



MERYENE DE CARVALHO TEIXEIRA

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE ELETRODOS DE PASTA
DE CARBONO MODIFICADOS COM MATERIAIS
ADSORTIVOS PARA DETECÇÃO DE COMPOSTOS
ORGANONITROGENADOS POR VOLTAMETRIA**

**LAVRAS – MG
2017**

MERYENE DE CARVALHO TEIXEIRA

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO
MODIFICADOS COM MATERIAIS ADSORTIVOS PARA DETECÇÃO DE
COMPOSTOS ORGANONITROGENADOS POR VOLTAMETRIA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Doutor.

Profa. Dra. Adelir Aparecida Saczk
Orientadora

Profa. Dra. Fabiana da Silva Félix
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2017**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha
Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados
informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Teixeira, Meryene de Carvalho.

Preparação e aplicação de eletrodos de pasta de carbono modificados com materiais adsorptivos para detecção de compostos organonitrogenados por voltametria / Meryene de Carvalho Teixeira. - 2017.

128 p.

Orientador(a): Adelir Aparecida Saczk.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2017.
Bibliografia.

1. Efluente têxtil. 2. Gasolina. 3. Biodiesel. I. Saczk, Adelir Aparecida. . II. Título.

MERYENE DE CARVALHO TEIXEIRA

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO
MODIFICADOS COM MATERIAIS ADSORTIVOS PARA DETECÇÃO DE
COMPOSTOS ORGANONITROGENADOS POR VOLTAMETRIA**

**PREPARATION AND APPLICATION OF MODIFIED CARBON PASTE
ELECTRODES WITH ADSORTIVE MATERIALS FOR DETECTION OF
ORGANONITROGEN COMPOUNDS BY VOLTAMMETRY**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 21 de agosto de 2017.

Dr. Juliano Elvis de Oliveira	UFLA
Dra. Maria das Graças Cardoso	UFLA
Dra. Pollyana Souza Castro	UFRN
Dra. Priscila Ferreira de Sales	IFMG

Profa. Dra. Adelir Aparecida Saczk
Orientadora

Profa. Dra. Fabiana da Silva Félix
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2017**

*À minha mãe, **Marli**, por me apoiar em tudo nesses 32 anos de existência, por ter sido minha força, minha muralha, minha protetora e por nunca ter deixado que eu desistisse.*

*Ao meu pai, **Francisco**, e meus irmãos, **Dedé** e **Fabinho** (e família), por torcerem pelo meu sucesso.*

*Ao meu marido, **Wedley**, meu porto seguro, pela paciência, carinho, força, apoio e amizade.
Muito obrigada por tudo que sempre fez por mim.*

*Ao meu filho, **Theo** que, embora ainda na barriga, me possibilitou continuar, por me proporcionar uma gravidez bastante tranquila.*

AMO TODOS VOCÊS.

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus e aos meus protetores, por terem iluminado e guiado o meu caminho até a vitória deste dia.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Química (DQI), pela oportunidade de realizar o doutorado e à Fapemig, pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório de Analítica e Eletroanalítica (LAE), pela possibilidade de desenvolvimento dos experimentos.

Às minhas orientadoras, professoras Adelir A. Saczk e Fabiana da S. Felix. A Adelir agradeço pela confiança, pelos ensinamentos, pelo apoio e, principalmente, por sua amizade e carinho, durante onze anos. A Fabiana, que conheço há pouco tempo, mas fez toda a diferença em minha vida, agradeço pelos conselhos, ensinamentos e cuidados. **MUITO OBRIGADA!**

Às professoras Maria das Graças Cardoso e Zuy Maria Magriotis, por tudo que fizeram por mim nestes doze anos de UFLA e, em especial, pela confiança. Ao professor Leonardo, da UFV, pelos ensinamentos e disponibilidade do seu laboratório.

Aos funcionários do Departamento de Química que, durante esses anos, contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desta conquista.

Aos meus pais, por terem sonhado comigo e me apoiado em todos os momentos para a realização deste sonho.

Ao meu marido, pelo entendimento e paciência, pelos cuidados e carinhos nos momentos mais tensos dessa jornada.

À minha amiga Tathy que, mesmo de longe, nunca deixou de torcer por mim e me ajudar.

Aos colegas de LAE, Rafael, Josi, Michele, Matheus, Maísa, Dayane e Bianca, pela disposição sempre em me ajudar e pelos momentos de descontração. Foi muito bom conviver com vocês durante todo esse tempo. Vocês sempre serão lembrados por mim.

E a todos que, de forma direta ou indireta, ajudaram na realização deste trabalho.

*“Sonho que se sonha só
É só um sonho que se sonha só
Mas sonho que se sonha junto
É realidade”
(Raul Seixas)*

RESUMO

Os compostos organonitrogenados estão inseridos em diversos meios, tais como moléculas modelo em laboratórios para diversas sínteses, em resíduos de indústrias, petróleo, efluentes têxteis e em princípio ativo de fármacos, dentre outros. Porém, apesar de serem bastante aplicadas, essas moléculas são consideradas poluentes ambientais de difícil degradação, além de serem potencialmente cancerígenas e mutagênicas. Para controle dessas moléculas, as técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas, pois não necessitam de análises prévias de amostras, diminuindo o uso de reagentes e o tempo das análises, além da utilização de eletrodos de trabalho que podem ser aplicados em diversificadas matrizes. Neste contexto, o principal objetivo deste projeto foi o desenvolvimento de eletrodos de trabalho à base de pasta de carbono modificada com material adsorvente capaz de detectar e quantificar moléculas de quinolina e piridina em efluente têxtil e (bio)combustíveis. Para a modificação da pasta de carbono foram utilizados zeólita HZSM-5 tratada com óxido de lantânio sulfatado, zeólita HZSM-5 tratada com ácido cítrico, óxido de lantânio sulfatado e carvão ativado (CA). Apenas este último modificador apresentou resultados satisfatórios na quantificação das moléculas devido à apresentação de superfície desprotonada em meio ácido. A melhor proporção dos componentes na composição da pasta de carbono foi 50:20:30 m/m grafite:CA:silicone e o eletrólito de suporte otimizado foi solução de cloreto de amônio acidificado a pH em média 2, com solução tampão Britton-Robson. Pela voltametria cíclica, observou-se a redução de ambas as moléculas, caracterizada pela transferência de massa por difusão com contribuição da adsorção e transferência de carga do tipo irreversível, bem como propuseram-se os mecanismos de redução para este sistema. Utilizando-se as voltametrias de pulso diferencial (DPV) para a piridina e de onda quadrada (SWV) para a quinolina obteve-se LD na ordem de $2,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ e LQ da ordem de $7,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. O intervalo linear de concentração variou de $1,0 \times 10^{-4}$ até $9,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, com coeficientes de correlação linear de 0,990 e com valores de recuperação acima de 92%, para ambas as moléculas. Além desses resultados, observou-se a interferência de matriz para as análises dos compostos orgânicos, bem como a necessidade de aplicação de tensoativo para as análises destas matrizes, tendo o brometo de cetiltrimetilamônio se mostrado adequado para as devidas análises.

Palavras-chave: Efluente têxtil. Gasolina. Biodiesel. SWV. DPV. Piridina. Quinolina.

ABSTRACT

Organonitrogen compounds are inserted in various forms, such as model molecules in laboratories for various syntheses, in industrial waste, petroleum, textile effluents, active ingredient of drugs, among others. However, in spite of being applied enough, these molecules are considered environmental pollutants of difficult degradation, besides being potentially carcinogenic and mutagenic. For the control of the molecules, electrochemical techniques can be used, they are techniques that do not require previous analysis of samples, reducing the use of reagents and the time of the analyzes, besides the use of work electrodes that can be applied in diversified ones. In this context, this project has as main objective the development of work electrodes based on carbon mass modified with adsorbent material capable of detecting and quantifying molecules of quinoline and pyridine in textile effluent and (bio)fuels. For modification of the carbon mass with HZSM-5 steel fiber treated with sulfated lanthanum oxide, HZSM-5 zeolite treated with citric acid, sulfated lanthanum oxide and activated carbon (CA). Only the latter modifier presented satisfactory results in the quantification of the molecules due to the surface presentation of acid dethronation. The best proportion of the components in the composition of the carbon mass was 50:20:30 m/m graphite:CA:silicone and the optimum support electrolyte in the ammonium chloride solution acidified to pH 2 on average with Britton-Robson's solution. By cyclic voltammetry, a reduction of the embassies as molecules characterized by mass transfer by diffusion with the application of the adsorption and transfer of the irreversible type was observed, as well as the reduction mechanisms for this system. Using differential pulse voltammetry (DPV) for a pyridine and square wave (SWV) for a quinoline, LD was obtained in the order of 2.0×10^{-7} mol L⁻¹ and LQ of the order of 7.0×10^{-7} mol L⁻¹. The linear range of concentration varied from 1.0×10^{-4} to 9.0×10^{-7} mol L⁻¹, with linear correlation coefficients of 0.990 and with recovery values above 92% for both as molecules. In addition, a matrix interference is observed for the analysis of the organic compounds, as well as a need for the application of surfactants for analysis, as if they were the proper analyzes.

Keywords: Textile effluent. Gasoline. Biodiesel. SWV. DPV. Pyridine. Quinoline.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação das estruturas moleculares de (A) piridina e (B) quinolina.	24
Figura 2-	Amostras de (A) efluente têxtil, (B) gasolina e (C) biodiesel.....	34
Figura 3 -	Esquema de construção do eletrodo de pasta de carbono modificado.	36
Figura 4 -	Voltamogramas cíclicos em (a) solução de eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo NH ₄ Cl 0,5 mol L ⁻¹ (pH 2,5) e (b) piridina (1,0 x 10 ⁻² mol L ⁻¹). EPCM/HZSM-5/AC, $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$	40
Figura 5 -	Voltamogramas cíclicos em (a) solução de eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo NH ₄ Cl 0,5 mol L ⁻¹ (pH 2) e (b) quinolina (1,0 x 10 ⁻² mol L ⁻¹). EPCM/HZSM-5/AC, $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$	41
Figura 6 -	Moléculas de piridina (A) e quinolina (B) em meio ácido.	42
Figura 7 -	Voltamogramas cíclicos de (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo NH ₄ Cl 0,5 mol L ⁻¹ (pH 2,5) e (b) piridina (1,0 x 10 ⁻² mol L ⁻¹), utilizando EPCM/CA, $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$	43
Figura 8 -	Voltamogramas cíclicos de (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo NH ₄ Cl 0,5 mol L ⁻¹ (pH 2) e (b) quinolina (1,0 x 10 ⁻² mol L ⁻¹), utilizando EPCM/CA, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$	43
Figura 9 -	Voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo NH ₄ Cl em 0,5 mol L ⁻¹ (pH 2,5); na presença de piridina (5,0 x10 ⁻² mol L ⁻¹) utilizando EPCM/CA com (b) aglutinante silicone e (c) aglutinante óleo mineral. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$	46
Figura 10 -	Voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo NH ₄ Cl 0,5 mol L ⁻¹ ; e (3), (4) e (5) na presença de piridina 1,0 x 10 ⁻² mol L ⁻¹ utilizando as proporções 3, 4 e 5 de reagentes para PCM. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$	50
Figura 11 -	Voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte utilizando soluções de (1) TBABF ₄ , (2) KCl e (3) NH ₄ Cl 0,5 mol L ⁻¹ ; (b) na presença de piridina 1,0 x10 ⁻² mol L ⁻¹ . EPCM/CA, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$	51
Figura 12 -	Voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte utilizando soluções de (1) TBABF ₄ , (2) KCl e (3) NH ₄ Cl 0,5 mol L ⁻¹ ; (b) na presença de quinolina 1,0x10 ⁻² mol L ⁻¹ . EPCM/CA, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$	52
Figura 13 -	Voltamogramas dos eletrólitos de suporte: (a) solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ ; (b) solução tampão B-R contendo KCl (0,5 mol L ⁻¹); (c) solução tampão B-R contendo NH ₄ Cl (0,5 mol L ⁻¹). (d) (e) (f) os mesmos eletrólitos de suporte na presença de piridina 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ . EPCM/CA, pH 2 e $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$	54
Figura 14 -	Voltamogramas dos eletrólitos de suporte: (a) solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ ; (b) solução tampão B-R contendo KCl (0,5 mol L ⁻¹); (c) solução tampão B-R contendo NH ₄ Cl (0,5 mol L ⁻¹). (d) (e) (f) os mesmos eletrólitos de suporte na presença de quinolina 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ . EPCM/CA, pH 2 e $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$	54
Figura 15 -	Voltamogramas de (a) solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo (NH ₄) ₂ SO ₄ (0,5 mol L ⁻¹); (b) solução tampão B-R contendo NH ₄ Cl (0,5 mol L ⁻¹); (c) solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo (NH ₄) ₂ SO ₄ (0,5 mol L ⁻¹) na presença de piridina; (d) solução tampão B-R contendo NH ₄ Cl (0,5 mol L ⁻¹) na presença de piridina. EPCM/CA, pH 2, concentração de piridina 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ e $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$	55

Figura 16 - Voltamogramas de (a) solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo (NH ₄) ₂ SO ₄ (0,5 mol L ⁻¹); (b) solução tampão B-R contendo NH ₄ Cl (0,5 mol L ⁻¹); (c) solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo (NH ₄) ₂ SO ₄ (0,5 mol L ⁻¹) na presença de quinolina; (d) solução tampão B-R contendo NH ₄ Cl (0,5 mol L ⁻¹) na presença de quinolina. EPCM/CA, concentração de quinolina 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ e v = 100 mV s ⁻¹	56
Figura 17 - Voltamogramas de solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo NH ₄ Cl 0,5 mol L ⁻¹ na presença de piridina 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ em pHs: (a) 2; (b) 2,5; (c) 3; (d) 3,5; (e) 4; (f) 4,5; (g) 5 e (h) 5,5. EPCM/CA em DPV.....	57
Figura 18 - Voltamogramas de solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo NH ₄ Cl 0,5 mol L ⁻¹ na presença de quinolina 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ em pHs: (a) 2; (b) 2,5; (c) 3; (d) 3,5; (e) 4; (f) 4,5; (g) 5 e (h) 5,5. EPCM/CA em SWV.....	57
Figura 19 - Voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo NH ₄ Cl 0,5 mol L ⁻¹ ; e (b) na presença de piridina 1,0 x 10 ⁻² mol L ⁻¹ . Janela de potenciais (1) -1,2 a -1,9 V vs Ag AgCl KCl _(sat) e (2) -1,0 a -1,9 V vs Ag AgCl KCl _(sat) . EPCM/CA, pH 2,5. v = 100 mV s ⁻¹	58
Figura 20 - Voltamogramas cíclicos de cinco varreduras sucessivas em (a) solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo NH ₄ Cl 0,5 mol L ⁻¹ ; (b) na presença de: piridina (1) e quinolina (2) (5,0 x 10 ⁻² mol L ⁻¹). pH 2,5 e 2, respectivamente, EPCM/CA, v = 100 mV s ⁻¹	59
Figura 21 - Voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo NH ₄ Cl 0,5 mol L ⁻¹ ; (b) após 10 minutos de imersão em solução contendo (1) piridina e (2) quinolina. pH 2,5 e 2, respectivamente, EPCM/CA, v = 100 mV s ⁻¹	60
Figura 22 - Proposição para a adsorção do íon piridínico e quinolínico na superfície do eletrodo contendo PCM/CA.....	61
Figura 23 - Voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo NH ₄ Cl 0,5 mol L ⁻¹ ; (b) na presença de piridina (1,0 x 10 ⁻² mol L ⁻¹). Variando v = (1) 10, (2) 100, (3) 200 mV s ⁻¹ . EPCM/CA, pH 2,5.....	63
Figura 24 - Voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo NH ₄ Cl 0,5 mol L ⁻¹ ; (b) na presença de quinolina (1,0 x 10 ⁻² mol L ⁻¹). Variando v = (1) 10, (2) 100, (3) 200 mVs ⁻¹ . EPCM/CA, pH 2,0.....	64
Figura 25 - Voltamogramas cíclicos de dois ciclos consecutivos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo NH ₄ Cl 0,5 mol L ⁻¹ ; (b) na presença de quinolina (1,0 x 10 ⁻² mol L ⁻¹). EPCM/CA, pH 2,0, v = 10 mV s ⁻¹	65
Figura 26 - Voltamogramas cíclicos de dois ciclos consecutivos em eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo NH ₄ Cl 0,5 mol L ⁻¹ com adição de quinolina (1,0 x 10 ⁻² mol L ⁻¹) em sentido oxidativo. EPCM/CA, pH 2,0, v = 10 mV s ⁻¹	66
Figura 27 - Voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo NH ₄ Cl 0,5 mol L ⁻¹ ; e na presença de piridina (1,0 x 10 ⁻² mol L ⁻¹) variando v em: (b) 30, (c) 50, (d) 100, (e) 150, (f) 200, (g) 300, (h) 400, (i) 500 mV s ⁻¹ . EPCM/CA, pH 2,5.	69
Figura 28 - Voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo NH ₄ Cl 0,5 mol L ⁻¹ ; na presença de quinolina (1,0 x 10 ⁻² mol L ⁻¹) variando v em: (b) 10, (c) 50, (d) 100, (e) 150, (f) 200, (g) 300, (h) 400, (i) 500 mV s ⁻¹ . EPCM/CA, pH 2,0.	69

- Figura 29 - Voltamogramas obtidos pela DPV em (a) solução tampão B-R 0,02 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹, pH 2,5; e na presença de piridina (1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹) para variação de ν no intervalo de (b) 10 a (n) 500 mV s⁻¹. E_{pulso} = 100 mV, t_p = 7 ms e E_{step} = 7 mV. EPCM/CA..... 73
- Figura 30 - Voltamogramas obtidos pela DPV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹, pH 2,5; e na presença de piridina (1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹) variando ν em: (b) 50, (c) 100 e (d) 150 mV s⁻¹. E_{pulso} = 100 mV, t_p = 7 ms e E_{step} = 7 mV. EPCM/CA..... 74
- Figura 31 - Voltamogramas obtidos pela DPV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹, pH 2,5 e na presença de piridina 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ variando E_{pulso} em: (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 50, (f) 70, (g) 90, (h) 100, (i) 150, (j) 200, (k) 300, (l) 400 e (m) 500 mV. EPCM/CA, ν 50 mV s⁻¹, t_p = 1 ms e E_{step} = 7 mV..... 76
- Figura 32 - Voltamogramas obtidos pela DPV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹, pH 2,5 e na presença de piridina (1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹) variando t_p em: (b) 20, (c) 15, (d) 10, (e) 5, (f) 3, (g) 2, (h) 1 ms. EPCM/CA, ν 50 mV s⁻¹, E_{pulso} = 300 mV e E_{step} = 7 mV..... 78
- Figura 33 - Voltamogramas obtidos pela DPV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹, pH 2,5 e na presença de piridina (1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹) variando E_{step} em: (b) 1, (c) 3, (d) 5, (e) 10, (f) 20, (g) 30, (h) 50 mV. EPCM/CA, ν = 50 mV s⁻¹, E_{pulso} = 300 mV, E_{step} = 7 mV e t_p = 1 ms..... 80
- Figura 34 - Voltamogramas obtidos pela SWV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹, pH 2,5 e na presença de piridina (1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹) variando E_{amp} em (b) 1, (c) 2, (d) 5, (e) 6, (f) 7, (g) 8, (h) 9, (i) 10, (j) 15, (k) 20, (l) 25, (m) 30, (n) 35, (o) 40, (p) 45, (q) 50, (r) 55 mV. EPCM/CA, f = 10 Hz e E_{step} = 10 mV. 82
- Figura 35 - Voltamogramas obtidos pela SWV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹, pH 2,5 e na presença de piridina (1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹) variando f em: (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4, (f) 5, (g) 6, (h) 7, (i) 8, (j) 9, (k) 10, (l) 20, (m) 30, (n) 40, (o) 50 e (p) 100 Hz. EPCM/CA, E_{amp} = 35 mV e E_{step} = 10 mV. 85
- Figura 36 - Voltamogramas obtidos pela SWV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹, pH 2,5 e na presença de piridina (1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹) variando E_{step} em (b) 1, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9, (j) 10, (k) 15 e (l) 20 mV. EPCM/CA, f = 20 Hz e E_{amp} = 35 mV..... 88
- Figura 37 - Voltamogramas obtidos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹, pH 2,5; (b) na presença de piridina 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ para comparar as modalidades: (1) DPV, (2) SWV. EPCM/CA..... 91
- Figura 38 - Voltamogramas obtidos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹, pH 2,0; (b) na presença de quinolina 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ para comparar as modalidades: (1) DPV, (2) SWV. EPCM/CA..... 92
- Figura 39 - Voltamogramas obtidos por DPV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹, pH 2,5; com adições de piridina nos valores: (b) 9,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹, (c) 1,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, (d) 3,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, (e) 6,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, (f) 9,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, (g) 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹,

- (h) $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (i) $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (j) $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (k) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{pulso}} = 300 \text{ mV}$, $t_p = 1 \text{ ms}$, $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$. EPCM/CA. ... 93
- Figura 40 - Voltamogramas obtidos por SWV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0; com adições de quinolina nos valores: (b) $9,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (e) $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (f) $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (g) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (h) $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (i) $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (j) $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (k) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $E_{\text{amp}} = 30 \text{ mV}$, $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$, $f = 7 \text{ Hz}$. EPCM/CA. 94
- Figura 41 - Voltamogramas obtidos por DPV na presença de efluente têxtil em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5; e adições de piridina nos valores: (b) $9,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (e) $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (f) $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (g) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (h) $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (i) $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (j) $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (k) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{pulso}} = 300 \text{ mV}$, $t_p = 1 \text{ ms}$, $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$. EPCM/CA. 97
- Figura 42 - Voltamogramas obtidos por SWV na presença de efluente têxtil em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2; e adições de quinolina nos valores: (b) $9,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (e) $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (f) $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (g) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (h) $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (i) $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (j) $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (k) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $E_{\text{amp}} = 30 \text{ mV}$, $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$, $f = 7 \text{ Hz}$. EPCM/CA. 97
- Figura 43 - Voltamogramas obtidos por DPV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5; com adições de (b) 10, (c) 100 e (d) 1000 μL de efluente têxtil adulterado com piridina. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{pulso}} = 300 \text{ mV}$, $t_p = 1 \text{ ms}$, $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$. EPCM/CA. 100
- Figura 44 - Voltamogramas obtidos por SWV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0; com adições de (b) 10, (c) 100 e (d) 1000 μL de efluente têxtil adulterado com quinolina. $E_{\text{amp}} = 30 \text{ mV}$, $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$, $f = 7 \text{ Hz}$. EPCM/CA. 101
- Figura 45 - Voltamogramas obtidos por DPV em (1) DSS, (2) TX-100, (3) BCTA. Em meio a (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; (b) eletrólito de suporte com adição de tensoativo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (c) eletrólito de suporte na presença de piridina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sem tensoativo e (d) em eletrólito de suporte na presença de piridina e tensoativo. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{pulso}} = 300 \text{ mV}$, $t_p = 1 \text{ ms}$, $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$. EPCM/CA. 103
- Figura 46 - Voltamogramas obtidos por SWV em (1) DSS, (2) TX-100, (3) BCTA. Em meio a (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; em (b) eletrólito de suporte com adição de tensoativo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; em (c) eletrólito de suporte na presença de quinolina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sem tensoativo e (d) em eletrólito de suporte na presença de quinolina e tensoativo. $E_{\text{amp}} = 30 \text{ mV}$, $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$, $f = 7 \text{ Hz}$. EPCM/CA. ... 104
- Figura 47 - Voltamogramas obtidos por DPV. Em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5 e com adição de BCTA: (b) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ na presença de piridina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{pulso}} = 300 \text{ mV}$, $t_p = 1 \text{ ms}$, $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$. EPCM/CA. 105
- Figura 48 - Voltamogramas obtidos por SWV. Em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0 e com adição

- de BCTA: (b) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ na presença de quinolina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $E_{\text{amp}} = 30 \text{ mV}$, $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$, $f = 7 \text{ Hz}$. EPCM/CA..... 106
- Figura 49 - Voltamogramas obtidos por DPV na presença de gasolina em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e BCTA $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5; com adições de piridina: (b) $9,0 \times 10^{-7}$; (c) $1,0 \times 10^{-6}$; (d) $3,0 \times 10^{-6}$; (e) $6,0 \times 10^{-6}$; (f) $9,0 \times 10^{-6}$; (g) $1,0 \times 10^{-5}$; (h) $3,0 \times 10^{-5}$; (i) $6,0 \times 10^{-5}$; (j) $9,0 \times 10^{-5}$ e (k) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{pulso}} = 300 \text{ mV}$, $t_p = 1 \text{ ms}$, $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$. EPCM/CA..... 107
- Figura 50 - Voltamogramas obtidos por SWV na presença de gasolina em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e BCTA $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0; com adições de quinolina: (b) $9,0 \times 10^{-7}$; (c) $1,0 \times 10^{-6}$; (d) $3,0 \times 10^{-6}$; (e) $6,0 \times 10^{-6}$; (f) $9,0 \times 10^{-6}$; (g) $1,0 \times 10^{-5}$; (h) $3,0 \times 10^{-5}$; (i) $6,0 \times 10^{-5}$; (j) $9,0 \times 10^{-5}$ e (k) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $E_{\text{amp}} = 30 \text{ mV}$, $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$, $f = 7 \text{ Hz}$. EPCM/CA..... 107
- Figura 51 - Voltamogramas obtidos por DPV na presença de gasolina em meio (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e BCTA $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5 e adições de piridina em concentrações: (b) $1,0 \times 10^{-6}$, (c) $1,0 \times 10^{-5}$, (d) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{pulso}} = 30 \text{ mV}$, $t_p = 1 \text{ ms}$, $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$. EPCM/CA..... 110
- Figura 52 - Voltamogramas obtidos por SWV na presença de gasolina em meio (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e BCTA $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0 e adições de quinolina em concentrações: (b) $1,0 \times 10^{-6}$, (c) $1,0 \times 10^{-5}$, (d) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $E_{\text{amp}} = 30 \text{ mV}$, $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$, $f = 7 \text{ Hz}$. EPCM/CA..... 110
- Figura 53 - Voltamogramas obtidos por DPV na presença de biodiesel em meio (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e BCTA $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5 e adições de piridina em concentrações: (b) $1,0 \times 10^{-6}$, (c) $1,0 \times 10^{-5}$, (d) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{puls}} = 30 \text{ mV}$, $t_p = 1 \text{ ms}$, $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$. EPCM/CA..... 111
- Figura 54 - Voltamogramas obtidos por SWV na presença de biodiesel em meio (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e BCTA $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0 e adições de quinolina em concentrações: (b) $1,0 \times 10^{-6}$, (c) $1,0 \times 10^{-5}$, (d) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $E_{\text{amp}} = 30 \text{ mV}$, $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$, $f = 7 \text{ Hz}$. EPCM/CA..... 112

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 -	Estudo da influência do pH do eletrólito de suporte no PCZ da PCM/CA.	45
Gráfico 2 -	Variação de I_{pc} com $v^{1/2}$ para avaliar o processo de irreversibilidade para (1) piridina e (2) quinolina.	71
Gráfico 3 -	Apresentação da variação dos valores de I_{pc} e $w_{1/2}$ obtidos pela variação da v em intervalos de 10 a 500 $mV s^{-1}$. Condições: eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 $mol L^{-1}$ contendo NH_4Cl 0,5 $mol L^{-1}$ com adição de piridina $1,0 \times 10^{-4} mol L^{-1}$, por DPV. EPCM/CA.	73
Gráfico 4 -	Apresentação da variação dos valores de I_{pc} e $w_{1/2}$ obtidos pela variação da E_{pulso} em intervalos de 10 a 500 mV. Condições: eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 $mol L^{-1}$ contendo NH_4Cl 0,5 $mol L^{-1}$ com adição de piridina $1,0 \times 10^{-4} mol L^{-1}$, por DPV. EPCM/CA.	76
Gráfico 5 -	Apresentação da variação dos valores de I_{pc} e $w_{1/2}$ obtidos pela variação do t_p em intervalos de 1 a 20 ms. Condições: eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 $mol L^{-1}$, pH 2,5, contendo NH_4Cl 0,5 $mol L^{-1}$ com adição de piridina $1,0 \times 10^{-4} mol L^{-1}$, por DPV. EPCM/CA.	78
Gráfico 6 -	Apresentação da variação dos valores de I_{pc} e $w_{1/2}$ obtidos pela variação do E_{step} em intervalos de 1 a 50 mV. Condições: eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 $mol L^{-1}$, pH 2,5; contendo NH_4Cl 0,5 $mol L^{-1}$ com adição de piridina $1,0 \times 10^{-4} mol L^{-1}$, por DPV. EPCM/CA.	80
Gráfico 7 -	Apresentação da variação dos valores de I_{pc} e $w_{1/2}$ obtidos pela variação do E_{amp} em intervalos de 1 a 55 mV. Condições: eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 $mol L^{-1}$, pH 2,5; contendo NH_4Cl 0,5 $mol L^{-1}$ com adição de piridina $1,0 \times 10^{-4} mol L^{-1}$, por SWV. EPCM/CA.	83
Gráfico 8 -	Apresentação da variação dos valores de I_{pc} e $w_{1/2}$ obtidos pela variação do f em intervalos de 1 a 100 Hz. Condições: eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 $mol L^{-1}$, pH 2,5; contendo NH_4Cl 0,5 $mol L^{-1}$ com adição de piridina $1,0 \times 10^{-4} mol L^{-1}$, por SWV. EPCM/CA.	86
Gráfico 9 -	Apresentação da variação dos valores de I_{pc} e $w_{1/2}$ obtidos pela variação do E_{step} em intervalos de 1 a 20 mV. Condições: eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 $mol L^{-1}$, pH 2,5; contendo NH_4Cl 0,5 $mol L^{-1}$ com adição de piridina $1,0 \times 10^{-4} mol L^{-1}$, por SWV. EPCM/CA.	88
Gráfico 10 -	Apresentação das curvas analíticas obtidas após adições sucessivas de piridina nas concentrações de $9,0 \times 10^{-7}$, $1,0 \times 10^{-6}$, $3,0 \times 10^{-6}$, $6,0 \times 10^{-6}$, $9,0 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-5}$, $3,0 \times 10^{-5}$, $6,0 \times 10^{-5}$, $9,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-4} mol L^{-1}$	95
Gráfico 11 -	Apresentação da curva analítica obtida após adições sucessivas de quinolina nas concentrações de $9,0 \times 10^{-7}$, $1,0 \times 10^{-6}$, $3,0 \times 10^{-6}$, $6,0 \times 10^{-6}$, $9,0 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-5}$, $3,0 \times 10^{-5}$, $6,0 \times 10^{-5}$, $9,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-4} mol L^{-1}$	95
Gráfico 12 -	Apresentação das curvas analíticas obtidas após adições sucessivas de piridina nas concentrações de $9,0 \times 10^{-7}$, $1,0 \times 10^{-6}$, $3,0 \times 10^{-6}$, $6,0 \times 10^{-6}$, $9,0 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-5}$, $3,0 \times 10^{-5}$, $6,0 \times 10^{-5}$, $9,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-4} mol L^{-1}$. Matriz efluente têxtil, EPCM/CA.	98
Gráfico 13 -	Apresentação das curvas analíticas obtidas após adições sucessivas de quinolina nas concentrações de $9,0 \times 10^{-7}$, $1,0 \times 10^{-6}$, $3,0 \times 10^{-6}$, $6,0 \times 10^{-6}$, $9,0 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-5}$, $3,0 \times 10^{-5}$, $6,0 \times 10^{-5}$, $9,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-4} mol L^{-1}$. Matriz efluente têxtil, EPCM/CA.	98
Gráfico 14 -	Apresentação das curvas analíticas obtidas após adições sucessivas de piridina nas concentrações de $9,0 \times 10^{-7}$, $1,0 \times 10^{-6}$, $3,0 \times 10^{-6}$, $6,0 \times 10^{-6}$, $9,0 \times 10^{-6}$,	

	1,0x10 ⁻⁵ , 3,0x10 ⁻⁵ , 6,0x10 ⁻⁵ , 9,0x10 ⁻⁵ e 1,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ . Matriz gasolina, eletrodo de trabalho PCM/CA.	108
Gráfico 15 -	Apresentação das curvas analíticas obtidas após adições sucessivas de quinolina nas concentrações de 9,0x10 ⁻⁷ , 1,0x10 ⁻⁶ , 3,0x10 ⁻⁶ , 6,0x10 ⁻⁶ , 9,0x10 ⁻⁶ , 1,0x10 ⁻⁵ , 3,0x10 ⁻⁵ , 6,0x10 ⁻⁵ , 9,0x10 ⁻⁵ e 1,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ . Matriz gasolina, eletrodo de trabalho PCM/CA.	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Parâmetros e intervalos estudados para DPV.....	38
Tabela 2 -	Parâmetros e intervalos estudados para SWV.....	38
Tabela 3 -	Proporções das pastas de carbono e respectivos voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo NH ₄ Cl 0,5 mol L ⁻¹ , pH 2,5; (b) na presença de piridina 1,0x10 ⁻² mol L ⁻¹ . EPCM/CA, v = 100 mV s ⁻¹	47
Tabela 4 -	Relação das I _{pc} e dos E _{pc} referente à redução da piridina 1x10 ⁻² mol L ⁻¹ frente às proporções 3, 4 e 5 das PCM. Condições: solução tampão B-R 0,02 mol L ⁻¹ contendo NH ₄ Cl 0,5 mol L ⁻¹ , pH 2,5. v =100 mVs ⁻¹	50
Tabela 5 -	Parâmetros utilizados para a determinação da melhor v para piridina.....	70
Tabela 6 -	Parâmetros utilizados para a determinação da melhor v para quinolina.....	70
Tabela 7 -	Valores experimentais para a construção dos gráficos e figuras em DPV.....	75
Tabela 8 -	Valores experimentais para a construção dos gráficos e figuras em DPV.....	77
Tabela 9 -	Valores experimentais para a construção dos gráficos e figuras em DPV.....	79
Tabela 10 -	Valores experimentais para a construção dos gráficos e figuras em DPV.....	81
Tabela 11 -	Valores experimentais para a construção dos gráficos e figuras em SWV.....	84
Tabela 12 -	Valores experimentais para a construção dos gráficos e figuras em SWV.....	87
Tabela 13 -	Valores experimentais para a construção dos gráficos e figuras em SWV.....	89
Tabela 14 -	Comparação entre as modalidades DPV e SWV para piridina.....	90
Tabela 15 -	Comparação entre as modalidades DPV e SWV para quinolina.....	90
Tabela 16 -	Parâmetros analíticos obtidos pela variação de I _{pc} em função de diferentes concentrações de piridina na modalidade DPV no intervalo de 9,0x10 ⁻⁷ a 1,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	96
Tabela 17 -	Parâmetros analíticos obtidos pela variação de I _{pc} em função de diferentes concentrações de quinolina na modalidade SWV, no intervalo de 9,0x10 ⁻⁷ a 1,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	96
Tabela 18 -	Parâmetros analíticos obtidos pela variação de I _{pc} em função de diferentes concentrações de piridina, na modalidade DPV, no intervalo de 9,0x10 ⁻⁷ a 1,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , em meio a efluente têxtil.....	99
Tabela 19 -	Parâmetros analíticos obtidos pela variação de I _{pc} em função de diferentes concentrações de quinolina, na modalidade SWV no intervalo de 9,0x10 ⁻⁷ a 1,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , em meio a efluente têxtil.....	99
Tabela 20 -	Ensaio de recuperação dos analitos piridina e quinolina em efluente têxtil.....	101
Tabela 21 -	Parâmetros analíticos obtidos pela variação de I _{pc} em função de diferentes concentrações de piridina na modalidade DPV no intervalo de 9,0x10 ⁻⁷ a 1,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , em meio à gasolina.....	109
Tabela 22 -	Parâmetros analíticos obtidos pela variação de I _{pc} em função de diferentes concentrações de quinolina na modalidade SWV, no intervalo de 9,0x10 ⁻⁷ a 1,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , em meio à gasolina.....	109
Tabela 23 -	Ensaio de recuperação dos analitos piridina e quinolina em gasolina.....	111
Tabela 24 -	Ensaio de recuperação dos analitos piridina e quinolina em biodiesel.....	112

LISTA DE SIGLAS

AA.	ácido ascórbico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	ácido cítrico
AF	ácido fólico
BCTA	brometo de cetiltrimetilamônio
CA	carvão ativado
CL	concentração letal
CO	monóxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTF	Cadastro Técnico Federal
DBO	demanda bioquímica de oxigênio
DL	dose letal
DPV	voltametria de pulso diferencial
DQO	demanda química de oxigênio
DSS	dodecilsulfato de sódio
E_{amp}	amplitude de potencial
EDS	espectroscopia de raios X por dispersão em energia
EPC	eletrodo de pasta de carbono
E_{pc}	potencial de pico catódico
EPCM	eletrodo de pasta de carbono modificado
EPCM/CA	eletrodo de pasta de carbono modificada com carvão ativado
EPCM/HZSM-5/Ac	eletrodo de pasta de carbono modificada com zeólita tratada com ácido cítrico
EPCM/HZSM-5/OLS	eletrodo de pasta de carbono modificada com zeólita tratada com óxido de lantânio sulfatado
EPCM/OLS	eletrodo de pasta de carbono modificada com óxido de lantânio sulfatado
E_{puls}	potencial de pulso
E_{step}	potencial de degrau
f	frequência
FTIR	infravermelho com transformada de Fourier
HC	hidrocarboneto
HZSM-5	<i>Zeolite Socony Mobil-5</i> - ácida
HZSM-5/AC	zeólita tratada com ácido cítrico
HZSM-5/OLS	zeólita tratada com óxido de lantânio sulfatado
IBAMA	Instituto Brasileiro de Meio Ambiente
IRATR	infravermelho por reflexão total atenuada
I_p	corrente de pico
I_{pc}	corrente de pico catódica
L.D.	limite de detecção
L.Q.	limite de quantificação
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MP	material particulado
NO_x	óxido de nitrogênio
OLS	óxido de lantânio sulfatado
PCZ	potencial de carga zero
RETP	registro de emissões e transferência de poluentes

SO _x	óxido de enxofre
SWV	voltametria de onda quadrada
t _p	tempo de pulso
TX-100	tritonX-100
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos EUA
w _{1/2}	largura de pico à meia altura
v	velocidade de varredura
ρ	resistividade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS.....	23
2.1	Geral.....	23
2.2	Específicos.....	23
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	24
3.1	Moléculas organonitrogenadas: quinolina e piridina	24
3.2	Piridina e quinolina em efluentes têxteis.....	25
3.3	Piridina e quinolina em (bio)combustível	27
3.4	Eletrodo de trabalho à base de pasta de carbono modificada e materiais modificadores	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	Reagentes e soluções.....	33
4.2	Amostras	33
4.3	Instrumentação.....	34
4.4	Metodologia	35
4.4.1	Preparo das pastas de carbono modificadas.....	35
4.4.2	Caracterização do potencial zeta	36
4.4.3	Montagem dos eletrodos de pasta de carbono.....	36
4.4.4	Avaliação eletroquímica dos eletrodos de pasta de carbono modificada.....	37
4.4.5	Estudo do eletrólito de suporte	37
4.4.6	Estudo do tensoativo	37
4.4.7	Estudo do comportamento das moléculas de piridina e quinolina pelas técnicas voltamétricas	37
4.4.8	Quantificação na ausência de matriz	38
4.4.9	Quantificação na presença de matriz	39
4.4.10	Ensaio de recuperação	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	Estudo dos modificadores zeolíticos e óxido de lantânio sulfatado em pasta de carbono.....	40
5.2	Estudo do modificador carvão ativado em pasta de carbono	42
5.3	Caracterização das superfícies das pastas de carbono modificadas.....	44
5.4	Efeito da variação do aglutinante silicone e óleo mineral em pasta de carbono	46
5.5	Estudo da proporção dos componentes da pasta de carbono	47
5.6	Estudo do eletrólito de suporte	51
5.7	Estudo do pH	53
5.8	Comportamento cíclico da piridina e quinolina.....	58
5.8.1	Caracterização do processo de transferência de massa e mecanismos na interface do eletrodo	59
5.8.2	Caracterização do processo de transferência de carga e mecanismos de redução das moléculas de piridina e quinolina	62
5.9	Estudo da voltametria de pulso diferencial	72
5.9.1	Influência da velocidade de varredura para redução da piridina e quinolina....	72
5.9.2	Influência da amplitude de pulso para a redução de piridina e quinolina	75
5.9.3	Influência do tempo de pulso para redução das moléculas de piridina e quinolina	77
5.9.4	Influência do incremento de varredura para redução da piridina e quinolina ..	79
5.10	Estudo da voltametria de onda quadrada para as moléculas piridina e quinolina	81

5.10.1	Influência da amplitude de pulso.....	82
5.10.2	Influência da frequência para redução das moléculas de piridina e quinolina...	84
5.10.3	Influência do incremento de varredura	87
5.11	Comparação entre as modalidades voltamétricas DPV e SWV	89
5.12	Estudo de pré-concentração nas modalidades pulso diferencial e onda quadrada	92
5.13	Quantificação das moléculas de piridina e quinolina na ausência de matriz	93
5.14	Quantificação de piridina e quinolina em efluente têxtil.....	96
5.14.1	Ensaio de recuperação	100
5.15	Estudo das condições para quantificação de piridina e quinolina em (bio)combustível	102
5.15.1	Estudo do tensoativo para solubilização do (bio)combustível	102
5.15.2	Estudo do pH do eletrólito suporte contendo BCTA	105
5.15.3	Estudo da concentração do surfactante BCTA	105
5.15.4	Quantificação de piridina e quinolina em gasolina.....	106
5.15.5	Ensaio de recuperação	110
6	CONCLUSÃO	114
	REFERÊNCIAS	116
	ANEXOS	121

1 INTRODUÇÃO

A classe dos organonitrogenados é considerada poluente ambiental, pois a maioria desses compostos apresenta potencial carcinogênico e mutagênico. A toxicidade associada a esses compostos pode estar relacionada com a sua forma recalcitrante, não sendo biodegradados pelos organismos presentes, favorecendo, assim, a acumulação no meio ambiente, atingindo concentrações superiores à dose letal (DL) de alguns organismos. Em organismos aquáticos, por exemplo, esses valores ficam entre 39 e $434 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (FISP, 2016).

