



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Câmpus de São José do Rio Preto

Caroline Polini Lupi

Estudo eletroquímico do sistema microestruturado montmorilonita-8-  
hidroxiquinolina na presença de íons metálicos

São José do Rio Preto  
2014

Caroline Polini Lupi

Estudo eletroquímico do sistema microestruturado montmorilonita-8-  
hidroxiquinolina na presença de íons metálicos

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. Fernando Luis Fertoni

Co-Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cecilia Cristina Marques dos Santos

São José do Rio Preto  
2014

Lupi, Caroline Polini.

Estudo eletroquímico do sistema microestruturado montmorilonita-8-hidroxiquinolina na presença de íons metálicos / Caroline Polini Lupi. -- São José do Rio Preto, 2014  
75 f. : il., tabs.

Orientador: Fernando Luis Fertoni

Coorientador: Cecília Cristina Marques dos Santos

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química. 2. Eletroquímica. 3. Voltametria. 4. Montmorilonita.  
5. Metais – Contaminação. 6. Íons metálicos - Contaminação.  
I. Fertoni, Fernando Luis. II. Santos, Cecília Cristina Marques dos. III. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU – 541.13

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE  
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Caroline Polini Lupi

Estudo eletroquímico do sistema microestruturado montmorilonita-8-  
hidroxiquinolina na presença de íons metálicos

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora:

Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. Fernando Luis Fertoni

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Hideko Yamanaka  
Instituto de Química - UNESP

Prof. Dr. José Ricardo Turqueti  
Instituto Superior de Ciências Aplicadas

São José do Rio Preto, 29 Agosto de 2014

## DEDICATÓRIA

*À Deus por me capacitar e amparar durante a longa jornada. Ao meu esposo Juliano por me apoiar e estar sempre ao meu lado. Aos meus pais por confiarem em meu sonho.*

## **AGRADECIMENTOS**

*À Deus, sem o qual nada sou, por me dar forças e colocar pessoas tão especiais em meu caminho.*

*Ao Professor Dr. Fernando Luis Ferttonani, pela atenção, disponibilidade, dedicação e orientação, de maneira tão amigável e carinhosa durante esses anos, proporcionando-me crescimento intelectual, e, acima de tudo, pessoal.*

*À professora Dra. Cecilia Cristina Marques dos Santos, pela co-orientação e sugestões dadas durante todo o desenvolvimento do trabalho.*

*À professora Dra. Iêda Aparecida Pastre Ferttonani pelo carinho e respeito.*

*Aos colegas do Laboratório de Fotoquímica, os quais foram de fundamental importância para realização desse trabalho: Bruno, Lucas, Airton e Vagner.*

*À Prof. Dra. Lidia Maria de Almeida Plicas e ao Prof. Dr. José Paschoal Batistuti pelas sugestões valiosas dadas no exame geral de qualificação.*

*Aos meus pais, Domingos e Olinda, pelo amor, carinho, por acreditarem e me apoiarem nesse caminho.*

*Ao meu marido, Juliano, pelo amor, amizade, companheirismo, por me ajudar tornar sonhos em realidades e acreditar em mim como pessoa.*

*Ao meu irmão e cunhada, Netto e Paola, pelo carinho, apoio e disponibilidade.*

*À toda minha família, pelo amor e respeito.*

**Muito Obrigada!!**

## RESUMO

O progresso científico tem afetado a vida humana e a natureza, principalmente, no que diz respeito à saúde e o meio ambiente. Particularmente a presença de íons metálicos no ambiente é responsável pela contaminação de fontes de água potável e os respectivos organismos viventes nestes meios, representando um grande risco à humanidade. Os argilominerais são potencialmente retentores desses íons. Assim, as argilas tem sido objeto de atenção, por apresentarem viabilidade técnico-econômica decorrente de sua potencialidade de adsorção e de reutilização. O presente trabalho teve como finalidade estudar o comportamento eletroquímico de sistemas microestruturados, modificados, empregando a argila montmorilonita e a molécula orgânica, 8-hidroxiquinolina, considerando a sua capacidade em complexar um considerável número de íons metálicos. Para isso um eletrodo de disco de platina foi modificado com uma suspensão de montmorilonita-8-hidroxiquinolina. A estabilidade eletroquímica do eletrodo modificado foi comprovada por voltametria cíclica, e estudado o efeito da adição de íons Cu (II) e Fe (III) ao sistema. O estudo eletroquímico do eletrodo modificado na presença de íons Cu (II) apresentou um par de picos para baixas concentrações do íon, os quais foram identificados como sendo pertencentes a um processo do tipo CE, onde inicialmente houve a formação de um complexo ternário do íon metálico com o filme de argila-ligante que recobre a superfície do eletrodo, do tipo  $\{Pt/[>Si - O]_n[Cu(II)-(8HQ)_k]\}^{2-n-k}$ , e em seguida houve a redução dos íons Cu (II) a Cu (I) no interior do complexo. Para altas concentrações de íons Cu (II) eletrodo modificado apresentou além do par de picos já mencionado, dois picos no ramo anódico, os quais foram estabelecidos como sendo oriundos da adsorção fraca de íons Cu (II) sobre o filme do complexo ternário que recobre a superfície do eletrodo. O estudo eletroquímico do eletrodo modificado na presença de íons Fe (III) mostrou a presença de quatro picos, dependentes entre si. Esses picos foram identificados como pertencentes a dois tipos de mecanismos diferentes: 1) picos A e D - mecanismo CE, ocorrendo a formação do complexo  $\{Pt/[>Si - O]_n[Fe(III)-(8HQ)_k]\}^{3-n-k}$ , e a conseqüente redução do íons Fe (III) a Fe (II), no interior do complexo; e 2) picos B e C - mecanismo EC, redução da espécie Fe(III) aquoso pelo complexo  $\{Pt/[>Si - O]_n[Fe(II)-(8HQ)_k]\}^{2-n-k}$ , e reação de oxidação parcial dos íons Fe (II) aquosos pelo O<sub>2</sub>. Assim, o eletrodo modificado com SWy-1-8HQ mostrou-se estável mecânica e eletroquimicamente.

Palavras-Chave: montmorilonita, voltametria cíclica, eletroquímica, cobre, ferro.

## ABSTRACT

Scientific progress has affected human life and nature, especially with regard to health and the environment. Particularly the presence of metal ions in the environment is responsible for the contamination of drinking water sources and its living organisms in these media, representing a great risk to humanity. The clay minerals are potentially retaining these ions. Thus, the clays have been object of attention for presenting technical and economic feasibility because of its potential for adsorption and reuse. The present work aimed to study the electrochemical behavior of microstructured systems, modified by employing the montmorillonite clay and the organic molecule, 8-hydroxyquinoline, considering their ability in a number of complexing metal ions. For this a platinum electrode was modified with a slurry of montmorillonite-8-hydroxyquinoline. The electrochemical stability of the modified electrode was confirmed by cyclic voltammetry, and studied the effect of addition of Cu (II) and Fe (III) to the system. The electrochemical behavior of the modified electrode in the presence of Cu (II) showed a pair of peaks at low ion concentrations, which were identified as belonging to a process of the EC type where initially there was the formation of a ternary complex ion with the metallic film clay-binder covering the surface of the electrode, the type  $\{Pt / [ > Si - O ]_n [Cu (II) - (8HQ)_k] \}^{2-nk}$ , then there was a reduction of ions Cu (II) to Cu (I) into the complex. For higher concentrations of Cu (II) modified electrode showed a pair of peaks in addition to the aforementioned two peaks in the anodic branch, which were established as being derived from the low adsorption of Cu (II) on the film covering the ternary complex the electrode surface. The electrochemical behavior of the modified electrode in the presence of Fe (III) showed the presence of four peaks interdependent. These peaks were identified as belonging to two different mechanisms: 1) peaks A and D - EC mechanism, affecting the formation of  $\{Pt / [ > Si - O ]_n [Fe (III) - (8HQ)_k] \}^{3-nk}$  complex, and the consequent reduction of Fe (III) to Fe (II) within the complex; and 2) peaks B and C - CE mechanism, reduction of Fe (III) by aqueous species  $\{Pt / [ > Si - O ]_n [Fe (II) - (8HQ)_k] \}^{2-nk}$  complex and reaction partial oxidation of Fe (II) aqueous by  $O_2$ . Thus, the modified SWy-1-8HQ electrode stable mechanically and electrochemically.

**Keywords:** Montmorillonite, cyclic voltammetry, electrochemical, copper, iron.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 01</b> - Estrutura cristalina da montmorilonita.....	<b>17</b>
<b>Figura 02</b> - Fórmula estrutural da 8-hidroxiquinolina: a) $\alpha$ -8-HQ; b) $\beta$ -8-HQ; c) forma tautomérica.....	<b>18</b>
<b>Figura 03</b> - Sinal de excitação típico para voltametria cíclica: forma de onda triangular.....	<b>21</b>
<b>Figura 04</b> - Representação de uma célula eletroquímica de três eletrodos.....	<b>21</b>
<b>Figura 05</b> - Representação esquemática de um voltamograma cíclico, com as indicações dos potenciais e correntes de picos.....	<b>22</b>
<b>Figura 06</b> - Estudo dos sistemas [H <sub>2</sub> O:8HQ] em solução aquosa; adições crescentes 8HQ, com $3 \times 10^{-6} < C_{8HQ} < 6,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .....	<b>27</b>
<b>Figura 07</b> - Estudo dos sistemas [SWy-1:8HQ] em solução aquosa; adições crescentes de 8-hidroxiquinolina, $3 \times 10^{-6} < C_{8HQ} < 6,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .....	<b>28</b>
<b>Figura 08</b> - Sistema [SWy-1:8HQ]-Cu(II): conjunto de espectros obtido a partir de adições crescentes de íons Cu(II) ( $5,93 \times 10^{-6} < C_{Cu(II)} < 1,78 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).....	<b>29</b>
<b>Figura 09</b> - Sistema [SWy-1:8HQ]-Fe(III) conjunto de espectro obtido a partir de adições crescentes de íons Fe(III) ( $1,34 \times 10^{-6} < C_{Fe(III)} < 6,86 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).....	<b>30</b>
<b>Figura 10</b> - Desconvolução obtida para o espectro UV com $C_{Fe(III)} = 3,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .....	<b>31</b>
<b>Figura 11</b> - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado, na presença de O <sub>2</sub> , para diferentes velocidades de varredura ( $25 \leq \nu \leq 200$ ) mV s <sup>-1</sup> . Eletrólito de suporte: KCl 0,10 mol L <sup>-1</sup> ; E <sub>i</sub> = E <sub>f</sub> = -0,4 V; E <sub>inv.</sub> = 0,5 V. T = (24 ± 3) °C.....	<b>32</b>
<b>Figura 12</b> - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado, na ausência de O <sub>2</sub> , para diferentes velocidades de varredura ( $25 \leq \nu \leq 200$ ) mV s <sup>-1</sup> . Eletrólito de suporte: KCl 0,10 M; E <sub>i</sub> = E <sub>f</sub> = -0,7 V; E <sub>inv.</sub> = 0,5 V. T = (24 ± 3) °C.....	<b>33</b>
<b>Figura 13</b> - Relações dos potenciais de pico anódico (E <sub>p</sub> <sup>a</sup> ) e catódico (E <sub>p</sub> <sup>c</sup> ) e as velocidades de varredura para o sistema SWy-1-8HQ.....	<b>34</b>
<b>Figura 14</b> - Representação gráfica das correntes de pico anódico (i <sub>p</sub> <sup>a</sup> ) e catódica (i <sub>p</sub> <sup>c</sup> ) em função da velocidade de varredura ( $25 \leq \nu \leq 200$ ) mV s <sup>-1</sup> .....	<b>35</b>
<b>Figura 15</b> - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado em presença de íons de Fe(III). $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ; E <sub>i</sub> = E <sub>f</sub> = -0,7 V; E <sub>inv.</sub> = 0,5 V. T = (24 ± 3) °C; KCl 0,10 mol L <sup>-1</sup> . <b>a)</b> ( $0,487 \leq C_{Fe(III)} \leq 4,38$ ) x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ; <b>b)</b> ( $4,87 \leq C_{Fe(III)} \leq 8,28$ ) x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> .....	<b>37</b>

- Figura 16** - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado, na presença de íons Fe(III), para os picos **A** e **D**.  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .  $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_i = E_f = 0,1 \text{ V}$ .  $T = (24 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ . **a)**  $(-0,035 \leq E_\lambda \leq -0,260) \text{ V}$ . **b)**  $(-0,275 \leq E_\lambda \leq -0,495) \text{ V}$ .....**38**
- Figura 17** - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado, na presença de íons Fe(III), com o avanço de  $E_\lambda$  sobre os picos **C** e **D**.  $(-0,275 \leq E_\lambda \leq -0,495) \text{ V}$ .  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .  $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_i = E_f = 0,1 \text{ V}$ .  $T = (24 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ .....**39**
- Figura 18** - Desconvoluções apresentadas para o voltamograma cíclico obtido a  $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$ , com  $C_{\text{Fe(III)}} = 8,28 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .....**40**
- Figura 19** - Desconvoluções apresentadas para o voltamograma cíclico obtido a  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , com  $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .....**41**
- Figura 20** - Curva analítica preliminar obtida para as diferentes  $(0,487 \leq C_{\text{Fe(III)}} \leq 4,87) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $E_i = E_f = -0,7 \text{ V}$ ;  $E_{\text{inv.}} = 0,5 \text{ V}$ .  $\text{KCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $T = (24 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ .....**42**
- Figura 21** - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado, na presença de íons Fe(III), para  $(25 \leq \nu \leq 200) \text{ mV s}^{-1}$ .  $\text{KCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{\text{Fe(III)}} = 8,28 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $E_i = E_f = -0,7 \text{ V}$ ;  $E_{\text{inv.}} = 0,5 \text{ V}$ .  $T = (24 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ .....**43**
- Figura 22** - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado, na presença de íons Fe (III), para  $(25 \leq \nu \leq 200) \text{ mV s}^{-1}$ .  $\text{KCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .  $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_i = E_f = -0,7 \text{ V}$ .  $E_{\text{inv.}} = 0,5 \text{ V}$ .  $T = (24 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ .....**43**
- Figura 23** - Relações dos potenciais de picos em função da velocidade de varredura para o sistema SWy-1-8-HQ-Fe(III) para  $(25 \leq \nu \leq 200) \text{ mV s}^{-1}$ .  $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .  $T = (24 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ . **a)** par de picos **A** e **D**, **b)** par de picos **B** e **C**.....**44**
- Figura 24** - Relações das correntes de picos em função da velocidade de varredura para o sistema SWy-1-8HQ-Fe(III).  $(25 \leq \nu \leq 200) \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = (24 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$  e  $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ . **a)** pico catódico **A** e **b)** pico anódico **D**.....**46**
- Figura 25** - Relações das correntes de picos em função da velocidade de varredura para o sistema SWy-1-8HQ-Fe(III).  $(25 \leq \nu \leq 200) \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = (24 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$  e  $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ . **a)** pico catódico **B**; **b)** pico anódico **C**.....**47**
- Figura 26** - Relação de  $i_p^c/\nu^{1/2}$  em função de  $\nu$  para o sistema SWy-1-8HQ-Fe(III), com  $(25 \leq \nu \leq 200) \text{ mV s}^{-1}$ .  $T = (24 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ .  $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .....**48**
- Figura 27** - Relação de  $i_p^a/i_p^c$  em função de  $\nu$  para o sistema SWy-1-8-HQ-Fe(III).  $(25 \leq \nu \leq 200) \text{ mV s}^{-1}$ .  $T = (24 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ .  $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .....**48**

<b>Figura 28</b> - Relação de $i_p^c/v^{1/2}$ em função da velocidade de varredura para o pico <b>C</b> , para o sistema SWy-1-8HQ-Fe(III). ( $25 \leq \nu \leq 200$ ) $mV s^{-1}$ . $T = (24 \pm 3) ^\circ C$ . $C_{Fe(III)} = 9,74 \times 10^{-6} mol L^{-1}$ .....	<b>50</b>
<b>Figura 29</b> - Relação de $i_p^a/i_p^c$ em função de $\nu$ , pico <b>C</b> . Sistema: SWy-1-8HQ-Fe(III). ( $25 \leq \nu \leq 200$ ) $mV s^{-1}$ . $T = (24 \pm 3) ^\circ C$ . $C_{Fe(III)} = 9,74 \times 10^{-6} mol L^{-1}$ .....	<b>50</b>
<b>Figura 30</b> - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado, para as diferentes concentrações de íons Cu (II). KCl 0,10 mol L <sup>-1</sup> . $\nu = 50 mV s^{-1}$ ; $E_i = E_f = -0,6 V$ ; $E_{inv.} = 0,5 V$ . $T = (24 \pm 3) ^\circ C$ . a) ( $0,997 \leq C_{Cu(II)} \leq 6,18$ ) $\times 10^{-5} mol L^{-1}$ ; b) ( $6,78 \leq C_{Cu(II)} \leq 19,9$ ) $\times 10^{-5} mol L^{-1}$ .....	<b>52</b>
<b>Figura 31</b> - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado, para as diferentes concentrações de íons Cu(II) e Fe(III).....	<b>53</b>
<b>Figura 32</b> - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado, na presença de íons Cu (II), para ( $-0,600 \leq E_\lambda \leq 0,450$ ) V. $\nu = 50 mV s^{-1}$ . $C_{Cu(II)} = 5,58 \times 10^{-8} mol L^{-1}$ . $E_i = E_f = 0,450 V$ . $T = (24 \pm 3) ^\circ C$ .....	<b>54</b>
<b>Figura 33</b> - Curva analítica preliminar obtida para ( $2,07 \leq C_{Fe(III)} \leq 6,20$ ) $\times 10^{-5} mol L^{-1}$ . $\nu = 50 mV s^{-1}$ ; $E_i = E_f = -0,6 V$ ; $E_{inv.} = 0,5 V$ . KCl 0,10 mol L <sup>-1</sup> ; $T = (24 \pm 3) ^\circ C$ .....	<b>55</b>
<b>Figura 34</b> - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado, na presença de íons Cu (II), para ( $25 \leq \nu \leq 200$ ) $mV s^{-1}$ . KCl 0,10 mol L <sup>-1</sup> . $E_i = E_f = -0,6 V$ ; $E_{inv.} = 0,5 V$ . $T = (24 \pm 3) ^\circ C$ . a) $C_{Cu(II)} = 5,58 \times 10^{-5}$ ; b) $C_{Cu(II)} = 1,99 \times 10^{-4} mol L^{-1}$ .....	<b>55</b>
<b>Figura 35</b> - Relações dos $E_p^a$ e $E_p^c$ , para os picos <b>A</b> e <b>D</b> como função de ( $25 \leq \nu \leq 200$ ) $mV s^{-1}$ para o sistema SWy-1-8HQ-Fe(III). $C_{Cu(II)} = 5,58 \times 10^{-5} mol L^{-1}$ . $T = (24 \pm 3) ^\circ C$ .....	<b>57</b>
<b>Figura 36</b> - Relações das correntes de picos, $i_p^a$ e $i_p^c$ em função de ( $25 \leq \nu \leq 200$ ) $mV s^{-1}$ , para o sistema SWy-1-8HQ-Cu(II), para baixo valor de $C_{Cu(II)} = 5,58 \times 10^{-5} mol L^{-1}$ . $T = (24 \pm 3) ^\circ C$ . a) pico anódico <b>D</b> ; e b) pico catódico <b>A</b> .....	<b>59</b>
<b>Figura 37</b> - Relação de $i_p^c/v^{1/2}$ , pico <b>A</b> , em função de ( $25 \leq \nu \leq 200$ ) $mV s^{-1}$ para o sistema SWy-1-8HQ-Cu(II). $T = (24 \pm 3) ^\circ C$ . $C_{Cu(II)} = 5,58 \times 10^{-5} mol L^{-1}$ .....	<b>59</b>
<b>Figura 38</b> - Representação gráfica da razão $i_p^a/i_p^c$ , picos <b>A</b> e <b>D</b> em função de ( $25 \leq \nu \leq 200$ ) $mV s^{-1}$ , para o sistema SWy-1-8HQ - Cu(II). $C_{Cu(II)} = 5,58 \times 10^{-5} mol L^{-1}$ .....	<b>60</b>

<b>Figura 39</b> - Relações dos valores de $i_p$ em função de $(25 \leq \nu \leq 200)$ $\text{mV s}^{-1}$ para o sistema SWy-1-8HQ-Cu(II). $T = (24 \pm 3)$ °C. e $C_{\text{Cu(II)}} = 1,99 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . a) pico anódico <b>B</b> e b) pico anódico <b>C</b> .....	<b>62</b>
<b>Figura 40</b> - Relações das correntes de picos em função de $(25 \leq \nu \leq 200)$ $\text{mV s}^{-1}$ para o sistema SWy-1-8HQ-Cu(II), com, $T = (24 \pm 3)$ °C. $C_{\text{Cu(II)}} = 1,99 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . a) pico catódico <b>A</b> e b) pico anódico <b>D</b> .....	<b>63</b>
<b>Figura 41</b> - Relação de $i_p^c/\nu^{1/2}$ em função de $(25 \leq \nu \leq 200)$ $\text{mV s}^{-1}$ para o sistema SWy-1-8HQ-Cu(II). $T = (24 \pm 3)$ °C. $C_{\text{Cu(II)}} = 1,99 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .....	<b>65</b>
<b>Figura 42</b> - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado anterior e posterior a troca de matriz. KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ; $E_i=E_f = -0,6 \text{ V}$ ; $E_{\text{inv.}} = 0,5 \text{ V}$ . $T = (24 \pm 3)$ °C. Voltamogramas cíclicos: 1) branco; 2) posterior a troca de matriz.....	<b>66</b>
<b>Figura 43</b> - Proposta para representação esquemática dos processos que ocorrem sobre a superfície do eletrodo modificado, Pt/ SWy-1-8HQ.....	<b>68</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Dependência de $i_p$ , $C$ e $E_p$ com a $\nu$ para alguns tipos mais comuns de processos eletródicos.....	<b>23</b>
<b>Tabela 02</b> - Valores de $i_p^a$ , $i_p^c$ e $i_p^a/i_p^c$ para as diferentes velocidades de varredura, $(25 \leq \nu \leq 200) \text{ mV s}^{-1}$ .....	<b>36</b>
<b>Tabela 03</b> - Valores de $E_p^c$ , $E_p^a$ , $\Delta E_p$ e os valores de $n$ obtidos para os diferentes valores de $\nu$ . Picos <b>A</b> e <b>D</b> , $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .....	<b>44</b>
<b>Tabela 04</b> - Valores de $E_p^c$ <b>A</b> , $E_p^a$ <b>D</b> , $\Delta E_p$ e $n$ para os diferentes valores de $\nu$ , $C_{\text{Cu(II)}} = 5,58 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Os valores de $E_p$ foram obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos após desconvolução.....	<b>57</b>
<b>Tabela 05</b> - Valores de $i_p^a$ , $i_p^c$ e $i_p^a/i_p^c$ para as diferentes valores de $(25 \leq \nu \leq 200) \text{ mV s}^{-1}$ .....	<b>58</b>
<b>Tabela 06</b> - Valores de $i_p^a$ , $i_p^c$ e $i_p^a/i_p^c$ para as diferentes valores de $(25 \leq \nu \leq 200) \text{ mV s}^{-1}$ para os picos <b>A</b> , <b>B</b> , <b>C</b> e <b>D</b> . $C_{\text{Cu(II)}} = 1,99 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .....	<b>61</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS e SÍMBOLOS

Al	Alumínio
C	Concentração
Ca	Cálcio
CE	Químico eletroquímico
CT-Fe(II)	Complexo ternário do tipo $\{Pt/[>Si-O]_n[Fe(II)-(8HQ)_k]\}^{2-n-k}$
CT-Cu(II)	Complexo ternário do tipo $\{Pt/[>Si-O]_n[Cu(II)-(8HQ)_k]\}^{2-n-k}$
DNA	Ácido desoxirribonucleico
EC	Eletroquímico químico
$E_{in}$	Potencial inicial
$E_{inv}$	Potencial de inversão
$E_f$	Potencial final
$E_p$	Potencial de pico
$E_p^a$	Potencial de pico anódico
$E_p^c$	Potencial de pico catódico
$E_{1/2}$	Potencial de meia onda
$\Delta E$	Variação do potencial de pico
$E_\lambda$	Avanço do potencial de inversão de varredura
$i_p$	Corrente de pico
$i_p^a$	Corrente de pico anódico
$i_p^c$	Corrente de pico catódico
Mg	Magnésio
Na	Sódio
SWy-1	Montmorilonita
SWy-1-8HQ	Montmorilonita-1- 8hidroxiquinolina
$v$	Velocidade de varredura
VC	Voltamograma cíclico
8HQ	8 Hidroxiquinolina

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	15
<b>1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>15</b>
<b>1.1 Argila Montmorilonita.....</b>	<b>15</b>
<b>1.2 8-Hidroxiquinolina.....</b>	<b>17</b>
<b>1.3 Efeito dos Íons Metálicos Cobre e Ferro no Organismo Humano.....</b>	<b>18</b>
<b>1.4 Determinação de metais utilizando eletrodos quimicamente modificados..</b>	<b>19</b>
<b>1.5 Voltametria Cíclica.....</b>	<b>20</b>
<i>1.5.1 Tipos de Mecanismos Eletródicos.....</i>	<i>22</i>
<b>2. OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>23</b>
<b>2.1 Objetivos Específicos.....</b>	<b>23</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>24</b>
<b>3.1 Materiais.....</b>	<b>24</b>
<i>3.1.1 Reagentes.....</i>	<i>24</i>
<i>3.1.2 Medidas Espectrofotométricas.....</i>	<i>24</i>
<i>3.1.3 Medidas Eletroquímicas.....</i>	<i>24</i>
<b>3.2 Métodos.....</b>	<b>24</b>
<i>3.2.1 Preparo das suspensões de montmorilonita, montmorilonita-8- hidroxiquinolina.....</i>	<i>24</i>
<i>3.2.2 Investigação do comportamento espectrofotométrico da suspensão de SWy – 1 – 8HQ e dos compósitos SWy-1-8HQ-M.....</i>	<i>25</i>
<i>3.2.3 Modificação da superfície do eletrodo.....</i>	<i>25</i>
<i>3.2.4 Estudo do comportamento eletroquímico do eletrodo modificado com SWy – 1 – 8HQ e sua resposta na presença dos íons metálicos Fe<sup>3+</sup> e Cu<sup>2+</sup> .....</i>	<i>25</i>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>26</b>
<b>4.1 Estudo Espectroscópico UV-Vis das suspensões de SWy-1-8HQ e SWy-1-8HQ-M<sup>n+</sup>.....</b>	<b>26</b>
<i>4.1.1 Estudo do sistema montmorilonita-8-hidroxiquinolina em suspensão aquosa.....</i>	<i>26</i>
<i>4.1.2 Estudo do sistema montmorilonita-8-hidroxiquinolina-Cu(II) em suspensão aquosa.....</i>	<i>28</i>
<i>4.1.3 Estudo do sistema montmorilonita-8-hidroxiquinolina-Fe(III) em suspensão aquosa.....</i>	<i>29</i>

<b>4.2 Estudo Eletroquímico do filme de SWy-1-8HQ e dos compósitos SWy-1-8HQ-M<sup>n+</sup></b> .....	31
4.2.1 <i>Análise do eletrodo de platina modificado com montmorilonita-8-hidroxiquinolina na presença e na ausência de oxigênio</i> .....	31
4.2.2 <i>Análise do eletrodo de platina modificado com montmorilonita-8-hidroxiquinolina na presença de íons Fe(III)</i> .....	36
4.2.3 <i>Análise do eletrodo de platina modificado com montmorilonita-8-hidroxiquinolina na presença de íons Cu (II)</i> .....	51
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	67
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	69



## **INTRODUÇÃO**

O progresso industrial tem afetado a vida humana e a natureza, principalmente, no que diz respeito à saúde e ao meio ambiente. A presença de íons metálicos, particularmente, no ambiente é responsável pela contaminação de fontes de água potável e os respectivos organismos viventes nestes meios, representando um grande risco à humanidade. Alguns dos íons metálicos inseridos na natureza por via antrópica são tóxicos, tais como: mercúrio, chumbo, cádmio e cromo (VI).

