



MAÍSA MARTINS MONTEIRO

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DA
TROPAEOLINA UTILIZANDO ELETRODO DE
PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM
CAULINITA**

LAVRAS – MG

2015

MAÍSA MARTINS MONTEIRO

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DA TROPAEOLINA UTILIZANDO
ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM
CAULINITA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Dra. Adelir Aparecida Saczk

LAVRAS – MG

2015

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

Monteiro, Máisa Martins.

Estudo eletroquímico da tropaeolina utilizando eletrodo de
pasta de carbono modificado com caulinita / Máisa Martins
Monteiro. – Lavras : UFLA, 2015.

92 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico)–Universidade Federal de
Lavras, 2015.

Orientador(a): Adelir Aparecida Saczk.

Bibliografia.

1. Corantes. 2. Voltametria Cíclica. 3. Voltametria de Onda
Quadrada. 4. Adsorção. I. Universidade Federal de Lavras. II.
Título.

MAÍSA MARTINS MONTEIRO

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DA TROPAEOLINA UTILIZANDO
ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM
CAULINITA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 25 de fevereiro de 2015.

Dra. Paula Gonçalves Fenga (FFCLRP/USP)

Dr. Juliano Elvis de Oliveira (DEG/UFLA)

Orientadora

Dra. Adelir Aparecida Saczk

LAVRAS - MG

2015

*À minha mãe Maria do Carmo pelo amor incondicional, por ter sido
minha força e apoio. Amo Você.*

*Aos meus avós Roberto e Vera, minha base, minha vida, obrigada pelas
orações, por confiarem em mim, sem vocês este sonho não seria possível. Amo
Vocês.*

Ao meu namorado, Pedro, pelo amor, amizade, e apoio.

*À minha orientadora Adelir, pela orientação, incentivo, conselhos e
amizade.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me guiado e abençoado durante todo esse caminho, sendo meu porto seguro nos momentos difíceis.

À FAPEMIG, pela concessão da bolsa de estudos.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Química (DQI), pela oportunidade de realização do mestrado.

À minha mãe, por me mostrar que tudo nesta vida passa e se hoje eu estou colhendo os frutos do meu esforço e dedicação, você é a responsável. Ao meu irmão, pela amizade e companheirismo.

Aos meus avós, Vera e Roberto, por me apoiarem, pelo carinho, amor e por estarem ao meu lado sempre.

Ao meu namorado, Pedro, por todo apoio nos meus estudos, paciência, carinho e amor.

Aos meus sogros, Luiz e Mariana, pela amizade, carinho e por me acolherem como filha.

Aos familiares, pela força e apoio.

À minha orientadora Adelir, pela orientação, ensinamentos, incentivo para realizar o mestrado e pela amizade.

À professora Zuy, pelos ensinamentos e idéias para a realização do meu trabalho.

Ao Rafael, por todos os ensinamentos na eletroquímica, auxílio nos experimentos e amizade. Muito Obrigada!

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Eletroanalítica - LAE, Michele, Daiane, Bianca e Meryene, pelo auxílio no laboratório para a realização desse trabalho e amizade.

À Priscilinha, pela disponibilidade e auxílio para o tratamento da caulinita.

Ao professor, Dr. Juliano e Dra. Paula, pela disponibilidade e por aceitarem o meu convite para a avaliação do meu trabalho.

Minhas amigas Letícia, Fernanda e Fafá pela amizade e força nos momentos difíceis.

À Dona Maria, pelas orações.

Aos técnicos, Edér e Hélvia do Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos – LGRQ, pelo auxílio no laboratório.

A todos de forma direta ou indireta que participaram da realização deste trabalho.

Muito Obrigada!

RESUMO

O comportamento eletroquímico da tropaeolina 000 n° 2 (4-(2-hidroxi-1-naftilazo) benzonossulfônico de sódio ácido), foi investigado pelas técnicas de voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada, utilizando o eletrodo de pasta de carbono modificado com caulinita, após tratamento ácido. Para o desenvolvimento de toda a metodologia eletroanalítica, foi utilizado o eletrólito de suporte tampão britton-robinson em pH 4. A faixa de potencial estudada foi de -0,6 V a + 0,8V vs. Ag/AgCl_(sat). O estudo foi realizado com diferentes pastas de carbono modificadas com caulinita, após tratamento ácido em diferentes proporções (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80%), caulinita natural e na ausência da caulinita. Na voltametria cíclica, a tropaeolina apresentou um comportamento de sistema reversível com potencial de pico 0,47 V (Pico 1 - anódico), 0,30 V (Pico 2 - catódico) e comportamento irreversível para o pico 3 (catódico) em -0,15 V. O sistema de transporte de massa ocorreu por adsorção das espécies na superfície do eletrodo. Na voltametria de onda quadrada, o melhor sinal de corrente foi obtido com os valores de frequência de 100 Hz, amplitude de pulso de 75 mV s⁻¹ e incremento de varredura de 10 mV. O pico (1) de oxidação apresentou mais estabilidade que os picos catódicos (2 e 3), sendo esse pico utilizado para construir a curva analítica. O estudo eletroquímico desenvolvido apresentou limite de detecção de $1,57 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ e limite de quantificação de $4,77 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, sendo que estes foram calculados pelo método de extrapolação da curva analítica no intervalo de concentração de 2×10^{-8} – 2×10^{-5} mol L⁻¹. Os estudos realizados mostraram que a pasta de carbono modificada com caulinita, após tratamento ácido, na proporção de 30% do modificador apresentou melhores resultados comparados às demais pastas estudadas.

Palavras-chave: Corantes. Voltametria Cíclica. Voltametria de Onda Quadrada. Adsorção.

ABSTRACT

Tropaeolin 000 n° 2 (4-(2-hidroxi-1-naftilazo) acid sodium benzenosulfonic) electrochemical behavior was researched by cyclic voltammetry techniques and square wave voltammetry using carbon paste electrode modified with kaolinite after acid treatment. To electroanalytical methodology development, it was used supporting electrolyte Britton-Robinson at pH 4. The potential range researched was from -0.6 V to + 0.8 V vs. Ag/AgCl_(sat). Research was carried out with different carbon pastes modified with kaolinite after acid treatment in different proportions (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80%), natural kaolinite and in the absence of kaolinite. At cyclic voltammetry, tropaeolin presented a reversible system behavior with a peak potential of 0.47 V (Peak 1 – anodic), 0.30 V (Peak 2 – cathodic) and an irreversible behavior at peak 3 (cathodic) at -0.15 V. Mass transport system occurred by species adsorption at electrode surface. At square wave voltammetry, the best current sign was obtained at frequency values of 100 Hz, 75 mV s⁻¹ pulse amplitude and 10 mV scan increment. Oxidation peak (1) presented higher stability than cathodic peaks (2 and 3), with this peak being used to generate the analytical curve. Electrochemical research developed presented a detection limit of 1.57 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ and a quantification limit of 4.77 x 10⁻⁸ mol L⁻¹, with those values being estimated by extrapolation of the analytical curve method at concentration range of 2 x 10⁻⁸ – 2 x 10⁻⁵ mol L⁻¹. This research demonstrated that carbon paste modified with kaolinite after an acid treatment, at a ratio of 30% of the modifier presented higher results when compared to other researched pastes.

Keywords: Dyes. Cyclic Voltammetry. Square Wave Voltammetry. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Representação estrutural da tropaeolina	20
Figura 2 Estrutura da caulinita (KOUSHA et al., 2012).....	23
Figura 3 Representação estrutural da caulinita (1:1) (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).....	24
Figura 4 Aplicação do potencial para a voltametria cíclica a) potencial com varredura linear e b) voltamograma obtido para um sistema reversível (PACHECO et. al., 2013).....	30
Figura 5 Representação esquemática da voltametria de onda quadrada (PACHECO et. al., 2013).....	31
Figura 6 Esquema da preparação da pasta de carbono.....	37
Figura 7 Voltamogramas cíclicos da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sobre EPCMCA 10%, $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$	41
Figura 8 Voltamogramas cíclicos da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R em pH 2 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sobre EPCMCA 10%, $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$	42
Figura 9 Voltamogramas cíclicos da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R em pH 4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sobre EPCMCA (10%), $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$	43
Figura 10 Voltamogramas da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, utilizando EPCMCA 10, 20 e 30% por meio da modalidade CV, $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$	45
Figura 11 Voltamogramas da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, utilizando pastas de carbono modificadas com caulinita natural 30%, caulinita após tratamento ácido 30% e ausência de caulinita, por meio da modalidade CV, $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$	47
Figura 12 Voltamogramas cíclicos da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R em pH 4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sobre EPCMCA 30%, $v = 300 \text{ mV s}^{-1}$	49
Figura 13 Voltamogramas cíclicos de solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4 sobre EPCMCA (30%), durante 10 ciclos, $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$	50

Figura 14 Voltamogramas cíclicos de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4 para diferentes v (5 a 500 mV s^{-1}), utilizando CV	52
Figura 15 Esquema da representação da adsorção da tropaeolina na caulinita (Adaptado de: ERRAIS et al., 2012; SALES et al., 2015).....	59
Figura 16 Mecanismo de oxidação e redução de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em solução de tampão – B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, segundo os resultados experimentais usando voltametria cíclica	60
Figura 17 Mecanismo da adsorção dos compostos formados durante o processo eletroquímico de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em solução de tampão – B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, segundo os resultados experimentais usando voltametria cíclica (Adaptado de ERRAIS et al., 2012; SALES et al., 2015)	61
Figura 18 Voltamograma de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4 para diferentes A_p (5 a 150 mV s^{-1}), utilizando SWV para o pico 1, $f = 10 \text{ Hz}$ e $I_p = 10 \text{ mV}$	64
Figura 19 Voltamograma da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, para diferentes A_p (5 a 150 mV s^{-1}), utilizando SWV para os picos de redução, $f = 10 \text{ Hz}$ e $I_p = 10 \text{ mV}$	66
Figura 20 Voltamograma da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, para diferente f (5 a 150 Hz), utilizando SWV para o pico de oxidação, $A_p = 75 \text{ mV s}^{-1}$ e $I_p = 10 \text{ mV}$	69
Figura 21 Voltamograma da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) para diferentes f (5 a 150 Hz) em pH 4, utilizando SWV para os picos de redução, $A_p = 75 \text{ mV s}^{-1}$ e $I_p = 10 \text{ mV}$	71
Figura 22 Voltamograma da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, para diferentes I_p (3 a 20 mV), utilizando SWV para o pico de oxidação $A_p = 75 \text{ mV s}^{-1}$ e $f = 100 \text{ Hz}$	74
Figura 23 Voltamograma da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, para diferentes I_{pa} (3 a 20 mV), utilizando SWV para os picos de redução, $A_p = 75 \text{ mV s}^{-1}$ e $f = 100 \text{ Hz}$	76
Figura 24 Voltamograma da curva analítica no intervalo de concentração (2×10^{-8} a $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) da solução de tropaelina em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)	

em pH 4, utilizando SWV para o pico de oxidação, $A_p = 75 \text{ mV s}^{-1}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $I_p = 10 \text{ mV}$ 79

LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico 1 Variação de I_{pa} e $w_{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de diferentes v (5 a 500 mV s^{-1}) para o pico 1.....53
- Gráfico 2 Variação de I_{pc} e $w_{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de diferentes v (5 a 500 mV s^{-1}) para o pico 2.....53
- Gráfico 3 Variação de I_{pc} e $w_{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de diferentes v (5 a 500 mV s^{-1}) para o pico 3.....54
- Gráfico 4 Variação de I_{pa} de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função da $v^{1/2}$ para o pico 155
- Gráfico 5 Variação de I_{pc} de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função da $v^{1/2}$ para o pico 255
- Gráfico 6 Variação de I_{pc} de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função da $v^{1/2}$ para o pico 356
- Gráfico 7 Variação de $I_{pa}/v^{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de diferentes v para o pico 157
- Gráfico 8 Variação de $I_{pc}/v^{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de diferentes v para o pico 2.....57
- Gráfico 9 Variação de $I_{pc}/v^{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de diferentes v para o pico 3.....58
- Gráfico 10 Variação de I_{pa} e $w_{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de A_p (5 a 150 mV s^{-1}), utilizando SWV para o pico 1, $f = 10 \text{ Hz}$ e $I_p = 10 \text{ mV}$ 65
- Gráfico 11 Variação de I_{pc} e $w_{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de A_p (5 a

150 mV s ⁻¹), utilizando SWV para o pico 2, f = 10 Hz e I _p = 10 mV	67
Gráfico 12 Variação de I _{pc} e w _{1/2} de uma solução de tropaeolina (3,85 x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em tampão B-R (0,1 mol L ⁻¹) em pH 4, em função de A _p (5 a 150 mVs ⁻¹), utilizando SWV para o pico 3, f = 10 Hz e I _p = 10 mV	67
Gráfico 13 Variação de I _{pa} e w _{1/2} de uma solução de tropaeolina (3,85 x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em tampão B-R (0,1 mol L ⁻¹) em pH 4, em função de f (5 a 150 Hz), utilizando SWV para o pico 1, A _p = 75 mV s ⁻¹ e I _p = 10 mV..	70
Gráfico 14 Variação de I _{pc} e w _{1/2} de uma solução de tropaeolina (3,85 x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em tampão B-R (0,1 mol L ⁻¹) em pH 4, em função de f (5 a 150 Hz), utilizando SWV para o pico 2, A _p = 75 mV s ⁻¹ e I _p = 10 mV...	72
Gráfico 15 Variação de I _{pc} e w _{1/2} de uma solução de tropaeolina (3,85 x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em tampão B-R (0,1 mol L ⁻¹) em pH 4, em função de f (5 a 150 Hz), utilizando SWV para o pico 3, A _p = 75 mV s ⁻¹ e I _p = 10 mV...	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Respostas voltamétricas da tropaeolina em diferentes eletrólitos de suporte	40
Tabela 2 Influência do eletrólito de suporte em função do potencial e corrente de pico	44
Tabela 3 Resultados de E_{pc} , I_{pc} , E_{pa} e I_{pa} para diferentes pastas de carbono modificadas	46
Tabela 4 Resultados de E_{pc} , I_{pc} , E_{pa} e I_{pa} para diferentes pastas de carbono modificadas	48
Tabela 5 Valores encontrados de E_{pc} , I_{pc} , E_{pa} e I_{pa} para as modalidades LSV, DPV, SWV	62
Tabela 6 Valores encontrados para a validação do método LQ e LD para determinação da tropaeolina pela SWV	80

LISTA DE ABREVIATURAS

Ag/AgCl	Eletrodo de prata cloreto de prata
A_p	Amplitude de pulso
CV	Voltametria Cíclica
DPV	Voltametria de pulso diferencial
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
EPCM	Eletrodo de pasta de carbono modificado
EPCMCA	Eletrodo de pasta de carbono modificado com caulinita após tratamento ácido
F	Frequência
I_p	Incremento de varredura
I_{pa}	Intensidade de corrente de pico anódico
I_{pc}	Intensidade de corrente de pico catódico
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
LSV	Varredura linear
v	Velocidade de varredura
pH	Potencial hidrogeniônico
SWV	Voltametria de onda quadrada
Tampão B-R	Tampão Britton-Robinson
t_p	Tempo de pulso
$w_{1/2}$	Largura de pico à meia altura

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	16
2 REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1 Corantes	18
2.2 Os corantes e o impacto ambiental	19
2.3 Tropaeolina	20
2.4 Adsorção	21
2.5 Caulinita	23
2.6 Métodos voltamétricos	25
2.6.1 Voltametria Cíclica	28
2.6.2 Voltametria de Onda Quadrada	30
2.7 Análise de corantes usando técnicas eletroanalíticas	31
2.8 Eletrodos de pasta de carbono	33
2.8.1 Eletrodos de pasta de carbono modificados	34
3 OBJETIVOS	34
3.1 Objetivo geral	34
3.2 Objetivos específicos	35
4 MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1 Reagentes e Soluções	35
4.2 Tratamento ácido da caulinita	36
4.3 Preparação do eletrodo de trabalho	36
4.4 Estudos Voltamétricos	37
4.5 Comportamento eletroquímico da tropaeolina por voltametria cíclica	38
4.6 Otimização dos parâmetros de onda quadrada	38
4.7 Curva analítica	39
4.7.1 Limites de Detecção e Quantificação	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39

5.1 Estudo do eletrólito de suporte	39
5.2 Estudo da pasta de carbono modificada	44
5.3 Comportamento eletroquímico da tropaeolina	48
5.3.1 Influência da velocidade de varredura de potencial usando voltametria cíclica.....	51
5.3.2 Proposta de mecanismo do comportamento eletroquímico da tropaeolina.....	58
5.4 Comparação entre as modalidades voltamétricas LSV, DPV e SWV....	62
5.5 Voltametria de onda quadrada.....	63
5.5.1 Influência da Amplitude de Pulso	63
5.5.2 Influência da Frequência.....	68
5.5.3 Influência do incremento de varredura	73
5.6 Curva analítica.....	78
6 CONCLUSÃO.....	81
7 PERSPECTIVA DE TRABALHOS FUTUROS.....	82
REFERÊNCIAS.....	83

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os recursos hídricos são de grande importância, uma vez que muitos centros populacionais são abastecidos por cursos d'água e que, constantemente, recebem quantidades significativas de efluentes industriais tratados ou não. A grande preocupação das organizações de proteção ambiental é o destino dos resíduos de processos industriais.

Uma das classes de poluentes são os corantes. Em razão da sua estrutura, que os tornam estáveis, esses compostos são difíceis de serem biodegradados e resistentes às condições ambientais, tais como a luz solar, pH e ataque microbiano.

A cor representa o primeiro indício de contaminação, pois os corantes são, facilmente, detectados, mesmo em pequenas quantidades. Por esse fato, qualquer quantidade lançada em efluentes aquáticos pelas indústrias pode interferir na coloração da água causando grandes danos ao meio ambiente como, a redução da penetração da luz solar diminuindo, assim, a atividade fotossintética na flora aquática.

Os corantes azo são caracterizados pela presença de um ou mais grupos azo ($R_1-N=N-R_2$) substituídos por grupos aromáticos que contêm grupos sulfonato e/ou grupos hidroxila, sendo considerados tóxicos e não-biodegradáveis. Esses corantes são muito utilizados nas indústrias têxteis onde são responsáveis por 60 a 70% de toda a produção (RIAZ et al., 2012). Dentre os corantes azo destaca-se a tropaeolina como molécula modelo por representar 15% da produção mundial dos corantes utilizados nas indústrias têxteis e, também, em razão das características, tais como: estabilidade térmica, física e química (ROY et al., 2003).

Embora esse corante apresente diversas aplicações, estudos mostram que esse composto é resistente à degradação pela luz, ácidos e bases (RIAZ et

al., 2012). Por esse fato, sua utilização pode apresentar danos ao meio ambiente com o alto potencial de lixiviação em solos e possível contaminação das águas subterrâneas (SARKAR et al., 2011).

A remoção desses poluentes no ambiente aquático é de extrema importância, uma vez que, são compostos tóxicos mutagênicos e/ou cancerígenos, podendo causar alergias e irritações na pele. O processo considerado de baixo custo para a remoção de corantes dos efluentes industriais é a adsorção, pois as moléculas do corante são transferidas do efluente aquoso para uma fase sólida, diminuindo o volume de corantes a uma quantidade mínima retida no sólido.

Dentre os adsorventes, a caulinita destaca-se como um dos minerais aluminossilicatados mais comuns na indústria mineral, apresentando características físico-químicas adequadas, como elevada capacidade de troca catiônica e estabilidade térmica e química. Em razão da grande disponibilidade desse mineral, o seu uso como um material adsorvente alternativo e de baixo custo torna-se viável.

As técnicas eletroanalíticas permitem a análise de grupos passíveis de oxidação e redução, correlacionando, diretamente, a corrente com a concentração, realizando análises qualitativas e quantitativas. Assim, os corantes apresentam grupos funcionais que são passíveis de oxirredução, possibilitando a análise eletroquímica.

Para aumentar a sensibilidade das análises eletroquímicas, são utilizados eletrodos modificados com filmes finos ou adição de alguns materiais eletroativos, durante o preparo de eletrodos. A pasta de carbono se destaca por apresentar baixo custo, baixas correntes de fundo e possibilidade de modificações em sua estrutura, melhorando a seletividade e a reatividade. Do sistema, além de apresentar diversas vantagens, tais como: facilidade de preparo,

regeneração da superfície e resistência mecânica com pouca geração de resíduos tóxicos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Corantes

Os corantes são substâncias utilizadas desde os primitivos, em decorrência da fascinação do homem pela beleza das cores da natureza. Os seres humanos exploraram os recursos naturais, especialmente da flora e fauna, para a extração de corantes e colorantes para aplicações na coloração de fibras têxteis e decoração de suas cavernas e habitações (SINGH; ARORA, 2011).

Corantes são compostos que dão coloração a um substrato, por meio da adsorção dos mesmos. A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras é feita em solução aquosa e se dá por meio de ligações iônicas, de hidrogênio, van der Waals e covalentes (GUARATINI; ZANONI, 2000). Os corantes devem possuir uma afinidade específica para o substrato, a partir dos quais eles são utilizados.

Essas substâncias são classificadas como naturais, quando são extraídas de plantas, insetos, moluscos, frutas, dentre outros (SAHA et al., 2010). Em 1856, o químico inglês William Henry Perkin descobriu o corante sintético, resultando em uma diminuição no uso de corantes naturais (SINGH; ARORA, 2011; LEITNER et al., 2012). Pela facilidade de manipular os corantes sintéticos, os mesmos foram considerados melhores para o uso, assim como por outras características mais notáveis, como brilho, variedade de cores, durabilidade e custos financeiros. Os corantes sintéticos também possuem estruturas aromáticas complexas que lhes fornecem estabilidade físico-química,

térmica e biológica (ATA et al., 2012; LEITNER et al., 2012; SESHADRI; BISHOP; AGHA, 1994; ZARKOGIANNI et al., 2010).

