário, o poço de mercúrio interno (Hg°) foi trocado por um outro puro.

O tempo de condicionamento para os dois eletrodos acima descritos foi de, no mínimo, 4 horas.

A superfície externa da pastilha sensora do eletrodo indicador foi renovada por polimento em folha de papel sulfite virgem, lavada e seca (em papel absorvente), imediatamente antes da realização de cada experiência.

IV. TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

1. Curva de calibração

A força eletromotriz ($E_{\text{cel.}}$) da célula (descrita no item 2.1.), pode ser dada por:

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

onde:

$E_{\text{ind.}}$ = potencial do eletrodo indicador,

$E_{\text{ref.}}$ = potencial do eletrodo de referência = 340,5 mV, nas condições experimentais,

E_j = potencial de junção líquida (considerado $\cong$ zero).

ou, por:

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

onde: a_{Ox} = atividade do íon oxalato = Ox.

$a_{\text{Ox}} = y_{\text{Ox}} \cdot [\text{Ox}]$; y_{Ox} = coeficiente molar de atividade do íon Ox;

$[\text{Ox}]$ = concentração do íon Ox (mol/L)

S = inclinação da curva de calibração (coeficiente de Nernst)

$(E_{\text{ox}}^{\circ'})_o = E_{\text{Hg2Ox|Hg}}^{\circ} - E_{\text{ref}} + E_j$, sendo:

$E_{\text{Hg2Ox|Hg}}^{\circ}$ = potencial normal do eletrodo indicador

$E_j = X_{\text{Ox}} \cdot [\text{Ox}]$ = potencial de junção líquida (considerado $\cong$ 0).

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

A equação (1a), pode ser desmembrada:

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

Considerando-se o potencial formal da célula como:

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

Supondo y_{Ox} = constante, quando I = constante, tem-se:

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

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

Para a obtenção dos ajustes das curvas de calibração, foi utilizado o software PCEIS [29], o qual permite determinar os parâmetros da curva de calibração do eletrodo $\text{Pt|Hg|Hg}_2(\text{Ox})|\text{Grafite}$ nas diversas forças iônicas estudadas.

Os cálculos foram realizados com auxílio de micro computadores DX2-486, 66MHz, padrão IBM e Pentium, 166MHz, padrão IBM, munido de impressora Deskjet 870 Cxi (o último adquirido com verba concedida pela FAPESP, proc. 1997/2920-5).

2. Obtenção dos coeficientes de atividade iônica individuais

A expressão genérica utilizada para obter os valores de $\log y_{\text{Ox}}$, válida para misturas de eletrólitos [2,30] é a seguinte:

$$\phi_L(I) = \log y_L = a I^{1/2} + bI + cI^{3/2} + dI^2 + \dots \quad (5)$$

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

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

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

Dispondo-se de suficientes pares de valores (I , $E_{\text{Ox}}^{\circ'}$), foram determinados os parâmetros envolvidos na equação (6) e portanto a dependência entre y_{Ox} e a força iônica do meio, conforme mostra a equação (5).

3. Determinação dos valores de K_{ps} .

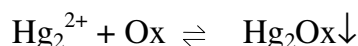
Considerando-se a meia-reação:



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

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

Entretanto existe o seguinte equilíbrio na superfície do eletrodo de segunda espécie $\text{Pt}|\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Grafite}$:



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:

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

A equação (10) pode ser desmembrada:

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

Considerando-se o potencial formal do eletrodo indicador de segunda espécie, acima mencionado, como:

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

Substituindo-se a equação (12) na (11), tem-se a equação de sua curva de calibração:

$$E_{\text{ind.}} = E^{\circ'}_{\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Hg}} - 59,16/2 \log [\text{Ox}] \quad (13)$$

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

$$\log K_{\text{ps}} = 2[(E^{\circ'}_{\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Hg}} - E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}})/59,16] \quad (14)$$

Através das curvas de calibração experimentais, foi possível estimar o valor do potencial formal do eletrodo indicador empregando-se as equações (1) e (13). Os valores do K_{ps} foram obtidos a partir do $E'_{Hg_2Ox|Hg}$ do E° do sistema $Hg_2^{2+}|Hg$ (790 mV), utilizando a equação (14).

V. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

1. Determinação do tempo de resposta do eletrodo $Pt|Hg|Hg_2Ox|Grafite$ e curva de calibração preliminar.

Foi realizada uma experiência em força iônica igual a 0,500 mol/L ($NaClO_4$), através de medida potenciométrica, variando-se a concentração do íon oxalato, e medindo-se para cada concentração de oxalato o correspondente potencial da célula, para assim determinar o tempo de estabilização da medida do potencial, ou seja, o tempo de resposta do eletrodo. As medidas foram realizadas no aparelho e célula potenciométrica descritos no capítulo III, item 2.1. deste trabalho e os dados experimentais são apresentados na Tabela I. O comportamento do eletrodo pode ser verificado através da Figura 1, onde observa-se que o tempo de resposta do eletrodo foi de aproximadamente 0,5 minuto (30 segundos).

Fixando o tempo de resposta de 30 s, uma experiência preliminar foi realizada em força iônica 0,500 mol/L. Desta maneira, foi obtida uma curva de calibração preliminar ($E_{cel.} \text{ vs. } -\log [Ox]$), conforme mostra a Figura 2, onde foram determinadas as características do eletrodo: sua resposta nernstiana frente ao íon oxalato, potencial formal da célula e do eletrodo indicador, fórmula mínima do sal mercurioso da pastilha, isto é, 2:1 (Hg_2Ox) e o intervalo linear de $[Ox]$, nas condições experimentais (Tabela II)

Tabela I: Dados referentes ao gráfico da determinação do tempo de resposta do eletrodo de segunda espécie Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, em solução de Na₂Ox (I = 0,500 mol/L), através de medidas de potencial da célula (E_{cel.}) em mV.

Tempo (s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
V _{Na2Ox} (mV)												
2,000	144,0	142,9	142,8	142,7	142,7	142,6	142,6	142,6	142,6	142,6	142,6	142,6
3,500	139,2	138,5	138,4	138,4	138,4	138,4	138,4	138,4	138,4	138,4	138,4	138,4
5,000	136,2	135,6	135,5	135,4	135,4	135,4	135,4	135,4	135,4	135,4	135,4	135,5
6,500	133,8	133,4	133,3	133,2	133,2	133,2	133,2	133,2	133,2	133,2	133,2	133,2
8,000	131,9	131,6	131,5	131,5	131,4	131,4	131,4	131,4	131,4	131,4	131,4	131,4
9,500	130,4	130,1	130,0	130,0	129,9	129,9	129,9	129,9	129,9	129,9	129,9	129,9
11,000	129,0	128,8	128,7	128,7	128,7	128,7	128,7	128,7	128,7	128,7	128,7	128,7
12,500	127,9	127,8	127,7	127,6	127,6	127,6	127,6	127,6	127,5	127,5	127,5	127,5
14,000	126,8	126,7	126,6	126,6	126,5	126,5	126,5	126,5	126,5	126,5	126,5	126,5
15,500	125,9	125,8	125,7	125,7	125,7	125,7	125,7	125,7	125,6	125,6	125,6	125,6
17,000	125,1	125,0	124,9	124,9	124,9	124,9	124,9	124,9	124,8	124,8	124,8	124,8
18,500	124,3	124,2	124,1	124,1	124,1	124,1	124,1	124,1	124,1	124,1	124,1	124,1
20,000	123,6	123,5	123,5	123,5	123,5	123,5	123,5	123,4	123,4	123,4	123,4	123,4

Tempo (s)	360	390	420	450	480	510	540	570	600	[Na ₂ Ox]	log [Ox]
V _{Na2Ox} (mV)										mol/L x10 ²	
2,000	142,6	142,6	142,6	142,6	142,6	142,6	142,6	142,7	142,7	1,181	-1,928
3,500	138,4	138,5	138,5	138,5	138,5	138,5	138,5	138,5	138,5	1,899	-1,721
5,000	135,5	135,5	135,5	135,5	135,5	135,5	135,5	135,5	135,6	2,510	-1,600
6,500	133,2	133,2	133,2	133,3	133,3	133,3	133,3	133,3	133,3	3,035	-1,518
8,000	131,4	131,4	131,4	131,4	131,4	131,5	131,5	131,5	131,5	3,492	-1,457
9,500	130,0	129,9	129,9	129,9	129,9	129,9	129,9	129,9	129,9	3,893	-1,410
11,000	128,7	128,7	128,7	128,7	128,6	128,6	128,6	128,6	128,7	4,248	-1,372
12,500	127,5	127,5	127,5	127,5	127,5	127,5	127,5	127,4	127,4	4,564	-1,341
14,000	126,5	126,5	126,5	126,5	126,4	126,5	126,5	126,4	126,4	4,847	-1,315

15,500	125,6	125,6	125,6	125,6	125,6	125,6	125,5	125,5	125,5	5,102	-1,292
17,000	124,8	124,8	124,8	124,8	124,7	124,7	124,7	124,7	124,7	5,334	-1,273
18,500	124,0	124,0	124,0	124,0	124,0	124,0	124,0	124,0	124,0	5,544	-1,256
20,000	123,4	123,4	123,3	123,3	123,3	123,3	123,3	123,3	123,3	5,737	-1,241

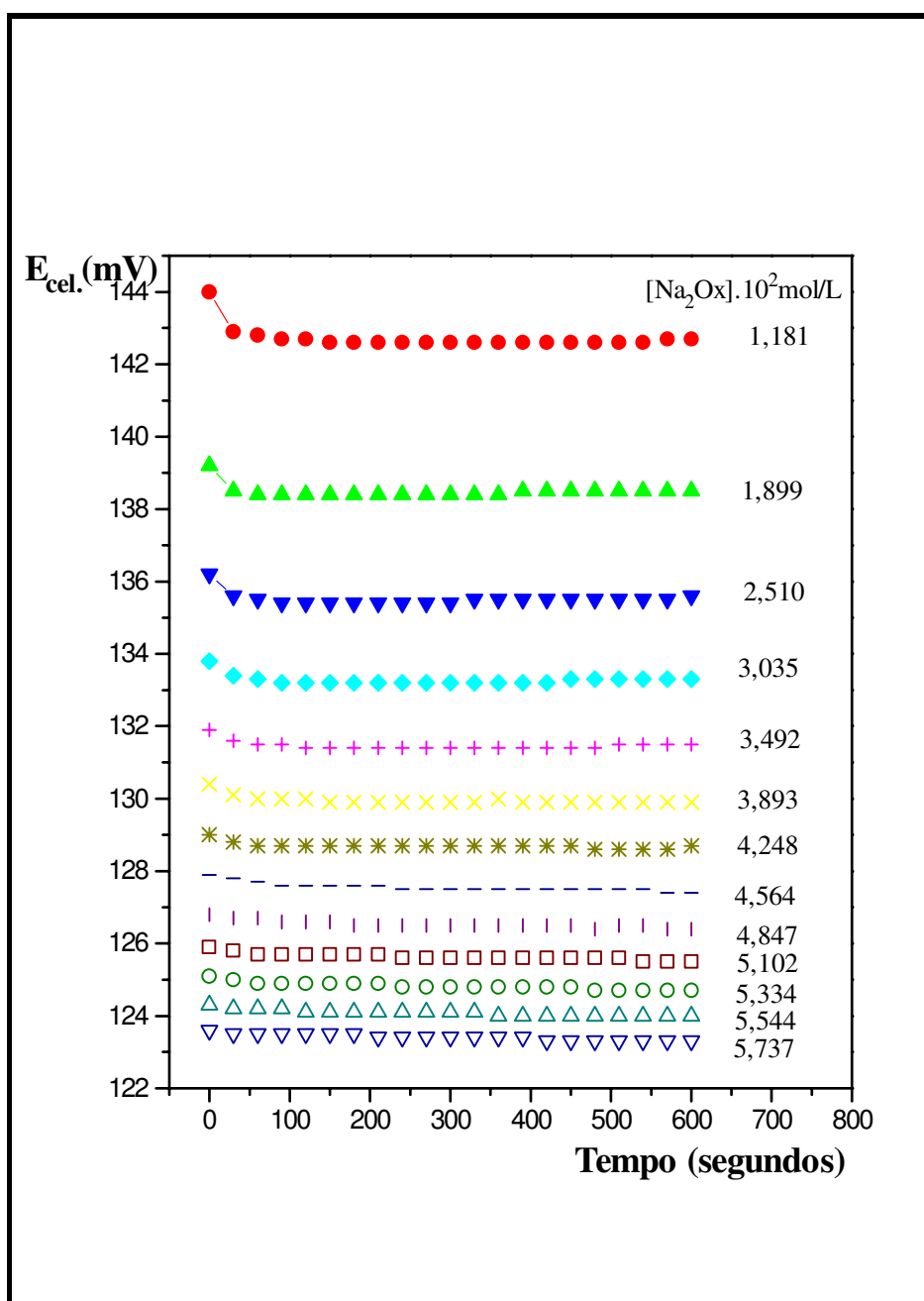


Figura 1: Determinação do tempo de resposta do eletrodo de segunda espécie Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, em solução de oxalato dissódico, I = 0,500 mol/L (ajustada com NaClO₄), a (25,0 ± 0,1)°C.

