

Análise voltamétrica do corante têxtil do tipo antraquinona empregando eletrodos de carbono impresso.

*M. F. Bergamini, F. C. M. de Oliveira e M. V. B. Zanoni**
Departamento de Química Analítica, Instituto de Química - UNESP, C. P. 355,
14801-970 Araraquara, SP, Brazil.
* e-mail: holdrinv@iq.unesp.br

Resumo: O corante reativo Reactive Blue (RB4), que possui como grupo cromóforo uma antraquinona e um grupo diclorotriazina como grupo reativo, foi determinado em níveis de micromol utilizando eletrodos de carbono impresso empregando a técnica de voltametria de pulso diferencial. Foram obtidas respostas lineares entre a corrente de pico e a concentração do corante entre $3,4 \times 10^{-6}$ e $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em solução de KCl pH 1,0. Empregando as condições otimizadas para a análise do corante, foi estudada a influência da temperatura de aquecimento na hidrólise do grupo reativo, monitorando um pico de redução em -1,1 V (vs. carbono impresso).

Palavras-chave: Corante reativo; eletrodos de carbono impresso; determinação de corante.

Introdução

Um dos problemas mais importantes da indústria têxtil é a baixa eficiência da fixação de corantes reativos à fibra, em decorrência de reações de hidrólise competitiva durante a tintura da fibra, que leva ao maior consumo de corantes no banho e aumento destes produtos nas águas de rejeito.

Os corantes reativos são aplicados à fibra através de ligações covalentes entre grupos reativos presentes em suas estruturas e os grupos R-OH ou R-NH₂, usualmente presentes nas fibras naturais de celulose e seda. Estas reações são favorecidas em condições alcalinas e temperatura de 80°C, as quais também propiciam reações paralelas entre o grupo reativo e grupos OH proveniente dos álcalis no banho de tintura, levando as denominadas reações de hidrólise, que inativam o grupo reativo frente à fibra.

O corante reativo Reactive Blue 4-RB4 (C.I. 61205) pertence a esta classe de corantes e é amplamente utilizado na indústria têxtil. Sua estrutura, Figura 1, consiste de uma antraquinona como gru-

po cromóforo e um grupo diclorotriazina como grupo reativo, responsável pela fixação do corante à fibra. Deste modo métodos analíticos capazes de analisar os corantes em ambas as formas, original e hidrolisada em banhos de tintura e águas de rejeito são importantes tanto para a indústria têxtil, como para os órgãos fiscalizadores destes compostos como contaminantes em efluentes aquáticos e águas de reservatório que abastecem a população.

Em linhas gerais, os trabalhos divulgados na literatura envolvendo corantes do tipo antraquinona, apresentam diferentes enfoques: degradação de corantes [2-5], interação com outras substâncias [6,7], avaliação da ligação entre corante e a fibra [8] e métodos de determinação, tais como titulações [9] e eletroforese capilar [10]. O uso da técnica eletroquímica na degradação do corante reativo blue 4 e outros corantes portadores de grupos antraquinonas também foi previamente investigada [11-14]. De um modo geral, o grupo antraquinona e seus derivados são reduzidos à hidroquinona correspondente levando a descolo-

ração destas soluções, enquanto a oxidação do corante ocorre em grupos auxocrômicos presentes no corante e promovem descoloração apenas usando eletrodos dimensionalmente estáveis [Ti/SnO₂/SbOx (3% mol)/RuO₂ (30% mol)] ou fotoeletrocatalise em eletrodos de Ti/TiO₂ [14]. Diversos trabalhos na literatura reportam o uso da técnica de voltametria de redissolução catódica, baseados na pré-concentração adsortiva dos corantes reativos sobre eletrodos

de mercúrio, para a determinação de alguns corantes reativos, tais como, Reactive violet 5 [15] Reactive Red 41 [16] e o Reactive Red 96 [17]. No entanto, métodos analíticos capazes de permitir o monitoramento do corante na forma ativa e inativa após hidrólise são escassos, pois usualmente esta reação não promove mudança significativa da molécula ou da sua coloração, uma vez que o grupo cromóforo do corante continua intacto.

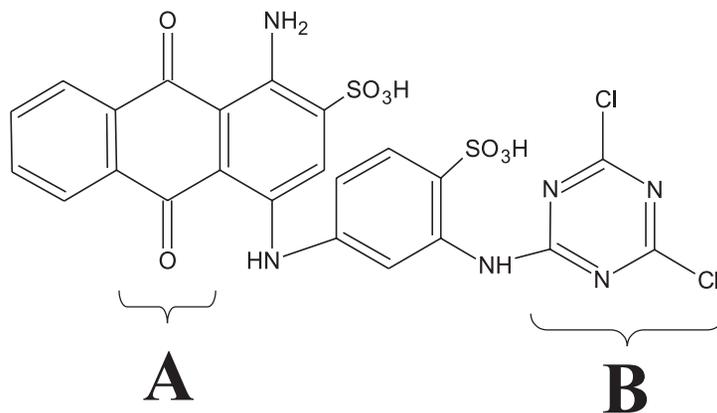


Figura 1. Estrutura molecular do corante RB4, sendo A o grupo cromóforo e B o grupo reativo.

O desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas mais recentes tem considerado a importância de oferecer equipamentos com maior robustez, metodologias mais simplificadas e adaptações quanto ao tamanho e arranjo de eletrodos, que facilitem a análise de campo ou até coleta do analito de interesse no eletrodo e análise posterior. Dentro deste contexto, o desenvolvimento de eletrodos impressos (EI) “screen-printed electrode” tem atendido a demanda deste mercado oferecendo: um completo sistema de eletrodos projetados com grande simplicidade e economia. Ou seja, alguns destes eletrodos são projetados na forma de um único sistema contendo um arranjo de eletrodos, onde eletrodos de trabalho, auxiliar e referência são impressos no mesmo suporte. São dispositivos de baixo custo e tão funcionais que permite a comercialização na forma de eletrodos descartáveis. Como consequência, tem mostrado alta versatilidade de aplicações tanto na forma de eletrodo convencional quanto na forma de eletrodo modificado [18-23].

O objetivo do presente trabalho é investigar o comportamento eletroquímico do corante reativo RB4 em sua forma reativa e hidrolisada em meio aquoso sobre eletrodos de carbono impresso descartáveis empregando a técnica de voltametria de pulso diferencial. A otimização de diversos parâmetros foi investigada e as melhores condições de análise do corante aplicadas no acompanhamento das reações de hidrólise do corante RB4 em meio aquoso.

Materiais e Métodos

Reagentes e soluções

Solução estoque do corante RB4 (Aldrich) em concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ foi preparada pela direta dissolução da amostra em água desmineralizada em sistema Mili-Q (Millipore). Reações de hidrólise do corante foram obtidas pela direta dissolução do corante em solução tampão Na₂CO₃/NaHCO₃ (Merck) pH 10, em sistema de refluxo a temperatura controlada por banho

termostatzado durante duas horas a 90 °C.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em solução de KCl (Merck) 0,1 mol.L⁻¹ ajustada com HCl (J. T. Baker) para diferentes valores de pH.

Equipamentos

Todas as medidas voltamétricas foram realizadas após borbulhamento de N₂ por 10 minutos em dois sistemas diferentes: Uma célula eletroquímica convencional de 20 mL (EG&G) contendo três eletrodos, onde o contra eletrodo é uma rede de platina, um eletrodo de Ag/AgCl, KCl_(sat) é o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho foi um eletrodo de carbono vítreo (Ø = 3 mm). No segundo sistema utilizou-se um eletrodo de carbono impresso (Oxley, UK) que consiste em um arranjo de três eletrodos impressos de tinta de carbono sobre um suporte cerâmico como apresentado na Fig. 2, onde A é o eletrodo auxiliar, W é o eletrodo de trabalho (Ø = 2 mm), R é o eletrodo de “pseudo” referência e C o contato elétrico.

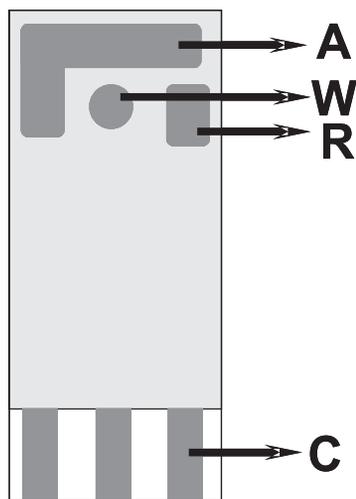


Figura 2. Eletrodo impresso de uma tinta condutora a base de grafite sobre um suporte cerâmico, onde: R é o eletrodo de referência, A o eletrodo auxiliar, W o eletrodo de trabalho e C o contato elétrico.

Todas as medidas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial foram realizadas em um equipamento AutoLab (type III) da EcoChimie, interfaciado a um microcomputador e gerenciado por um programa (GPES 4.9). As reações de hidrólise

do corante foram realizadas em um banho termostático HAAKE K20, equipado com um controlador de temperatura HAAKE DC 30. As medidas de pH foram feitas em um pHmetro Hanna Instruments HI 8417.