Dentre os organonitrogenados, as moléculas de piridina e quinolina são utilizadas como moléculas modelo para estudos e monitoramento de contaminação ambiental. Essas moléculas, devido à difícil degradação e ao poder poluente, compõem uma lista de 129 substâncias tóxicas, orgânicas e inorgânicas, discriminadas pela *Environmental Protection Agency* (USEPA). Devido à toxicidade, estas substâncias estão sujeitas a leis regulatórias específicas e seu uso industrial tende a ser evitado por meio da substituição por outras substâncias menos tóxicas, sendo este o princípio da Química Verde, que preza pela prevenção da poluição causada por atividades na área de química (USEPA, 2009).

Embora haja toxicidade, as moléculas organonitrogenadas estão presentes nas indústrias têxteis, como parte das moléculas dos corantes e aditivos para a sua fixação nas fibras. O maior problema relatado está na não biodegradabilidade dessas moléculas no tratamento dos efluentes têxteis, devido à estabilidade que elas apresentam no meio ambiente.

Outra fonte de contaminação ambiental por compostos organonitrogenados são os resíduos e alguns produtos das refinarias de petróleo, tais como os combustíveis. Essas moléculas ocorrem naturalmente nesse meio e são precursoras dos óxidos de nitrogênio (NO_x) que são liberados após a combustão, contribuindo com o fenômeno chuva ácida.

Neste contexto, é de suma importância o monitoramento destes compostos no ambiente e de fontes poluidoras. Assim, técnicas de análises que ofereçam sensibilidade, rapidez, praticidade e pouca geração de resíduos devem ser exploradas para a quantificação dos organonitrogenados em diversificadas matrizes.

As técnicas voltamétricas se destacam devido à sensibilidade e aos bons limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), bem como à possibilidade de se determinar diretamente a concentração das espécies, sem as etapas prévias de separações e pré-tratamentos da amostra, tornando as análises mais rápidas, quando comparadas às técnicas cromatográficas. Além

disso, as metodologias e os processos desenvolvidos, utilizando as técnicas voltamétricas, usam e geram menor quantidade de reagentes, quando comparadas à cromatografia.

A utilização de eletrodos de pasta de carbono modificados (EPCM) apresenta vantagens sobre eletrodos sólidos para estudos voltamétricos, devido à facilidade de modificação, sendo possível modificar todo o eletrodo e não somente a superfície, evitando desgaste do modificador conforme utilizações nas análises. A modificação da pasta de carbono é essencial para a melhoria das propriedades eletroquímicas das análises, tais como sensibilidade, estabilidade e especificidade. Essas características são obtidas quando se conhecem as propriedades físicas e químicas dos modificadores empregados. No presente trabalho, foram aplicados o óxido de lantânio sulfatado (OLS) com características catalíticas, o carvão ativado (CA) com características adsorptivas e as zeólitas HZSM-5 (forma ácida da *Zeolite Socony Mobil-5*) tratadas quimicamente, que apresentam características catalíticas e adsorptivas. Além disso, não há dificuldades em preparar esses EPCM, pois não utilizam nenhum processo além de homogeneização dos componentes.

Para utilização dos EPCM, procedimentos de renovação da superfície do eletrodo devem ser aplicados entre uma análise e outra, podendo ser lixamento manual, limpeza eletroquímica ou a troca da pasta que apresenta custo relativamente baixo. Mesmo tendo essa limpeza envolvida entre as análises, são técnicas vantajosas em relação às técnicas cromatográficas, uma vez que os aparelhos de cromatografia também necessitam de limpeza e ainda envolvem reagentes para isso, gerando resíduos.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Este estudo foi realizado com o objetivo de desenvolver eletrodos à base de pasta de carbono modificada com materiais catalíticos e materiais adsorptivos para detecção e quantificação das moléculas de piridina e quinolina em efluentes têxteis e combustíveis, bem como em biocombustíveis. Busca-se, ainda, elucidar os mecanismos redox apresentados pelas espécies de interesse.

2.2 Específicos

Os objetivos específicos foram:

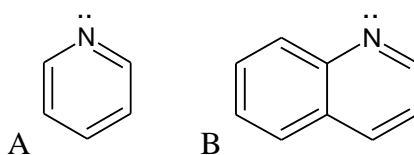
- a) fabricar e testar eletrodos de trabalho à base de pasta de carbono modificada com os materiais zeólita tratada com óxido de lantânio sulfatado (HZSM-5/OLS), zeólita tratada com ácido cítrico (HZSM-5/AC), OLS e CA, verificando a melhor proporção de grafite, aglutinante (óleo mineral e silicone) e modificador;
- b) estudar o comportamento eletroquímico das moléculas de piridina e quinolina frente ao EPCM/HZSM-5/AC, EPCM/HZSM-5/OLS, EPCM/OLS e EPCM/CA, utilizando voltametria cíclica e comparar o desempenho analítico destes eletrodos;
- c) utilizar a voltametria cíclica para propor os mecanismos redox envolvidos nas análises das moléculas-modelo;
- d) caracterizar a carga superficial das PCMs mediante diversos valores de pH, por meio da técnica de análise do Potencial Zeta (PCZ);
- e) empregar as técnicas eletroquímicas nas modalidades voltametria de pulso diferencial (DPV) e voltametria de onda quadrada (SWV) e otimizar os parâmetros voltamétricos para aumento da sensibilidade durante as análises de piridina e quinolina;
- f) desenvolver e aplicar uma metodologia eletroquímica para a determinação e a quantificação das moléculas de piridina e quinolina em efluente têxtil e (bio)combustível, utilizando a superfície com a melhor resposta.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Moléculas organonitrogenadas: quinolina e piridina

As moléculas piridina (FIGURA 1A) e quinolina (FIGURA 1B) fazem parte do grupo dos alcaloides, que são substâncias extraídas, principalmente, de plantas, mas que também podem estar presentes em alguns fungos e animais. Os alcaloides, durante a história, foram utilizados como medicamentos, veneno e “poções mágicas”. Eles apresentam caráter básico do tipo Lewis e pertencem ao grupo de compostos nitrogenados orgânicos, que possuem anéis heterocíclicos contendo nitrogênio (YÚFERA, 2005).

Figura 1 - Representação das estruturas moleculares de (A) piridina e (B) quinolina.



Fonte: ALLINGER (1983).

Piridina e quinolina são voláteis, apresentam cheiro desagradável e riscos carcinogênicos, teratogênicos e mutagênicos para os seres humanos. Podem causar efeitos adversos a órgãos respiratórios e reprodutivos (pode provocar esterilidade em homens), além de serem prejudiciais ao meio ambiente, por serem consideradas poluentes orgânicos recalcitrantes, representando um desafio para o processo de tratamento biológico tradicional. Por isso, já foram realizados estudos de processos e materiais para a biodegradabilidade dessas moléculas (MASZENAN et al., 2011; YAN et al., 2013; CHANG et al., 2014; SHEN et al., 2014).

Além de serem compostos naturais obtidos das plantas, as moléculas de piridina e quinolina também são derivadas do petróleo e aplicadas na indústria química para a produção de pesticidas, substâncias para a preservação da madeira, explosivos, indústrias farmacêuticas, na fabricação de produtos, como tintas, corantes, produtos de borracha e adesivos, impermeabilização de tecidos e para elevar a solubilidade de corantes em água. Devido à toxicidade, fabricantes, processadores e profissionais que utilizam a piridina são obrigados a relatar, anualmente, quantidades de liberações desta substância no meio ambiente. Assim, o Ministério do Meio Ambiente (MMA) criou o Registro de Emissões e Transferência de

Poluentes (RETP), no qual os dados e as informações sobre a piridina foram incluídos no formulário eletrônico utilizado para a declaração anual, a fim de atender às exigências do Cadastro Técnico Federal CTF/IBAMA (TOXICOLOGICAL PROFILE FOR PYRIDINE, 1992; OCAMPO-PEREZ et al., 2010; ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OF UNITED STATES OF AMERICA- USEPA, 1988; RAMAN et al., 2014; SHEN et al., 2014; ZALAT et al., 2013; MMA, 2010).

A quinolina é uma molécula pouco solúvel em água, com maior tendência à lipofilicidade. É aplicada como bactericida para impregnar algodão em indústrias têxteis, antifúngicos, antissépticos urinários e cirúrgicos, entre outras. É considerada importante como matéria-prima, mesmo apresentando-se tóxica, na fabricação de pneus e de drogas sintéticas (SIDEROPOULOS, SECHT, 1984; MINAKO et al., 1977; MARELLA et al., 2013; CAREY, 2009; ALLINGER, 1983; YAN et al., 2013).

Lijzen et al. (2001) compilaram artigos nos quais expressam avaliação de risco humano, MPR_{humano} , definido como a quantidade de uma substância a que qualquer indivíduo humano pode ser exposto diariamente durante a vida útil, sem risco significativo para a saúde. Esse MPR_{humano} abrange a exposição oral e inalatória, bem como riscos cancerígenos e é geralmente expresso como uma dose diária tolerável (TDI), tanto pela exposição por ingestão oral quanto pela concentração tolerável no ar (TCA). Para a piridina esses valores são referentes à TDI igual a $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ e TCA igual a $120 \mu\text{g m}^{-3}$, e as moléculas atacam, principalmente, o sistema nervoso central, o fígado, os rins e o trato gastrointestinal.

Quanto à dose letal (DL) das moléculas de quinolina e piridina para animais, a concentração é estimada em intervalo de unidade de mM a μM (FISP, 2016).

Devido à diversidade do número de aplicações das moléculas de piridina e quinolina, bem como a toxicidade apresentada por elas para humanos e animais, e a necessidade de controle nos resíduos gerados, optou-se por utilizá-las como moléculas-alvo para aplicação do eletrodo de trabalho desenvolvido neste trabalho.

3.2 Piridina e quinolina em efluentes têxteis

As indústrias têxteis são consideradas poluidoras por descartarem reagentes tóxicos sem o devido tratamento. Dentre estes reagentes, encontra-se a classe dos corantes azo, antraquinona, triarilmetano, triazina, oxima, acridina e quinolina. Esses corantes, juntamente com os produtos de fixação das cores nas fibras dos tecidos, são responsáveis pelos elevados valores das análises de demanda química de oxigênio (DQO) e de demanda bioquímica de

oxigênio (DBO) nos efluentes de tingimento. Segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), a DQO é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de efluentes industriais, sendo muito útil quando utilizada conjuntamente com a DBO para observar a biodegradabilidade de despejos. Na análise de DQO é utilizado dicromato de potássio para oxidação de compostos orgânicos. No entanto, este reagente não oxida hidrocarbonetos aromáticos, como quinolina e piridina, não sendo eficiente a quantificação de DQO para análises de efluentes têxteis que contenham essas moléculas (CETESB, 2010; BASTIAN; ROCCO; MARTIN, 2009).

Algumas leis no Brasil regulamentam o descarte correto dos efluentes têxteis para evitar que resíduos tóxicos poluam o meio ambiente, provocando desastres ambientais. Como exemplo, citam-se a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 430 de 2011, que estabelece limites para o lançamento de efluentes em corpo receptor; a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 5 de maio de 2008, que estabelece as condições e os padrões de lançamento de efluentes e a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 26, de 18 de dezembro de 2008, que dispõe sobre procedimentos gerais de natureza técnica e administrativa a serem observados no exame de pedidos de outorga para o lançamento de efluentes em corpos de água superficiais. Estas são as normativas vigentes para o controle do lançamento de efluentes no estado de Minas Gerais (BRASIL, 2011; BRASIL, 2008a; BRASIL, 2008b).

Porém, nenhum desses órgãos brasileiros limita exclusivamente a emissão de piridina e quinolina, mas fazem menção a leis internacionais. Sugerem, ainda, seguir os parâmetros e os limites máximos permitidos para esses compostos contidos no lixiviado caracterizados pela USEPA em “Toxicity Characteristics”. Segundo Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), que adota a USEPA, consideram-se tóxicos os resíduos (sólidos e líquidos) de fundo de coluna de extração da produção de metiletilpiridinas e águas residuárias (incluindo águas de lavador de gás, águas de condensadores e águas de separação) originadas na produção de carbamatos e hidróxido de amônio, por apresentarem piridina em sua composição, limitando o valor máximo em $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ deste composto (USEPA, 2009; ABNT, 2004).

O governo holandês publicou, em 1995 e em 2000, uma proposta de valores de concentração de risco grave para contaminação de solo e água subterrânea para diversos contaminantes, dentre eles a piridina. Essa legislação inclui os valores de 50 mg kg^{-1} para solo e $57.000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para águas subterrâneas. Não há valores de referência para quinolina, sendo este composto tratado como carcinogênico por ser aromático (LIJZEN, et al. 2001).

3.3 Piridina e quinolina em (bio)combustível

A produção de derivados de petróleo com teores cada vez mais baixos de contaminantes tem sido uma preocupação mundial crescente. No Brasil, o CONAMA instituiu, em caráter nacional, a Resolução CONAMA nº 18, de 6 de maio de 1986, com o objetivo de, dentre outros, reduzir os níveis de emissão de gases veiculares como monóxido de carbono (CO), NO_x, hidrocarbonetos (HC), material particulado (MP), aldeídos, óxidos de enxofre (SO_x), compostos de chumbo e dióxido de carbono, em atendimento aos padrões de qualidade do ar, especialmente nos centros urbanos (BRASIL, 1986).

As fases para veículos leves e pesados já foram todas implantadas, conseguindo a diminuição de SO_x, MP e CO com diversas medidas, dentre elas a adição de biocombustíveis em combustíveis derivados do petróleo, bem como a utilização direta deles. Assim, em 2017, têm-se os combustíveis gasolina com adição de 27% de bioetanol, bioetanol puro e biodiesel em adição ao diesel (8%). A nova fase do Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores - Máquinas Agrícolas e Rodoviárias-I (PROCONVE-MAR-1) é fazer com que tratores agrícolas e colheitadeiras a diesel comercializadas no Brasil sejam equipados com motores menos poluentes e que aceitem o biodiesel. Segundo a Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA), a redução da emissão de poluentes atmosféricos é bastante significativa, podendo chegar a 85% de redução na emissão de particulados e a até 75% na emissão de NO_x, que são prejudiciais à saúde humana (BRASIL, 2015).

Os contaminantes organonitrogenados, além de estarem associados a problemas ambientais, também estão associados a problemas de corrosão de motores e na estocagem dos combustíveis. Para a diminuição desses contaminantes no produto final, são aplicados processos de retirada destes compostos, tais como hidrogenitrogenação (HDN) e adsorção na matéria-prima, o que reduz a gravidade da poluição, facilitando o cumprimento das novas regulamentações. Assim, é essencial o monitoramento do material pós-tratamentos para verificar a eficiência desses processos que são aplicados, bem como a qualidade do combustível (LAREDO, et al., 2013; WANG, et al., 2014; TAN, et al., 2017).

Quanto aos biocombustíveis, apesar de emitirem menos poluentes ao meio ambiente, comparados aos combustíveis fósseis, tem-se observado um aumento considerável de NO_x ao serem utilizadas misturas de biocombustíveis e combustíveis. Hajbabaie et al. (2012) realizaram um estudo comparando a adição de biodiesel em diesel em três porcentagens (20%, 50% e 100%), assim como a matéria-prima de fabricação do biodiesel (sendo utilizadas

a gordura animal e óleo de soja). Os resultados obtidos pelos pesquisadores foram um aumento expressivo na emissão de NO_x em quaisquer das proporções, quando comparada às emissões do diesel. Além disso, os autores notaram aumentos maiores da emissão quando utilizado o biodiesel obtido da soja. Concluíram que o aumento das emissões de NO_x estão interligados à quantidade de nitrogênio na matéria-prima utilizada para a fabricação do biodiesel, ao tipo de motor utilizado na queima e ainda acrescentam a necessidade do uso de atenuadores de emissão desses gases para o futuro aumento da porcentagem de biodiesel ao diesel.

Shahir; Jawahar e Suresh (2015) realizaram uma revisão sobre o aumento de NO_x com a utilização de bioetanol puro ou em misturas, compilando diversos experimentos e divergentes opiniões. Porém, os autores verificaram que a maioria dos pesquisadores relata um aumento da emissão de NO_x diretamente proporcional ao aumento de temperatura e tempo de injeção dos biocombustíveis. Adicionam ainda que em poucos trabalhos houve resultados em que a proporção de emissão de NO_x de bioetanol fosse menor do que as emissões obtidas pelo diesel. Novamente apontam que essa correlação está interligada com a quantidade de nitrogênio orgânico presente na biomassa de fabricação do etanol.

3.4 Eletrodo de trabalho à base de pasta de carbono modificada e materiais modificadores

A primeira proposta de EPC foi atribuída a Adams, em 1958, quando tentava preparar um eletrodo gotejante de grafite para ser utilizado em potenciais mais positivos. Em 1963, o EPC foi utilizado pela primeira vez como pasta para determinar os metais ouro e prata, utilizando a voltametria de redissolução anódica. Em 1965, Schultz e Kuwana publicaram o primeiro artigo relatando a modificação do EPC com compostos orgânicos (ADAMS, 1958; OLSON; ADAMS, 1963; SCHULTZ; KUWANA, 1965).

Os eletrodos de pasta de carbono modificados (EPCM) são formados pela mistura de carbono na forma grafite em pó, pelo modificador e pelo aglutinante, que é uma substância orgânica capaz de unir o grafite e o modificador até a consistência de uma pasta. O aglutinante deve ser apolar, se trabalhado em meio aquoso, sendo os mais utilizados os óleos e os silicones, devido à viscosidade (SVANCARA et al., 2012).

A principal razão de se modificar um eletrodo é a obtenção de um novo sensor com propriedades desejáveis frequentemente pré-definidas, tais como aumento da sensibilidade e especificidade, para análises variadas. Além disso, a modificação de eletrodos de pasta de

carbono é um procedimento simples que permite a obtenção de uma nova superfície modificada a cada análise (SVANCARA et al., 2012).

O conhecimento das propriedades estruturais dos materiais modificadores é importante para o aprimoramento de suas aplicações. A interface entre o material do EPCM e o eletrólito deve ser bem conhecida para que possa ser utilizada com maior eficiência. Teixeira et al. (2014) utilizaram EPCM com nanotubos de carbono para quantificação de arsênio em amostras de cachaça e observaram que a modificação com nanotubos de carbono não funcionalizados e de paredes múltiplas forneceu à pasta de carbono um aumento na corrente de pico de redução do arsênio, contribuindo para a menores limites de detecção ($\mu\text{g kg}^{-1}$).

Kingsley et al. (2015) estudaram a determinação simultânea de ácido ascórbico (AA) (importante para o metabolismo humano e utilizado como antioxidante em indústrias alimentícias) e ácido fólico (AF) (atua como coenzima para controlar a geração de ferro heme e a falta desse compostos se estende à anemia gigantocítica, neurose, descentralização mental, leucopenia), usando EPCM com nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4). O estudo da proporção dos componentes da pasta de carbono foi realizado, obtendo-se melhores resultados com 66:04:30 (% m/m) grafite: Fe_3O_4 :óleo mineral. A técnica voltamétrica utilizada foi DPV em intervalo de potencial de +0,0 a +1,3 V, com velocidade de varredura (v) de 10 mV s^{-1} e amplitude de 50 mV. Os analitos foram determinados em meio a solução tampão de ftalato de potássio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 4 em formulações farmacêuticas, fluido biológico e suco de fruta. De acordo com os pesquisadores, a modificação elevou a taxa de oxidação de AA e AF aumentando a corrente de pico e corroborando a sensibilidade do eletrodo. Os LD foram de $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, para AA e AF, respectivamente. Para fins de comparação, os autores realizaram as mesmas análises com EPC não modificado e obtiveram menores correntes de pico e menor sensibilidade nas análises.

Pardakhty et al. (2016) modificaram a pasta de carbono com nanopartículas de NiO e utilizaram líquido iônico, como aglutinante, para aumento da transferência eletrônica. Por meio da técnica SWV, os autores analisaram traços de AA em fármacos e amostras de alimentos. O AA é muito importante no metabolismo biológico, atuando como agente de redução em várias vias metabólicas, síntese e manutenção de colágeno, no combate aos radicais livres, contribuindo para a redução do nível de colesterol, além de atuar na imunidade, em doenças de pele e outros. Portanto, devido à importância biológica do AA, a sua determinação é essencial nas indústrias farmacêuticas e de alimentos. Assim, os autores aplicaram o EPCM em meio à solução tampão fosfato como eletrólito de suporte, obtendo linearidade no intervalo de 0,8 a $380,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, com sensibilidade de $0,0158 \mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$ e

LD de $0,04 \mu\text{mol L}^{-1}$, concluindo ser um eletrodo sensível para a análise de ácido ascórbico com o uso de materiais catalíticos como modificador.

O uso de materiais modificadores com propriedades adsorptivas tem como objetivo o fornecimento de grupos funcionais para especificação de materiais de interesse no processo eletroquímico. Nesse processo, o eletrodo participa da reação promovendo sítios ativos para a adsorção e a transferência eletrônica em reações eletroquímicas. Os materiais zeolíticos apresentam propriedades adsorptivas que podem ser exploradas para aplicações eletroquímicas, como estabilidade térmica e superfície condutora. As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos estruturados em redes cristalinas tridimensionais compostas de tetraedros tipo TO_4 ($T = \text{Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co}$), unidos no vértice por um átomo de oxigênio. Ainda, pode-se trabalhar com modificações químicas desses compostos no intuito de aumentar a condutividade e a seletividade por meio de tratamentos químicos que podem tornar a superfície ácida ou básica (ROLISON, 1990; TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

Abrishamkar e Kahkeshi (2013) relataram a síntese, a caracterização e a aplicação de nanozeólita ZSM-5 como modificador na pasta de carbono. Esse material sintetizado tem tamanho médio de partícula de 60 nm e foi caracterizado utilizando difração de raios X, infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os autores empregaram EPCM para estudo da oxidação eletrocatalítica de formaldeído. Após a preparação do EPCM utilizando a zeólita sintetizada, a oxidação eletrocatalítica de formaldeído em solução alcalina foi investigada utilizando a modalidade voltamétrica cíclica com resultados satisfatórios de LD e LQ, bem como linearidade do método de análise empregado.

Outro material adsorvente utilizado como modificador é o CA. Este material apresenta poros pequenos que proporcionam uma grande área superficial efetiva e alta estabilidade térmica. Os CA são, na maioria, de origem vegetal, obtidos a partir de fontes renováveis e estão disponíveis na forma granulada e pulverizada. A estrutura consiste em uma matriz tridimensional distorcida de folhas e tiras de cristais hexagonais aromáticas. Esta estrutura cria poros angulares entre as folhas de dimensões moleculares que dão origem a muitas das propriedades de adsorção do CA. Além disso, a presença de grupos funcionais, fenóis, carbonilas, carboxílicos, lactonas, anidridos, cetonas e outros, presentes na superfície desses compostos, contribui para o aumento da sensibilidade do eletrodo (BAGREEV et al., 2004).

Gholivand e Mohammadi-Behzad (2013) analisaram o princípio ativo cloridrato de metformina em fármacos e urina humana utilizando um EPCM com CA e cobre(II). A metformina é um composto rico em grupo amino, frequentemente utilizado para o tratamento de diabetes do tipo 2. Os autores quantificaram o analito em ambas as amostras, com recuperação de 102% para fármacos e 96,8% para urina, além de um LD de $0,009 \mu\text{mol L}^{-1}$ pela técnica DPV.

Os óxidos metálicos também apresentam características intrínsecas que contribuem para a melhoria da sensibilidade de eletrodos. Esses materiais têm propriedades ácidas que proporcionam atração de moléculas básicas para a sua superfície. Estes óxidos, quando são sulfatados, têm sua atividade catalítica aumentada devido à formação de sítios catalíticos conhecidos como superácidos. A superacidez destes materiais é atribuída à formação de vários sítios ácidos de Brønsted, que são vizinhos a sítios ácidos de Lewis, e ambos os sítios tendem a aumentar a acidez desses catalisadores. Além disso, os óxidos metálicos apresentam as características intrínsecas de metais, como boa condutibilidade elétrica, parâmetro primordial para o aumento de LQ e LD (NODA et al., 2005).

Kalambate, Rawool e Srivastava (2016) propuseram um método sensível para a determinação de pirazinamida (PZN) usando EPCM com grafeno-óxido de zinco (GNS-ZnO-CPE). A PZN, também denominada pirazinacarboxamida, é um fármaco amplamente utilizado no tratamento da tuberculose. A caracterização superficial do eletrodo foi feita utilizando-se difração de raios X, MEV e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). A resposta eletrocatalítica de PZN em GNS-ZnO-CPE foi medida utilizando-se voltametria cíclica, DPV e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Além disso, estudos de impedância eletroquímica revelaram que o menor valor de R_{ct} foi observado no GNS-ZnO-CPE, em comparação com o CPE, evidenciando sua boa condutividade e utilização como modificador. Sob as condições otimizadas, I_p (μA) foi proporcional à concentração de PZN na faixa de $1,5 \times 10^{-7}$ a $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com um L.D. de $4,31 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. O sensor eletroquímico proposto apresentou adequada recuperação, com resultados superiores a 90%, em formulações farmacêuticas, amostras de soro de urina e sangue.

Zeólita mordenita (MOR) foi impregnada com lantânio e aplicada como modificador em EPC para análises de íons Cd(II) em água potável. A composição otimizada da pasta foi a relação 65:5:30 (% m/m) (grafite:zeólita:parafina), na qual apresentou o melhor comportamento eletroquímico. O comportamento eletrocatalítico deste eletrodo foi investigado na detecção de Cd(II) utilizando SWV em solução tampão fosfato (pH 4), obtendo-se coeficiente de correlação de 0,999 e 0,998, para concentrações maiores e menores,

respectivamente. Os autores obtiveram LQ de $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e LD de $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$ (ISMAIL et al., 2016).

Porém, a utilização dos EPCM e das técnicas voltamétricas requer procedimentos minuciosos durante as análises, tais como limpeza da superfície do eletrodo de trabalho entre as análises; verificação da sua estabilidade e sua reprodutibilidade; utilização de eletrodos adequados para matrizes orgânicas ou aquosas e desaeração do eletrólito de suporte quando potenciais catódicos são aplicados. Todavia, quando se comparam as técnicas voltamétricas com as técnicas cromatográficas, método mais antigo e mais utilizado em análises de compostos organonitrogenados, tem-se também a necessidade da escolha e da limpeza das colunas cromatográficas, que geram grande quantidade de resíduos, além de cuidados nos parâmetros de trabalho, como estabilidade da temperatura e pressão, bem como o tempo despendido para a realização das análises, cujas técnicas voltamétricas não necessitam mais que cinco minutos e a quantidade de resíduos gerados é bastante pequena, quando comparada à quantidade gerada pela cromatografia (KILBANE et al., 2000; PIRSA e ALIZADEH, 2011; DUTRIEZ et al., 2011; LU et al. 2013).

Além disso, Okumura e Stradiotto (2007) desenvolveram uma metodologia para a determinação de piridina, quinolina, carbazol e indol em combustíveis utilizando a modalidade DPV. Os autores realizaram o tratamento prévio das amostras de gasolina e diesel, pré-concentração e extração dos analitos, utilizando resina de troca iônica (Amberlyte IR-120 H) e metanol contendo etilamina 1% (v/v). Esse extrato foi submetido à secura em atmosfera de nitrogênio e redissolvido em 10 mL de eletrólito de suporte. O eletrodo de trabalho foi de carbono vítreo, obtendo um pico de redução em $-1,95 \text{ V vs. Ag|eletrodo de referência KCl}_{\text{sat}}|\text{AgCl}$, referente à quinolina e $-2,52 \text{ V vs. Ag|eletrodo de referência KCl}_{\text{sat}}|\text{AgCl}$, referente à piridina. O método proposto mostrou linearidade de $0,10$ a 300 mg L^{-1} , LD de $5,05$ e $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ e LQ de $16,8$ e $8,45 \mu\text{g L}^{-1}$ para quinolina e piridina, respectivamente.

Diante dos trabalhos apresentados, verifica-se que os EPCM, com materiais adsortivos e catalíticos, bem como as técnicas voltamétricas, são promissores para a quantificação e a detecção de compostos organonitrogenados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e soluções

Para a fabricação da pasta de carbono utilizaram-se grafite em pó (Synth), os aglutinantes silicone e óleo mineral (Nujol®) e os modificadores OLS, HZSM-5/OLS, HZSM-5/AC e CA comercial (Quimitec).

Foram utilizados os sais cloreto de potássio (KCl, 99%, Merck), tetrafluorborato de tetrabutilamônio (TBABF₄, C₁₆H₃₆BF₄N, 99%, Sigma-Aldrich) e cloreto de amônio (NH₄Cl, 98%, Synth), para estudo do eletrólito de suporte, bem como solução tampão Britton-Robinson (B-R) (ácido acético (CRQ), ácido bórico (Pró-química) e ácido fosfórico (Synth)) 0,02 mol L⁻¹, pH 2, para acidificação do meio.

Nas análises das amostras de (bio)combustível, o eletrólito de suporte foi composto também por tensoativos, os quais foram estudados em três classes que são: aniônica, utilizando dodecilsulfato de sódio (DSS) (Synth, 90%); neutro, utilizando Triton X-100 (TX-100) (Sigma-Aldrich) e catiônico, utilizando brometo de cetiltrimetilamônio (BCTA) (Acros), todos em concentração inicial de 1,0x10⁻² mol L⁻¹ em meio aquoso.

Os padrões de piridina (99,4%) e quinolina (97%) foram obtidos pela Fluka e Sigma Aldrich, respectivamente. Todas as soluções foram preparadas em água ultrapura purificada pelo sistema Millipore-MilliQ (Milli-Q® Corporation Bedford, EUA) ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega$), à temperatura ambiente. Os devidos cuidados com a manipulação e as análises dessas moléculas foram tomados utilizando-se equipamentos de proteção individual e coletiva.

Todos os resíduos gerados foram estocados em frascos devidamente rotulados e, no final do trabalho, entregues ao Laboratório de Gerenciamento de Resíduos Químicos (LGRQ), da Universidade Federal de Lavras..

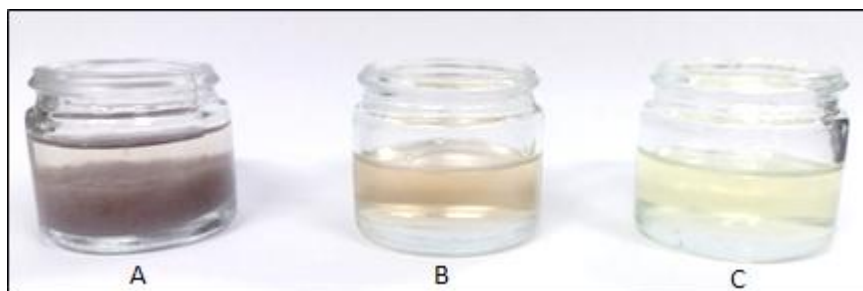
4.2 Amostras

Nos ensaios de recuperação foram utilizadas amostras reais de efluente têxtil, gasolina e biodiesel. O efluente têxtil foi cedido pela empresa Papi têxtil Ltda., situada na cidade de São Gonçalo do Pará, MG. Essa empresa trabalha com corantes diversos para tingimento de tecidos e papéis adsorventes, como fraldas descartáveis. A amostra foi coletada em frasco cor âmbar previamente lavado e seco e estocada em geladeira. Trata-se de uma amostra heterogênea, contendo um precipitado de coloração cor roxa.

As amostras de gasolina foram adquiridas em um posto de combustíveis da cidade de Lavras, MG e a amostra de biodiesel (fabricado a partir de sementes de girassol) foi cedida pelo laboratório G-óleo, da Universidade Federal de Lavras (UFLA), tendo sido coletadas em frasco cor âmbar previamente lavados e secos, e estocadas em geladeira.

Na Figura 2 estão apresentadas as amostras de efluente têxtil, gasolina e biodiesel, respectivamente.

Figura 2- Amostras de (A) efluente têxtil, (B) gasolina e (C) biodiesel.



Fonte: Do autor (2017).

4.3 Instrumentação

Para as análises eletroquímicas, foi utilizado um sistema multifuncional composto por um bipotenciostato/galvanostato Dropsens μ start 400 Metrohm e, para a obtenção dos dados, foi utilizado um software DropView (versão 2.9) acoplado a um computador. A célula eletroquímica (20 mL) foi composta por três eletrodos, sendo EPCM (trabalho), Ag|AgCl|KCl 3 mol L⁻¹ (referência) e fio de platina (auxiliar).