Tabela II: Dados referentes a curva de calibração preliminar do eletrodo Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, I=0,500 mol/L (NaClO₄) e temperatura (25,0 ± 0,1)°C.

E _{cel.} (mV)	[Ox]x10 ² (mol/L)	log [Ox]	E _{cel.} (mV)	[Ox]x10 ² (mol/L)	log [Ox]
126,4	3,4202*	-1,46595*	122,9	4,6130	-1,33602
126,2	3,4922*	-1,45690*	122,8	4,6614	-1,33148
126,0	3,5626*	1,44824*	122,7	4,7090	-1,32707
125,7	3,6315*	-1,43992*	122,5	4,7558	-1,32278
125,5	3,6989*	-1,43192*	122,4	4,8017	-1,31860
125,3	3,7650*	-1,42424*	122,3	4,8469	-1,31454
125,2	3,8297*	-1,41684*	122,2	4,8913	-1,31058
124,9	3,8931*	-1,40971*	122,0	4,9349	-1,30672
124,8	3,9552*	-1,40284*	121,9	4,9778	-1,30296
124,6	4,0160*	-1,39621*	121,8	5,0200	-1,29930
124,4	4,0756	-1,38980	121,7	5,0615	-1,29572
124,3	4,1341	-1,38362	121,6	5,1023	-1,29223
124,1	4,1915	-1,37764	121,5	5,1424	-1,28883
123,9	4,2477	-1,37185	121,3	5,1819	-1,28551
123,8	4,3029	-1,36624	121,2	5,2208	-1,28226
123,6	4,3570	-1,36081	121,2	5,2590*	-1,27909*
123,5	4,4101	-1,35555	121,0	5,2967*	-1,27600*
123,3	4,4622	-1,35045	120,9	5,3338*	-1,27297*
123,2	4,5134	-1,34550	120,9	5,3702*	-1,27001*
123,1	4,5636	-1,34069	120,7	5,4062*	-1,26711*

*Valores que desviam da equação da curva de calibração e portanto foram desconsiderados no ajuste (Figura 2).

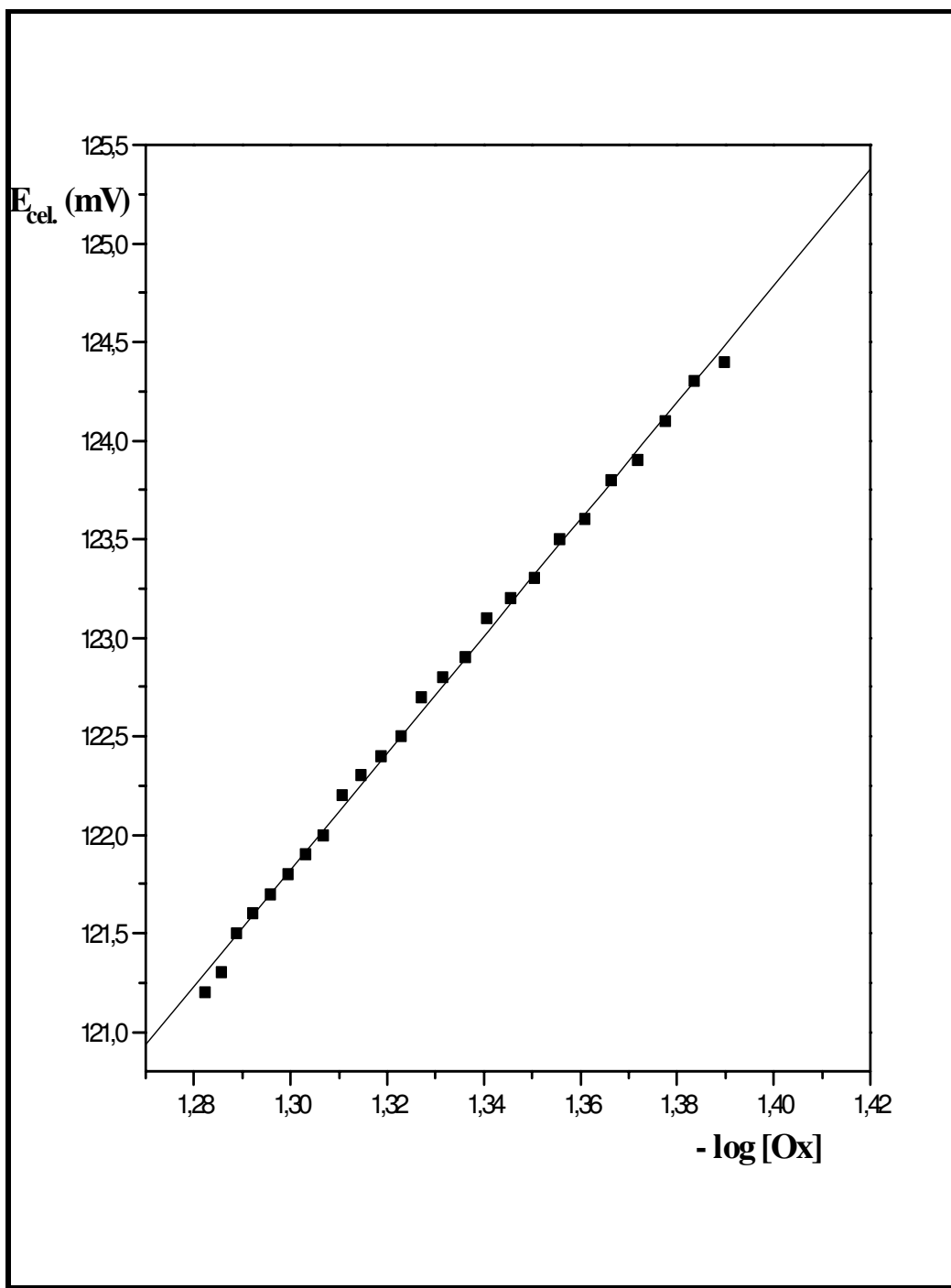


Figura 2: Curva de calibração preliminar do eletrodo de segunda espécie $\text{Pt}|\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Grafite}$, em solução de oxalato dissódico, $I = 0,500 \text{ mol/L}$ (ajustada com NaClO_4), para tempo de resposta = 30 s e temperatura = $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Quadrados = dados experimentais; curva contínua = equação ajustada: $E_{\text{cel.}} = 83,3 - 29,61 \log[\text{Ox}]$.

2. Determinação das curvas de calibração

Foram realizadas medidas potenciométricas, para a determinação das curvas de calibração do eletrodo de segunda espécie $\text{Pt|Hg|Hg}_2\text{Ox|Grafite}$, sensível ao íon oxalato, em diferentes forças iônicas, ajustadas com solução de NaClO_4 , no intervalo de 0,300 a 1,200 mol/L, utilizando-se a mesma célula potenciométrica e aparelho descrito no capítulo III, item 2.1., deste trabalho.

A célula potenciométrica foi mantida em termostatização a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, por aproximadamente trinta minutos, antes de se dar o início as leituras. O tempo de resposta do eletrodo foi fixado em 30 segundos (conforme experiência realizada em força iônica 0,500 mol/L, apresentada no item 1 deste capítulo), para as experiências realizadas em todas as forças iônicas ($I = 0,300$ a $1,200$ mol/L).

Os dados de potencial ($E_{\text{cel.}}$) medidos em mV, as concentrações de oxalato dissódico, $[\text{Ox}]$, em mol/L e o logaritmo das concentrações de oxalato dissódico, $(\log[\text{Ox}])$, são apresentados nas Tabelas III - VII, respectivamente, para cada força iônica estudada, de 0,300 e 1,200 mol/L. As respectivas curvas de calibração do eletrodo ($E_{\text{cel.}}$ vs. $-\log[\text{Ox}]$) para cada uma das forças iônicas podem ser observadas nas Figuras 3 - 7. Aos dados experimentais foram ajustadas equações lineares, conforme apresentadas nas correspondentes legendas das Figuras. Todas as curvas apresentam inclinações negativas, em decorrência da natureza do eletrodo, isto é, o eletrodo é sensível a um ânion, o qual está em equilíbrio com seu sal mercurioso pouco solúvel: $\text{Hg}_2\text{Ox} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{Ox}$.

O conjunto das equações das curvas de calibração obtidas para o eletrodo, em todas as forças iônicas estudadas, encontram-se na tabela VIII.

Tabela III: Dados referentes a curva de calibração do eletrodo Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, I=0,300 mol/L (NaClO₄) e temperatura (25,0 ± 0,1)°C.

E _{cel.} (mV)	[Ox]x10 ² (mol/L)	log [Ox]	E _{cel.} (mV)	[Ox]x10 ² (mol/L)	log [Ox]
120,0*	5,4436*	-1,26411*	118,5	6,1660	-1,21000
119,9*	5,4777*	-1,26140*	118,4	6,1901	-1,20830
119,9*	5,5113*	-1,25875*	118,4	6,2140	-1,20663
119,8*	5,5444*	-1,25615*	118,3	6,2375	-1,20499
119,7*	5,5771*	-1,25359*	118,3	6,2607	-1,20338
119,6*	5,6092*	-1,25110*	118,2	6,2837	-1,20178
119,6*	5,6409*	-1,24865*	118,2	6,3064	-1,20022
119,5*	5,6721*	-1,24626*	118,2	6,3288	-1,19868
119,5*	5,7029*	-1,24390*	118,1	6,3509	-1,19716
119,4*	5,7332*	-1,24160*	118,1	6,3728	-1,19567
119,3*	5,7631*	-1,23934*	118,0	6,3944	-1,19420
119,3*	5,7926*	-1,23713*	118,0	6,4157	-1,19276
119,2*	5,8217*	-1,23495*	117,9	6,4368	-1,19133
119,1*	5,8503*	-1,23282*	117,9	6,4576	-1,18993
119,1	5,8786	-1,23073	117,9	6,4782	-1,18855
119,0	5,9065	-1,22867	117,8	6,4986	-1,18718
119,0	5,9341	-1,22665	117,8	6,5187	-1,18584
118,9	5,9612	-1,22467	117,7	6,5386	-1,18452
118,8	5,9880	-1,22272	117,7	6,5583	-1,18321
118,8	6,0144	-1,22081	117,6	6,5777	-1,18193
118,7	6,0405	-1,21893	117,6*	6,5969*	-1,18066*
118,7	6,0663	-1,21708	117,6*	6,6160*	-1,17940*
118,6	6,0917	-1,21526	117,6*	6,6347*	-1,17818*
118,6	6,1168	-1,21348	117,5*	6,6533*	-1,17696*
118,6	6,4115	-1,21173	117,5*	6,6717*	-1,17576*

*Valores que desviam da equação da curva de calibração e portanto foram desconsiderados no ajuste (Figura 3).