Atualmente, há mais de 100 mil tipos de corantes disponíveis no mercado no mundo, são produzidos cerca de um milhão de toneladas por ano de corantes sintéticos, sendo 60 mil toneladas produzidas na Índia (SINGH; ARORA, 2011). Essas substâncias apresentam diversas utilidades nas indústrias, tais como: têxtil, couro, papel, impressão, alimentos, cosméticos, tintas, pigmentos, borrachas, plásticos dentre outras (PENG et al., 2009; SINHA et al., 2013).

2.2 Os corantes e o impacto ambiental

Os corantes mais utilizados são os reativos, em razão de suas vantagens como cores brilhantes, excelente coloração do material e facilidade de aplicação. Os corantes são uma das principais fontes de poluição de água no processo de tingimento onde estima-se que 10 a 35% do corante não são fixados nos tecidos, sendo que grande quantidade de corantes permanece na água e são lançados em efluentes (SIVAKUMAR et al., 2009).

O descarte inadequado de corantes em efluentes pode causar grandes problemas ambientais e danos ao ecossistema, porque os corantes diminuem a penetração da luz, reduzindo, conseqüentemente, os processos de fotossíntese, e, também, pela elevada toxicidade de metais pesados associados com pigmentos (WARANUSANTIGUL et al., 2003; AMBRÓSIO; CAMPOS-TAKAKI, 2004). Essas substâncias são resistentes à biodegradação e não são removidas por meio de tratamentos convencionais (PONNUSAMI et al., 2007).

Os corantes são considerados tóxicos e de difícil remoção nos efluentes, tonando-se um grande problema ambiental (GIOIA, 1991; REIFE; FREEMAN, 1996; RAUF; ASHRAF; ALHADRAMI, 2005). Esses compostos podem ser

submetidos à degradação anaeróbia, tornando-se aminas, potencialmente cancerígenas (BROWN; DE VITO, 1993). A remoção incompleta desses compostos afeta o tratamento da água, onde os resíduos dos corantes se transformam em lodos e são depositados em aterros (RAUF; ASHRAF; ALHADRAMI, 2005).

Estudos revelam que o acúmulo prolongado dos corantes no corpo humano, por meio da cadeia alimentar, pode causar várias doenças e distúrbios, como, por exemplo, aumento na frequência cardíaca, vômitos, necrose dos tecidos, dentre outras (KURNIAWAN et al., 2012).

2.3 Tropaeolina

O corante Tropaeolina 000 n° 2 (4-(2-hidroxi-1-naftilazo) benzonossulfônico de sódio ácido) é também conhecido como alaranjado 2, cuja fórmula química é $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$. Na Figura 1, apresenta-se a estrutura química da Tropaeolina.

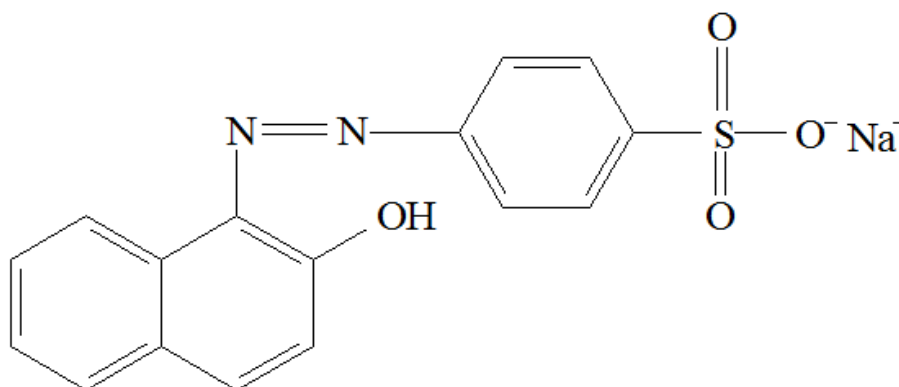


Figura 1 Representação estrutural da tropaeolina

A Tropaeolina pertence à classe dos corantes azo, que podem ser definidos como compostos constituídos por um ou mais grupos azo ($R_1-N=N-$

R₂), onde os grupos aromáticos podem ser substituídos por grupos sulfonato (-SO₃) e hidroxila (-OH), dentre outros. Esse composto é considerado como um corante monoazo aniônico da classe ácida (RIAZ et al., 2012).

Esse corante apresenta diversas aplicações nas indústrias têxteis, em razão devido da sua coloração e suas propriedades, tais como: estabilidade térmica, química e física (ROY et al., 2003).

2.4 Adsorção

A remoção de cor dos efluentes é considerada um dos maiores problemas enfrentados pelas indústrias, visto que a elevada estabilidade biológica das moléculas de corantes dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais (KLEN et al., 2012).

Atualmente, o tratamento de efluentes líquidos contendo corantes, tem sido estudado por processos que envolvam precipitação, flotação, ozonização, filtração, dentre outros (KLEN et al., 2012). A adsorção tem sido um processo promissor e efetivo no tratamento de efluentes por apresentar características adequadas, como baixo custo, alta eficiência, simplicidade de operação, insensibilidade a substâncias tóxicas e na maioria das vezes, completa remoção de poluentes, o que torna a técnica uma das mais empregadas nos processos de descontaminação de efluentes (MOHAMMAD et al., 2010).

A adsorção pode ser definida como um processo de transferência de massa no qual um adsorvente sólido tem a capacidade de concentrar, na sua superfície, substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, garantindo, assim, uma separação dos demais componentes do sistema (CHOWDHURY et al., 2011).

Os componentes adsorvidos (adsorvatos) concentram-se sobre as superfícies externas dos sólidos (adsorventes) e quanto maior o número de sítios

ativos na superfície externa, mais favorável é o processo de adsorção (CHOWDHURY et al., 2011).

O processo, que comumente é distinguido em adsorção física ou química, pode ser influenciado por muitos fatores os quais incluem a interação adsorvato/adsorvente, área superficial do material adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH, tempo de contato, estrutura molecular ou natureza do adsorvente e a solubilidade do adsorvato (RAFATULLAH et al., 2010).

A adsorção física (fisissorção) é causada, principalmente, por forças de van der Waals ou forças eletrostáticas entre as moléculas do adsorvato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente, ou seja, as moléculas encontram-se, fracamente, ligadas à superfície e os calores de adsorção são baixos. Observa-se, nesse tipo de adsorção, a formação de camadas moleculares sobrepostas. Na adsorção física, moléculas do gás ou líquido alcançam a superfície do adsorvente e permanecem aderidos a ele sem nenhuma reação química (ATKINS; DE PAULA, 2008).

Na adsorção química, ou quimissorção, há a transferência de elétrons entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do sólido. Nesse caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reações químicas e as moléculas de gases ou líquidos ficam aderidas sobre a superfície do adsorvente por meio de uma reação química, havendo a formação de ligações químicas de modo a formar uma única camada (monocamada) (ATKINS; DE PAULA, 2008).

Na adsorção para um processo eficiente é a escolha do material adsorvente, com alta seletividade, alta capacidade e disponível em grandes quantidades a um baixo custo. Os adsorventes são materiais naturais ou sintéticos com estrutura cristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto (LIAO et al., 2012).

2.5 Caulinita

A caulinita é o composto principal do caulim que, usualmente, pode conter quartzo e mica. Quimicamente, a caulinita pode ser definida como silicato hidratado de alumínio com camada estruturada do tipo 1:1 com um tamanho da partícula contendo uma camada de silício oxigênio (SiO_4) tetraédrico e uma camada de alumínio octaédrico $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ (PANDA et al., 2010). Cada camada da caulinita é formada pela união, por meio de oxigênios comuns, de uma lâmina de sílica hidratada, conforme esta representada na Figura 2.

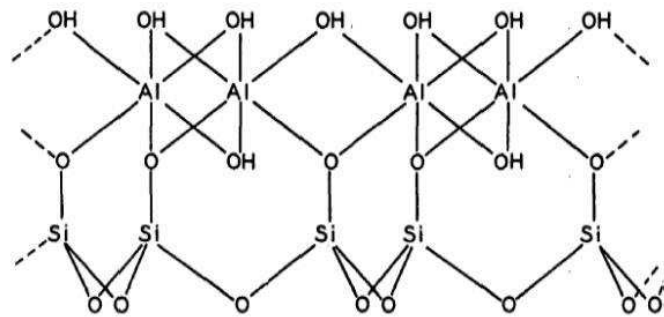


Figura 2 Estrutura da caulinita (KOUSHA et al., 2012)

As camadas que formam o aluminossilicato são mantidas por ligações de hidrogênio envolvendo os grupos aluminol (Al-OH) e siloxano, em que é possível constatar que os grupos hidroxila do alumínio são passíveis de solvatação e reações covalentes (LOMBARDI et al., 2002).

Dependendo da formação natural, caulinitas apresentam pequena, média ou alta ordem cristalina, o que determina sua reatividade química (Figura 3). Dentre as reações nas quais a caulinita pode estar submetida, a substituição isomórfica de átomos de Al^{3+} por Fe^{3+} é a mais comum. O íon Fe^{3+} é uma das

impurezas mais comuns na estrutura da caulinita, cuja existência reflete na pequena capacidade de troca catiônica da mesma (LOMBARDI et al., 2002).

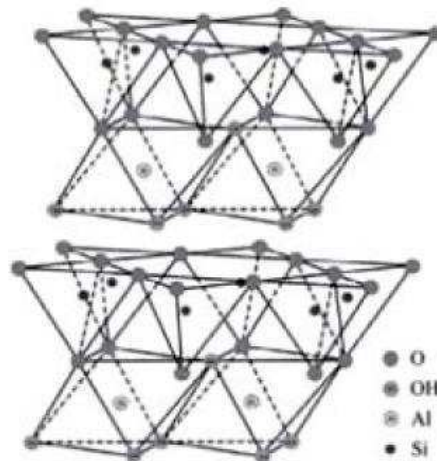


Figura 3 Representação estrutural da caulinita (1:1) (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007)

A superfície dos cristais da caulinita é constituída por ânions, OH^- e O^{2-} , o que lhe confere um caráter hidrofílico (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007). Essa argilomineral é amplamente utilizada nas indústrias de cerâmica, tintas, pesticidas, papel, cimento, produtos farmacêuticos, plásticos e têxteis, decorrente do seu baixo custo. Além destas aplicações, a caulinita tem sido utilizada em tratamentos de efluentes industriais (KARAOGLU; DOGAN; ALKAN, 2010).

A caulinita quando submetida ao tratamento ácido é capaz de produzir modificações na quantidade de sítios ativos que, associadas ao aumento da área superficial, são de fundamental relevância para a atividade físico-química da superfície (BOUDRICHE et al., 2011).

A ativação ácida tem como objetivo melhorar a área superficial e as propriedades catalíticas de argilominerais, consistem na lixiviação das argilas

naturais com ácido inorgânico, geralmente HCl ou H₂SO₄, por diferentes tempos e temperaturas, levando a uma desagregação da estrutura, à eliminação das impurezas e à dissolução das camadas externas, alterando sua composição química e estrutural. Durante o tratamento ácido substitui os cátions alcalinos e/ou alcalino-terrosos presentes na estrutura cristalina ou cátions intercalados trocáveis por íons H₃O⁺ (CRISTÓBAL et al., 2009).

Desse modo, estudos são desenvolvidos com o objetivo de analisar as propriedades superficiais das argilas modificadas, as quais incluem as químicas e as morfológicas, essenciais para explicar a utilização desses materiais após o tratamento ácido.

No intuito de atender a esses objetivos, Sales et al. (2015), realizaram estudos sobre o processo de adsorção do corante tropaeolina em caulinita natural e após tratamento ácido. As melhores condições foram: concentração inicial do corante tropaeolina 75 mg L⁻¹, pH 4 e massa adsorvente (caulinita) de 0,12 g. O estudo da cinética de adsorção mostrou que os tempos de equilíbrio foram de 3 h para caulinita natural e 5 min para caulinita depois do tratamento ácido, onde as quantidades máximas adsorvidas foram 18,30 mg g⁻¹ e 23,20 mg g⁻¹, respectivamente. O aumento da capacidade adsorvente, depois do tratamento ácido, deve-se a pequenas alterações nos materiais iniciais que podem ser atribuídas às condições moderadas do tratamento ácido, o que justifica o uso do tratamento, por ter apresentado maior eficiência. Os resultados mostraram que a caulinita apresenta alto potencial adsorvente, podendo ser utilizada como material economicamente viável.

2.6 Métodos voltamétricos

O conjunto de técnicas voltamétricas, também conhecido por técnicas eletroanalíticas, apresentam diversas aplicações em áreas de conhecimentos tão

distintas, tais como: medicina, bioquímica, biologia molecular, química ambiental e físico-química. Dentre os estudos aplicados nessas técnicas estão os processos de oxidação e redução em vários meios, mecanismo de transferência de elétrons, inclusive com a utilização de eletrodos modificados e estudos de adsorção em superfícies (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

Na voltametria, é possível estudar os fenômenos que acontecem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e camada fina de solução adjacente a essa superfície.

As células eletroquímicas utilizadas nas análises voltamétricas podem ser constituídas por dois, três ou quatro eletrodos. No eletrodo de trabalho, onde ocorrem às reações eletródicas das análises, é possível destacar, o carbono vítreo, ouro, platina e pasta de carbono, como superfícies eletródicas altamente estáveis. O eletrodo de referência deve possuir potencial que seja estável ao tempo, temperatura, além de não alterar suas características, em decorrência de pequenas perturbações do sistema como a passagem de uma pequena corrente. Dentro desse contexto os Ag/AgCl e Hg₂Cl₂/Hg são os eletrodos mais utilizados nessa técnica. Outro eletrodo utilizado na célula eletroquímica é o auxiliar (ou contra-eletrodo), responsável pelo transporte de corrente entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, completando o circuito elétrico, sendo o fio de platina o mais utilizado nesse sistema (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Para garantir uma adequada condutividade elétrica ao sistema, o eletrólito de suporte deve apresentar concentrações relativamente elevadas de sais inertes (100 vezes acima da concentração do analito ou espécies em estudo). Uma vez que eles são responsáveis em garantir uma força iônica adequada e constante controle de pH (AGOSTINHO; AGOSTINHO NETO; ARANHA, 2004).

Nos experimentos realizados, empregando a voltametria, existem dois tipos de correntes, a faradáica e a não faradáica. Na corrente faradáica, ocorre uma transferência de elétrons no eletrodo, sem impedimento, sendo denominados como processos faradáicos, pois, são realizados segundo a Lei de Faraday, onde a reação química é proporcional à corrente. A corrente não faradáica, também conhecida como capacitiva, não é proporcional à concentração do analito, desse modo, que não segue a Lei de Faraday. A corrente não faradáica é formada, pelo acúmulo de elétrons na superfície do eletrodo, aumentando a carga da dupla camada elétrica (PACHECO et al., 2013).

Os métodos voltamétricos são controlados por quatro processos de transferência de massa: migração (movimento dos íons por meio da solução, decorrente da atração ou repulsão entre as espécies iônicas em solução e o eletrodo de trabalho), convecção (movimento das espécies provocadas, em decorrência da perturbação mecânica do fluxo à solução), difusão (movimentação espontânea da espécie química) e adsorção (o analito chega até a camada interna substituindo as moléculas do solvente e adsorvendo especificamente ao eletrodo). Nos processos voltamétricos, geralmente é necessário a eliminação da migração e da convecção, sendo o primeiro eliminado por meio da adição do eletrólito de suporte mais concentrado que o analito e o segundo, retirando-se a agitação, mantendo a solução em repouso. Portanto, os processos de transferência de massa serão realizados apenas por meio da difusão, exceto em processo controlado por adsorção, sendo este o quarto tipo de controle de massa para sistemas voltamétricos (BARD; FAULKNER, 2001; PACHECO et al., 2013).

A instrumentação utilizada para as análises voltamétricas consiste em um potenciostato/galvanostato. Esse equipamento é utilizado para as medidas eletroquímicas, acoplado a um computador que envia os comandos para que

sejam realizadas as análises e processamento de dados. A instrumentação contém, ainda, a célula eletroquímica que contém os eletrodos de trabalho, de referência e auxiliar. Todo esse conjunto de eletrodos está imersos na solução contendo o eletrólito de suporte (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

As informações sobre os compostos em estudo são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica gerada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, em razão de uma diferença de potencial aplicada entre o eletrodo de trabalho e eletrodo de referência (PACHECO et. al., 2013).

As técnicas voltamétricas apresentam relações diretas entre a concentração do analito e alguma propriedade elétrica, como: corrente, potencial, condutividade, resistência ou carga. A vantagem dessas técnicas é realizar as análises sem etapas de pré-purificações ou separações prévias e, também, analisar compostos coloridos, contendo partículas sólidas dispersas (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

As técnicas voltamétricas são divididas em quatro modalidades: cíclica, onda quadrada, varredura linear e pulso diferencial. Entretanto, serão descritas as voltametrias cíclicas e onda quadrada que foram estudadas neste trabalho.

2.6.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma modalidade que possibilita o estudo das informações qualitativas dos processos eletroquímicos, que estão relacionados com a termodinâmica dos processos redox, transferência de elétrons, reações químicas ligadas aos processos adsorptivos e cinéticas de reações heterogêneas. (MABBOTT, 1983; BARD; FAULKNER, 2001).

Para realizar as análises, é aplicado um potencial no eletrodo de trabalho, potencial inicial (E_i) até um potencial determinado (E_x) e o potencial final (E_f) será o mesmo potencial aplicado no (E_i). As correntes relacionadas aos

processos anódicos e catódicos são obtidas, de acordo com o potencial aplicado (MABBOTT, 1983). Os parâmetros utilizados, como variáveis na voltametria cíclica, são intensidade de pico (I_p), velocidade de varredura (v) e os potenciais de pico (E_p). Com o estudo desses parâmetros, são obtidos os processos eletroquímicos e diversos processos que ocorrem na interface eletrodo-solução (BARD; FAULKNER, 2001).

O potencial do eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo, com início em potenciais que não sofrem reações no eletrodo, para potenciais que ocorrem processos de oxidação ou redução dos compostos em estudo. (EVANS et al., 1983).

Nessa modalidade de voltametria, é realizada a varredura linear de potencial, utilizando um eletrodo de trabalho estacionário. A varredura ocorre por meio da excitação na forma triangular de potencial, desse modo, é aplicado um potencial com um valor em que nenhuma redução ocorre e, então, utilizando-se da variação de potencial para regiões mais negativas (regiões catódicas) ocorre a redução do composto em análise. Após esse processo, ocorre a varredura no sentido inverso, até o valor inicial do potencial, varrendo em regiões mais positivas (regiões anódicas), onde ocorrerá a oxidação do composto em estudo. A forma de excitação para essa modalidade e o voltamograma obtido para um sistema reversível estão representados na Figura 4 (WANG, 2006; PACHECO et. al., 2013).

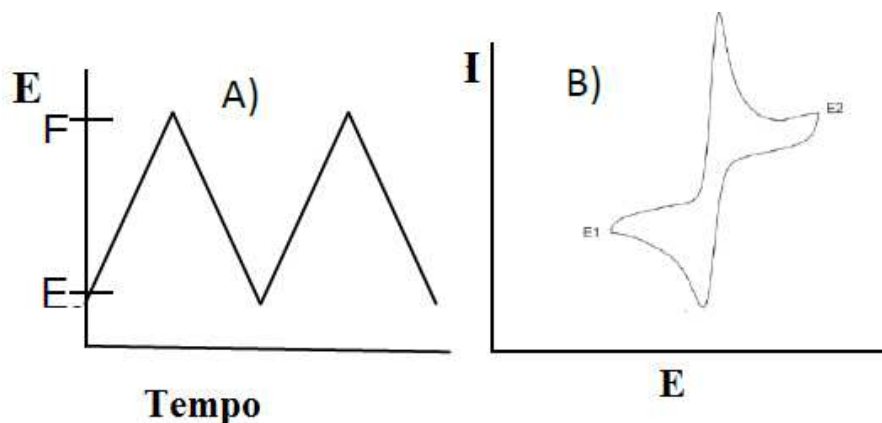


Figura 4 Aplicação do potencial para a voltametria cíclica a) potencial com varredura linear e b) voltamograma obtido para um sistema reversível (PACHECO et. al., 2013)

2.6.2 Voltametria de Onda Quadrada

Na modalidade da voltametria de onda quadrada, uma onda quadrada simétrica de amplitude, sobreposta a uma rampa de potencial na forma de escada caracterizada pela amplitude, largura e período, é aplicada ao eletrodo de trabalho (SCHOLZ, 2010).

Durantes as análises, a corrente aparece duas vezes: uma ao final do pulso direto, quando a direção do pulso é igual à direção da varredura, e outra ao final do pulso reverso (que acontece no meio do degrau da onda), onde a direção do pulso é contrária à direção da varredura. Assim, essa dupla amostragem da corrente, auxilia na minimização da corrente capacitiva sobre a corrente total medida (PACHECO et. al., 2013). O voltamograma obtido é formado pela diferença entre essas duas correntes versus a rampa de potencial aplicado, como esta representada pela Figura 5.