Para as análises das PCM o PCZ foi medido utilizando-se um medidor Zeta Meter 3.0+, modelo ZM₃-D-G (Zeta Meter Inc). As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

As análises de caracterização da superfície do CA e do EPCM/CA foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL, modelo JSM 6510, equipado com um sistema de análise por energia dispersiva de raios X espectrômetro-EDS (Thermo Scientific NSS acoplado ou ligado). As análises foram realizadas na Universidade de São Paulo (USP), *campus* São Carlos.

4.4 Metodologia

4.4.1 Preparo das pastas de carbono modificadas

A metodologia utilizada na construção dos eletrodos foi adaptada seguindo-se os procedimentos descritos por Teixeira et al. (2014), misturando-se pó de grafite, aglutinante óleo mineral ou silicone e os modificadores HZSM-5/OLS, HZSM-5/AC, OLS e CA. Esses modificadores foram tratados, com exceção do CA, segundo a metodologia descrita por Vieira et al. (2013; 2015), com a finalidade de aumentar o número de sítios ácidos. O OLS foi tratado com ácido sulfúrico em condições estabelecidas pelos autores, sendo posteriormente utilizado para tratamento da zeólita HZSM-5. Outro tratamento aplicado à zeólita HZSM-5 foi a desaluminização por ácido cítrico (AC). Estudos das características físico-químicas desse composto foram realizados para identificação e quantificação dos grupos funcionais presentes. Análises de caracterização estrutural dos materiais, método Brunauer-Emmet-Teller (BET), apresentaram uma área de $217 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para HZSM-5/OLS e $0,21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para OLS. As zeólitas HZSM-5 tratadas quimicamente e o OLS utilizados como modificadores foram cedidos pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Catálise e Biocombustível da UFLA.

A seguir descrevem-se as proporções, em massa (m/m), utilizadas para a confecção da pasta de carbono:

- a) 60% pó de grafite, 0% modificador, 40% aglutinante.
- b) 60% pó de grafite, 10% modificador, 30% aglutinante.
- c) 50% pó de grafite, 20% modificador, 30% aglutinante.
- d) 40% pó de grafite, 30% modificador, 30% aglutinante.
- e) 30% pó de grafite, 30% modificador, 40% aglutinante.
- f) 20% pó de grafite, 40% modificador, 40% aglutinante.
- g) 10% pó de grafite, 50% modificador, 40% aglutinante.
- h) 0% pó de grafite, 60% modificador, 40% aglutinante.

A definição de cada proporção foi realizada observando-se, no ato da fabricação, a textura de cada pasta, o seu comportamento após ser submersa na solução de eletrólito de suporte e, por fim, as mudanças verificadas nos voltamogramas. Percebeu-se que pequenas mudanças na proporção resultavam em diferenças importantes para aplicação nas análises. Valores além dos descritos não apresentaram ponto de pasta, impossibilitando o uso no suporte do eletrodo.

Cada proporção foi homogeneizada em almofariz até obter a consistência de pasta. Estas pastas foram acondicionadas em frascos âmbar e vedadas para que não ocorresse o ressecamento. O armazenamento dessas pastas foi realizado durante o tempo de um ano e meio, não perdendo as características de homogeneidade e textura.

4.4.2 Caracterização do potencial zeta

Com a finalidade de se determinar o potencial zeta, as PCM foram colocadas em soluções para suspensão em faixa de pH de 2 a 11. Foram sedimentadas/condicionadas durante 2 horas, a 22 °C, em frascos de 250 mL contendo NaNO_3 ($2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito de suporte.

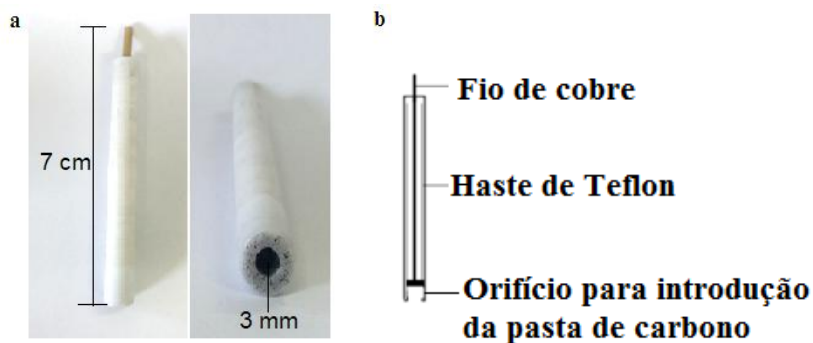
Os potenciais foram medidos utilizando-se o medidor zeta, cuja tensão aplicada variou entre 75 e 200 mV.

Os valores de potencial zeta foram expressos como os resultados médios de 20 repetições.

4.4.3 Montagem dos eletrodos de pasta de carbono

Os eletrodos foram confeccionados utilizando-se um suporte próprio para montagem de eletrodos de pasta, o qual é composto por uma haste de teflon de 7,0 cm contendo um pequeno orifício de 3,0 mm de diâmetro e volume interno de 14 mm^3 , no qual foi inserida a pasta. A conexão foi feita por um fio de cobre. Na Figura 3a apresenta observa-se eletrodo utilizado e, na Figura 3b, a esquematização o eletrodo.

Figura 3 - Esquema de construção do eletrodo de pasta de carbono modificado.



Fonte: Do autor (2017).

4.4.4 Avaliação eletroquímica dos eletrodos de pasta de carbono modificada

O comportamento eletroquímico e a avaliação analítica dos EPCM foram realizados em uma célula eletroquímica, à temperatura ambiente. O volume trabalhado foi de 10,0 mL, utilizando-se a voltametria cíclica no intervalo de -1,2 a -1,85V *vs* Ag|AgCl|KCl_(sat), para piridina e -0,5 a -1,4 V *vs* Ag|AgCl|KCl_(sat), para quinolina, em v de 100 mVs⁻¹.

4.4.5 Estudo do eletrólito de suporte

As soluções aquosas dos sais de KCl, TBABF₄ e NH₄Cl foram testadas como eletrólitos de suporte, inicialmente em concentração 0,5 mol L⁻¹ em valores de pH originais de cada solução.

Esses eletrólitos de suporte também foram acidificados utilizando-se a solução tampão B-R 0,02 mol L⁻¹, na qual variou-se o pH no intervalo de 2 a 5,5, observando-se o comportamento das moléculas de piridina e quinolina.

4.4.6 Estudo do tensoativo

Para as análises de piridina e quinolina contidas em meio orgânico fez-se necessária a utilização de tensoativo para a solubilização da amostra em meio ao eletrólito de suporte utilizado para análise do efluente têxtil. Foram testados os tensoativos DSS, TX-100 e BCTA, inicialmente em concentração 1,0 x10⁻² mol L⁻¹.

Foi realizada a otimização da concentração dos tensoativos aplicando-se o intervalo de 1,0x10⁻² a 1,0 x10⁻⁶ mol L⁻¹ e reanalisada a faixa de valores de pH para verificar possíveis mudanças nas correntes de pico catódicas (I_{pc}) e potenciais de redução dos analitos.

4.4.7 Estudo do comportamento das moléculas de piridina e quinolina pelas técnicas voltamétricas

As moléculas de piridina e quinolina foram estudadas utilizando-se a voltametria cíclica nas janelas de potencial catódicos, de -1,2 a -1,85 V *vs* Ag|AgCl|KCl_(sat) e -0,5 a -1,4V *vs* Ag|AgCl|KCl_(sat), respectivamente. Variou-se a v no intervalo de 30 a 500 mV s⁻¹, para a piridina e de 10 a 500 mV s⁻¹, para quinolina, no intuito de verificar o processo redox das moléculas de interesse.

Para a quantificação dos analitos foram utilizadas as técnicas DPV e SWV. Para a obtenção de melhores intensidades da I_{pc} , realizou-se a otimização dos parâmetros dessas modalidades. Para a DPV, os parâmetros otimizados estão descritos na Tabela 1 e, para a SWV, os parâmetros otimizados estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 1 - Parâmetros e intervalos estudados para DPV.

Parâmetros	Intervalo
v	10 a 500 $mV s^{-1}$
amplitude de pulso (E_{puls})	10 a 500 mV
tempo de pulso (t_p)	1 a 20 ms
incremento de varredura (E_{step})	1 a 50 mV

Fonte: Do autor (2017).

Tabela 2 - Parâmetros e intervalos estudados para SWV.

Parâmetros	Intervalo
amplitude de pulso (E_{amp})	1 a 55 mV
frequência (f)	1 a 100 Hz
incremento de varredura (E_{step})	1 a 20 mV

Fonte: Do autor (2017).

4.4.8 Quantificação na ausência de matriz

Para quantificação dos analitos realizou-se a construção da curva analítica utilizando-se o EPCM/CA nas condições otimizadas da composição do eletrodo, solução de eletrólito de suporte e parâmetros voltamétricos.

Em meio ao eletrólito de suporte, foram realizadas adições sucessivas, a partir da solução estoque de concentração $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, de diferentes alíquotas dos analito em diferentes concentrações. Os valores de concentração estudados foram $9,0 \times 10^{-7}$; $1,0 \times 10^{-6}$; $3,0 \times 10^{-6}$; $6,0 \times 10^{-6}$; $9,0 \times 10^{-6}$; $1,0 \times 10^{-5}$; $3,0 \times 10^{-5}$; $6,0 \times 10^{-5}$; $9,0 \times 10^{-5}$; $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (faixa de 71,1 a 7.900 $\mu\text{g L}^{-1}$, para piridina e de 116,1 a 12.900 $\mu\text{g L}^{-1}$, para quinolina), para ambas as espécies.

A regressão linear, por meio de uma equação de reta, foi utilizada para a determinação dos LD e LQ. O desvio padrão do branco foi calculado por meio das análises de 12 voltamogramas do branco, obtendo-se as medidas de I_{pc} no potencial de pico catódico (E_{pc}) referente ao analito (IUPAC, 1997).

4.4.9 Quantificação na presença de matriz

Para quantificar as moléculas de piridina e quinolina em meio ao efluente têxtil foi realizada a adição de 1.000 μL do efluente têxtil ou gasolina ou biodiesel em meio ao eletrólito de suporte. A essa solução foram realizadas sucessivas adições de analito, totalizando 10 mL na célula eletroquímica. Para as análises nas matrizes gasolina e biodiesel foi adicionado ainda o tensoativo, totalizando 10 mL na célula eletroquímica.

Os valores de concentração estudados, bem como a determinação dos LD e LQ, foram seguidos como descrito no tópico anterior. Para verificar a interferência da matriz na resposta eletroquímica dos analitos, foram comparados os coeficientes angulares obtidos pelas curvas analíticas construídas na presença e na ausência de matriz. Para avaliação de sua influência foi utilizado o teste estatístico t-student, com intervalo de confiança de 95%, para comparação da população com e sem matriz.

4.4.10 Ensaios de recuperação

Os ensaios de recuperação foram realizados adicionando-se 49,0 mL das amostras de efluente têxtil, gasolina e biodiesel em um béquer, separadamente, e estas amostras foram fortificadas com 1,0 mL de solução de piridina e quinolina, ambas em concentração de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Essas soluções foram levadas à mesa agitadora em rotação de 125 rpm, por 25 minutos, para homogeneização. Em seguida, alíquotas de 10, 100 e 1000 μL de cada mistura foram adicionadas à célula eletroquímica para análise, contendo 9,0 mL de eletrólito de suporte. Os valores finais de concentração do analito na célula eletroquímica foram de $1,0 \times 10^{-6}$; $1,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente (ARAÚJO et al., 2010).

Para garantir a eficiência do método, foi necessário que a recuperação apresentasse boa relação entre a concentração padrão e a concentração adicionada ao efluente, gasolina e biodiesel. Estudos estatísticos determinaram que a recuperação é eficiente quando o intervalo obtido está entre 70% a 120%, conforme a Equação 1 (HARRIS, 2008).

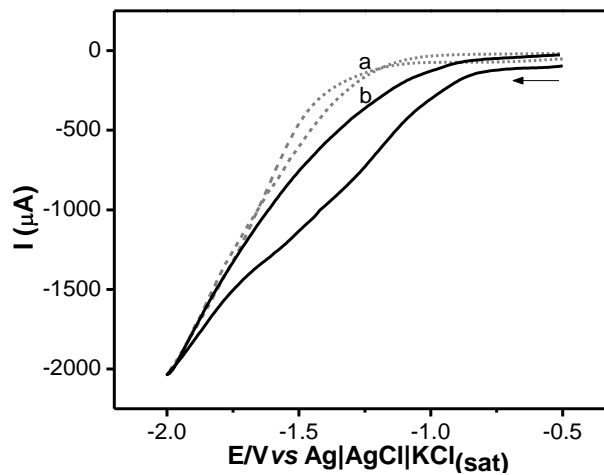
$$\% \text{Recuperação} = \frac{\text{concentração medida}}{\text{concentração esperada}} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo dos modificadores zeolíticos e óxido de lantânio sulfatado em pasta de carbono

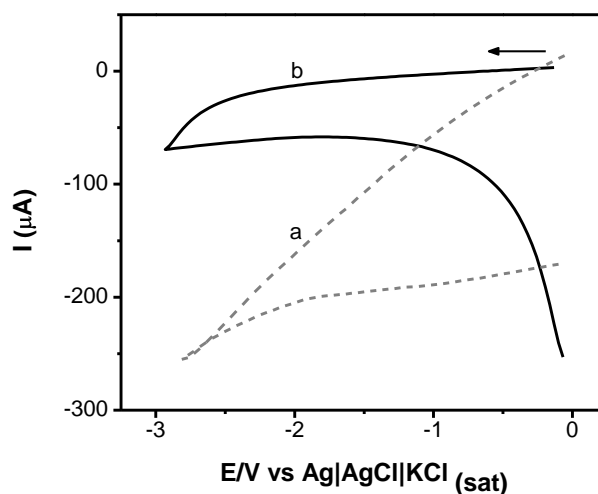
Nas Figuras 4 e 5 podem ser visualizados os perfis voltamétricos da piridina e quinolina, respectivamente, obtidos pela voltametria cíclica utilizando-se o EPCM/HZSM-5/AC na melhor proporção estudada para esta pasta de carbono, sendo 50% pó de grafite, 20% modificador e 30% silicone. O eletrólito de suporte que proporcionou melhores resultados foi composto por solução tampão B-R ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$), pH 2,5, contendo NH_4Cl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

Figura 4 - Voltamogramas cíclicos em (a) solução de eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,5) e (b) piridina ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). EPCM/HZSM-5/AC, $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$.



Fonte: Do autor (2017).

Figura 5 - Voltamogramas cíclicos em (a) solução de eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2) e (b) quinolina ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). EPCM/HZSM-5/AC, $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

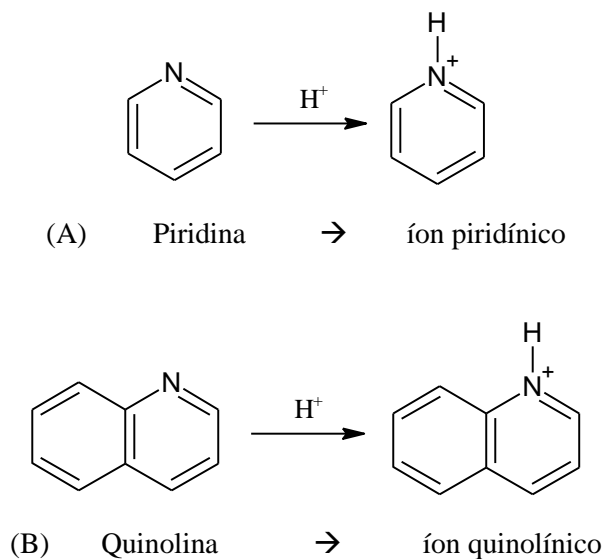


Fonte: Do autor (2017)

Com a utilização do material HZSM-5/AC como modificador, não foi observado nenhum pico de redução ou oxidação da piridina e da quinolina (Figuras 4 e 5). Esses resultados foram independentes da quantidade, em massa, desse modificador na pasta de carbono. Também não foram obtidos picos catódicos em quaisquer composições de eletrólito de suporte estudados, bem como com a utilização dos modificadores HZSM-5/OLS e OLS. As soluções dos sais acidificadas e não acidificadas, e a solução tampão B-R não apresentaram diferenças nos voltamogramas.

Segundo Vieira et al. (2013; 2015), os materiais HZSM-5/AC, HZSM-5/OLS e OLS, após os tratamentos, apresentaram sítios ácidos de Bronsted e Lewis. Esperava-se que a acidez desses materiais contribuísse para a adsorção da piridina e quinolina, uma vez que esses compostos são considerados bases de Lewis. Porém, segundo estudos de Morrison e Boyd (2011), para que as moléculas de piridina e quinolina sejam eletroativas e apresentem picos de redução, devem estar em meio ácido, apresentando-se protonadas, conforme Figura 6.

Figura 6 - Moléculas de piridina (A) e quinolina (B) em meio ácido.



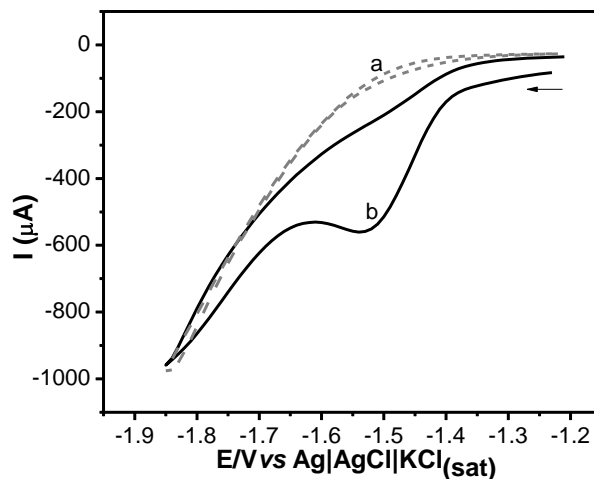
Fonte: adaptado de Morrison, R. T.; Boyd, R. N. (2011).

Assim, embora os materiais modificadores apresentem sítios capazes de adsorção dos analitos quando neutros, para as análises eletroquímicas estes foram protonados, apresentando-se como ácidos conjugados, não sendo possível a adsorção pelos sítios ácidos dos modificadores.

5.2 Estudo do modificador carvão ativado em pasta de carbono

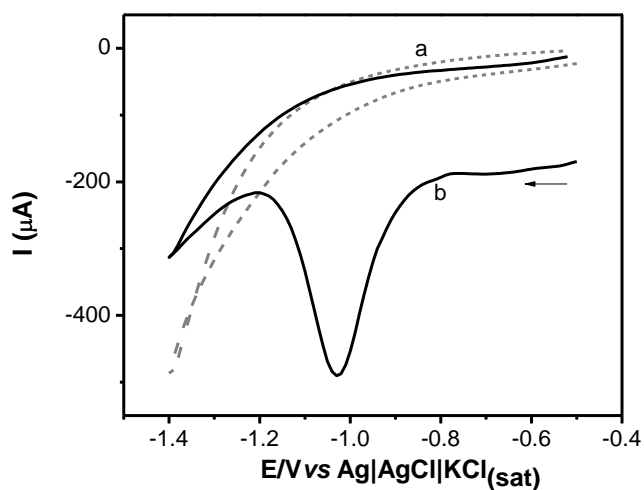
Nas Figuras 7 e 8 apresentam-se os voltamogramas cíclicos com o perfil característico da piridina e quinolina, respectivamente, utilizando EPCM/CA, sendo 50% pó de grafite, 20% CA e 30% silicone, em meio à solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5, contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 7 - Voltamogramas cíclicos de (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,5) e (b) piridina ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), utilizando EPCM/CA, $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$.



Fonte: Do autor (2017).

Figura 8 - Voltamogramas cíclicos de (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2) e (b) quinolina ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), utilizando EPCM/CA, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Do autor (2017)

Na Figura 7 observa-se um sinal de corrente de pico catódica (I_{pc}), referente à redução da piridina em potencial de $-1,54 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl}_{(sat)}$, em intervalo de potencial aplicado de $-1,20$ a $-1,85 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl}_{(sat)}$. Para a quinolina (Figura 8), observou-se uma I_{pc} referente à redução desta molécula em potencial $-1,03 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl}_{(sat)}$, em um intervalo de potencial aplicado de $-0,5$ a $-1,4 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl}_{(sat)}$.

Essa ordem da redução das moléculas de piridina e quinolina está de acordo com o estudo de Lund (1983), pois, segundo o autor, a molécula de quinolina irá reduzir antes da molécula de piridina, pois precisa de menor intensidade de energia para sofrer redução. Com o modificador CA verificou-se a redução de ambas as espécies estudadas, sugerindo que este material modificador apresenta potencialidades para redução das moléculas em estudo.

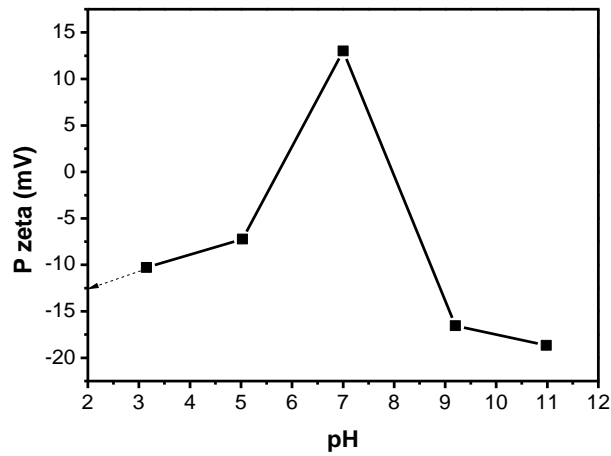
5.3 Caracterização das superfícies das pastas de carbono modificadas

A análise de PCZ foi realizada para verificar a adsorção das moléculas de piridina e quinolina, protonadas, na superfície do EPCM/CA, bem como explicar a não obtenção de picos de redução destes compostos, com a utilização dos demais modificadores. Com estas análises foi possível verificar as mudanças na carga superficial da pasta conforme o pH do eletrólito de suporte.

As pastas de carbono confeccionadas com os modificadores HZSM-5/AC, HZSM-5/OLS e o OLS não apresentaram cargas em sua superfície independente do pH do meio, ou seja, apresentaram PCZ nulo. Assim, essas pastas de carbono não adsorveram as moléculas dos analitos, promovendo apenas o aparecimento de bandas nos voltamogramas para a piridina e a quinolina, conforme Figuras 4 e 5, respectivamente. Infere-se que a inativação dos grupos adsorventes refere-se ao uso de aglutinantes, tais como o silicone e o óleo mineral. Estes aglutinantes possuem, em sua estrutura, grupos funcionais (fenol, ácido carboxílico e outros), sendo estes adsorvidos pelos sítios ácidos contidos nos materiais zeolíticos modificados, tornando-os inativos (ISMAIL et al., 2016).

Para a PCM/CA os resultados das análises de PCZ encontram-se no Gráfico 1 e os resultados desta análise encontram-se no Anexo A.

Gráfico 1 - Estudo da influência do pH do eletrólito de suporte no PCZ da PCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

Observa-se que o gráfico apresenta valores de Pzeta apenas acima de pH 3. No valor de pH 2 não houve suspensão para fazer a medição da carga superficial, porém, pôde-se notar que há uma tendência de valores negativos de Pzeta em valores de pH abaixo de 5,5. Realizando uma extrapolação conforme indicado no Gráfico 1, considera-se que, em valores de pH 2 e 2,5, utilizados neste trabalho, essa carga superficial também esteja negativa.

Essa superfície negativa significa desprotonação dos grupos funcionais presentes no EPCM contendo o CA. Essas cargas podem ter contribuído para a atração das cargas positivas que compõem a estrutura dos íons piridínico e quinolínico, gerando a atração dessas espécies e a posterior redução.

Os resultados em valor de pH neutro mostram que a pasta de carbono modificada com CA apresentou uma carga superficial positiva. Com o aumento do pH para valores acima de 7, verifica-se o aumento da concentração de íons OH^- , promovendo a adsorção dos mesmos em centros de cargas positivas, fazendo com que o material fique carregado negativamente, conforme mostrado no Gráfico 1.

O PCZ, ou ponto isoelétrico (PIE), é encontrado quando a superfície apresenta o mesmo número de radicais com cargas positivas (protonados) e negativas (desprotonados) em um determinado valor de pH. Considerando um sistema em que íons H^+ e OH^- sejam os íons determinantes do potencial, o PIE é aquele para o qual o PCZ é zero e, neste estudo, há dois valores para o CA, 5,7 e 8,01 (MENENDEZ et al., 1995).

O efeito dos grupos funcionais presentes nos aglutinantes silicone e óleo mineral não inativou as cargas do CA, pois este material não sofreu nenhum tipo de tratamento,

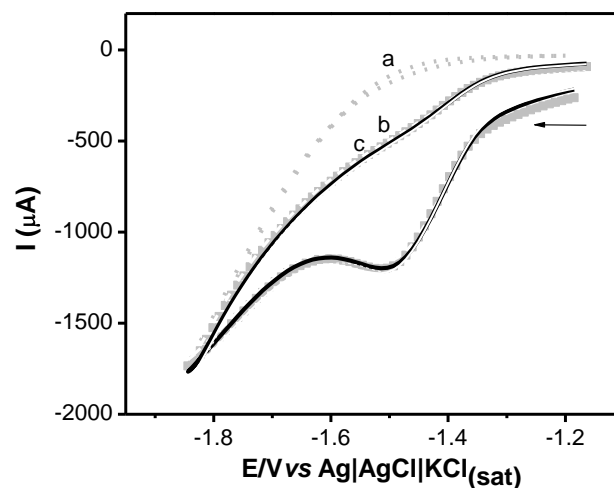
apresentando-se mais heterogêneo, em nível de possíveis grupos presentes em superfície, quando comparado à zeólita e ao OLS tratados. Assim, infere-se que o CA apresente grupos funcionais que não adsorveram as molécula dos aglutinantes silicone e óleo mineral utilizados neste trabalho (AWOYEMI, A. 2011).

Nos Anexos B e C estão apresentadas as análises de caracterização da superfície da PCM/CA e do CA por MEV e EDS, observando-se vários átomos diferentes de carbono e hidrogênio presentes.

5.4 Efeito da variação do aglutinante silicone e óleo mineral em pasta de carbono

Para a formação das pastas de carbono foram testadas as proporções de aglutinante variando entre silicone e óleo mineral. Na Figura 9 apresentam-se os perfis para a comparação dos aglutinantes silicone e óleo mineral na formação da PCM para análise da molécula de piridina, sendo 50% pó de grafite, 20% CA e 30% aglutinante, em meio a solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5, contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 9 - Voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,5); na presença de piridina ($5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) utilizando EPCM/CA com (b) aglutinante silicone e (c) aglutinante óleo mineral. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Do autor (2017)

Não foram verificadas diferenças entre os perfis voltamétricos cíclicos dos aglutinantes silicone e óleo mineral, bem como não se observaram variações nas I_{pc} (Figura 9). Porém, a pasta contendo silicone como aglutinante foi utilizada para a continuação do

trabalho, por proporcionar à pasta de carbono maior consistência, verificação visual e mecânica, permitindo uma pasta mais compacta de superfície homogênea.

5.5 Estudo da proporção dos componentes da pasta de carbono

Na Tabela 3 observa-se o estudo da composição da pasta de carbono, variando as proporções de grafite, CA e silicone e os respectivos voltamogramas cíclicos de redução de piridina. Este estudo também foi realizado para a quinolina, sendo observados os mesmos perfis voltamétricos cíclicos da piridina.

Tabela 3 - Proporções das pastas de carbono e respectivos voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5; (b) na presença de piridina $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. EPCM/CA, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (Continua)

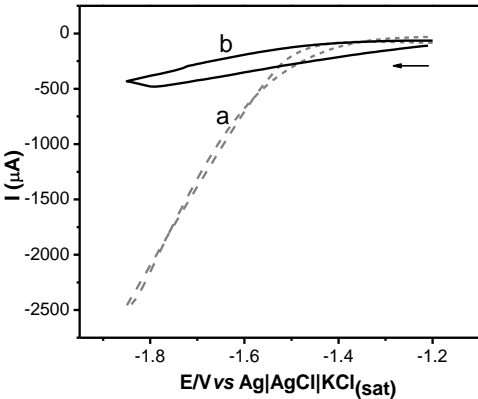
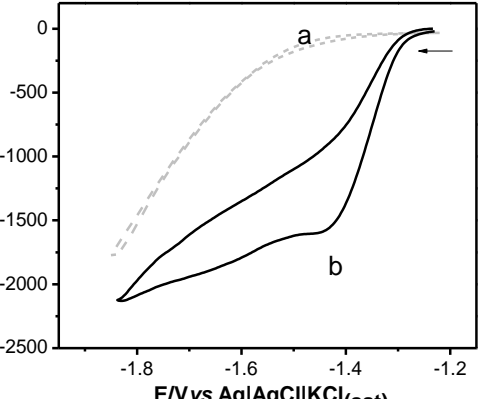
Número proporção	%Proporções (m/m)	Voltamogramas
1	60% pó de grafite, 0% modificador e 40% silicone.	
2	60% pó de grafite, 10% carvão ativado e 30% silicone	

Tabela 3 - Proporções das pastas de carbono e respectivos voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹, pH 2,5; e (b) na presença de piridina 1,0x10⁻² mol L⁻¹. EPCM/CA, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (Continua)

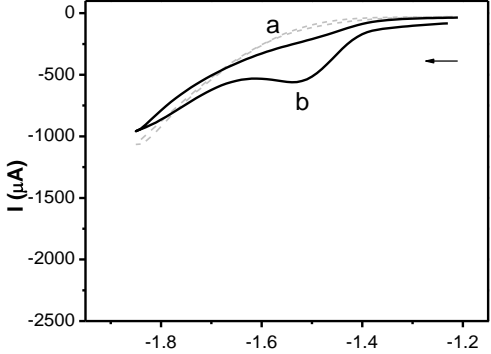
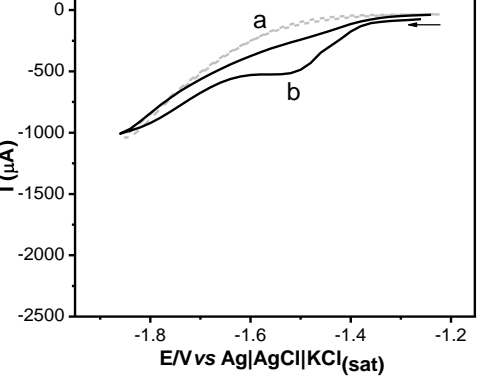
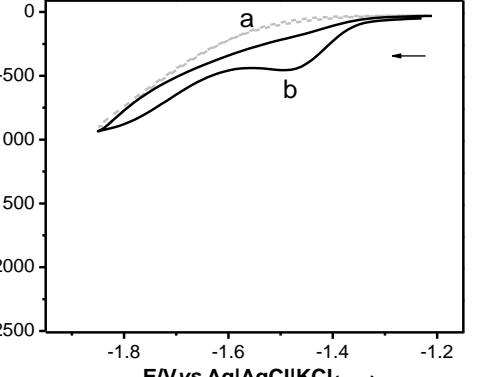
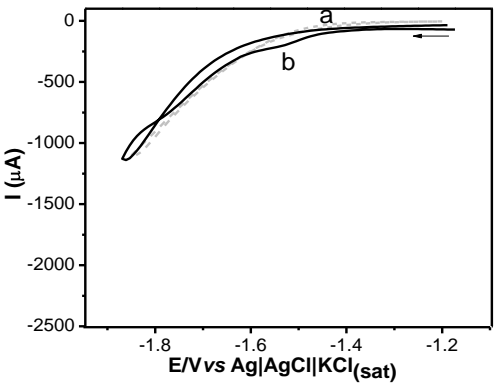
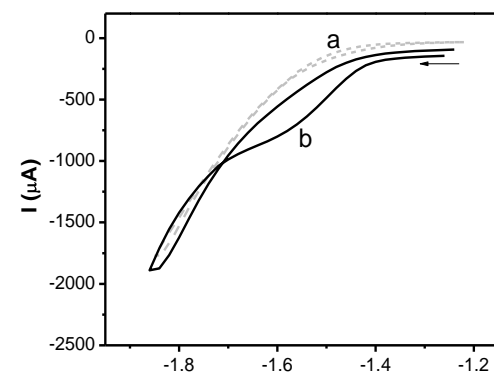
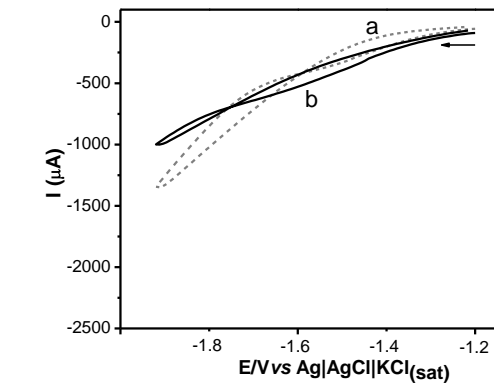
Número proporção	%Proporções (m/m)	Voltamogramas
3	50% pó de grafite, 20% carvão ativado e 30% silicone	
4	40% pó de grafite, 30% carvão ativado e 30% silicone	
5	30% pó de grafite, 30% carvão ativado e 40% silicone	

Tabela 3 - Proporções das pastas de carbono e respectivos voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5; e (b) na presença de piridina $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. EPCM/CA, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (Conclusão)

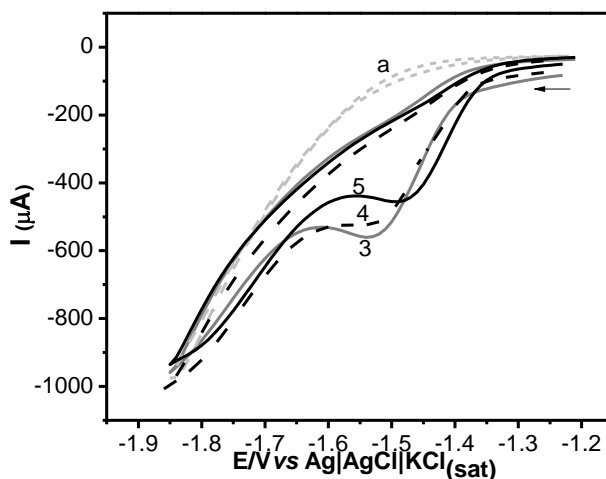
Número proporção	%Proporções (m/m)	Voltamogramas
6	20% pó de grafite, 40% carvão ativado e 40% silicone	
7	10% pó de grafite, 50% carvão ativado e 40% silicone	
8	0% pó de grafite, 60% modificador, 40% silicone	

Fonte: Do autor (2017)

Foi possível visualizar, nos voltamogramas cíclicos, uma I_{pc} em potencial próximo a -1,5 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat), referentes às proporções 2, 3, 4, 5, 6 e 7 (Tabela 3), correspondente à redução da piridina.

De todas as proporções estudadas, as de números 3, 4 e 5 apresentaram as melhores resoluções de pico e maiores I_{pc} . Na Figura 10 apresenta-se uma comparação entre essas proporções e, na Tabela 4, pode-se comparar o deslocamento do E_{pc} e a variação da I_{pc} . Observa-se que, com o aumento da quantidade em massa de CA, houve, além do deslocamento do E_{pc} , uma diminuição da corrente de pico.

Figura 10 - Voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹; e (3), (4) e (5) na presença de piridina 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹ utilizando as proporções 3, 4 e 5 de reagentes para PCM. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Do autor (2017)

Tabela 4 - Relação das I_{pc} e dos E_{pc} referente à redução da piridina 1x10⁻² mol L⁻¹ frente às proporções 3, 4 e 5 das PCM. Condições: solução tampão B-R 0,02 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹, pH 2,5. $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

Proporção	- I_{pc} (µA)	E_{pc} V
3	174.114	-1.54
4	147.770	-1.50
5	152.298	-1.49

Fonte: Do autor (2017)

A partir destes resultados selecionou-se a proporção 3, composta por 50% pó de grafite, 20% CA e 30% silicone, para a montagem do eletrodo de trabalho, devido à maior I_{pc} apresentada. Os voltamogramas cíclicos relativos à redução da molécula de quinolina

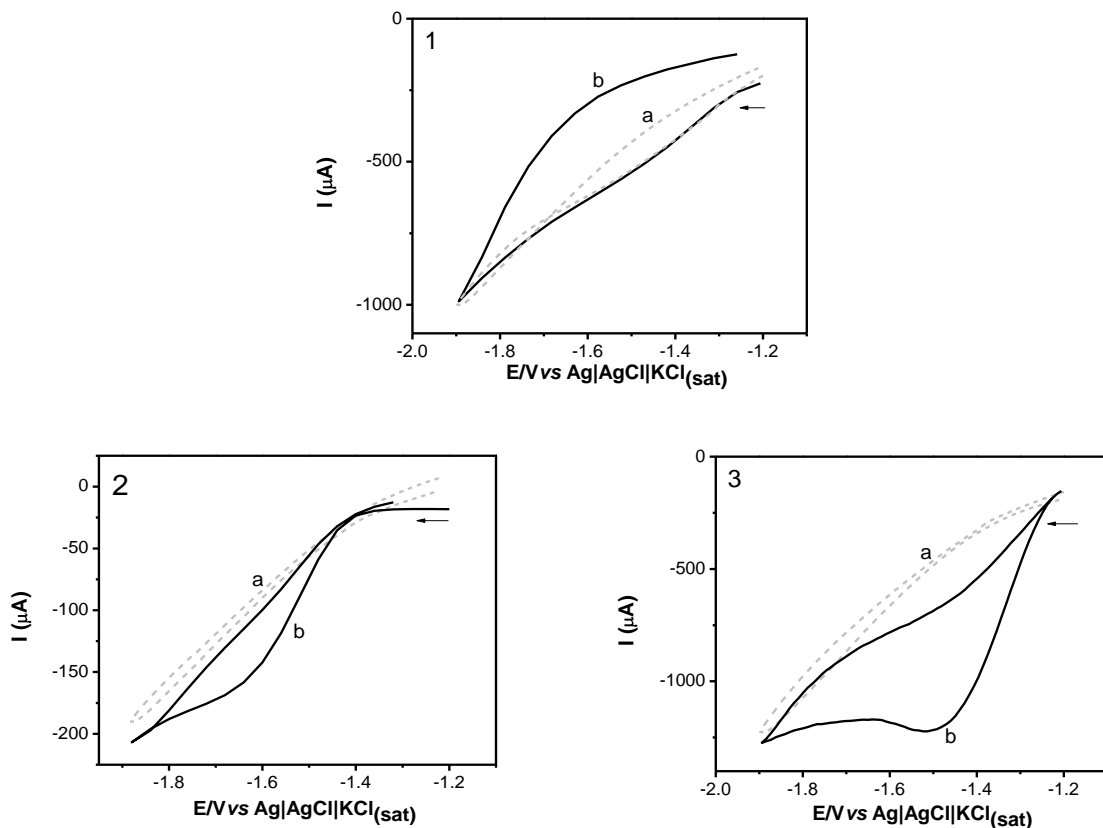
apresentaram maior I_{pc} na mesma composição da PCM referente à redução da molécula de piridina (ANEXO D).