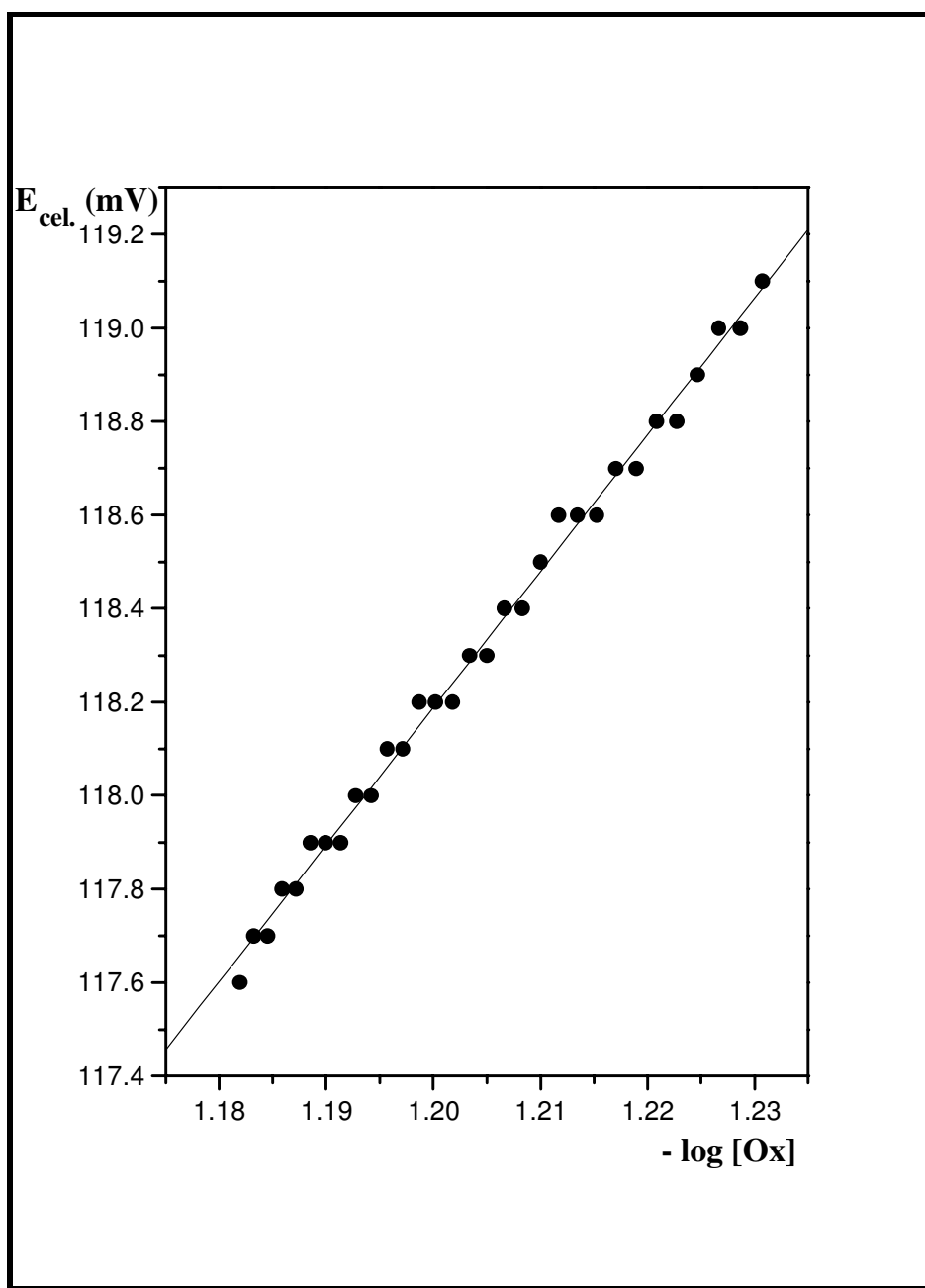


Figura 3: Curva de calibração do eletrodo de segunda espécie Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, em solução de oxalato dissódico, I = 0,300 mol/L (ajustada com NaClO₄), para tempo de resposta = 30 s e temperatura = (25,0 ± 0,1)°C. Círculos = dados experimentais; curva contínua = equação ajustada: $E_{\text{cel.}} = 83,1 - 29,23 \log[\text{Ox}]$.

Tabela IV: Dados referentes a curva de calibração do eletrodo Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, I=0,500 mol/L (NaClO₄) e temperatura (25,0 ± 0,1)°C.

E _{cel.} (mV)	[Ox]x10 ² (mol/L)	log [Ox]	E _{cel.} (mV)	[Ox]x10 ² (mol/L)	log [Ox]
135,6	2,0989	-1,67801	127,6	4,0472	-1,39285
135,0	2,2012	-1,65734	127,5	4,1053	-1,38666
134,5	2,3008	-1,63812	127,3	4,1622	-1,38068
134,0	2,3978	-1,62019	127,1	4,2181	-1,37488
133,5	2,4925	-1,60336	127,0	4,2729	-1,36928
133,1	2,5848	-1,58757	126,8	4,3266	-1,36385
132,7	2,6749	-1,57269	126,7	4,3793	-1,35860
132,3	2,7628	-1,55865	126,5	4,4311	-1,35349
131,9	2,8486	-1,54537	126,4	4,4819	-1,34854
131,6	2,9324	-1,53278	126,2	4,5318	-1,34373
131,2	3,0142	-1,52083	126,1	4,5808	-1,33906
130,9	3,0941	-1,50947	126,0	4,6289	-1,33452
130,6	3,1723	-1,49863	125,9	4,6762	-1,33011
130,3	3,2487	-1,48829	125,7	4,7226	-1,32582
130,0	3,3233	-1,47843	125,6	4,7683	-1,32164
129,7	3,3964	-1,46898	125,5	4,8131	-1,31758
129,5	3,4678	-1,45995	125,4	4,8572	-1,31361
129,3	3,5377	-1,45128	125,3	4,9005	-1,30976
129,0	3,6062	-1,44295	125,2	4,9431	-1,30600
128,8	3,6732	-1,43496	125,1	4,9850	-1,30233
128,6	3,7388	-1,42727	125,0	5,0262	-1,29876
128,3	3,8030	-1,41987	124,9*	5,0667*	-1,29527*
128,2	3,8659	-1,41275	124,8*	5,1066*	-1,29187*
128,0	3,9276	-1,40587	124,8*	5,1458*	-1,28855*
127,8	3,9880	-1,39924	124,7*	5,1844*	-1,28530*

*Valores que desviam da equação da curva de calibração e portanto foram desconsiderados no ajuste (Figura 4).

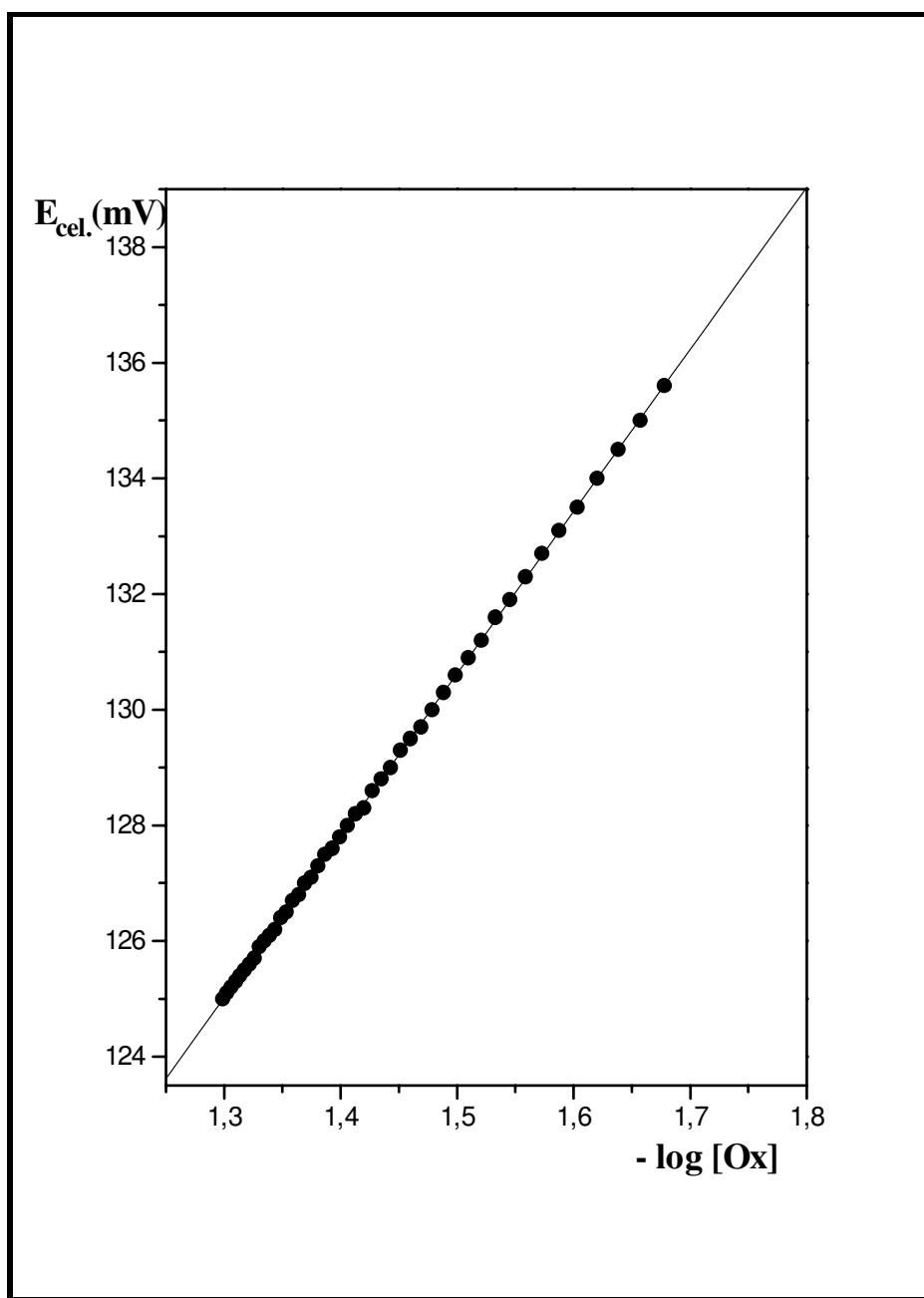


Figura 4: Curva de calibração do eletrodo de segunda espécie Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, em solução de oxalato dissódico, I = 0,500 mol/L (ajustada com NaClO₄), para tempo de resposta = 30 s e temperatura = (25,0 ± 0,1)°C. Círculos = dados experimentais; curva contínua = equação ajustada: $E_{\text{cel.}} = 88,6 - 28,03 \log[\text{Ox}]$.

Tabela V: Dados referentes a curva de calibração do eletrodo Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, I=0,700 mol/L (NaClO₄) e temperatura (25,0 ± 0,1)°C.