Um eficiente caminho para a remediação desses íons na natureza é a imobilização deles pelos métodos de precipitação, complexação (EDTA) ou adsorção.

Diferentes materiais, tais como as zeólitas, silicatos e argilominerais, são potencialmente retentores desses íons. Esses materiais mineralógicos chamam atenção por suas propriedades e também, por algumas peculiaridades como: baixo custo, disponibilidade, possibilidade de reutilização, entre outros.

Assim, as argilas tem sido objeto de atenção, por apresentarem viabilidade técnico-econômica decorrente de sua potencialidade de adsorção e de reutilização.

Com o objetivo de detectar e monitorar quantidades em nível de traços de metais tóxicos em diversas matrizes, métodos limpos, rápidos e de baixo custo têm sido desenvolvidos. Por exemplo, a construção de sensores eletroquímicos para aplicação ambiental. Eletrodos modificados com compósitos argilominerais vêm sendo desenvolvidos há alguns anos, empregando substratos diversos como platina, carbono vítreo, eletrodo depasta de carbono, entre outros; visando diferentes aplicações, tais como: reconhecimento óptico; desenvolvimento de sistemas eletrocatalíticos; e desenvolvimento de eletrodos empregados para determinações eletroanalíticas.

## **1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **1.1 Argila Montmorilonita**

Nos últimos anos o interesse por argilominerais vem crescendo em razão das propriedades especiais que apresentam, como altos potenciais de adsorção, devido a sua grande área superficial. Essas propriedades as tornam economicamente viáveis pelo baixo custo. As primeiras utilizações de argila pelo homem foram há muito tempo, e desde então seu emprego vem sendo aperfeiçoado e ampliado. São utilizadas, atualmente, na construção civil na forma de telhas, tijolos, cerâmicas, entre outros. São utilizadas também, nas indústrias

como catalisadores (*in natura* e, ou modificadas), cargas (indústria de tintas) e adsorventes (CHAGAS, 1996; TINO e MAIOR, 2012).

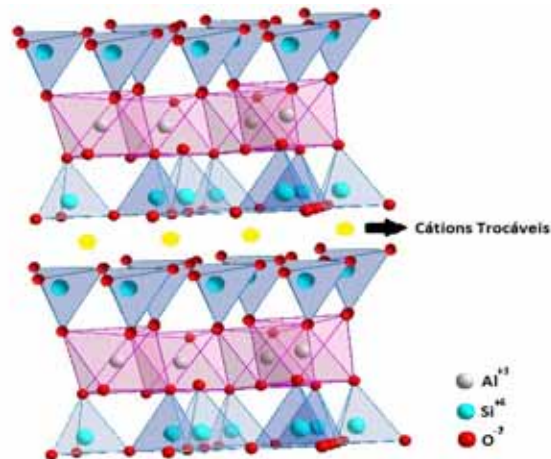
As argilas são minerais de ocorrência natural no solo e apresentam características físico-químicas interessantes. Com relação a sua estrutura, são constituídas, principalmente, por sílica ( $\text{SiO}_2$ ), na presença de outros elementos, como Al, Mg, Na, Ca, como indicadores do tipo de argila a que se refere (VELDE, 1992).

O comportamento das argilas é determinado pela natureza do cátion presente em sua estrutura. Por exemplo, argilas contendo cátions  $\text{Na}^+$  em sua estrutura têm a capacidade de expansão de sua estrutura e absorção de água; já argilas contendo cátions  $\text{Ca}^{2+}$ , possuem limitação na quantidade de água absorvida entre as lamelas, o que dificulta a expansão de sua estrutura (SANTOS, 1989).

A estrutura de uma argila pode ser modificada por diversos tipos de métodos, como adsorção, troca-iônica, entre outros (BERGAYA e LAGALY, 2001). O interesse por essa modificação tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, isso devido às possíveis alterações que tanto a matriz como o hospedeiro podem sofrer, fazendo com que determinadas propriedades desses materiais sejam intensificadas (DINES, 1974; OGAWA e KURODA, 1995). Dentre essas propriedades pode-se citar a grande aplicabilidade desses materiais como catalisadores, condutores iônicos ou, então, o aumento em suas propriedades ópticas e elétricas (BLUMENFELD et al, 1994; CLEARFIELD e THAKUR, 1986; RUIZ-HITZKY et al, 1993).

A argila utilizada neste estudo foi a montmorilonita, uma esmectita de amplo interesse de pesquisadores por possuir aplicações industriais. É constituída por duas folhas hexagonais sobrepostas, cada uma formada por grupos tetraédricos de silicato ( $\text{SiO}_4$ ) e uma folha central formada por grupos octaédricos ( $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ), unidas entre si por átomos de oxigênio comuns às duas camadas. A **Figura 01** mostra a estrutura da montmorilonita.

**Figura 01** - Estrutura cristalina da montmorilonita.



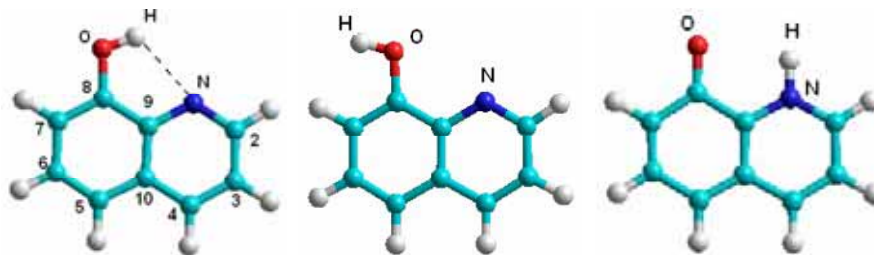
Alguns autores, recentemente, se apropriando das características das argilas, vêm trabalhando no desenvolvimento de eletrodos modificados empregando complexos argilominerais (CSOBAN et al, 1998; ONIKUBO et al, 1993). Muitos destes eletrodos têm sido utilizados para aplicações eletroanalíticas (SOUZA et al, 2003). Para tanto, faz-se necessário o uso de argilas com um alto grau de pureza e com composição química definida para cada tipo de aplicação. O emprego de argilas é importante para o estudo e o entendimento dos mecanismos de adsorção e demais mecanismos sejam eles eletroquímicos e/ou eletroquímicos-químicos das interações de argilas modificadas com íons metálicos.

Vários estudos têm empregado argilas modificadas quimicamente, utilizando moléculas orgânicas com propriedades quelantes e, ou eletroquímicas para sua modificação (BINHARDI, 2010; FRANZIN, 2012; MAGRI et al, 2009; PASTRE et al, 2004). A modificação é importante uma vez que a partir da modificação química de sua superfície é possível alterar ou agregar funcionalidades à argila, tornando sua aplicação ainda mais ampla.

## 1.2 8-Hidroxiquinolina

A 8-hidroxiquinolina (8HQ) é uma oxina muito utilizada como agente complexante na determinação de metais (KHAORAPAPONG e OGAWA, 2007; KHAORAPAPONG e OGAWA, 2008). Derivada heterocíclica da quinoleína é um agente quelante monoprótico bidentado. A obtenção de quelatos formados pela 8-hidroxiquinolina é extremamente dependente do pH e do meio de precipitação. É amplamente utilizada, principalmente em química luminescente. Na **Figura 02** são apresentadas algumas das possíveis fórmulas estruturais da 8-hidroxiquinolina.

**Figura 02** - Fórmula estrutural da 8-hidroxiquinolina: a)  $\alpha$ -8HQ; b)  $\beta$ -8HQ; c) forma tautomérica (Figura retirada de FILIP et al, 2009).



Sendo a molécula um sistema conjugado, em solventes próticos ela pode atuar tanto como doador de prótons ( $H^+$ ) pelo grupo OH, como receptor de prótons ( $H^+$ ) pelo átomo de nitrogênio (N). Na complexação de íons metálicos é estabelecida uma ligação química entre o íon e a molécula de 8HQ, por meio dos átomos de nitrogênio e oxigênio desta molécula, com perda do hidrogênio do grupo OH, o que confere grande estabilidade aos complexos metálicos formados, devido ao forte efeito quelante (CARVALHO, 2008; PEREIRA, 2005).

A 8-hidroxiquinolina possui diversas aplicações. Na medicina, por exemplo, é utilizada com agente antimicrobiano. Na agricultura, tem aplicações como fungicida e inseticida. Além de ser utilizada em antissépticos, desodorantes, antitranspirantes e cosméticos. Possui também, propriedades antipiréticas e antissépticas (FILIP et al, 2009).

Há muito tempo a molécula de 8-hidroxiquinolina tem sido alvo de estudos (GUEDES et al, 1977; MOORHEAD e DAVIS, 1974; STURGEON et al, 1981; SUGAWA et al, 1974). Segundo GREGOR et al (1952), para que uma molécula seja um bom agente quelante é necessário possuir quatro quesitos básicos, dentre eles ser capaz de formar ou substituir a resina na matriz e ser estável para suportar o procedimento de polimerização. A molécula de 8HQ apresenta todas as características descritas por GREGOR, o que a leva a reagir com inúmeros íons metálicos, formando complexos com constantes de formação bem diversas ( $10^4 < K_f < 10^{38}$ ). De acordo com BURGUER (1973), essa diversificação no valor das constantes de formação dos complexos torna-se uma vantagem, uma vez que essa diferença pode ser usada em separações de pequenas quantidades de metais em diferentes amostras (BUONO et al, 1975; LEYDEN e LUTTRELL, 1975).

### 1.3 Efeitos dos Íons Metálicos Cobre e Ferro no Organismo Humano

A presença de íons metálicos, particularmente, no ambiente é responsável pela contaminação de fontes de água potável e dos respectivos organismos viventes nestes meios, além de estarem presentes em pequenas quantidades nos alimentos, representando um grande

risco à humanidade. Alguns elementos metálicos são essenciais à vida humana, como por exemplo, ferro, zinco, cobre, cromo, cobalto e manganês; enquanto, chumbo, níquel, cádmio e mercúrio são tóxicos em pequenos níveis. Os elementos tóxicos podem ser muito perigosos, mesmo em baixas concentrações, quando ingerido durante longo tempo. Mesmo os elementos essenciais para a vida humana (ferro, zinco, cobre, etc) quando ingeridos em excesso podem se tornar tóxicos (TOKALTOGLU e GURBUZ, 2010).

O ferro, por exemplo, desempenha papel fundamental nos organismos vivos, pois é utilizado para o transporte de oxigênio, para a síntese de DNA e metabolismo energético (GROTTO, 2008). Sua falta causa problemas sérios à saúde, sendo a anemia o mais conhecido. Porém, se em excesso também é nocivo, uma vez que aumenta a síntese de espécies reativas de oxigênio, nos tecidos celulares, ocasionando lesões em proteínas, lipídeos e DNA (GROTTO, 2008; HOFFBRAND et al, 2006). Devido a esses motivos, sua concentração no organismo humano deve ser frequentemente controlada (HASSANPOOR e KHAYATIAN, 2014; YAMAN e KAYA, 2005).

O cobre também é um importante bioelemento para a vida humana e desempenha um papel significativo como cofator em, pelo menos, 30 importantes enzimas. Estudos desse metal em amostras reais são de grande importância, devido a seus efeitos biológicos críticos como um elemento essencial. Mas, em níveis elevados torna-se tóxico, causando náusea, vômitos, irritação das vias nasais e garganta, problemas de fígado e até a morte. Por isso faz-se essencialmente necessário o controle do teor de cobre em amostras de águas e alimentos ingeridos diariamente (ZEEB et al, 2011).

#### **1.4 Determinação de metais utilizando eletrodos quimicamente modificados**

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) se refere a eletrodos que apresentam suas superfícies modificadas por uma espécie ativa, conferindo aos eletrodos originais diferentes características físico-químicas, tais como reatividade e seletividade. Essas características diferenciadas atraem a atenção nas áreas de eletroquímica e eletroanalítica, conforme mencionado anteriormente, e as tornam na atualidade áreas em expansão. A utilização dos eletrodos modificados, e modificados especificamente com argila, é uma área em constante desenvolvimento e, cada vez mais, novos métodos de preparação são apresentados na literatura (CARVALHO, 2011; TONELLI et al, 2013).

Diversos métodos analíticos utilizando eletrodos modificados vêm sendo desenvolvidos para determinação de cobre, ferro e chumbo. DENG et al (2008) fizeram uso da técnica de voltametria adsortiva, utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado na

determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Já o método desenvolvido por MORTON et al (2009) para determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , também utilizou-se da técnica de voltametria de redissolução anódica, com pulso diferencial e um eletrodo de NTC modificado com cisteína. Outro eletrodo de NTC modificado foi desenvolvido por LY et al (2008) para determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , como modificador foi utilizado fluoreto e a técnica aplicada foi voltametria de redissolução adsortiva. A técnica de voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial foi utilizada por MOHADESI et al (2010) na determinação de íons  $\text{Pb}^{2+}$ , utilizando um eletrodo de NTC modificado.

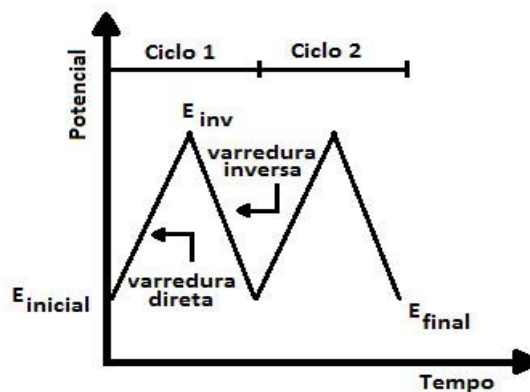
Diversos métodos para a quantificação de  $\text{Fe}^{3+}$  vêm sendo relatados (GUPTA et al, 2007; GUPTA et al, 2011; ; MASROURNIA et al, 2011; MOTLAGH et al, 2010; POOYAMANESH et al, 2007; SIL et al, 2005; ZAMANI et al, 2009), tais como métodos espectrofluorimétricos, espectrofotometria de absorção atômica com chama e eletrotérmica (FAZELIRAD e TAHER, 2014; HASSANPOOR e KHAYATIAN, 2014; WANG et al, 2014). VLASCICI et al (2012) desenvolveram um sensor para monitoramento de íons  $\text{Fe}^{3+}$  baseado em porfirinas. Já MASHHADIZADEH et al (2004) desenvolveram um sensor potenciométrico com membrana de íon seletivo para determinação direta de  $\text{Fe}^{3+}$  na presença de  $\text{Fe}^{2+}$ . Um sistema para determinação direta e indireta de espécies  $\text{Fe}^{3+}$  livres em sistemas biológicos e não biológicos foi desenvolvido por BABAKHANIAN et al (2010). Muitos desses métodos apresentam inconvenientes em relação ao tempo de resposta elevado ou a estreita faixa de pH/concentração de trabalho compreendida. Dessa forma, métodos mais sensíveis e seletivos para a determinação de íons  $\text{Fe}^{3+}$  necessitam ser desenvolvidos.

### **1.5 Voltametria Cíclica**

A voltametria cíclica é a mais versátil técnica eletroanalítica para o estudo de espécies eletroativas. Essa versatilidade combinada com sua fácil medição tem resultado em extensivo emprego da técnica nos mais diversos campos da química, como eletroquímica, inorgânica, orgânica e bioquímica. A voltametria cíclica é, frequentemente, o primeiro experimento realizado quando se deseja informações acerca de processos eletroquímicos em compostos, materiais biológicos, ou na superfície de eletrodos. O sucesso dessa técnica está na rápida observação dos processos redox que ocorrem no meio reacional de acordo com a variação do potencial, além de apresentar informações sobre cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre a ocorrência de reações químicas acopladas a processos adsortivos (BRETT e BRETT, 1996; KISSINGER e HEINEMAN, 1983).

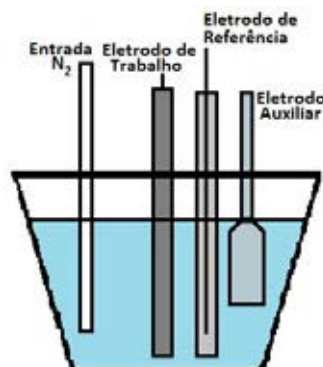
A técnica de voltametria cíclica consiste basicamente na aplicação de uma corrente, a qual é medida em função da aplicação controlada de um potencial. Isso faz ocorrer reações de oxidação e redução da espécie eletroativa na solução ou na superfície do eletrodo. A varredura inicia de um potencial chamado de inicial ( $E_{in}$ ), chegando a um potencial de inversão ( $E_{inv}$ ), e voltando a um potencial final ( $E_f$ ), o qual, normalmente, tem a mesma magnitude do potencial inicial ( $E_f = E_{in}$ ). Na **Figura 03** é apresentada a forma de onda típica obtida em voltametria cíclica.

**Figura 03** - Sinal de excitação típico para voltametria cíclica: forma de onda triangular (Figura adaptada de WANG, 2001).



Nesta técnica a aplicação controlada de um potencial gera uma magnitude de corrente elétrica, que é registrada, podendo-se retirar informações importantes do analito em questão. O compartimento onde ocorrem as reações é chamado de cela eletroquímica, e, normalmente, utilizam-se três tipos de eletrodos na realização das medidas: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e eletrodo auxiliar (SKOOG, 2002). Na **Figura 04** está representada uma típica cela eletroquímica de três eletrodos, com os eletrodos de trabalho, referência e auxiliar.

**Figura 04** - Representação de uma célula eletroquímica de três eletrodos.

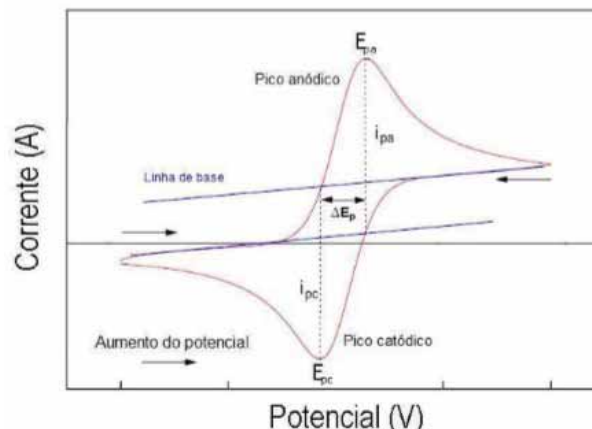


O eletrodo de referência é o eletrodo que mantém o seu potencial constante durante toda a realização das medições, ou seja, após a aplicação de pequenas correntes seu potencial deve retornar ao potencial de equilíbrio, obedecendo à equação de Nerst. São utilizados como

eletrodos de referência Ag/AgCl e calomelano saturado (SCE), comumente. O eletrodo auxiliar, também chamado de contra eletrodo, fornece elétrons ao eletrodo de trabalho, dessa forma o eletrodo de referência fica isento da passagem de qualquer corrente, mantendo seu potencial constante (KISSINGER e HEINEMAN, 1983; SKOOG et al, 2002). O eletrodo de trabalho é o eletrodo onde ocorrem os fenômenos eletroquímicos. Sua escolha é dependente da faixa de trabalho na qual irá se atuar. Os mais utilizados são platina, carbono, ouro e prata (MATSUDA e AYABE, 1955; SKOOG et al, 2005).

Na **Figura 05** está representado um diagrama típico obtido na voltametria cíclica, potencial versus corrente, denominado voltamograma cíclico (VC).

**Figura 05** - Representação esquemática de um voltamograma cíclico, com as indicações dos potenciais e correntes de picos (Figura adaptada de GREEF et al , 1985).



Os principais parâmetros que podem ser retirados de um voltamograma cíclico são: potencial de pico anódico ( $E_p^a$ ), potencial de pico catódico ( $E_p^c$ ), potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ), variação do potencial de pico anódico e potencial de pico catódico ( $\Delta E_p$ ) corrente de pico anódica ( $i_p^a$ ), corrente de pico catódica ( $i_p^c$ ). Todos esses parâmetros são mostrados na **Figura 05**.

### 1.5.1 Tipos de Mecanismos Eletródicos

Como citado anteriormente informações importantes podem ser extraídas dos voltamogramas cíclicos, como correntes e potenciais de picos (anódicos e catódicos). Dessa forma, pode-se inferir o tipo de mecanismo redox que ocorre na superfície do eletrodo, bem como sua elucidação, existência de reações químicas acopladas e identificação das espécies presentes em solução, e seus intermediários. Abaixo são apontados os principais tipos de mecanismos que ocorrem na superfície do eletrodo, e os parâmetros correlacionados a cada um.



**Tabela 1** – Dependência de  $i_p$ , C e  $E_p$  com a  $v$  para alguns tipos mais comuns de processos eletroquímicos

Mecanismo	Dependência de $i_p$ com $v$	Dependência de $i_p$ com C	Dependência de $E_p$ com $v$	$i_p^a / i_p^c$
<b>Reversível</b>	$i_p \propto v^{1/2}$	Linear	$E_p$ é independente de $v$	$i_{pa} / i_{pc} = 1$ para todas velocidades
<b>Irreversível</b>	$i_p \propto v^{1/2}$	Linear	$E_p$ torna-se mais negativo com o aumento de $v$	$i_{pa} / i_{pc} = 0$ para todas velocidades
<b>Eletroquímico-Químico</b>	Aproxima-se de casos reversíveis com o aumento de $v$	Geralmente linear	$E_p$ é mais positivo que casos reversíveis; $E_p$ torna-se mais negativo com o aumento de $v$	$i_{pa} / i_{pc} \rightarrow 1$ com o aumento da velocidade
<b>Químico-Eletroquímico</b>	$i_p/v^{1/2}$ versus $v$ diminui com o aumento de $v$	Frequentemente não linear $i_p/C <$ casos reversíveis	$E_p$ torna-se mais positivo com o aumento de $v$	$i_{pa} / i_{pc}$ aumenta com o aumento da velocidade
<b>Regenerativo</b>	Aproxima-se de casos reversíveis com o aumento de $v$	Frequentemente não linear; $i_p/C >$ casos reversíveis	$E_p$ torna-se mais positivo com o aumento de $v$	$i_{pa} / i_{pc} \approx 1$ para todas as velocidades
<b>Adsorção de Reagentes</b>	$i_p$ aumenta com o aumento de $v$	Não Linear	$E_p$ torna-se mais negativo com o aumento de $v$	$i_{pa} / i_{pc} \leq 1$ ; próximo a 1 para baixas velocidades
<b>Adsorção de Produtos</b>	$i_p$ diminui com o aumento de $v$	Não Linear	$E_p$ torna-se mais positivo com o aumento de $v$	$i_{pa} / i_{pc} \geq 1$ ; próximo a 1 para baixas velocidades

*Tabela Adaptada de WANG, 2001.*

## 2. OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo geral estudar o comportamento espectrofotométrico e eletroquímico dos compósitos montmorilonita-8-hidroxiquinolina (SWy-1-8HQ) em suspensão aquosa e na forma de filme finos em substrato de platina (Pt), em presença dos íons de metais Cu(II) e Fe(III).

### 2.1 Objetivos Específicos

1 - Investigação do comportamento espectrofotométrico das suspensões aquosas do compósito montmorilonita-8-hidroxiquinolina: 1.1 - sem adição de íons metálicos; 1.2 - na presença dos íons Cu(II) e Fe(III), individualmente.

2 - Estudo da modificação do macroeletrodo de disco de platina pela geração mecânica de filme de compósito a partir da suspensão do compósito montmorilonita-8-hidroxiquinolina.

3 - Estudo do comportamento eletroquímico do eletrodo modificado em presença dos íons Cu(II) e Fe(III).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Reagentes

- 8-hidroxiquinolina – Merck;
- Montmorilonita Natural – Wyoming – USA, previamente purificada;
- Nitrato de Ferro (III) Octahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) – Merck;
- Sulfato de Cobre (II) pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) – Merck.

##### 3.1.2 Medidas Espectrofotométricas

- Suspensão aquosa SWy 0,11 g L<sup>-1</sup>;
- Solução aquosa 8HQ 1,12 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>;
- Solução aquosa  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  1,02 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>;
- Solução aquosa  $\text{CuSO}_4$  8,90 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>;
- Espectrofotômetro Varian, modelo Cary 1E, com cubetas de quartzo 1,00 cm de caminho óptico.