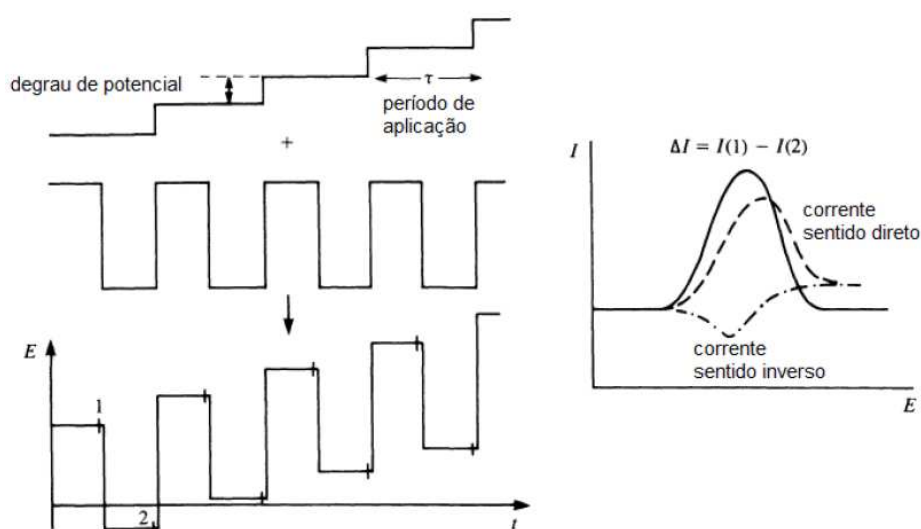


Figura 5 Representação esquemática da voltametria de onda quadrada (PACHECO et. al., 2013)

Na Figura 5, também está ilustrado o pico de corrente resultante da voltametria de onda quadrada, em que o pico é formado por um potencial $E_{1/2}$ e a largura $w_{1/2}$ (PACHECO et. al., 2013).

2.7 Análise de corantes, usando técnicas eletroanalíticas

Não há trabalhos na literatura estudando o corante tropaeolina, por meio de técnicas eletroanalíticas. Porém, foram encontrados trabalhos com outros corantes, o que tornou viável a aplicação do corante tropaeolina, utilizando essas técnicas (SCHIAVO; PEREZ; KUBOTA, 2000; SCOTTI et al., 2006; SOYSAL et al., 2003).

Soysal et al.(2003), analisaram a eficiência de um eletrodo de pasta de carbono modificado com um polímero impresso, com o objetivo de avaliar a seletividade do eletrodo para a determinação dos corantes azul de tionina, azul de toluidina e azul de metileno. Para o estudo da seletividade, os autores

avaliaram o azul de tionina e azul de toluidina, por apresentarem estruturas semelhantes à estrutura do azul de metileno, pois este foi utilizado como molécula modelo. O filme polimérico presente no eletrodo de pasta de carbono modificado foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As respostas voltamétricas obtidas, empregando pasta de carbono sem modificação e com modificação foram obtidas por meio da técnica de voltametria de pulso diferencial, utilizando solução de tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹ com pH 7 e foi realizada uma varredura na direção catódica entre a faixa de potencial de +0,80 V a - 0,50 V, utilizando eletrodo de referência de Ag/AgCl, amplitude de pulso de 50 mV e velocidade de 20 mV s⁻¹. O eletrodo modificado apresentou uma seletividade mais elevada para a molécula modelo de azul de metileno, como polímero impresso, quando comparado às moléculas estruturalmente semelhantes (azul de tionina e azul de toluidina).

Scott et al. (2006), estudaram o comportamento eletroquímico do azul de metileno (AM) imobilizado na superfície dos materiais Si/TiO₂, Celulose/TiO₂, Si/TiOAM e Celulose/TiOAM, incorporados em eletrodos de pasta de carbono e analisados por meio da voltametria cíclica. O eletrodo de trabalho foi preparado, utilizando pasta de carbono modificado com os materiais desenvolvidos em uma mistura de grafite, na proporção de 1:1 (m/m) utilizando óleo mineral (Nujol). Os potenciais de pico anódico e catódico observados nos voltamogramas cíclicos, foram 89 mV para Si/TiOAM e -210 mV para Cel/TiOAM, respectivamente, sugerindo maior interação com a matriz mais ácida Si/TiO₂ que estabilizou o estado reduzido do corante com consequente mudança do potencial médio para valores mais positivos.

Schiavo, Perez & Kubota (2000), estudaram o comportamento eletroquímico do azul de metileno imobilizado em sílica gel quimicamente modificada com óxido de nióbio, incorporado em eletrodo de pasta de carbono.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em diferentes eletrólitos suportes na concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e diferentes velocidades de varredura. Os efeitos da concentração e do pH (2 a 7) do eletrólito de suporte foram avaliados, bem como a estabilidade do eletrodo. O azul de metileno imobilizado na sílica apresentou um potencial de -113 mV , em solução de KCl pH 7,0 com eletrodo de calomelano saturado como referência. O azul de metileno analisado em solução apresentou potencial de 290 mV em solução de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 7. Os estudos mostraram que a matriz sílica gel, quimicamente modificada com óxido de nióbio é um bom suporte para o azul de metileno com grande afinidade pelo mediador, o que garantiu grande estabilidade ao eletrodo de pasta de carbono.

2.8 Eletrodos de pasta de carbono

Os eletrodos de pasta de carbono (EPC), também chamados de compósitos, consistem em uma mistura de pó de grafite e aglutinante. Para a preparação da pasta de carbono, o pó de grafite deve apresentar alta pureza, baixa capacidade de adsorção de oxigênio e distribuição granulométrica uniforme. O aglutinante apresenta a função para dar consistência à pasta e preencher os interstícios entre as partículas de grafite; este deve ser quimicamente inerte, eletroinativo, imiscível com a água e não conter impurezas (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002).

Esses eletrodos apresentam vantagens em relação a outros eletrodos sólidos, tais como: custo relativamente baixo, são fáceis de preparar, possuem sempre uma superfície renovada, ou seja, sem efeito de memória (a superfície não é afetada pela impregnação de outras substâncias analisadas anteriormente), exibem baixas correntes residuais, quando comparados ao grafite e ao carbono vítreo e não utilizam materiais tóxicos ao meio ambiente, incluindo-se no popular grupo chamado “química analítica verde” (SVANCARA et al., 2009).

2.8.1 Eletrodos de pasta de carbono modificados

O eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM) faz parte da classe dos eletrodos que apresentam melhoria de sensibilidade e/ou seletividade por meio da incorporação de substâncias aos compósitos (PEREIRA; KUBOTA, 2004).

A busca de novos materiais modificadores para preparação de EPCM tem sido tema de pesquisa em eletroanalítica (FREIRE; PESSOA; KUBOTA, 2003). Eletrodos modificados por filmes de materiais porosos tais como argilas, têm aumentado as pesquisas nessa área. Apesar de sua baixa condutividade elétrica, as argilas apresentam algumas propriedades, tais como a sua capacidade de troca iônica, bom suporte catalítico, grande área de superfície, estabilidade mecânica e baixo custo, o que as tornam viáveis modificadores de superfícies dos eletrodos (GÓMEZ et al., 2011).

Gómez et al. (2011), estudaram a aplicação da caulinita como modificador de EPC para a determinação de chumbo em água potável, em baixas concentrações por voltametria de pulso diferencial. A caulinita foi modificada com tripolifosfato (TPP), com o intuito de aumentar a seletividade do eletrodo. Os resultados indicaram que a metodologia desenvolvida apresentou limite de detecção $8,4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, sensibilidade $0,910 \text{ mol L}^{-1}$ e desvio padrão de 1,6%. Os resultados indicaram que esse eletrodo foi sensível e seletivo, para a determinação de chumbo em água potável.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Estudar o comportamento eletroquímico da tropaeolina, frente ao

eletrodo de pasta de carbono modificado com caulinita, após o tratamento ácido, por técnicas voltamétricas.

3.2 Objetivos específicos

I. Estudar o comportamento eletroquímico da tropaeolina, utilizando a técnica de voltametria cíclica, frente ao eletrodo de pasta de carbono modificado com: caulinita natural, caulinita após o tratamento ácido e ausência de modificador.

II. Avaliar a resposta voltamétrica da tropaeolina frente ao eletrodo de pasta de carbono modificado com caulinita, após o tratamento ácido em diferentes proporções.

III. Estudar o corante tropaeolina, por meio das técnicas voltamétricas nas modalidades, varredura linear, pulso diferencial e onda quadrada.

IV. Otimizar os parâmetros da modalidade voltamétrica que apresentou maior sensibilidade para a análise da tropaeolina.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados para as análises foram de alto grau analítico de pureza (P.A). Como eletrólitos de suportes foram utilizados cloreto de potássio (Merck, 99,5%), ácido clorídrico (Cromoline Química Fina), hidróxido de sódio (Vetec), sulfato de sódio (Sigma- Aldrich), cloreto de lítio (Vetec) e tampão Britton-Robinson (ácido acético (CRQ), ácido bórico (Pró-Química) e ácido orto-fosfórico (Synth)) em pH 2 e 4, o qual foi ajustado o pH adequado, utilizando uma solução de KOH na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Foi utilizando o corante tropaeolina 000 da marca Vetec.

As soluções de eletrólito de suporte foram preparadas, na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em água ultrapura (tipo I). Todas as soluções foram preparadas à temperatura ambiente e armazenadas em frascos de vidro âmbar, à temperatura de 4°C .

A solução estoque de tropaeolina foi preparada em meio aquoso, na concentração de $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Para a leitura voltamétrica na modalidade cíclica, 1 mL da solução de tropaeolina foi diluída em 25 mL de solução de tampão britton-robinson (B-R) na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4. Para as análises na modalidade de voltametria de onda quadrada, foi preparada uma solução na concentração de $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e as leituras foram realizadas como na voltametria cíclica.

A caulinita natural foi fornecida pela Mineradora Química e Minérios de Ijaci/MG. A amostra foi submetida ao tratamento químico com ácido sulfúrico (Cromoline Química Fina), utilizando os parâmetros otimizados por Sales et al., (2015)

4.2 Tratamento ácido da caulinita

A caulinita foi submetida ao tratamento ácido por meio de solução de ácido sulfúrico 2 mol L^{-1} , durante 3 horas, a 25°C de temperatura, sob agitação mecânica. Nesse processo, a relação sólido/líquido adotada foi de 1:20 (1 g da caulinita para 20 mL da solução ácida). Após o tratamento, as amostras foram submetidas à filtração a vácuo com água tipo 2 em pH neutro e seco em forno a 100°C , durante 24 horas. As amostras foram maceradas e peneiradas em peneiras de 0,42 mm.

4.3 Preparação do eletrodo de trabalho

Para a preparação da pasta do eletrodo de trabalho, foram utilizadas diversas proporções em massa de grafite (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80%), caulinita, após o tratamento ácido (80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 0%) e óleo mineral nujol (20%). Para esse fim, diferentes proporções de grafite de carbono, caulinita, e aglutinante (óleo mineral) foram misturados num recipiente e 10 mL de hexano foram adicionados. Essa mistura foi deixada sob agitação até a evaporação total do solvente, fornecendo uma pasta homogênea, que, então, foi introduzida em um eletrodo contendo um orifício de um tubo de plástico cilíndrico (diâmetro interno de 3 mm) e ligado a um fio de cobre que proporcionou o contato elétrico. Na Figura 6, mostra-se o esquema de preparação da pasta de carbono.

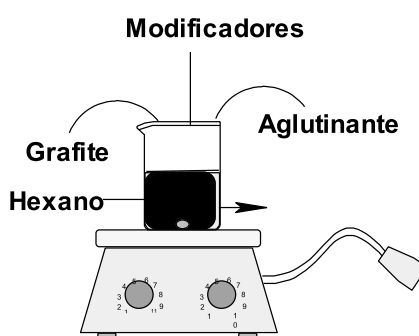


Figura 6 Esquema da preparação da pasta de carbono

4.4 Estudos Voltamétricos

No desenvolvimento da metodologia eletroanalítica para a determinação do corante tropaeolina, foram utilizadas as técnicas voltamétricas na modalidade cíclica, varredura linear, pulso diferencial e onda quadrada. Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados, empregando um sistema composto por um bipotenciostato/galvanostato μ Stat 400 (Metrohm Pensalab)

interfaceado pelo software DropSens versão 4.6. A célula eletroquímica utilizada foi constituída de um eletrodo de Pt com o eletrodo auxiliar, eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl_{sat} e eletrodo de trabalho e foi utilizado eletrodo de pasta de carbono modificado com caulinita após tratamento ácido. Antes de cada análise, foi realizada a remoção do oxigênio eletroativo, dissolvido no eletrólito de suporte, utilizando-se a passagem do gás nitrogênio por 5 minutos.

4.5 Comportamento eletroquímico da tropaeolina por voltametria cíclica

A tropaeolina foi estudada, utilizando-se a técnica de voltametria cíclica em janela de potencial de -0,6 a 0,8 V, vs Ag/AgCl (KCl_{sat}). Realizou-se o estudo de varreduras sucessivas, a fim de analisar o processo que ocorre sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Para isso, foram realizados 10 ciclos sucessivos, sem trocar a pasta do orifício do eletrodo.

Foi realizado o estudo da interferência da velocidade de varredura de potencial no intervalo de 5 a 500 mV s⁻¹, a fim de verificar o processo de transferência de massa que ocorre na superfície do eletrodo.

Realizou-se a variação da velocidade de varredura, com a troca da pasta, entre cada velocidade de varredura analisada.

4.6 Otimização dos parâmetros de onda quadrada

Os parâmetros otimizados, na modalidade voltamétrica de onda quadrada (SWV), foram: amplitude de pulso (A_p) no intervalo de 5 a 150 mV s⁻¹, frequência (f) no intervalo de 5 a 150 Hz e incremento de varredura de (I_p) no intervalo de 3 a 20 mV, no qual foram tratados de forma univariada. Os dados considerados para cada otimização seriam, quando I_{pa} e I_{pc} e $w_{1/2}$ apresentassem maior corrente e menor largura possível, respectivamente. A otimização foi

realizada para ambos os picos de redução e oxidação da tropaeolina encontrados na voltametria cíclica.

4.7 Curva analítica

A curva analítica foi construída em diferentes concentrações de tropaeolina (2×10^{-8} a 2×10^{-5} mol L⁻¹), utilizando o tampão B-R em pH 4, a fim de determinar o limite de quantificação e o limite de detecção. Foi realizada uma regressão linear, por meio de uma equação de reta para análise da variação de I_{pa} , em função da concentração da tropaeolina.

4.7.1 Limites de Detecção e Quantificação

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram obtidos a partir dos parâmetros da curva analítica e das equações (1) e (2).

$$LD = 3 \times (s/b) \quad (1)$$

$$LQ = 10 \times (s/b) \quad (2)$$

Em que, s é a estimativa do desvio-padrão da equação da linha de regressão e b é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica (RIBANI et al., 2004).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo do eletrólito de suporte

O eletrólito de suporte apresenta a função de minimizar o processo da migração dos íons eletroativos, causada pelo campo elétrico entre a solução e o eletrodo de trabalho. Desse modo, a solução do eletrólito de suporte deve ser

preparada, no mínimo, 100 vezes mais concentrada que a solução do analito em estudo (BRETT; BRETT, 1996).

Como eletrólito de suporte, foram realizados testes com o cloreto de lítio, cloreto de potássio, hidróxido de potássio, ácido clorídrico, sulfato de sódio e tampão B-R em pH 2 e 4. As respostas voltamétricas desses eletrólitos estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1 Respostas voltamétricas da tropaeolina em diferentes eletrólitos de suporte

Eletrólito de suporte	Resposta voltamétrica
Sulfato de sódio	Sem resposta na CV
Cloreto de Lítio	Sem resposta na CV
Hidróxido de Sódio	Sem resposta na CV
Cloreto de Potássio	Sem resposta na CV
Ácido Clorídrico	Resposta na oxidação e redução na CV
Tampão B-R pH 2	Resposta na oxidação e redução na CV
Tampão B-R pH 4	Resposta na oxidação e redução na CV

No anexo 1, são mostradas os voltamogramas da tropaeolina nos eletrólitos de suporte, sulfato de sódio, cloreto de lítio, hidróxido de sódio e cloreto de potássio, utilizando o eletrodo de pasta de carbono modificado com caulinita, após tratamento ácido (EPCMCA) na proporção de 10% de caulinita. Todos os voltamogramas mostraram a ausência de picos ou pouca intensidade de corrente de pico nesses eletrólitos.

Nas Figuras 7, 8 e 9 apresentam-se os voltamogramas da solução de tropaeolina, empregando o EPCMCA 10%, na presença dos eletrólitos de suporte, ácido clorídrico, tampão B-R pH 2 e pH 4, respectivamente. Essa análise foi realizada com o intuito de escolher qual eletrólito de suporte seria o mais adequado para prosseguir no estudo do comportamento eletroquímico da tropaeolina.

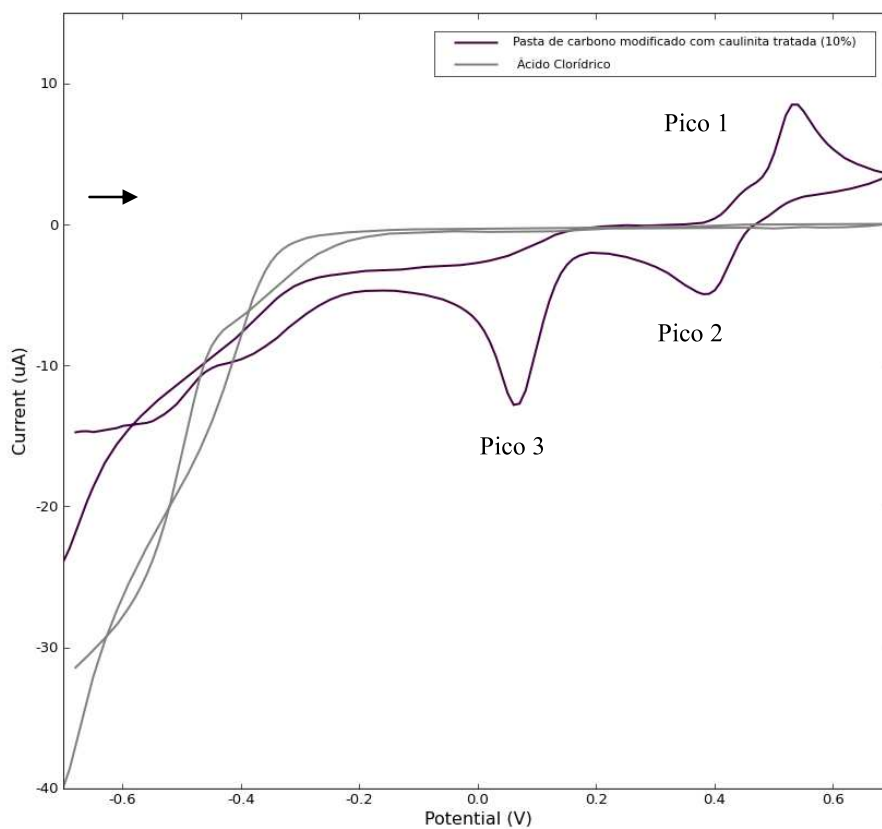


Figura 7 Voltamogramas cíclicos da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sobre EPCMCA 10%, $\nu = 60 \text{ mV s}^{-1}$

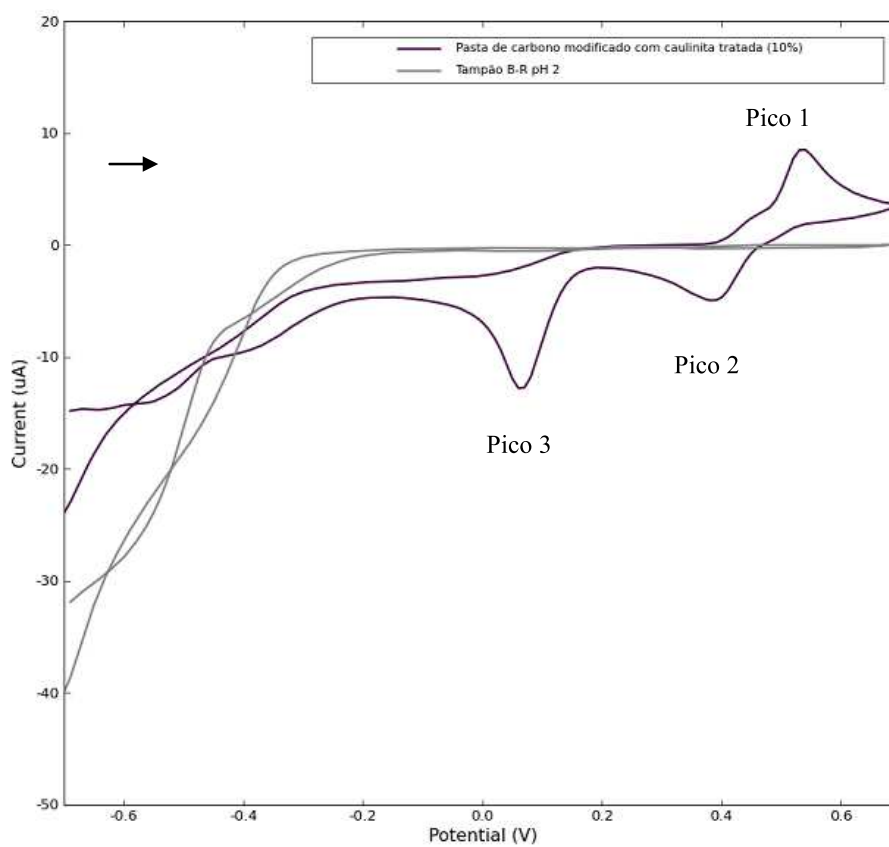


Figura 8 Voltamogramas cíclicos da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R em pH 2 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sobre EPCMCA 10%, $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$

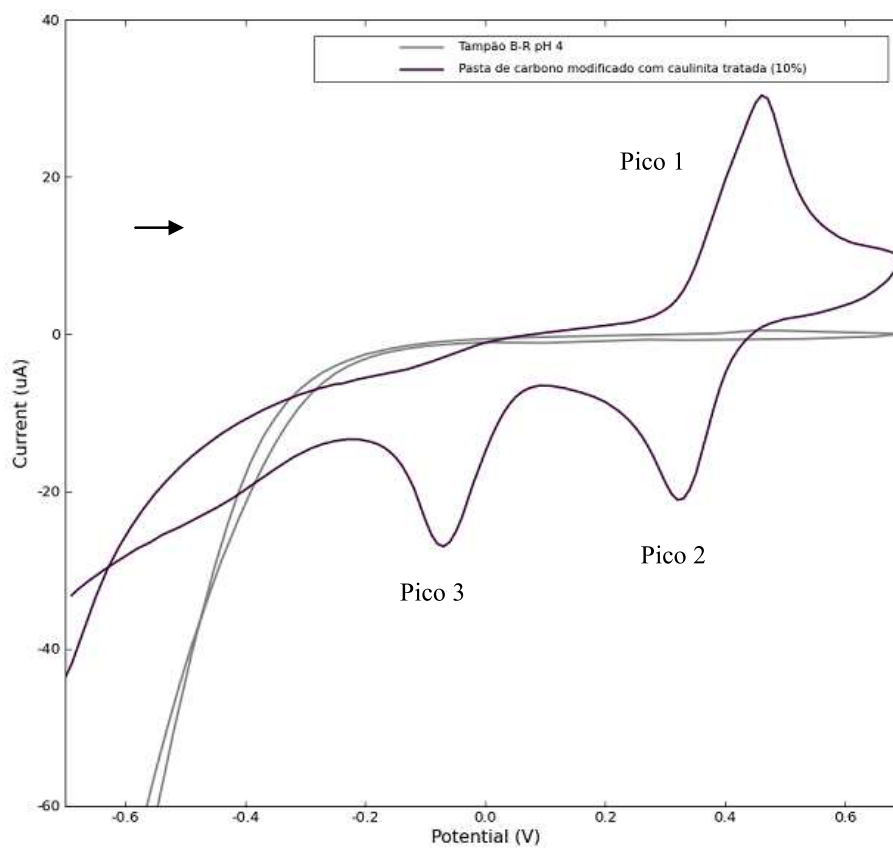


Figura 9 Voltamogramas cíclicos da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R em pH 4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sobre EPCMCA (10%), $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$

Os resultados encontrados para os valores de E_{pc} , I_{pc} , E_{pa} e I_{pa} da solução de tropaeolina, na presença dos eletrólitos de suporte, estão representados na Tabela 2.