E _{cel.} (mV)	[Ox]x10 ² (mol/L)	log [Ox]	E _{cel.} (mV)	[Ox]x10 ² (mol/L)	log [Ox]
160,5	0,3255	-2,48747	131,6	3,9124	-1,40755
156,4	0,4805	-2,31833	131,4	3,9748	-1,40068
153,4	0,6306	-2,20023	131,3	4,0360	-1,39405
151,1	0,7762	-2,11005	131,1	4,0959	-1,38765
149,1	0,9173	-2,03750	130,9	4,1547	-1,38146
147,5	1,0542	-1,97709	130,8	4,2123	-1,37548
146,1	1,1871	-1,92553	130,6	4,2688	-1,36969
144,8	1,3161	-1,88072	130,5	4,3243	-1,36409
143,7	1,4414	-1,84121	130,3	4,3787	-1,35866
142,7	1,5632	-1,80597	130,2	4,4321	-1,35339
141,8	1,6817	-1,77426	130,1	4,4844	-1,34829
141,0	1,7968	-1,74549	130,0	4,5359	-1,34334
140,3	1,9089	-1,71921	129,8	4,5864	-1,33853
139,6	2,0180	-1,69508	129,7	4,6359	-1,33386
138,9	2,1242	-1,67280	129,6	4,6846	-1,32932
138,3	2,2277	-1,65215	129,5	4,7325	-1,32491
137,8	2,3285	-1,63293	129,4	4,7795	-1,32062
137,3	2,4267	-1,61498	129,3	4,8257	-1,31644
136,8	2,5225	-1,59817	129,2	4,8710	-1,31238
136,4	2,5169	-1,58237	129,1	4,9156	-1,30842
136,0	2,7071	-1,56750	129,0	4,9595	-1,30456
135,6	2,7960	-1,55346	128,9	5,0026	-1,30080
135,2	2,8829	-1,54018	128,8	5,0450	-1,29714
134,9	2,9676	-1,52759	128,7	5,0867	-1,29356
134,5	3,0505	-1,51563	128,6*	5,1277*	-1,29008*
134,2	3,1314	-1,50426	128,6*	5,1680*	-1,28667*
133,9	3,2105	-1,49343	128,5*	5,2077*	-1,28335*
133,6	3,2878	-1,48310	128,4*	5,2468*	-1,28011*
133,4	3,3633	-1,47323	128,3*	5,2852*	-1,27694*
133,1	3,4373	-1,46379	128,3*	5,3231*	-1,27384*
132,9	3,5096	-1,45475	128,2*	5,3603*	-1,27081*
132,6	3,5803	-1,44608	128,1*	5,3970*	-1,26785*
132,4	3,6496	-1,43776	128,1*	5,4331*	-1,26495*
132,2	3,7174	-1,42976	128,0*	5,4686*	-1,26212*
132,0	3,7838	-1,42208	127,9*	5,5036*	-1,25935*
131,8	3,8488	-1,41468	127,9*	5,5381*	-1,25664*

*Valores que desviam da equação da curva de calibração e portanto foram desconsiderados no ajuste (Figura 5).

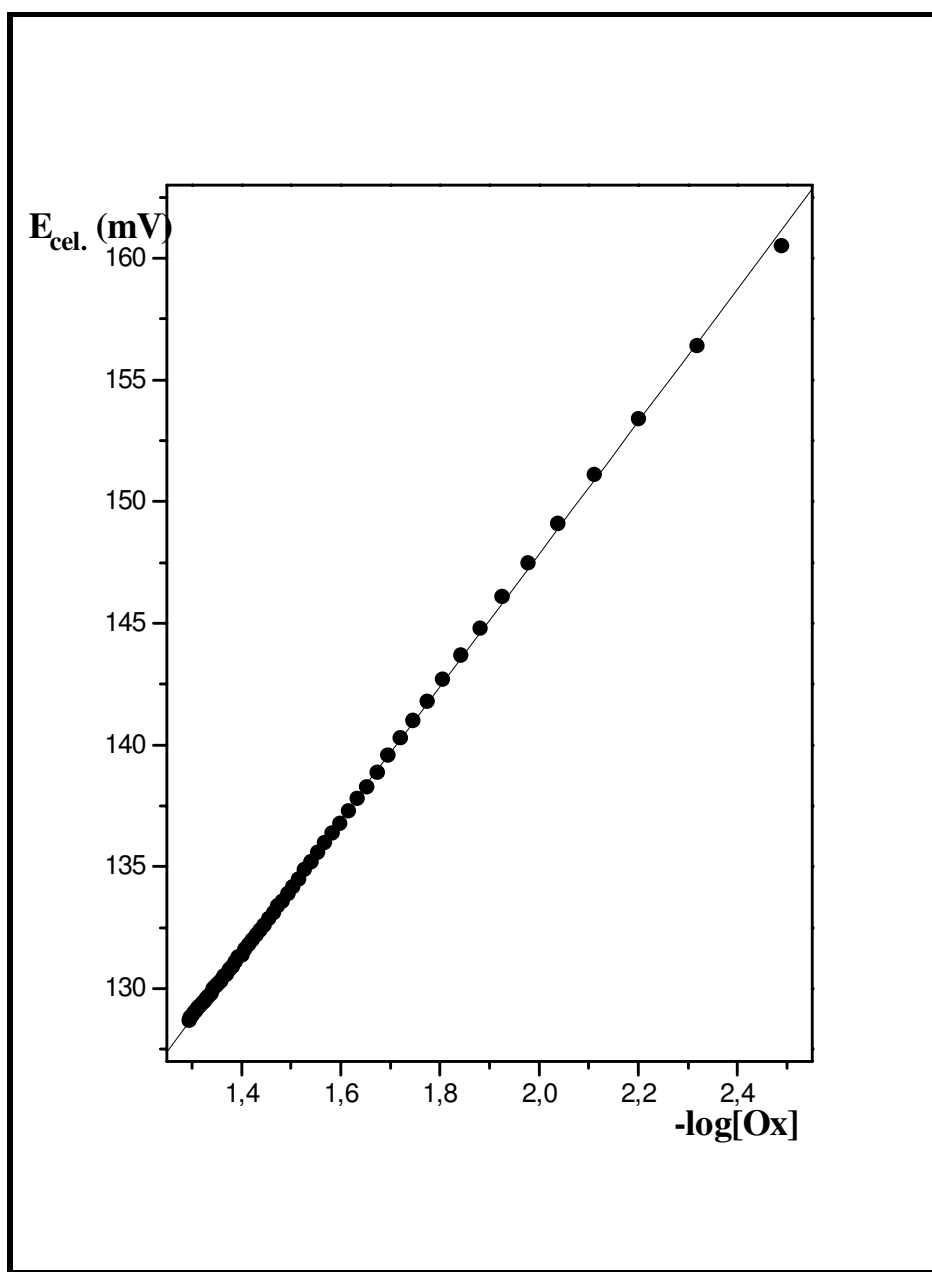


Figura 5: Curva de calibração do eletrodo de segunda espécie Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, em solução de oxalato dissódico, I = 0,700 mol/L (ajustada com NaClO₄), para tempo de resposta = 30 s e temperatura = (25,0 ± 0,1)°C. Círculos = dados experimentais; curva contínua = equação ajustada: $E_{cel.} = 93,3 - 27,27 \log[Ox]$.

Tabela VI: Dados referentes a curva de calibração do eletrodo Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, I=0,900 mol/L (NaClO₄) e temperatura (25,0 ± 0,1)°C.

E _{cel.} (mV)	[Ox]x10 ² (mol/L)	log [Ox]	E _{cel.} (mV)	[Ox]x10 ² (mol/L)	log [Ox]
149,6*	1,9032*	-1,72051*	137,5	4,8566	-1,31367
148,8*	2,0120*	-1,69637*	137,4	4,9010	-1,30971
148,1	2,1179	-1,67410	137,3	4,9447	-1,30586
147,4	2,2210	-1,65344	137,2	4,9877	-1,30210
146,8	2,3215	-1,63422	137,1	5,0300	-1,29843
146,3	2,4195	-1,61628	137,0	5,0716	-1,29486
145,8	2,5150	-1,59946	136,8	5,1125	-1,29137
145,3	2,6081	-1,58367	136,7	5,1527	-1,28797
144,9	2,6990	-1,56879	136,6	5,19,23	-1,28464
144,5	2,7877	-1,55475	136,5	5,2312	-1,28140
144,1	2,8743	-1,54147	136,5	5,2695	-1,27823
143,8	2,9588	-1,52888	136,3	5,3072	-1,27513
143,4	3,0414	-1,51693	136,3	5,3444	-1,27210
143,1	3,1221	-1,50556	136,2	5,3809	-1,26914
142,8	3,2009	-1,49473	136,1	5,4169	-1,26625
142,5	3,2780	-1,48439	136,0	5,4524	-1,26341
142,2	3,3533	-1,47452	135,9	5,4873	-1,26064
141,9	3,4270	-1,46508	135,8	5,5217	-1,25793
141,7	3,4991	-1,45604	135,7	5,5555	-1,25528
141,5	3,5697	-1,44737	135,6	5,5889	-1,25267
141,2	3,6387	-1,43905	135,6	5,6218	-1,25013
141,0	3,7063	-1,43106	135,5	5,6542	-1,24763
140,7	3,7725	-1,42337	135,4	5,6861	-1,24519
140,5	3,8373	-1,41597	135,3	5,7176	-1,24279
140,3	3,9008	-1,40884	135,2	5,7486	-1,24044
140,1	3,9630	-1,40197	135,2	5,7791	-1,23814
140,0	4,0240	-1,39534	135,1	5,8093	-1,23588
139,8	4,0838	-1,38894	135,0	5,8390	-1,23366
139,6	4,1424	-1,38275	135,0	5,8683	-1,23149
139,4	4,1998	-1,37677	134,8	5,8972	-1,22935
139,2	4,2562	-1,37098	134,8	5,9258	-1,22726
139,1	4,3114	-1,36538	134,8	5,9539	-1,22520
138,9	4,3657	-1,35995	134,7	5,9816	-1,22318
138,8	4,4189	-1,35469	134,6	6,0090	-1,22120
138,6	4,4711	-1,34958	134,5	6,0360	-1,21925
138,4	4,5224	-1,34463	134,4	6,0626	-1,21734
138,3	4,5727	-1,33982	134,4	6,0889	-1,21546
138,1	4,6222	-1,33515	134,3	6,1149	-1,21361
138,0	4,6707	-1,33062	134,3	6,1405	-1,21179
137,9	4,7184	-1,32620	134,2	6,1658	-1,21001
137,8	4,7653	-1,32191	134,2	6,1908	-1,20826
137,7	4,8113	-1,31774	134,1*	6,2154*	-1,20653*

*Valores que desviam da equação da curva de calibração e portanto foram desconsiderados no ajuste (Figura 6).