##### 3.1.3 Medidas Eletroquímicas

- Suspensão aquosa de SWy-1-8HQ (10% m/m);
- Solução aquosa  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  1,02 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>;
- Solução aquosa  $\text{CuSO}_4$  8,90 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>;
- Eletrodo de disco de platina, com área superficial de 0,79 mm<sup>2</sup>;
- Eletrodo auxiliar de irídio, placa com  $A_g = 1\text{cm}^2$ ;
- Eletrodo referência Ag/AgCl, saturado com KCl;
- Eletrólito de suporte KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>;
- Potenciostato MicroQuímica, modelo MQPG-01.

#### 3.2 Métodos

##### 3.2.1 Preparo das suspensões de montmorilonita, montmorilonita-8-hidroxiquinolina

Para o estudo eletroquímico e espectroscópico foi preparada uma suspensão aquosa de montmorilonita 0,11 g L<sup>-1</sup> (SWy-1) por agitação durante 24 horas. Decorrido este tempo o

ligante 8-hidroxiquinolina (8HQ) foi adicionado na proporção 10% m/m, e mantido sob agitação por mais 24 horas.

### *3.2.2 Investigação do comportamento espectrofotométrico da suspensão de SWy – 1 – 8HQ e dos compósitos SWy-1-8HQ-M*

Foram obtidos espectros UV das suspensões SWy-1-8HQ, SWy-1-8HQ-Cu(II) e SWy-1-8HQ-Fe(III), a fim de estudar a formação das possíveis espécies de compostos ternários, e seus efeitos sobre os perfis dos espectros UV obtidos. Para tais medidas foi utilizado um espectrofotômetro da marca Varian, modelo Cary 1E. Para a realização das medidas descritas nos itens 4.1.1, 4.1.2 e 4.1.3 foi utilizado como branco a suspensão de montmorilonita  $0,11 \text{ g L}^{-1}$ .

### *3.2.3 Modificação da superfície do eletrodo*

Utilizou-se como eletrodo de trabalho um eletrodo de platina, o qual teve sua superfície recoberta por uma fina película da suspensão argila-ligante. A suspensão SWy-1-8HQ preparada conforme descrita no item 3.2.1, foi ressuspendida, por agitação durante 12 horas e incrementos de  $0,5 \mu\text{l}$  foram aplicados sobre a área do disco de platina, de modo a cobrir toda a superfície em uma única gota. O solvente foi evaporado em estufa de circulação de ar forçada a  $50^\circ\text{C}$ , por 20 minutos. Esse procedimento foi repetido por cinco vezes, sendo estudado experimentalmente, a cada adição, o efeito do número de deposições sobre o perfil voltamétrico do eletrodo. Dessa forma, a resposta eletroquímica e a estabilidade térmica/mecânica do eletrodo foi comprovada por voltametria cíclica.

### *3.2.4 Estudo do comportamento eletroquímico do eletrodo modificado com SWy – 1 – 8HQ e sua resposta na presença dos íons metálicos $\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Cu}^{2+}$ .*

Foi realizado, primeiramente, o estudo eletroquímico do compósito puro para, então, ser estudado a formação do compósito com a adição dos íons metálicos  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . O eletrólito de suporte utilizado foi KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . O eletrodo modificado foi estudado por voltametria cíclica com diferentes valores de velocidade de varredura, para a determinação da estabilidade mecânica do filme formado e o respectivo comportamento eletroquímico do eletrodo. As medições foram conduzidas em uma célula eletroquímica de três eletrodos, contendo como eletrodo auxiliar uma lâmina de irídio ( $A_g = 1 \text{ cm}^2$ ) e eletrodo de referência de prata/cloreto de prata, saturado em KCl. Para a obtenção das medidas foi utilizado um potenciostato da marca MicroQuímica, modelo MPQG-01.

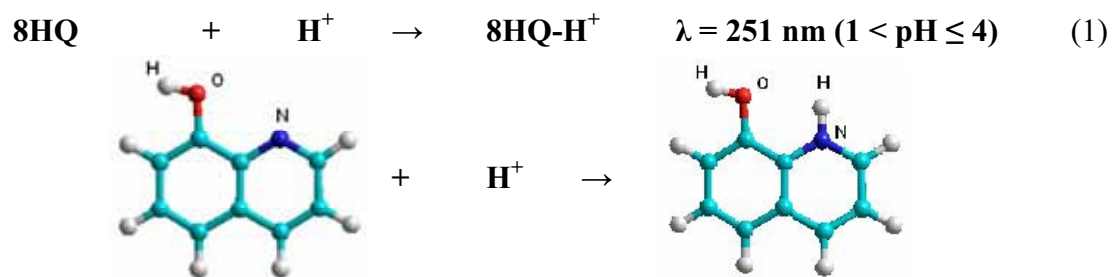
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Estudo Espectroscópico UV-Vis das suspensões de SWy-1-8HQ e SWy-1-8HQ-M<sup>n+</sup>

#### 4.1.1 Estudo do sistema montmorilonita-8-hidroxiquinolina em suspensão aquosa

O primeiro estudo espectroscópico realizado foi à investigação do comportamento da 8-hidroxiquinolina em meio aquoso, pois dessa maneira pode-se inferir a tendência de seu comportamento na suspensão de argila utilizada. Sabe-se que a 8HQ possui caráter anfótero, sendo o pH do meio reacional fator determinante de qual espécie da molécula orgânica estará preponderante no meio.

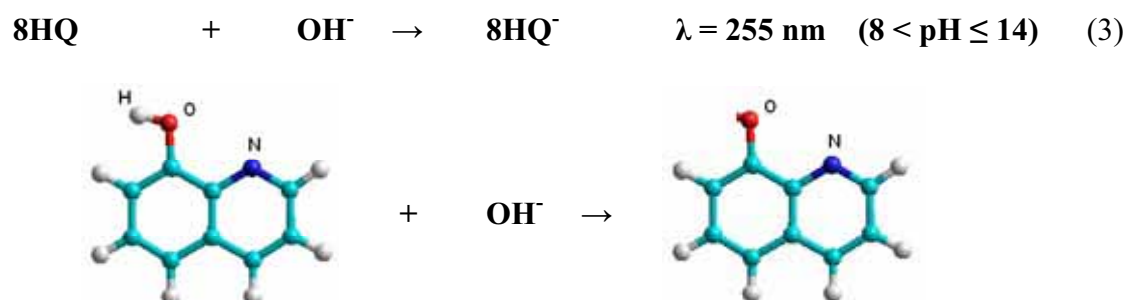
De acordo com a equação (1) observa-se que o nitrogênio do anel aromático é protonado em pH ácido, levando a formação do monômero protonado (8HQ-H<sup>+</sup>):



Em pH próximo a neutralidade ( $5 < \text{pH} \leq 7$ ), a espécie predominante no meio reacional é a espécie dimérica (8HQ)<sub>2</sub>, pois a constante de equilíbrio de formação da espécie monomérica e a constante de dissociação da espécie dimérica tem valor de  $K = 7 \times 10^7$  (LEE, 1999), como mostra a equação (2):

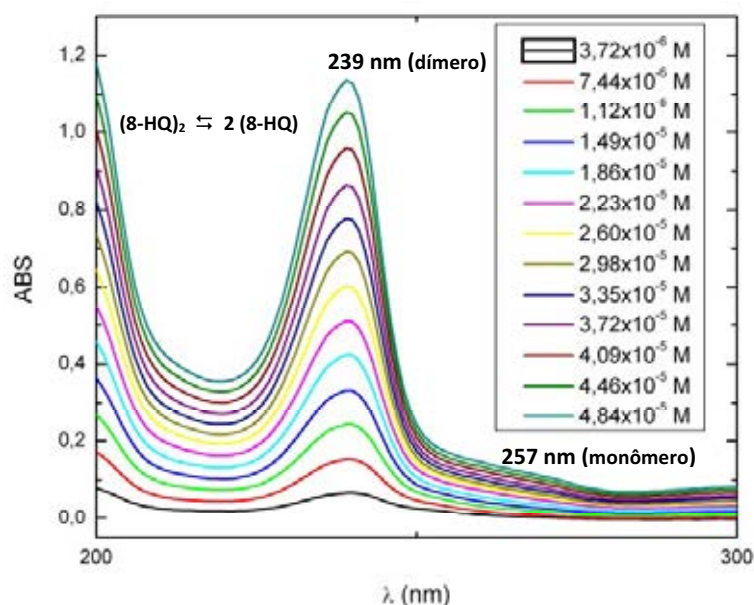


Em pH alcalino ocorre a formação do monômero (8HQ<sup>-</sup>) através da desprotonação do oxigênio do anel aromático, mostrado na equação (3):



Dessa forma, o pH adotado para o estudo UV-Vis foi 6,0. O conjunto de espectros UV obtido para adições crescentes de 8HQ  $1,12 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em água está apresentado na **Figura 06**.

**Figura 06** - Estudo dos sistemas  $[\text{H}_2\text{O}:8\text{HQ}]$ , em solução aquosa; adições crescentes de 8HQ,  $3 \times 10^{-6} < C_{8\text{HQ}} < 6,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

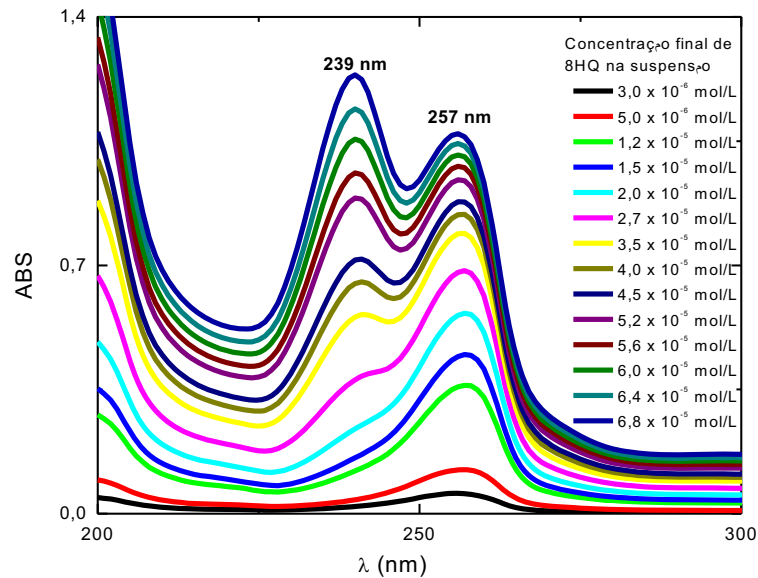


Com o aumento da concentração de 8-hidroxiquinolina ocorreu a formação de uma banda característica em 239 nm, a qual é referente à espécie dimérica presente em solução  $(8\text{HQ})_2$ . Houve também, o aparecimento de uma banda de baixa intensidade em aproximadamente 257 nm, referente ao monômero (8HQ).

Depois de obtido o espectro do ligante em meio aquoso, foi estudado o efeito da concentração de 8-hidroxiquinolina na suspensão aquosa de montmorilonita. O conjunto de espectros obtidos está apresentado na **Figura 07**.

Pode-se notar a presença de duas bandas no conjunto de espectros abaixo (**Figura 07**), uma em 239 nm e outra em 257 nm. Observou-se que, com a adição crescente de 8HQ, inicialmente é formada apenas a banda em 257 nm, a qual é referente aos monômeros (8HQ) presente na suspensão, os quais vão mapear os sítios ácidos da argila. Com o aumento da concentração do ligante, tendo os sítios ácidos da argila saturados, é formada, então, a espécie dimérica do ligante  $(8\text{HQ})_2$ , a qual é adsorvida na superfície da argila. Essa espécie foi evidenciada pela banda em 239 nm. Pode-se notar que houve um equilíbrio na formação das duas espécies da 8HQ, e, portanto, na suspensão SWy-1-8HQ, o ligante se encontra presente tanto em sua forma dimérica com em sua forma monomérica.

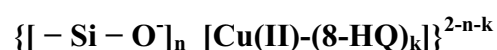
**Figura 07** - Estudo dos sistemas [SWy-1:8HQ] em solução aquosa; adições crescentes de 8HQ,  $3 \times 10^{-6} < C_{8HQ} < 6,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .



#### 4.1.2 Estudo do sistema montimorilonita-8-hidroxiquinolina-Cu(II) em suspensão aquosa

Após estudar o comportamento espectral do sistema binário argila-8-hidroquinolina, foi investigado o efeito da adição de íons metálicos no referido sistema. A saber, a técnica UV-Vis pôde ser aplicada, pois embora o analito fosse uma suspensão, essa se apresentou caracteristicamente muito estável, não ocorrendo, portanto, problemas com deposição de material durante a realização das medidas.

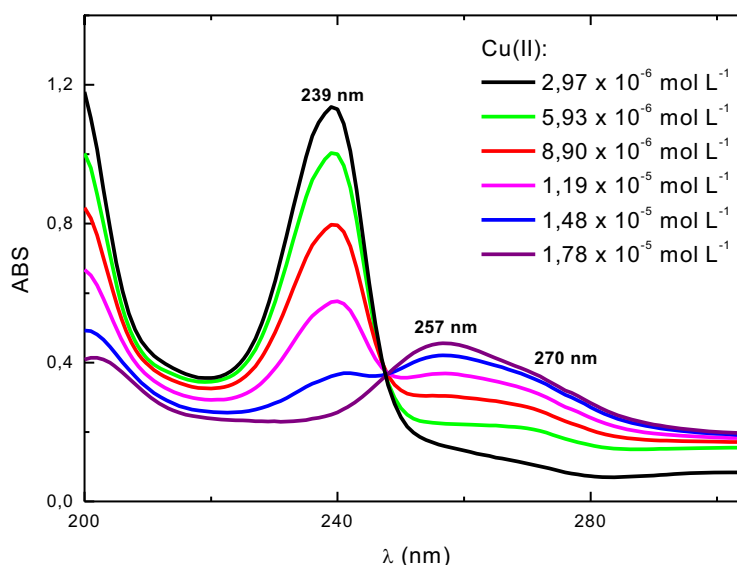
A complexação de íons metálicos por monômeros de 8HQ em suspensão aquosa de SWy-1 ocorreu da seguinte forma: a medida que os íons metálicos foram adicionados ao sistema, os dímeros de 8HQ adsorvidos na superfície da argila eram dissociados e então foi formado um complexo ternário com o metal. De acordo com PEREIRA (2005), a estabilização do complexo ternário com Cu(II), na interface sílica-água, é favorecida por ligantes heteroaromáticos contendo N ou que possuam sítios de coordenação contendo oxigênio (PEREIRA, 2005). Assim a espécie complexa ternária pode ser representada com a seguinte forma:



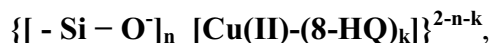
Onde n é o número de sítios de oxigênio (doadores) e k é o número de íons ligantes. O par (n, k) pode assumir os valores (1, 1), (1, 2) ou (2, 1), podendo ser formada, pelo menos, três espécies complexas distintas (SIGEL, 1980).

A **Figura 08** apresenta o conjunto de espectros obtidos para o sistema [SWy-1:8HQ]-Cu(II), após a adição gradual de íons Cu(II) no intervalo de concentração ( $5,93 \times 10^{-6} < C_{\text{Cu(II)}} < 1,78 \times 10^{-5}$ ) mol L<sup>-1</sup> em suspensão aquosa de [SWy-1:8HQ], para a concentração de 8 HQ de  $6 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

**Figura 08** - Sistema [SWy-1:8HQ]-Cu(II): conjunto de espectros obtido a partir de adições crescentes de íons Cu(II) ( $5,93 \times 10^{-6} < C_{\text{Cu(II)}} < 1,78 \times 10^{-5}$ ) mol L<sup>-1</sup>.



A **Figura 08** permite observar o decréscimo na intensidade da banda observada em 239 nm, referente ao dímero (8HQ)<sub>2</sub>, para adições crescente de solução contendo íons Cu(II) e a intensificação das bandas situadas em 257 nm e em 270 nm. A presença destas bandas se explica pelo fato dos íons Cu(II) interagirem com o dímero adsorvido, que se dissociou, formando os monômeros, os quais interagiram com o íons Cu(II) levando a formação do complexo ternário do tipo:

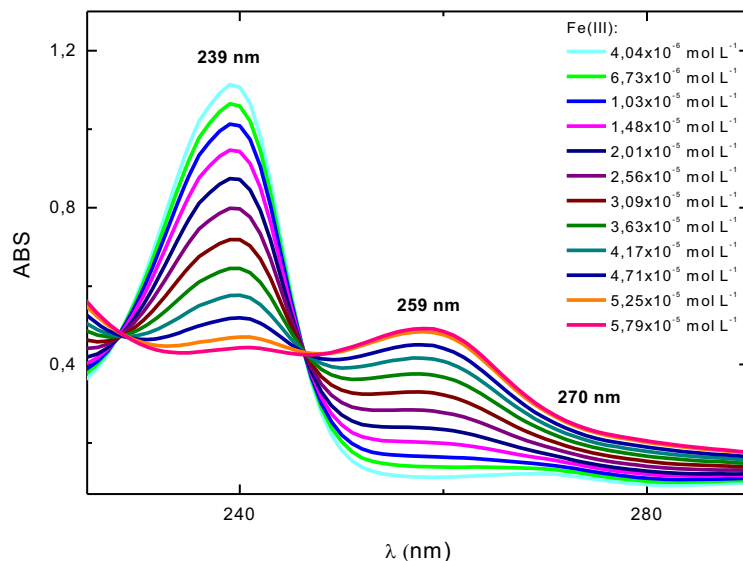


apresentando banda de absorção em 270 nm. A outra banda observada em 257 nm pode ser referente ao aumento de monômeros (8HQ) ocupando os sítios ácidos da argila.

#### 4.1.3 Estudo do sistema montimorilonita-8-hidroxiquinolina-Fe(III) em suspensão aquosa

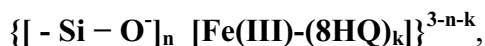
O outro sistema estudado foi o sistema ternário argila-8-hidroxiquinolina-Fe(III). O conjunto de espectros obtidos está apresentado na **Figura 09**.

**Figura 09** - Sistema [SWy-1:8HQ] – Fe(III) conjunto de espectro obtido a partir de adições crescentes de íons Fe(III) ( $4,04 \times 10^{-6} < C_{\text{Fe(III)}} < 5,79 \times 10^{-5}$ ) mol L<sup>-1</sup>.



Com o aumento da concentração de íons Fe(III) no sistema, observou-se o aparecimento de duas bandas de absorção. A desconvolução da curva:  $C_{\text{Fe(III)}}: 4,71 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, da **Figura 10**, permitiu evidenciar a presença de três bandas existentes no intervalo de ( $250 \leq \lambda \leq 280$ ) nm.

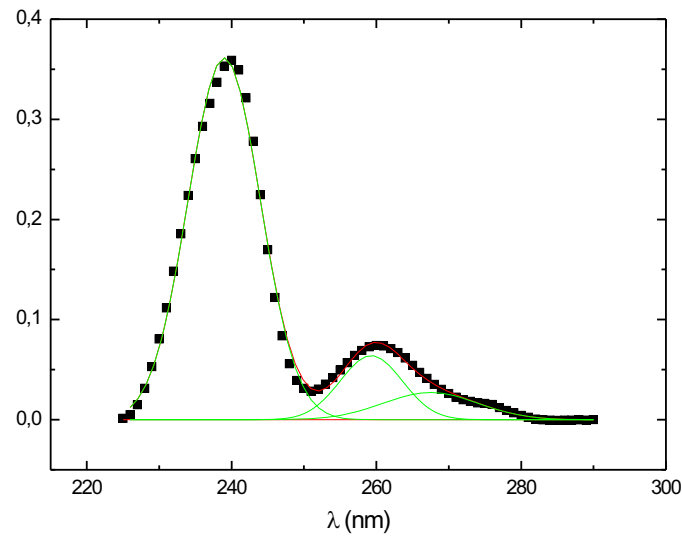
Na **Figura 10** estão apresentadas as curvas resultantes da desconvolução e a curva de convolução obtida para o sistema em estudo. As bandas observadas apresentaram seus máximos em 239, 259 e 270 nm. A banda em 239 nm é referente ao ligante em sua espécie dimérica (8HQ)<sub>2</sub>, conforme descrito anteriormente para o sistema investigado empregando-se os íons Cu(II). A intensidade do pico em 239 nm, da mesma forma, diminui com o aumento da concentração de íons Fe(III). O aparecimento da banda em 259 nm é referente ao complexo ternário, do tipo:



formado com os íons Fe(III). Sabendo que esses íons formam, preferencialmente, complexos com ligantes que se coordenam através de átomos de oxigênio, no caso da 8HQ através do grupo OH (LEE, 1999), pode-se inferir que o ombro observado em 270 nm seja resultante da complexação bidentada dos grupos OH e N-piridinico com íons Fe(III) (SILVESTEIN et al, 2006). Este compósito, diferentemente do compósito obtido com os íons Cu(II), de coloração amarelo esverdeado, apresenta uma coloração azul intensa.



**Figura 10** - Desconvolução obtida para o espectro UV com  $C_{\text{Fe(III)}} = 3,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



## 4.2 Estudo Eletroquímico do filme de SWy-1-8HQ e dos compósitos SWy-1-8HQ-M<sup>n+</sup>

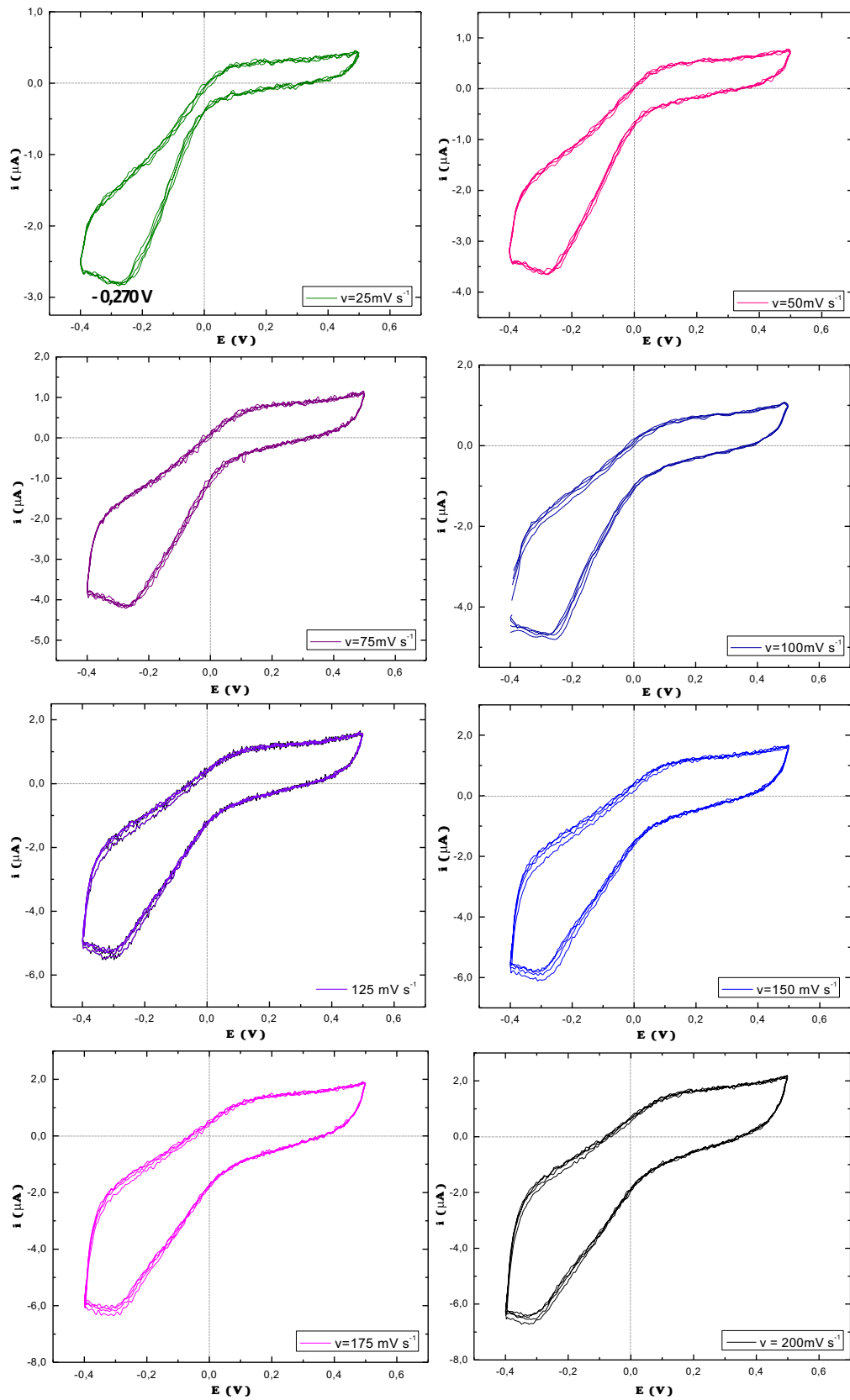
### 4.2.1 Estudo do eletrodo de platina modificado com montmorilonita-8-hidroxiquinolina na presença e na ausência de oxigênio

Para se estudar o comportamento do eletrodo modificado com SWy-1-8HQ foram realizados ensaios voltamétricos cíclicos na presença e na ausência de oxigênio. O potencial foi varrido entre -0,4 e 0,5 V, utilizando-se variadas velocidade de varredura, entre 25 e 200  $\text{mV s}^{-1}$ , e como eletrólito de suporte KCl 0,5  $\text{mol L}^{-1}$ . As medidas foram conduzidas em uma célula eletroquímicas de três eletrodos, a qual permitia a troca da solução de matriz. Utilizou-se uma lâmina de irídio como eletrodo auxiliar ( $A_g = 1\text{cm}^2$ ), e um eletrodo de Ag/AgCl como referência.

Quando se trabalha com sistemas eletroquímicos há a necessidade da remoção do oxigênio atmosférico dissolvido nas soluções. Isto porque o  $\text{O}_2$  é eletroativo e produz sinais eletroquímicos que se superpõe aos sinais do sistema em investigação.

Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos na presença de oxigênio, propositadamente, para se evidenciar o comportamento eletroquímico do sistema, variando-se as velocidades de varredura do sistema. Os voltamogramas obtidos estão apresentados na **Figura 11**.