5.6 Estudo do eletrólito de suporte

A função do eletrólito de suporte é evitar que ocorra o processo de migração, ou seja, a formação de um campo elétrico entre a solução e o eletrodo de trabalho (BRET e BRET, 1996). Para isso, durante a análise voltamétrica, utiliza-se uma solução iônica de cinquenta a cem vezes mais concentrada que a solução em estudo. Assim, optou-se por estudar soluções aquosas dos sais KCl, TBABF₄ e NH₄Cl, todos na concentração de 0,5 mol L⁻¹.

Nas Figuras 11.1, 11.2 e 11.3 apresentam-se os voltamogramas cíclicos referentes aos estudos dos eletrólitos de suporte TBABF₄, KCl e NH₄Cl, respectivamente, na ausência e na presença de piridina (1,0 x 10⁻² mol L⁻¹). As soluções de TBABF₄ e NH₄Cl apresentam valores de pH moderadamente ácidos e a solução de KCl apresenta pH neutro.

Figura 11 - Voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte utilizando soluções de (1) TBABF₄, (2) KCl e (3) NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹; (b) na presença de piridina 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹. EPCM/CA, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

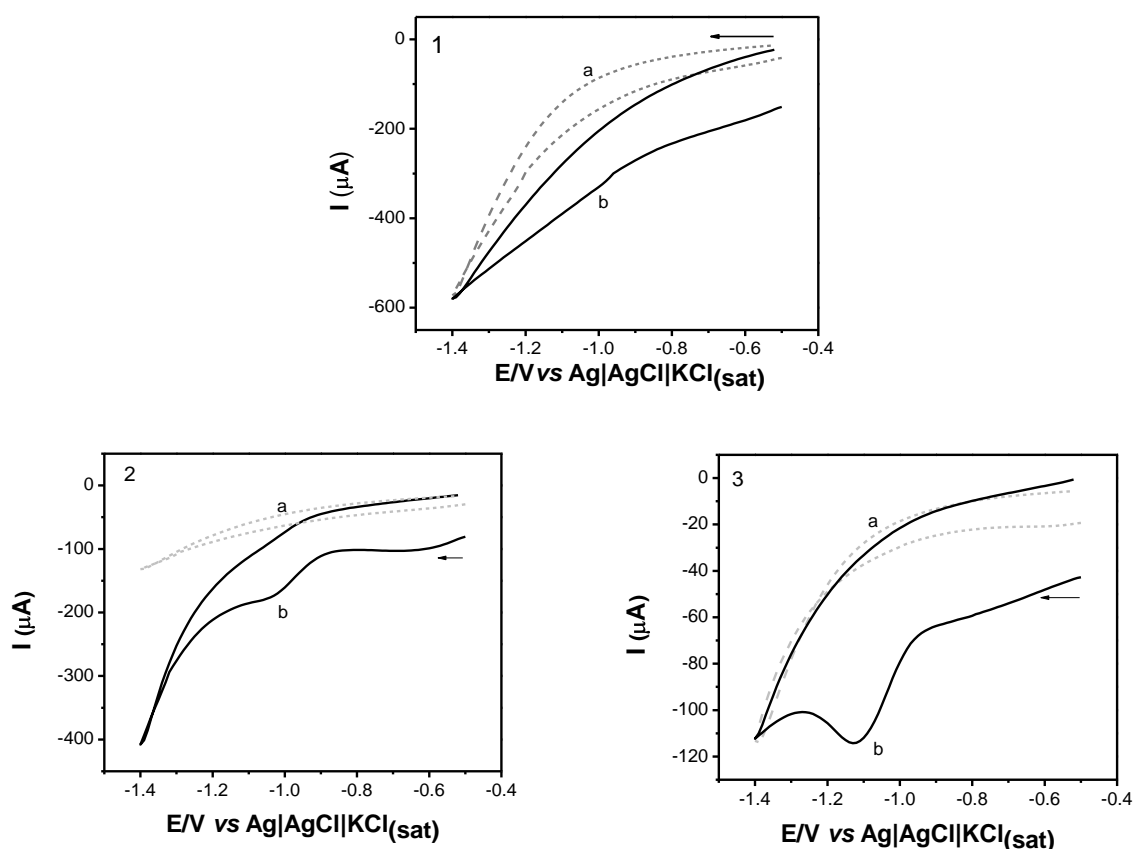


Fonte: Do autor (2017).

Na Figura 11.1, utilizando a solução de TBABF₄, observa-se a ausência de picos catódicos referente à piridina no potencial próximo a -1,5 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat). Porém, com os eletrólitos de suporte KCl (Figura 11.2) e NH₄Cl (Figura 11.3), observaram-se picos referentes à redução do analito em potencial -1,5 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat).

O mesmo estudo foi realizado para a quinolina, utilizando os eletrólitos de suporte TBABF₄, KCl e NH₄Cl, na ausência e na presença desse composto. Os resultados deste estudo estão apresentados nas Figuras 12.1, 12.2 e 12.3, respectivamente.

Figura 12 - Voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte utilizando soluções de (1) TBABF₄, (2) KCl e (3) NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹; (b) na presença de quinolina 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹. EPCM/CA, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Do autor (2017).

Observam-se, nas Figuras 12 (para a redução da quinolina), resultados semelhantes aos encontrados para a redução da piridina (Figura 11). Com a solução de eletrólito de suporte TBABF₄ (Figura 12.1) observa-se a ausência de picos catódicos, porém, com os eletrólitos de suporte KCl (Figura 12.2) e NH₄Cl (Figura 12.3) observa-se pico em potencial -1,1 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat), referentes à redução da quinolina. Assim, os demais estudos deram

prossequimento utilizando KCl e NH₄Cl, a fim de se obter melhores respostas na I_{pc} das moléculas em estudo.

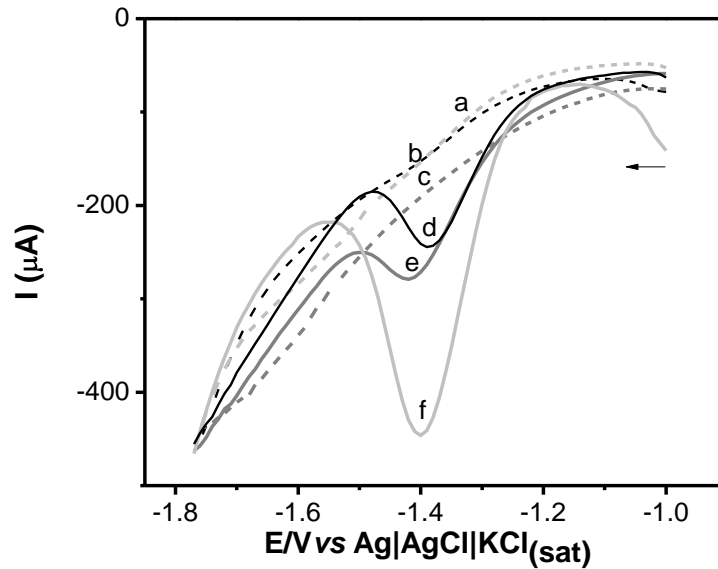
5.7 Estudo do pH

Segundo Grimshaw (2000), as moléculas de piridina e quinolina estarão, predominantemente, numa forma eletrolítica catiônica eletroativa (íon piridínico e íon quinolínico) em soluções ácidas, ao passo que, em meio alcalino, essas moléculas estarão em seu estado neutro, justificando o estudo da faixa de pH para a redução desses analitos.

O estudo da acidificação dos eletrólitos de suporte, e posteriormente da variação do pH, foi realizado utilizando solução tampão B-R (0,02 mol L⁻¹), sendo utilizada a modalidade DPV para a piridina e SWV para a quinolina, devido à necessidade de melhorias nas I_{pc} em baixas concentrações dos analitos.

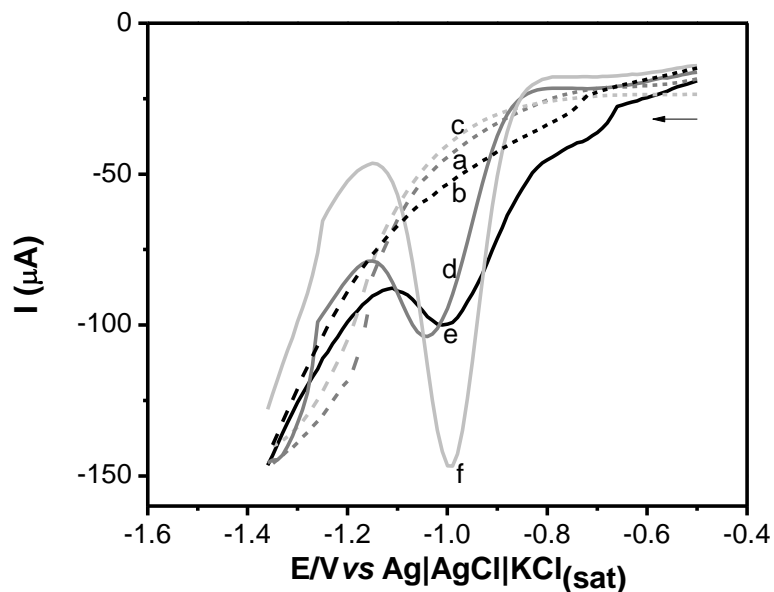
Na Figura 13 estão apresentados os voltamogramas obtidos por DPV das soluções tampão B-R (0,02 mol L⁻¹) solução tampão B-R contendo KCl (0,5 mol L⁻¹) e solução tampão B-R contendo NH₄Cl (0,5 mol L⁻¹) e os voltamogramas de todos estes eletrólitos na presença de piridina (1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹). Os mesmos estudos podem ser visualizados na Figura 14 para a redução da quinolina em SWV. Todos os voltamogramas cíclicos foram obtidos frente ao EPCM/CA, 50% pó de grafite, 20% CA e 30% silicone, pH 2 e $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

Figura 13 - Voltamogramas dos eletrólitos de suporte: (a) solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$; (b) solução tampão B-R contendo KCl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$); (c) solução tampão B-R contendo NH_4Cl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). (d) (e) (f) os mesmos eletrólitos de suporte na presença de piridina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. EPCM/CA, pH 2 e $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Do autor (2017)

Figura 14 - Voltamogramas dos eletrólitos de suporte: (a) solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$; (b) solução tampão B-R contendo KCl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$); (c) solução tampão B-R contendo NH_4Cl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). (d) (e) (f) os mesmos eletrólitos de suporte na presença de quinolina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. EPCM/CA, pH 2 e $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



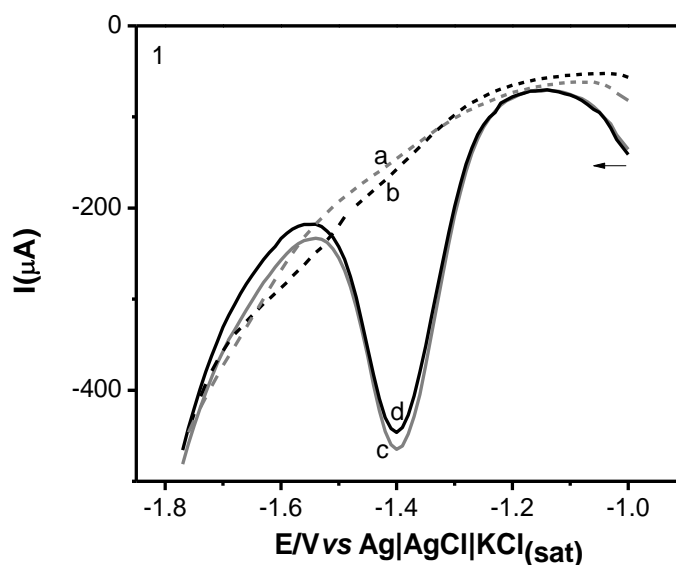
Fonte: Do autor (2017)

Nas Figuras 13 e 14 observou-se, respectivamente, a diferença das I_{pc} das espécies piridina e quinolina em meio aos três eletrólitos de suporte utilizados. O eletrólito de suporte composto pela solução tampão B-R ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) contendo NH_4Cl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) promoveu melhor resposta de I_{pc} e um pico de redução mais definido, tanto para a piridina quanto para a espécie quinolina.

Com estes resultados obtidos pelos voltamogramas contidos nas Figuras 13 e 14 justificou-se o uso de solução tampão B-R contendo NH_4Cl como eletrólito de suporte para o prosseguimento dos estudos.

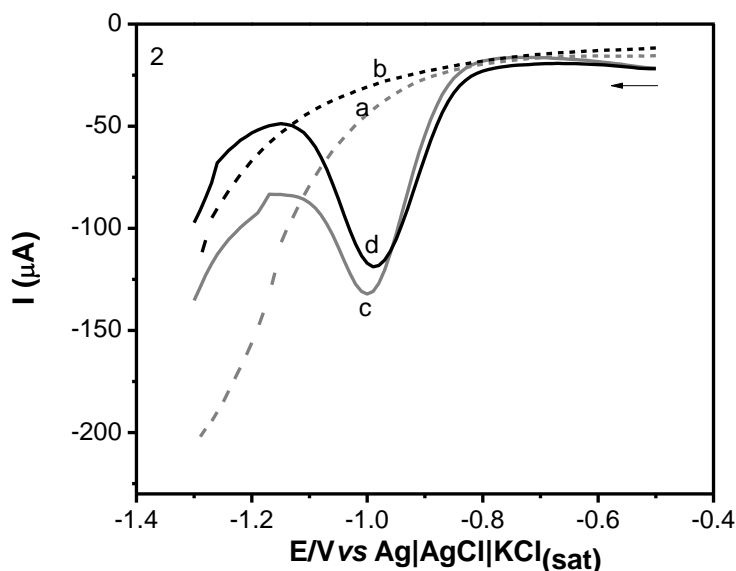
Um estudo da influência do ânion e do cátion para a redução das moléculas foi realizado e, pelas Figuras 13 e 14, observa-se que o ânion não influencia a redução da piridina e quinolina, pois os sais KCl e NH_4Cl utilizados possuem o ânion comum e apresentam discrepâncias nas I_{pc} . Assim, estudou-se a influência do cátion (NH_4^+) sobre a piridina e a quinolina, substituindo-se a solução de NH_4Cl por $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na mesma concentração e nas mesmas condições eletroquímicas (Figuras 15 e 16).

Figura 15 - Voltamogramas de (a) solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$); (b) solução tampão B-R contendo NH_4Cl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$); (c) solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) na presença de piridina; (d) solução tampão B-R contendo NH_4Cl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) na presença de piridina. EPCM/CA, pH 2, concentração de piridina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Do autor (2017).

Figura 16 - Voltamogramas de (a) solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$); (b) solução tampão B-R contendo NH_4Cl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$); (c) solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) na presença de quinolina; (d) solução tampão B-R contendo NH_4Cl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) na presença de quinolina. EPCM/CA, concentração de quinolina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

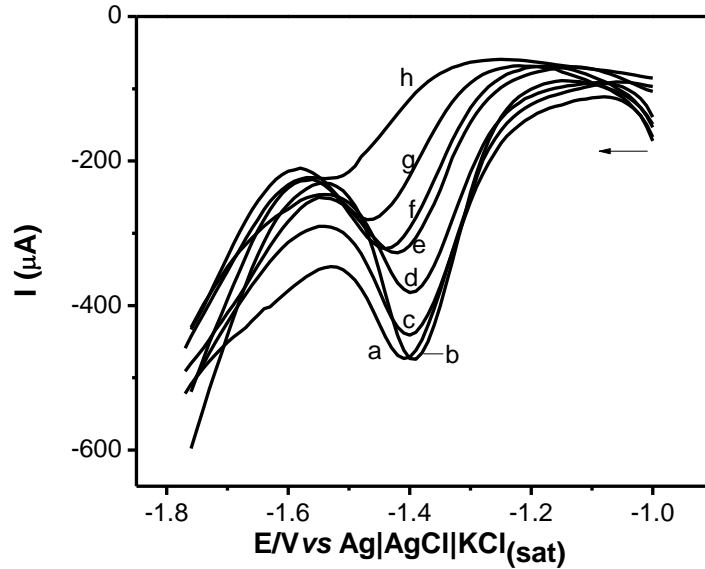


Fonte: Do autor (2017)

Observa-se que, para a piridina (Figura 15), não houve diferença relevante nas correntes de pico utilizando os diferentes sais de amônio, bem como no potencial de redução da molécula. Para a molécula de quinolina (Figura 16) houve pouca interferência tanto no potencial de pico quanto no valor da I_{pc} . Esses resultados confirmam que a redução das moléculas depende do cátion amônio e que a troca do ânion não interfere na redução dos analitos.

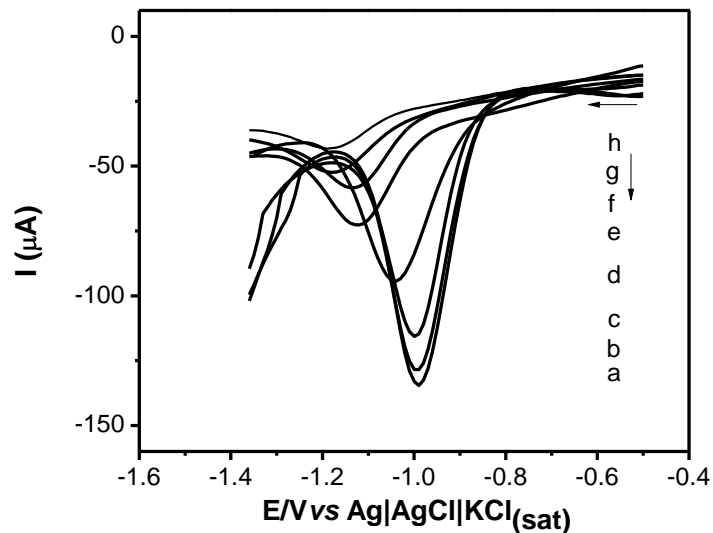
Para confirmar o efeito do pH na redução dos analitos, realizaram-se os estudos utilizando a faixa de pH de 2 a 5,5. Nas Figuras 17 e 18 apresentam-se os voltamogramas relativos aos valores de pH estudados para a piridina e a quinolina, respectivamente, em solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de piridina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em valores de pH 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5 e 5,5.

Figura 17 - Voltamogramas de solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de piridina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em pHs: (a) 2; (b) 2,5; (c) 3; (d) 3,5; (e) 4; (f) 4,5; (g) 5 e (h) 5,5. EPCM/CA em DPV.



Fonte: Do autor (2017)

Figura 18 - Voltamogramas de solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de quinolina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em pHs: (a) 2; (b) 2,5; (c) 3; (d) 3,5; (e) 4; (f) 4,5; (g) 5 e (h) 5,5. EPCM/CA em SWV.



Fonte: Do autor (2017).

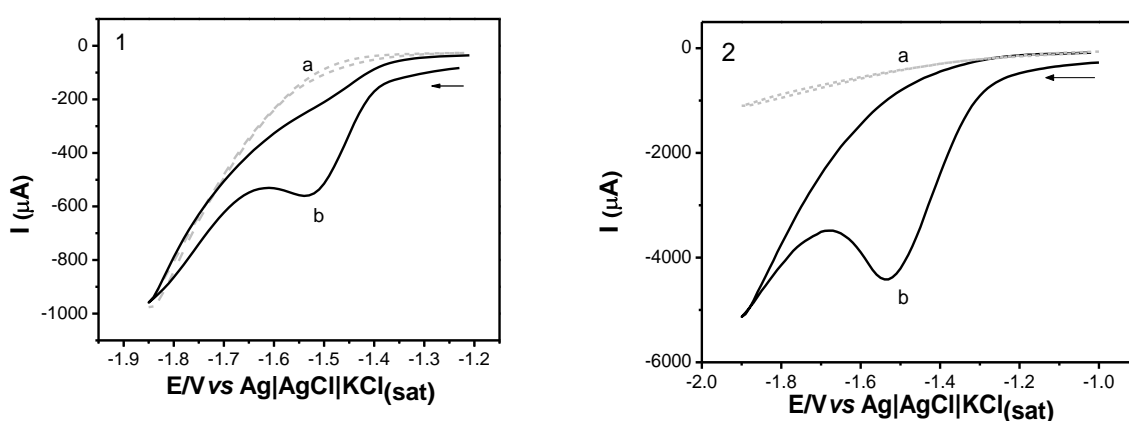
Podem ser observados, nas Figuras 17 e 18, a diminuição dos valores de I_{pc} e o deslocamento para valores catódicos com o aumento do pH, em que em (a) tem-se o pH 2 e em (h) o pH 5,5.

Para a molécula de piridina há um aumento na I_{pc} do pH 2 (a) para pH 2,5 (b) e posterior diminuição do pH 2,5 (b) para os demais valores estudados, sendo o valor de 2,5 fixado para este estudo. Em relação à molécula de quinolina, houve um decréscimo constante da I_{pc} com o aumento do pH, sendo o melhor para a redução dessa molécula o pH 2 (a). Estes resultados estão de acordo com o estudo de Lund (1983), uma vez que os analitos precisam do meio ácido para protonação e eletroatividade. Pode-se observar a influência do pH também na voltametria cíclica (ANEXO E).

5.8 Comportamento cíclico da piridina e quinolina

Após otimização da proporção dos componentes da PCM/CA e pH do eletrólito de suporte, um novo estudo da janela de potencial de trabalho para a piridina e a quinolina foi realizado, verificando-se progressos no perfil de redução para a molécula de piridina em um intervalo de -1,0 a -1,9 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat). Nas Figuras 19.1 e 19.2 apresentam-se os perfis voltamétricos nas janelas de potenciais de -1,2 a -1,9 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat) e 1,0 a -1,9 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat), respectivamente.

Figura 19 - Voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹; e (b) na presença de piridina 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹. Janela de potenciais (1) -1,2 a -1,9 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat) e (2) -1,0 a -1,9 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat). EPCM/CA, pH 2,5. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



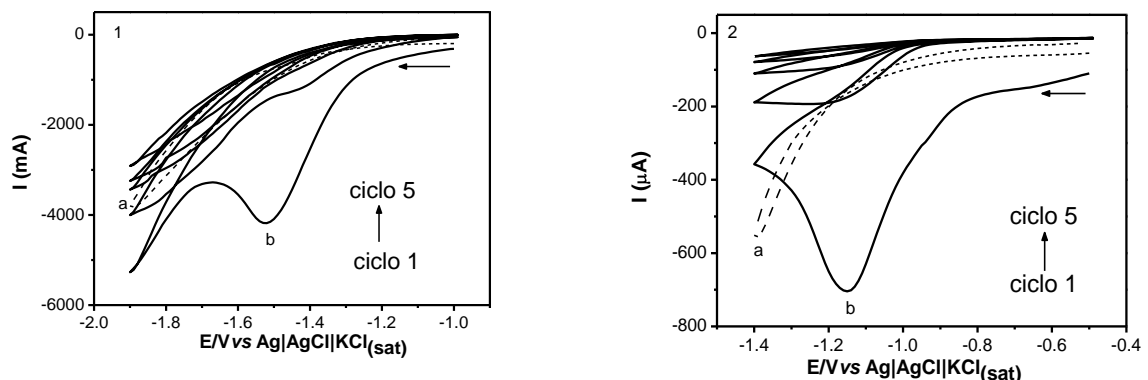
Fonte: Do autor (2017)

Observa-se que não houve diferença no E_{pc} da piridina, porém, houve um aumento de 300% na I_{pc} quando se utilizou a janela de trabalho de -1,0 a -1,9 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat). Provavelmente, esse aumento da I_{pc} aconteceu devido às condições geradas no eletrodo com o aumento da janela de potencial, pois, no novo intervalo, houve um maior tempo de aplicação de corrente antes do potencial de redução da espécie ser alcançado. Assim, o intervalo de -1,0 a -1,9 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat) foi fixado para análise voltamétrica na modalidade cíclica para a piridina e o intervalo de -0,5 a -1,4 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat) para a quinolina.

5.8.1 Caracterização do processo de transferência de massa e mecanismos na interface do eletrodo

Para estes estudos foi utilizada a voltametria cíclica para caracterizar eletroquimicamente o EPCM/CA em solução contendo os analitos. Para analisar o comportamento das espécies na superfície do eletrodo, foram realizados cinco ciclos sucessivos de varredura, sem a limpeza mecânica do eletrodo de trabalho com v de 100 mV s^{-1} . Nas Figuras 20.1 e 20.2 observa-se uma diminuição da intensidade dos valores das correntes de pico a partir do primeiro (maior I_{pc}) até o último ciclo (menor I_{pc}) de varredura para piridina e quinolina, respectivamente.

Figura 20 - Voltamogramas cíclicos de cinco varreduras sucessivas em (a) solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; (b) na presença de: piridina (1) e quinolina (2) ($5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). pH 2,5 e 2, respectivamente, EPCM/CA, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

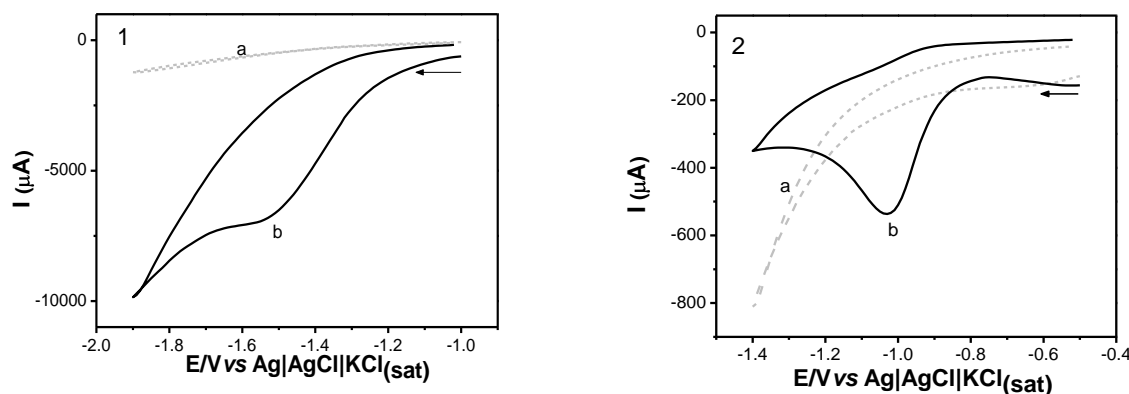


Fonte: Do autor (2017)

A diminuição da I_{pc} da redução de piridina e quinolina, quando se realizam leituras sem a limpeza da superfície do eletrodo, está na possibilidade de envenenamento do CA contido na superfície do eletrodo. Esse envenenamento (inativação) pode ocorrer de duas maneiras, uma em que a molécula produto é desorvida, porém, fica retida entre a dupla camada elétrica, evitando a difusão de outras moléculas de quinolina ou piridina até a superfície do eletrodo, ou que o produto tenha energia de adsorção suficiente para ficar adsorvido no sítio onde sofreu a reação (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Visando verificar se os analitos também apresentam adsorção na superfície do eletrodo, um teste de adsorção livre foi realizado. Esse teste consistiu em registrar, inicialmente, um voltamograma do eletrólito de suporte utilizando o EPCM/CA e, em seguida, o mesmo eletrodo foi submerso em solução de piridina ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) contida em um béquer por 10 minutos, sem agitação e sem passagem de corrente. Posteriormente, o eletrodo foi retirado dessa solução, lavado com um jato de água deionizada e transferido novamente para a célula eletroquímica contendo apenas solução de eletrólito de suporte para novo registro do voltamograma. O mesmo teste foi realizado com a solução de quinolina, obtendo-se os resultados ilustrados na Figura 21.

Figura 21 - Voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; (b) após 10 minutos de imersão em solução contendo (1) piridina e (2) quinolina. pH 2,5 e 2, respectivamente, EPCM/CA, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

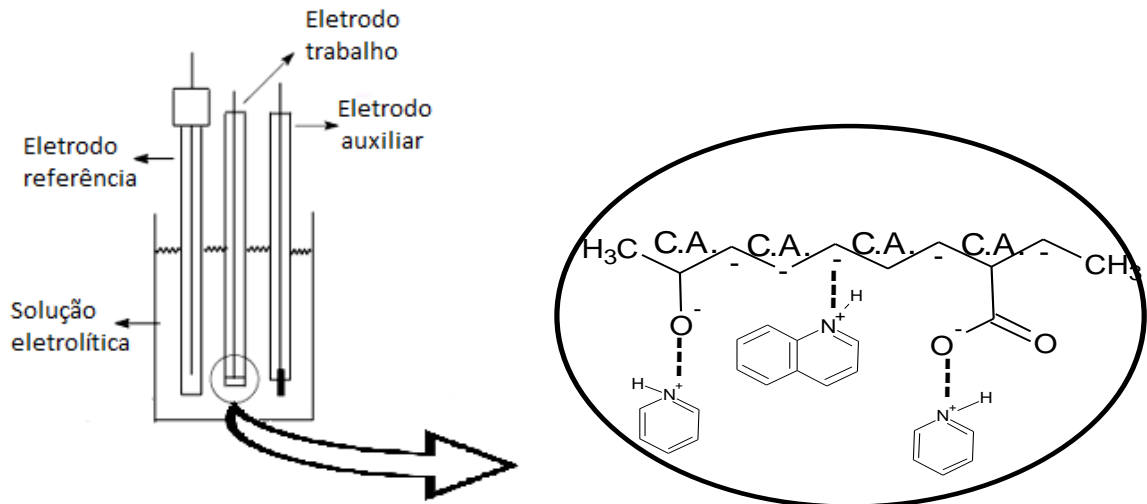


Fonte: Do autor (2017)

Picos de redução foram registrados para ambas as espécies, demonstrando que os analitos também apresentam processo adsorptivo na superfície do eletrodo e que esse processo acontece sem o processo voltamétrico. Assim, após a adsorção dos analitos houve a redução dos mesmos, causando a passivação da superfície do eletrodo.

O processo de adsorção ocorrido entre as moléculas de piridina e quinolina e a superfície do eletrodo de trabalho está ilustrado na Figura 22.

Figura 22 - Proposição para a adsorção do íon piridínico e quinolínico na superfície do eletrodo contendo PCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

Na Figura 22 observa-se a atração dos íons piridínico e quinolínico (em pontilhado) pela superfície desprotonada do EPCM/CA. Essa desprotonação foi verificada pelo estudo do PCZ do CA em meio ácido.

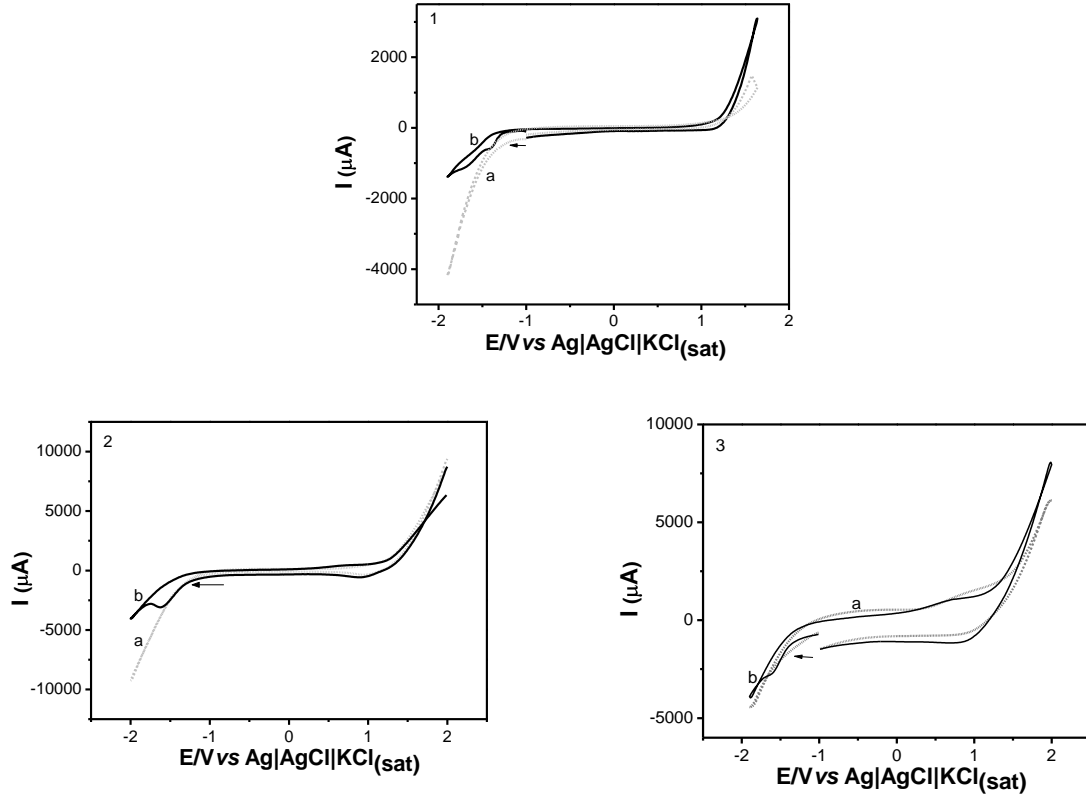
Um estudo realizado por Guilarduci et al. (2006) sobre a adsorção de fenol por CA contendo superfície desprotonada pode ser relatado Para efeito de comparação com os estudos realizados para piridina e quinolina, uma vez que são moléculas aromáticas e os processos de adsorção mostram-se parecidos. Os autores observaram, após diversas análises de superfície, que há três formas de adsorção envolvidas que são: a adsorção de fenol em CA por interações via ligação π - π , sendo um do anel aromático e o outro da superfície do carvão; a formação de complexos doador-receptor, levando em consideração a superfície desprotonada, e a porosidade do carvão e suas propriedades ácido-base. Assim, como houve um desprotonamento da superfície do CA presente na pasta de carbono no presente trabalho, segundo análises de PCZ já discutidas, bem como a presença dos elétrons π nas moléculas de piridina e quinolina, conclui-se que essas duas formas de adsorção possam estar acontecendo na superfície do eletrodo.

5.8.2 Caracterização do processo de transferência de carga e mecanismos de redução das moléculas de piridina e quinolina

Para identificar se a transferência de carga ocorrida entre o analito e a superfície do eletrodo será reversível, irreversível ou quasi-reversível, seguiram-se os critérios de Nicholson e Shain (1964). Primeiro foi analisado o perfil voltamétrico cíclico com a janela de potencial de trabalho ampliada, iniciando em $-1,0\text{ V vs Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$ seguindo até $-2,0\text{ V vs Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$, seguindo em sentido oxidativo até $1,5\text{ V vs Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$, fechando o ciclo em $-1,0\text{ V vs Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$. Variaram-se as v em 10, 100 e 200 mV s^{-1} .

Na Figura 23 apresenta-se o estudo da redução da piridina em v igual a 10, 100 e 200 mV s^{-1} .

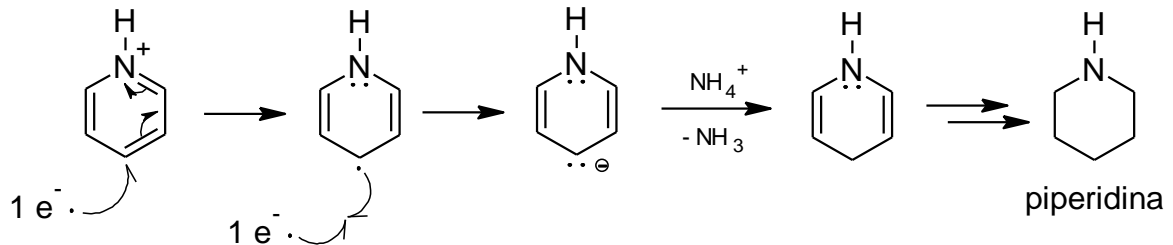
Figura 23 - Voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹; (b) na presença de piridina (1,0 x10⁻² mol L⁻¹). Variando $v = (1) 10, (2) 100, (3) 200 \text{ mV s}^{-1}$. EPCM/CA, pH 2,5.



Fonte: Do autor (2017)

Observa-se, nos voltamogramas apresentados na Figura 23, que, independente dos valores de v aplicados, a molécula de piridina não apresenta picos anódicos, caracterizando um sistema irreversível. Infere-se que a redução da piridina seja de forma completa, levando à formação de piperidina como produto final (Mecanismo 1).