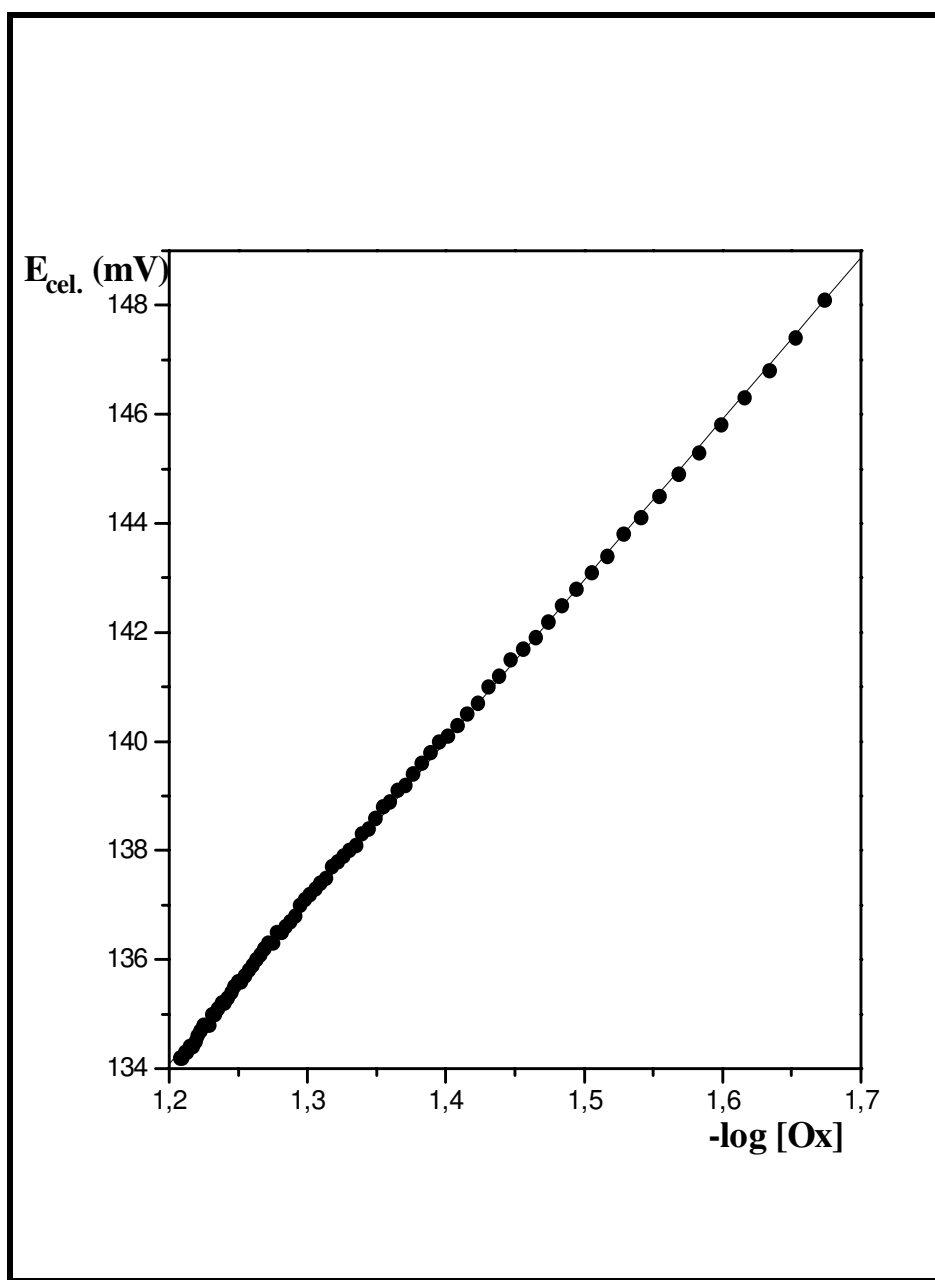


Figura 6: Curva de calibração do eletrodo de segunda espécie Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, em solução de oxalato dissódico, $I = 0,900 \text{ mol/L}$ (ajustada com NaClO₄), para tempo de resposta = 30 s e temperatura = $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.
Círculos = dados experimentais; curva contínua = equação ajustada: $E_{\text{cel.}} = 98,6 - 29,59 \log[\text{Ox}]$.

Tabela VII: Dados referentes a curva de calibração do eletrodo Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, I=1,200 mol/L (NaClO₄) e temperatura (25,0 ± 0,1)°C.

E _{cel.} (mV)	[Ox]x10 ² (mol/L)	log [Ox]	E _{cel.} (mV)	[Ox]x10 ² (mol/L)	log [Ox]
135,2*	5,7458*	-1,24065*	134,4	6,2648	-1,20309
135,2*	5,7752*	-1,23843*	134,3	6,2874	-1,20153
135,1*	5,8042*	-1,23626*	134,3	6,3098	-1,19998
135,1*	5,8328*	-1,23412*	134,2	6,3318	-1,19847
135,0*	5,8610*	-1,23203*	134,2	6,3536	-1,19698
135,0*	5,8888*	-1,22997*	134,2	6,6751	-1,19551
134,9*	5,9162*	-1,22796*	134,2	6,3964	-1,19406
134,9*	5,9433*	-1,22597*	134,1	6,4175	-1,19263
134,9*	5,9700*	-1,22403*	134,0	6,4382	-1,19124
134,8*	5,9964*	-1,22211*	134,0	6,4588	-1,18985
134,8*	6,0224*	-1,22023*	134,0	6,4791	-1,18849
134,7*	6,0480*	-1,21839*	133,9	6,4991	-1,18715
134,7*	6,0734*	-1,21657*	133,9	6,5190	-1,18582
134,6*	6,0984*	-1,21478*	133,9	6,5386	-1,18452
134,6*	6,1231*	-1,21303*	133,9	6,5580	-1,18323
134,5*	6,1475*	-1,21130*	133,8	6,5771	-1,18197
134,5*	6,1715*	-1,20961*	133,8	6,5961	-1,18071
134,5*	6,1953*	-1,20794*	133,8	6,6148	-1,17948
134,4*	6,2188*	-1,20629*	133,7	6,6333	-1,17827
134,4	6,2419	-1,20468	133,7	6,6517	-1,17707

*Valores que desviam da equação da curva de calibração e portanto foram desconsiderados no ajuste (Figura 7).

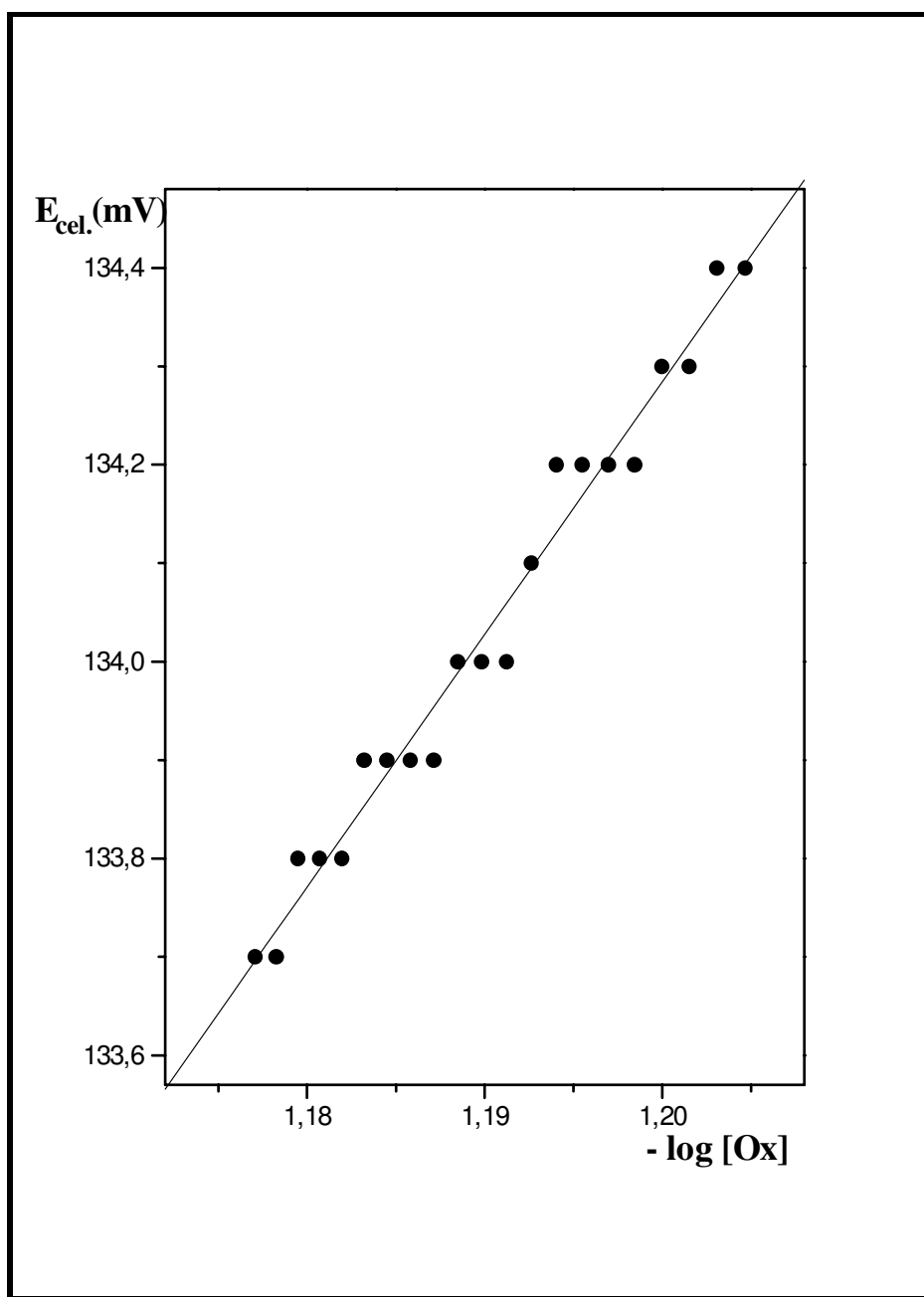


Figura 7: Curva de calibração do eletrodo de segunda espécie Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, em solução de oxalato dissódico, I = 1,200 mol/L (ajustada com NaClO₄), para tempo de resposta = 30 s e temperatura = (25,0 ± 0,1)°C. Círculos = dados experimentais; curva contínua = equação ajustada: $E_{\text{cel.}} = 103,5 - 25,66 \log[\text{Ox}]$.

Tabela VIII: 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)	Intervalo de [Ox] (mol/L)	Equação da curva de calibração conforme equação (4)	Coeficiente de determinação
0,300	5,879.10 ⁻² a 6,578.10 ⁻²	E _{cel} = 83,1 - 29,23 log [Ox]	0,9944
0,500	2,099.10 ⁻² a 5,026.10 ⁻²	E _{cel} = 88,6 - 28,03 log [Ox]	0,9999
0,700	3,255.10 ⁻³ a 5,087.10 ⁻²	E _{cel} = 93,3 - 27,27 log [Ox]	0,9996
0,900	2,118.10 ⁻² a 6,191.10 ⁻²	E _{cel} = 98,6 - 29,59 log [Ox]	0,9994
1,200	6,242.10 ⁻² a 6,652.10 ⁻²	E _{cel} = 103,5 - 25,66 log [Ox]	0,9769

3. Determinação da dependência do coeficiente de atividade do íon oxalato com a força iônica do meio.

Com os dados das equações das curvas de calibração, apresentados na Tabela VIII, chegou-se a seguinte relação matemática, que segue o modelo de tratamento dos dados experimentais, descrito no capítulo IV (equação 6):

$$E^{\circ'}_{\text{Ox}} = 76,9 - 27,95 (-0,819 I) \quad (15)$$

onde: 27,95 é o valor médio das inclinações (S_{exp}), para as cinco curvas de calibração do eletrodo ($I = 0,300$ a $1,200$ mol/L) e, 76,9 mV é o potencial normal da célula estudada.

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

$$\log y_{\text{Ox}} = -0,819 I \quad (16)$$

A natureza do ajuste da equação aos dados ($E^{\circ'}_{\text{Ox}}$ vs. I) pode ser verificada na Figura 8. O valor do coeficiente de determinação obtido no ajuste da curva aos dados é: 0,9899; o que evidencia um bom ajuste da curva calculada aos pontos experimentais.

Através da equação (15), foi possível estimar o valor do potencial normal do eletrodo indicador ($E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Hg}}$), a partir dos valores: $(E^{\circ'}_{\text{Ox}})_o = 76,9$ mV; $E_{\text{ref}} = 340,5$ mV e considerando $E_j \cong 0$, temos que $E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Hg}} = 417,4$ mV a (25,0 ± 0,1)°C, conforme equação rearranjada, dada no capítulo IV, item 1.: $E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Hg}} = (E^{\circ'}_{\text{Ox}})_o + E_{\text{ref}} - E_j$.

Levando em conta a equação (16), 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 IX.