**Figura 11** - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado, na presença de  $O_2$ , para diferentes velocidades de varredura ( $25 \leq v \leq 200$ )  $mV s^{-1}$ . Eletrólito de suporte:  $KCl$   $0,10 mol L^{-1}$ ;  $E_i = E_f = -0,4 V$ ;  $E_{inv.} = 0,5 V$ .  $T = (24 \pm 3) ^\circ C$ .

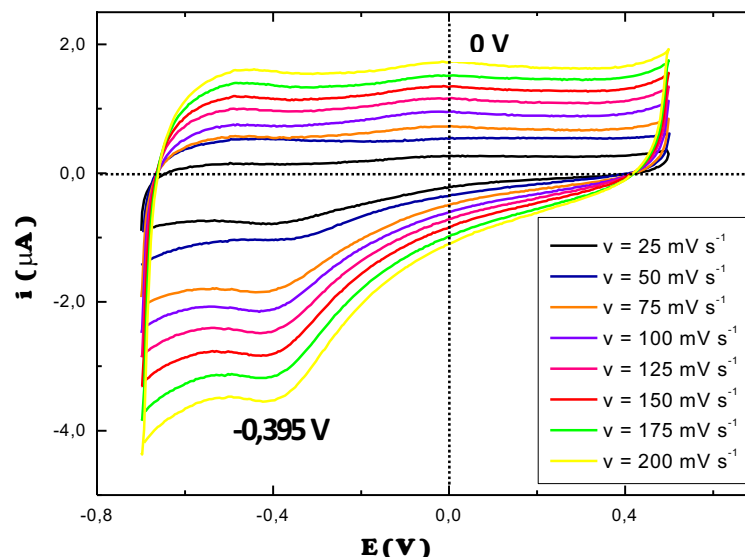


Nota-se que, na medida em que a velocidade de varredura diminuiu a resolução dos picos melhorou. A cada velocidade foram realizados cinco ciclos de varredura e a resposta do eletrodo se manteve constante, podendo-se, assim, afirmar que o eletrodo se apresentou eletroquimicamente estável.

Observa-se, também, além da corrente de fundo, um pico na região catódica, por volta de  $-0,270$  V, causado pela presença de oxigênio dissolvido na solução do eletrólito de suporte. Por isso, faz-se necessário a remoção do  $O_2$  dissolvido na solução antes das medidas serem realizadas. Normalmente, isto é feito desaerando a solução pela passagem de um gás inerte, isento de  $O_2$ . O gás deve ser borbulhado no eletrólito de suporte durante alguns minutos, substituindo o  $O_2$ , e ficando dissolvido em seu lugar. Como o gás borbulhado deve ser eletroquimicamente inerte nesse intervalo de potencial não produz nenhuma corrente voltamétrica, e, portanto, não irá interferir nas medidas a serem realizadas.

Dessa forma, o estudo posterior foi realizado na ausência de oxigênio. Para tanto, realizou-se o borbulhamento de  $N_2$  no interior da célula eletroquímica durante o intervalo das medições, e manteve-se esse fluxo superficialmente à solução durante o procedimento de medição. Os voltamogramas obtidos estão representados na **Figura 12**.

**Figura 12** - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado, na ausência de  $O_2$ , para diferentes velocidades de varredura ( $25 \leq \nu \leq 200$ )  $mV s^{-1}$ . Eletrólito de suporte:  $KCl$   $0,10 mol L^{-1}$ ;  $E_i = E_f = -0,7$  V;  $E_{inv.} = 0,5$  V.  $T = (24 \pm 3)$  °C.



Uma análise dos voltamogramas apresentados na **Figura 12** permite sugerir que a corrente de fundo foi minimizada, devido à presença do gás nitrogênio, em comparação com os voltamogramas apresentados na **Figura 11**. Portanto, pode-se inferir que as medições

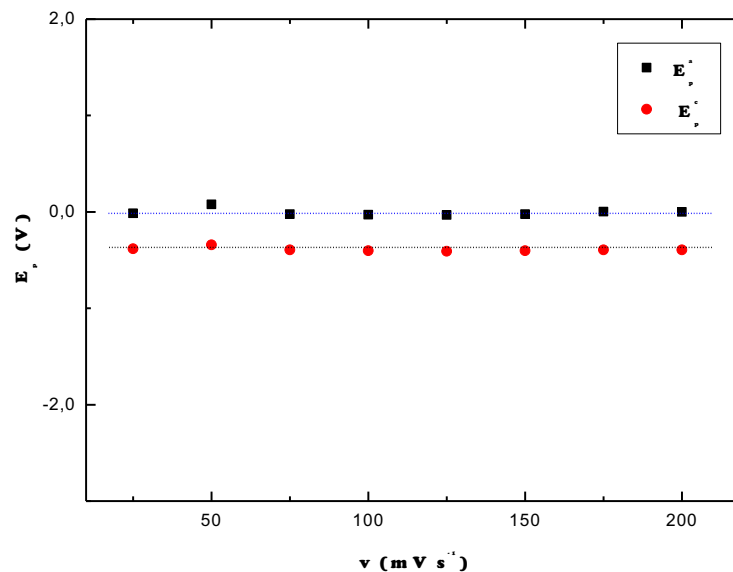
realizadas na ausência de oxigênio representaram melhor o acontecido no meio reacional e permitiram o alargamento do intervalo de potenciais alcançados na varredura catódica.

Observa-se, na **Figura 12**, que com o aumento da velocidade de varredura os picos encontrados por volta de  $E_p^c$  (-0,395 V) e  $E_p^a$  (~0 V) foram intensificados. O pico anódico,  $E_p^a$  (~0 V), embora apresentasse menor intensidade de corrente, também apresentou um aumento em sua intensidade de pico com o aumento da velocidade de varredura.

Dessa forma, fez-se necessário a aplicação de critérios para a elucidação dos processos eletroquímicos que ocorreram na superfície do eletrodo. O processo foi investigado e estabelecido como sendo um processo controlado por adsorção da espécie eletroativa.

Um dos critérios para verificar a reversibilidade de um sistema é que os potenciais de picos catódicos e anódicos devem ser independentes da velocidade de varredura ( $\nu$ ), e conforme mostra a **Figura 13**, observa-se que nesse caso  $E_p^a$  e  $E_p^c$  são independentes de  $\nu$ , permitindo sugerir a ausência de controle cinético da reação eletroquímica.

**Figura 13** - Relações dos potenciais de pico anódico ( $E_p^a$ ) e catódico ( $E_p^c$ ) e as velocidades de varredura para o sistema SWy-1-8HQ.

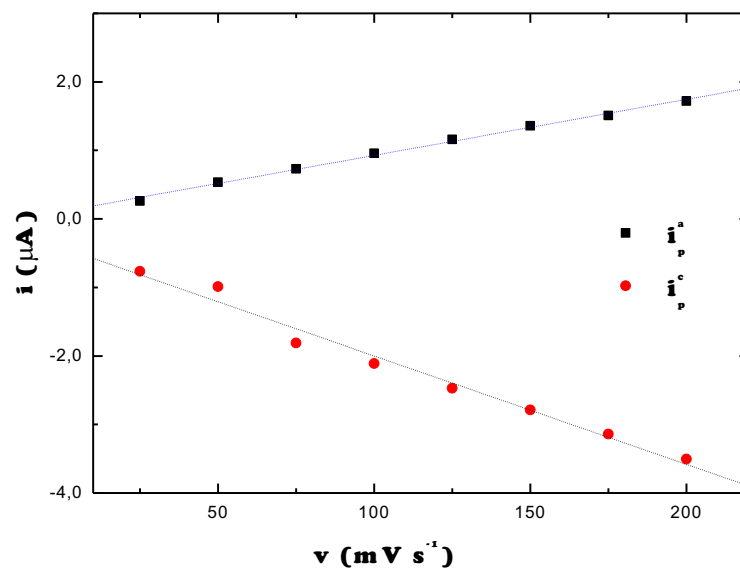


O aspecto geral do voltamograma obtido depende do tipo de mecanismo redox que o composto em questão sofre na superfície eletrodo. A partir dos ensaios de voltametria cíclica, foi possível inferir a respeito dos processos eletroquímicos ocorridos na superfície do eletrodo: se o processo seria reversível controlado por transferência de massa, portanto difusional, ou adsorativo, ocorrendo na superfície do eletrodo, ou, ainda, se houve mecanismo com reações químicas acopladas (BAES e MESMER, 1976; GREFF et al, 1985). O processo de convecção foi descartado, uma vez que o meio reacional não foi agitado mecanicamente,

durante a realização das medições. O efeito de eletromigração também foi desconsiderado, pois foi minimizado ao máximo devido à presença do eletrólito de suporte.

Um dos critérios utilizados para avaliar o controle da reação foi avaliação do comportamento das correntes de pico ( $i_p^a$  e  $i_p^c$ ) em função da velocidade de varredura,  $\nu$ . Sabe-se que se a relação entre  $i_p$  e  $\nu$  for linear o processo é controlado por adsorção das espécies eletroativas, porém se essa relação não for linear o processo ocorrido será de origem difusional. Na **Figura 14** estão apresentadas essas relações.

**Figura 14** - Representação gráfica das correntes de pico anódico ( $i_p^a$ ) e catódica ( $i_p^c$ ) em função da velocidade de varredura ( $25 \leq \nu \leq 200$ )  $\text{mV s}^{-1}$ .



Assim, uma análise da **Figura 14** permite inferir que o processo de transferência de massa que ocorreu na superfície do eletrodo foi caracteristicamente controlado por adsorção, portanto, é um processo adsortivo (GREFF et al, 1985). Esse resultado está de acordo com os resultados obtidos nos estudos espectrofotométricos deste sistema em suspensão aquosa, uma vez que as moléculas de 8HQ encontravam-se adsorvidas à superfície da argila montmorilonita.

A relação das correntes anódica e catódica,  $i_p^a/i_p^c$ , no entanto, demonstrou valor inferior ao esperado para um processo reversível,  $i_p^a/i_p^c = 1$ , tendo-se obtido um valor de  $i_p^a/i_p^c \geq 0,34$ . Na **Tabela 02** estão apresentadas estas relações de  $i_p^a/i_p^c$ .

**Tabela 02** - Valores de  $i_p^a$ ,  $i_p^c$  e  $i_p^a/i_p^c$  para as diferentes velocidades de varredura, ( $25 \leq \nu \leq 200$ )  $\text{mV s}^{-1}$

$\nu$ ( $\text{mV s}^{-1}$ )	$i_p^a$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_p^c$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_p^a/i_p^c$
25	0,259	-0,767	0,338
50	0,537	-0,988	0,543
75	0,732	-1,81	0,404
100	0,958	-2,11	0,454
125	1,16	-2,47	0,470
150	1,36	-2,79	0,487
175	1,51	-3,14	0,481
200	1,72	-3,506	0,491

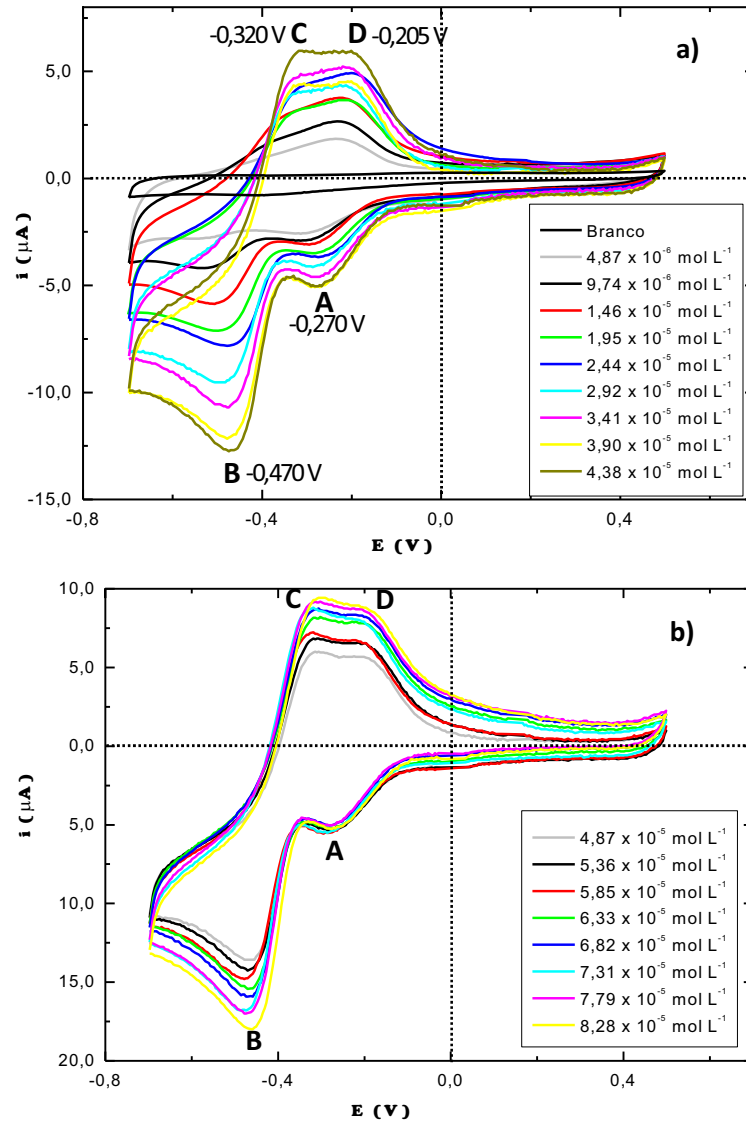
\*Valor médio  $i_p^a/i_p^c = 0,46 \pm 0,06$

Comportamentos dessa natureza sugerem problemas com a reversibilidade do sistema. Seria de se esperar que, sendo os sinais obtidos no voltamograma apresentado na **Figura 12** referentes à mesma espécie, a relação  $i_p^a/i_p^c$  apresentasse um valor igual a unidade (1,00), o que não foi observado. O sinal anódico ( $E_p^a$ ) observável na **Figura 12** pode sofrer interferência da resistência elétrica, resultante do filme do composto, favorecendo a separação dos picos. Outro aspecto evidenciado foi o aumento da corrente capacitiva com o aumento do valor de  $\nu$  ( $25 \leq \nu \leq 200$ )  $\text{mV s}^{-1}$ .

#### 4.2.2 Análise do eletrodo de platina modificado com montmorilonita-8-hidroxiquinolina na presença de íons Fe(III)

Após ter estudado o efeito da velocidade de varredura e do oxigênio sobre o perfil voltamétrico do eletrodo modificado, na ausência de espécies eletroativas em solução, foi realizado um novo ensaio na presença de íons Fe(III), para investigar o efeito desse íon na resposta eletroquímica do sistema. Para tal, alíquotas crescentes do íon de Fe(III) foram adicionadas à célula eletroquímica, borbilhado nitrogênio por 60 segundos após cada adição, para a homogeneização e desaeração do sistema e, então, realizadas as medições. As varreduras foram realizadas no intervalo de potencial ( $-0,7 \leq E \leq 0,5$ ) V, com  $E_i = E_f = -0,7$  V e  $E_{inv.} = 0,5$  V e  $\nu$  constante de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Os voltamogramas obtidos estão apresentados na **Figura 15**.

**Figura 15** - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado em presença de íons de Fe(III).  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $E_i = E_f = -0,7 \text{ V}$ ;  $E_{inv.} = 0,5 \text{ V}$ .  $T = (24 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{KCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . **a)**  $(0,487 \leq C_{\text{Fe(III)}} \leq 4,38) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; **b)**  $(4,87 \leq C_{\text{Fe(III)}} \leq 8,28) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



Com o aumento da concentração de íons Fe(III) em solução fica notório a interação dos íons metálicos com a superfície do eletrodo (filme de SWy-1-8HQ/Pt) depositado sobre o disco de platina, devido ao aparecimento de quatro picos voltamétricos.

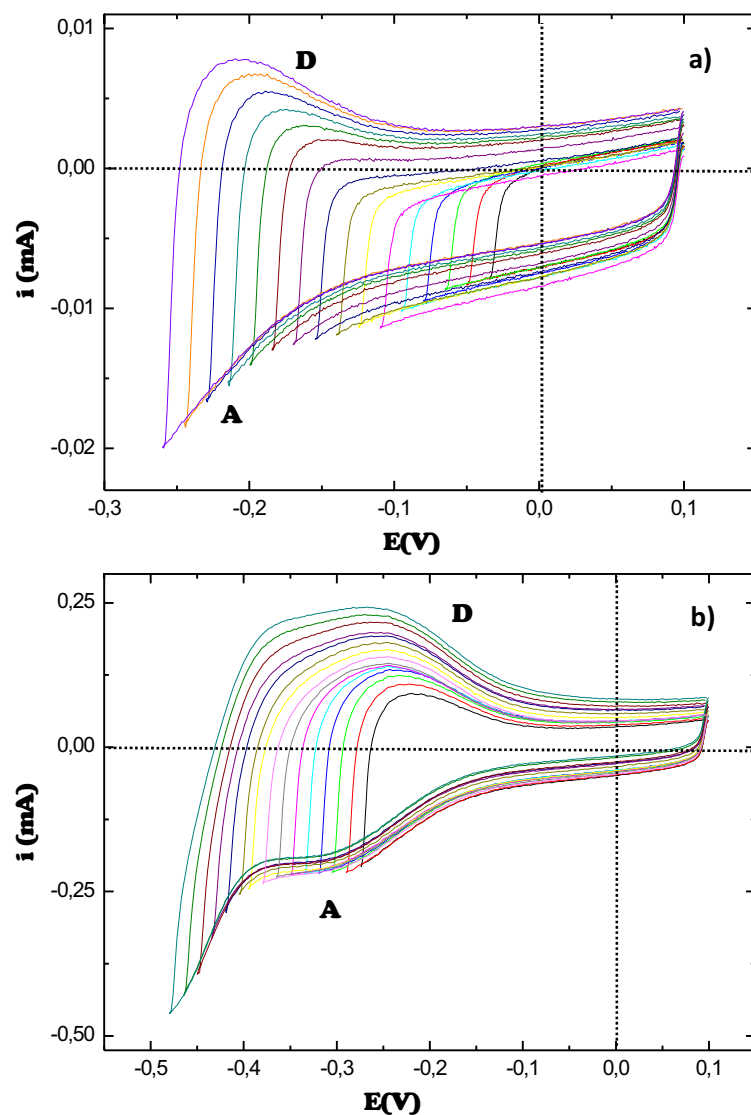
A presença dos picos nos voltamogramas cíclicos e o comportamento eletroquímico com o aumento da concentração de íons Fe(III) está em concordância com o observado a partir do estudo espectrofotométrico, sugerindo a formação de uma nova espécie na superfície do eletrodo e a eletroatividade da mesma.

O aparecimento de dois picos catódicos ficou evidenciado e os mesmos se intensificaram com a presença e com o aumento da concentração dos íons metálicos Fe(III). O

primeiro pico catódico, pico **A**, apresentou o  $E_p^c = -0,270$  V e o segundo, pico **B**, apresentou o  $E_p^c = -0,470$  V, os quais se intensificaram à medida que a concentração de Fe(III) aumentou em solução. Pode-se observar também que a corrente do pico catódico **A**,  $i_p^c A$ , tende a um limite de aproximadamente  $5,5 \mu A$ , isso por ser um processo ocorrido na superfície do eletrodo, e portanto limitado pela área deste. Ambos os picos catódicos apresentaram seus respectivos pares anódicos, em  $E_p^a = -0,320$  V (pico **C**) e  $E_p^a = -0,205$  V (pico **D**).

A fim de investigar e confirmar a existência de dependência entre os par de picos **A** e **D**, um experimento adicional foi realizado procedendo-se o avanço do potencial de inversão da varredura ( $E_\lambda = 15$  em  $15$  mV) sobre o pico catódico **A**, tendo como  $E_i = E_f = 0,100$  V. Nas **Figuras 16 a e b** estão apresentados os resultados obtidos para este experimento.

**Figura 16** - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado, na presença de íons Fe(III), para os picos **A** e **D**.  $\nu = 100$  mV s<sup>-1</sup>.  $C_{Fe(III)} = 9,74 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>.  $E_i = E_f = 0,1$  V.  $T = (24 \pm 3)$  °C. **a)**  $(-0,035 \leq E_\lambda \leq -0,260)$  V. **b)**  $(-0,275 \leq E_\lambda \leq -0,495)$  V

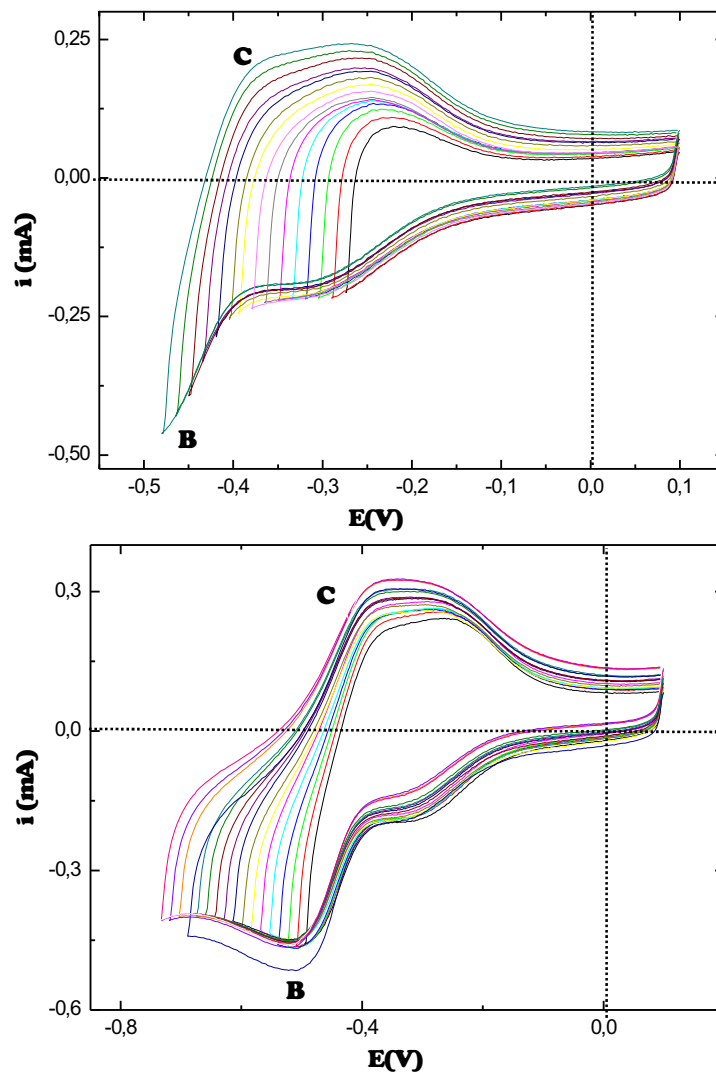




Analisando primeiramente o ramo catódico, o pico **A** teve seu início em aproximadamente  $-0,195$  V e seu término por volta de  $-0,390$  V. Nesse intervalo de potenciais à medida que se avançou com os valores para  $E_\lambda$  para potenciais mais negativos, no ramo catódico, pôde-se evidenciar a formação e a intensificação do pico **D**; o início de sua formação se deu a partir da varredura com  $E_\lambda = -0,125$  V (voltamograma de cor amarela na **Figura 16 a**). Quando a inversão da varredura ocorreu em  $-0,390$  V, verificou-se que o pico **A** estava completamente formado, igualmente ao pico **D**. Tal comportamento confirmou a dependência do pico **A** com o pico **D**.

O mesmo experimento de avanço de potencial de inversão de varredura ( $E_\lambda$ ) foi realizado para o par de picos **B** e **C**, tendo como  $E_i = E_f = 0,100$  V. As **Figuras 17 a e b** apresentam o resultado obtido nesse experimento.

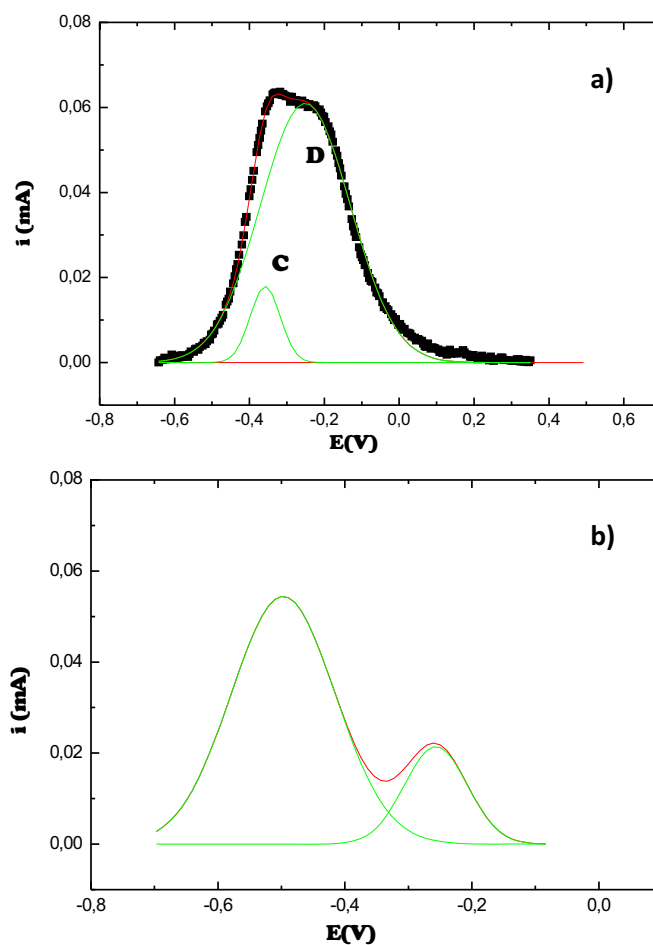
**Figura 17** - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado, na presença de íons Fe(III), com o avanço de  $E_\lambda$  sobre os picos **B** e **C**.  $\nu = 100$  mV s<sup>-1</sup>.  $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>.  $E_i = E_f = 0,1$  V.  $T = (24 \pm 3)$  °C. **a)**  $(-0,275 \leq E_\lambda \leq -0,495)$  V; **b)**  $(-0,510 \leq E_\lambda \leq -0,750)$  V.