Tabela 2 Influência do eletrólito de suporte em função do potencial e corrente de pico

Eletrólito de Suporte	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	E_{pa} (V)	I_{pa} (μ A)	E_{pc} (V)	I_{pc} (μ A)	E_{pc} (V)	I_{pc} (μ A)
Ácido Clorídrico	0,60	7,18	0,45	-6,49	0,15	-13,70
Tampão B-R pH 2	0,54	5,05	0,38	-4,14	0,06	-8,54
Tampão B-R pH 4	0,46	24,77	0,32	-19,11	-0,07	-16,74

Os eletrólitos de suporte ácido clorídrico e tampão B-R em pH 2 apresentaram boa resposta de corrente de picos catódico e anódico para a solução de tropaeolina. No entanto, o tampão B-R com pH 4 apresentou picos intensos, bem definidos e, também, melhores valores de corrente de picos catódico e anódico quando comparados aos outros eletrólitos de suporte. Os estudos realizados por Sales e colaboradores, 2015 mostraram que a caulinita apresenta uma maior capacidade de adsorção da troapeolina no pH 4, tais estudos podem confirmar os resultados encontrados. Dessa forma, o tampão B-R em pH 4 na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi escolhido como eletrólito de suporte para todas as análises realizadas.

5.2 Estudo da pasta de carbono modificada

Após a escolha do eletrólito de suporte, realizou-se um estudo da influência pasta de carbono sobre a intensidade de corrente de pico da solução de tropaeolina. Foram preparadas pastas de carbono em diferentes proporções de caulinita após tratamento ácido, natural e na ausência do modificador.

Na Figura 10, ilustram-se os voltamogramas obtidos da solução de tropaeolina, utilizando o eletrodo de pasta de carbono modificado com caulinita, após tratamento ácido nas proporções de 10%, 20% e 30% empregando à voltametria cíclica na v de 60 mV s^{-1} .

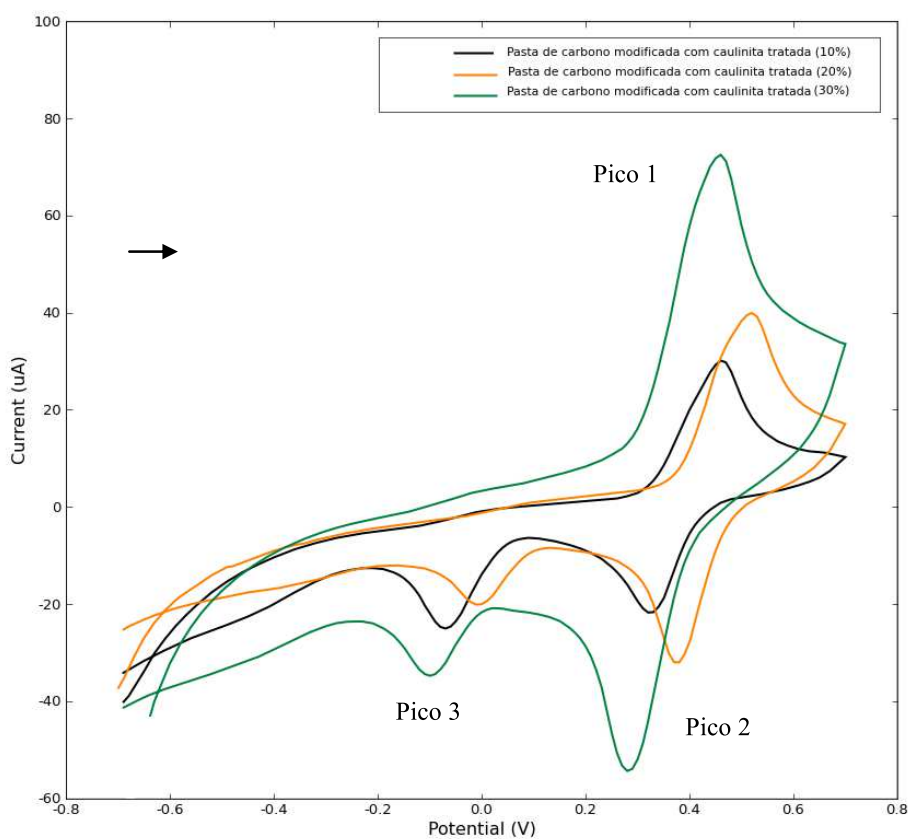


Figura 10 Voltamogramas da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, utilizando EPCMCA 10, 20 e 30% por meio da modalidade CV, $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$

Pode-se observar que o voltamograma da solução de tropaeolina, utilizando a proporção de caulinita 30%, apresentou picos intensos e bem definidos, quando comparado com as proporções 10 % e 20%. Na Tabela 3, ilustram-se os valores de I_{pa} , I_{pc} , E_{pa} e E_{pc} , obtidos em diferentes proporções de caulinita, após tratamento ácido.

Tabela 3 Resultados de E_{pc} , I_{pc} , E_{pa} e I_{pa} para diferentes pastas de carbono modificadas

EPCM	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	E_{pa} (V)	I_{pa} (μ A)	E_{pc} (V)	I_{pc} (μ A)	E_{pc} (V)	I_{pc} (μ A)
CA 10%	0,46	23,86	0,32	-16,95	-0,07	-13,88
CA 20%	0,52	26,68	0,38	-26,39	-0,01	-11,49
CA 30%	0,47	65,17	0,30	-34,68	-0,15	-28,19

CA = caulinita após tratamento ácido

De acordo com os resultados encontrados na Tabela 3, observa-se o aumento da intensidade de corrente de pico para o modificador CA 30% para os três picos estudados. Assim, foi escolhida esta proporção de CA para o preparo do eletrodo modificado.

Foram realizados estudos com os eletrodos de pasta de carbono modificado com caulinita, após tratamento ácido em proporções acima de 30%, no entanto, verificou-se dificuldade de fixar a pasta ao eletrodo, pois em proporções acima de 30% de CA, observou-se a formação de uma pasta mais arenosa (seca), inviabilizando as análises.

Com o intuito de avaliar a resposta voltamétrica da solução de tropaeolina utilizando o EPCMCA 30%, foi realizado um estudo comparativo entre a pasta de carbono sem modificador e modificada com caulinita natural 30%. Na Figura 11, ilustram-se os voltamogramas obtidos deste estudo.

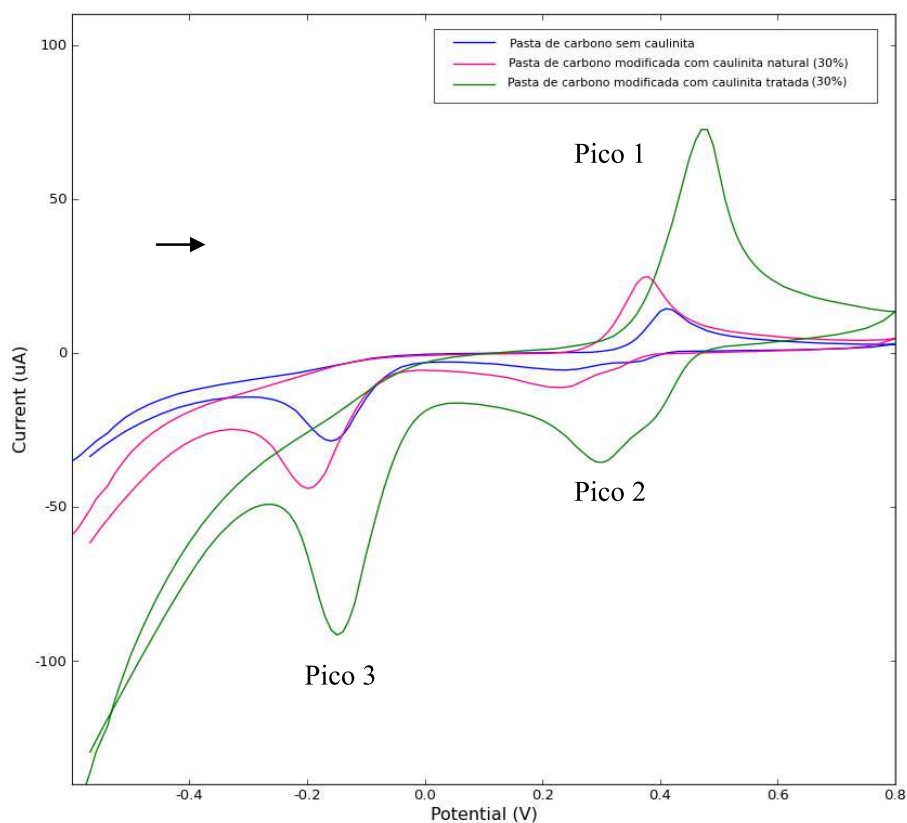


Figura 11 Voltamogramas da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, utilizando pastas de carbono modificadas com caulinita natural 30%, caulinita após tratamento ácido 30% e ausência de caulinita, por meio da modalidade CV, $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$

Os resultados obtidos na Figura 11 mostraram que o EPCMCA 30% apresentou picos intensos e definidos quando comparado com a caulinita natural 30% e ausência de modificador. Esse aumento da intensidade da corrente de pico, é decorrente do tratamento ácido da caulinita, que elimina as impurezas presentes na argila e aumenta a acidez de superfície pela substituição de cátions trocáveis por íons hidrogênio ou pelo surgimento de sítios do tipo ácido de Lewis nos átomos de alumínio (PANDA et al., 2010). Na Tabela 4, mostram-se os resultados encontrados para os valores de E_{pc} , I_{pc} , E_{pa} e I_{pa} , para esse estudo.

Tabela 4 Resultados de E_{pc} , I_{pc} , E_{pa} e I_{pa} para diferentes pastas de carbono modificadas

EPCM	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	E_{pa} (V)	I_{pa} (μ A)	E_{pc} (V)	I_{pc} (μ A)	E_{pc} (V)	I_{pc} (μ A)
SC	0,41	12,51	0,23	-1,45	-0,16	-19,72
CN 30%	0,38	21,66	0,23	-7,88	-0,20	-27,05
CA 30%	0,47	65,17	0,30	-34,68	-0,15	-28,19

SC = ausência de caulinita, CN = caulinita natural, CA = caulinita após tratamento ácido

Pode-se aferir que, pelos valores apresentados na Tabela 4, o EPCMCA 30% apresentou maior intensidade de corrente de pico, quando comparado com o CN 30% e SC. Dessa forma, foi utilizado o EPCMCA 30% em todos os estudos posteriores.

5.3 Comportamento eletroquímico da tropaeolina

O comportamento eletroquímico da tropaeolina foi estudado, utilizando-se a modalidade CV sobre EPCMCA 30%. O corante foi analisado no intervalo de potencial de -0,6 a 0,8 V vs Ag/AgCl (KCl_{sat}), em solução de 25 mL de eletrólito de suporte na concentração de 0,1 mol L⁻¹ de tampão B-R em pH 4 e 1 mL da solução de tropaeolina na concentração de 1x10⁻² mol L⁻¹.

Na Figura 12, foi possível observar a presença de um pico anódico em potencial de 0,47 V (pico 1) e dois picos catódicos em 0,30 V (pico 2) e -0,15 V (pico 3), com $v = 300$ mV s⁻¹.

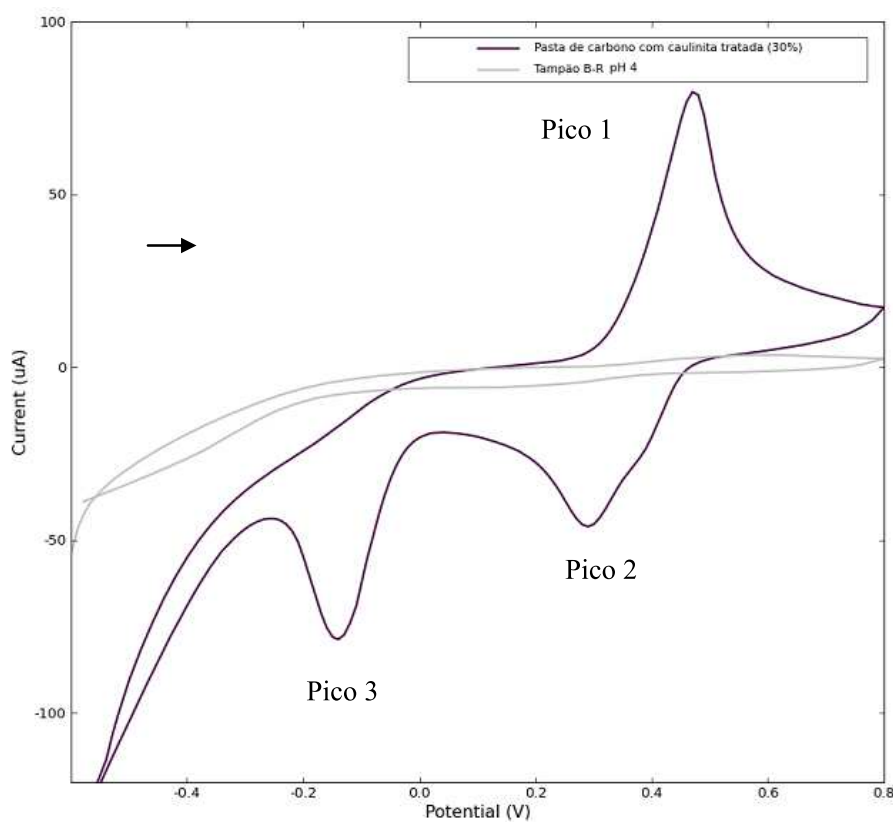


Figura 12 Voltamogramas cíclicos da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R em pH 4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sobre EPCMCA 30%, $v = 300 \text{ mV s}^{-1}$

Foi realizado o estudo da influência de varreduras sucessivas de potencial, durante 10 ciclos sucessivos, sem trocar a pasta de carbono modificada com caulinita, após o tratamento ácido na proporção de 30%, com $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$, com o intuito de estudar o processo de transporte de massa, conforme apresentado na Figura 13.

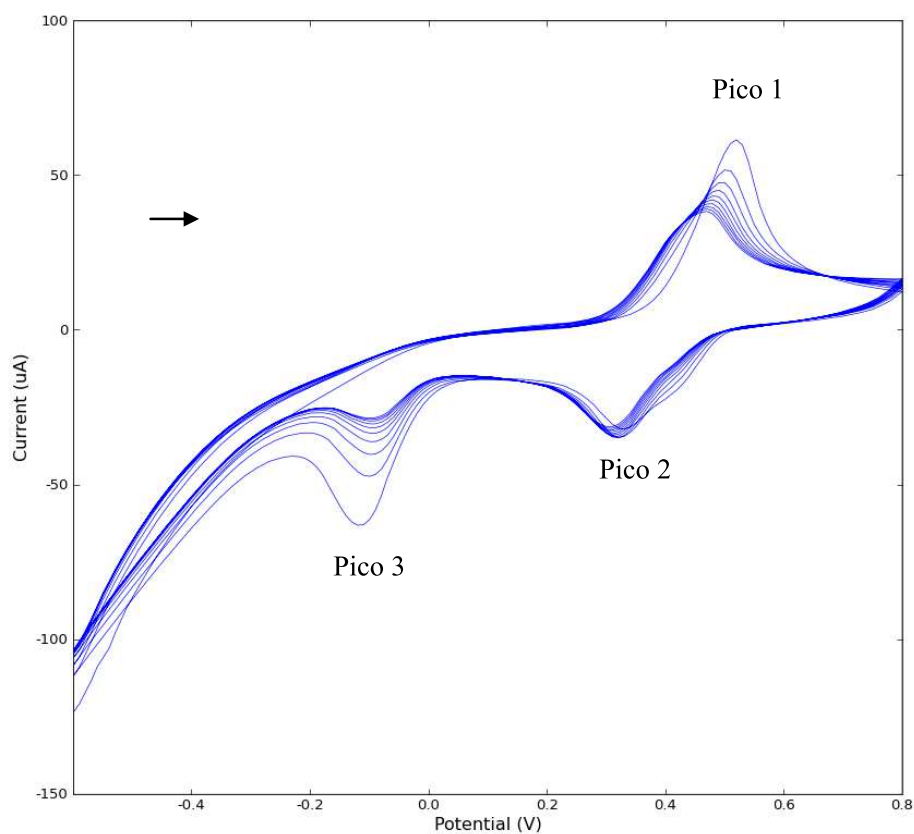


Figura 13 Voltamogramas cíclicos de solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4 sobre EPCMCA (30%), durante 10 ciclos, $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$

Na Figura 13, pode ser observado que a intensidade de corrente de pico anódico e catódico aumentaram em função de cada ciclo. No pico anódico 1 e no pico catódico 3, houve um aumento significativo da intensidade da corrente, a partir do primeiro até o décimo ciclo de varredura. Já, no pico catódico 2, houve um pequeno aumento comparado aos outros picos. Tais resultados demonstram a ocorrência de um processo de massa adsortivo, visto que a caulinita é um adsorvente com sítios ativos positivos e o analito tropaeolina é um corante

aniônico, permitindo a interação entre eles, fazendo-se com que haja o aumento da intensidade de corrente de pico a cada análise, pelo processo de adsorção.

5.3.1 Influência da velocidade de varredura de potencial usando voltametria cíclica

O estudo da influência da velocidade de varredura possibilita analisar informações sobre o analito, tais como: mecanismo de transporte de massa, mecanismo de processo redox e reversibilidade do sistema. Os voltamogramas cíclicos da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4 foram analisados em diferentes velocidades de varredura, conforme representados pela Figura 14.