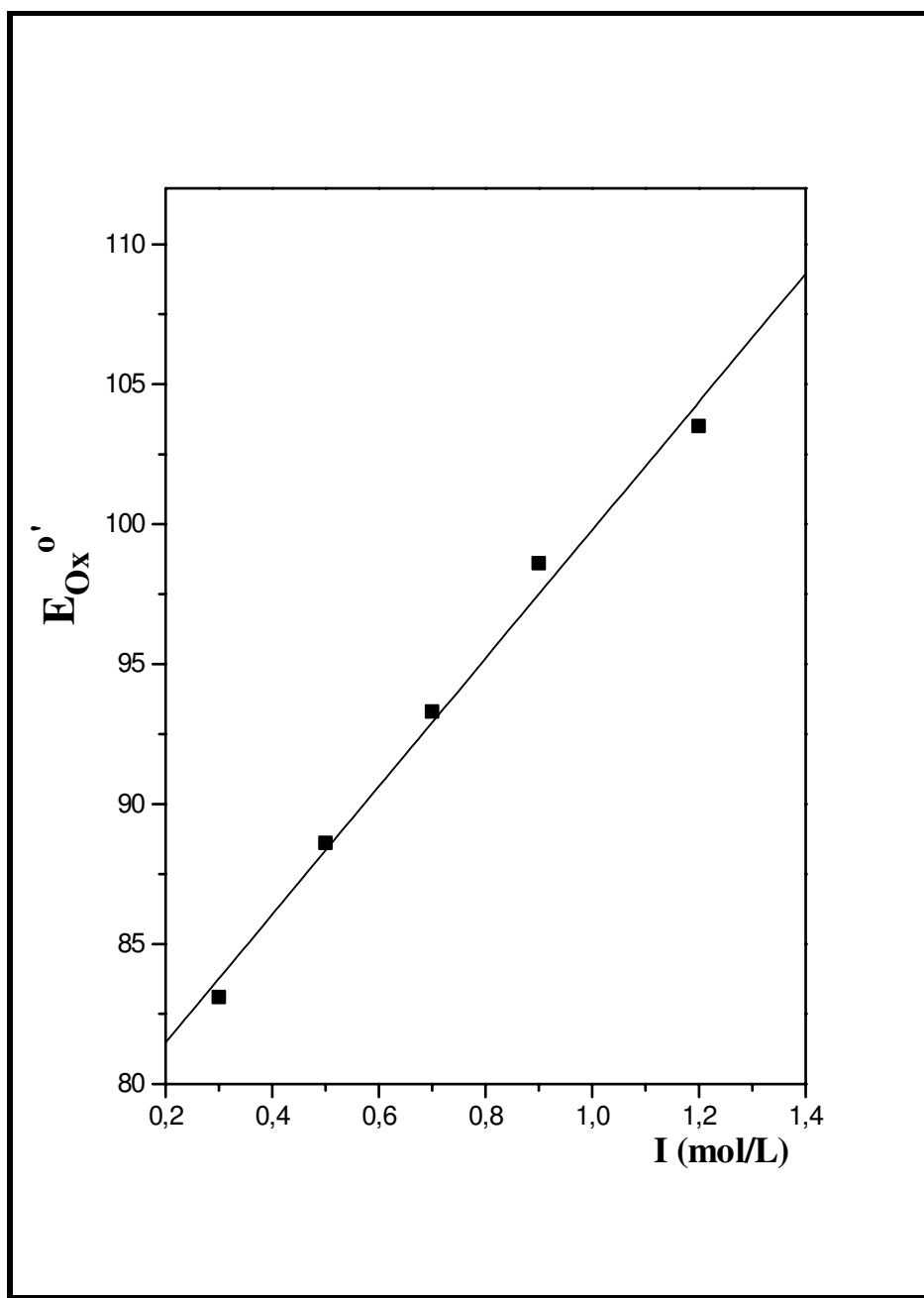


Figura 8: Dependência do $E_{Ox}^{o'}$ com a força iônica. Quadrados = dados experimentais, curva contínua = equação ajustada: $E_{Ox}^{o'} = 76,9 + 22,89 I$.

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

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

4. Determinação dos valores de K_{ps}

Através dos valores do potencial normal e dos potenciais formais do eletrodo indicador foi possível estimar os valores de pK_{ps} para cada valor de força iônica preestabelecida. Os resultados indicam que, com o aumento da força iônica, os valores de pK_{ps} diminuem, ou seja, os valores de K_{ps} aumentam, de modo que o oxalato mercurioso, torna-se cada vez mais solúvel devido à influência do efeito salino do $NaClO_4$ (“salting-in”).

A Tabela X apresenta os potenciais normal e formais da célula descrita no capítulo III, item 2.1., bem como os potenciais normal e formais do eletrodo indicador $Pt|Hg|Hg_2Ox|Grafite$ utilizado, no intervalo de força iônica de 0,300 a 1,200 mol/L (equações 1 e 13) e os valores de pK_{ps} e K_{ps} , calculados através da equação (14).

Tabela X: Valores obtidos para os potenciais normal e formais da célula e do eletrodo indicador; pK_{ps} e K_{ps} do oxalato mercurioso, para o intervalo de I estabelecido.

I (mol/L)	$E^{\circ'}_{cel} (mV)$	$E^{\circ'}_{Hg_2Ox Hg} (mV)$	pK_{ps}	K_{ps}
0,000	76,9	417,4	12,60	$2,53 \cdot 10^{-13} *$
0,300	83,1	423,6	12,39	$4,10 \cdot 10^{-13}$
0,500	88,6	429,1	12,20	$6,30 \cdot 10^{-13}$
0,700	93,3	433,8	12,04	$9,08 \cdot 10^{-13}$
0,900	98,6	439,1	11,86	$1,37 \cdot 10^{-12}$
1,200	103,5	444,0	11,70	$2,01 \cdot 10^{-12}$

(*) valor da constante termodinâmica do produto de solubilidade = $^1K_{ps}$

5. Estudo de interferentes

Para a realização das experiências sobre o estudo de interferentes, foi escolhida a de força iônica 0,700 mol/L, por apresentar um intervalo linear de concentração maior do que as outras forças iônicas estudadas. Assim, repetiu-se a experiência para a obtenção da curva de calibração, visando confirmar as condições de funcionamento do eletrodo indicador.

Foi realizada medida potenciométrica, para a determinação da curva de calibração do eletrodo de segunda espécie $\text{Pt|Hg|Hg}_2\text{Ox|Grafite}$, sensível ao íon oxalato, na força iônica 0,700 mol/L, ajustada com solução de NaClO_4 , utilizando-se a mesma célula potenciométrica e aparelho descrito no capítulo III, item 2.1., deste trabalho.

A célula potenciométrica foi mantida em termostatização a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, por aproximadamente trinta minutos, antes de se dar o início as leituras.

Os dados de potencial ($E_{\text{cel.}}$) medidos em mV, as concentrações de oxalato dissódico, [Ox], em mol/L e o logaritmo das concentrações de oxalato dissódico, ($\log[\text{Ox}]$), são apresentados na Tabela XI. A curva de calibração do eletrodo ($E_{\text{cel.}}$ vs. $-\log[\text{Ox}]$) para força iônica 0,700 mol/L pode ser observada na Figura 9. Aos dados experimentais foi ajustada uma equação linear, apresentada na legenda da Figura.

Após esta experiência, determinou-se os valores de concentração de oxalato dissódico para a realização das experiências de estudo de interferentes. As concentrações $3,2 \cdot 10^{-3}$ e $1,4 \cdot 10^{-2}$ mol/L de oxalato dissódico correspondem aos valores de logaritmo da concentração: inicial e médio da curva de calibração.

A concentração da solução de acetato de sódio ($1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L) foi escolhida de modo que a concentração final de acetato na solução de medida fosse superior a de uma solução saturada de acetato mercurioso, calculada com base na constante do produto de solubilidade do acetato mercurioso ($K_{\text{ps}} = 1,8 \cdot 10^{-11}$ [31], onde $[\text{Ac}] = 3,3 \cdot 10^{-4}$ mol/L).

As Tabelas XII e XIII mostram os dados de $E_{\text{cel.}}$ e concentração de interferente (íon acetato - [Ac]) das experiências sobre o estudo de interferentes, utilizando a célula potenciométrica e aparelho descrito no capítulo III, item 2.2., deste trabalho.

Tabela XI: Dados referentes à repetição da curva de calibração do eletrodo Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, I=0,700 mol/L (NaClO₄) e temperatura (25,0 ± 0,1)°C.

E _{cel.} (mV)	[Ox]x10 ² (mol/L)	log [Ox]	E _{cel.} (mV)	[Ox]x10 ² (mol/L)	log [Ox]
166,0	0,3232	2,49049	133,1	4,4013	1,35642
162,0	0,4771	2,32135	132,9	4,4533	1,35131
158,8	0,6263	2,20325	132,8	4,5044	1,34636
156,4	0,7708	2,11308	132,7	4,5545	1,34155
154,3	0,9109	2,04052	132,6	4,6038	1,33689
152,5	1,0469	1,98011	132,5	4,6521	1,33235
150,9	1,1788	1,92855	132,4	4,6996	1,32793
149,5	1,3070	1,88374	132,2	4,7463	1,32364
148,3	1,4314	1,84423	132,1	4,7922	1,31947
147,0	1,5524	1,80900	132,0	4,8372	1,31540
146,1	1,6700	1,77728	131,9	4,8815	1,31144
145,2	1,7844	1,74851	131,8	4,9251	1,30759
144,3	1,8957	1,72224	131,7	4,9679	1,30383
143,6	2,0040	1,69810	131,7	5,0100	1,30016
142,8	2,1095	1,67583	131,6	5,0514	1,29659
142,2	2,2122	1,65517	131,5	5,0921	1,29310
141,5	2,3123	1,63595	131,4	5,1322	1,28970
140,9	2,4099	1,61801	131,3	5,1716	1,28637
140,4	2,5050	1,60119	131,3	5,2104	1,28313
139,9	2,5978	1,58540	131,2	5,2486	1,27996
139,5	2,6883	1,57052	131,1	5,2861	1,27686
139,0	2,7766	1,55648	131,0	5,3231	1,27383
138,6	2,8629	1,54320	130,9	5,3995	1,27087
138,2	2,9471	1,53061	130,9	5,3954	1,26798
137,8	3,0293	1,51866	130,8	5,4307	1,26515
137,5	3,1097	1,50729	130,7	5,4655	1,26237
137,1	3,1882	1,49646	130,7	5,4997	1,25966
136,8	3,2649	1,48612	130,6	5,5334	1,25701
136,5	3,3400	1,47625	130,6	5,5667	1,25440
136,3	3,4134	1,46681	130,5	5,5994	1,25186
136,0	3,4852	1,45777	130,5	5,6317	1,24936
135,7	3,5555	1,44910	130,4	5,6635	1,24692
135,5	3,6243	1,44078	130,4	5,6948	1,24452
135,2	3,6916	1,43279	130,4	5,7257	1,24217
135,0	3,7575	1,42510	130,3	5,7562	1,23987
134,8	3,8221	1,41770	130,3	5,7862	1,23761
134,6	3,8853	1,41057	130,2	5,8158	1,23539
134,4	3,9473	1,40370	130,2	5,8450	1,23322
134,2	4,0080	1,39707	130,1	5,8738	1,23108
134,1	4,0675	1,39067	130,1	5,9022	1,22899
133,9	4,1259	1,38448	130,1	5,9302	1,22693
133,7	4,1831	1,37850	130,0	5,9578	1,22491
133,5	4,2392	1,37271	130,0	5,9851	1,22293
133,4	4,2943	1,36711	129,9	6,0120	1,22098
133,2	4,3483	1,36168	129,9	6,0385	1,21907