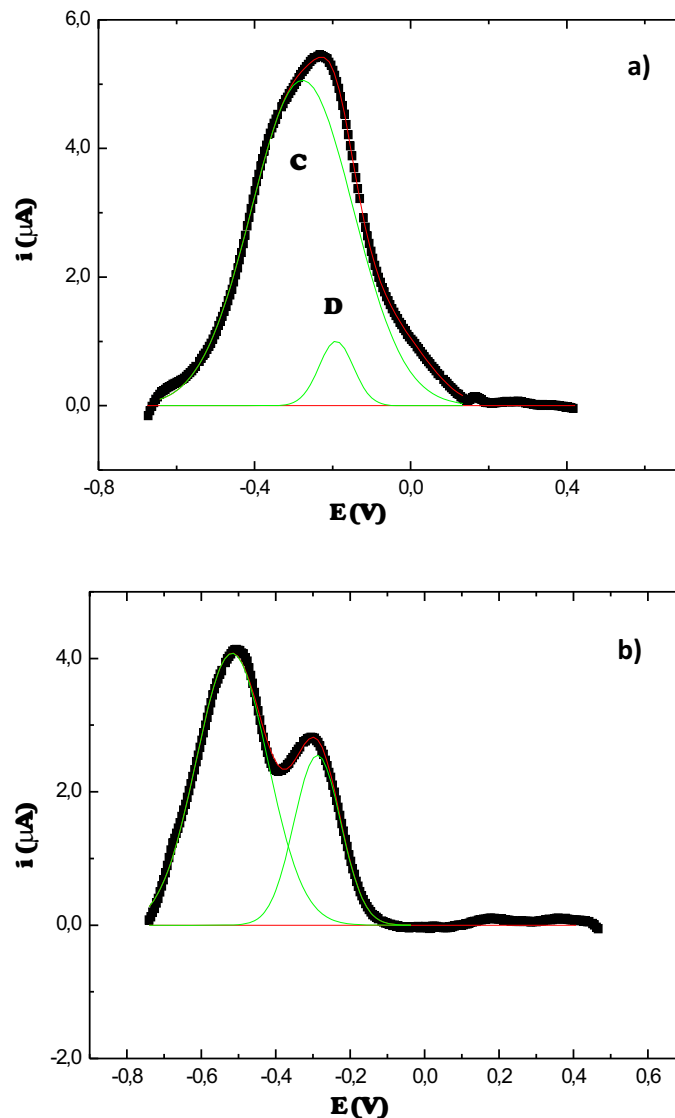
Com o avanço do potencial de corte ( $E_\lambda$ ) para potenciais mais negativos, a partir de -0,390 V verificou-se para o ramo catódico o aparecimento do pico **B**, e em consequência, no ramo anódico o aparecimento do pico **C**, correspondente. No entanto, fica notório que esses dois processos não estavam completos, pois, só se completaram para o valor de  $E_\lambda = -0,750$  V. Assim, caso esses picos fossem totalmente independentes um do outro, o pico **C** deveria estar totalmente completo para valor de  $E_\lambda = -0,550$  V. Portanto, pôde-se inferir que, da mesma forma que o observado para o par de picos **A** e **D**, os picos **B** e **C**, também, são dependentes entre si.

Para a confirmação e a elucidação da presença dos pares de picos presentes nos voltamogramas cíclicos apresentados na **Figura 15** procedeu-se a desconvolução dos mesmos. As **Figuras 18 e 19** apresentam os resultados dessas desconvoluções para duas concentrações de íons de Fe(III): **a)**  $C_{\text{Fe(III)}} = 8,28 \times 10^{-5}$ ; e **b)**  $9,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

**Figura 18-** Desconvoluções apresentadas para o voltamograma cíclico obtido a  $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$ , com  $C_{\text{Fe(III)}} = 8,28 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . **a)** região anódica; **b)** região catódica. Curvas em: verde- desconvoluidas; vermelha – convolução; pontos pretos-original.



**Figura 19** - Desconvoluções apresentadas para o voltamograma cíclico obtido a  $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$ , com  $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . **a)** região anódica; **b)** região catódica. Curvas em: verde- desconvoluidas; vermelha – convolução; pontos pretos-original.



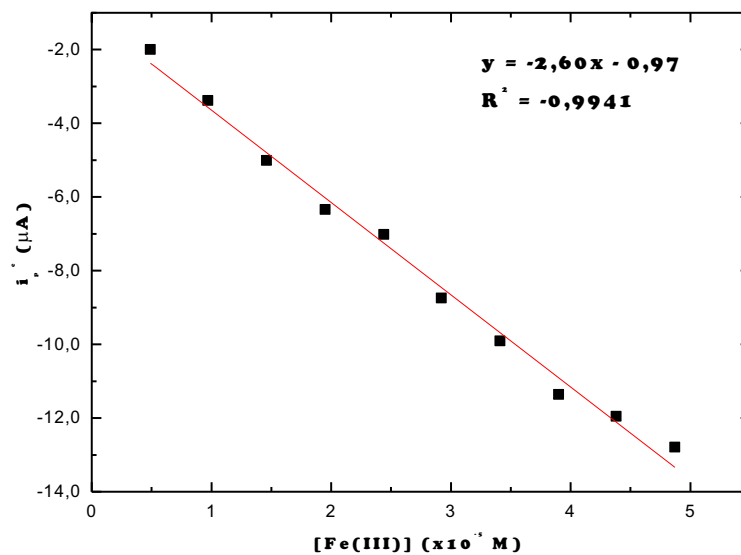
A partir das figuras fica evidenciada a presença dos pares de picos, dois picos no ramo anódico e dois picos no ramo catódico, para ambas as concentrações. Pode-se observar também que na **Figura 18 a**, a qual apresenta  $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$ , a intensidade de corrente do pico **D** é maior que a intensidade do pico **C**. Já na **Figura 19 a**, a qual apresenta  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ , observa-se o contrário, a intensidade do pico **C** é maior que a intensidade do pico **D**. Essa diferença nas intensidades de correntes possivelmente estão associadas a velocidade dos processos que ocorrem em **C** e **D**, como discutido adiante.

A partir dos valores das correntes de pico, obtidos para o pico **B**, foi possível realizar um estudo preliminar, o qual permitiu observar a presença de uma relação linear entre a

corrente de pico ( $i_p^c$ , pico **B**) com o aumento da concentração de íons Fe(III) ( $0,487 \leq C_{\text{Fe(III)}} \leq 4,87$ )  $\times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

Com esse estudo preliminar foi obtida uma curva analítica prévia, apresentada na **Figura 20**, e determinado o limite de detecção instrumental (LD), baseado no primeiro sinal detectável com a fortificação do branco. Este foi estabelecido em LD =  $4,87 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. A concentração limite superior de íons Fe (III) que interagiu com o filme do compósito foi  $C_{\text{Fe(III)}} = 4,87 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

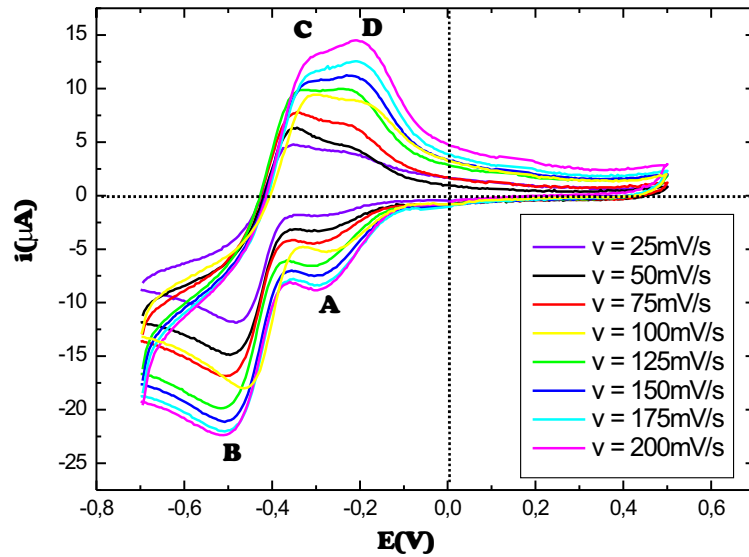
**Figura 20** - Curva analítica preliminar obtida para as diferentes ( $0,487 \leq C_{\text{Fe(III)}} \leq 4,87$ )  $\times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.  $\nu = 100$  mV s<sup>-1</sup>;  $E_i = E_f = -0,7$  V;  $E_{\text{inv.}} = 0,5$  V. KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>; T = (24 ± 3) °C.



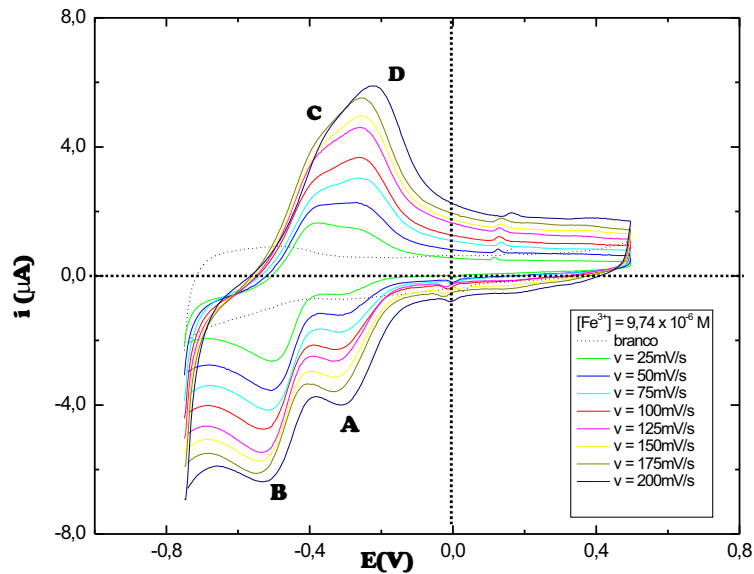
O efeito da variação da velocidade de varredura,  $\nu$ , sobre o perfil dos voltamogramas foi investigado e os voltamogramas cíclicos obtidos estão apresentados nas **Figuras 21 e 22**.

Foram realizados dois estudos para os quais as velocidades de varredura foram variadas no intervalo de ( $25 \leq \nu \leq 200$ ) mV s<sup>-1</sup>. No primeiro estudo, a concentração de íons metálicos foi fixada em  $C_{\text{Fe(III)}} = 8,28 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e no segundo foi fixada em  $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>; o intervalo do potencial de varredura variou entre ( $-0,7 \leq E \leq 0,5$ ) V. Este estudo foi desenvolvido para avaliar o efeito da escala de tempo sobre a resposta eletroquímica dos picos, e sua relação com a concentração de íons Fe (III).

**Figura 21** - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado, na presença de íons Fe(III), para  $(25 \leq \nu \leq 200) \text{ mV s}^{-1}$ .  $\text{KCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .  $C_{\text{Fe(III)}} = 8,28 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_i = E_f = -0,7 \text{ V}$ .  $E_{\text{inv.}} = 0,5 \text{ V}$ .  $T = (24 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 22** - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado, na presença de íons Fe(III), para  $(25 \leq \nu \leq 200) \text{ mV s}^{-1}$ .  $\text{KCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .  $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_i = E_f = -0,7 \text{ V}$ .  $E_{\text{inv.}} = 0,5 \text{ V}$ .  $T = (24 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ .



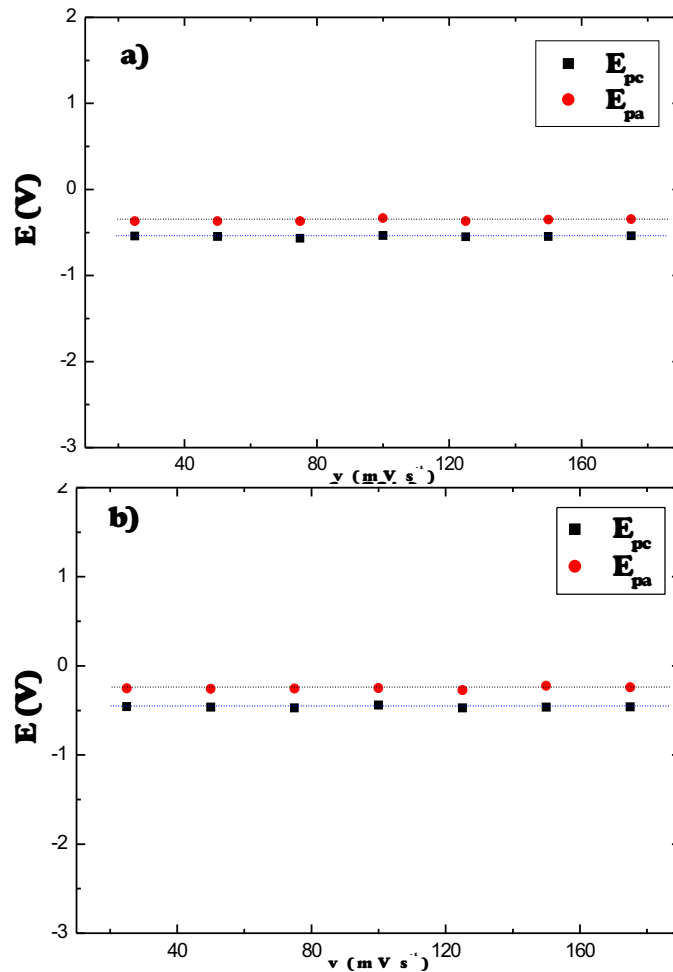
Analisando os voltamogramas apresentados nas **Figuras 21 e 22**, quanto aos picos anódicos, picos **C** e **D**, verificou-se que com o aumento dos valores de  $\nu$  as intensidades dos picos aumentaram. No entanto, avaliando-se as variações nas intensidades dos picos, observou-se que para valores baixos de  $\nu$ ,  $25 \text{ mV s}^{-1}$ , a intensidade do pico **C** apresentou-se maior do que a intensidade do pico **D** (observado na desconvolução apresentada na **Figura 19 a**). Na medida em que os valores de  $\nu$  foram aumentados as intensidades dos picos continuaram a aumentar, porém o pico **D** passou a ganhar maior intensidade. Para valores de  $\nu$

superiores,  $125 \text{ mV s}^{-1}$ , a intensidade do pico **D** se sobressaiu a do pico **C** (observado na deconvolução apresentada na **Figura 18 a**). Tal comportamento permitiu sugerir que o processo eletroquímico ocorrido no pico **D** é dependente da escala de tempo da varredura de potenciais, ou seja, é um processo mais rápido, e, portanto, favorecido por altas velocidades de varredura.

Para melhor elucidar os processos que ocorreram no meio reacional e na superfície do eletrodo de trabalho foi necessária a aplicação de um conjunto de critérios eletroquímicos para poder avaliar os processos que foram se desenvolvendo em cada pico. Esses critérios foram aplicados para os voltamogramas obtidos com baixa concentração de íons Fe(III) ( $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ).

Como mencionado anteriormente, sendo os potenciais de picos anódicos e catódicos independentes da velocidade de varredura, está, portanto, aí o atendimento a um dos critérios para o sistema ser considerável reversível. Assim, a **Figura 23** demonstra a independência de  $E_p^a$  e  $E_p^c$  em relação à velocidade de varredura,  $\nu$ .

**Figura 23** - Relações dos potenciais de picos em função da velocidade de varredura para o sistema SWy-1-8-HQ-Fe(III) para ( $25 \leq \nu \leq 200$ )  $\text{mV s}^{-1}$ .  $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .  $T = (24 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ . **a)** par de picos **A** e **D**, **b)** par de picos **B** e **C**.



Outro critério empregado para o estudo do sistema eletroquímico, para verificar se um conjunto de picos representa um sistema reversível é a análise da diferença ( $\Delta$ ) entre os valores de  $E_p^a$  e  $E_p^c$ .

Essa relação, para processos reversíveis, deve obedecer à relação matemática:  $\Delta E_p = (0,0591/n)$  V. Assim, na **Tabela 03** estão apresentados os valores de  $E_p^a$  e  $E_p^c$  para o par de picos **A** e **D** os valores obtidos para  $\Delta E_p$  e os valores de  $n$  (número de elétrons trocados no processo eletroquímico) obtidos como função da velocidade de varredura,  $\nu$ , empregada.

**Tabela 03** - Valores de  $E_p^c$ ,  $E_p^a$ ,  $\Delta E_p$  e os valores de  $n$  obtidos para os diferentes valores de  $\nu$ . Picos **A** e **D**,  $C_{Fe(III)} = 9,74 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>

$\nu$ (mV s <sup>-1</sup> )	$E_p^a$ (V)	$E_p^c$ (V)	$\Delta E_p$	$n$
25	-0,283	-0,223	-0,063	0,94
50	-0,288	-0,232	-0,056	1,00
75	-0,295	-0,232	-0,060	0,98
100	-0,250	-0,186	-0,064	0,92
125	-0,299	-0,240	-0,059	1,00
150	-0,293	-0,230	-0,063	0,94
175	-0,274	-0,210	-0,064	0,92
200	-0,281	-0,214	-0,067	0,88

\*Valor médio  $\Delta E_p = (0,062 \pm 0,003)$  V;

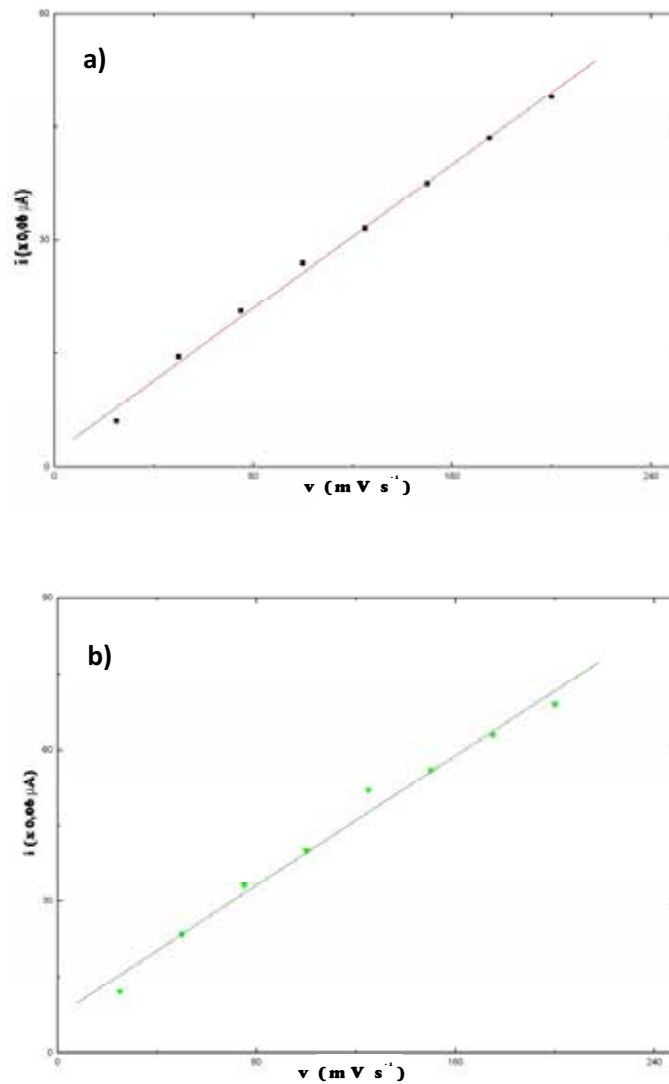
\*\* Valor médio  $n: 0,95 \pm 0,04$ ;

Dessa forma, tem-se para todas as velocidades de varredura o número de elétrons envolvidos nos processos aproximadamente igual à unidade,  $n \sim 1$ .

A obtenção de um  $n =$  unitária, associada à avaliação do perfil gráfico da corrente de pico em função da velocidade de varredura,  $i_p \times \nu$ , para ( $25 \leq \nu \leq 200$ ) mV s<sup>-1</sup>, aplicada aos picos **A** e **D**, permite inferir a respeito de qual tipo de processo eletródico que estava ocorrendo. Na **Figura 24** e **25** estão apresentadas essas relações para os picos **A** e **D** e picos **B** e **C**, respectivamente.

Analisando o perfil das curvas apresentadas na **Figura 24 a** e **b** verificou-se que o par de picos, **A** e **D**, apresentaram relação linear entre as correntes de pico ( $i_p$ ) e a velocidade de varredura ( $\nu$ ). Relação desta natureza, permite sugerir um processo eletródico controlado por adsorção. Tal processo era esperado uma vez que a 8HQ encontrava-se adsorvida na montmorilonita conforme demonstrado a partir dos resultados dos ensaios espectrofotométricos apresentados anteriormente.

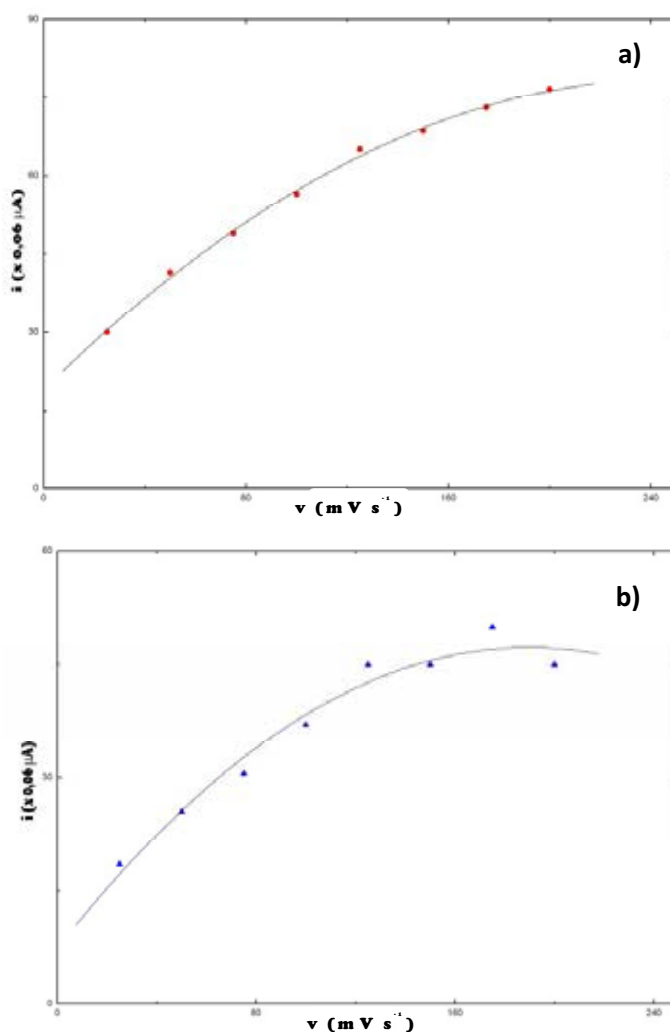
**Figura 24** - Relações das correntes de picos em função da velocidade de varredura para o sistema SWy-1-8HQ-Fe(III). ( $25 \leq \nu \leq 200$ )  $\text{mV s}^{-1}$ .  $T = (24 \pm 3) ^\circ\text{C}$  e  $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . **a)** pico catódico **A**; e **b)** pico anódico **D**.



Por outro lado, uma análise do perfil das curvas apresentadas na **Figura 25 a e b**, para os picos **B** e **C**, não revelou a presença de relação linear para a correlação  $i_p \times \nu$ . Comportamento desta natureza permite sugerir, para o processo eletródico, um controle difusional da espécie eletroativa; relacionado, portanto com a espécie íons de Fe(III), presentes em solução.



**Figura 25** - Relações das correntes de picos em função da velocidade de varredura para o sistema SWy-1-8HQ-Fe(III). ( $25 \leq \nu \leq 200$ )  $\text{mV s}^{-1}$ .  $T = (24 \pm 3) \text{ } ^\circ\text{C}$ .  $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . **a)** pico catódico **B**; e **b)** pico anódico **C**.

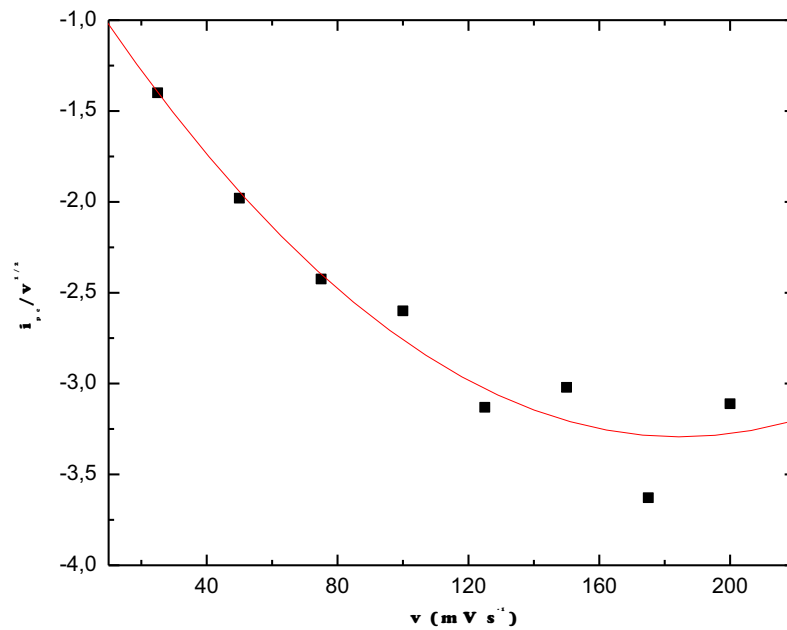


Para a investigação dos possíveis mecanismos eletroquímicos que efetivamente estavam se desenvolvendo para cada par de picos **A / D** e **B / C** foram realizadas as avaliações eletroquímicas em separado. A análise dos voltamogramas cíclicos indicou a presença de possíveis mecanismos com a participação de reações químicas homogêneas acopladas as reações eletroquímicas, dos tipos: 1- eletroquímico-químico (mecanismo do tipo: EC); 2- químico-eletroquímico (mecanismo do tipo: CE); ou mesmo 3- catalítico; ocorrendo na superfície do eletrodo.