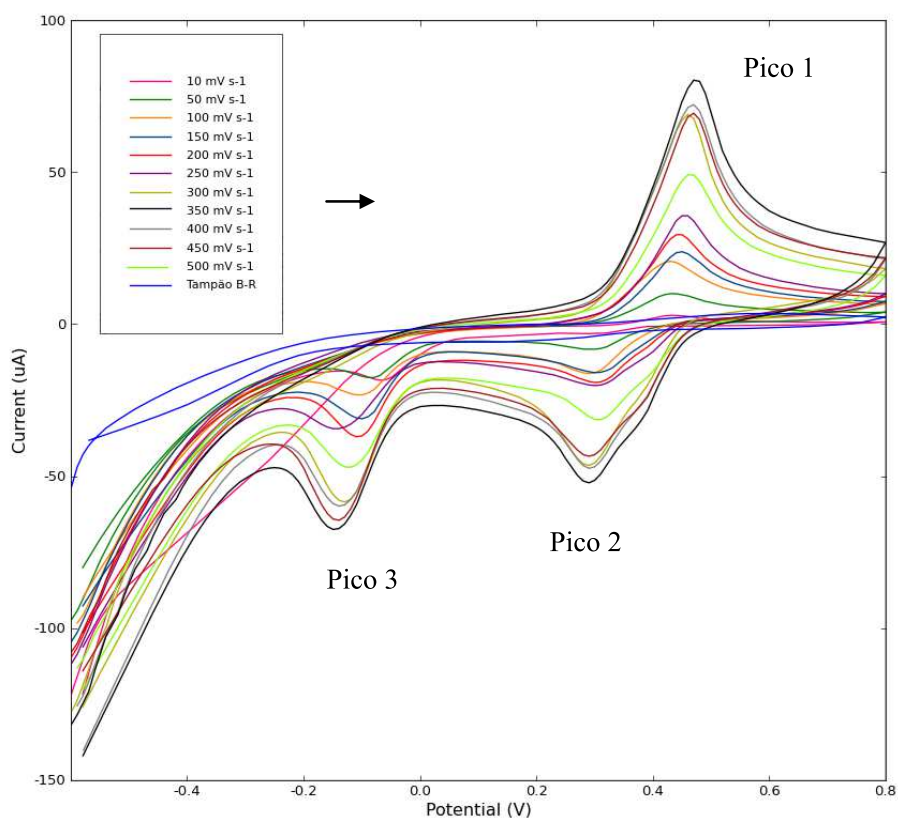


Figura 14 Voltamogramas cíclicos de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4 para diferentes v (5 a 500 mV s^{-1}), utilizando CV

O pico anódico 1 e os picos catódicos 2 e 3 apresentaram um aumento linear com o aumento da velocidade para os valores do I_{pa} e I_{pc} e ainda $w_{1/2}$. Os picos anódico e catódicos apresentaram um deslocamento de potencial de $\pm 0,02 \text{ V}$. Os gráficos 1, 2, 3 ilustram o comportamento dos picos 1, 2 e 3.

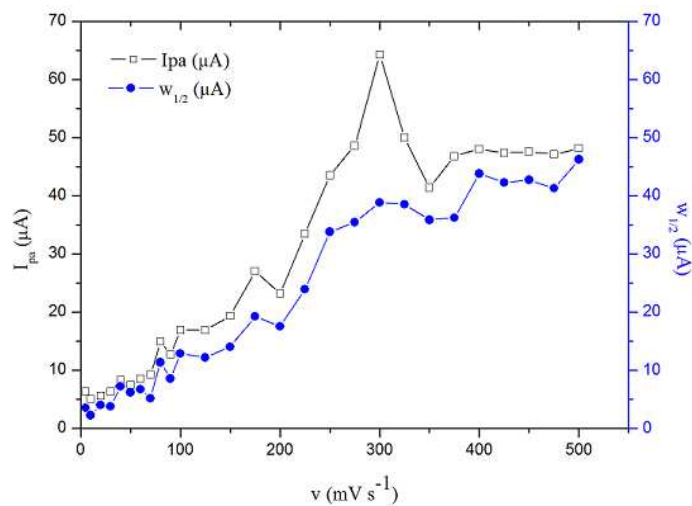


Gráfico 1 Variação de I_{pa} e $w_{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de diferentes v (5 a 500 mV s^{-1}) para o pico 1

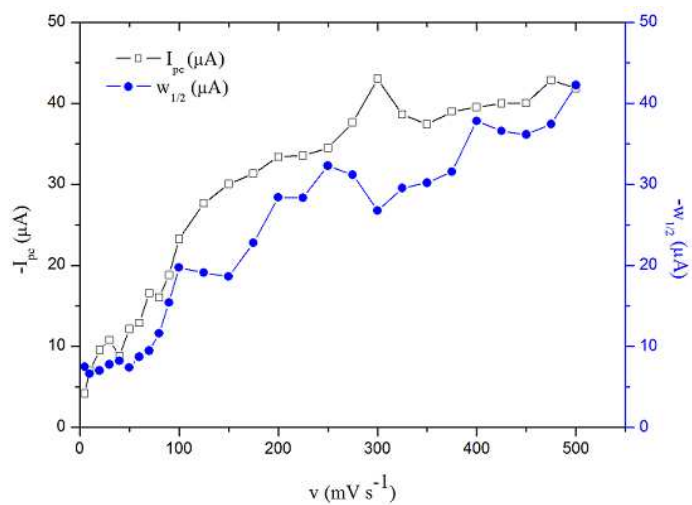


Gráfico 2 Variação de I_{pc} e $w_{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de diferentes v (5 a 500 mV s^{-1}) para o pico 2

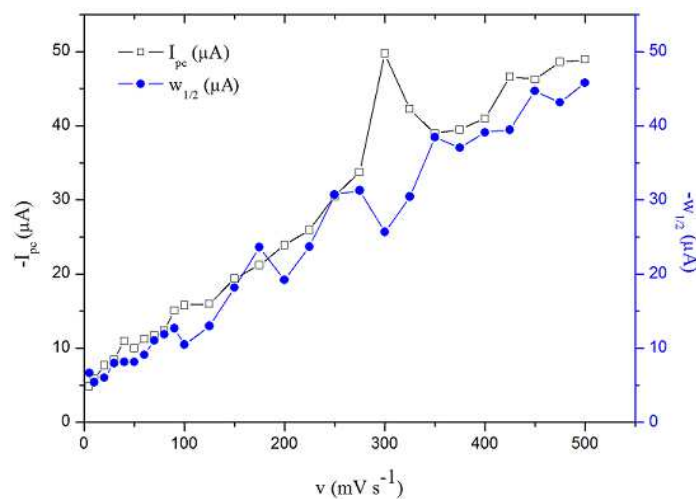


Gráfico 3 Variação de I_{pc} e $w_{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de diferentes v (5 a 500 mV s^{-1}) para o pico 3

Os resultados obtidos que apresentaram alguma instabilidade podem estar relacionados com o processo de adsorção, uma vez que os sítios ativos apresentam irregularidades. Os melhores resultados obtidos para todos os picos foi na velocidade de varredura 300 mV s^{-1} , o qual apresentou a maior intensidade de corrente de pico anódica e catódica e melhor estabilização da largura de pico ($w_{1/2}$).

Nos gráficos 4, 5, 6 estão representadas as relações entre I_{pa} e $v^{1/2}$ para os picos 1, 2 e 3.

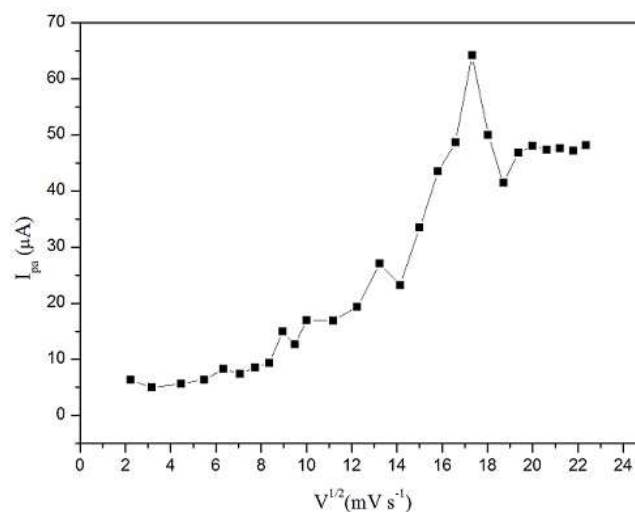


Gráfico 4 Variação de I_{pa} de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função da $v^{1/2}$ para o pico 1

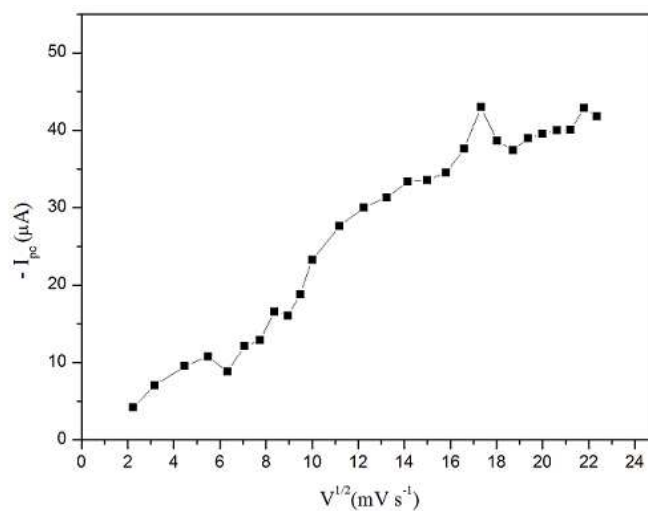


Gráfico 5 Variação de $-I_{pc}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função da $v^{1/2}$ para o pico 2

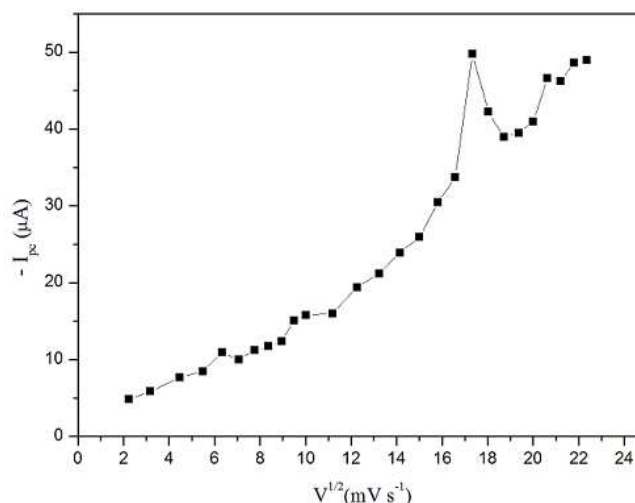


Gráfico 6 Variação de I_{pc} de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função da $v^{1/2}$ para o pico 3

Ao observar o comportamento dos picos redox, durante as velocidades de varredura estudadas, é possível averiguar que, os picos catódicos e o pico anódico apresentam uma relação que tende ao aumento linear com o coeficiente de correlação de 0,929; 0,971 e 0,965 para os gráficos 4,5 e 6, respectivamente. Tais resultados podem estar relacionados ao processo de adsorção que ocorre na superfície do eletrodo, ou seja, nesse processo a caulinita apresenta pequenas irregularidades em sua superfície, em decorrência das diferentes formas de seus sítios ativos.

Considerando os processos eletródicos envolvidos durante o estudo eletroquímico da tropaeolina e, ainda, a análise voltamétrica cíclica com 10 ciclos sucessivos (Figura 13), pode-se inferir que o processo de transporte de massa que ocorre entre o interior da solução e a superfície do eletrodo de pasta de carbono modificado com caulinita é controlado por adsorção.

Outro estudo importante foi à relação entre $(I_{pa}/v^{1/2})$ em função da v . Os gráficos 7, 8 e 9 ilustram o comportamento da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4.

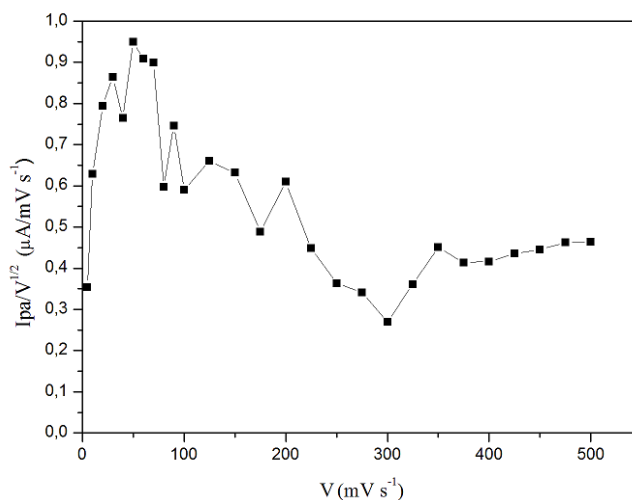


Gráfico 7 Variação de $I_{pa}/v^{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de diferentes v para o pico 1

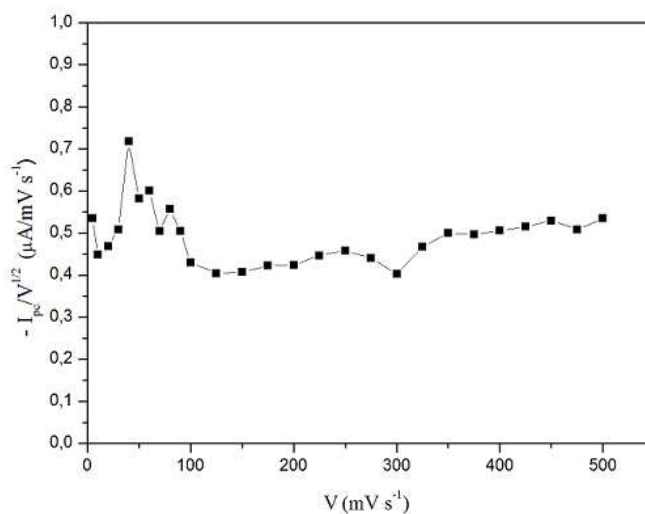


Gráfico 8 Variação de $I_{pc}/v^{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de diferentes v para o pico 2

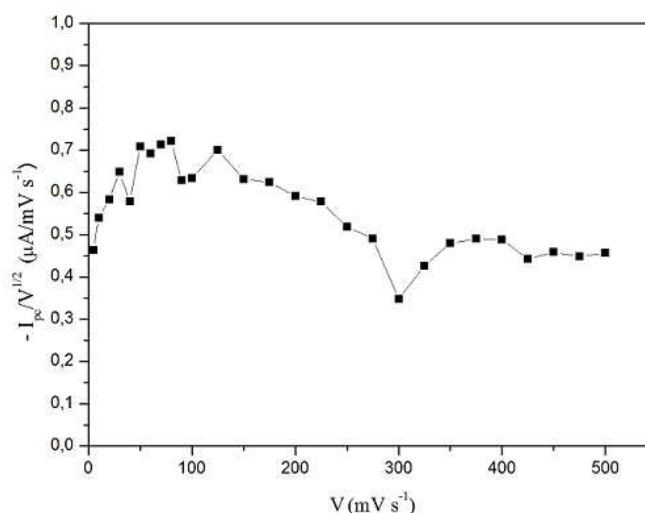


Gráfico 9 Variação de $I_{pc}/v^{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de diferentes v para o pico 3

De acordo com os critérios de Nicholson e Shain (1964), os processos entre os picos 1 e 2 ocorrem de forma reversível, I_p é proporcional a $v^{1/2}$ e E_p não depende da velocidade. Para o pico 3, o processo ocorre de forma irreversível, em razão da ausência de pico anódico durante a varredura no sentido inverso e I_p é proporcional a $v^{1/2}$. Essa informação confirma que o comportamento voltamétrico da tropaeolina ocorre, exclusivamente, por uma reação de oxidação seguido por duas reações de redução. E ainda, foi possível prever que o tipo de reação que ocorre no sistema eletroquímico, segundo os critérios de Nicholson-Shain, é uma reação com transferência de carga reversível, seguida por uma reação química irreversível, controlado por um processo adsorptivo (FRY, 1989).

5.3.2 Proposta de mecanismo do comportamento eletroquímico da tropaeolina

O mecanismo de adsorção do corante tropaeolina pode estar associado aos cátions metálicos polivalentes (Al^{3+}) presentes na caulinita que podem formar pontes entre as partículas da argila e ânions orgânicos. Após o tratamento ácido da caulinita, há um aumento no processo de adsorção onde os sítios positivos são gerados dos grupos externos Al-OH. Desse modo, há um aumento nos processos de adsorção por meio das interações fortes, pela formação da ligação de hidrogênio entre os ácidos e os ânions do corante. Na Figura 15, representa-se o mecanismo de adsorção (SALES et al., 2015).

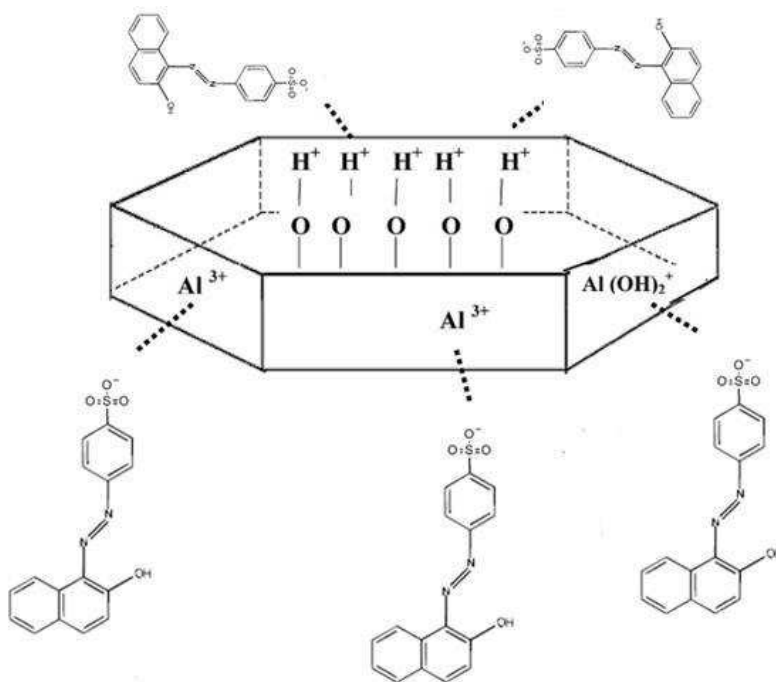


Figura 15 Esquema da representação da adsorção da tropaeolina na caulinita (Adaptado de: ERRAIS et al., 2012; SALES et al., 2015)

Foi proposto um mecanismo de reação para o processo de oxidação e redução da tropaeolina. Inicialmente, ocorre um processo de oxidação na hidroxila ligada ao anel benzênico, gerando um pico em de 0,47 V e, então, a dupla ligação de nitrogênio é quebrada, formando dois compostos que são

reduzidos e gerando dois picos catódicos em 0,30 V (pico 2) e -0,15 V (pico 3). Na Figura 16, ilustra-se a proposta do mecanismo de oxidação e redução da tropaeolina.

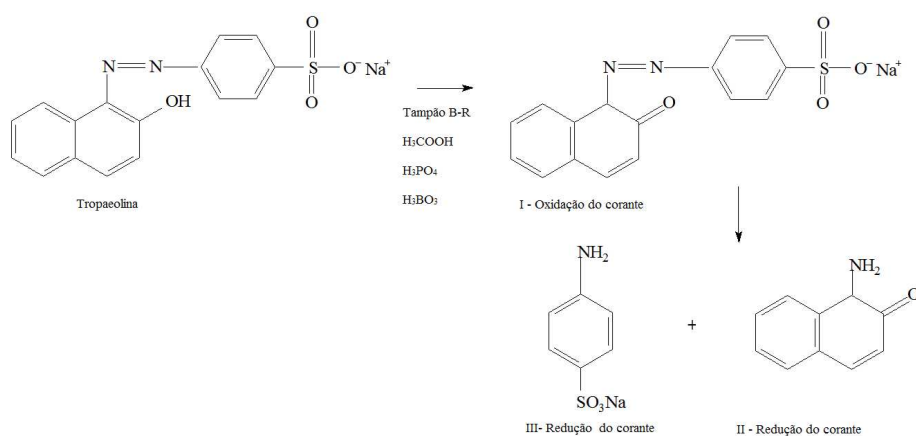


Figura 16 Mecanismo de oxidação e redução de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) em solução de tampão – B-R (0,1 mol L⁻¹) em pH 4, segundo os resultados experimentais usando voltametria cíclica

Na Figura 17, representa-se a proposta de mecanismo de adsorção dos compostos formados durante a voltametria cíclica.

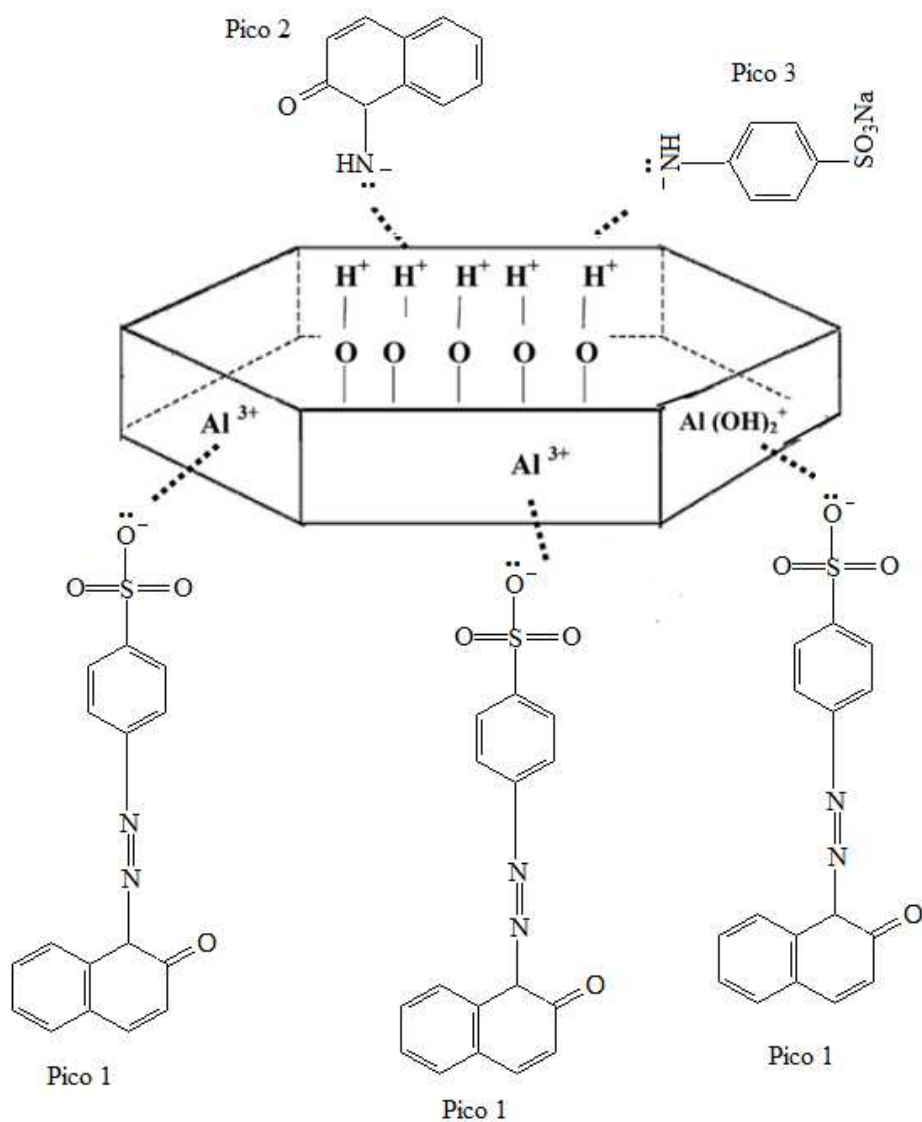


Figura 17 Mecanismo da adsorção dos compostos formados durante o processo eletroquímico de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em solução de tampão - B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, segundo os resultados experimentais usando voltametria cíclica (Adaptado de ERRAIS et al., 2012; SALES et al., 2015)

De acordo com a proposta de mecanismo da Figura 17, os produtos formados são adsorvidos na caulinita, inicialmente, no processo de oxidação o composto obtido forma ligação com os sítios ativos de Al^{3+} disponíveis na caulinita, por meio do grupo sulfonato e os produtos gerados na redução formam ligações das aminas com as hidroxilas disponíveis na caulinita. Segundo a análise realizada na voltametria cíclica com ciclos sucessivos, o pico 2 apresentou um pico menos intenso, que pode ser decorrente do composto que se liga a esse sítio ativo, que apresenta um anel benzênico ligado a um composto cíclico que pode causar o efeito estérico, diminuindo o processo de adsorção naquele sítio ativo.