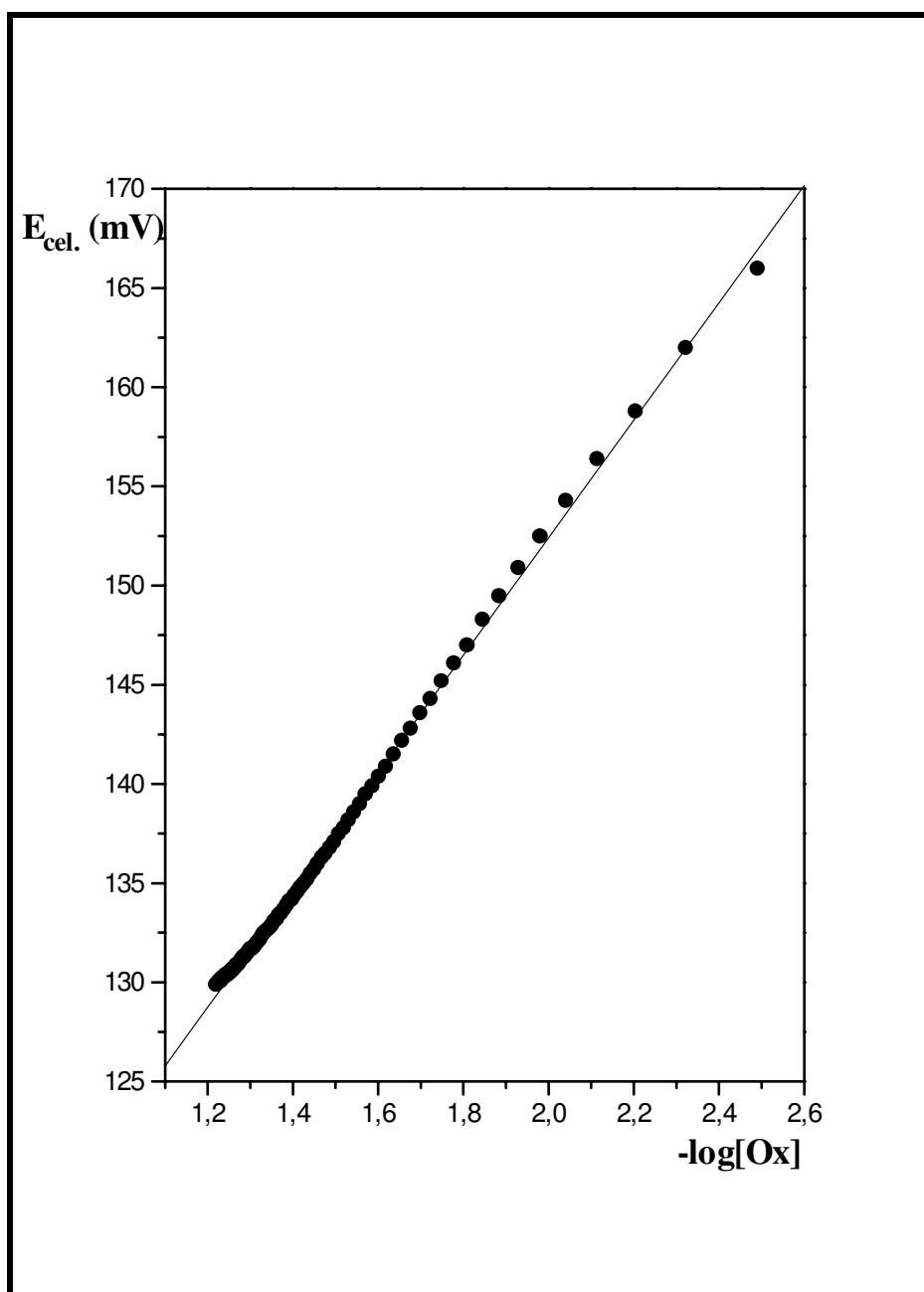


Figura 9: Curva de calibração do eletrodo de segunda espécie Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, em solução de oxalato dissódico, I = 0,700 mol/L (ajustada com NaClO₄), para tempo de resposta = 30 s e temperatura = (25,0 ± 0,1)°C. Círculos = dados experimentais; curva contínua = equação ajustada: $E_{\text{cel.}} = 93,2 - 29,59 \log[\text{Ox}]$.

Tabela XII: Dados referentes ao estudo de interferente no eletrodo Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, I=0,700 mol/L (NaClO₄) e temperatura (25,0 ± 0,1)°C. [Ox] = 1,4.10⁻² mol/L

E _{cel.} (mV)	[Ac]x10 ⁴ (mol/L)	E _{cel.} (mV)	[Ac]x10 ⁴ (mol/L)	E _{cel.} (mV)	[Ac]x10 ⁴ (mol/L)
149,2	0,04975	149,5	1,7012	149,5	2,8826
149,2	0,09901	149,5	1,7355	149,5	2,9078
149,2	0,14778	149,5	1,7695	149,5	2,9329
149,3	0,19608	149,5	1,8033	149,5	2,9577
149,3	0,24390	149,5	1,8367	149,5	2,9825
149,3	0,29126	149,5	1,8699	149,5	3,0070
149,3	0,33816	149,5	1,9028	149,5	3,0314
149,3	0,38462	149,5	1,9355	149,5	3,0556
149,3	0,43062	149,5	1,9679	149,5	3,0796
149,3	0,47619	149,5	2,0000	149,5	3,1034
149,3	5,21330	149,5	2,0319	149,5	3,1271
149,3	0,56604	149,5	2,0635	149,5	3,1507
149,3	0,61033	149,5	2,0949	149,5	3,1741
149,3	0,65421	149,5	2,1260	149,5	3,1973
149,4	0,69767	149,5	2,1569	149,5	3,2203
149,4	0,74074	149,5	2,1875	149,5	3,2432
149,4	0,78341	149,5	2,2179	149,5	3,2660
149,4	0,82569	149,5	2,2481	149,5	3,2886
149,4	0,86758	149,5	2,2780	149,5	3,3110
149,4	0,90909	149,5	2,3077	149,5	3,3333
149,4	0,95023	149,5	2,3372	149,5	3,3555
149,4	0,99099	149,5	2,3664	149,5	3,3775
149,4	1,0314	149,5	2,3954	149,5	3,3993
149,4	1,0714	149,5	2,4242	149,5	3,4211
149,4	1,1111	149,5	2,4528	149,5	3,4426
149,5	1,1504	149,5	2,4812	149,5	3,4641
149,5	1,1894	149,5	2,5094	149,5	3,4853
149,5	1,2281	149,5	2,5373	149,5	3,5065
149,4	1,2664	149,5	2,5651	149,5	3,5275
149,5	1,3043	149,5	2,5926	149,5	3,5484
149,5	1,3420	149,5	2,6199	149,5	3,5691
149,5	1,3793	149,5	2,6471	149,5	3,5897
149,5	1,4163	149,5	2,6740	149,5	3,6102
149,5	1,4530	149,5	2,7007	149,5	3,6306
149,5	1,4894	149,5	2,7273	149,5	3,6508
149,5	1,5254	149,5	2,7536	149,5	3,6709
149,5	1,5612	149,5	2,7798	149,5	3,6909
149,5	1,5966	149,5	2,8058	149,5	3,7107
149,5	1,6318	149,5	2,8315	149,5	3,7304
149,5	1,6667	149,5	2,8571	149,5	3,7500

Tabela XIII: Dados referentes ao estudo de interferente no eletrodo Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, I=0,700 mol/L (NaClO₄) e temperatura (25,0 ± 0,1)°C.
[Ox] = 3,2.10⁻³ mol/L

E _{cel.} (mV)	[Ac]x10 ⁴ (mol/L)	E _{cel.} (mV)	[Ac]x10 ⁴ (mol/L)	E _{cel.} (mV)	[Ac]x10 ⁴ (mol/L)
161,0	0,04975	161,2	1,7012	161,3	2,8826
161,0	0,09901	161,2	1,7355	161,3	2,9078
161,1	0,14778	161,2	1,7695	161,3	2,9329
161,1	0,19608	161,2	1,8033	161,4	2,9577
161,1	0,24390	161,2	1,8367	161,3	2,9825
161,1	0,29126	161,2	1,8699	161,3	3,0070
161,1	0,33816	161,3	1,9028	161,3	3,0314
161,1	0,38462	161,3	1,9355	161,4	3,0556
161,1	0,43062	161,3	1,9679	161,4	3,0796
161,1	0,47619	161,3	2,0000	161,3	3,1034
161,1	5,21330	161,2	2,0319	161,3	3,1271
161,1	0,56604	161,3	2,0635	161,3	3,1507
161,1	0,61033	161,3	2,0949	161,3	3,1741
161,1	0,65421	161,2	2,1260	161,3	3,1973
161,1	0,69767	161,3	2,1569	161,4	3,2203
161,1	0,74074	161,3	2,1875	161,3	3,2432
161,1	0,78341	161,2	2,2179	161,4	3,2660
161,1	0,82569	161,2	2,2481	161,3	3,2886
161,1	0,86758	161,3	2,2780	161,4	3,3110
161,2	0,90909	161,2	2,3077	161,3	3,3333
161,1	0,95023	161,3	2,3372	161,4	3,3555
161,1	0,99099	161,3	2,3664	161,3	3,3775
161,1	1,0314	161,3	2,3954	161,3	3,3993
161,2	1,0714	161,3	2,4242	161,4	3,4211
161,2	1,1111	161,3	2,4528	161,4	3,4426
161,2	1,1504	161,3	2,4812	161,4	3,4641
161,1	1,1894	161,3	2,5094	161,4	3,4853
161,2	1,2281	161,3	2,5373	161,4	3,5065
161,1	1,2664	161,3	2,5651	161,4	3,5275
161,1	1,3043	161,3	2,5926	161,3	3,5484
161,2	1,3420	161,3	2,6199	161,4	3,5691
161,2	1,3793	161,3	2,6471	161,4	3,5897
161,2	1,4163	161,3	2,6740	161,4	3,6102
161,2	1,4530	161,3	2,7007	161,4	3,6306
161,2	1,4894	161,3	2,7273	161,4	3,6508
161,2	1,5254	161,3	2,7536	161,4	3,6709
161,2	1,5612	161,3	2,7798	161,4	3,6909
161,2	1,5966	161,3	2,8058	161,4	3,7107
161,2	1,6318	161,3	2,8315	161,4	3,7304
161,2	1,6667	161,4	2,8571	161,4	3,7500

6. Repetibilidade

Com relação a a repetibilidade do eletrodo, a Tabela XIV mostra os dados referentes a experiências para força iônica igual 0,700 mol/L, realizadas em épocas diferentes.

Tabela XIV: Dados das curvas de calibração do eletrodo Pt|Hg|Hg₂Ox|Grafite, para I = 0,700 mol/L, obtidas em épocas diferentes.

Equação da curva de calibração	Intervalo de [Ox] (mol/L)	Coefficiente de determinação	Data da experiência
$E_{\text{cel}} = 94,1 - 29,73 \log [\text{Ox}]$	$6,038 \cdot 10^{-2}$ a $6,588 \cdot 10^{-2}$	0,9905	17/01/97
$E_{\text{cel}} = 93,3 - 27,27 \log [\text{Ox}]$	$3,255 \cdot 10^{-3}$ a $5,087 \cdot 10^{-2}$	0,9996	08/05/97
$E_{\text{cel}} = 93,2 - 29,59 \log [\text{Ox}]$	$3,232 \cdot 10^{-3}$ a $6,039 \cdot 10^{-2}$	0,9980	20/08/97

V. CONCLUSÕES

O potencial normal do eletrodo indicador: 417,4 mV, a 25°C é concordante com o valor da literatura [32].

Verificando o valor médio da inclinação (coeficiente de Nernst), $S_{\text{exp.}} = 27,95$ confirma que o sal mercurioso apresenta estequiometria 2:1 $[\text{Hg}_2\text{Ox}]$ e que o eletrodo apresenta comportamento nernstiano no intervalo experimental de $[\text{Ox}] = 0,00326$ a $0,0665$ mol/L.

A equação (16) permite obter valores de y_{Ox} em qualquer I e, auxilia na interconversão de valores de constantes de formação de um determinado sistema complexo (envolvendo o íon oxalato e um íon metálico) de uma força iônica para outra qualquer, dentro do intervalo experimental estudado, bem como na determinação da constante termodinâmica de formação deste complexo.

Os valores de coeficientes de atividade iônica individuais, do íon oxalato (Tabela IX), diminuem com o aumento da força iônica. Este comportamento pode ser explicado pela associação de íons oxalato em solução [33].