Mecanismo (1)



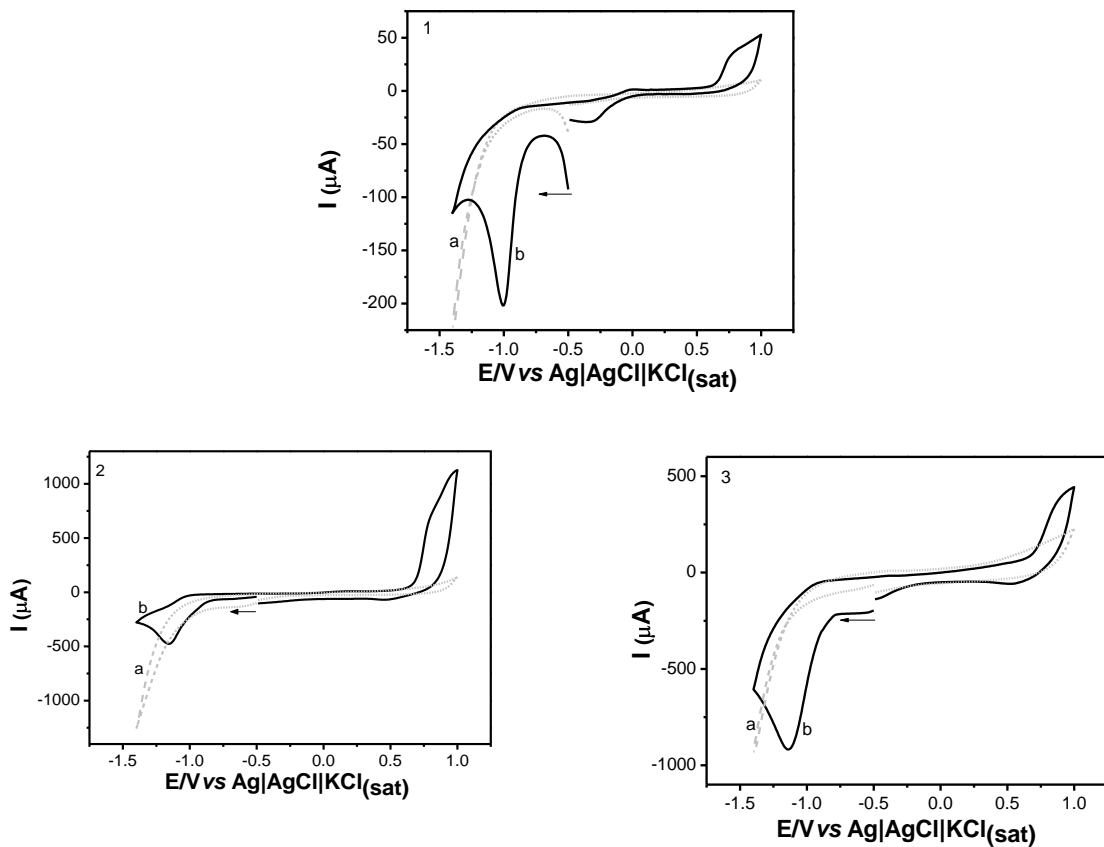
A redução da piridina seguirá a reação de Birch, a qual, normalmente, envolve a transferência de dois elétrons para formar o carbânion e não pare com a formação do radical. Além disso, a adição, normalmente, será 1,4. Após a formação do carbânion há a adição de

um hidrogênio, vindo do íon amônio, nesse grupamento, pois o carbânion apresenta-se muito mais básico quando comparado ao grupo amina. Ainda deve-se salientar que o nitrogênio não possui orbital vazio para receber o par de elétrons vindo do carbânion. A redução da molécula de ciclodieno continua até a total formação da piperidina (GRIMSHAW, 2000).

Essa espécie totalmente reduzida, piperidina, apresenta complicações químicas, como reestabelecimento da aromaticidade, para sofrer oxidação, justificando a ausência de picos reversos no voltamograma. Apesar de a molécula de piperidina apresentar maior toxicidade quando comparada à molécula de piridina, essas análises não têm por objetivo o tratamento de resíduos de piridina e, sim, a detecção e a quantificação nas matrizes propostas (GRIMSHAW, J. 2000).

Na Figura 24 apresenta-se o estudo da redução da quinolina em diferentes v : 10, 100 e 200 mV s^{-1} .

Figura 24 - Voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; (b) na presença de quinolina ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Variando $v = (1) 10, (2) 100, (3) 200 \text{ mVs}^{-1}$. EPCM/CA, pH 2,0.

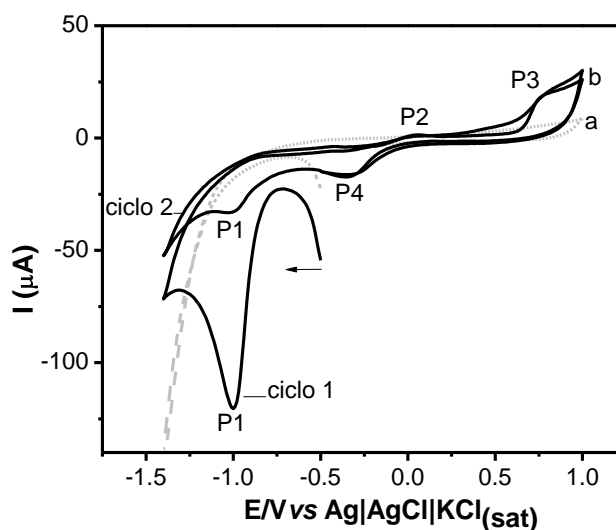


Fonte: Do autor (2017).

O voltamograma observado na Figura 24.1, referente à redução da quinolina quando se aplica $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, apresenta três picos, além do pico de redução da quinolina em $-1,0 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$. Podem-se observar dois picos em sentido anódico em potenciais $0,0$ e $0,75 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$ e um pico em sentido catódico em potencial $-0,25 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$. Observa-se também que somente em velocidade de varreduras mais baixa esses picos são formados com maior intensidade de I_p , caracterizando que o sistema precisa estar mais lento para redução e oxidação das espécies envolvidas. No voltamograma da Figura 24.2 observa-se um pico de oxidação em potencial $0,75 \text{ V}$ e, na Figura 24.3, um pico de redução em potencial $-0,25 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$, além da redução da quinolina em ambos.

Para esclarecer os processos envolvidos de redução e oxidação dos quatro picos presentes no voltamograma da Figura 24.1, realizaram-se dois ciclos consecutivos na mesma v . Os voltamogramas podem ser visualizados na Figura 25, com indicação de dois picos de redução (P1 e P4) e dois picos de oxidação (P2 e P3).

Figura 25 - Voltamogramas cíclicos de dois ciclos consecutivos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; (b) na presença de quinolina ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). EPCM/CA, pH 2,0, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.



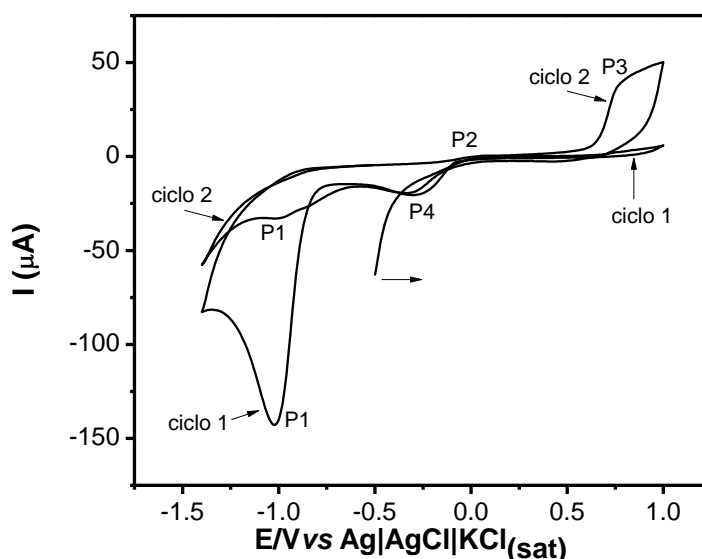
Fonte: Do autor (2017).

Observa-se, na Figura 25, que o primeiro ciclo tem o mesmo perfil do voltamograma apresentado na Figura 23.1. Porém, ao iniciar o segundo ciclo houve uma diminuição do pico 1 (P1) característico da passivação da superfície do eletrodo ocasionado pela adsorção do produto da redução da quinolina. Outra mudança se refere ao pico 3 (P3) que, após o primeiro

ciclo, também apresenta diminuição de corrente, possibilitando concluir que a oxidação da espécie apresentada no pico 3 (P3) depende da formação dos produtos do pico 1 (P1).

Para confirmar a dependência entre o P1 e P3, analisou-se a quinolina realizando dois ciclos consecutivos na mesma v , porém, iniciando os ciclos em sentido oxidativo. Os resultados se encontram na Figura 26.

Figura 26 - Voltamogramas cíclicos de dois ciclos consecutivos em eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de quinolina ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) em sentido oxidativo. EPCM/CA, pH 2,0, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Do autor (2017)

Observam-se, no ciclo 1 da Figura 26, diminuição da corrente de pico do P2 e ausência do P3. Logo após, sentido catódico, observa-se a formação do P4 e, em seguida, a formação do P1. A diminuição da corrente de pico do P2 pode ter ocorrido devido à necessidade de mais elétrons para oxidação do composto envolvido, uma vez que o ciclo iniciou-se em potencial de $-0,5 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$ e o P2 tem potencial de oxidação em $0,0 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$.

No ciclo 2 da Figura 26 observam-se, principalmente, a formação do P3 e a diminuição do P1. Verifica-se que, para a formação do P3, deve, primeiro, ocorrer a formação do P1. Assim, a molécula oxidada no P3 é o produto da redução ocorrida no P1.

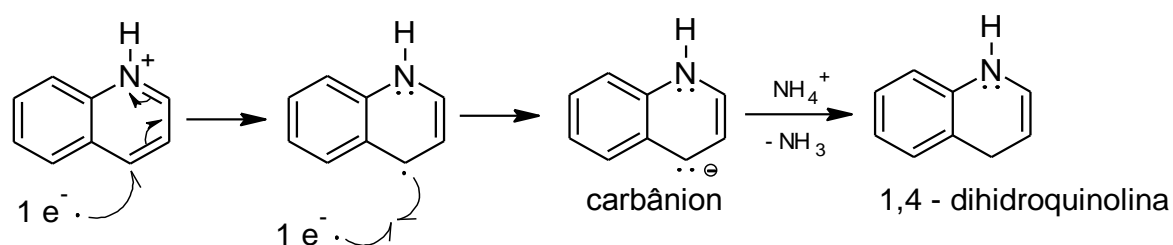
Após a formação do P3, o ciclo 2 prossegue formando o P4 e, logo em seguida, o P1 com menor I_{pc} . Essa diminuição da I_{pc} do P1 acontece mesmo havendo a oxidação da espécie.

Isso sugere que a oxidação ocorrida não retorna a molécula para seu estado inicial, ou seja, o produto da redução do P1 será oxidado no P3, porém, em local diferente na molécula, não retornando à molécula original.

Observa-se, nas Figuras 25 e 26, a repetibilidade do perfil dos picos 2 e 4, quando comparados os ciclos 1 e 2, bem como uma independência da formação perante os demais picos, ou seja, esse par de picos é referente a um processo redox que ocorre em outra parte da molécula, distinta da parte que ocorre o processo redox que envolve os picos 1 e 3.

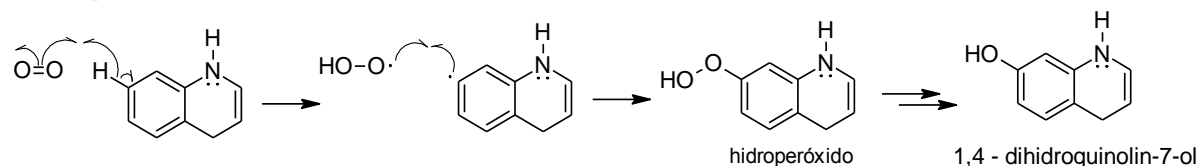
Para explicar todos os processos envolvidos nesse sistema, propõem-se os mecanismos apresentados a seguir, que estão embasados nas Figuras 25 e 26.

Processo pico 1: mecanismo (2)



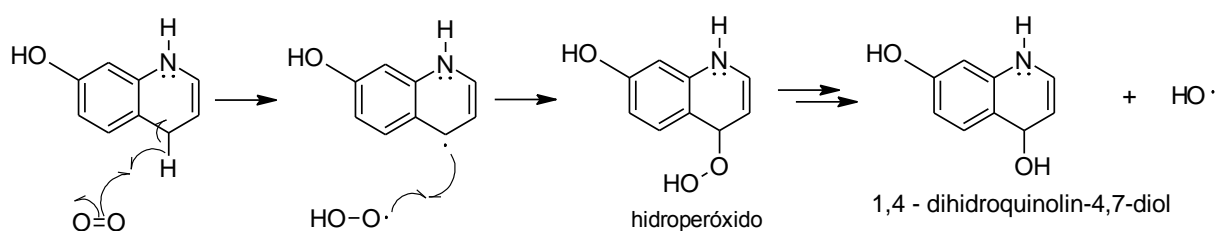
Novamente acontecerá a reação de Birch com doação de um par de elétrons e formação do composto intermediário carbânion.

Processo pico 2: Mecanismo (3)



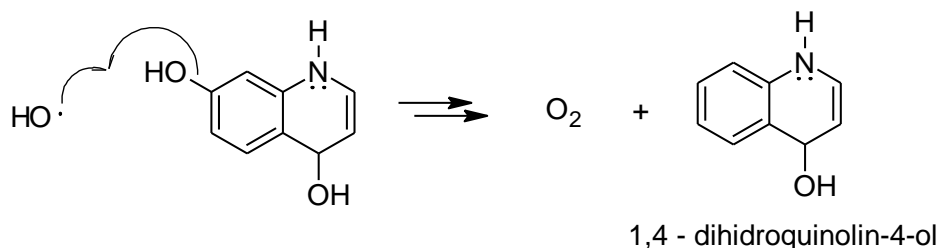
Na oxidação proposta no mecanismo 3, as posições 6 e 8 têm uma densidade eletrônica maior, devido à contribuição de ressonância. Então, as posições nas quais seria mais fácil abstrair um átomo de hidrogênio seriam os carbonos 5 e 7. A posição 7 é menos impedida estericamente. O radical está em um orbital ortogonal ao sistema π e não é estabilizado após ressonância.

Processo pico 3: mecanismo (4)



Como o P3 tem dependência do produto do P1, essa oxidação irá ocorrer com o produto da redução da quinolina, sendo a posição 4 oxidada por apresentar menor impedimento estérico, formando a espécie 1,4-di-hidroquinolin-4,7-diol e um radical hidroxila.

Processo pico 4: mecanismo (5)

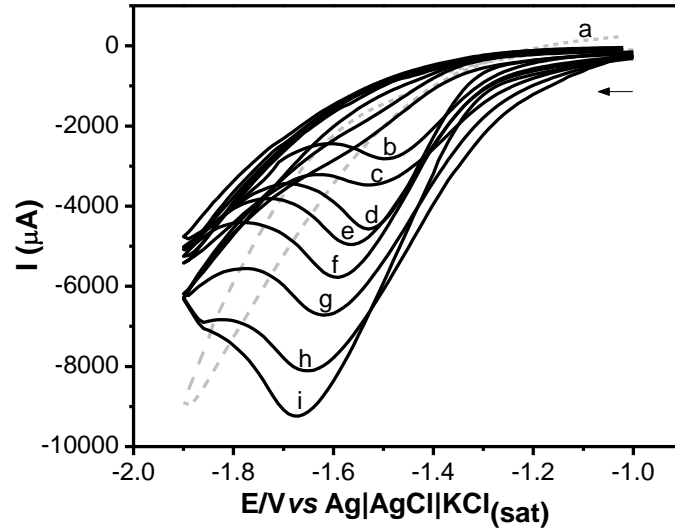


O composto 1,4-di-hidroquinolin-4,7-diol sofrerá redução, formando o P4, gerando o produto final 1,4 - di-hidroquinolin-4-ol (Mecanismo 5). Mesmo não sendo termodinamicamente favorável, há a formação deste composto devido à doação de elétrons pelo sistema eletroquímico.

Ao final dos processos redox propostos nos mecanismos, observa-se que o produto final, obtido no processo de formação do pico 4, não é a molécula de origem, quinolina, confirmando um sistema irreversível de transferência de carga.

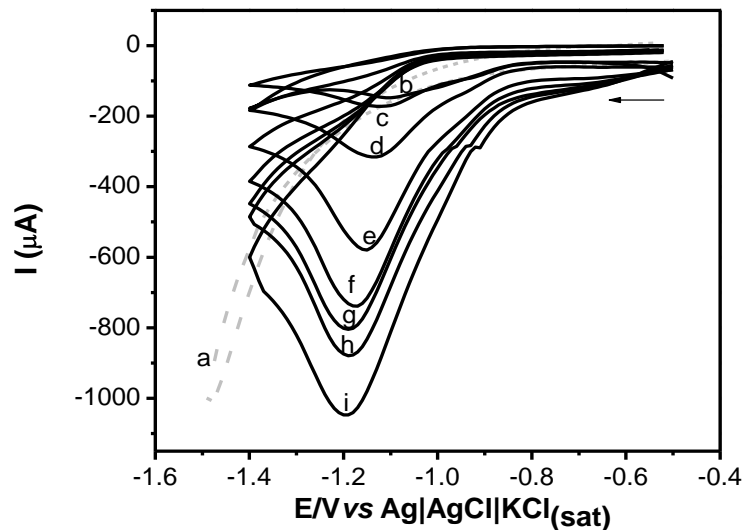
Ainda procurando caracterizar o processo de transferência de cargas, Nicholson e Shain (1964) descrevem que os sistemas irreversíveis são caracterizados por apresentarem I_p controladas somente pela transferência de carga. Nesse tipo de sistema, a velocidade de transferência de carga é lenta comparada com a v , bem como há um deslocamento de pico para valores catódicos e alargamento do pico com o aumento de v . Para este estudo, voltamogramas cíclicos foram registrados em um intervalo de v entre 30 e 500 mV s^{-1} para piridina e 10 e 500 mV s^{-1} para quinolina (Figuras 27 e 28). O valor de 10 mVs^{-1} para a piridina não apresenta pico de redução que possa ser registrado pelo programa utilizado. Entre cada medida voltamétrica, a superfície do EPCM/CA foi limpa mecanicamente por se tratar de um processo adsortivo.

Figura 27 - Voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; e na presença de piridina ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) variando v em: (b) 30, (c) 50, (d) 100, (e) 150, (f) 200, (g) 300, (h) 400, (i) 500 mV s^{-1} . EPCM/CA, pH 2,5.



Fonte: Do autor (2017)

Figura 28 - Voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; na presença de quinolina ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) variando v em: (b) 10, (c) 50, (d) 100, (e) 150, (f) 200, (g) 300, (h) 400, (i) 500 mV s^{-1} . EPCM/CA, pH 2,0.



Fonte: Do autor (2017).

A partir da Figura 27, pode-se observar que o pico de redução da piridina apresenta grande deslocamento para sentidos catódicos, havendo também alargamento com o aumento da v , como esperado em sistemas irreversíveis. Para a quinolina, apresentada na Figura 28,

não houve discrepante variação do deslocamento, mas nota-se o alargamento dos picos conforme aumento da v . Nas Tabelas 5 e 6 apresentam-se os valores dos potenciais de pico catódico com as respectivas v e $w_{1/2}$, obtidos em cada v para a confecção dos gráficos utilizando voltametria cíclica.

Tabela 5 - Parâmetros utilizados para a determinação da melhor v para piridina.

v (mV s ⁻¹)	-E _{pc} V	-I _{pc} (μA)	w _{1/2} V
30	1,50	900,288	0,103
50	1,53	1145,68	0,094
100	1,53	1581,485	0,107
150	1,56	2056,85	0,098
200	1,60	2297,049	0,154
300	1,63	2496,159	0,147
400	1,69	2846,664	0,168
500	1,71	3766,265	0,161

Fonte: Do autor (2017)

Tabela 6 - Parâmetros utilizados para a determinação da melhor v para quinolina.

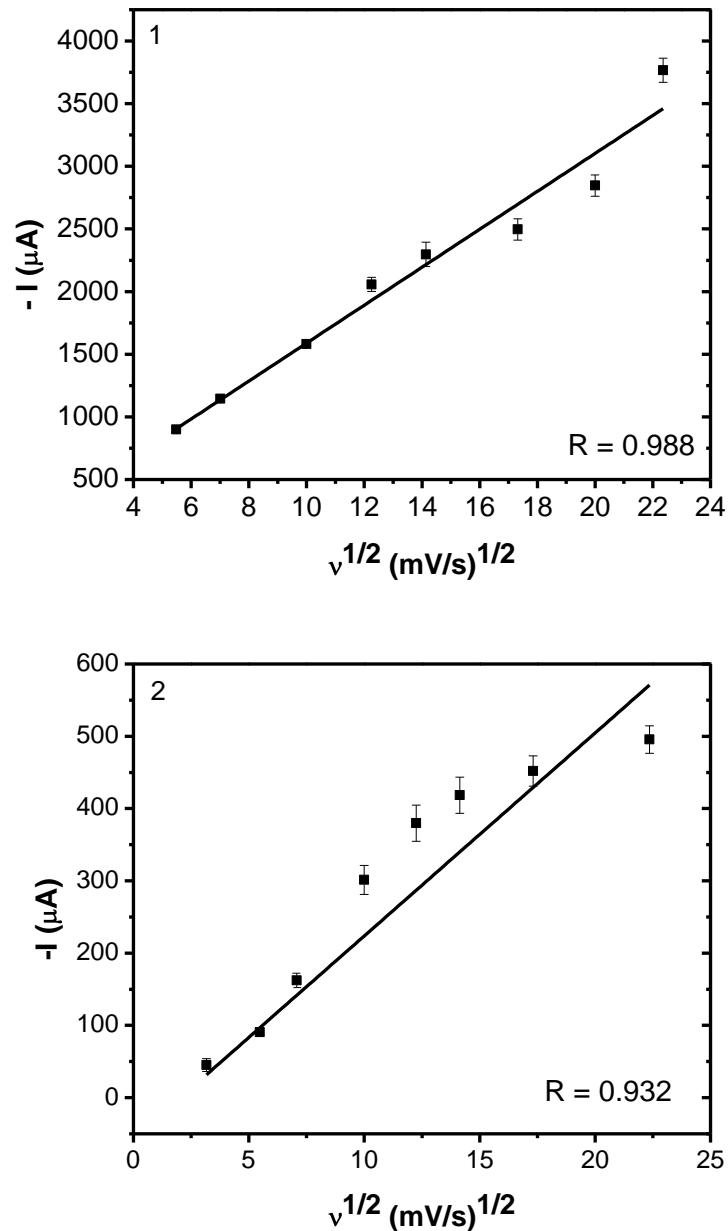
v (mV s ⁻¹)	-E _{pc} V	-I _{pc} (μA)	w _{1/2} (V)
10	1,11	45,137	0,178
30	1,12	90,673	0,237
50	1,13	162,225	0,219
100	1,15	301,32	0,183
150	1,17	379,864	0,199
200	1,19	418,542	0,219
300	1,20	451,972	0,216
500	1,22	495,513	0,228

Fonte: Do autor (2017).

Um terceiro critério para a comprovação da irreversibilidade do sistema é a linearidade entre a relação de I_{pc} e $v^{1/2}$. Essa relação está apresentada nos Gráficos 2.1, para piridina e 2.2 para quinolina. Observou-se que, com o aumento dos valores de $v^{1/2}$, há também um aumento dos valores de I_{pc}, exibindo uma dependência entre ambos os parâmetros e tendência à

linearidade dos valores. Julga-se satisfatória a linearidade do gráfico quando o coeficiente de correlação da reta obtida não é estatisticamente diferente da unidade (9). No caso, consideram-se os coeficientes de 0,988 e 0,932 como correlação forte (BRITO, et al. 2003).

Gráfico 2 - Variação de I_{pc} com $v^{1/2}$ para avaliar o processo de irreversibilidade para (1) piridina e (2) quinolina.



Fonte: Do autor (2017)

Após todas as condições terem sido realizadas, comprova-se a irreversibilidade do sistema no qual a equação que descreve a corrente de pico é a equação de Randles-Sevcik (Equação 2) sendo afetada pelo coeficiente de transferência de carga (α).

$$I_p = (2,99 \times 10^5) n(\alpha n)^{1/2} A D_0^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (\text{Equação 2})$$

em que n é o número de elétrons transferidos durante a redução da piridina e quinolina, A é a área da superfície do eletrodo em cm^2 , D_0 é o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, C_0 é a concentração da solução de trabalho na célula eletroquímica em mol cm^{-3} e v a velocidade varredura, em V s^{-1} .

Para o cálculo de αn verifica-se que $|E_{pc} - E_{p/2}| \approx 47,7 / \alpha n$ (mV), no qual α é o coeficiente catódico de transferência de carga eletroquímica e n é o número de elétrons transferidos na etapa determinante da velocidade.

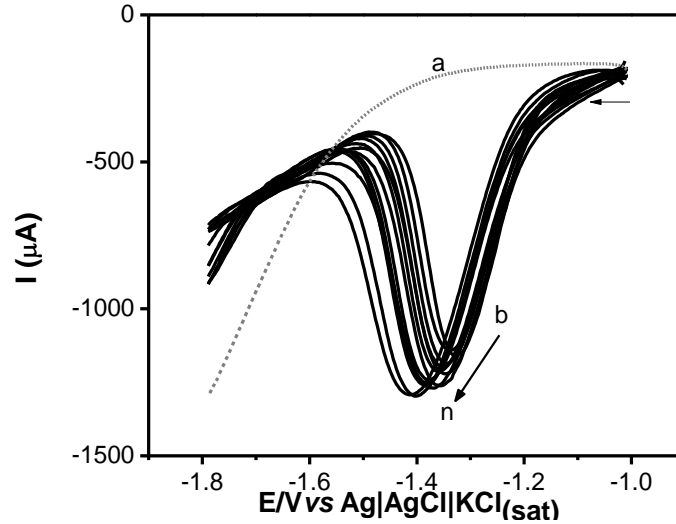
5.9 Estudo da voltametria de pulso diferencial

Nesta modalidade voltamétrica foram otimizadas a v , E_{pulso} , t_p e o E_{step} de forma univariada. Esses valores foram analisados levando-se em consideração a melhor I_{pc} e a largura de pico à meia altura ($w_{1/2}$).

5.9.1 Influência da velocidade de varredura para redução da piridina e quinolina

Para este estudo mantiveram-se constantes E_{pulso} em 100 mV, t_p em 1 ms e E_{step} em 7 mV e variou-se v em intervalo de 10 a 500 mV s^{-1} (Tabela 7). Na Figura 31 evidenciam-se os voltamogramas obtidos da solução de piridina ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5.

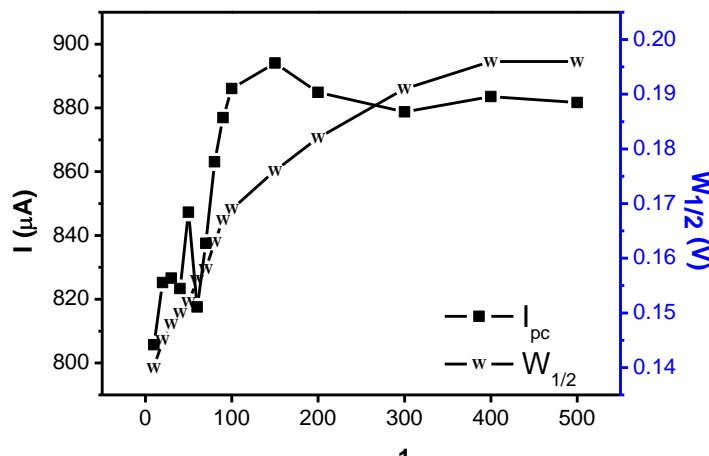
Figura 29 - Voltamogramas obtidos pela DPV em (a) solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5; e na presença de piridina ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) para variação de v no intervalo de (b) 10 a (n) 500 mV s^{-1} . $E_{\text{pulso}} = 100 \text{ mV}$, $t_p = 7 \text{ ms}$ e $E_{\text{step}} = 7 \text{ mV}$. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017).

A partir dos voltamogramas da Figura 29 foi possível observar o deslocamento dos valores do E_{pc} referentes à redução da piridina entre o intervalo de $-1,41$ e $-1,33 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$. Porém, não houve variações relevantes da I_{pc} em função da variação de v . Assim, para obter a melhor v , construiu-se o Gráfico 3 para comparação da I_{pc} e $w_{1/2}$ em função de v .

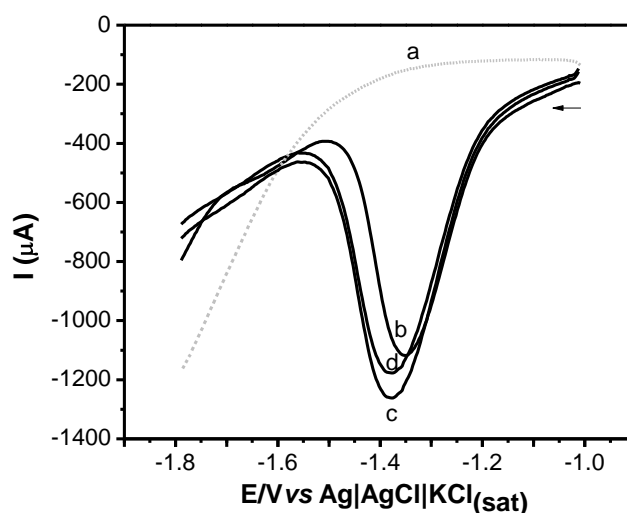
Gráfico 3 - Apresentação da variação dos valores de I_{pc} e $w_{1/2}$ obtidos pela variação da v em intervalos de 10 a 500 mV s^{-1} . Condições: eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de piridina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, por DPV. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017).

Observa-se o aumento tanto na $w_{1/2}$ quanto nas I_{pc} , conforme aumento dos valores de v estudados. Analisando-se os pontos entre esses dois parâmetros em que haverá maior diferença, as regiões em v igual a 50, 100 e 150 mV s^{-1} apresentaram diferenças expressivas entre I_{pc} e $w_{1/2}$. Para melhor visualização dos voltamogramas obtidos pela DPV frente a esses valores de v , construiu-se a Figura 30, que expressa as diferenças entre I_{pc} dos picos catódicos.

Figura 30 - Voltamogramas obtidos pela DPV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5; e na presença de piridina ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) variando v em: (b) 50, (c) 100 e (d) 150 mV s^{-1} . $E_{\text{pulso}} = 100 \text{ mV}$, $t_p = 7 \text{ ms}$ e $E_{\text{step}} = 7 \text{ mV}$. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

Mesmo que os voltamogramas em v igual a 100 (c) e 150 (d) mV s^{-1} apresentem maiores I_{pc} , 886 e 896 μA , respectivamente, comparando-se com v igual a 50 (b) mV s^{-1} , 847 μA , observa-se que a diferença de I_{pc} é cerca de apenas 5% maior. Ao verificar a definição desses picos, o valor de v igual a 50 (b) mostra-se com menor $w_{1/2}$, sendo cerca de 15,8% mais estreito, melhorando a definição do voltamograma e, por isso, padronizado para as demais análises.

Na Tabela 7 apresentam-se os valores experimentais da relação de I_{pc} e v , juntamente com E_{pc} e $w_{1/2}$. Pode ser observada, na Tabela 7, a pequena diferença de I_{pc} entre as v de potencial nos valores de 50, 100 e 150 mV s^{-1} , não causando grandes interferências a escolha de 50 mV s^{-1} .

Tabela 7- Valores experimentais para a construção dos gráficos e figuras em DPV.

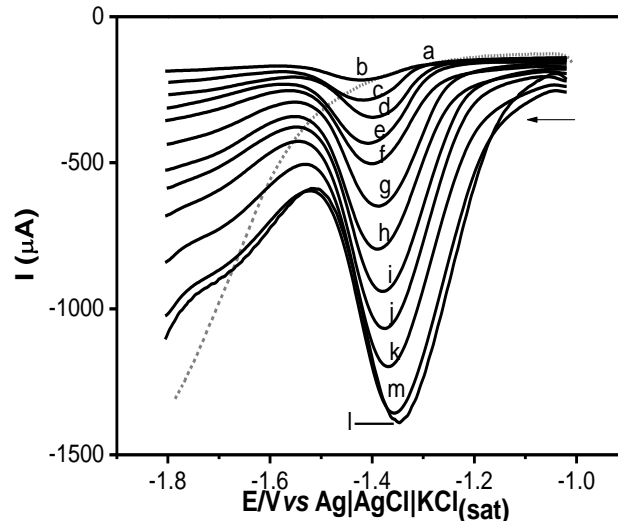
v (mV s ⁻¹)	E_{pc} V	$-I_{pc}$ (μA)	$w_{1/2}$ V
10	-1,33	805,70±0,20	0,140
20	-1,34	825,23±0,13	0,145
30	-1,35	826,63±0,31	0,148
40	-1,35	823,34±0,30	0,150
50	-1,36	847,32±0,26	0,152
60	-1,37	817,56±0,33	0,156
70	-1,38	837,54±0,12	0,158
80	-1,39	863,10±0,22	0,163
90	-1,38	876,97±0,25	0,167
100	-1,38	886,07±0,25	0,169
150	-1,39	896,09±0,22	0,176
200	-1,40	884,90±0,25	0,182
300	-1,41	878,76±0,23	0,191
400	-1,41	883,54±0,26	0,196
500	-1,41	881,68±0,37	0,196

Fonte: Do autor (2017).

5.9.2 Influência da amplitude de pulso para a redução de piridina e quinolina

Para este estudo, manteve-se constante v otimizada em 50 mV s⁻¹ e fixaram-se t_p em 1 ms e E_{step} em 7 mV, variando-se E_{pulso} no intervalo de 10 a 500 mV. Na Figura 31 são apresentados os voltamogramas obtidos em meio ao eletrólito de suporte.

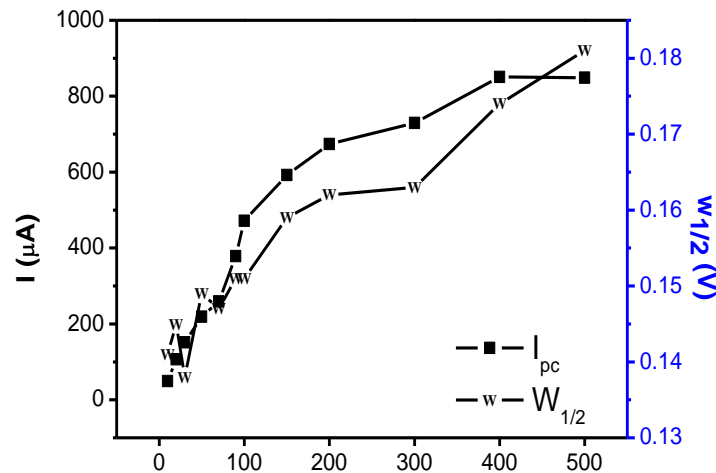
Figura 31 - Voltamogramas obtidos pela DPV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5 e na presença de piridina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ variando E_{pulso} em: (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 50, (f) 70, (g) 90, (h) 100, (i) 150, (j) 200, (k) 300, (l) 400 e (m) 500mV. EPCM/CA, v 50 mV s^{-1} , $t_p = 1 \text{ ms}$ e $E_{\text{step}} = 7 \text{ mV}$.



Fonte: Do autor (2017).

Observa-se, na Figura 31, um aumento contínuo dos valores de I_{pc} , proporcional ao aumento dos valores aplicados de E_{puls} até o valor de 300 (k) mV. Os valores de E_{pulso} de 400 (l) e de 500 (m) mV apresentam valores de I_{pc} inversos aos esperados, sendo que o valor de 500 (m) mV apresenta menor I_{pc} , quando comparado ao valor de 400 (l) mV. No Gráfico 4 têm-se os valores de I_{pc} e $w_{1/2}$, em função da variação de E_{pulso} .

Gráfico 4 - Apresentação da variação dos valores de I_{pc} e $w_{1/2}$ obtidos pela variação da E_{pulso} em intervalos de 10 a 500 mV. Condições: eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de piridina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, por DPV. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017).

Devido ao fato de a Figura 31 ter apresentado picos de redução bastante definidos em valores maiores de E_{pulso} , somente as variações de I_{pc} e $w_{1/2}$, observadas no Gráfico 4, com valores superiores a 100 mV de E_{pulso} , foram analisadas. Assim, observam-se duas áreas de maior diferença entre I_{pc} e $w_{1/2}$, sendo em E_{pulso} de 100 e 300 mV. O valor obtido de I_{pc} quando $E_{\text{puls}} = 300$ mV chega a mais de 54% do valor de I_{pc} , quando comparado ao $E_{\text{pulso}} = 100$ mV. Assim, optou-se por E_{pulso} no valor de 300 mV. Os valores de 400 e 500 mV apresentaram maiores I_{pc} , porém, apresentam também valores 11% maiores de $w_{1/2}$, comprometendo a resolução do voltamograma (Tabela 8). Os valores para a construção da Figura 31 e do Gráfico 4 podem ser verificados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores experimentais para a construção dos gráficos e figuras em DPV.