5.4 Comparação entre as modalidades voltamétricas LSV, DPV e SWV

Foi realizado um estudo comparativo das técnicas eletroanalíticas nas modalidades varredura linear (LSV), pulso diferencial (DPV) e onda quadrada (SWV), a fim de verificar qual das técnicas apresenta maior sensibilidade para a tropaeolina.

Foi utilizado o mesmo intervalo de potencial (-0,5 a 1,0 V) para todas as modalidades voltamétricas. Foram utilizados os parâmetros Incremento de varredura (I_p) = 5 mV e $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$ para LSV, $I_p = 5 \text{ mV}$, $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$ Amplitude de pulso (A_p) = 10 mV, tempo de pulso (t_p) = 10 ms para DPV e $A_p = 10 \text{ mV}$, frequência (f) = 10 Hz e $I_p = 10 \text{ mV}$ para SWV. Na Tabela 5 encontram-se os valores de E_{pc} , I_{pc} , E_{pa} e I_{pa} para as modalidades voltamétricas LSV, DPV, SWV.

Tabela 5 Valores encontrados de E_{pc} , I_{pc} , E_{pa} e I_{pa} para as modalidades LSV, DPV, SWV

Modalidades Voltamétricas	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	E_{pa}	I_{pa}	E_{pc}	I_{pc}	E_{pc}	I_{pc}
LSV	0,46	16,32	0,32	-4,71	-0,10	-9,08

DPV	0,45	12,61	0,36	-3,82	-0,07	-3,29
SWV	0,45	20,19	0,36	-9,30	-0,07	-10,66

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5, foi possível observar que a modalidade SWV apresentou maior intensidade da corrente de pico, para todos os picos estudados. Dessa forma, em razão das maiores correntes encontradas na modalidade SWV e, também, as vantagens como, sensibilidade e rapidez, essa modalidade foi escolhida para realizar os ensaios de analíticos para o corante tropaeolina.

5.5 Voltametria de onda quadrada

5.5.1 Influência da Amplitude de Pulso

No estudo da SWV, foram otimizados os melhores parâmetros para a amplitude de pulso (A_p), frequência (f) e o incremento de varredura (I_p) de forma univariada. Para o estudo da A_p , foram mantidos constantes os valores de f e I_p em 10 Hz e 10 mV, respectivamente. Na Figura 17, estão representados os voltamogramas obtidos com a variação A_p de 5 mv s^{-1} a 150 mv s^{-1} , para a solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), em tampão B-R em pH 4.

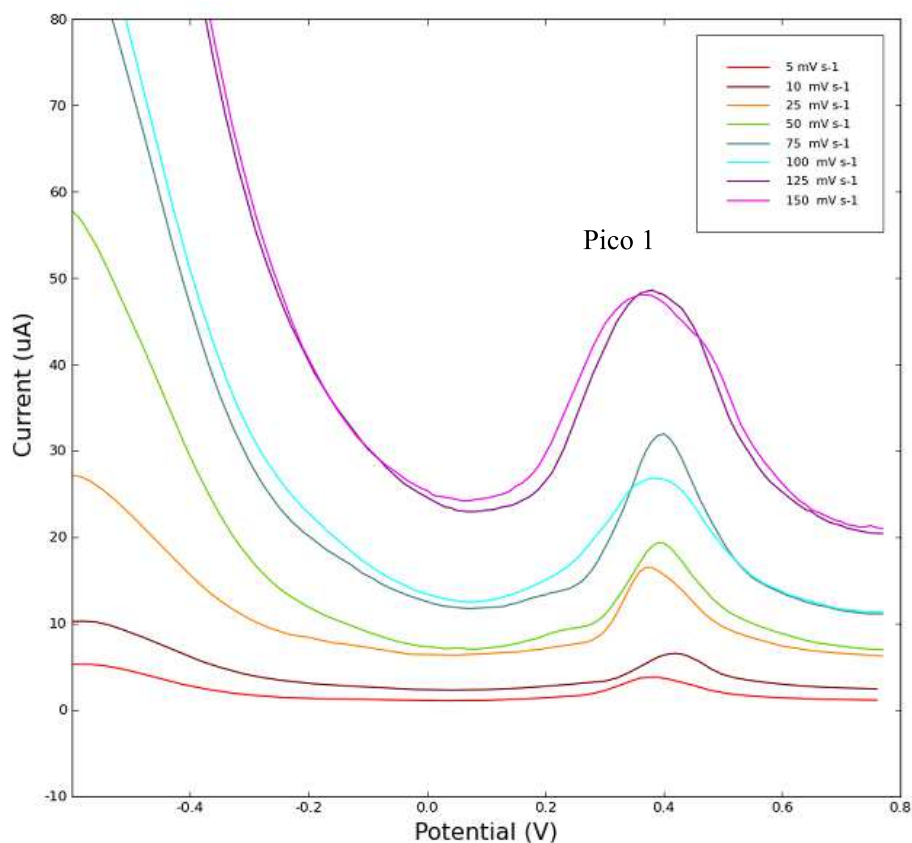


Figura 18 Voltamograma de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4 para diferentes A_p (5 a 150 mV s^{-1}), utilizando SWV para o pico 1, $f = 10 \text{ Hz}$ e $I_p = 10 \text{ mV}$

Os voltamogramas da Figura 17 apresentam um pico anódico com potencial de oxidação de $0,43 \text{ V vs Ag/AgCl (KCl}_{\text{sat}})$. Os resultados encontrados para os valores de I_{pa} e $w_{1/2}$ estão representados no Gráfico 10, correlacionando I_{pa} e $w_{1/2}$ em função de A_p .

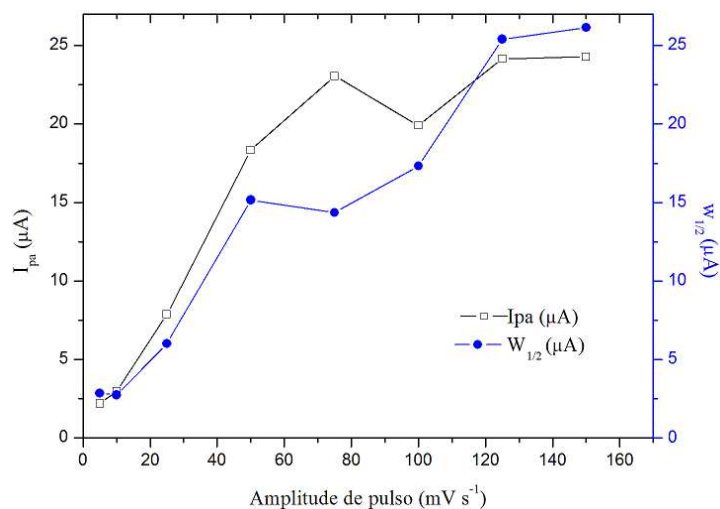


Gráfico 10 Variação de I_{pa} e $w_{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de Ap (5 a 150 mV s^{-1}), utilizando SWV para o pico 1, $f = 10 \text{ Hz}$ e $I_p = 10 \text{ mV}$

De acordo com o Gráfico 10, para o pico 1, os valores de I_{pa} e $w_{1/2}$ aumentam em função da amplitude. Os melhores resultados foram encontrados com amplitude igual a 75 mV s^{-1} com $I_{pa} = 23,06 \mu\text{A}$ e $w_{1/2} = 14,36 \mu\text{A}$.

Os voltamogramas da Figura 18 apresentam dois picos catódicos (pico 2 e 3) com potencial de redução em $0,43 \text{ V}$ (pico 2) e $0,04 \text{ V}$ (pico 3) vs Ag/AgCl (KCl_{sat}).

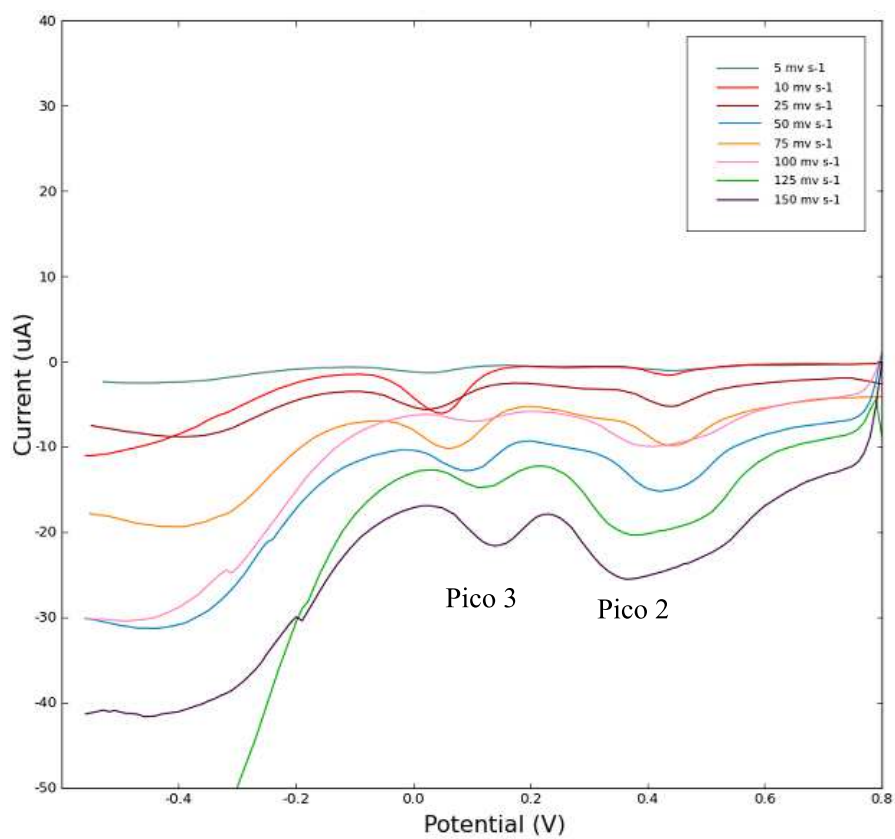


Figura 19 Voltamograma da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, para diferentes A_p (5 a 150 mV s^{-1}), utilizando SWV para os picos de redução, $f = 10 \text{ Hz}$ e $I_p = 10 \text{ mV}$

Os resultados encontrados estão representados pelos Gráficos 11 e 12, correlacionando I_{pc} e $w_{1/2}$ em função de A_p .

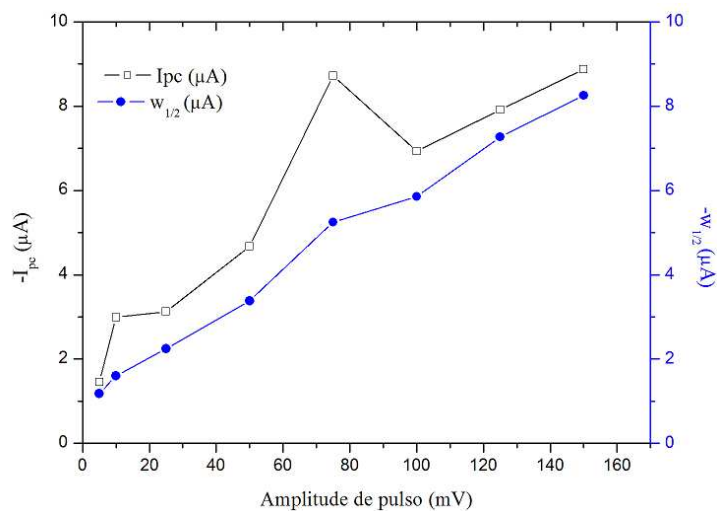


Gráfico 11 Variação de I_{pc} e $w_{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de A_p (5 a 150 mV s^{-1}), utilizando SWV para o pico 2, $f = 10 \text{ Hz}$ e $I_p = 10 \text{ mV}$

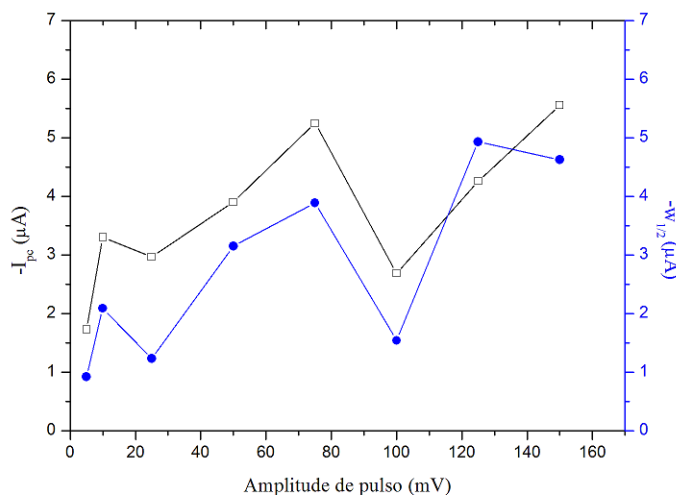


Gráfico 12 Variação de I_{pc} e $w_{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de A_p (5 a 150 mVs^{-1}), utilizando SWV para o pico 3, $f = 10 \text{ Hz}$ e $I_p = 10 \text{ mV}$

De acordo com os gráficos 11 e 12, os valores de I_{pc} e $w_{1/2}$ para os picos catódicos apresentaram instabilidade nos resultados, pelo processo de adsorção,

conforme já relatado. Os melhores resultados entre I_{pc} e $w_{1/2}$ foram obtidos na amplitude de 75 mVs^{-1} , com e $I_{pc} = -8,72 \text{ } \mu\text{A}$ e $w_{1/2} = -5,25 \text{ } \mu\text{A}$, para o pico 2 e $I_{pc} = -5,25 \text{ } \mu\text{A}$ e $w_{1/2} = -3,88 \text{ } \mu\text{A}$, para o pico 3.

Dessa forma, a amplitude que apresentou melhores resultados para os picos 1, 2 e 3 foi de 75 mV s^{-1} .

5.5.2 Influência da Frequência

Foi estudada a influência da frequência na modalidade onda quadrada para a solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Para otimização desse parâmetro, os valores de A_p e I_p foram constantes em 75 mVs^{-1} e 10 mV , respectivamente e a frequência foi variada em (5 a 150 Hz). Os voltamogramas do estudo da frequência para o pico anódico (1) está representado na Figura 19.

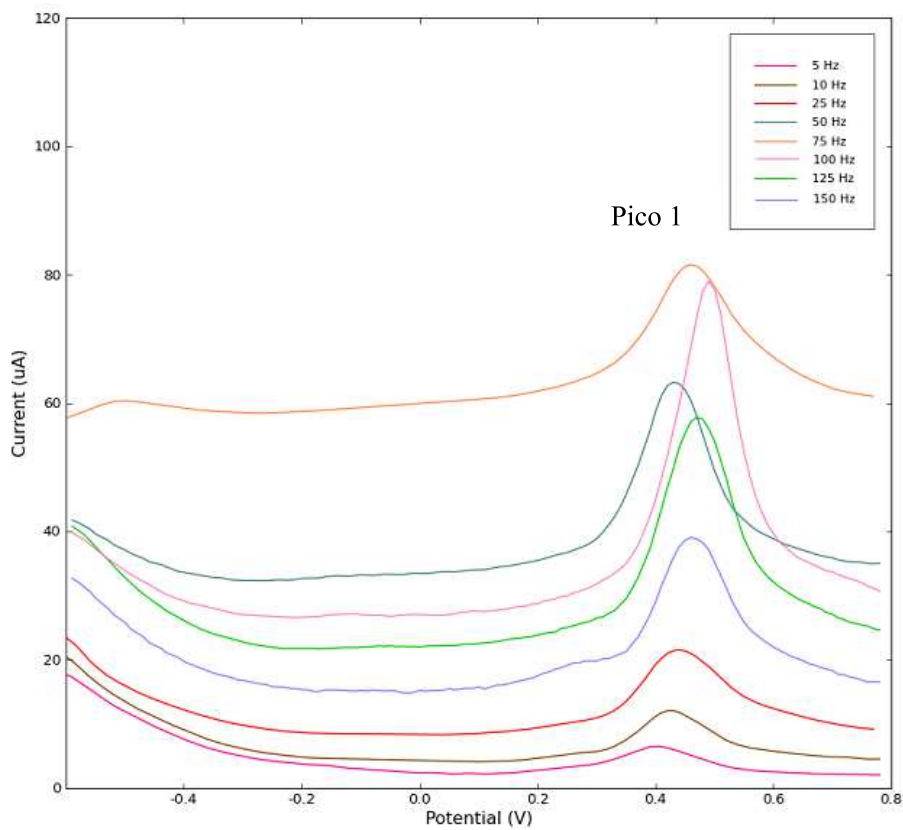


Figura 20 Voltamograma da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, para diferente f (5 a 150 Hz), utilizando SWV para o pico de oxidação, $A_p = 75 \text{ mV s}^{-1}$ e $I_p = 10 \text{ mV}$

Nos voltamogramas da Figura 19, foi possível observar a presença de um pico anódico com potencial de oxidação de $0,40 \text{ V vs. Ag|AgCl}$ em $\text{KCl}_{(\text{sat})}$.

Os resultados obtidos estão representados no Gráfico 13, correlacionando I_{pa} e $w_{1/2}$ em função da frequência.

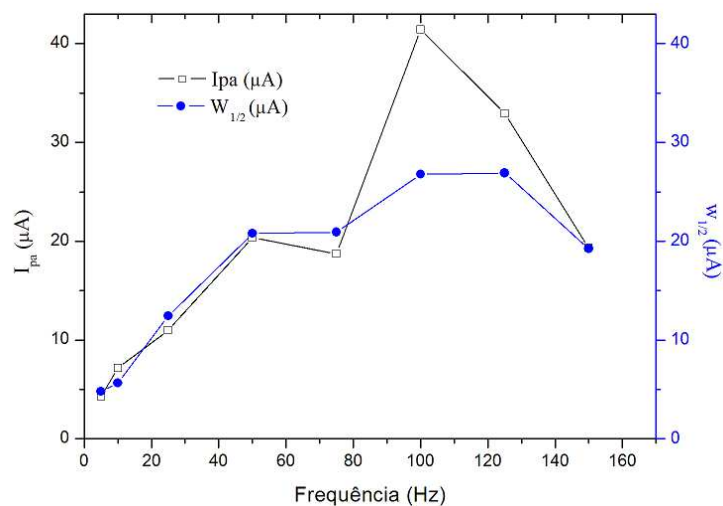


Gráfico 13 Variação de I_{pa} e $w_{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de f (5 a 150 Hz), utilizando SWV para o pico 1, $A_p = 75 \text{ mV s}^{-1}$ e $I_p = 10 \text{ mV}$

De acordo com o gráfico 13, para o pico anódico, foi possível observar que os melhores resultados entre I_{pa} e $w_{1/2}$ foram obtidos na frequência de 100 Hz, com $I_{pa} = 41,43 \mu A$ e $w_{1/2} = 26,78 \mu A$, para o pico 1.

Os voltamogramas do estudo da frequência para os picos catódicos (2 e 3) estão representados na Figura 20, onde os valores de A_p e I_p foram constantes em 75 mVs^{-1} e 10 mV , respectivamente e a frequência foi variada em 5 a 150 Hz.