A constante termodinâmica do produto de solubilidade ($^T K_{\text{ps}}$), calculado a partir do potencial normal do eletrodo indicador, é bastante concordante com os valores encontrados na literatura, conforme mostram os valores descritos na Tabela XV, evidenciando então que este método é adequado para a obtenção de constantes de produto de solubilidade.

Tabela XV: Valores obtidos experimentalmente e da literatura, para a constante termodinâmica do produto de solubilidade do oxalato mercurioso (Hg_2Ox).

Referência	$\text{p}K_{\text{ps}}$	K_{ps}
presente trabalho	12,60	$2,53 \cdot 10^{-13}$
[34]	12,7	$2 \cdot 10^{-13}$
[32]	12,9	$1,27 \cdot 10^{-13}$

Com relação ao estudo de interferentes, observa-se através dos valores de potencial da célula, descritos nas Tabelas XII e XIII, que o íon acetato não interfere na resposta do eletrodo indicador $\text{Pt}|\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Grafite}$, nas condições experimentais estudadas, pois os valores de potencial da célula mantêm-se constantes (dentro dos limites de incerteza das medidas), para concentração de oxalato constante e aumento da concentração de acetato.

O tempo de vida útil do eletrodo $\text{Pt}|\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Ox}|\text{Grafite}$, construído em nosso laboratório é seguramente superior a doze meses, pois foi construído em novembro/96, as primeiras experiências foram realizadas em janeiro/97 e, as últimas em dezembro/97, estas realizadas por um estagiário do nosso laboratório.

VII. PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO

Em sequência aos estudos realizados neste trabalho, a próxima etapa consistirá no estudo de interferentes (carboxilatos e cloreto) na resposta do eletrodo $\text{Pt|Hg|Hg}_2\text{Ox|Grafite}$, em meio aquoso, visando sua aplicação analítica na determinação do íon oxalato, em amostras reais. Pretende-se empregar o método da adição padrão associado à curva de calibração para os estudos analíticos de amostras reais.

VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANTUNES, A. J. e CANHOS, V. P., "Aditivos em Alimentos", Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, UNICAMP, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia. Coordenadoria da Indústria e Comércio, (1989).
2. MOLINA, M. e MELIOS, C.B., "Tendências e perspectivas no estudo de equilíbrios em solução", *Química Nova* 11 (3), 291- 298, 1988.
3. UEMASU, I. and UMEZAWA, Y., *Anal. Chem.* 55, 386-388, 1983.
4. CAPONE, S.; DE ROBERTIS, A.; DE STEFANO, C.; SAMMARTANO, S. and SCARCELLA, R., *Talanta* 34, 593-598, 1987.
5. PEZZA, L., "Sistemas binários envolvendo alguns íons de metais bivalentes e monocarboxilatos em solução aquosa. Estudo sobre relações entre constantes de formação e a força iônica do meio", Tese de Doutorado, desenvolvida sob orientação do Prof.Dr. Manuel Molina Ortega, no Instituto de Química do Campus de Araraquara e defendida em 1993.
6. MORAES, M. de; MOLINA, M.; MELIOS, C.B.; TOGNOLLI, J.O. e PEZZA, L., "Estudo potenciométrico da dependência dos coeficientes de atividade do íon acetato e do ácido acético com a força iônica, em meio aquoso", *Química Nova* 17 (1), 35-37, 1994.
7. TEIXEIRA, E.C.M., "Eletrodos sensíveis a carboxilatos: construção e aplicação", trabalho de Iniciação à Pesquisa Científica orientado pelos Profs.Drs. Manuel Molina Ortega e Mercedes de Moraes, IQ/CAr., UNESP, Araraquara, SP, 1989, (3+35)pp (Bolsista de IC da FAPESP, proc.nº 89/2009-4).
8. AMARAL, J.C.S., "Construção e investigação de eletrodos de segunda espécie, sensíveis a carboxilatos", trabalho de Iniciação à Pesquisa Científica orientado pelos Profs.Drs. Mercedes de Moraes e Manuel Molina Ortega, IQ/CAr., UNESP, Araraquara, SP, 1991, (2+70) pp (Bolsista de IC da FAPESP, proc. nº 91/0697-0).
9. PERES, A.M.; MONTEIRO, V.F.; CAVALHEIRO, A.A.; MORAES, M. de e MOLINA, M., "Aplicação do eletrodo $\text{Pt|Hg|Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{|Grafite}$, com sensor imobilizado, para o reestudo da dependência do coeficiente de atividade do íon acetato com a força iônica, em meio aquoso", Resumo das Comunicações da VI Jornada Científica, Instituto de Química de Araraquara - UNESP, Araraquara, SP, 17 (1994).
10. (a) CAVALHEIRO, A.A.; MORAES, M. de; MOLINA, M.; PEZZA, L.; TOGNOLLI, J.O.; MELIOS, C.B. e OLIVEIRA, C.F. de, "Estudo da dependência do coeficiente de atividade do íon propionato com a força iônica, em solução aquosa", Resumos das Comunicações do VII Encontro Nacional de Química Analítica, Rio de Janeiro, RJ, 208 (1993); (b) PEZZA, L.; MOLINA, M.; MELIOS, C.B.; MORAES M. de; TOGNOLLI, J.O. and GOMES, H.M., "Environmental coordination chemistry: binary systems comprising some bivalent cations and monocarboxylates in aqueous solution. Ionic medium

- effects on equilibrium constants”, Intern. J. of Environ. Anal. Chem., (aceito para publicação) (1997) .
11. OLIVEIRA, C.F. de, CAVALHEIRO, A.A.; MORAES, M. de e MOLINA, M., "Construção e investigação de eletrodo de segunda espécie em matriz de grafite, sensível ao íon salicilato. Curva de calibração em meio aquoso", Resumos das Comunicações da 16ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, MG, QA-049 (1993).
 12. PERES, A. M., MORAES, M. de e MOLINA, M., “Aplicação de eletrodo de segunda espécie sensível a salicilato para a determinação de coeficientes de atividade iônica individuais, em meio aquoso”, Resumos das comunicações da 18ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, MG, QA-131 (1995).
 13. PERES, A.M.; MORAES, M. de e MOLINA, M., “Construção e investigação de eletrodo de segunda espécie em matriz de grafite, sensível ao íon benzoato”, Resumos das Comunicações do VIII Encontro Nacional de Química Analítica, Belo Horizonte, MG, 111 (1995).
 14. PERES, A.M.; MOLINA, M.; MORAES, M. de, “Aplicação do eletrodo $\text{Pt|Hg|Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{|Grafite}$, com sensor imobilizado, para o estudo da dependência do coeficiente de atividade do íon benzoato, com a força iônica, em meio aquoso”, Resumos das Comunicações do VII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, Guaratinguetá, SP, 48 (1995).
 15. VILLAFRANCA, A.C., MORAES, M. de e MOLINA, M., "Construção e investigação do sensor potenciométrico $\text{Hg|Hg}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$, imobilizado em matriz de grafite", Resumos das Comunicações do VI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, Guaratinguetá, SP, 35 (1994).
 16. GOMES, L.A.M.; MORAES, M. de e MOLINA, M., “Construção e investigação de eletrodo de segunda espécie em matriz de grafite, sensível ao íon malonato. Curva de calibração em meio aquoso”, Resumos das Comunicações da 18ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, MG, QA-126 (1995).
 17. VILLAFRANCA, A.C.; MORAES, M. de e MOLINA, M., “Estimativa da constante do produto de solubilidade do oxalato mercurioso, através de medidas potenciométrica, em meio aquoso”, Resumos das Comunicações do VIII Encontro Nacional de Química Analítica, Belo Horizonte, MG, 126 (1995).
 18. CARLONI FILHO, J.; GOMES, L.A.M.; VILLAFRANCA, A.C.; PERES, A.M.; MORAES, M.de; PEZZA, L.; MELIOS, C.B. e MOLINA, M., “Estimativa da constante do produto de solubilidade do malonato mercurioso, através de medidas potenciométricas, em meio aquoso”, Resumos das Comunicações do XI Encontro Regional de Química, Araraquara, SP, 41 (1995).
 19. (a) MORAES, M. de; PEZZA, L.; MELIOS, C.B.; MOLINA, M.; PEZZA, H.R.; PERES, A.M.; VILLAFRANCA, A.C. e CARLONI FILHO, J., “Determinação da constante do produto de solubilidade do acetato mercurioso, com a variação da força iônica, em meio aquoso”, Ecl. Quím. 21, 133-140 (1996); (b) VILLAFRANCA, A. C.; PERES, A. M.; MORAES, M. de; PEZZA, L.; MELIOS, C. B.; MOLINA, M.; CARLONI FILHO, J. e PEZZA,

- H. R., "Comportamento da constante do produto de solubilidade do acetato mercurioso, com a variação da força iônica, em meio aquoso", Resumos das Comunicações da 43ª Jornada Farmacêutica Internacional da UNESP, Araraquara, SP, J-1 (1996).
20. (a) MORAES, M. de; PEZZA, L.; MELIOS, C.B.; MOLINA, M.; PEZZA, H.R.; VILLAFRANCA, A.C.; PERES, A.M. e CARLONI FILHO, J., "Determinação da constante do produto de solubilidade do benzoato mercurioso, com a variação da força iônica, em meio aquoso", *Anais ... do X Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, São Carlos, SP, 208-210 (1996); (b) VILLAFRANCA, A.C.; MORAES, M. de e PEZZA, L., "Utilização do eletrodo de segunda espécie, sensível a benzoato, visando a determinação da constante termodinâmica do produto de solubilidade do benzoato mercurioso, em meio aquoso", Resumos das Comunicações do VIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, Guaratinguetá, SP, 36 (1996).
 21. CAI, X.H.; OGOREVC, B.; TAUCAR, G.; KALCHER, K.; *Electroanalysis* 7, 639-643 (1995).
 22. NOMURA, T.; SHIBUKAWA, Y.; *Bunseki Kagaku* 43, 715-718 (1994).
 23. REDDY, S.M.; HIGSON, S.P.; CHRISTIE, I.M.; VADGAMA, P.M.; *Analyst* 119, 949-952 (1994).
 24. BUROPOULOS, N.; BUROPOULOS, C.; KLEPETSANIS, P.G.; MELEKOS, M.; BARBALIAS, G.; KOUTSOUKOS, P.G.; *British Journal of Urology* 78, 169-175 (1996).
 25. REDDY, S.M.; HIGSON, S.P.; VADGAMA, P.M.; *Anal. Chim. Acta* 343, 59-68 (1997).
 26. YAMATO, S.; WAKABAYASHI, H.; NAKAJIMA, M.; SHIMADA, K.J.; *J. Chromatog. B-Biomedical Applications* 655, 29-35 (1994).
 27. SKOTTY, D.R.; NIEMAN, T.A.; *J. Chromatog. B-Biomedical Applications* 665, 27-36 (1995).
 28. SKOTTY, D.R.; LEE, W.Y.; NIEMAN, T.A.; *Anal. Chem.* 68, 1530-1535 (1996).
 29. A. F. OLIVEIRA, A. F. S. SILVA, M. MOLINA ORTEGA, "PCEIS: um software para a determinação de parâmetros da curva de calibração de eletrodos íon seletivos.", *Anais ... do Congresso Iberoamericano de Eletroq. XI e SIBEE*, Águas de Lindóia, pp. 462-464 (1994).
 30. GORDON, J.E., "The Organic Chemistry of Electrolyte Solutions", Wiley, New York, 1975, pp. 36-37.
 31. CHAUCHARD, J. and GAUTHIER, J.; *Bull. Soc. Chem. Fr.*, 2635-2639 (1966).
 32. LARSON, W.D. and TOMSICEK, W.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 3329 (1941).
 33. DASH, U.N. and MOHANTY, B.K.; *Indian Journal of Chemistry*, 35A, 983-988 (1996).
 34. MEITES, L.; *Handbook of Analytical Chemistry*, 5ª. edition, McGraw - Hill Book Company, 1-16 (1963).