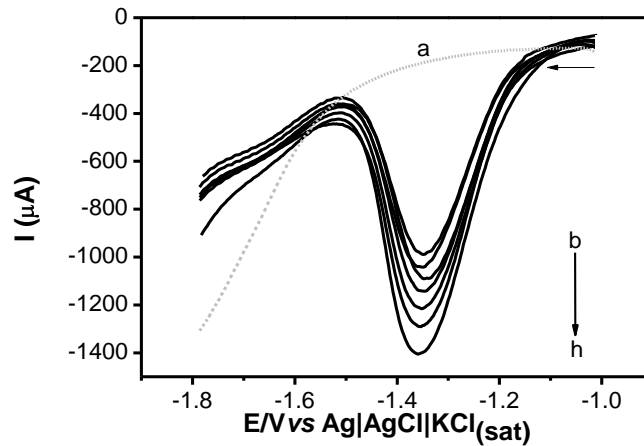
$E_{\text{puls}} \text{ (mV)}$	$E_{\text{pc}} \text{ V}$	$-I_{\text{pc}} \text{ (}\mu\text{A)}$	$w_{1/2} \text{ V}$
10	-1,40	48,99±0,20	0,141
20	-1,40	106,96±0,23	0,145
30	-1,39	151,43±0,31	0,138
50	-1,39	218,74±0,28	0,149
70	-1,38	259,49±0,16	0,147
90	-1,37	378,47±0,25	0,151
100	-1,37	471,97±0,22	0,151
150	-1,36	592,32±0,21	0,159
200	-1,36	674,25±0,25	0,162
300	-1,35	729,50±0,26	0,163
400	-1,34	850,57±0,26	0,174
500	-1,33	848,68±0,27	0,181

Fonte: Do autor (2017)

5.9.3 Influência do tempo de pulso para redução das moléculas de piridina e quinolina

Para este estudo, mantiveram-se constantes E_{step} a 7 mV e os parâmetros otimizados, v a 50 mV s⁻¹ e E_{puls} a 300 mV, variando apenas t_p no intervalo de 1 a 20 ms. Os voltamogramas obtidos neste estudo podem ser observados na Figura 32.

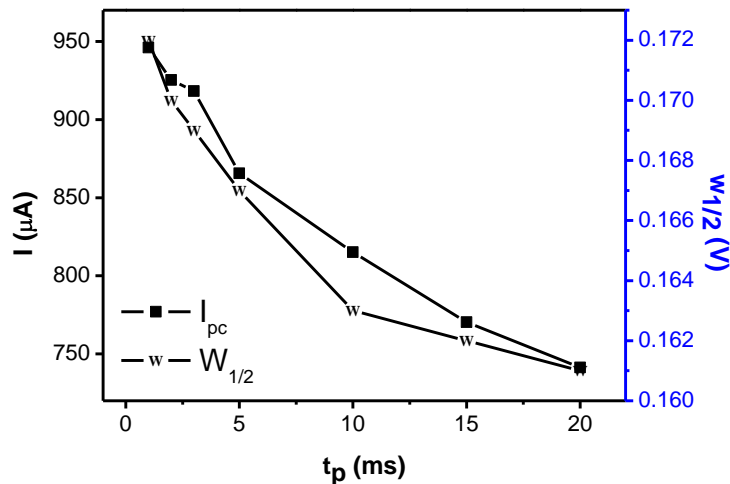
Figura 32 - Voltamogramas obtidos pela DPV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5 e na presença de piridina ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) variando t_p em: (b) 20, (c) 15, (d) 10, (e) 5, (f) 3, (g) 2, (h) 1ms. EPCM/CA, ν 50 mV s^{-1} , $E_{\text{pulso}} = 300 \text{ mV}$ e $E_{\text{step}} = 7 \text{ mV}$.



Fonte: Do autor (2017)

Foi possível observar a diminuição da intensidade da I_{pc} com o aumento do t_p , sendo que em (b) 20 ms a I_{pc} apresenta valor de $741,31 \mu\text{A}$ e em (h) 1 ms a I_{pc} apresenta valor de $946,04 \mu\text{A}$. Valores acima de 20 ms provocaram distorções nos potenciais de redução e diminuição da I_{pc} . No Gráfico 5 estão apresentados os valores da I_{pc} e $w_{1/2}$, em função da variação dos valores de t_p .

Gráfico 5 - Apresentação da variação dos valores de I_{pc} e $w_{1/2}$ obtidos pela variação do t_p em intervalos de 1 a 20 ms. Condições: eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5, contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de piridina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, por DPV. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

É possível observar, no Gráfico 5, que os valores de I_{pc} e $w_{1/2}$ diminuem enquanto os valores aplicados de t_p aumentam. Não houve diferenças significativas entre os valores de $w_{1/2}$ e os valores de I_{pc} . Assim, optou-se pelo valor de t_p relativo à maior I_{pc} , sendo este igual a 1 ms. Na Tabela 9 se encontram os valores utilizados para confeccionar o Gráfico 5 e a Figura 32.

Tabela 9 - Valores experimentais para a construção dos gráficos e figuras em DPV.

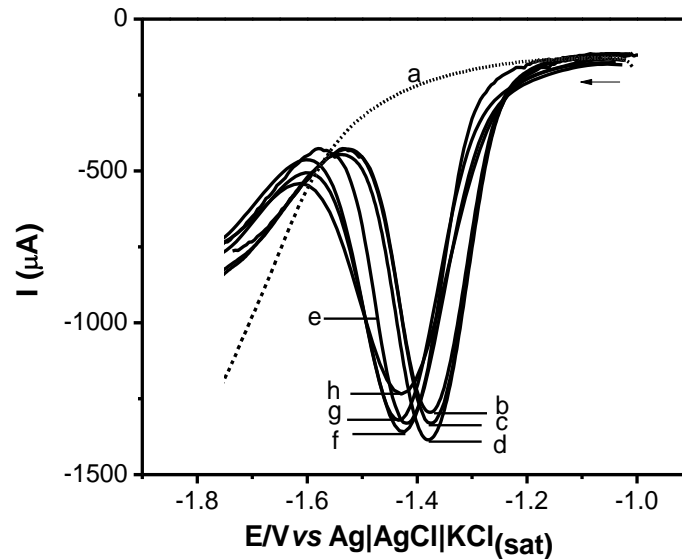
t_p (ms)	E_{pc} V	$-I_{pc}$ (μ A)	$w_{1/2}$ V
1	-1,35	946,04 \pm 0,18	0,172
2	-1,35	925,35 \pm 0,20	0,170
3	-1,35	918,21 \pm 0,21	0,169
5	-1,35	865,60 \pm 0,22	0,167
10	-1,35	815,06 \pm 0,22	0,163
15	-1,35	770,35 \pm 0,25	0,162
20	-1,36	741,31 \pm 0,36	0,161

Fonte: Do autor (2017)

5.9.4 Influência do incremento de varredura para redução da piridina e quinolina

Mantiveram-se constantes os parâmetros otimizados v a 50 $mV s^{-1}$, E_{pulso} a 300 mV e t_p a 1 ms, variando apenas E_{step} no intervalo de 1 a 50 mV. Os voltamogramas obtidos desta variação podem ser observados na Figura 33.

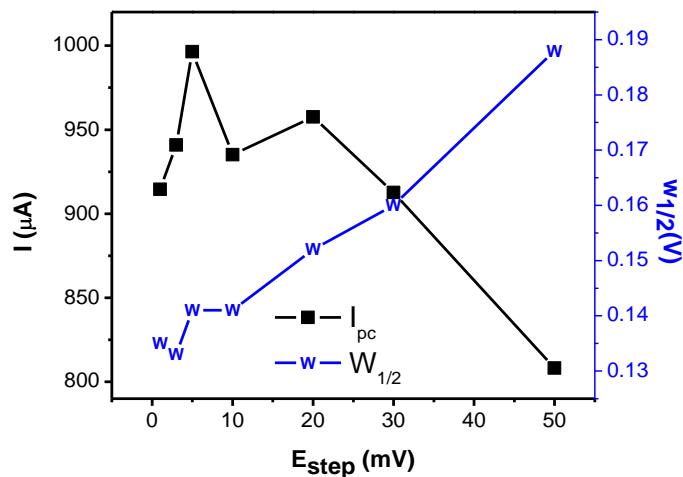
Figura 33 - Voltamogramas obtidos pela DPV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5 e na presença de piridina ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) variando E_{step} em: (b) 1, (c) 3, (d) 5, (e) 10, (f) 20, (g) 30, (h) 50 mV. EPCM/CA, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{pulso}} = 300 \text{ mV}$, $E_{\text{step}} = 7 \text{ mV}$ e $t_p = 1 \text{ ms}$.



Fonte: Do autor (2017)

Fica evidente a variação do E_{pc} para regiões catódicas quando se visualizam valores de E_{step} acima de (d) 5 mV. No Gráfico 6 está apresentada a relação entre I_{pc} e $w_{1/2}$, em função da variação de E_{step} .

Gráfico 6 - Apresentação da variação dos valores de I_{pc} e $w_{1/2}$ obtidos pela variação do E_{step} em intervalos de 1 a 50 mV. Condições: eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5; contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de piridina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, por DPV. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

Pelo Gráfico 6 verifica-se que, em valores de E_{step} entre 10 e 30 mV, houve uma diminuição da diferença entre I_{pc} e $w_{1/2}$. Dentre os menores valores de E_{step} , em que se observam maiores I_{pc} , houve maior diferença entre I_{pc} e $w_{1/2}$ em 5 mV, sendo, então, este o valor escolhido para os estudos posteriores. Na Tabela 10 estão apresentados esses valores e os utilizados para a construção da Figura 33.

Tabela 10 - Valores experimentais para a construção dos gráficos e figuras em DPV.

$E_{\text{step}}(\text{mV})$	$E_{\text{pc}}\text{V}$	$-I_{\text{pc}}(\mu\text{A})$	$w_{1/2}\text{V}$
1	-1,37	914,65±0,10	0,135
3	-1,37	940,92±0,20	0,133
5	-1,38	996,40±0,21	0,141
10	-1,41	935,12±0,32	0,141
20	-1,43	957,56±0,52	0,152
30	-1,42	912,64±0,55	0,160
50	-1,43	808,16±0,56	0,188

Fonte: Do autor (2017)

Após a análise univariada dos parâmetros estudados foi possível escolher os melhores parâmetros eletroquímicos utilizando a modalidade DPV para a solução de piridina, sendo ν 50 mV s^{-1} , E_{puls} 300 mV, t_p 1 ms, E_{step} 5 mV e E_{pc} -1,39 V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$.

Para a solução de quinolina foram realizados os mesmos procedimentos, obtendo-se os valores de ν de 100 mV s^{-1} , E_{puls} 10 mV, t_p 10 ms, E_{step} 5 mV e E_{pc} -1,02 V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$.

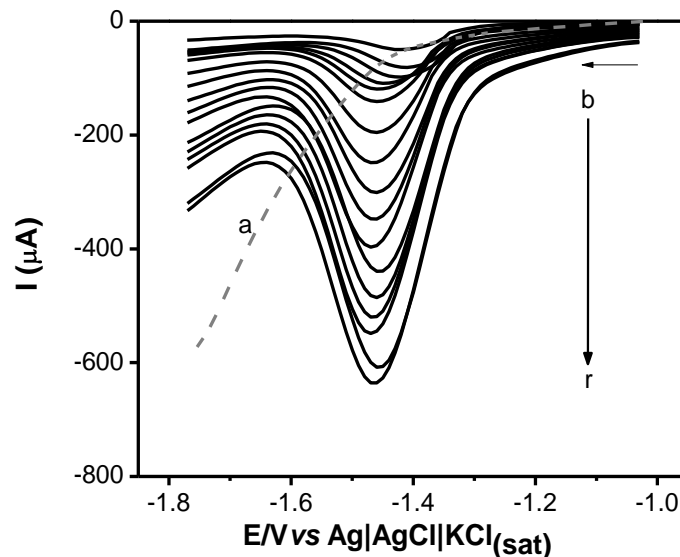
5.10 Estudo da voltametria de onda quadrada para as moléculas piridina e quinolina

Na modalidade SWV, foram otimizados a amplitude de pulso (E_{amp}), a frequência (f) e o incremento de varredura (E_{step}) de forma univariada. O objetivo foi obter a melhor relação entre I_{pc} e $w_{1/2}$, a fim de obter melhores LD e LQ.

5.10.1 Influência da amplitude de pulso

Para o estudo de E_{amp} foram mantidos constantes os valores de f e E_{step} em 10 Hz e 10 mV, respectivamente, variando o E_{amp} no intervalo de 1 a 55 mV. Na Figura 34 estão apresentados os voltamogramas obtidos.

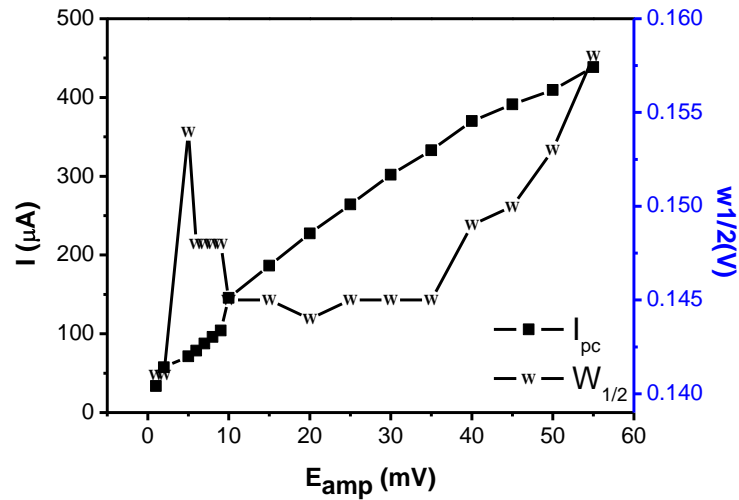
Figura 34 - Voltamogramas obtidos pela SWV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5 e na presença de piridina ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) variando E_{amp} em (b) 1, (c) 2, (d) 5, (e) 6, (f) 7, (g) 8, (h) 9, (i) 10, (j) 15, (k) 20, (l) 25, (m) 30, (n) 35, (o) 40, (p) 45, (q) 50, (r) 55 mV. EPCM/CA, $f = 10 \text{ Hz}$ e $E_{step} = 10 \text{ mV}$.



Fonte: Do autor (2017)

Nos voltamogramas da Figura 34 é possível observar um pico catódico com E_{pc} de -1,45 V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$, com deslocamento de E_{pc} igual a $\pm 0,03 \text{ V}$. Além disso, foi possível verificar que valores maiores de E_{amp} promoveram maiores valores de I_{pc} para a redução da molécula de piridina. Os resultados obtidos da variação de E_{amp} podem ser analisados correlacionando-os com I_{pc} e $w_{1/2}$ em função de E_{amp} , como mostrado no Gráfico 7.

Gráfico 7 - Apresentação da variação dos valores de I_{pc} e $w_{1/2}$ obtidos pela variação do E_{amp} em intervalos de 1 a 55 mV. Condições: eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5; contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de piridina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, por SWV. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

Pelos resultados obtidos do Gráfico 7 foi possível observar em E_{amp} de 35 mV relevante diferença entre I_{pc} e $w_{1/2}$, sendo este valor otimizado para a continuação das análises. O valor de E_{amp} de 55 mV apresenta maior valor de I_{pc} , porém, este voltamograma apresenta maiores valores de $w_{1/2}$, sendo 9% maior, quando comparado ao valor obtido para E_{amp} de 35 mV. Todos os valores obtidos estão expressos na Tabela 11.

Tabela 11- Valores experimentais para a construção dos gráficos e figuras em SWV.

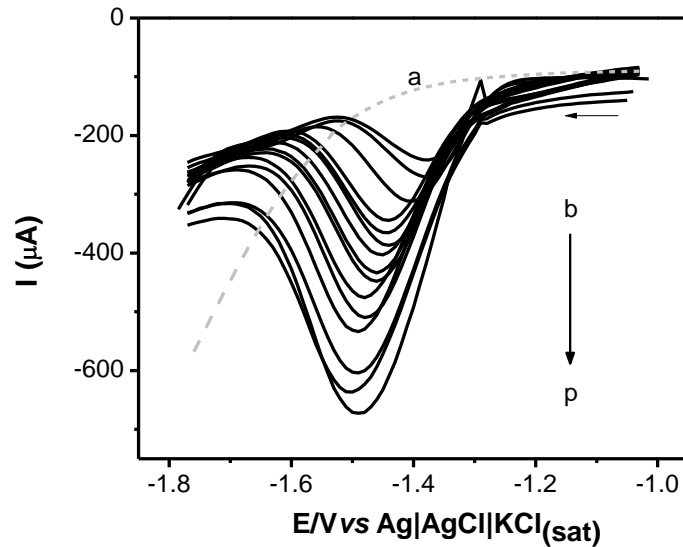
$E_{amp}(mV)$	$E_{pc}V$	$-I_p (\mu A)$	$w_{1/2}V$
1	-1,42	33,54±0,20	0,141
2	-1,41	57,37±0,13	0,141
5	-1,42	71,47±0,17	0,154
6	-1,45	78,67±0,17	0,148
7	-1,46	87,67±0,16	0,148
8	-1,46	96,03±0,17	0,148
9	-1,46	104,16±0,15	0,148
10	-1,46	145,47±0,20	0,145
15	-1,47	186,52±0,20	0,145
20	-1,46	227,29±0,26	0,144
25	-1,46	264,20±0,26	0,145
30	-1,46	301,90±0,27	0,145
35	-1,46	333,01±0,21	0,145
40	-1,47	370,02±0,23	0,149
45	-1,47	391,21±0,21	0,150
50	-1,46	409,63±0,19	0,153
55	-1,46	438,59±0,21	0,158

Fonte: Do autor (2017)

5.10.2 Influência da frequência para redução das moléculas de piridina e quinolina

Para este estudo, mantiveram-se constantes E_{step} em 10 mV e E_{amp} otimizada em 35 mV e variou-se a f no intervalo de 1 a 100 Hz. Na Figura 35 estão mostrados os voltamogramas obtidos pelas análises.

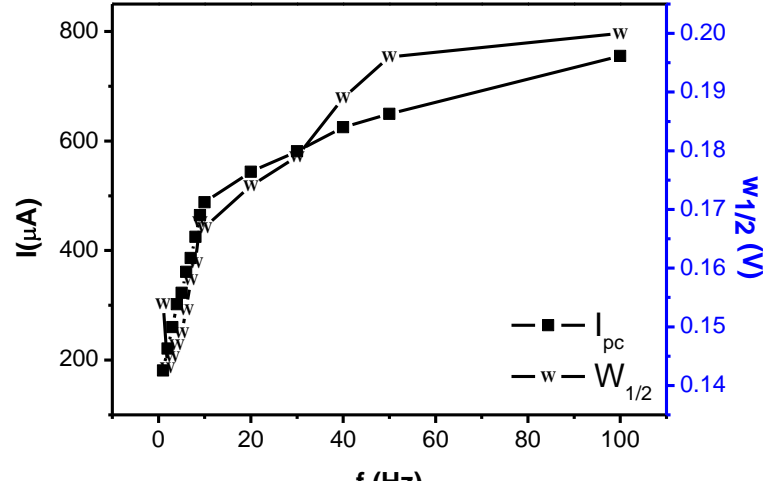
Figura 35 - Voltamogramas obtidos pela SWV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5 e na presença de piridina ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) variando f em: (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4, (f) 5, (g) 6, (h) 7, (i) 8, (j) 9, (k) 10, (l) 20, (m) 30, (n) 40, (o) 50 e (p) 100 Hz. EPCM/CA, $E_{\text{amp}} = 35 \text{ mV}$ e $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$.



Fonte: Do autor (2017).

Nos voltamogramas obtidos na Figura 35, observa-se o deslocamento do E_{pc} da piridina para valores catódicos. Assim como os potenciais deslocam-se para valores mais negativos, a perda de definição dos perfis voltamétricos também aumenta conforme valores maiores de f . A diferença entre o E_{pc} do primeiro voltamograma (b) e do último (p) foi de $0,13 \text{ V vs. Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$. Com o aumento da f , observa-se uma distorção no voltamograma no início da varredura, em valores próximos a $-1,3 \text{ V}$. Isso pode ser observado ao analisar a f no valor de 100 Hz (p), verificando discrepância na linha base. Essa discrepância ocorre em valores acima de 50 Hz de frequência. No Gráfico 8 está apresentada a relação dos valores de I_{pc} e $w_{1/2}$, em função da variação de f .

Gráfico 8 - Apresentação da variação dos valores de I_{pc} e $w_{1/2}$ obtidos pela variação do f em intervalos de 1 a 100 Hz. Condições: eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5; contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de piridina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, por SWV. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

Devido à discrepância ocorrida no perfil voltamétrico a partir de $f = 50 \text{ mV}$, foram analisadas as diferenças apresentadas nesse gráfico em valores menores que este. Para o valor de 20 Hz, observa-se uma pequena diferença ao comparar I_{pc} com $w_{1/2}$ (Gráfico 8). Porém, diante das imperfeições ocorridas nos voltamogramas a valores de f mais elevados, o valor de 20 Hz foi escolhido tendo como I_{pc} $543,67 \mu\text{A}$ e $w_{1/2}$ de $0,174 \text{ V}$. Os valores utilizados para a confecção dos gráficos podem ser visualizados na Tabela 12.

Tabela 12 - Valores experimentais para a construção dos gráficos e figuras em SWV.

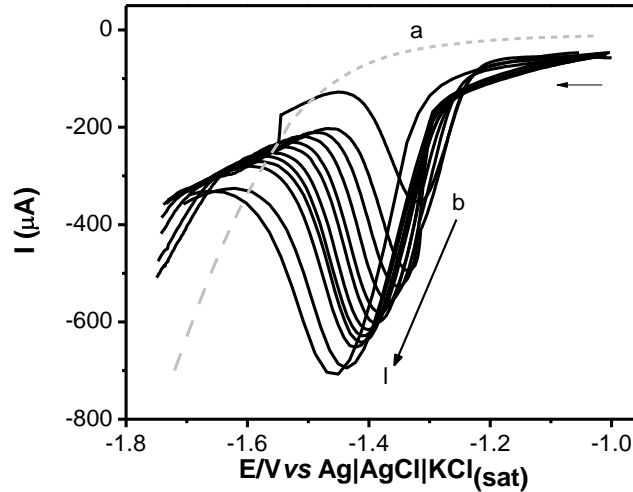
f(Hz)	E_{pc}V	-I_{pc}(μA)	w_{1/2}V
1	-1,36	180,77 \pm 0,45	0,154
2	-1,38	220,94 \pm 0,34	0,143
3	-1,40	260,27 \pm 0,22	0,145
4	-1,44	301,64 \pm 0,45	0,147
5	-1,44	322,80 \pm 0,33	0,149
6	-1,44	361,12 \pm 0,29	0,153
7	-1,45	386,27 \pm 0,29	0,158
8	-1,46	425,13 \pm 0,29	0,161
9	-1,46	464,50 \pm 0,29	0,168
10	-1,48	488,02 \pm 0,28	0,167
20	-1,48	543,67 \pm 0,32	0,174
30	-1,49	581,06 \pm 0,33	0,179
40	-1,49	624,89 \pm 0,33	0,189
50	-1,50	649,32 \pm 0,43	0,196
100	-1,49	754,99 \pm 0,43	0,200

Fonte: Do autor (2017).

5.10.3 Influência do incremento de varredura

Para este estudo, mantiveram-se constantes os parâmetros otimizados, E_{amp} em 35 mV e f em 20 Hz, variando E_{step} em intervalos de 1 a 20 mV. Na Figura 36, encontram-se os voltamogramas obtidos para este estudo.

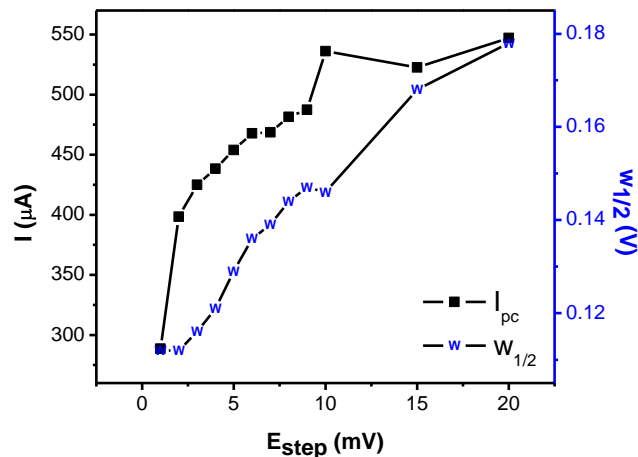
Figura 36 - Voltamogramas obtidos pela SWV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5 e na presença de piridina ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) variando E_{step} em (b) 1, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9, (j) 10, (k) 15 e (l) 20 mV. EPCM/CA, $f = 20 \text{ Hz}$ e $E_{\text{amp}} = 35 \text{ mV}$.



Fonte: Do autor (2017)

Nos voltamogramas da Figura 36, observa-se que não houve a discrepância de valores de I_{pc} conforme apresentado nos demais parâmetros já otimizados. Porém, observa-se grande variação do E_{pc} , sendo a diferença de $0,014 \text{ V}$ entre o primeiro (b) e o último (l) voltamograma. No Gráfico 9 mostra-se a relação entre os valores de I_{pc} e $w_{1/2}$, em função da variação de I_{p} .

Gráfico 9 - Apresentação da variação dos valores de I_{pc} e $w_{1/2}$ obtidos pela variação do E_{step} em intervalos de 1 a 20 mV. Condições: eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5; contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de piridina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, por SWV. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

No Gráfico 9 observa-se que, conforme os valores de E_{step} foram aumentando, os valores de I_{pc} e $w_{1/2}$ também aumentaram. Porém, uma maior variação entre I_{pc} e $w_{1/2}$ ocorreu em E_{step} igual a 10 mV, escolhendo este valor para dar prosseguimento nos estudos posteriores. Na Tabela 13 apresentam-se os valores utilizados para a confecção do Gráfico 9 e da Figura 36.

Tabela 13- Valores experimentais para a construção dos gráficos e figuras em SWV.

E_{step} (mV)	E_{pc} V	$-I_{\text{pc}}$ (μA)	$w_{1/2}$ V
1	-1,34	57,71 \pm 0,38	0,112
2	-1,36	79,68 \pm 0,43	0,112
3	-1,37	84,99 \pm 0,34	0,116
4	-1,39	87,66 \pm 0,32	0,121
5	-1,40	90,78 \pm 0,21	0,129
6	-1,41	93,55 \pm 0,23	0,136
7	-1,43	93,72 \pm 0,24	0,139
8	-1,43	96,29 \pm 0,32	0,144
9	-1,44	97,50 \pm 0,32	0,147
10	-1,42	107,24 \pm 0,31	0,146
15	-1,46	104,53 \pm 0,31	0,168
20	-1,48	109,43 \pm 0,31	0,178

Fonte: Do autor (2017)

Após a análise univariada dos parâmetros estudados, foi possível otimizar os parâmetros da modalidade SWV para soluções de piridina, sendo E_{amp} 35 mV s^{-1} , f 20 Hz, E_{step} 10 mV e E_{pc} -1,45 V vs. Ag|AgCl|KCl_(sat).

Para a solução de quinolina, E_{amp} foi mantida em 30 mV s^{-1} , f em 7 Hz, E_{step} em 10 mV e E_{pc} em -1,01 V vs. Ag|AgCl|KCl_(sat), parâmetros escolhidos de forma similar à piridina.

5.11 Comparação entre as modalidades voltamétricas DPV e SWV

Nas Tabelas 14 e 15 encontram-se os valores das I_{pc} e $w_{1/2}$, para efeito de comparação, obtidos a partir das modalidades DPV e SWV, após otimização de todos os parâmetros voltamétricos para a piridina e a quinolina, respectivamente. Foi possível observar que a modalidade DPV mostrou-se mais sensível que SWV para a quantificação da piridina, por

apresentar melhores valores de I_{pc} . O valor da $w_{1/2}$ para modalidade DPV apresentou-se muito menor, quando comparado ao obtido para modalidade SWV, permitindo picos mais nítidos.

Para os resultados da quinolina a I_{pc} apresentou-se maior na modalidade SWV, não apresentando diferenças significativas entre as medidas de $w_{1/2}$ obtidas entre as duas modalidades. Como observado anteriormente, a quinolina apresenta picos de oxidação, o que contribuiu para melhores respostas na modalidade voltamétrica SWV.

Tabela 14 - Comparação entre as modalidades DPV e SWV para piridina.

	DPV	SWV
I_{pc}	912 μ A	438 μ A
$W_{1/2}$	0,157 V	0,616 V

Fonte: Do autor (2017)

Tabela 15 - Comparação entre as modalidades DPV e SWV para quinolina.

	DPV	SWV
I_{pc}	25,14 μ A	83,65 μ A
$W_{1/2}$	0,124 V	0,125V

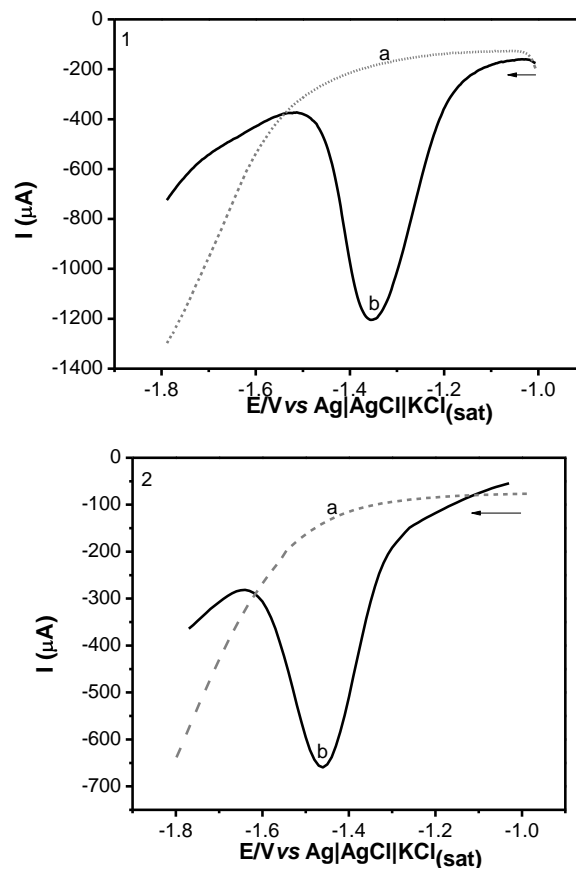
Fonte: Do autor (2017)

Em relação aos dados da Tabela 14, a modalidade DPV apresentou um aumento de 108% na I_{pc} quando comparada à I_{pc} obtida pela modalidade SWV na mesma concentração de piridina. Sendo assim, para a quantificação da piridina, a utilização da DPV apresentou-se mais vantajosa que a utilização da SWV. Em relação aos dados da Tabela 15, a resposta para a quinolina foi mais bem observada utilizando-se a SWV, sendo um aumento de corrente de 332%, quando comparado ao obtido pela técnica DPV na mesma concentração.

Pode-se atribuir a diferença entre os valores de corrente apresentados nas Tabelas 14 e 15, para DPV e SWV, aos processos redox envolvidos em cada molécula. A molécula de piridina, por não apresentar picos de oxidação, apresentou melhores resultados com a DPV, pois esta técnica não leva em consideração o sentido inverso das análises para quantificação. Porém, para a molécula de quinolina, que apresentou picos oxidativos, a técnica mais promissora para quantificação foi a SWV, na qual a corrente de pico é apresentada pela soma dos picos anódicos e catódicos.

Nas Figuras 37.1 e 37.2 estão apresentados os voltamogramas otimizados para a piridina, nas técnicas DPV e SWV, respectivamente, para comparação das I_{pc} e do perfil voltamétrico em cada modalidade.

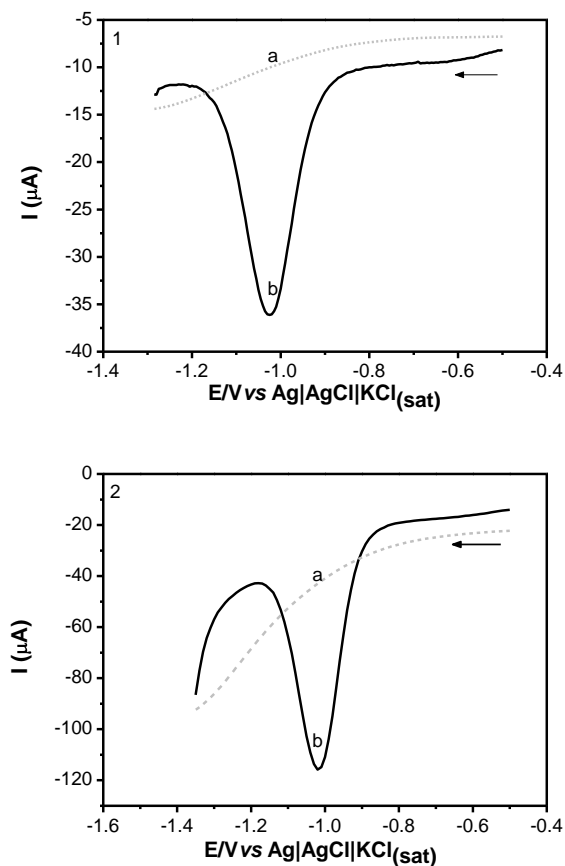
Figura 37 - Voltamogramas obtidos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5; (b) na presença de piridina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para comparar as modalidades: (1) DPV, (2) SWV. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

Nas Figuras 38.1 e 38.2 estão apresentados os voltamogramas otimizados para a quinolina em ambas as técnicas, para comparação das correntes de pico catódico e do perfil voltamétrico, em cada modalidade.

Figura 38 - Voltamogramas obtidos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0; (b) na presença de quinolina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para comparar as modalidades: (1) DPV, (2) SWV. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

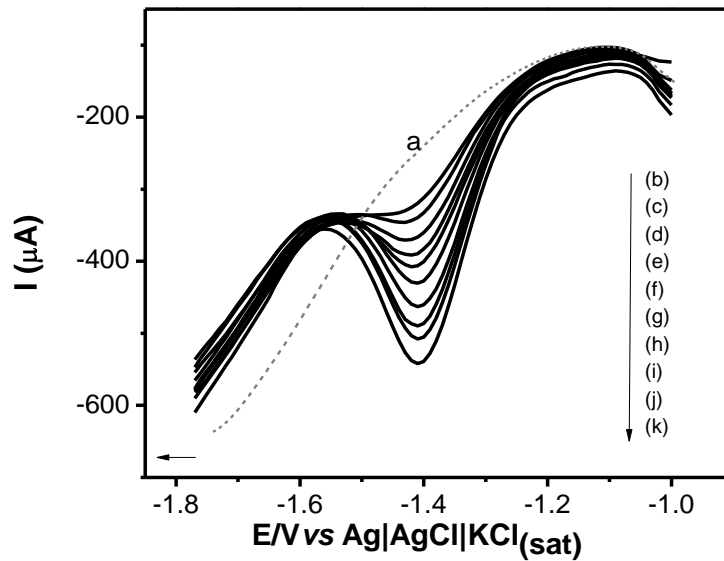
5.12 Estudo de pré-concentração nas modalidades pulso diferencial e onda quadrada

Após a otimização dos parâmetros das modalidades voltamétricas DPV e SWV, e visto que a DPV apresentou maiores valores de I_{pc} para piridina e que a SWV apresentou maiores valores de I_{pc} para quinolina, foi estudada a modalidade de pré-concentração voltamétrica para melhorar a quantificação de piridina e quinolina. Porém, nenhum resultado foi satisfatório, pois o EPCM apresentou muitas bolhas em sua superfície durante o período de depósito. Essas bolhas causaram significativa diminuição dos valores de I_{pc} e distorção dos voltamogramas, não sendo possível o estudo dessa modalidade.

5.13 Quantificação das moléculas de piridina e quinolina na ausência de matriz

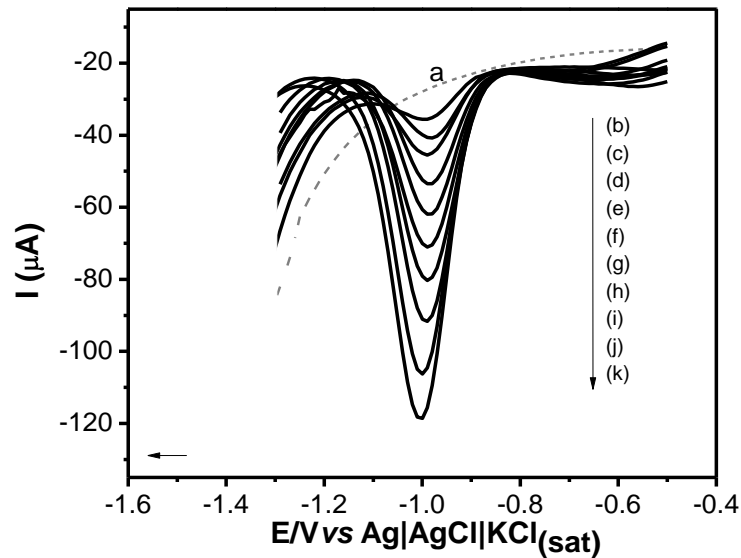
Para esta análise, foi construída uma curva analítica utilizando-se o eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5 para a piridina e pH 2,0 para a quinolina, com adições sucessivas de diferentes concentrações dos analitos. Nas Figuras 39 e 40 apresentam-se os voltamogramas obtidos no intervalo de $9,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($71,1$ a $7.900 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), para ambos os compostos.