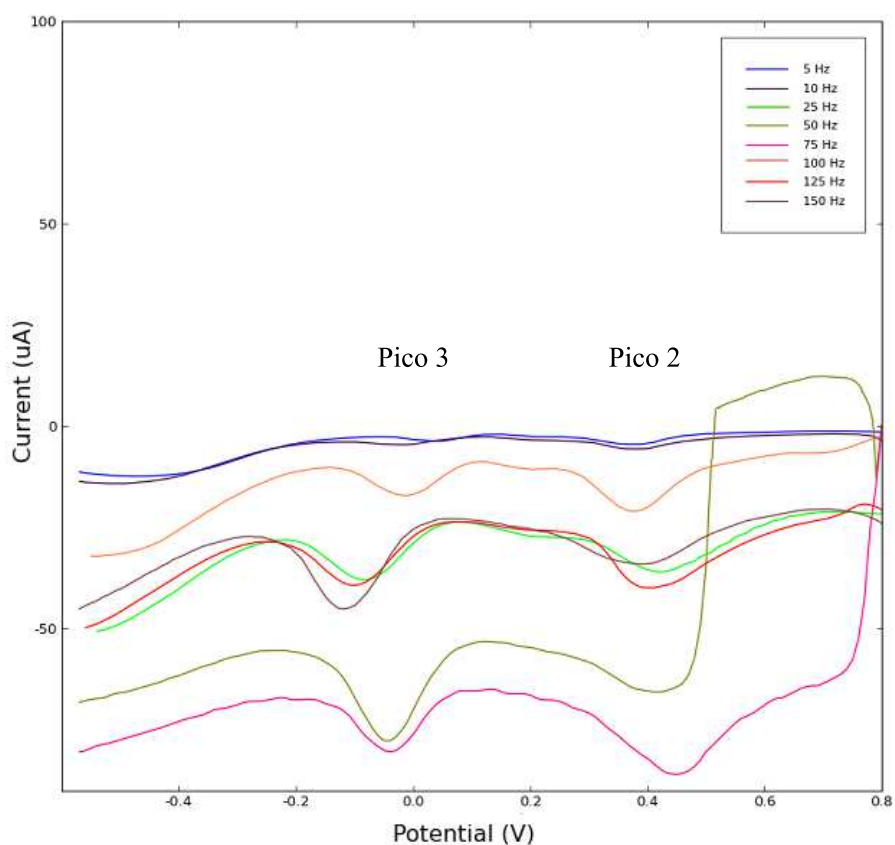


Figura 21 Voltamograma da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) para diferentes f (5 a 150 Hz) em pH 4, utilizando SWV para os picos de redução, $A_p = 75 \text{ mV s}^{-1}$ e $I_p = 10 \text{ mV}$

Nos voltamogramas, foi possível observar a presença de dois picos catódicos com potenciais de redução de $-0,37 \text{ V}$ (pico 2) e $-0,01 \text{ V}$ (pico 3) *vs.* $\text{Ag|AgCl (KCl}_{\text{sat}})$.

Os resultados obtidos estão representados pelos gráficos 14 e 15, correlacionando I_{pc} e $w_{1/2}$ em função da frequência.

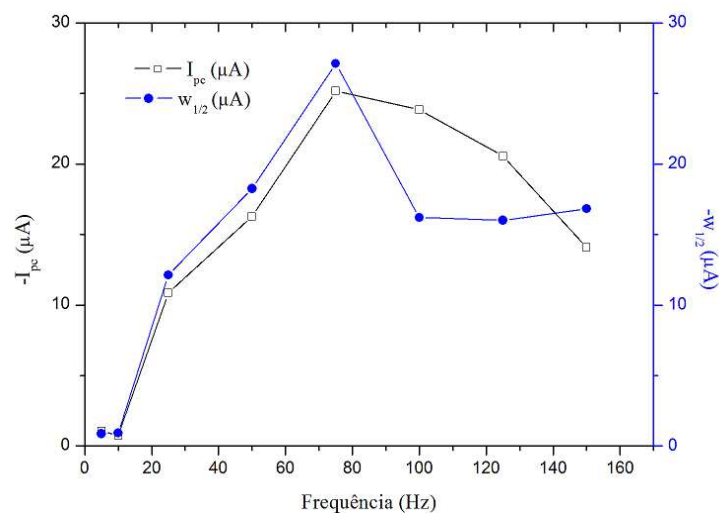


Gráfico 14 Variação de I_{pc} e $w_{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de f (5 a 150 Hz), utilizando SWV para o pico 2, $A_p = 75 \text{ mV s}^{-1}$ e $I_p = 10 \text{ mV}$

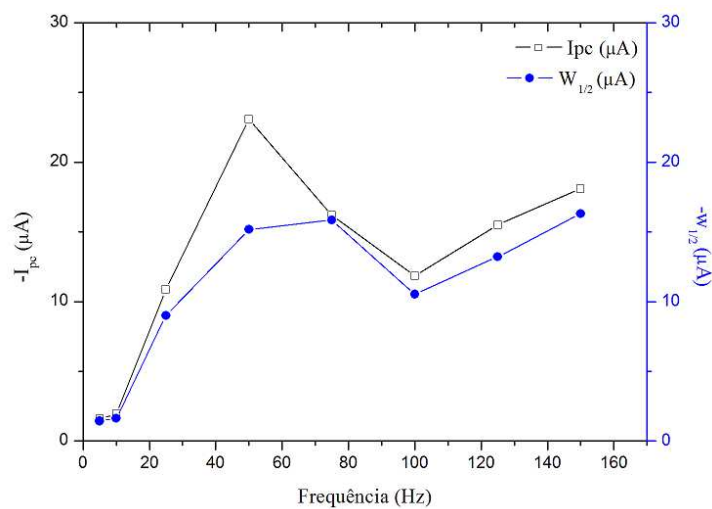


Gráfico 15 Variação de I_{pc} e $w_{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de f (5 a 150 Hz), utilizando SWV para o pico 3, $A_p = 75 \text{ mV s}^{-1}$ e $I_p = 10 \text{ mV}$

De acordo com os gráficos 14 e 15, para os picos catódicos, os melhores resultados entre I_{pc} e $w_{1/2}$ foram obtidos na frequência de 100 Hz, com $I_{pc} = -$

23,83 μA e $w_{1/2} = -16,20 \mu\text{A}$, para o pico 2 e $I_{pc} = -11,83 \mu\text{A}$ e $w_{1/2} = -10,52 \mu\text{A}$, para o pico 3.

Assim, para continuação do estudo da tropaeolina, a frequência de 100 Hz apresentou os melhores resultados e a mesma foi escolhida para o estudo.

5.5.3 Influência do incremento de varredura

Foi estudada a influência do incremento de varredura (I_p) na modalidade onda quadrada para a solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Para otimização desse parâmetro, os valores de A_p e f foram constantes em 75 mVs^{-1} e 100 Hz, respectivamente e o I_p foi variado em (3 a 20 mV). Na Figura 21, estão representados os voltamogramas obtidos com a variação I_p para o pico anódico (1).

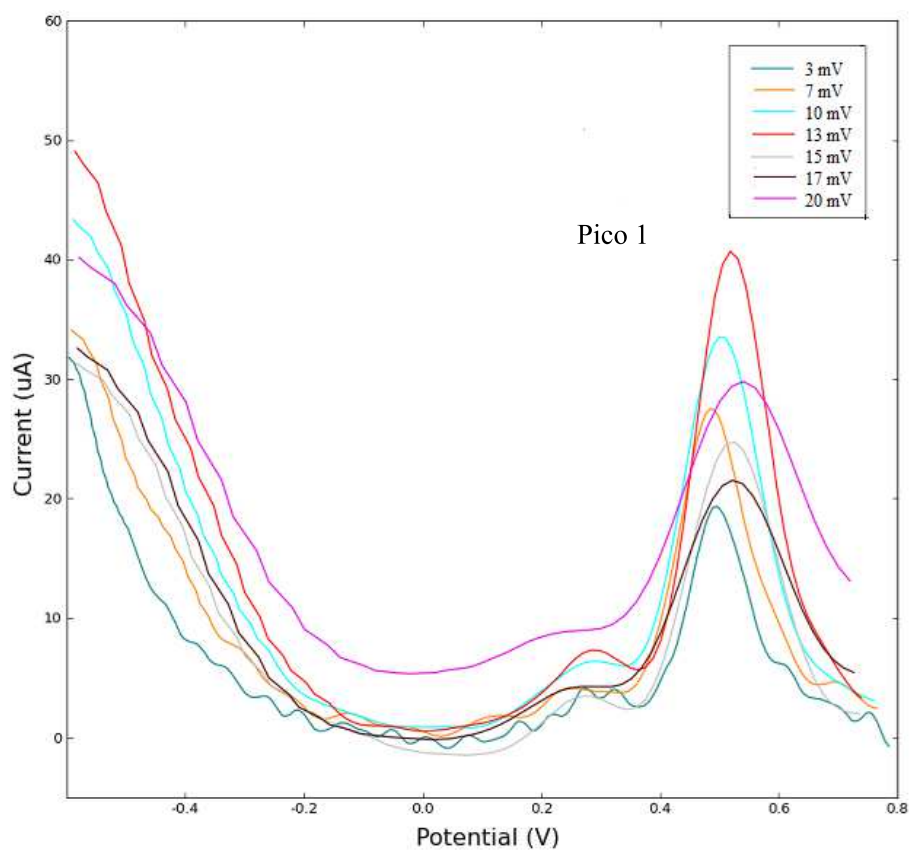


Figura 22 Voltamograma da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, para diferentes I_p (3 a 20 mV), utilizando SWV para o pico de oxidação $A_p = 75 \text{ mV s}^{-1}$ e $f = 100 \text{ Hz}$

Nos voltamogramas foi possível observar a presença de um pico anódico com potencial de oxidação 0,48 V (pico 1) vs. Ag|AgCl (KCl_{sat}). Os resultados obtidos estão representados pelo Gráfico 16, correlacionando I_{pa} e $w_{1/2}$, em função do incremento de varredura.

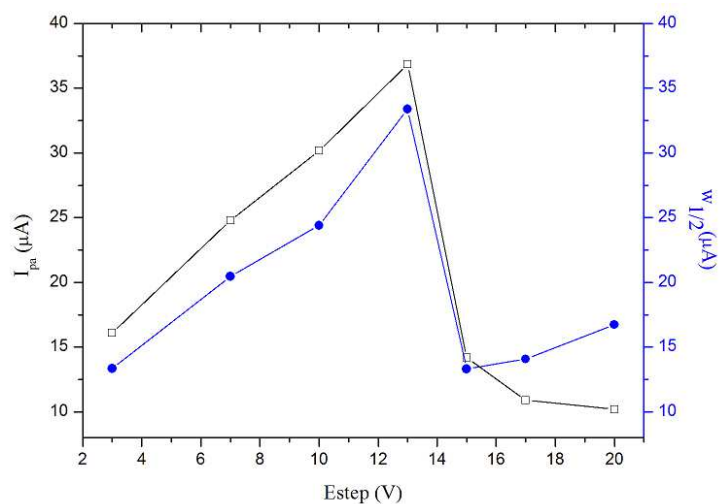


Gráfico 16 Variação de I_{pa} e $w_{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de I_p (3 a 20 mV) utilizando SWV, para o pico 1, $A_p = 75 \text{ mV s}^{-1}$ e $f=100 \text{ Hz}$

De acordo com o gráfico 16, para o pico anódico, os valores representados no gráfico em $I_p = 10 \text{ mV}$ apresentaram os melhores valores de $I_{pa} = 30,17 \text{ µA}$ e $w_{1/2} = 24,39 \text{ µA}$ para o pico 1.

Na Figura 22, estão representados os voltamogramas obtidos com a variação I_p para os picos catódicos (2 e 3).

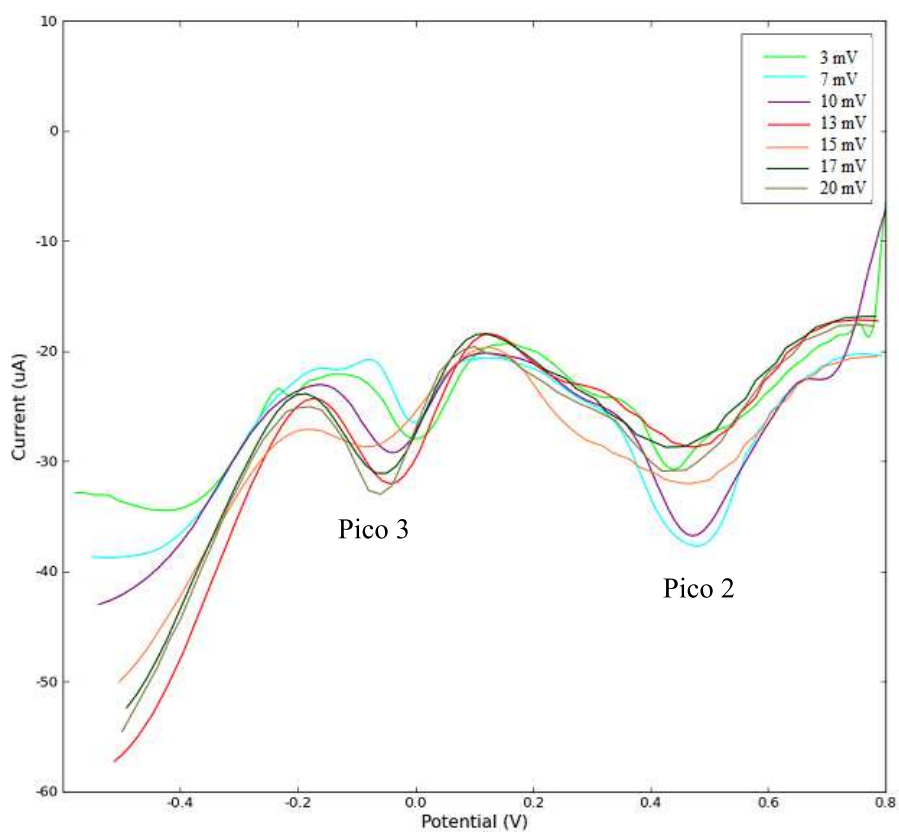


Figura 23 Voltamograma da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, para diferentes I_{pa} (3 a 20 mV), utilizando SWV para os picos de redução, $A_p = 75 \text{ mV s}^{-1}$ e $f = 100 \text{ Hz}$

Nos voltamogramas foi possível observar a presença de dois picos catódicos com potenciais de redução de 0,46 (pico 2) e - 0,02 V (pico 3), vs. Ag|AgCl (KCl_{sat}). Os resultados obtidos estão representados pelos gráficos 17 e 18, correlacionando I_{pc} e $w_{1/2}$ em função do incremento de varredura.

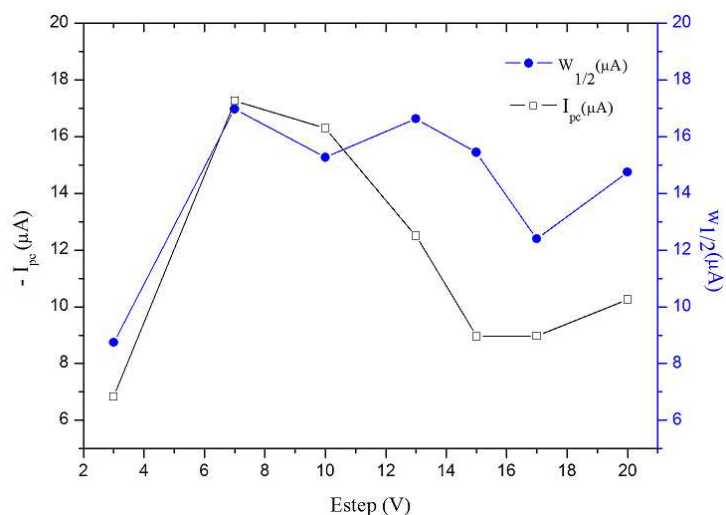


Gráfico 17 Variação de I_{pa} e $w_{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), em função de I_p (3 a 20 mV) utilizando SWV, para o pico 2, $A_p = 75 \text{ mV s}^{-1}$ e $f=10 \text{ Hz}$

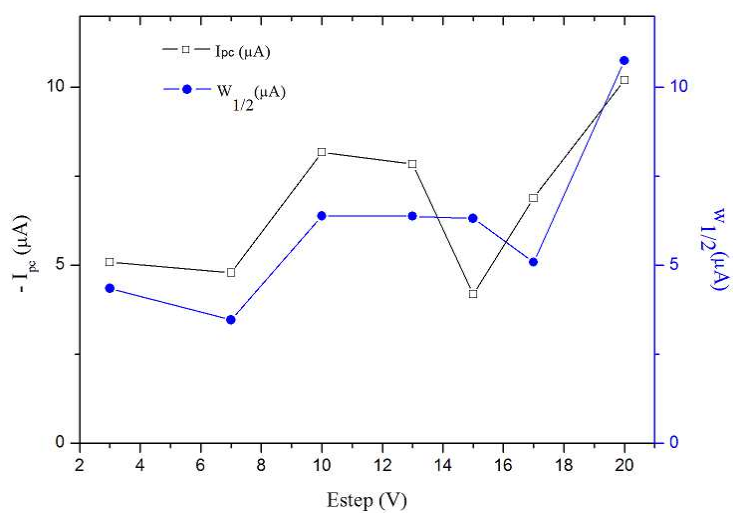


Gráfico 18 Variação de I_{pc} e $w_{1/2}$ de uma solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4, em função de I_p (3 a 20 mV) utilizando SWV, para o pico 3, $A_p = 75 \text{ mV s}^{-1}$ e $f=100 \text{ Hz}$

De acordo com os gráficos 17 e 18, os valores de I_{pc} e $w_{1/2}$ para os picos catódicos apresentaram instabilidade. Os melhores resultados entre I_{pc} e $w_{1/2}$

foram obtidos na I_p de 10 mV, com $I_{pc} = -16,28 \mu\text{A}$ e $w_{1/2} = -15,26 \mu\text{A}$, para o pico 2 e $I_{pc} = -8,17 \mu\text{A}$ e $w_{1/2} = -6,39 \mu\text{A}$, para o pico 3. Dessa forma, o $I_p = 10$ mV apresentou melhores resultados para os picos 1, 2 e 3.

5.6 Curva analítica

Para esta análise, foi construída uma curva analítica utilizando-se o eletrólito de suporte tampão B-R na concentração ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 4 com adições sucessivas de diferentes concentrações da tropaeolina (2×10^{-8} a $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), na modalidade onda quadrada, utilizando-se os parâmetros otimizados $A_p = 75 \text{ mV s}^{-1}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $I_p = 10 \text{ mV}$. Para a construção da curva analítica foi utilizado apenas o pico mais estável: o pico 1 (anódico). Após a obtenção dos dados, foi utilizada regressão linear, por meio da equação da reta, analisando a variação de I_{pa} em função da concentração de tropaeolina. Na Figura 23, estão ilustrados os voltamogramas obtidos nesta etapa de desenvolvimento do trabalho.

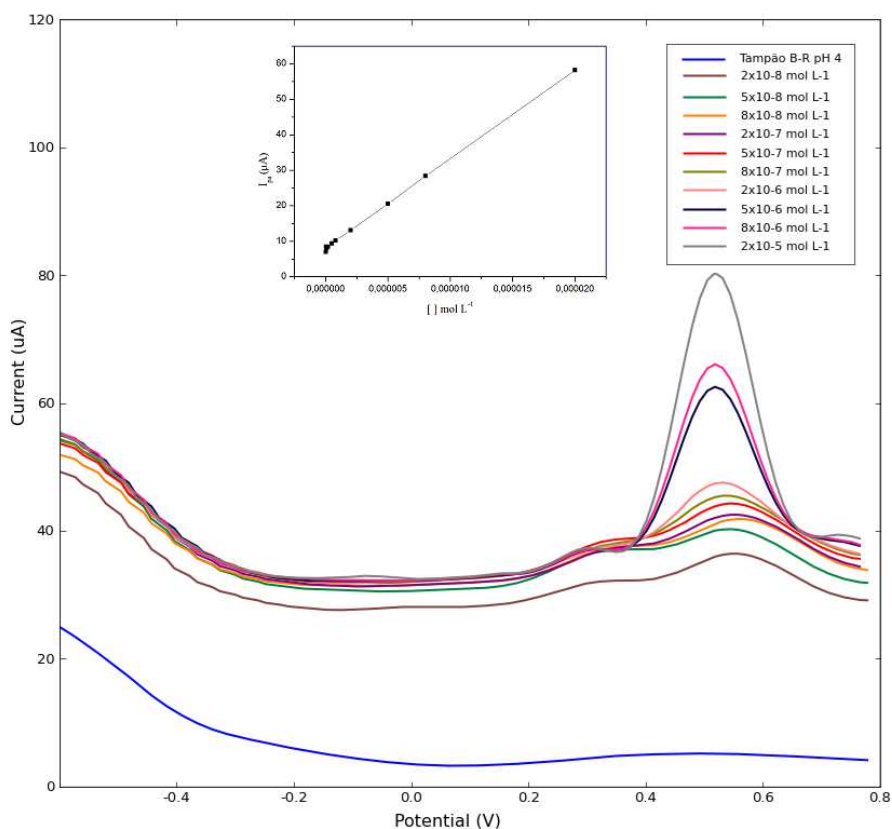


Figura 24 Voltamograma da curva analítica no intervalo de concentração (2×10^{-8} a 2×10^{-5} mol L⁻¹) da solução de tropaelina em tampão B-R (0,1 mol L⁻¹) em pH 4, utilizando SWV para o pico de oxidação, $A_p = 75$ mV s⁻¹, $f = 100$ Hz, $I_p = 10$ mV

O limite de detecção (LD) é a menor quantidade do analito presente em uma amostra detectável. O método foi realizado segundo os parâmetros da curva analítica (Equação 3). O LD é a concentração do analito que apresenta um sinal igual a 3 vezes a razão s/b , em que s é a estimativa do desvio padrão, obtido a partir do coeficiente linear da equação, enquanto b é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica (RIBANI et al., 2004).