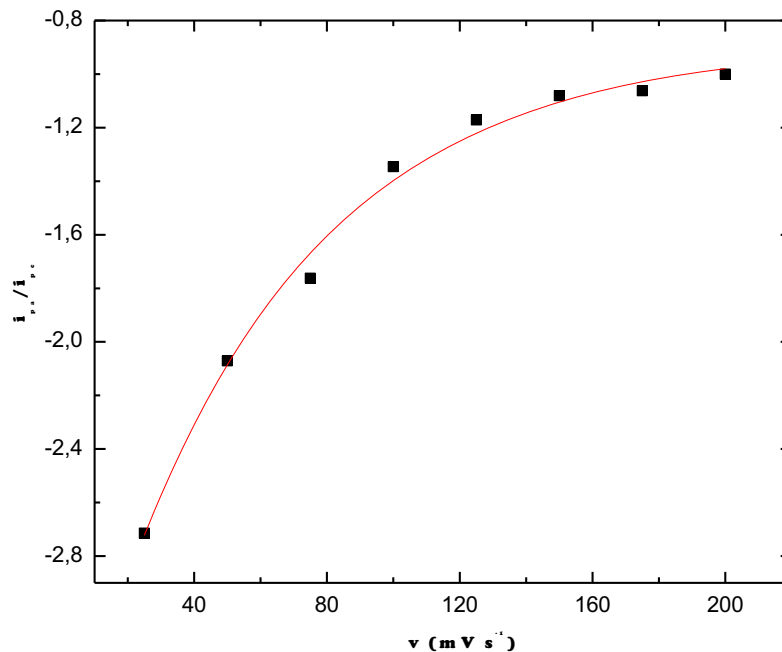
Assim, para a investigação dos processos eletroquímicos associados aos pares de picos foram realizadas as relações matemáticas empregando a função corrente,  $i_p^c/\nu^{1/2}$ , como função de  $\nu$ , para o intervalo de de ( $25 \leq \nu \leq 200$ )  $\text{mV s}^{-1}$ . Na **Figura 26** estão representadas as relações função corrente com a velocidade de varredura, para o par de picos **A e D**.

Uma avaliação da relação apresentada na figura permitiu verificar que a função corrente diminui com o aumento nos valores de  $\nu$ . O perfil gráfico da figura permitiu sugerir a presença de um mecanismo do tipo CE, para o qual a reação química apresenta uma cinética rápida seguida por um processo rápido de transferência de elétrons (GREFF et al, 1985). Outro critério para confirmar o processo CE é a representação da relação  $i_p^a D/i_p^c A$  como função de  $\nu$ . Na **Figura 27** está demonstrada essa relação.

**Figura 26** - Relação de  $i_p^c/\nu^{1/2}$  em função de  $\nu$  para o sistema SWy-1-8HQ-Fe(III). ( $25 \leq \nu \leq 200$ )  $\text{mV s}^{-1}$ .  $T = (24 \pm 3)^\circ\text{C}$ .  $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 27** - Relação de  $i_p^a D/i_p^c A$  em função de  $\nu$  para o sistema SWy-1-8-HQ-Fe(III). ( $25 \leq \nu \leq 200$ )  $\text{mV s}^{-1}$ .  $T = (24 \pm 3)^\circ\text{C}$ .  $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .



Assim, considerando as possíveis espécies de íons Fe(III) presentes em solução, em pH 6, para as concentrações iniciais de íons Fe(III), inferiores a  $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}_x(\text{OH})_y]^{+3x-y}$ , para: **a)**  $x = 1$  e  $y = 1$  (constante de hidrólise:  $\log K_h = -2,5$ ); ou **b)** para  $x = 1$  e  $y = 2$  (constante de hidrólise:  $\log K_h = -6$ ) (WANG, 2001), ter-se-á aproximadamente 50 % de cada uma das espécies presentes no meio aquoso e, por sua vez, se considerar-se a constante de formação para o complexo Fe-8HQ ( $\log K_f = 12,85$ ) foi possível sugerir uma proposta de mecanismo conforme segue:

- 1 – Etapa química da formação do complexo  $\{\text{Pt}/[>\text{Si} - \text{O}]_n[\text{Fe(III)}-(8\text{HQ})_k]\}^{3-n-k}$ , de cinética rápida na superfície da argila.
- 2 – Etapa eletroquímica com a transferência de elétron para o átomo central Fe (III) e sua redução à Fe (II), formando:  $\{\text{Pt}/[>\text{Si} - \text{O}]_n[\text{Fe(II)}-(8\text{HQ})_k]\}^{2-n-k}$ .

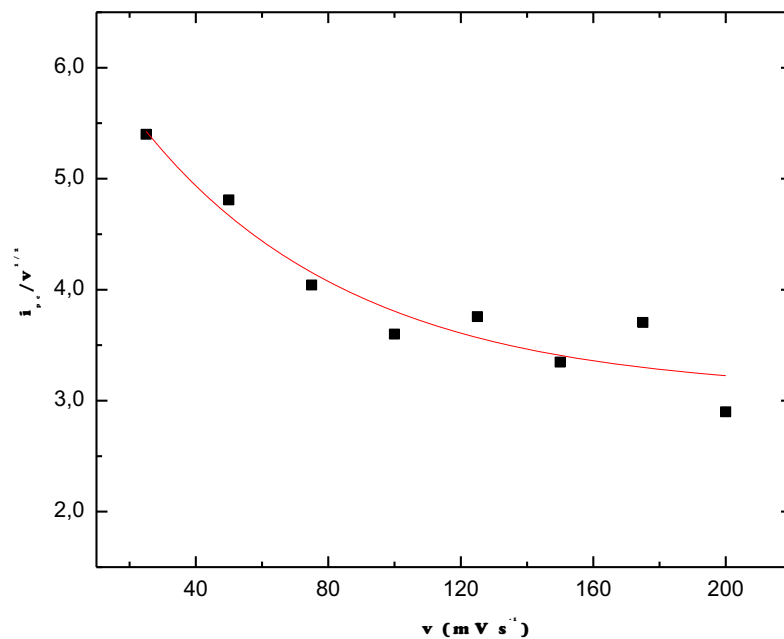
Para os picos **B** e **C** também foram investigadas as possibilidades da presença de mecanismos eletroquímicos descritos anteriormente. A **Figura 28** apresenta a função corrente em função de  $\nu$  para esses picos.

Uma avaliação das relações  $i_p/\nu^{1/2}$  como função de  $\nu$  permite sugerir a presença de um mecanismo do tipo **EC**, uma vez que  $i_p^a/\nu^{1/2}$  diminui levemente com o aumento de  $\nu$ . Sugere-se, então, o mecanismo sendo composto por duas etapas:

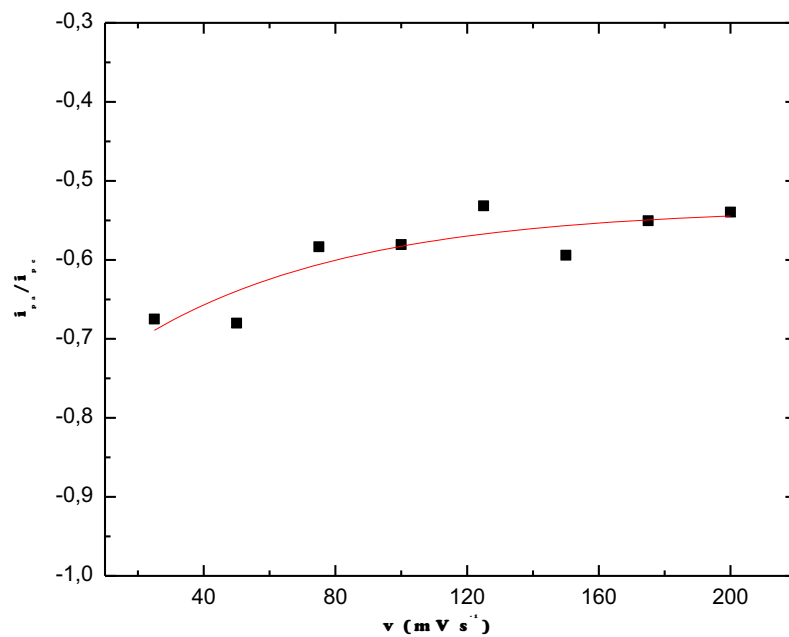
- a) uma reação eletroquímica, com transferência eletrônica rápida e reversível;
- b) seguida de uma reação química, também, de cinética rápida podendo ser reversível ou irreversível.

Outro critério para caracterizar o processo **EC** é a dependência de  $i_p^a/i_p^c$  com a velocidade de varredura de potencial,  $\nu$ . Assim, a relação deve ser inferior a unidade ( $<1$ ) e tendendo a unidade (1) com o aumento de  $\nu$ . Na **Figura 29** está representada esta relação.

**Figura 28** - Relação de  $i_{pc}/v^{1/2}$  em função da velocidade de varredura para o pico C. Sistema: SWy-1-8HQ-Fe(III). ( $25 \leq v \leq 200$ )  $\text{mV s}^{-1}$ .  $T = (24 \pm 3) ^\circ\text{C}$ .  $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 29** - Relação de  $i_{pC}^a/i_{pB}^c$  em função de  $v$ , pico C. Sistema: SWy-1-8HQ-Fe(III). ( $25 \leq v \leq 200$ )  $\text{mV s}^{-1}$ .  $T = (24 \pm 3) ^\circ\text{C}$ .  $C_{\text{Fe(III)}} = 9,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .



Considerando as espécies presentes na superfície do novo substrato, após a formação do complexo  $\{\text{Pt}/[\text{>Si-O}]_n[\text{Fe(II)}-(8\text{HQ})_k]\}^{2-n-k}$ , ora denominado de CT-Fe(II), conforme discutido anteriormente, e das espécies presentes em solução aquosa foi possível sugerir que:

- 3 – As espécies Fe(III) aquosas foram reduzidas por ação do novo substrato, uma vez que o CT-Fe(II) facilitou a transferência do elétron do sistema energizado e polarizado (-E/V) para a espécie desolvatada na superfície do eletrodo.
- 4 – A espécie Fe(II) aquosa (formada em 3-) foi, por sua vez, oxidada pelo substrato na varredura reversa, dando origem ao pico C, cuja dependência com o pico B ficou comprovada.

No entanto, reside uma aparente falha no mecanismo sugerido, a partir dos itens 3- e 4-, uma vez que a intensidade do pico C não se apresenta experimentalmente igual à intensidade do pico B. Para esta etapa é preciso considerar duas importantes informações: 1- que a escala de tempo está diminuindo com o aumento de  $\nu$ ; e 2- a presença/inserção de oxigênio residual durante a execução dos experimentos (o sistema não impedia o contra-fluxo do O<sub>2</sub> cuja difusão é rápida em solução aquosa).

Assim, considerando os dois aspectos apresentados acima, a presença de O<sub>2</sub> e baixos valores de  $\nu$ , o que aumenta a escala de tempo do processo, sugere-se:

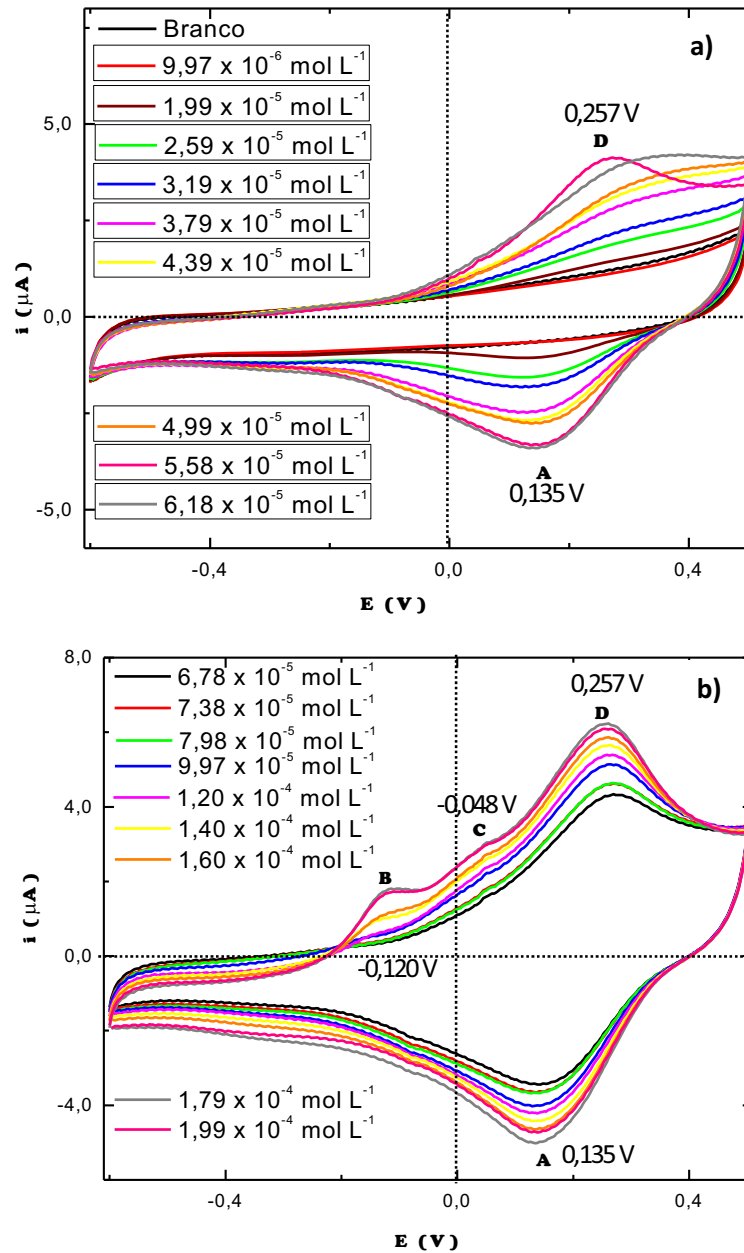
- 5 – a ocorrência de uma reação química homogênea de oxidação da espécie Fe(II), aquosa, pelo O<sub>2</sub>, antecedendo a reação eletroquímica referente ao pico C, no ramo anódico.

Desta forma, a presença da reação descrita em 5- e confirmada, anteriormente, responder por um mecanismo EC, justifica a diminuição das intensidades de corrente observadas para o pico C, quando se investiga o sistema empregando baixos valores de  $\nu$ .

#### 4.2.3 Análise do eletrodo de platina modificado com montmorilonita-8-hidroxiquinolina na presença de íons Cu (II)

O ensaio subsequente foi o estudo do eletrodo modificado na presença de íons Cu(II), para investigar o efeito desse íon na resposta eletroquímica do sistema. Para isso alíquotas crescentes do íon foram adicionadas à célula eletroquímica, borbulhado nitrogênio por 60 segundos após cada adição e então, realizadas as medições. A varredura foi realizada do potencial -0,6 V até 0,5 V, com  $E_f = -0,6$  V e  $\nu$  constante de 50 mV s<sup>-1</sup>. Os voltamogramas obtidos estão apresentados na **Figura 30**.

**Figura 30** - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado, para as diferentes concentrações de íons Cu(II). KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>.  $\nu = 50$  mV s<sup>-1</sup>;  $E_i = E_f = -0,6$  V;  $E_{inv.} = 0,5$  V. T = (24 ± 3) °C. a)  $(0,997 \leq C_{Cu(II)} \leq 6,18) \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>; b)  $(6,78 \leq C_{Cu(II)} \leq 19,9) \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.



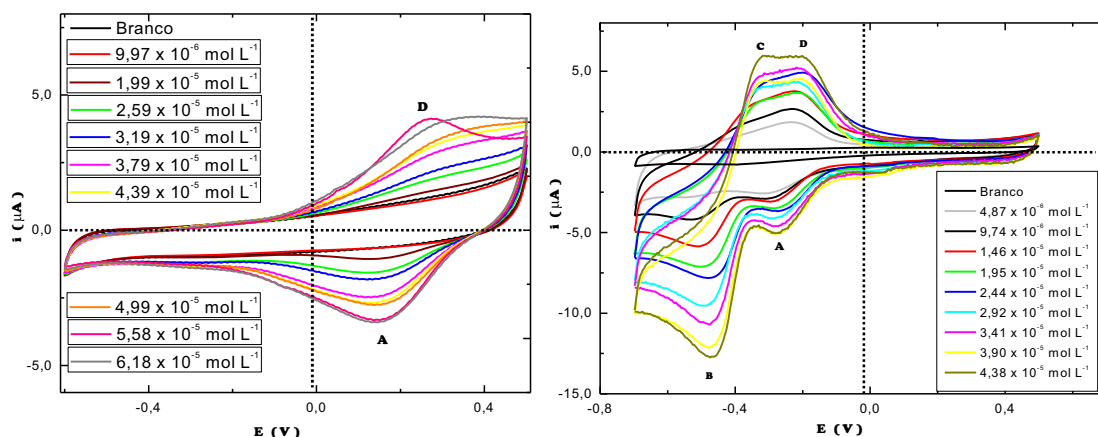
Uma avaliação das figuras permite notar-se que com o aumento da concentração de íons Cu (II), em solução aquosa, os íons metálicos interagem com o filme de Pt/SW<sub>y</sub>-1-8HQ que recobre o eletrodo. Tal comportamento está em concordância com o observado para os estudos espectrofotométricos do sistema SW<sub>y</sub>-1-8HQ-Cu(II) em suspensão aquosa.

Em baixas concentrações de íons Cu(II) verificou-se o aparecimento de um pico anódico **D** (0,257 V) e um catódico **A** (0,135 V), os quais se intensificaram com o aumento da adição dos íons metálicos. Outros picos se fizeram presentes na medida em que a

concentração de íons Cu(II) era aumentada. Assim, dois outros picos anódicos, de baixa intensidade se fizeram presentes em -0,120 V (pico **B**) e 0,048 V (pico **C**).

Uma comparação deste sistema com o sistema empregando íons Fe(III) em solução revelou contraste entre os sistemas. A **Figura 31** apresenta os dois sistemas estudados.

**Figura 31** - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado, para as diferentes concentrações de íons Cu(II) e Fe(III).

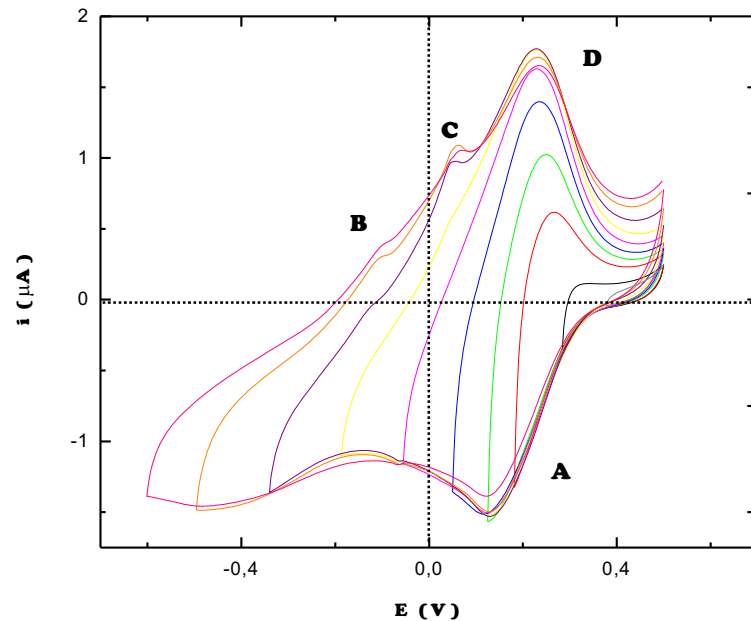


Os voltamogramas obtidos para o eletrodo modificado em presença de íons Cu(II) apresentou apenas dois picos, um no ramo catódico e outro no ramo anódico, porém, diferentemente do sistema contendo íons Fe(III), estes picos se posicionaram no ramo positivo de potenciais,  $E_p > 0$ , denotando a necessidade de menor energia para a ocorrência dos processos redox.

A presença dos  $E_p < 0$ , observado para o sistema contendo os íons Fe(III), permite sugerir que há uma dificuldade maior para o processo de redução e oxidação das espécies de Fe(III) formadas sobre o filme de Pt/SWy-1-8HQ. Possivelmente, este incremento de energia ( $\Delta E/V$ ) necessário para o sistema contendo íons Fe(III) está associado a etapa de dessolvatação dos íons Fe(III), devido as propriedades inorgânicas que apresenta o íon, como por exemplo, a relação carga/raio.

A fim de se determinar a dependência entre o pico catódico, pico **A**, e o pico anódico, pico **D**, foi realizado o estudo do avanço do potencial de inversão da varredura,  $E_\lambda$ , tendo  $E_i = E_f = 0,450$  V, cujos voltamogramas encontram-se apresentados **Figura 32**.

**Figura 32** - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado, na presença de íons Cu (II), para  $(-0,600 \leq E_{\lambda} \leq 0,450)$  V.  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .  $C_{\text{Cu(II)}} = 5,58 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_i = E_f = 0,450$  V.  $T = (24 \pm 3) \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

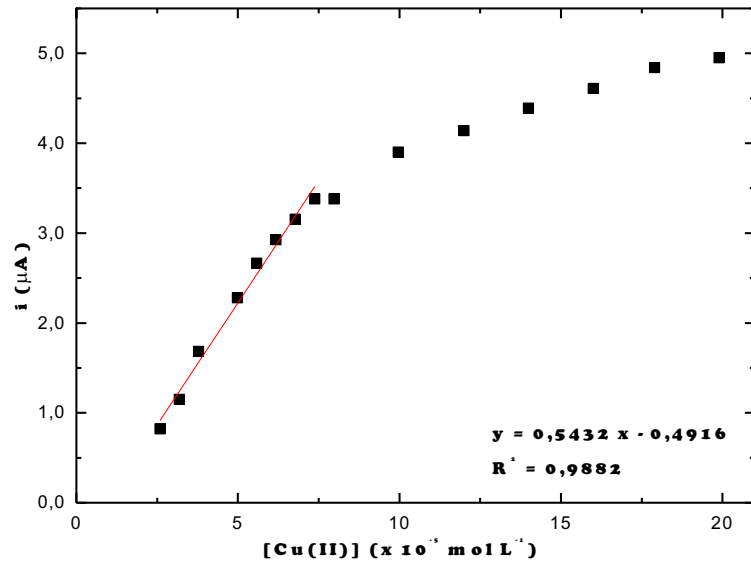


Analisando a **Figura 32** fica evidente a interdependência dos picos **A** e **D**, uma vez que o avanço para potenciais mais negativos mostra que o pico de oxidação **D** só se apresenta totalmente completo quando o pico de redução, **A**, também se completa (voltamograma amarelo da **Figura 32**). Já os picos anódicos **C** e **B** não apresentam seus respectivos pares catódicos, e apresentam-se como processos independentes.

Estudos preliminares mostraram uma relação linear entre a concentração de íons Cu(II) em solução e a intensidade de sinal do pico **D** para baixas concentrações do íon metálico, com  $(2,59 \times 10^{-5} \leq C_{\text{Cu(II)}} \leq 7,38 \times 10^{-5}) \text{ mol L}^{-1}$ , como mostra a **Figura 33**. Valores acima dessa concentração de íons Cu(II) já não se enquadram na parte linear da curva analítica. Dessa forma, foi determinado a concentração limite inferior de íons Cu(II), como sendo o limite de detecção instrumental (LD), baseado no primeiro sinal detectável com a fortificação do branco. Este foi estabelecido em  $\text{LD} = 2,59 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . A concentração limite superior de íons Cu(II) que interagiu com o filme da argila-ligante foi fixada como sendo  $C_{\text{Cu(II)}} = 7,38 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

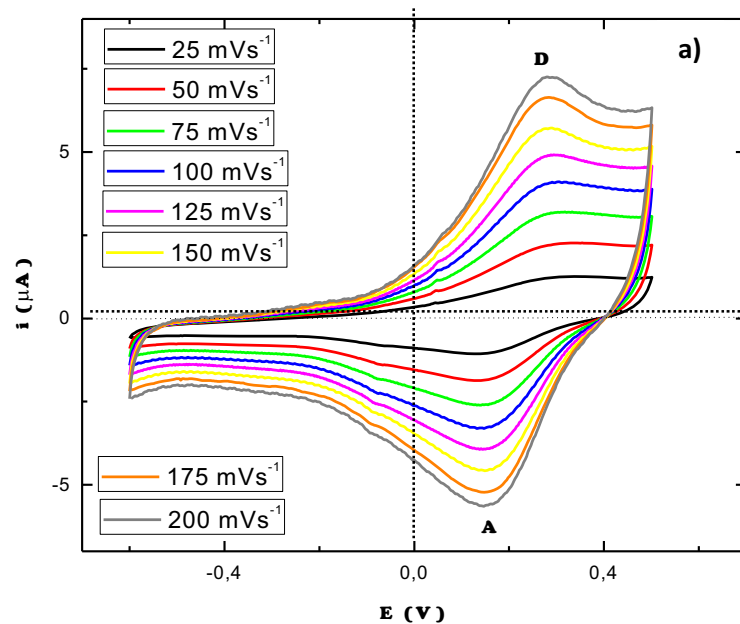


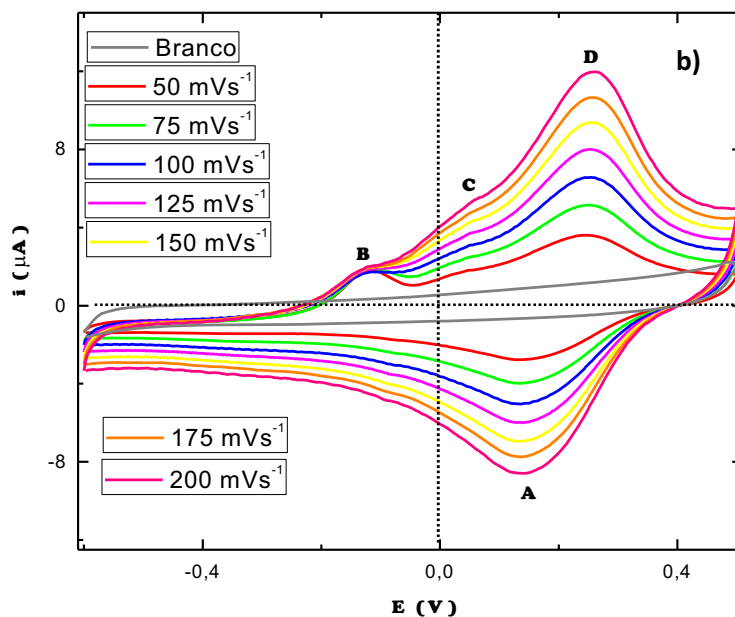
**Figura 33** - Curva analítica preliminar obtida para  $(2,07 \leq C_{\text{Fe(III)}} \leq 6,20) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $E_i = E_f = -0,6 \text{ V}$ ;  $E_{\text{inv.}} = 0,5 \text{ V}$ .  $\text{KCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $T = (24 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ .



O efeito da variação da velocidade de varredura,  $\nu$ , foi estudado empregando-se duas concentrações de íons  $\text{Cu(II)}$  em solução, sendo uma concentração alta, para  $C_{\text{Cu(II)}} = 1,99 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e uma concentração baixa, para  $C_{\text{Cu(II)}} = 5,58 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . O intervalo de potencial foi fixado entre  $-0,6 \leq \Delta E \leq 0,5 \text{ V}$ . Na **Figura 34** estão representados os voltamogramas cíclicos obtidos para estes ensaios de velocidade ( $25 \leq \nu \leq 200 \text{ mV s}^{-1}$ ), de modo a investigar o efeito da escala de tempo da varredura sobre a resposta eletroquímica dos picos, e sua relação com a concentração de  $\text{Cu(II)}$ .

**Figura 34** - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado, na presença de íons  $\text{Cu(II)}$ , para  $(25 \leq \nu \leq 200) \text{ mV s}^{-1}$ .  $\text{KCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_i = E_f = -0,6 \text{ V}$ ;  $E_{\text{inv.}} = 0,5 \text{ V}$ .  $T = (24 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ . a)  $C_{\text{Cu(II)}} = 5,58 \times 10^{-5}$ ; b)  $C_{\text{Cu(II)}} = 1,99 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .



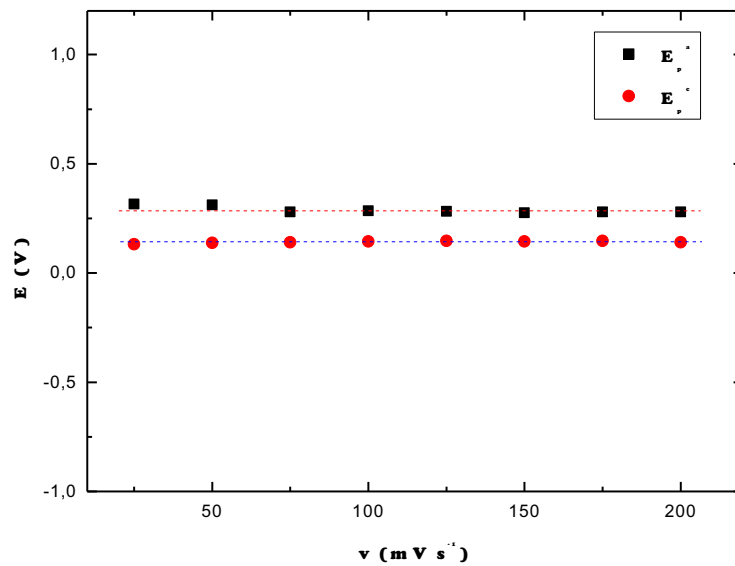


Verifica-se que a intensidade dos picos **A** e **D** aumentam à medida que a velocidade de varredura aumenta. Tal comportamento é verificado tanto para baixas quanto para altas concentrações do íon metálico empregado (**Figura 34 a e b**, respectivamente). No entanto, para altas concentrações de íons Cu(II) verificou-se o aparecimento dos picos **B** e **C**, sendo que o primeiro, pico **B**, apresenta área constante e o segundo, pico **C**, tem sua corrente, aparentemente, intensificada com o aumento da velocidade de varredura.

Com o propósito de se elucidar os processos eletroquímicos ocorridos na superfície do eletrodo, o mesmo conjunto de critérios aplicados na avaliação da interação de íons Fe(III) com o eletrodo modificado foi aqui aplicado, visando avaliar os processos eletroquímicos que se desenvolveram em cada pico. Deve ser considerado que as reações eletroquímicas observadas para este sistema ocorreram no ramo catódico/anódico para potenciais positivos ( $E_p > 0$  V), contrário ao observado para o sistema empregando íons Fe(III), para o qual  $E_p < 0$  V.

Esta avaliação foi realizada inicialmente para os dados obtidos a baixa concentração de íons de  $C_{Cu(II)} = 5,58 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Para esta concentração foi efetuada uma análise dos potenciais de picos anódico e catódico, picos **A** e **D** respectivamente, para verificar a presença ou a ausência de complicações cinéticas nos processos. Os resultados desta avaliação estão mostrados na **Figura 35** e na **Tabela 04**.

**Figura 35** - Relações dos  $E_p^a$  e  $E_p^c$ , para os picos **A** e **D** como função de ( $25 \leq \nu \leq 200$ )  $\text{mV s}^{-1}$  para o sistema SWy-1-8-HQ-Cu(II).  $C_{\text{Cu(II)}} = 5,58 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $T = (24 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Tabela 04** - Valores de  $E_p^c$ ,  $E_p^a$ ,  $\Delta E_p$  e  $n$  para os diferentes valores de  $\nu$ ,  $C_{\text{Cu(II)}} = 5,58 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Os valores de  $E_p$  foram obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos após desconvolução

$\nu$ ( $\text{mV s}^{-1}$ )	$E_p^a$ (V)	$E_p^c$ (V)	$\Delta E_p^*$	$n^{**}$
5	0,245	0,184	0,061	1,0
50	0,232	0,174	0,058	1,0
75	0,238	0,17	0,068	1,1
100	0,245	0,173	0,072	1,2
125	0,249	0,176	0,073	1,2
150	0,245	0,179	0,066	1,1
175	0,255	0,178	0,077	1,3
200	0,251	0,179	0,072	1,2

\*Valor médio  $\Delta E_p = (0,068 \pm 0,006) \text{ V}$ ; \*\* Valor médio  $n = 1,1 \pm 0,1$ .

A partir da análise dos gráficos apresentados na **Figura 35** foi possível evidenciar-se que os potenciais de picos, para os picos **A** e **D**, são independentes da velocidade de varredura,  $\nu$ . Dessa forma, um dos critérios para um sistema apresentar-se como sistema reversível foi atendido.

Analisado a **Tabela 04** observa-se que o valor obtido para  $n$  foi de  $n = 1,1 \pm 0,1$  aproximadamente a unidade, conforme esperado para sistemas reversíveis utilizando-se para cálculo de  $n$  a relação ( $\Delta E = 60/n$ ) (WANG, 2001).

Outro critério que pode ser analisado para saber se o processo é ou não reversível é a razão entre as correntes de pico anódica e catódica,  $i_p^a/i_p^c$ , cujos valores estão apresentados na **Tabela 05**.

**Tabela 05** - Valores de  $i_p^a$ ,  $i_p^c$  e  $i_p^a/i_p^c$  para as diferentes valores de  $(25 \leq v \leq 200)$  mV s<sup>-1</sup>

$v$ (mV s <sup>-1</sup> )	$i_p^a$ A( $\mu$ A)	$i_p^c$ D( $\mu$ A)	$ i_p^a/i_p^c $
25	1,25	-1,07	1,17
50	2,25	-1,87	1,20
75	3,14	-2,61	1,20
100	4,07	-3,29	1,24
125	4,90	-3,92	1,25
150	5,71	-4,56	1,25
175	6,64	-5,23	1,27
200	7,26	-5,63	1,29

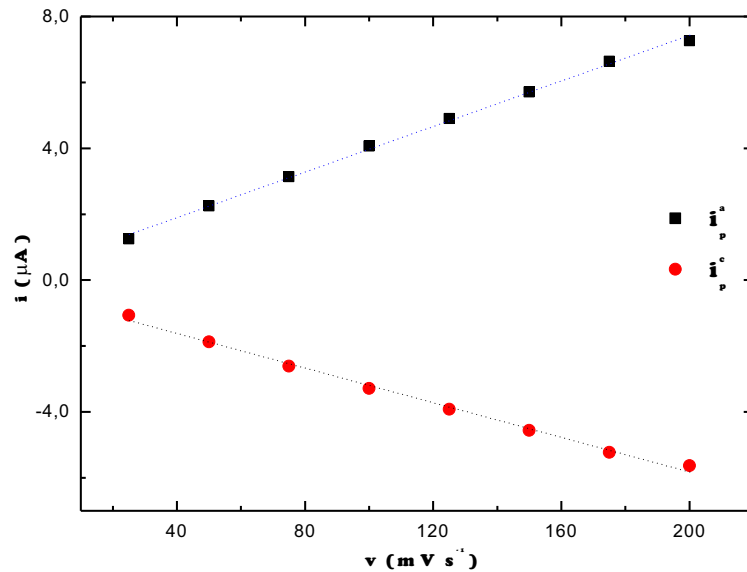
\*Valor médio de  $i_p^a/i_p^c$ :  $(1,23 \pm 0,04)$ ;

Observa-se que a razão das correntes de pico anódica e catódica apresenta um valor um pouco acima do esperado para processos reversíveis ( $i_p^a/i_p^c = 1$ ). Essa diferença provavelmente está associada a um efeito de adsorção fraca apresentada pelo sistema. Assim, pode-se inferir que processo que está ocorrendo tenha caráter reversível, e ainda, provavelmente, a transferência de um elétron estaria associada à redução de íons Cu(II) a íons Cu(I). Outro aspecto que nos permite sugerir tal fato é a presença de pontos isotenciais nos voltamogramas apresentados nas **Figuras 30 e 34**, indicando a presença de, pelo menos, duas espécies no meio reacional, porém que não se encontram em equilíbrio (GREFF et al, 1985).

Visando identificar o processo eletrodico ocorrido nos picos **A** e **D** foi analisado o perfil gráfico da corrente de pico em função da velocidade de varredura. A **Figura 36** mostra essas relações.

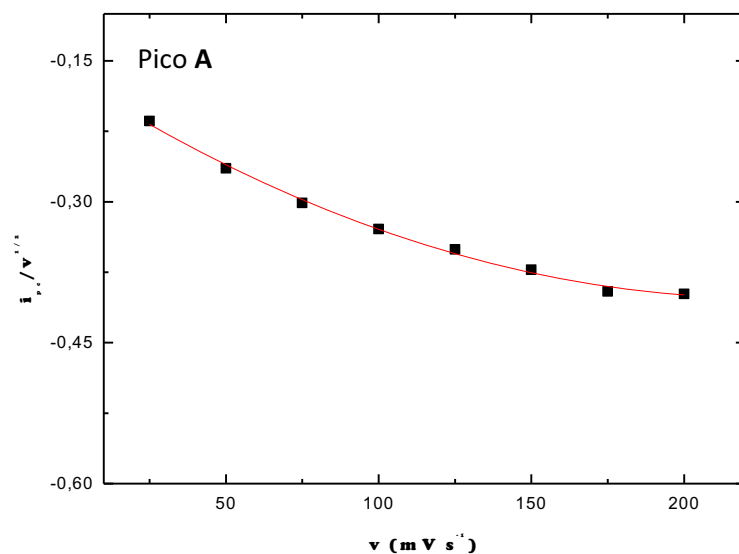
Observou-se que as correntes de picos em função da velocidade de varredura apresentam caráter linear, o que sugere processos controlados por adsorção. Comportamento desta natureza para a formação do complexo e resposta eletroquímica era esperado com base nos resultados dos estudos espectrofotométricos deste sistema.

**Figura 36** - Relações das correntes de picos,  $i_p^a$  e  $i_p^c$  em função de ( $25 \leq \nu \leq 200$ )  $\text{mV s}^{-1}$ , para o sistema SWy-1-8HQ-Cu(II), para baixo valor de  $C_{\text{Cu(II)}} = 5,58 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $T = (24 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ . a) pico anódico **D**; e b) pico catódico **A**.



Considerando o sistema com comportamento adsorptivo, foi aplicado o critério para a verificação da presença de reação química homogênea, acoplada a processo eletroquímico, como feito anteriormente para o sistema investigado na presença de íons Fe(III). Assim, foi construída a relação função corrente ( $i_p^c/\nu^{1/2}$ ) em função da velocidade de varredura,  $\nu$ , para o pico **A**, conforme pode ser observado a partir da **Figura 37**.

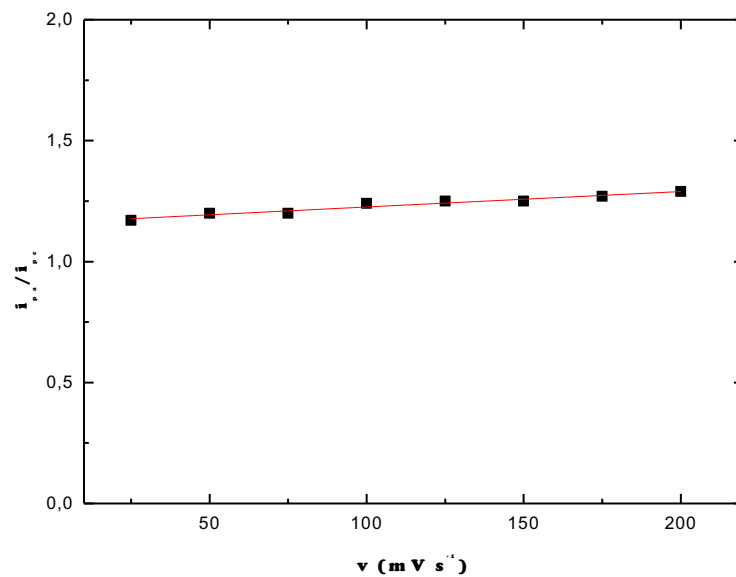
**Figura 37** - Relação de  $i_p^c/\nu^{1/2}$ , pico **A**, em função de ( $25 \leq \nu \leq 200$ )  $\text{mV s}^{-1}$  para o sistema SWy-1-8-HQ-Cu(II).  $T = (24 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ .  $C_{\text{Cu(II)}} = 5,58 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



A partir da avaliação do perfil da curva apresentada na **Figura 37** ficou evidente o fato de que a função corrente diminuiu com o aumento dos valores de  $\nu$ . Assim, o perfil gráfico permitiu sugerir a presença de um mecanismo do tipo **CE**, para o qual a reação química apresenta uma cinética rápida seguida por um processo de transferência rápida de elétrons (GREFF et al, 1985). Tal resultado está em concordância com os resultados obtidos anteriormente nos estudos espectrofotométricos do sistema SWY-1-8HQ-Cu(II) em suspensão aquosa.

Outro critério para identificar e confirmar o processo **CE**, pressuposto, é a avaliação da relação  $i_p^a/i_p^c$  como função  $\nu$ , a considerar que, para evidenciar o mecanismo **CE**, a relação  $i_p^a/i_p^c$  deve aumentar com o aumento nos valores de  $\nu$ . Essa relação é apresentada na **Figura 38**.

**Figura 38** - Representação gráfica da razão  $i_p^a/i_p^c$ , picos **A** e **D** em função de  $(25 \leq \nu \leq 200)$  mV s<sup>-1</sup>, para o sistema SWy-1-8HQ – Cu(II).  $C_{Cu(II)} = 5,58 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.



A partir do perfil da figura foi possível constatar o aumento da razão  $i_p^a/i_p^c$  com o aumento nos valores de  $\nu$ . Dessa forma, reuniu-se evidências para poder sugerir o possível mecanismo para os sinais observados:

**1** – Etapa química referente à formação do complexo  $\{Pt/[>Si-O]_n[Cu(II)-(8HQ)_k]\}^{2-n-k}$ , de cinética rápida na superfície do eletrodo modificado.

**2** – Etapa eletroquímica com a transferência de elétron para o íon metálico central, Cu(II) e sua redução à Cu(I), formando:  $\{Pt/[>Si-O]_n[Cu(I)-(8HQ)_k]\}^{1-n-k}$ .

Estudado do comportamento do eletrodo para as baixas concentrações de Cu(II) e estabelecido o possível mecanismo de reação, foi realizado, uma nova abordagem para o estudo do comportamento do eletrodo modificado em concentrações elevadas do íon metálico,  $C_{\text{Cu(II)}} = 1,99 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . A consecução deste estudo foi dada a partir da avaliação das correntes dos picos anódicos, picos **B**, **C** e **D** e do pico catódico, pico **A**. Os dados foram levantados a partir da avaliação dos voltamogramas cíclicos para altas concentrações de íons Cu(II). Tais resultados estão apresentados na **Tabela 06**.

**Tabela 06** - Valores de  $i_p^a$ ,  $i_p^c$  e  $i_p^a/i_p^c$  para as diferentes valores de  $(25 \leq v \leq 200) \text{ mV s}^{-1}$  para os picos **A**, **B**, **C** e **D**.  $C_{\text{Cu(II)}} = 1,99 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

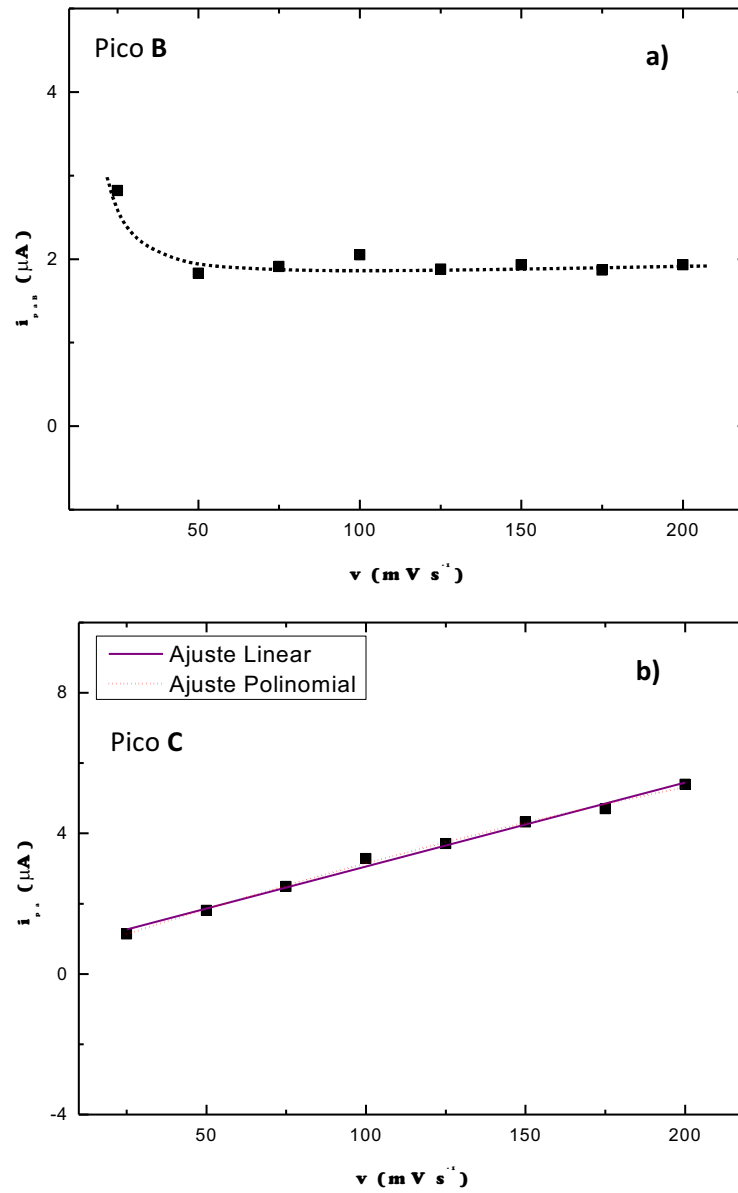
$v \text{ (mV s}^{-1}\text{)}$	$i_p^a\text{B (}\mu\text{A)}$	$i_p^a\text{C (}\mu\text{A)}$	$i_p^a\text{D (}\mu\text{A)}$	$i_p^c\text{A (}\mu\text{A)}$	$ i_p^a\text{D}/i_p^c\text{A} ^*$
25	2,82	1,14	1,85	-1,49	1,24
50	1,83	1,81	3,60	-2,77	1,30
75	1,91	2,49	5,14	-3,96	1,30
100	2,05	3,28	6,69	-5,02	1,33
125	1,88	3,71	8,00	-6,00	1,33
150	1,93	4,32	9,38	-6,95	1,35
175	1,87	4,70	10,66	-7,74	1,38
200	1,93	5,40	11,96	-8,60	1,39

\* Valor médio  $i_p^a/i_p^c = (1,33 \pm 0,05)$

Observa-se um resultado muito próximo nos valores das correntes dos picos **A** e **D** e da razão  $i_p^a\text{D}/i_p^c\text{A}$  para alta concentração e para baixa concentração de íons Cu(II). Da mesma forma, a diferença entre a razão das correntes de pico teórica e a obtida se deve, como discutido anteriormente, à resistência do sistema em questão.

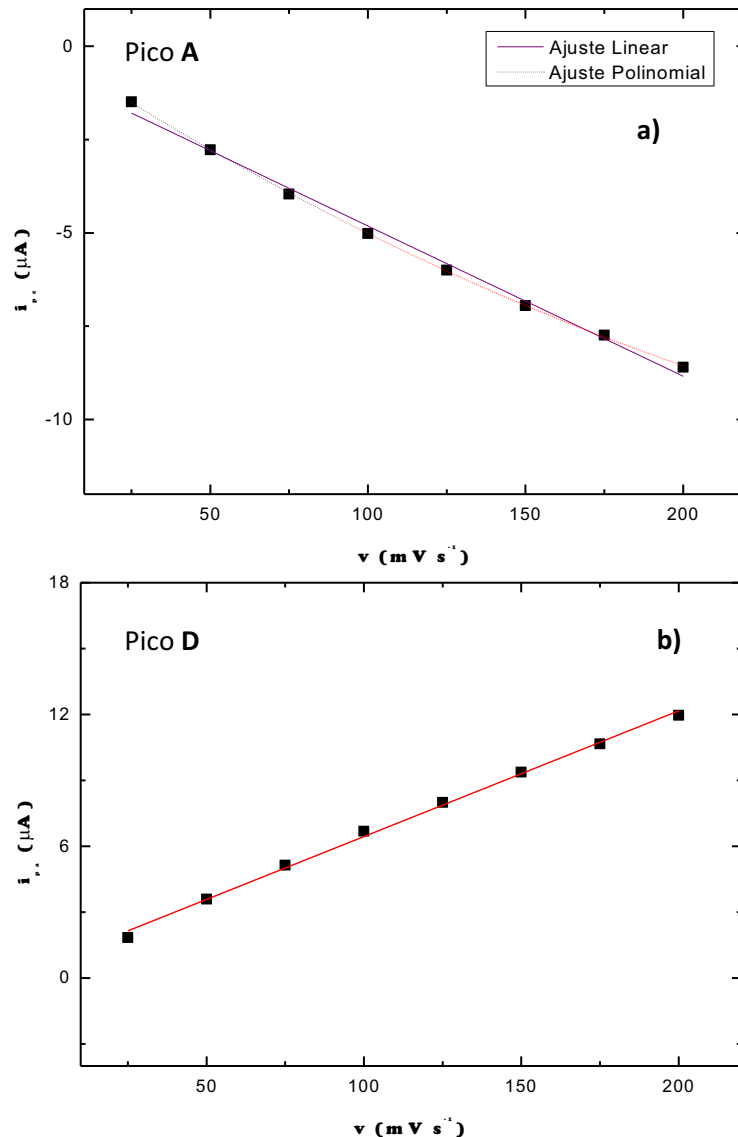
Foi analisado, então, o perfil gráfico da corrente de pico em função da velocidade de varredura, visando identificar o tipo de processo eletródico ocorrido em cada pico. Nas **Figuras 39 e 40** são apresentadas essas relações.

**Figura 39** - Relações dos valores de  $i_p$  em função de  $(25 \leq \nu \leq 200)$   $\text{mV s}^{-1}$  para o sistema SWy-1-8HQ-Cu(II).  $T = (24 \pm 3)^\circ\text{C}$ . e  $C_{\text{Cu(II)}} = 1,99 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . a) pico anódico **B** e b) pico anódico **C**.





**Figura 40** - Relações das correntes de picos em função de ( $25 \leq \nu \leq 200$ )  $\text{mV s}^{-1}$  para o sistema SWy-1-8HQ-Cu(II), com,  $T = (24 \pm 3) \text{ } ^\circ\text{C}$ .  $C_{\text{Cu(II)}} = 1,99 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . a) pico catódico A e b) pico anódico D.



Analisando-se as relações de corrente de pico ( $i_p$ ) e velocidade de varredura ( $\nu$ ) observa-se que o pico B apresenta corrente aproximadamente constante durante o estudo. O pico anódico C mostrou uma proximidade entre dois diferentes possíveis ajustes: 1- o linear; e 2- o polinomial. Essa mesma observação pode ser evidenciada para a corrente do pico obtida para o pico catódico, pico A, como função de  $\nu$ .

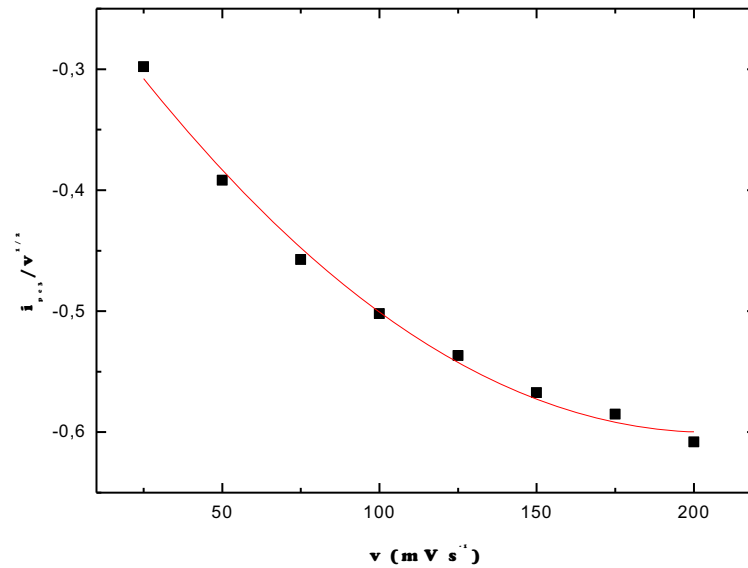
Assim, a partir deste comportamento, foi possível inferir que a existência de uma sobreposição de processos, um de origem adsortiva e outro de origem difusional, considerando o aumento da concentração de íons Cu(II) em solução; possivelmente com a predominância do processo de difusão.