Figura 39 - Voltamogramas obtidos por DPV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5; com adições de piridina nos valores: (b) $9,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (e) $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (f) $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (g) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (h) $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (i) $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (j) $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (k) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{pulso}} = 300 \text{ mV}$, $t_p = 1 \text{ ms}$, $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

Figura 40 - Voltamogramas obtidos por SWV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹, pH 2,0; com adições de quinolina nos valores: (b) 9,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹, (c) 1,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, (d) 3,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, (e) 6,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, (f) 9,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, (g) 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, (h) 3,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, (i) 6,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, (j) 9,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, (k) 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹. E_{amp} = 30 mV, E_{step} = 10 mV, f = 7 Hz. EPCM/CA.

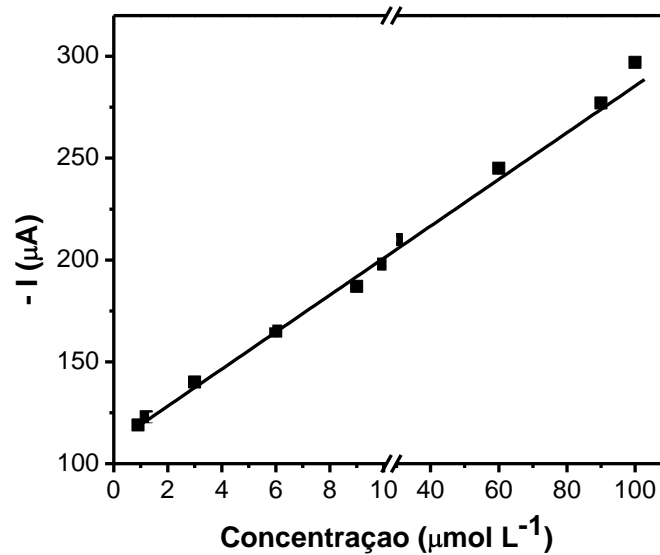


Fonte: Do autor (2017).

Nas Figuras 39 e 40 observa-se a faixa de linearidade de trabalho deste eletrodo, sendo para ambos os analitos os valores (b) 9,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹, (c) 1,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, (d) 3,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, (e) 6,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, (f) 9,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, (g) 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, (h) 3,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, (i) 6,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, (j) 9,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ e (k) 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹.

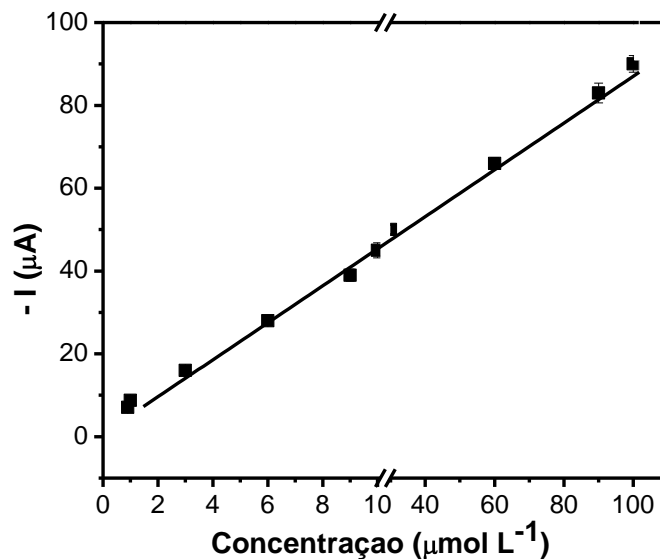
Nos Gráficos 10 e 11 observam-se as concentrações em função do módulo da corrente para observar a linearidade em todo o intervalo estudado. Após a concentração de 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, o eletrodo perde a repetibilidade da I_{pc}, não sendo possível a realização de estudos acima dessa concentração.

Gráfico 10 - Apresentação das curvas analíticas obtidas após adições sucessivas de piridina nas concentrações de $9,0 \times 10^{-7}$, $1,0 \times 10^{-6}$, $3,0 \times 10^{-6}$, $6,0 \times 10^{-6}$, $9,0 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-5}$, $3,0 \times 10^{-5}$, $6,0 \times 10^{-5}$, $9,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.



Fonte: Do autor (2017).

Gráfico 11 - Apresentação da curva analítica obtida após adições sucessivas de quinolina nas concentrações de $9,0 \times 10^{-7}$, $1,0 \times 10^{-6}$, $3,0 \times 10^{-6}$, $6,0 \times 10^{-6}$, $9,0 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-5}$, $3,0 \times 10^{-5}$, $6,0 \times 10^{-5}$, $9,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.



Fonte: Do autor (2017).

A partir dos Gráficos 10 e 11 foram obtidas as curvas analíticas e calculados o LD e o LQ de ambos os compostos. Os parâmetros analíticos obtidos com as adições sucessivas de padrões podem ser visualizados nas Tabelas 16 e 17.

Tabela 16 - Parâmetros analíticos obtidos pela variação de I_{pc} em função de diferentes concentrações de piridina na modalidade DPV no intervalo de $9,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Equação da reta	$I_{pc} (\mu A) = 63,40 + 8,88 \times 10^6 x$
Coefficiente de correlação (R)	0,9903
Limite de detecção (LD)	$2,01 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹ (15,87 μ g L ⁻¹)
Limite de quantificação (LQ)	$6,69 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹ (52,85 μ g L ⁻¹)

Fonte: Do autor (2017)

Tabela 17 - Parâmetros analíticos obtidos pela variação de I_{pc} em função de diferentes concentrações de quinolina na modalidade SWV, no intervalo de $9,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

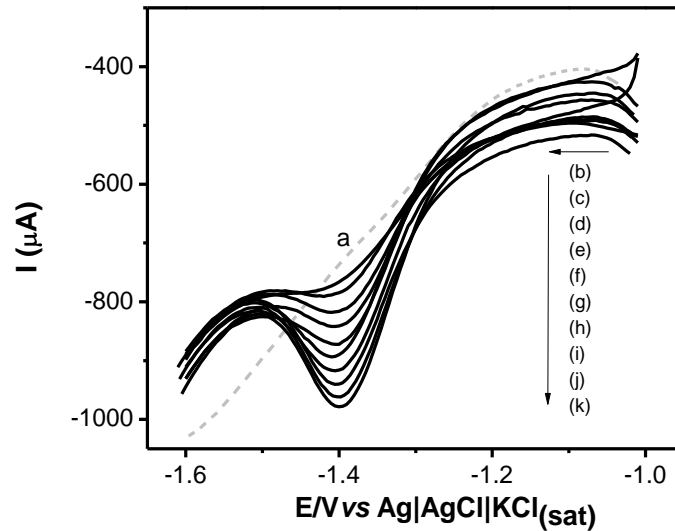
Equação da reta	$I_{pc} (\mu A) = 4,15 + 3,56 \times 10^6 x$
Coefficiente de correlação (R)	0,9943
Limite de detecção (LD)	$1,98 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹ (25,54 μ g L ⁻¹)
Limite de quantificação (LQ)	$6,53 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹ (84,24 μ g L ⁻¹)

Fonte: Do autor (2017)

5.14 Quantificação de piridina e quinolina em efluente têxtil

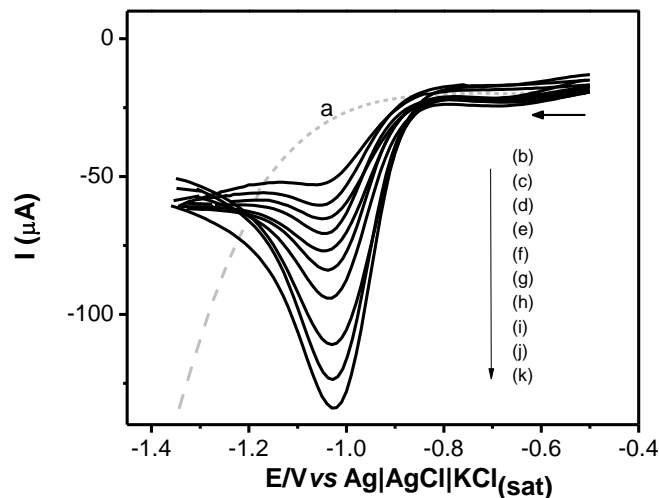
Nas Figuras 41 e 42 apresentam-se os voltamogramas obtidos no intervalo de $9,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, para piridina e quinolina, respectivamente, na presença de 1.000 μ L de efluente têxtil.

Figura 41 - Voltamogramas obtidos por DPV na presença de efluente têxtil em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5; e adições de piridina nos valores: (b) $9,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (e) $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (f) $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (g) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (h) $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (i) $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (j) $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (k) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{pulso}} = 300 \text{ mV}$, $t_p = 1 \text{ ms}$, $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

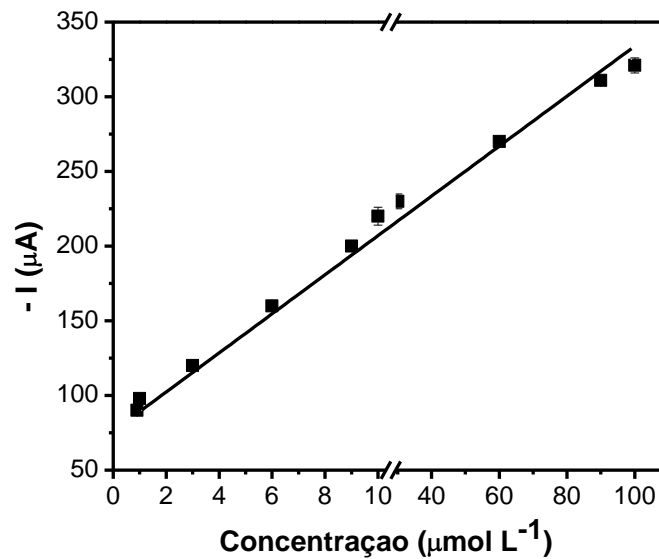
Figura 42 - Voltamogramas obtidos por SWV na presença de efluente têxtil em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2; e adições de quinolina nos valores: (b) $9,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (e) $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (f) $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (g) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (h) $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (i) $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (j) $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (k) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $E_{\text{amp}} = 30 \text{ mV}$, $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$, $f = 7 \text{ Hz}$. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

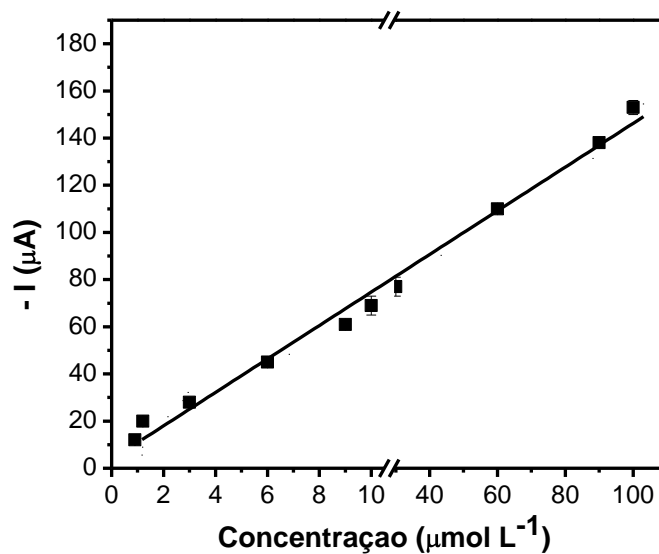
Pela linearidade dos picos observada nas Figuras 41 e 42, percebe-se que não houve interferência da matriz na quantificação das moléculas de piridina e quinolina. Nos Gráficos 12 e 13 mostra-se a linearidade em todo o intervalo estudado.

Gráfico 12 - Apresentação das curvas analíticas obtidas após adições sucessivas de piridina nas concentrações de $9,0 \times 10^{-7}$, $1,0 \times 10^{-6}$, $3,0 \times 10^{-6}$, $6,0 \times 10^{-6}$, $9,0 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-5}$, $3,0 \times 10^{-5}$, $6,0 \times 10^{-5}$, $9,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Matriz efluente têxtil, EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

Gráfico 13 - Apresentação das curvas analíticas obtidas após adições sucessivas de quinolina nas concentrações de $9,0 \times 10^{-7}$, $1,0 \times 10^{-6}$, $3,0 \times 10^{-6}$, $6,0 \times 10^{-6}$, $9,0 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-5}$, $3,0 \times 10^{-5}$, $6,0 \times 10^{-5}$, $9,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Matriz efluente têxtil, EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

A partir dos Gráficos 12 e 13 foram obtidas as curvas analíticas e calculados o LD e o LQ. Os parâmetros analíticos obtidos com adições sucessivas de padrões podem ser visualizados nas Tabelas 18 e 19.

Tabela 18 - Parâmetros analíticos obtidos pela variação de I_{pc} em função de diferentes concentrações de piridina, na modalidade DPV, no intervalo de $9,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, em meio a efluente têxtil.

Equação da reta	$I_{pc} (\mu A) = 59,40 + 1,22 \times 10^7 x$
Coefficiente de correlação (R)	0,9904
Limite de detecção (LD)	$1,52 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹ (12,00 μg L ⁻¹)
Limite de quantificação (LQ)	$5,06 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹ (39,97 μg L ⁻¹)

Fonte: Do autor (2017)

Tabela 19 - Parâmetros analíticos obtidos pela variação de I_{pc} em função de diferentes concentrações de quinolina, na modalidade SWV no intervalo de $9,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, em meio a efluente têxtil.

Equação da reta	$I_{pc} (\mu A) = 10,67 + 2,42 \times 10^6 x$
Coefficiente de correlação (R)	0,9901
Limite de detecção (LD)	$2,60 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹ (33,54 μg L ⁻¹)
Limite de quantificação (LQ)	$8,66 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹ (111,71 μg L ⁻¹)

Fonte: Do autor (2017)

Pela comparação estatística utilizando o teste t-student (ANEXO F) entre os valores de coeficiente angular da curva para piridina sem matriz $8,88 \times 10^6 \mu A \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ e com matriz $1,22 \times 10^7 \mu A \text{ mol}^{-1} \text{ L}$, observa-se que não houve diferenças significativas para análise da molécula de piridina em meio à matriz efluente têxtil. Porém, pela comparação do coeficiente angular do analito quinolina $3,56 \times 10^6 \mu A \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ sem matriz e $2,42 \times 10^6 \mu A \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ com a matriz, observa-se diferença estatística entre os valores obtidos, indicando que essa matriz interfere nas análises do analito quinolina. As moléculas de quinolina são compostas por um maior número de carbono, quando comparadas às moléculas de piridina, diferenciando-as na solubilidade e no comportamento em meio aquoso, ocasionando essa diferença frente ao meio trabalhado. Assim, devem ser utilizadas as curvas analíticas na presença de matriz como curvas padrão para a quantificação de quinolina.

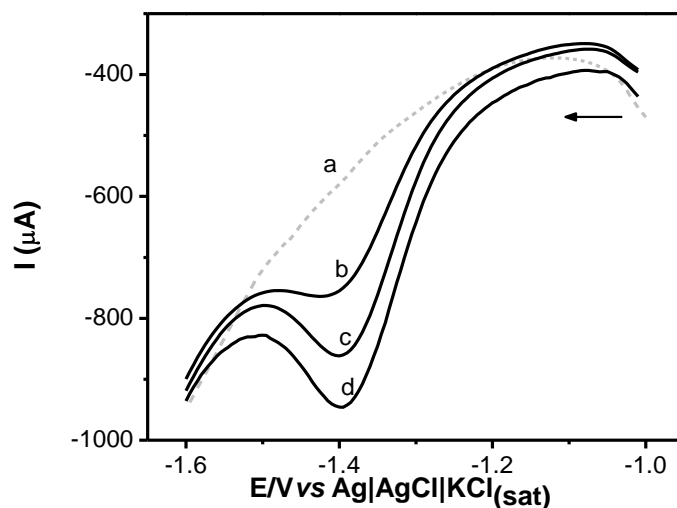
Os resultados obtidos na presença da matriz efluente têxtil, quando comparados com os limites exigidos pelas legislações ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de piridina, o máximo permitido para

resíduos sólido e líquido segundo USEPA, 2009 e $57.000 \mu\text{g L}^{-1}$ para águas subterrâneas, sendo estes os valores de concentração de risco grave para contaminação, segundo Lijzen et al., 2001), mostram que o EPCM/CA e a metodologia desenvolvidos podem ser aplicados para a quantificação dos contaminantes.

5.14.1 Ensaios de recuperação

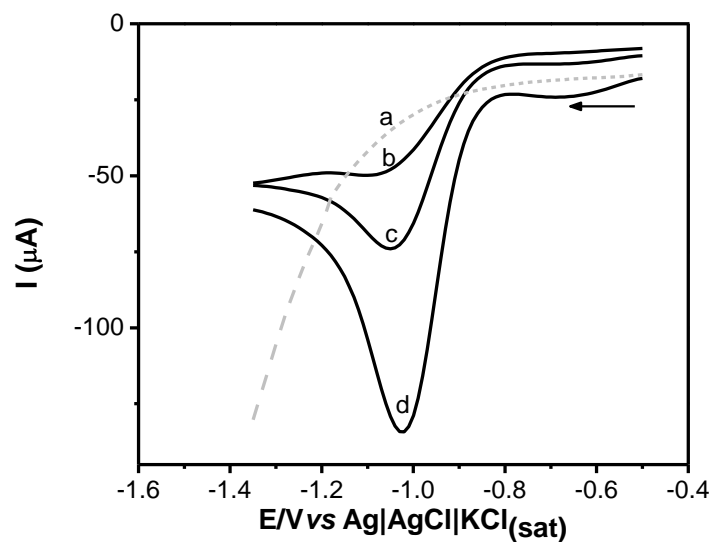
Os resultados mostram as respostas para adições sucessivas de efluente têxtil adulterado na célula eletroquímica. Nas Figuras 45 e 46 apresentam-se as adições de 10, 100 e 1.000 μL de efluente têxtil adulterado com soluções de piridina e quinolina ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), resultando em um volume final de 10 mL na célula eletroquímica. Os valores adicionados apresentam as concentrações, na célula eletroquímica, de $1,0 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 43 - Voltamogramas obtidos por DPV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5; com adições de (b) 10, (c) 100 e (d) 1000 μL de efluente têxtil adulterado com piridina. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{pulso}} = 300 \text{ mV}$, $t_p = 1 \text{ ms}$, $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

Figura 44 - Voltamogramas obtidos por SWV em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0; com adições de (b) 10, (c) 100 e (d) $1000 \mu\text{L}$ de efluente têxtil adulterado com quinolina. $E_{\text{amp}} = 30 \text{ mV}$, $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$, $f = 7 \text{ Hz}$. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

Na Tabela 20 estão os valores de recuperação obtidos de piridina e quinolina, nas três concentrações estudadas. Os valores esperados foram obtidos por meio da equação da reta na ausência de matriz para piridina e presença de matriz para quinolina.

Tabela 20 - Ensaio de recuperação dos analitos piridina e quinolina em efluente têxtil.

Analito	Valor	Adicionado	Adicionado	Adicionado
		$1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
Piridina	Esperado (μA)	77,0	179,0	269,8
	Recuperado (μA)	73,2	177,2	257,7
	Recuperação (%)	95,0	99,0	95,5
Quinolina	Esperado (μA)	9,3	38,1	92,5
	Recuperado (μA)	8,9	37,4	91,2
	Recuperação (%)	96,0	98,0	98,5

Fonte: Do autor (2017)

Foi possível observar, na Tabela 20, que as porcentagens de recuperação foram dentro do intervalo esperado para todas as concentrações, indicando que não houve interferência da matriz nas análises pela metodologia proposta.

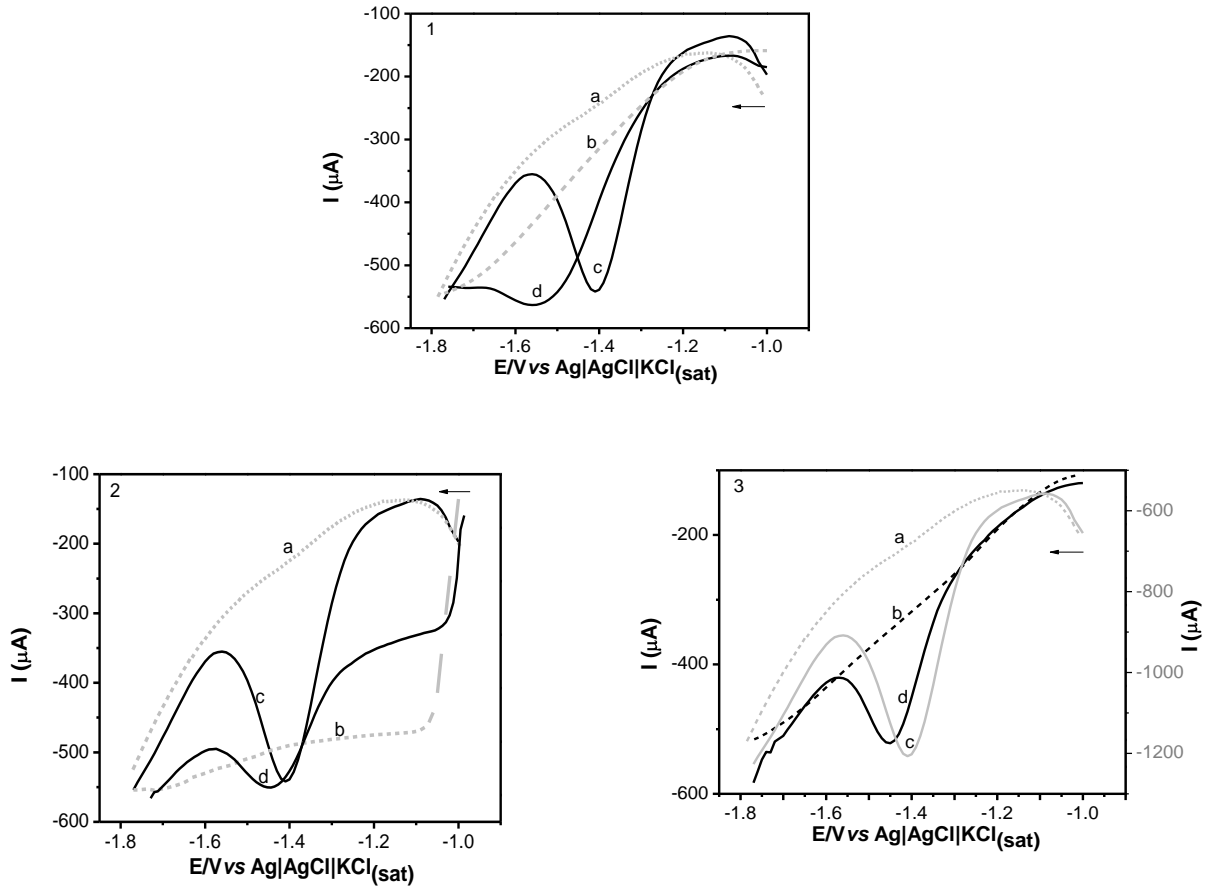
5.15 Estudo das condições para quantificação de piridina e quinolina em (bio)combustível

Todos os estudos foram realizados na matriz gasolina e os resultados otimizados foram aplicados, para análise de recuperação, também em matriz biodiesel.

5.15.1 Estudo do tensoativo para solubilização do (bio)combustível

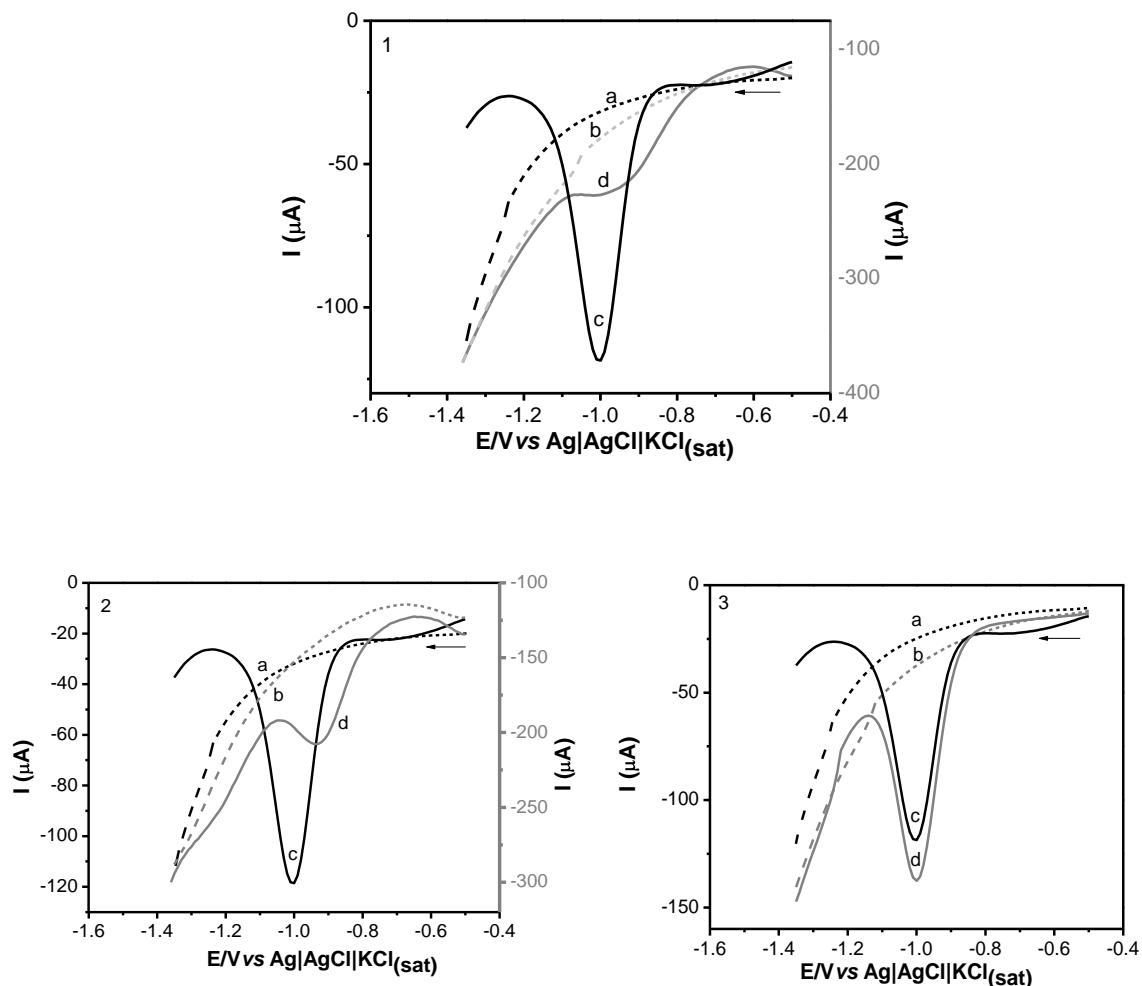
Para aplicação da metodologia em gasolina, realizou-se a adição de surfactante para a solubilização da amostra. Os tensoativos investigados foram DSS (aniônico), TX-100 (neutro) e BCTA (catiônico). Os estudos foram realizados em quatro diferentes meios, sendo eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ eletrólito de suporte com a adição de cada tensoativo na concentração inicial de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, sem analito; eletrólito de suporte com a adição do analito na concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, sem tensoativo e eletrólito de suporte contendo analito ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e tensoativo ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) (Figuras 45 e 46).

Figura 45 - Voltamogramas obtidos por DPV em (1) DSS, (2) TX-100, (3) BCTA. Em meio a (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; (b) eletrólito de suporte com adição de tensoativo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (c) eletrólito de suporte na presença de piridina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sem tensoativo e (d) em eletrólito de suporte na presença de piridina e tensoativo. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{pulso}} = 300 \text{ mV}$, $t_p = 1 \text{ ms}$, $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

Figura 46 - Voltamogramas obtidos por SWV em (1) DSS, (2) TX-100, (3) BCTA. Em meio a (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹; em (b) eletrólito de suporte com adição de tensoativo 1,0x10⁻³ mol L⁻¹; em (c) eletrólito de suporte na presença de quinolina 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹ sem tensoativo e (d) em eletrólito de suporte na presença de quinolina e tensoativo. E_{amp} = 30 mV, E_{step} = 10 mV, f = 7 Hz. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017).

Observando-se os voltamogramas apresentados na Figura 45, para piridina e na Figura 46, para quinolina, foi possível constatar que os surfactantes (1d) DSS e (2d) TX-100 não favoreceram a redução dos analitos. Além disso, dificultaram o processo de redução das moléculas, pois, na presença destes tensoativos, a I_{pc} apresentou valores menores, quando comparada à I_{pc} obtida sem a adição dos tensoativos (Figuras 45 e 46 (1c) e (2c)).

Com a adição do surfactante BCTA (3d) observa-se, nas Figuras 45.3 e 46.3, que não houve interferência negativa, podendo obter valores de I_{pc} próximos aos valores obtidos sem a adição deste surfactante.

Dentre os surfactantes estudados, o BCTA contribui com a adição dos íons NH_4^+ . Este cátion foi estudado e constatado que atua positivamente na redução das moléculas e no mecanismo de Birch proposto para a redução dos analitos. Atribui-se à presença deste íon a semelhança dos sinais voltamétricos com e sem BCTA para as análises. Em virtude dessas características, o surfactante catiônico BCTA foi escolhido para os demais estudos.

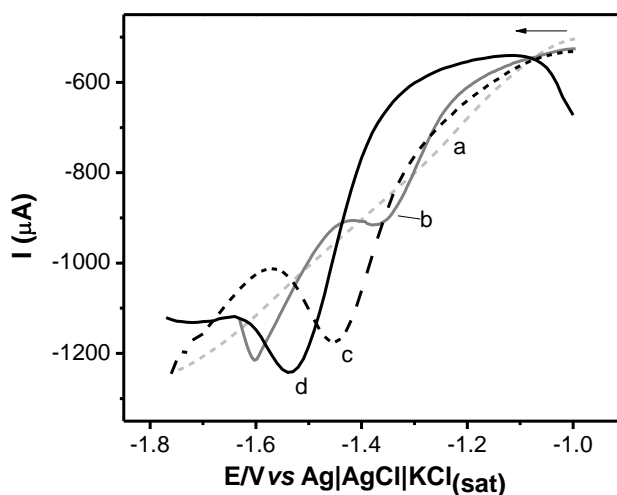
5.15.2 Estudo do pH do eletrólito suporte contendo BCTA

O intervalo de pH (2 até 5,5) foi novamente estudado adicionando-se BCTA ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) em meio ao eletrólito de suporte. Observaram-se a redução da I_{pc} conforme valores menos ácidos de pH, bem como o deslocamento do potencial de redução para valores mais catódicos. Assim, o pH foi mantido em 2,5, para a piridina, e em 2, para quinolina.

5.15.3 Estudo da concentração do surfactante BCTA

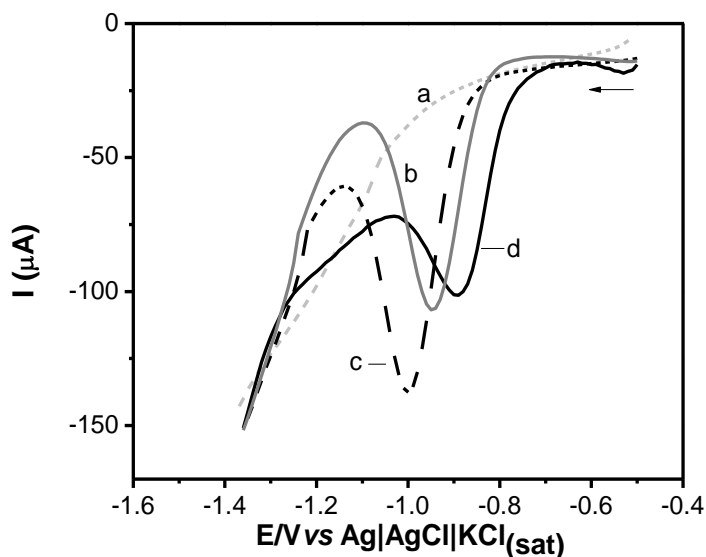
Nas Figuras 47 e 48 são apresentados os voltamogramas das comparações entre as concentrações de BCTA em eletrólito de suporte, com adição de $1,0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} , $1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} e $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de BCTA em eletrólito de suporte contendo piridina e quinolina ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}).

Figura 47 - Voltamogramas obtidos por DPV. Em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02$ mol L^{-1} contendo NH_4Cl $0,5$ mol L^{-1} , pH 2,5 e com adição de BCTA: (b) $1,0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} , (c) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} , (d) $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} na presença de piridina $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} . $v = 50$ mV s^{-1} , $E_{\text{pulso}} = 300$ mV, $t_p = 1$ ms, $E_{\text{step}} = 5$ mV. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

Figura 48 - Voltamogramas obtidos por SWV. Em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R 0,02 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹, pH 2,0 e com adição de BCTA: (b) 1,0x10⁻⁶ mol L⁻¹, (c) 1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹, (d) 1,0x10⁻³ mol L⁻¹ na presença de quinolina 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹. E_{amp} = 30 mV, E_{step} = 10 mV, f = 7 Hz. EPCM/CA.



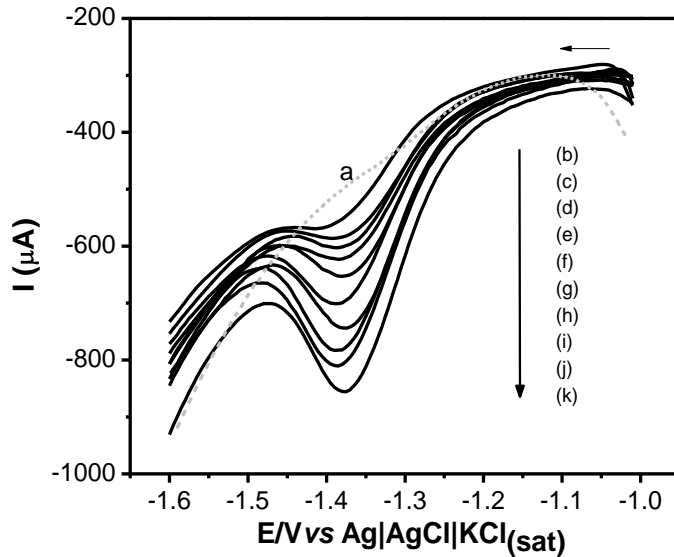
Fonte: Do autor (2017)

Observa-se, nas Figuras 47 e 48, que as concentrações de BCTA (b) 1,0x10⁻⁶ e (d) 1,0x10⁻³ mol L⁻¹ apresentaram diminuições relevantes nos valores de I_{pc}, optando-se por utilizar a concentração de 1,0 x10⁻⁵ mol L⁻¹ para prosseguir os estudos na quantificação de piridina e quinolina em amostras de gasolina e (bio)combustíveis.

5.15.4 Quantificação de piridina e quinolina em gasolina

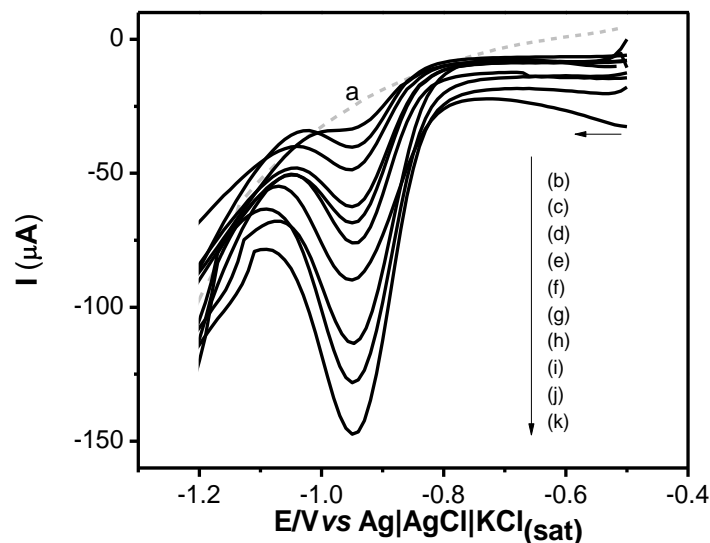
Estes estudos foram realizados no intervalo de concentração de 9,0x10⁻⁷ a 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹, para piridina e quinolina, respectivamente, com adição de 1,0 mL da gasolina em meio a eletrólito de suporte, totalizando 10 mL na célula eletroquímica. Nas Figuras 49 e 50 apresentam-se os voltamogramas obtidos.