O limite de quantificação (LQ) significa a menor quantidade do analito em uma amostra, que pode ser determinada com precisão e exatidão. O LQ corresponde a uma relação de 10 vezes s/b em que s é a estimativa do desvio padrão do resultado encontrado, obtido pela estimativa coeficiente linear da equação e b é a inclinação ou o coeficiente angular da curva analítica (Equação 4) (RIBANI et al., 2004).

Na tabela 6, ilustram-se os valores encontrados de linearidade, equação da reta, coeficiente de correlação, LD e LQ, obtidos a partir da curva analítica.

Tabela 6 Valores encontrados para a validação do método LQ e LD para determinação da tropaeolina pela SWV

Linearidade	2×10^{-8} a 2×10^{-5} mol L ⁻¹
Equação da reta	$I_p (\mu A) = 2,51 \times 10^{-8} + 7,91$
Coeficiente de correlação (R)	0,998
Limite de detecção (LD)	$4,77 \times 10^{-8}$ mol L ⁻¹
Limite de quantificação (LQ)	$1,57 \times 10^{-7}$ mol L ⁻¹
Desvio padrão (RSD)	0,396

A partir dos dados obtidos da curva analítica, é possível quantificar a tropaeolina proveniente de efluentes industriais em quantidade mínima de $1,57 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹.

6 CONCLUSÃO

Foi realizado o estudo eletroquímico da tropaeolina, utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com caulinita e verificou-se que a pasta contendo a caulinita após tratamento ácido na proporção de 30% do modificador, apresentou maior sensibilidade de corrente de pico comparado à pasta modificada com caulinita tratada com ácido 10% e 20%, caulinita natural e na ausência do modificador.

O corante tropaeolina apresentou pico de oxidação em potencial de pico de 0,47 V e dois picos de redução em potenciais de 0,30 V e - 0,15 V, respectivamente. Pelos critérios estudados de Nicholson-Shain, a reação ocorre com transferência de carga reversível, seguida por uma reação química irreversível e controlada por um processo adsorptivo.

Na modalidade de voltametria de onda quadrada, a melhor relação de I_{pa} , I_{pc} e $w_{1/2}$ foi de $I_{pa} = 30,17 \mu A$ e $w_{1/2} = 24,39 \mu A$ para o pico 1, $I_{pc} = -16,28 \mu A$ e $w_{1/2} = -15,26 \mu A$ para o pico 2, e $I_{pc} = -8,17 \mu A$ e $w_{1/2} = -6,39 \mu A$ para o pico 3.

Com os melhores parâmetros da voltametria de onda quadrada, foi realizada a validação do método para a determinação da tropaeolina, cujos resultados encontrados para limite de detecção e de quantificação foram $4,77 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,57 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente e coeficiente de correlação de 0,998. Desse modo, é possível quantificar a tropaeolina proveniente de efluentes industriais.

7 PERSPECTIVA DE TRABALHOS FUTUROS

Após o estudo eletroquímico do corante tropaeolina, a fim de aprimorar os estudos no processo de adsorção entre a caulinita e o corante, serão realizados estudos por meio da técnica de microscopia eletroquímica de varredura. Essa técnica possibilitará os estudos entre os mecanismos de adsorção, interação entre adsorvato/adsorvente e quantificar a capacidade de adsorção da caulinita.

REFERÊNCIAS

AGOSTINHO, S.M.L.; AGOSTINHO NETO, A.; ARANHA, H. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 813-817, Jul., 2004.

AMBRÓSIO, S.T.; CAMPOS-TAKAKI, G.M. Decolorization of reactive azo dyes by *Cunninghamella elegans* UCP 542 under co-metabolic conditions. **Bioresource Technology**, Nova York, v. 91, n. 1, pp. 69–75, 2004.

ATA, S. et al. Equilibrium, Thermodynamics, and Kinetic Sorption Studies for the Removal of Coomassie Brilliant Blue on Wheat Bran as a Low-Cost Adsorbent. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, Nova York, v. 2012, 2012.

ATKINS, P.W.; PAULA, J. **Físico-química**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008. 427 p.

BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2001. 833 p.

BRETT, A.M.O.; BRETT, C.M.A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Almedina, 1996. 471 p.

BOUDRICHE, L. et al. Effect of acid treatment on surface properties evolution of attapulgite clay: an application of inverse gas chromatography. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 392, n. 1, Dec. 2011, p. 45-54.

BROWN, M.A.; DE VITO, S.C. Predicting azo dye toxicity. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Boca Raton, v. 23, n.3, 1993.

CHOWDHURY, S. et al. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. **Desalination**, Amsterdam, v. 265, n. 1-3, p. 158-168, jan. 2011.

COELHO, A.C.V.; SANTOS, P.S. de; SANTOS, H.S. de. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas: uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, set./out. 2007.

CRISTÓBAL, A.G.S., et al. Acid activation of mechanically and thermally modified kaolins. **Materials Research Bulletin**, Pittsburgh, v. 44, n. 11, p. 2103-2111, nov., 2009.

ERRAIS, E. et al. Anionic RR 120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism **Colloids Surfaces A**. [S.l], v. 403, p. 69-78. Jun., 2012.

EVANS, D.H. et al. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, Easton, v. 60, n. 4, p. 290, 1983.

FREIRE, R.S.; PESSOA, C.A.; KUBOTA, L.T. Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 3, p. 381-389, Maio/jun., 2003.

FRY, A.J. **Synthetic organic electrochemistry**. 2. Ed. Nova York: J. Wiley, 1989. 339 p.

GIOIA, F. Detoxification of organic waste liquids by catalytic hydrogenation. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 26, n. 3, p. 243-260, 1991.

GÓMEZ, Y. et al. Characterization of a carbon paste electrode modified with tripolyphosphate-modified kaolinite clay for the detection of lead. **Talanta**, Amsterdam, v. 85, n. 3, p. 1357- 1363, Set., 2011.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.1, p. 71-78, Jan./Fev. 2000.

HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

KARAOĞLU, M.H.; DOĞAN, M.; ALKAN, M. Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. **Desalination**, Nova York, v. 256, p.154-165, 2010.

KLEN, M.R.F. et al. Adsorption kinetics of blue 5G dye from aqueous solution on dead floating aquatic macrophyte: Effect of pH, temperature, and pretreatment. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 223, n. 9, p. 4369-4381, Set. 2012.

KOUSHA, M. et al. Adsorption of acid orange 2 dye by raw and chemically modified brown macroalga *Stoeshrospermum marginatum*. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 192, n. 1, p. 67-76, Jun. 2012.

LEITNER, P. et al. Production of a concentrated natural dye from Canadian Goldenrod (*Solidago canadensis*) extracts. **Dyes and Pigments**, v.93, p. 1416–1421, 2012.

LIAO, P. et al. Adsorption of dyes from aqueous solutions by microwave modified bamboo charcoal. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 195-196, p. 339-346, Jul. 2012.

LOMBARDI, K.C. et al. Structural and morphological characterization on the pp-0559 kaolinite from the Brazilian Amazon region. **Journal Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 13, n. 2, p. 270-275, 2002.

MABBOTT, G. A An introduction to cyclic voltammetry, **Journal of Chemistry Educational**, Toronto, v.60, n.9, p 697-702, 1983.

MOHAMMAD, M. et al. Metal ion removal from aqueous solution using physic seed hull. **Journal Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 179, n. 1-3, p. 363-372. Jul. 2010.

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

PACHECO, W.F. et al. Voltamétrias: uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v. 5, n. 4, p.516-537, 2013.

PANDA, A.K. et al. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 363, n. 1, p. 98-104, 2010.

PENG, W. et al. Systemic administration of an antagonist of the ATP-sensitive receptor P2X7 improves recovery after spinal cord injury. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, Washington, v. 106, n. 30, p. 12489–12493, 2009.

PEREIRA, A. C.; KUBOTA, L. T. Otimização da preparação de eletrodo de pasta de carbono contendo riboflavina imobilizada em suporte orgânico. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 725-729, 2004.

PEREIRA, C. P.; SANTOS, S. A.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6, p. 1012-1021, 2002.

PONNUSAMI, V. et al. Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk: factorial design analysis. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 142, n. 1-2, p. 397–403, 2007.

RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 177, n. 1-3, p. 70-80, mai. 2010.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S.; ALHADRAMI, S. N. Photolytic oxidation of Coomassie Brilliant Blue with H₂O₂. **Dyes and Pigments**, London, v. 66, n. 3, p. 197-200, Set. 2005.

REIFE, A.; FREEMAN, H.S. **Environmental chemistry of dyes and pigments**. Nova York: Wiley-Interscience, 1996.

RIAZ, N. et al. Photodegradation of orange 2 under visible light using Cu-Ni/TiO₂: effect of calcination temperature. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 185-186, p. 108-119, Mar. 2012.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

ROY, G. et al. Study of tropaeolin degradation by iron - proposition of a reaction mechanism. **Water Research**, Amsterdam, v. 37, n.20, p. 4954-4964, 2003.

SAHA, P. et al. Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 165, n. 3, p. 874-882, Dez. 2010.

SALES, P.F. et al. Study of chemical and thermal treatment of kaolinite and its influence on the removal of contaminants from mining effluents. **Journal of Environmental Management**, Londres, v. 128, p.480-488, 2013.

SALES, P. F. et al. Comparative analysis of tropaeolin adsorption onto raw and acid-treated kaolinite: optimization by response surface methodology. **Journal of Environmental Management**, Londres, v. 151, p.144-152, 2015.

SARKAR, B. et al. Orange 2 adsorption on palygorskites modified with alkyl trimethylammonium and dialkyl dimethylammonium bromide - An isothermal and kinetic study. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 3, p. 370-374, Fev. 2011.

SCHIAVO, D.A.; PEREZ, E.F.; KUBOTA, L.T. Estudo eletroquímico do azul de metileno adsorvido sobre sílica gel quimicamente modificada com óxido de nióbio. **Química Nova**, São Paulo, v 23, n. 6, p. 832-834, 2000.

SCHOLZ, F. **Electroanalytical Methods: guide to experiments and applications**. Springer-Verlag: Berlim, 2010.

SCOTTI, R. et al. Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO₂ e SiO₂/TiO₂: Propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n.2, p. 208-212, 2006.

SESHADRI, S.; BISHOP, P.L.; AGHA, A.M. Anaerobic/aerobic treatment of selected Azo dyes in wastewater. **Waste Management**, Nova York, v. 14, n. 2, p. 127-137, 1994.

SINGH, K.; ARORA, S. Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: a critical review on present treatment technologies. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Boca Raton, v. 41, n. 9, p.807-878, Jan. 2011.

SINHA, K. et al. Modeling of microwave-assisted extraction of natural dye from seeds of *Bixa orellana* (Annatto) using response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN). **Industrial Crops and Products**, London, v. 41, p. 165-171, Jan. 2013.

SIVAKUMAR, V. et al. Ultrasound assisted enhancement in wattle bark (*Acacia mollissima*) vegetable tannin extraction for leather processing. **Journal of the American Leather Chemists Association**, Easton, v.104, p. 375-383, 2009.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise**

instrumental. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002, 836 p.

SOUZA, D.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Voltametria de onda quadrada. Primeira Parte: Aspectos Teóricos. **Química Nova**, São Paulo, v.26, n. 1, p. 81-89, 2003.

SOYSAL, M. et al. A Novel and Selective Methylene Blue Imprinted Polymer Modified Carbon Paste Electrode. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 25, n.5 p. 1278-1285, 2003.

SVANCARA, I. et al. Carbon paste electrodes in the new millennium. **Central European Journal of Chemistry**, Varsóvia, v. 7, n. 4, p. 598-656, 2009.

WANG, J. **Analytical electrochemistry**. 2. ed. Nova Jersey: Wiley-VCH, 2006.

WARANUSANTIGUL, P. et al. Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). **Environmental Pollution**, Barking, v. 125, n. 3, p. 385–392, Out. 2003.

ZARKOGIANNI, M. et al. Colour and fastness of natural dyes: revival of traditional dyeing techniques. **Coloration Technology**, v. 127, n.1, p. 18–27, Dez. 2010.

ANEXOS

Anexos I

Figuras dos voltamogramas da tropaeolina nos eletrólitos de suporte, sulfato de sódio, cloreto de lítio, hidróxido de sódio e cloreto de potássio, utilizando o eletrodo de eletrodo de pasta de carbono modificado com caulinita, após tratamento ácido 10% (PCMCA).

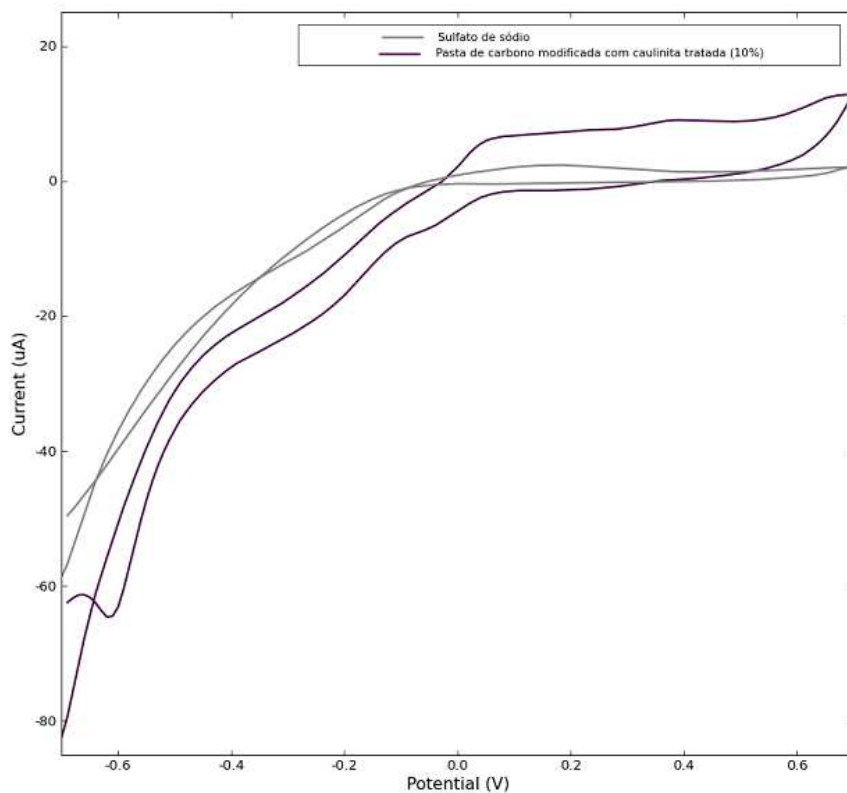


Figura A Voltamogramas cíclicos da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sobre EPCMCA (10%), $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$

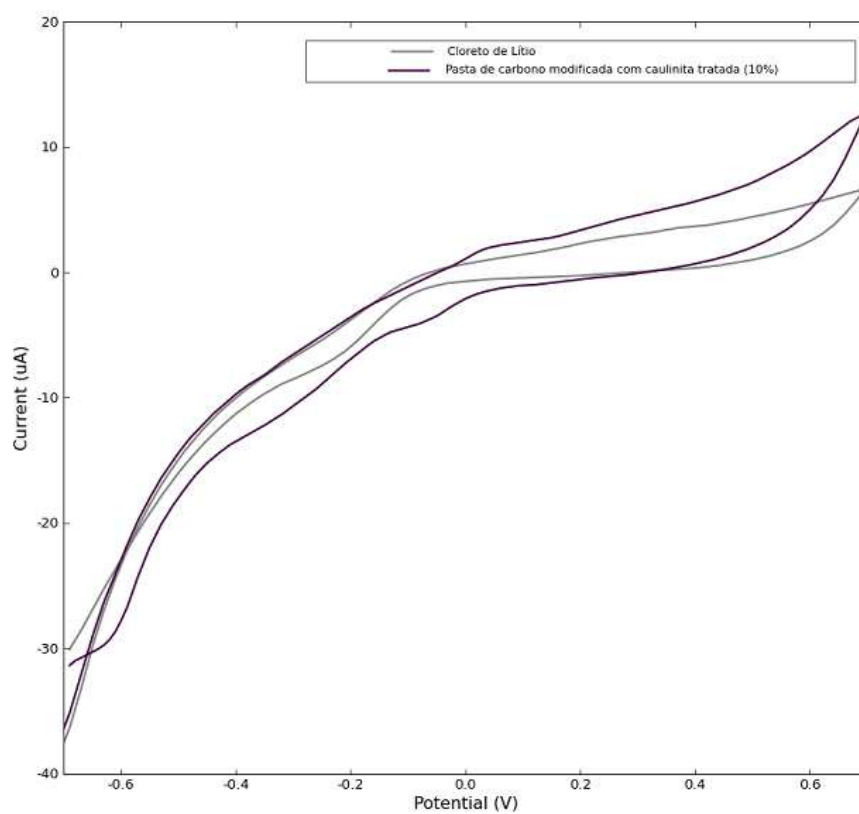


Figura B Voltamogramas cíclicos da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em LiCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sobre EPCMCA (10%), $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$

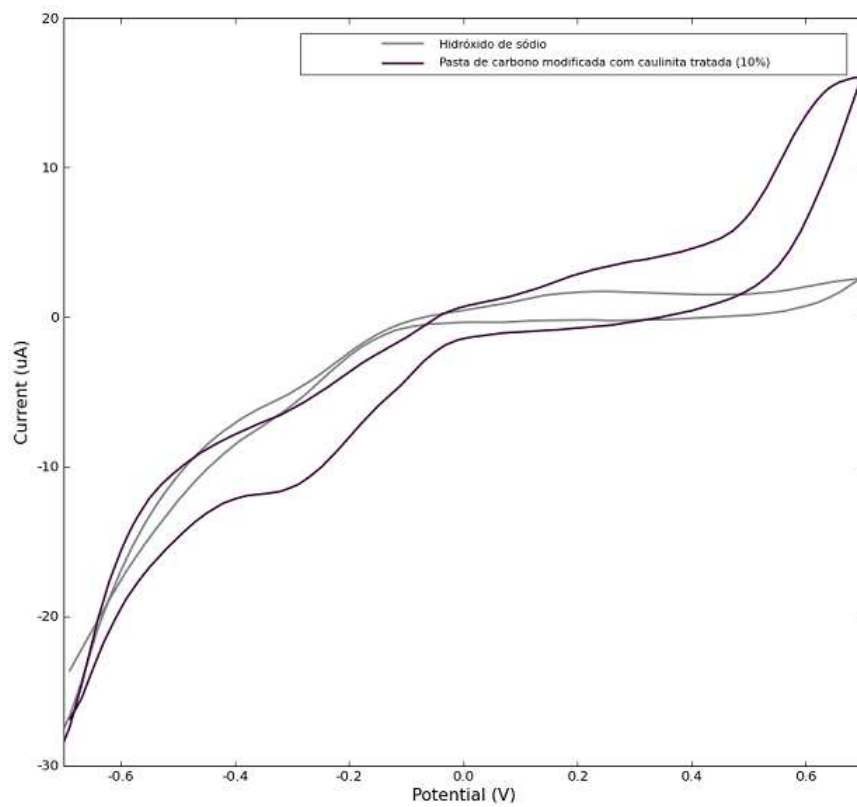


Figura C Voltamogramas cíclicos da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sobre EPCMCA (10%), $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$

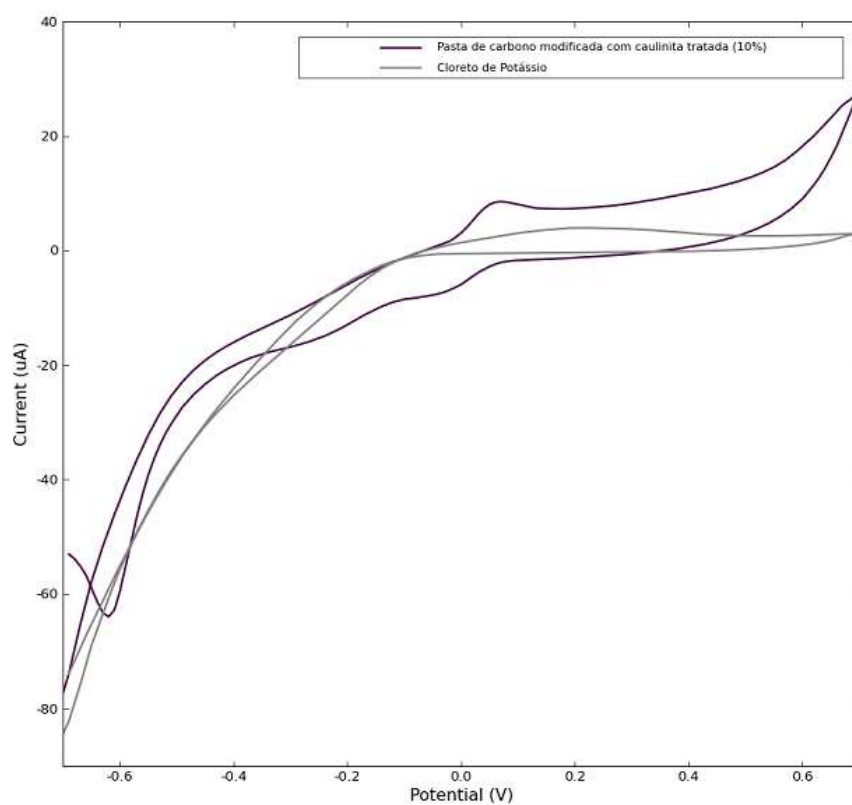


Figura D Voltamogramas cíclicos da solução de tropaeolina ($3,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sobre EPCMCA (10%), $v = 60 \text{ mV s}^{-1}$