O processo eletroquímico que possivelmente esteja ocorrendo, pôde ser sugerido com base no fato de que as correntes de oxidação são superiores, em média em 27 %, as correntes catódicas para elevados valores de  $\nu$ . Este comportamento, avaliado mais amiúde revela o aumento na percentagem de corrente de pico,  $i_p^a \mathbf{D} = 19 \%$ , para baixos valores de  $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$ , para  $i_p^a \mathbf{D} = 27 \%$ , para altos valores de  $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$ , o que permitiu a suposição de que:

- 1- com a facilidade de dessolvatação dos íons Cu(II) hidratados, em comparação com os íons de Fe(III), viabiliza a chegada dos íons Cu(II) à “superfície do eletrodo”, o que facilita a transferência eletrônica, o que está relacionado às características inorgânicas deste elemento químico;
- 2- com a facilidade de aproximação do íon Cu(II) desolvatado não fica evidenciada a necessidade de um  $\Delta E$ , energia adicional, para que ocorra a transferência eletrônica, conforme observado para o sistema SWy-1-8-HQ-Fe(II), CT-Fe(II), situação para a qual observa-se a presença de dois picos (picos **A** e **B**) catódicos no perfil do voltamograma cíclico;
- 3- o produto da reação de redução, Cu(II) a Cu(I), associado ao pico **A**, para baixos e altos valores de  $C_{\text{Cu(II)}}$ , deve ocorrer por facilitação na transferência eletrônica, produzida pelo CT-Cu(I), para os íons Cu(II), previamente desolvatados, presentes na “superfície do eletrodo”, o que está corroborado pelo fato dos valores de  $E_p$  apresentarem-se nos ramos catódico e anódico para valores  $E_p > 0 \text{ V}$ ;
- 4- com a redução dos íons Cu(II) a Cu(I), por ação do CT-Cu(I), e permanecendo os íons na camada de difusão, estes são, imediatamente, oxidados a Cu(II), o que ocorreu a partir da imediata inversão no sentido de varredura do voltamograma cíclico, promovendo, assim, o aumento no sinal observado para as correntes de pico de oxidação,  $i_p^a$ , pico **D**, com aumento de  $\nu$ .

Com o intuito de se confirmar o mecanismo sugerido foi avaliada a relação função-corrente ( $i_p/\nu^{1/2}$ ) como função da velocidade de varredura,  $\nu$ , a partir da qual se observou que a função corrente diminui com o aumento de  $\nu$  para os picos **A** e **D**. Este comportamento foi exatamente o obtido para os baixos valores de concentrações de íons Cu(II). Na **Figura 41** está representada essa relação.

**Figura 41** - Relação de  $i_p^c/v^{1/2}$  em função de  $(25 \leq v \leq 200)$   $\text{mV s}^{-1}$  para o sistema SWy-1-8HQ-Cu(II).  $T = (24 \pm 3)^\circ\text{C}$ .  $C_{\text{Cu(II)}} = 1,99 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .



Analisando-se o perfil da curva apresentada na **Figura 40**, considerando-se a elevada concentração de íons Cu(II), e comparando-se esta figura com o perfil obtido a partir da **Figura 37**, obtida para baixas concentrações de íons Cu(II), foi possível sugerir que, tanto para altas quanto para baixas concentrações de Cu(II), o mecanismo de reação avaliado para o par de picos **A** e **D** apresenta o mesmo mecanismo, mecanismo **CE**: a presença de uma reação química de cinética rápida, seguida de uma reação eletroquímica com a transferência rápida de elétrons.

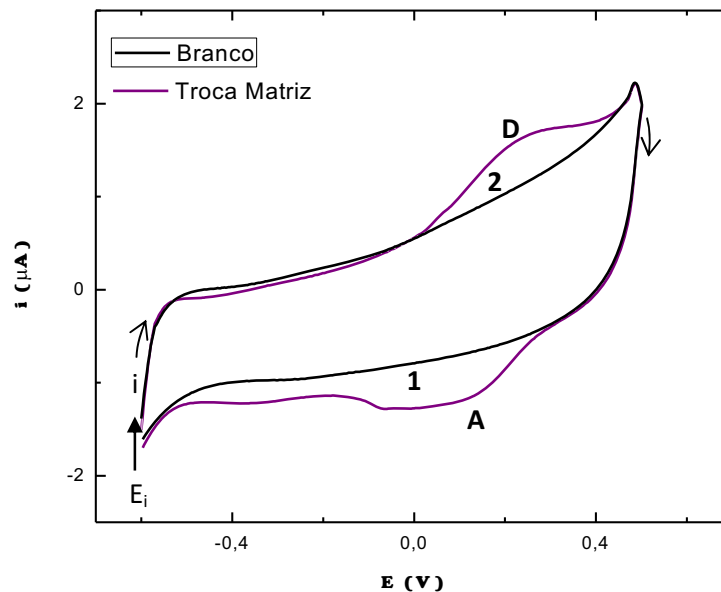
No entanto, uma análise mais detalhada dos voltamogramas cíclicos obtidos para altas concentrações de íons Cu(II) evidenciou o aparecimento de outros dois picos no ramo anódico, picos **B** e **C** (**Figura 34 b**). Estes picos, quando avaliados a partir da desconvolução do ramo anódico dos voltamogramas cíclicos revelou que a área dos picos não variam significativamente, permitindo sugerir tratar-se de processo adsortivo do reagente, íons Cu(II) (GREFF et al, 1985). Assim, considerando-se os resultados apresentados anteriormente foi possível a suposição do seguinte mecanismo:

- 1 – Etapa química, referente à formação do complexo  $\{\text{Pt}/[>\text{Si-O}]_n[\text{Cu(II)}-(8\text{HQ})_k]\}^{2-n-k}$ , de cinética rápida na superfície da argila;
- 2 – Etapa eletroquímica com a transferência de elétron para o íon Cu(II) e sua subsequente redução à espécie Cu(I), dando origem ao complexo com o íon central reduzido:  $\{\text{Pt}/[>\text{Si-O}]_n[\text{Cu(I)}-(8\text{HQ})_k]\}^{1-n-k}$ .
- 3 – Adsorção fraca dos íons Cu (II) sobre o filme  $\{\text{Pt}/[>\text{Si-O}]_n[\text{Cu(I)}-(8\text{HQ})_k]\}^{1-n-k}$ .

A sugestão dos picos **B** e **C** serem oriundos do fenômeno de adsorção de reagentes (íons Cu(II)) foi baseada no fato de as áreas dos picos não variarem, significativamente, com o aumento da concentração de íons Cu(II) ou da velocidade de varredura, para uma concentração fixa de íons Cu(II).

No entanto, para a confirmação de se tratarem estes picos de processo de adsorção do reagente sob o substrato foi realizado um experimento empregando-se a técnica da troca de solução de matriz. Assim, após a obtenção dos voltamogramas cíclicos em presença dos íons Cu(II), finalizando-se a varredura em  $-0,5$  V, e procedendo-se a troca da matriz original por nova matriz, matriz de KCl  $0,100$  mol L<sup>-1</sup>, de modo a lavar-se o sistema, célula e eletrodos. Na **Figura 42** estão representados os voltamogramas cíclicos do branco e do eletrodo modificado após o processo de troca de matriz.

**Figura 42** - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado anterior e posterior a troca de matriz. KCl  $0,10$  mol L<sup>-1</sup>.  $\nu = 50$  mV s<sup>-1</sup>;  $E_i = E_f = -0,6$  V;  $E_{inv.} = 0,5$  V.  $T = (24 \pm 3)$  °C. Voltamogramas cíclicos: 1) branco; 2) posterior a troca de matriz.



Uma análise do perfil da **Figura 42** permite elucidar o comportamento adsortivo apresentado pelos picos **B** e **C** apresentados na **Figura 34 b**. Este processo foi decorrente da adsorção forçada, devido ao avanço do potencial de varreduras para valores de potenciais elevadamente catódico.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de formação do compósito SWy-1-8HQ, em suspensão aquosa foi investigado evidenciando a formação de espécies monoméricas protonadas e de dímeros na superfície da argila, e evidenciada a presença efetiva da espécie (8HQ)<sub>2</sub> adsorvida.

Os sistemas compósito-íons M<sup>n+</sup>, para M = Fe(III) e Cu(II), foram investigados espectroscopicamente em suspensão aquosa, sugerindo a formação de complexos sobre o substrato de argila, do tipo {Pt/[>Si – O]<sub>n</sub>[M<sup>y+</sup>-(8HQ)<sub>k</sub>]}<sup>y-n-k</sup>.

O eletrodo de platina foi efetivamente modificado com a deposição mecânica de um filme do compósito (SWy-1-8HQ), para cinco deposições (n=5) sucessivas, apresentando comportamento eletroquímico característico, com a presença de dois picos, um no ramo anódico, e outro no ramo catódico, com característica adsortiva e de baixa intensidade de corrente.

O estudo eletroquímico do eletrodo modificado, SWy-1-8HQ-M<sup>n+</sup>, na presença de íons Fe(III) evidenciou a presença de quatro picos, sendo que cada par de picos são dependentes entre si. Tais picos são responsáveis pela presença de reações homogêneas acopladas, associadas a dois mecanismos que ocorrem com o avanço da varredura para potenciais catódicos: 1) picos **A** e **D** - mecanismo **CE**, ambos de cinética rápida, ocorrendo inicialmente a formação do complexo {Pt/[>Si – O]<sub>n</sub>[Fe(III)-(8HQ)<sub>k</sub>]}<sup>3-n-k</sup>, e a subsequente redução do íons Fe (III) a Fe (II), no interior do complexo; e 2) picos **B** e **C** - mecanismo **EC**, redução da espécie Fe(III) aquoso pelo complexo {Pt/[>Si – O]<sub>n</sub>[Fe(II)-(8HQ)<sub>k</sub>]}<sup>2-n-k</sup>, e reação de oxidação parcial dos íons Fe (II) aquosos pelo O<sub>2</sub>.

Já o estudo eletroquímico do eletrodo modificado na presença de íons Cu(II) apresentou comportamento diferente quando na presença de baixas e altas concentrações do íon metálico. Em baixas concentrações houve o aparecimento de um par de picos **A** e **D**, associados à presença de um mecanismo do tipo **CE**. Da mesma forma que o observado para o sistema estudado na presença de íons Fe(III) inicialmente houve a formação do complexo argila-ligante-Cu(II) e a subsequente redução dos íons Cu (II) a íons Cu(I) no interior do complexo.

Por outro lado, para altas concentrações de íons Cu(II) além do par de picos **A** e **D** o sistema apresentou dois outros picos no ramo anódico, picos **B** e **C**. Tais picos foram atribuídos à processo de adsorção fraca do reagente, íons Cu(II), sobre o eletrodo modificado. Dessa forma o mecanismo proposto para altas concentrações constitui-se de um mecanismo

do tipo **CE** seguido pela adsorção fraca de íons Cu(II) sobre o filme  $\{Pt/[>Si - O]_n[Cu(I)-(8HQ)_k]\}^{1-n-k}$ .

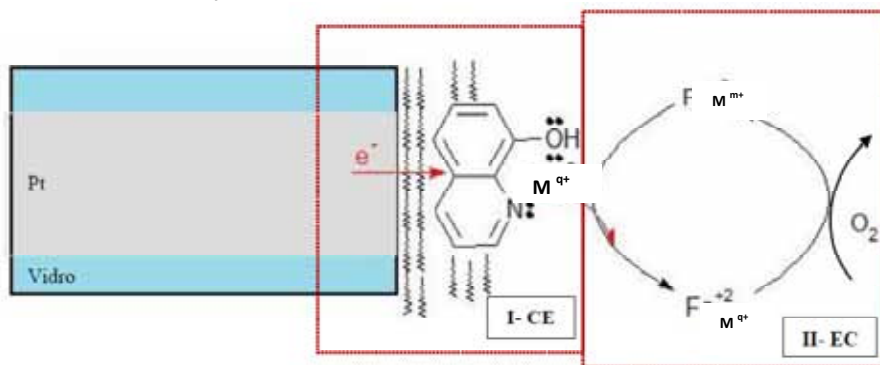
Ao se comparar os resultados eletroquímicos obtidos para o eletrodo modificado na presença de íons Fe(III) e Cu(II) foi possível observar que quando na presença de íons Fe(III) o mecanismo de reação proposto é mais complexo, pois o processo é mais energético. Tal sugestão está baseada no fato de que os picos observados para o sistema empregando íons Cu(II) ocorrem no ramo positivo de potenciais ( $E_p > 0$ ) permitindo sugerir a maior facilidade de redução/oxidação das espécies (Cu(II)/Cu(I)) envolvidas neste sistema.

Esta diferença de energia pode ser relacionada às características inorgânicas dos íons envolvidos nos dois sistemas estudados; a considerar a relação carga/raio para os íons Fe(III) e Cu(II). Ainda, no que tange as propriedades inorgânicas de cada íon deve-se ter em conta o fato do íon Cu(II) apresentar maior facilidade de complexação do que o íon Fe(III), de acordo com o estabelecido pela série de Irving-Williams (HUHEEY et al, 1993).

Portanto, foi possível propor para o eletrodo modificado Pt/ SWy-1-8HQ o seguinte mecanismo geral para o processo que se desenvolve na superfície do eletrodo:

**Figura 43** – Proposta para representação esquemática dos processos que ocorrem sobre a superfície do eletrodo modificado, Pt/ SWy-1-8HQ:

- I – formação do complexo  $\{Pt/[>Si-O]_n[M^{m+}-(8HQ)_k]\}^{3-n-k}$  e redução da espécie  $M^{m+}$  a  $M^{q+}$ , formando  $\{Pt/[>Si-O]_n[M^{m+}-(8HQ)_k]\}^{m-n-k}$ ;
- II – redução da espécie  $M^{m+}$  aquoso, sobre o eletrodo modificado  $\{Pt/[>Si - O]_n[M^{m+}-(8HQ)_k]\}^{m-n-k}$  e posterior reoxidação pelo  $O_2$  do  $M^{q+}$  aquoso a  $M^{m+}$  na superfície do eletrodo; quando ocorrer a presença de  $O_2$  nas soluções;



## REFERÊNCIAS

BABAKHANIAN A.; GHOLIVAND, M. B.; MOHAMMADI, M; KHODADADIAN, M.; SHOCKRAVI, A.; ABBASZADEH, M.; GHANBARY, A. Fabrication of a novel iron(III)–PVC membrane sensor based on a new 1,1'-(iminobis(methan-1-yl-1-ylidene))dinaphthalen-2-ol synthetic ionophore for direct and indirect determination of free iron species in some biological and non-biological samples. **J. Hazard. Mater.** v. 177, p. 159–166, 2010.

BAES, C. F; MESMER, R. E. **The hydrolysis of Cations**. Library of Congress Cataloging in Publication Data, 1976.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface Modification of Clay Minerals. **Applied Clay Science**, v. 19, p.1-3, 2001.

BINHARDI, B. D. R.. **Estudo espectrofotométrico da interação do composto argilomineral-8-hidroxiquinolina e íons de metais tóxicos visando a remoção de íons Hg(II) e Zn (II) de águas residuais**. 2010. Monografia de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Ambiental) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto-SP.

BLUMENFELD, L.; GOLUB, A. S.; PROTSENKO, G.; NOVIKOV, Y. N. NMR Investigation on Molecular Mobility of Pyrazole and Pyridazine Intercalated in Layered  $\alpha$ -zirconium phosphate. **Solid State Ionics**, v. 68, p. 105, 1994.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**. Oxford University Press, v. 5, p. 236-244, p. 416-418, 1996.

BURGUER, K. **Organic Reagents in Metal Analysis**. Pergamon Press: New York, 1973.

CARVALHO, J. R. **Otimização da metodologia de determinação de molibdênio em solos e plantas por voltametria de onda quadrada com redissolução catódica adsortiva**. 2008. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

CARVALHO, S. E. Q. **Desenvolvimento e aplicação de eletrodos quimicamente modificados com hexacianoferratos dos metais Fe, Ni e Co**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

CHAGAS, A. P. **Argilas As Essências Da Terra**. 2ª Ed., Ed. Moderna, São Paulo, 1996.

CLEARFIELD, A.; THAKUR, D. S. Zirconium and titanium phosphates as catalysts: a review. **Applied Catalysis**, v. 26, 1986.

CSOBAN, K.; PARKANYI-BERKA, M.; JOO, P.; BEHRA, PH. Sorption experiments of Cr(III) onto sílica. **Colloids Surfaces A**, v. 141, p. 347-364, 1998.

DENG, P. H. et al. Determination of trace copper by adsorptive voltammetry using a multiwalled carbon nanotube modified carbon paste electrode. **Electroanalysis**, v. 20, n. 11, p. 1215-1219, 2008.

DINES, M. B. Intercalation in Layered Compounds. **Journal of Chemical Education**, v. 51, p. 221, 1974.

FAZELIRAD, H.; TAHER, M. A. Preconcentration of ultra-trace amounts of iron and antimony using ion pair solid phase extraction with modified multi-walled carbon nanotubes. **Microchimica Acta**, v. 181, e. 5-6, p. 655-662, 2014.

FRANZIN, B. T. **Estudo fotofísico e termoanalítico do sistema argilomineral-8-hidroxiquinolina e íons metálicos indesejáveis, remoção de Al(III) e Fe(III)**. 2012. Monografia de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Ambiental) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", São José do Rio Preto-SP.

FILIP, E. M.; HUMELNICU, I. V.; GHIRVU, C. I. Some Aspects of 8-hydroxyquinoline in Solvents. **Acta Chemica Iasi**, v. 17, p. 85-96, 2009.

GREFF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. **Instrumental Methods in Electrochemistry**, New York, John Wiley & Sons LTD, Ellis Horwood Limited, 1985.

GREGOR, H. P.; TAIFER, M.; CITAREL, L.; BECKER, E. I. **Ind. Eng. Chem.**, v. 44, p. 2834, 1952.

GROTTO, H. Z. W. Metabolismo do ferro: uma revisão sobre os principais mecanismos envolvidos em sua homeostase. **Rev. Bras. Hematol. Hemoter.**, v. 30, p. 390-397, 2008.

GUPTA, V. K.; JAIN, A. K.; AGARWAL, S.; MAHESHWARI, G.. An iron(III) ion-selective sensor based on a  $\mu$ -bis(tridentate) ligand. **Talanta**, v. 71, p. 1964-1968, 2007.



GUPTA, V. K.; SETHI, B.; UPADHYAY, N.; KUMAR, S.; SINGH, R.; SINGH, L. P. Iron(III) selective electrode based on S-methyl N-(methylcarbamoxy) thioacetimidate as a sensing material. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 6, p. 650–663, 2011.

HASSANPOOR, S.; KHAYATIAN, G. Combination of Directly Suspended Droplet Microextraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Trace Amounts of Iron and Copper. **J. Braz. Chem. Soc.**, vol. 25, e. 4, p. 734-742, (2014).

HOFFBRAND, A. V.; PETTIT, F. E.; MOSS, P. A. H. **Essential Haematology**. 5<sup>th</sup> ed. Oxford (UK): Blackwell Publishing; Chapter 3, Hypochromic anaemias and iron overload; p. 28-43, 2006.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**. Ed. Harper Collins College Publishers, 4<sup>a</sup> Ed., Nova York, 1993.

HWANG, G. H. et al. Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode. **Talanta**, v. 76, n. 2, p. 301-308, 2008.

KHAORAPAPONG, N.; OGAWA, M. Solid-state intercalation of 8-Hydroxyquinoline into Li(I)-, Zn(II)- and Mn(II)-montmorillonites. **Applied Clay Science**, v. 35, p. 31-38, 2007.

KHAORAPAPONG, N.; OGAWA, M. *In situ* formation of bis(8-hydroxyquinoline) zinc(II) complex in the interlayer spaces of smectites by solid-solid reactions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, p. 941-948, 2008.

KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 9, p. 702-706, 1983.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5<sup>a</sup> ed., Ed. Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 1999.

LY, S. Y. Diagnosis of copper ions in vascular tracts using a fluorine-doped carbon nanotube sensor. **Talanta**, v. 74, n. 5, p. 1635-1641, 2008.

MAGRI, R.; FERTONANI, F. L.; PASTRE, I. A. Comportamento fotofísico do antraceno em sistemas micro-heterogêneos argila-surfactantes-íons metálicos. **Eclética Química**, v. 34 (4), p. 7-19, 2009.

MASHHADIZADEH, M. H.; Shoaei, I. S.; Monadi, N. A novel ion selective membrane potentiometric sensor for direct determination of Fe(III) in the presence of Fe(II). **Talanta**, v. 64 p. 1048–1052, 2004.

MASROURNIA, M.; ZAMANI, H. A.; MIRRASHID, H. A.; GANJALI, M. R.; FARIDBOD, F. Di-tertbutylazodicarboxylate based PVC membrane sensor for Fe(III) ion measurement in pharmaceutical formulation. **Mater. Sci. Eng.**, v. 31, p. 574–578, 2011.

MATSUDA, H.; AYABE, Y. Zur theorie die Randles-Sevrikschen Kathodenstrahl-Polarographic. **Z. Elektrochem.**, v. 59, n. 6, p. 494-503, 1955.

MOHADESI, A.; MOTALLEBI, Z.; SALMANIPOUR, A. Multiwalled carbon nanotube modified with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol for stripping voltammetric determination of Pb(II). **Analyst**, v. 135, n. 7, p. 1686-1690, 2010.

MORTON, J. et al. Detection of trace heavy metal ions using carbon nanotube-modified electrodes. **Electroanalysis**, v. 21, n. 14, p. 1597-1603, 2009.

MOTLAGH, M. G.; TAHER, M. A.; AHMADI, A. PVC membrane and coated graphite potentiometric sensors based on 1-phenyl-3-pyridin-2-yl-thiourea for selective determination of iron(III). **Electrochim. Acta**, v. 55, p. 6724–6730, 2010.

OGAWA, M.; KURODA, K. Photofunctions of Intercalation Compounds. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 2, p. 399, 1995.

ONIKUBO, T.; LIN, R. J.; KANEKO, M. In-situ Twin-electrode Spectroscopic Voltammetry with a Cell Composed of a Pair of Nafion(r)-coated Indium Tin Oxide Electrodes Each Incorporating  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  and methyviologen. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 361, p. 143-148, 1993.

PASTRE, I. A.; NASCIMENTO OLIVEIRA, I.; MOITINHO, A. B. S.; SOUZA, G. R.; IONASHIRO, E. Y.; FERTONANI, F. L. Thermal behaviour of intercalated 8-hydroxyquinoline (oxine) in montmorillonite clay. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, p. 663-670, 2004.

PEREIRA, P. R. **Estudo termoanalítico e fotofísico do sistema argilo mineral 8-hidroxiquinolina com íons metálicos ( $\text{Mn}^+$ ) em suspensão aquosa**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara.

POOYAMANESH, M. J.; ZAMANI, H. A.; RAJABZADEH, G.; GANJALI, M. R.; NOROUZI, P. Fe(III) ion-selective membrane electrode based on 4-amino-6-methyl-3-methylmercapto-1,2,4-triazin-5-one. **Anal. Lett.**, v. 40, p. 1596–1609, 2007.

RUIZ-HITZKY, E.; ARANDA, P.; CASAL, B.; GALVÁN, J. C. Nanocomposite Materials with Controlled Ion Mobility. **Advanced Materials**, v. 5, p. 334, 1993.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª Ed., v. 1, Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1989.

SIGEL, H. **Coordination Chemistry**. Ed. Banerjea, D., Oxford, New York, p. 27-45, 1980.

SIL, A.; IJERI, V. S.; SRIVASTAVA, A. K. Coated-wire iron(III) ion-selective electrode based on iron complex of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane. **Sens. Actuators**, v. 106, p. 648–653, 2005.

SILVESTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Ed. LTC, 7ª ed., Rio de Janeiro, 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª Ed., Ed. Bookman, Porto Alegre, 2002.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, 8ª Ed., Ed. Thomson, 2005.

SOUZA, G. R.; FERTONANI, F. L.; PASTRE, I. A. Estudo Espectro Eletroquímico de Sistemas Estruturados Agila-Corante. **Eclética Química**, v. 28, p. 77-83, 2003.

TINO, A. A. A.; MAIOR, R. M. S. Organofilização de uma argila montmorilonita. *Trabalho apresentado no XX CONIC*, Universidade Federal de Pernambuco, 2012.

TOKALIOGLU, S.; GURBUZ, F. Selective determination of copper and iron in various food samples by the solid phase extraction. **Food Chem.**, v.123, p. 183, 2010.

TONELLI, D.; SCAVETTA, E.; GIORGETTI, M. Layered-double-hydroxide-modified electrodes: electroanalytical applications. **Anal. Bioanal. Chem**, p. 603-614, 2013.

TORQUATO, L. D. M. **Estudo espectrofotométrico e térmico da interação do compósito argilomineral-8HQ com íons de metais tóxicos.** 2009. Monografia de Conclusão de Curso. (Bacharelado em Química Ambiental) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto.

VELDE, B. **Introduction to Clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance.** 1<sup>a</sup> Ed., p. 198, Ed. London: Chapman & Hall, Londres, 1992.

VLASCICI, D.; FAGADAR-COSMA, E; POPA, I.; CHIRIAC, V; GIL-AGUSTI, M. A novel sensor for monitoring of iron(III) ions based on porphyrins. **Sensors**, v. 12, p. 8193–8203, 2012.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry.** Ed. Wiley-VCH, 2<sup>a</sup> ed., New York, 2001.

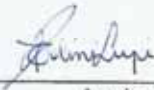
WANG, R. Y.; WU, J.; WANG, L. J.; WANG, R.; DOU, H.J. Spectrofluorometric Determination of Iron II Based on the Fluorescence Quenching of Cadmium/Tellurium Quantum Dots. **Spectroscopy Letters**, v. 47, e. 6, p 439-445, 2014.

ZAMANI, H. A.; GANJALI, M. R.; BEHMADI, H.; BEHNAJADY, M. A.; Fabrication of an iron(III) PVC-membrane sensor based on bis-benzilthiocarbohydrazide as a selective sensing material. **Mater. Sci. Eng.**, v. 29, p. 1535–1539, 2009.

ZEEB, M.; GANJALI, M. R.; NOROUZI, P.; KALAEI, M. R. **Food Chem. Toxicol.**, v. 49, p. 1086, 2011.

Autorizo a reprodução xerográfica para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 29 / 08 / 2014

A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'Luiz Felipe', is written above a horizontal line.

Assinatura