Figura 49 - Voltamogramas obtidos por DPV na presença de gasolina em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e BCTA $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5; com adições de piridina: (b) $9,0 \times 10^{-7}$; (c) $1,0 \times 10^{-6}$; (d) $3,0 \times 10^{-6}$; (e) $6,0 \times 10^{-6}$; (f) $9,0 \times 10^{-6}$; (g) $1,0 \times 10^{-5}$; (h) $3,0 \times 10^{-5}$; (i) $6,0 \times 10^{-5}$; (j) $9,0 \times 10^{-5}$ e (k) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{pulso}} = 300 \text{ mV}$, $t_p = 1 \text{ ms}$, $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

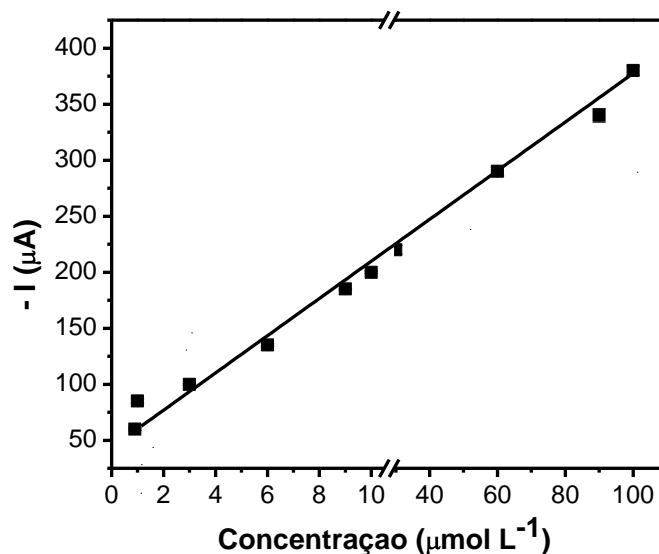
Figura 50 - Voltamogramas obtidos por SWV na presença de gasolina em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e BCTA $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0; com adições de quinolina: (b) $9,0 \times 10^{-7}$; (c) $1,0 \times 10^{-6}$; (d) $3,0 \times 10^{-6}$; (e) $6,0 \times 10^{-6}$; (f) $9,0 \times 10^{-6}$; (g) $1,0 \times 10^{-5}$; (h) $3,0 \times 10^{-5}$; (i) $6,0 \times 10^{-5}$; (j) $9,0 \times 10^{-5}$ e (k) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $E_{\text{amp}} = 30 \text{ mV}$, $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$, $f = 7 \text{ Hz}$. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

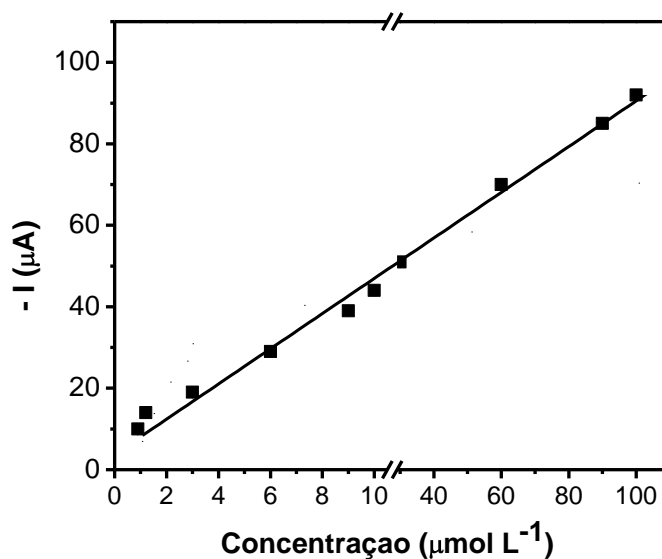
Nos Gráficos 14 e 15 apresentam-se as curvas analíticas construídas a partir dos valores obtidos das Figuras 49 e 50, utilizando-se os valores em módulo das I_{pc} .

Gráfico 14 - Apresentação das curvas analíticas obtidas após adições sucessivas de piridina nas concentrações de $9,0 \times 10^{-7}$, $1,0 \times 10^{-6}$, $3,0 \times 10^{-6}$, $6,0 \times 10^{-6}$, $9,0 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-5}$, $3,0 \times 10^{-5}$, $6,0 \times 10^{-5}$, $9,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Matriz gasolina, eletrodo de trabalho PCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

Gráfico 15 - Apresentação das curvas analíticas obtidas após adições sucessivas de quinolina nas concentrações de $9,0 \times 10^{-7}$, $1,0 \times 10^{-6}$, $3,0 \times 10^{-6}$, $6,0 \times 10^{-6}$, $9,0 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-5}$, $3,0 \times 10^{-5}$, $6,0 \times 10^{-5}$, $9,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Matriz gasolina, eletrodo de trabalho PCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

Observa-se, pelos Gráficos 14 e 15, a linearidade durante todo o intervalo estudado. Os parâmetros analíticos obtidos com adições sucessivas de padrões podem ser consultados nas Tabelas 21 e 22.

Tabela 21 - Parâmetros analíticos obtidos pela variação de I_{pc} em função de diferentes concentrações de piridina na modalidade DPV no intervalo de $9,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, em meio à gasolina.

Equação da reta	$I_{pc} (\mu A) = 61,87 + 7,82 \times 10^6 x$
Coefficiente de correlação (R)	0,9901
Limite de detecção (LD)	$2,37 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹ (18,72 μg L ⁻¹)
Limite de quantificação (LQ)	$7,89 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹ (62,33 μg L ⁻¹)

Fonte: Do autor (2017)

Tabela 22 - Parâmetros analíticos obtidos pela variação de I_{pc} em função de diferentes concentrações de quinolina na modalidade SWV, no intervalo de $9,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, em meio à gasolina.

Equação da reta	$I_{pc} (\mu A) = 9,80 + 2,80 \times 10^6 x$
Coefficiente de correlação (R)	0,9914
Limite de detecção (LD)	$2,24 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹ (28,90 μg L ⁻¹)
Limite de quantificação (LQ)	$7,49 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹ (96,62 μg L ⁻¹)

Fonte: Do autor (2017)

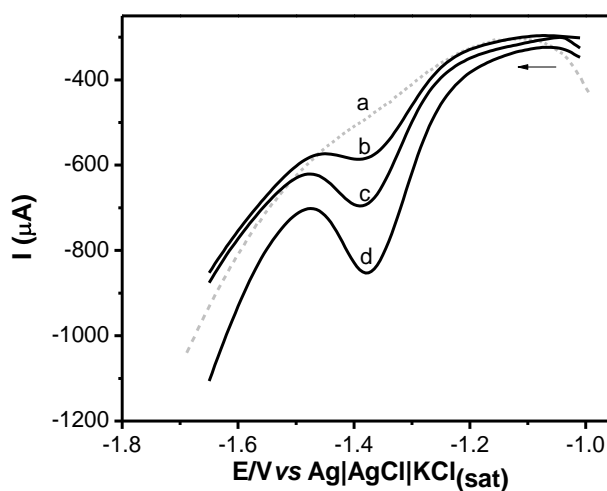
O valor de coeficiente angular da curva sem a adição de matriz para a piridina foi de $8,88 \times 10^6 \mu A \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ e, com a matriz, foi $7,82 \times 10^6 \mu A \text{ mol}^{-1} \text{ L}$. Para as moléculas de quinolina obtiveram-se os valores de $3,56 \times 10^6 \mu A \text{ mol}^{-1} \text{ L}$, sem a matriz e de $2,80 \times 10^6 \mu A \text{ mol}^{-1} \text{ L}$, com a matriz. Conforme já descrito, não foram observadas diferenças significativas para análise da molécula de piridina em meio à matriz gasolina, porém, houve diferenças estatísticas entre os valores obtidos para a quinolina, indicando que essa matriz interfere nas análises da quinolina (ANEXO E).

Os valores de LD e LQ obtidos no presente trabalho estão na mesma unidade de concentração, $\mu g \text{ L}^{-1}$, observada nos estudos de Okumura e Stradiotto (2007), em trabalho sobre os mesmos analitos em matriz combustível. Porém, os autores necessitaram de uma metodologia para pré-tratamento das amostras, enquanto, no presente trabalho, utilizou-se apenas tensoativo em meio ao eletrólito de suporte.

5.15.5 Ensaios de recuperação

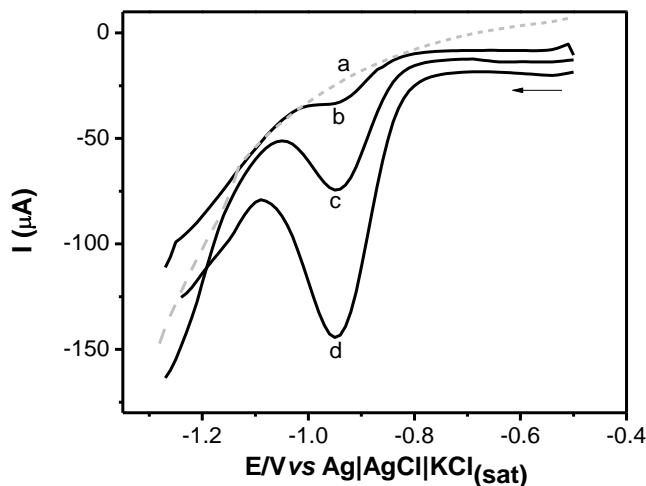
Nas Figuras 51 e 52 apresentam-se os voltamogramas das análises de recuperação, sendo obtidos da mesma maneira utilizada para a recuperação em matriz efluente têxtil.

Figura 51 - Voltamogramas obtidos por DPV na presença de gasolina em meio (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e BCTA $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5 e adições de piridina em concentrações: (b) $1,0 \times 10^{-6}$, (c) $1,0 \times 10^{-5}$, (d) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{pulso}} = 30 \text{ mV}$, $t_p = 1 \text{ ms}$, $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

Figura 52 - Voltamogramas obtidos por SWV na presença de gasolina em meio (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e BCTA $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0 e adições de quinolina em concentrações: (b) $1,0 \times 10^{-6}$, (c) $1,0 \times 10^{-5}$, (d) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $E_{\text{amp}} = 30 \text{ mV}$, $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$, $f = 7 \text{ Hz}$. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

Na Tabela 23 estão compilados os dados referentes aos valores de recuperação obtidos pela fortificação de padrão na matriz. Os valores esperados foram obtidos por meio da equação da reta obtida na ausência de matriz, para piridina e na presença de matriz, para quinolina.

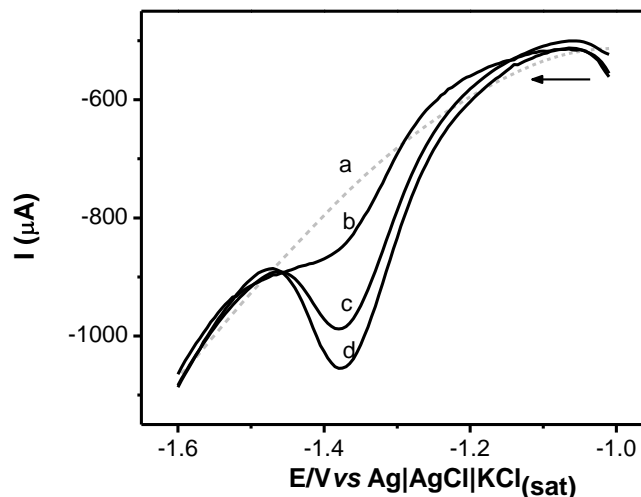
Tabela 23 - Ensaios de recuperação dos analitos piridina e quinolina em gasolina.

Analito	Valor	Adicionado	Adicionado	Adicionado
		$1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
Piridina	Esperado (μA)	77	175,2	269,8
	Recuperado (μA)	70,8	164,7	264,4
	Recuperação (%)	92	94	98
Quinolina	Esperado (μA)	16,2	39	92,5
	Recuperado (μA)	14,9	37,4	91,2
	Recuperação (%)	92	96	98,5

Fonte: Do autor (2017)

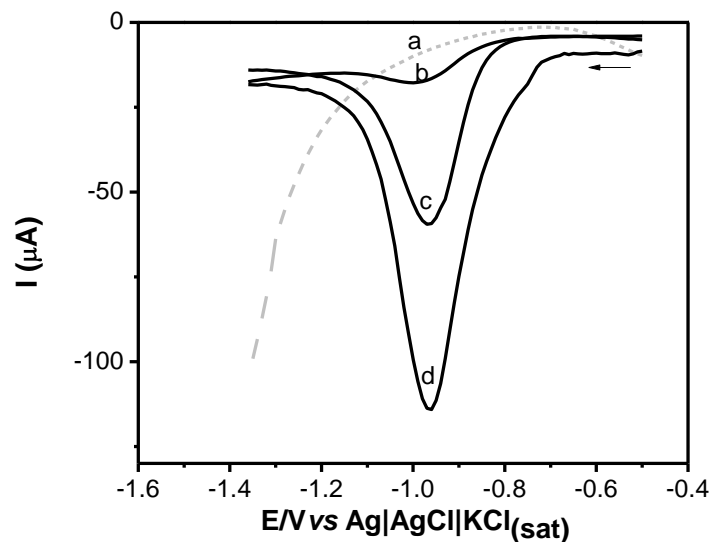
A mesma metodologia foi aplicada para a matriz biodiesel, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 53, para a piridina e na Figura 54, para a quinolina.

Figura 53 - Voltamogramas obtidos por DPV na presença de biodiesel em meio (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e BCTA $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5 e adições de piridina em concentrações: (b) $1,0 \times 10^{-6}$, (c) $1,0 \times 10^{-5}$, (d) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{puls}} = 30 \text{ mV}$, $t_p = 1 \text{ ms}$, $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017)

Figura 54 - Voltamogramas obtidos por SWV na presença de biodiesel em meio (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e BCTA $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0 e adições de quinolina em concentrações: (b) $1,0 \times 10^{-6}$, (c) $1,0 \times 10^{-5}$, (d) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $E_{\text{amp}} = 30 \text{ mV}$, $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$, $f = 7 \text{ Hz}$. EPCM/CA.



Fonte: Do autor (2017).

Na Tabela 24 apresenta-se a compilação dos valores de recuperação obtidos para piridina e quinolina, nas três concentrações estudadas na matriz biodiesel. Os valores esperados foram obtidos por meio da equação da reta obtida na ausência de matriz, para piridina e na presença de matriz, para quinolina.

Tabela 24 - Ensaio de recuperação dos analitos piridina e quinolina em biodiesel.

Analito	Valor	Adicionado	Adicionado	Adicionado
		$1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
Piridina	Esperado (μA)	76,0	189,6	269,9
	Recuperado (μA)	71,8	175,6	264,5
	Recuperação (%)	94,5	98,0	98,0
Quinolina	Esperado (μA)	9,3	38,1	94,4
	Recuperado (μA)	8,8	37,3	92,0
	Recuperação (%)	94,6	98,0	97,5

Fonte: Do autor (2017)

Observa-se que todos os valores de recuperação estão dentro da faixa considerada aceitável para análise dos analitos estudados na presença de matriz, bem como se observa que todos os valores de recuperação foram menores, porém, próximos ao valor adicionado, indicando ausência dos compostos na matriz. Assim, essa metodologia pode ser aplicada para análises de piridina e quinolina em meio a amostras de (bio)combustível.

6 CONCLUSÃO

Os materiais modificadores do tipo zeolíticos e OLS não contribuíram para a redução das moléculas de piridina. Porém, o CA foi promissor para modificação da pasta de carbono para as quantificações. Pelas análises de PCZ pôde ser observada a carga superficial nula nas pastas contendo as zeólita e o OLS, e carga superficial negativa na presença do CA. Essa carga superficial negativa contribuiu para adsorção das moléculas e redução das mesmas.

A proporção adequada dos materiais componentes da pasta de carbono foi de 50:20:30% m/m de grafite:CA:silicone. O silicone proporcionou melhor textura para a pasta. Os EPCM/CA foram de fácil construção e sensibilidade satisfatória para a redução das moléculas, além de poderem ser estocados durante um ano e meio.

Para que as moléculas de piridina e de quinolina sejam reduzidas faz-se necessário um eletrólito de suporte contendo íons amônio em valores de pH próximos a 2, sendo essa solução utilizada sem e com presença das matrizes. Para estudo das matrizes orgânicas foi necessária a adição do tensoativo BCTA, para completa solubilização no eletrólito de trabalho.

A voltametria cíclica possibilitou o entendimento da transferência de massa por adsorção, bem como os mecanismos irreversíveis de transferência lenta de carga. Foi possível inferir um estudo mecanístico da redução da molécula de piridina e processos redox envolvidos na molécula de quinolina.

As técnicas SWV e DPV mostraram interessantes vantagens, tais como curto tempo de análise, em média 2 minutos, podendo ser aplicadas em análises rotineiras, não necessitando de tempo para o tratamento das amostras.

A metodologia desenvolvida apresentou intervalo de trabalho de $1,0 \times 10^{-4}$ a $9,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, LD, em média, $2,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ e LQ, em média, $7,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, para ambas as moléculas. Esses valores obtidos mostram que a metodologia e o EPCM/CA podem ser aplicados para a quantificação das moléculas de piridina e quinolina, quando se comparam os limites máximos de concentração permitidos dessas moléculas pelas legislações em meios aquosos. Além disso, ao comparar com as técnicas cromatográficas, observa-se desvantagem, como a limpeza do eletrodo entre cada análise. Porém, essa limpeza é bastante rápida e não há gasto de reagentes como na limpeza da coluna cromatográfica. Outro fator favorável à voltametria é que não exige-se tratamento de amostras economizando tempo e reagentes, além de apresentar menor tempo de análise para a metodologia e eletrodo de trabalho propostos.

Assim, este trabalho apresentou metodologia e eletrodo de trabalho apropriados para quantificação das moléculas de piridina e quinolina, podendo ser aplicados em amostras aquosas, efluentes têxteis e, com a aplicação de surfactantes, também podem ser empregados em matrizes orgânicas, como (bio)combustíveis.

REFERÊNCIAS

ABNT - **Associação Brasileira de Normas Técnicas**: Resíduos sólidos 10004:2004 – Resíduos sólidos - Classificação.

ABRISHAMKAR, M.; KAHKESHI, F. B.. Synthesis and characterization of nano-ZSM-5 zeolite and its application for electrocatalytic oxidation of formaldehyde over modified carbon paste electrode with ion exchanged synthesized zeolite in alkaline media. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 167, p. 51-54, February 2013.

ADAMS, R. N.. Carbon Paste Electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 30, p. 1576, 1958.

ALLINGER, N. L.. **Química Orgânica** Ed. Reverte, 1983. p. 748.

ARAÚJO, T. A. et al.. Voltammetric determination of tert-butylhydroquinone in biodiesel using a carbon paste electrode in the presence of surfactant. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 79, p. 409-414, 2010.

AWOYEMI, A. **Understanding the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous phase onto activated carbon**. Master Thesis (Master degree in Chemical Engineering and Applied Science) – University of Toronto, Toronto, 2011.

BAGREEV, A. et al. Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide. **Carbon**, v. 42, p. 469-476, 2004.

BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S.; MARTIN, E. S. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil**. São Paulo, CETESB – SINDITÊXTIL, 2009.

BRASIL. **Resolução Conama, nº 18, de 6 de maio de 1986**. Publicado no D.O.U de 17/6/86. Instituir, em caráter nacional, o programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE.

BRASIL. **Resolução CPAM/CERH-MG nº 1, de 05 de maio de 2008a**. Publicada no “Minas Gerais” na data de 13/05/2008.

BRASIL. **Deliberação Normativa CPAM/CERH-MG nº 26, de 18 de dezembro de 2008b**. Publicada no Diário do Executivo – “Minas Gerais” – na data de 30/12/2008.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. Publicada no D.O.U., nº 92, de 16/05/2011, pág. 89.

BRASIL. **Instrução Normativa nº 6, de 15 de abril de 2015**. Publicada no D.O.U., Nº 73, sexta-feira, 17 de abril de 2015, pág. 188.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Almedina, 1996.

BRITO, N. M.; AMARANTE JUNIOR, O. P. de.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L.. Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, jan./dez. 2003.

CAREY, F. A.. **Química Orgânica**. AMGH Editora, vol.1; 2009

CETESB – **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2010**. Disponível em <<http://solo.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em 07 de out. 2016.

CHANG, L. et al. Internal loop photo-biodegradation reactor used for accelerated quinoline degradation and mineralization. **Biodegradation**, v. 25, n. 4, p. 587–594, 2014.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OF UNITED STATES OF AMERICA-USEPA - **Hazardous Waste Characteristics: A User-Friendly Reference Document**, 2009. Disponível em <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-01/documents/hw-char.pdf>>. Acesso em: 12 dez. 2016.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OF UNITED STATES OF AMERICA – USEPA, 1988. **U.S. Environmental Protection Agency: Part II**. Federal Register 53:4500-4501.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise Heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.

FISP, 2016 – **Ficha de Informação de Segurança do Produto**. Disponível em: <<http://www.hcrp.fmrp.usp.br/sitehc/fispq>>. Acesso em: 08 nov. 2016.

GHOLIVAND, M. B.; MOHAMMADI-BEHZAD, L.. Differential pulse voltammetric determination of metformin using copper-loaded activated charcoal modified electrode. **Analytical Biochemistry**, v. 438, n. 1, p. 53–60, 2013.

GRIMSHAW, J.. **Electrochemical reactions and mechanisms in organic chemistry**. Ed. Elsevier. 2000. 401p.

GUILARDUCI, V. V. S. et al.. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, Dec. 2006.

HAJBABAIEI, M.; et al. Evaluation of the impacts of biodiesel and second generation biofuels on NO(x) emissions for CARB diesel fuels. **Environ Sci Technol.**, v. 46, p. 9163–9173, 2012.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

ISMAIL, A. et al.. Lanthanum-impregnated zeolite modified carbon paste electrode for determination of Cadmium (II). **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 225, p. 164-173, 2016.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY – IUPAC. **Pure & Appl. Chern.**, v. 69, n. 2, p. 297-328, 1997.

KALAMBATE, P. K.; RAWOOL, C. R.; SRIVASTAVA, A. K.. Voltammetric determination of pyrazinamide at graphene-zinc oxide nanocomposite modified carbon paste electrode employing differential pulse voltammetry. **Sensors and actuators B, Chemical**, v. 237, p. 196 -205, 2016.

KINGSLEY, M. P.; DESAI, P. B.; SRIVASTAVA, A. K.. Simultaneous electro-catalytic oxidative determination of ascorbic acid and folic acid using Fe₃O₄ nanoparticles modified carbon paste electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 741, p. 71-79, 2015.

LAREDO, G. C.; VEGA-MERINO, P.M.; TREJO-ZÁRRAGA, F.; CASTILLO, J.. Denitrogenation of middle distillates using adsorbent materials towards ULSD production: a review. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 21–32, 2013.

LIJZEN, J. P. A. **Technical evaluation of the Intervention Values for Soil/sediment and groundwater**. Human and ecotoxicological risk assessment and derivation of risk limits for soil, aquatic sediment and groundwater. RIVM report 711701 023, 2001, 147 p.

LUND, H. In **Organic Electrochemistry, an Introduction and Guide**; Baizer, M.M.; Lund, H., Eds.; Marcel Dekker Inc., New York, 1983, p 285.

MARELLA, A. et al.. Quinoline: A versatile heterocyclic. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 21, n. 1, p. 1-12, January 2013.

MASZENAN, A. M.; LIU, Y.; NG, W. J.. Bioremediation of wastewaters with recalcitrant organic compounds and metals by aerobic granules. **Biotechnol Adv**, v. 29, n. 1, p. 111–123, 2011.

MENENDEZ, J. A., ILLÁN-GOMEZ, M. J., LÉON Y LÉON, C. A. et al. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. **Carbon**, v. 33, p. 1655-1659, 1995.

MINAKO, N.; TAKIO, Y.; YUKO, S.; TAKASHI, S.. Mutagenicities of quinoline and its derivatives. **Mutat Res**, v. 42, p. 335–342, 1977.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA): secretaria das mudanças climáticas e qualidade ambiental diretoria de qualidade ambiental na indústria gerência de resíduos perigosos. **Registro de Emissão e Transferência de Poluentes – RETP**. Agosto 2010. Disponível em: <[https:// http://www.mma.gov.br](https://http://www.mma.gov.br)>. Acesso em 10 jun. 2017.

MORRISON, R.; BOYD, R.. **Química Orgânica**. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian. 16^a ed. 2011. 1510p.

NICHOLSON, R. S.; SHAIN, I. Theory of stationary electrode polarography. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 36, n. 4, p. 706-723, 1964.

NODA, L. K.; DE ALMEIDA, R. M.; PROBST, L. F. D.; GONÇALVES, N. S.. Characterization of sulfated TiO₂ prepared by the sol–gel method and its catalytic activity in then-hexane isomerization reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 225, p. 39–46, 2005.

OCAMPO-PEREZ, R.; LEYVA-RAMOS, R.; ALONSO-DAVILAA, P.; RIVERAUTRILLA, J.; SANCHEZ-POLOB, M. Modeling adsorption rate of pyridine onto granular activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, p.133–141, 2010.

- OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. Simultaneous determination of quinoline and pyridine in gasoline and diesel by differential pulse voltammetry. **Electroanalysis**, v. 19, p. 709-716, 2007.
- OLSON, C.; ADAMS, R. N.. Carbon paste electrodes application to cathodic reductions and anodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 29, p. 358-363, 1963.
- PARDAKHTY, A.; AHMADZADEH, S.; AVAZPOUR, S.; GUPTA, V. K.. Highly sensitive and efficient voltammetric determination of ascorbic acid in food and pharmaceutical samples from aqueous solutions based on nanostructurecarbon paste electrode as a sensor. **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, p. 387–391, 2016.
- RAMAN, G.; MOHAN, K.; MANOHAR, V.; SAKTHIVEL, N.. Biodegradation of nicotine by a novel nicotine-degrading bacterium, *Pseudomonas plecoglossicida* TND35 and its new biotransformation intermediates. **Biodegradation**, v. 25, n.1, p. 95–107, 2014.
- ROLISON, D. R.. Zeolite-Modified Electrodes and Electrode-Modified Zeolites. **Chemistry Review**, v. 90, p. 867-878, 1990.
- SCHULTZ, F. A.; KUWANA, T. Electrochemical studies of organic compounds dissolved in carbon paste electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 10, p. 95-103, 1965.
- SHAHIR, V. K.; JAWAHAR, C. P.; SURESH, P. R.. Comparative study of diesel and biodiesel on CI engine with emphasis to emissions - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 686–697, 2015.
- SHEN, J.; et al. Kinetics study of pyridine biodegradation by a novel bacterial strain, *Rhizobium* sp. NJU ST18. **Bioprocess Biosyst Eng**, v. 37, n. 6, p. 1185–1192, 2014.
- SIDEROPOULOS, A. S.; SECHT, S. M.. Evaluation of microbial testing methods for the mutagenicity of quinoline and its derivatives. **Curr Microbiol**, v. 11, n. 2, p. 59–66, 1984.
- ŠVANCARA, I.; KALCHER, K.; WALCARIUS, A.; VYTRAS, K.. **Electroanalysis with carbon paste electrodes**. Analytical Chemistry Series, 2012. 666p.
- TAN, P. et al.. Fabrication of magnetically responsive HKUST-1/Fe₃O₄ composites by dry gel conversion for deep desulfurization and denitrogenation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, p. 344–352, 2017.
- TEIXEIRA, M.C. et al. Cathodic stripping voltammetric determination of arsenic in sugarcane brandy at a modified carbon nanotube paste electrode. **Food Chemistry**, v. 154, p. 38-43, 2014.
- TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2ª Ed. São Paulo, editora da Universidade de São Paulo, 2005. 232p.
- TOXICOLOGICAL PROFILE FOR PYRIDINE, 1992. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/>>. Acesso em 10 jan. 2017.

VIEIRA, S. S.; MAGRIOTI, Z. M.; SANTOS, N. A. V.; SACZK, A. A.; HORI, C. E.; ARROYOC, P. A.. Biodiesel production by free fatty acid esterification using lanthanum (La^{3+}) and HZSM-5 based catalysts. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 248–255, 2013.

VIEIRA, S. S. et al. Use of HZSM-5 modified with citric acid as acid heterogeneous catalyst for biodiesel production via esterification of oleic acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 201, p. 160-168, 2015.

WANG, H.; XIE, C.; YU, S.; LIU, F.. Denitrification of simulated oil by extraction with H_2PO_4 -based ionic liquids. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 286–290, 2014.

YAN, N.; CHANG, L.; GAN, L.; ZHANG, Y.; LIU, R.; RITTMANN, B. E.. UV photolysis for accelerated quinoline biodegradation and mineralization. **Appl Microbiol Biotechnol**, v. 97, n. 23, p. 10555–10561, 2013.

YÚFERA, E. P.. **Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria**, Vol. 2. Reverte, 1995. 484 p.

ZALAT, O. A.; ELSAYED, M. A.. A study in microwave removal of pyridine from wastewater. **J Environ Chem Eng**, v. 1, n. 3, p. 137–143, 2013.

ANEXOS**ANEXO A**

Resultados obtidos pela análise do CA em variados pHs pelo potencial Zeta.

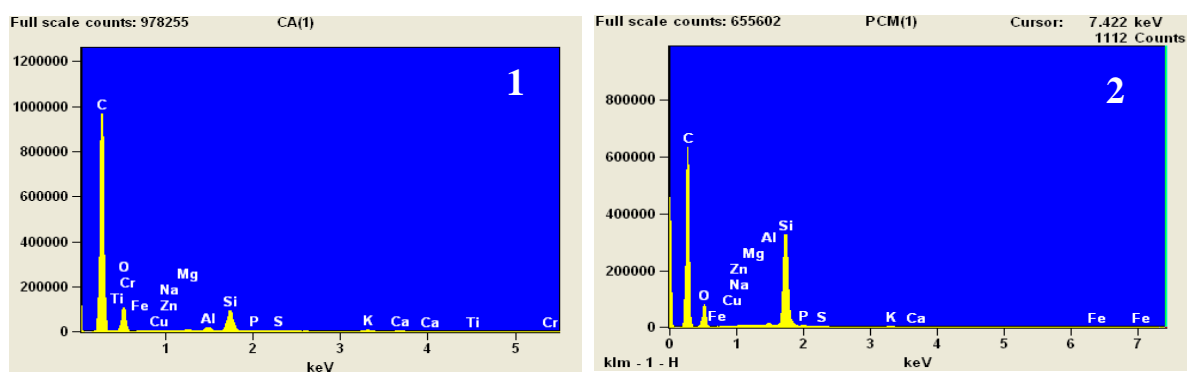
TESTE DE POTENCIAL ZETA				
Amostra	pH	Condutividade específica (SC, $\mu\text{m}/\text{cm}$)	Voltagem (Volts)	Potencial zeta médio
CA	3,15	459	100	-10,28
CA	5,03	75,5	100	-7,22
CA	7	5,4	100	13
CA	9,2	25,5	100	-16,55
CA	10,98	880	-16,7	-18,65

Análise realizada no Departamento de Engenharia de Minas da UFMG.

ANEXO B

Caracterização da superfície do CA e do EPCM/CA utilizando a técnica EDS para comparar a proporção de átomos presentes. As análises de campo de EDS foram realizadas na superfície do CA e do EPCM/CA, com proporção de 50% carbono grafite, 20% carvão ativado e 30% silicone (m/m).

EDS do modificador CA (1) e da PCM/CA na proporção de 50% carbono grafite, 20% modificador CA e 30% silicone (2).

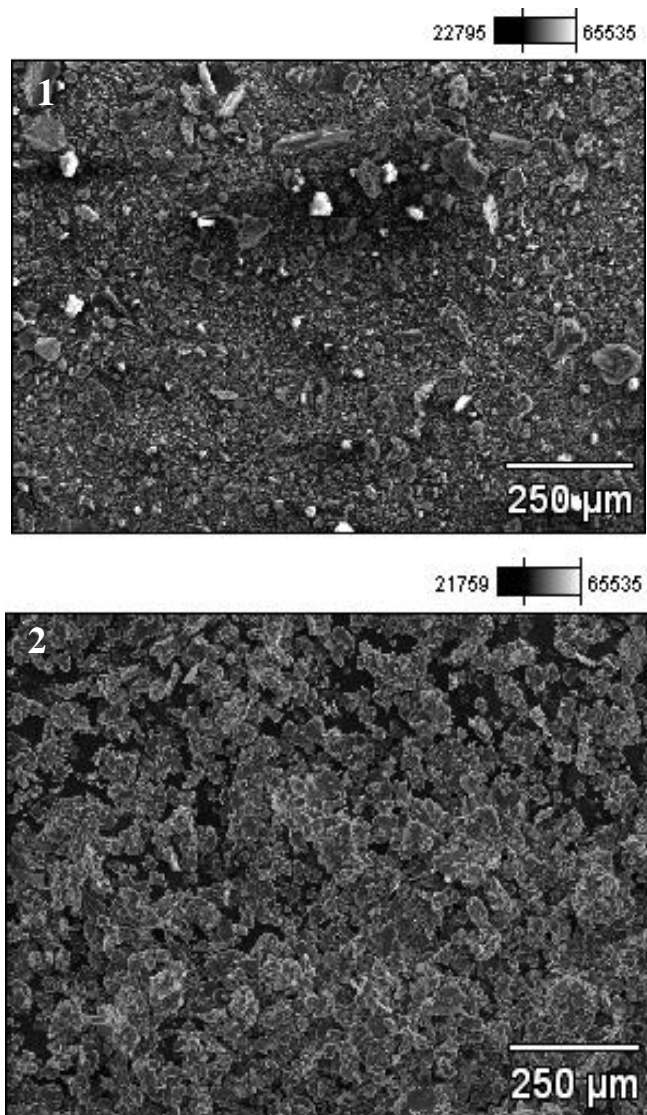


Fonte: USP São Carlos (2016).

ANEXO C

Caracterização da superfície do CA e do EPCM/CA utilizando a técnica MEV.

MEVs da superfície do modificador CA (1) e da PCM/CA (2) para verificar a homogeneidade da formação da pasta.



Fonte: USP São Carlos (2016).

Observa-se, na superfície do CA, uma superfície irregular, contendo pequenos relevos quando comparada à superfície da PCM/CA, que apresenta boa agregação entre os materiais utilizados, provavelmente devido à presença do aglutinante em sua composição. Na superfície da PCM/CA também foi possível visualizar pequenos poros e superfície homogênea, confirmando a eficiência da técnica de mistura dos componentes da pasta.

ANEXO D

Proporções das pastas de carbono e respectivos voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2; (b) na presença de quinolina $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. EPCM/CA, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (Continua)

Número proporção	%Proporções (m/m)	Voltamogramas
1	60% pó de grafite, 0% modificador e 40% silicone.	
2	60% pó de grafite, 10% carvão ativado e 30% silicone	
3	50% pó de grafite, 20% carvão ativado e 30% silicone	

Proporções das pastas de carbono e respectivos voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2; (b) na presença de quinolina $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. EPCM/CA, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (Continua)

Número proporção	%Proporções (m/m)	Voltamogramas
4	40% pó de grafite, 30% carvão ativado e 30% silicone	
5	30% pó de grafite, 30% carvão ativado e 40% silicone	
6	20% pó de grafite, 40% carvão ativado e 40% silicone	

Proporções das pastas de carbono e respectivos voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2; (b) na presença de quinolina $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. EPCM/CA, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (Conclusão)

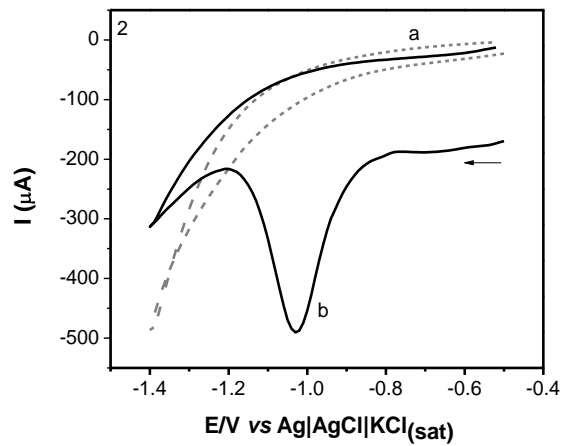
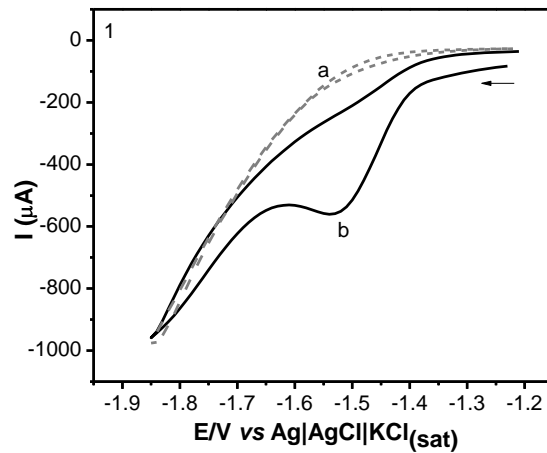
Número proporção	%Proporções (m/m)	Voltamogramas
7	10% pó de grafite, 50% carvão ativado e 40% silicone	
8	0% pó de grafite, 60% modificador, 40% silicone	

Fonte: Do autor (2017)

ANEXO E

Voltamogramas cíclicos da redução de piridina e quinolina utilizando o EPCM/CA em eletrólito de suporte solução tampão B-R ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) pH 2,5 e 2, respectivamente, contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Voltamogramas cíclicos em (a) eletrólito de suporte solução tampão B-R $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; (b) na presença de piridina (1) e na presença de quinolina (2) ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). EPCM/CA, $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.



Fonte: Do autor (2016).

ANEXO F

Estudo estatístico teste t-student, com nível de confiança de 95%, para comparação das populações de piridina e quinolina na ausência de matrizes e na presença de matrizes para verificar a interferência destas na análise de cada analito.

Estatística de valores médios de coeficientes angulares obtidos pelas curvas analíticas na ausência de matriz e na presença de matriz para o analito piridina.

Tratamento	Médias*
Ausência de matriz	8880000,000000 a ¹
Presença de matriz	10010000,000000 a ¹
DMS	9422809,47815133
CV (%)	23,19

*Médias seguidas de letras distintas diferem, pelo teste t-student ($P \leq 0,05$).

Estatística de valores médios de coeficientes angulares obtidos pelas curvas analíticas na ausência de matriz e na presença de matriz para o analito quinolina.

Tratamento	Médias*
Ausência de matriz	3560000,000000 a
Presença de matriz	2610000,000000 b
DMS	817504,018652398
CV (%)	6,16

*Médias seguidas de letras distintas diferem, pelo teste t-student ($P \leq 0,05$).