Resultados e discussão

Caracterização Voltamétrica do Corante RB4 sobre eletrodo de carbono impresso

A Fig.3 apresenta voltamogramas de pulso diferencial correspondentes à redução de 5,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ do corante RB4 em solução de KCl/HCl 0,1 mol L⁻¹ pH 1 sobre eletrodo de carbono vítreo convencional (Curva A) e sobre eletrodo de carbono impresso descartável (Curva B). Em ambos os eletrodos, os voltamogramas obtidos são caracterizados por três picos de redução [19]. O pico I é atribuído à redução do grupo antraquinona/hidroquinona [(R=O)₂ + 2e⁻ + 2H⁺ → (R-OH)₂] em -0,70 V, enquanto os picos II e III em -1,10 V e -1,35 V são atribuídos a redução sucessiva dos dois substituintes no grupo diclorotriazina [(R-Cl) + 2e⁻ + 2H⁺ → (R-H) + HCl].

A comparação entre ambos os eletrodos indica que a redução do corante nos eletrodos impressos de carbono ocorre com uma diferença de aproximadamente -500 mV que se mantém constante em relação ao eletrodo convencional. Do mesmo modo observa-se a corrente para redução do grupo diclorotriazina em potencial mais negativo é muito maior que aquela observada em eletrodo convencional. O deslocamento de potencial é esperado visto que nas medidas voltamétricas utiliza-se um eletrodo de “pseudo” referência de tinta de carbono. Este comportamento é confirmado pelas medidas voltamétricas realizadas sobre o eletrodo impresso usando eletrodo de Ag/AgCl convencional como referência, o qual não mostra esta diferença de potencial. A reprodutibilidade das medidas usando o eletrodo de carbono impresso foi testada registrando-se 5 medidas sucessivas para redução de 5,0 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹ do corante RB4 em solução de KCl/HCl 0,1 mol L⁻¹ pH 1. O coeficiente de variação entre as medidas de potencial e corrente de pico mostraram valores de 4,9 %, indicando que o eletrodo descartável de carbono impresso pode ser usado com precisão no monitoramento do corante RB4 em meio aquoso, e foram adotados em todas as medidas a seguir.

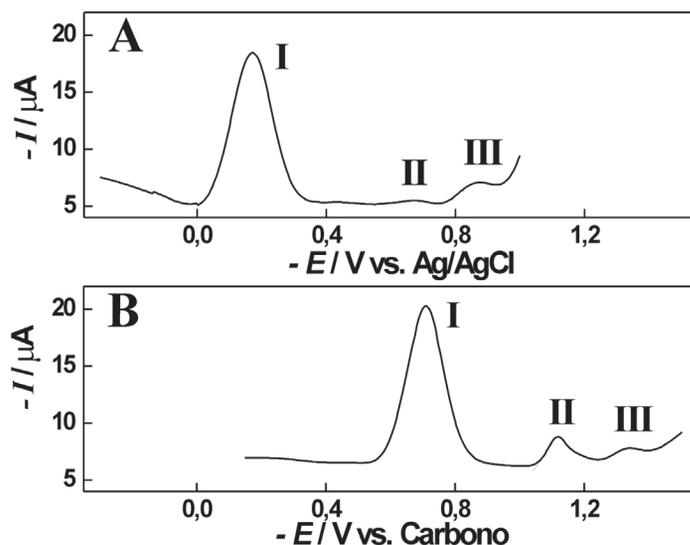


Figura 3. Voltamogramas de pulso diferencial registrados em solução de KCl/HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 1,0 contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante RB4 na forma reativa sobre eletrodo de carbono vítreo (curva A) e eletrodo de carbono impresso (curva B).

Comportamento Voltamétrico das Formas Reativa e Hidrolisada do Corante RB4

A Fig.4 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para redução de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do corante RB4 em solução de KCl/HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 1 na sua forma reativa (Curva A) e forma hidrolisada (Curva B) obtida pelo aquecimento à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h, neutralização e acondicionamento nas mesmas condições experimentais da Fig.3 A. A comparação com o voltamograma obtido para o corante após hidrólise indica que como previsto a corrente de pico observada para o grupo antraquinona não apresenta variação significativa, entretanto, as correntes de pico para os grupos reativos, em especial o pico II apresenta uma queda de aproximadamente 75%. Estes resultados indicam que provavelmente a perda do grupo cloro substituinte pela reação de hidrólise ($\text{R-Cl} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{R-OH} + \text{HCl}$) gera uma espécie eletroinativa no intervalo útil de potencial [23]. Deste modo, estes resultados poderiam indicar que uma fração do corante inicialmente presente foi hidrolisado parcialmente nessa condição [20] e o método voltamétrico poderia ser usado para monitorar a porcentagem de hidrólise monitorando-se o sinal remanescente do corante original.

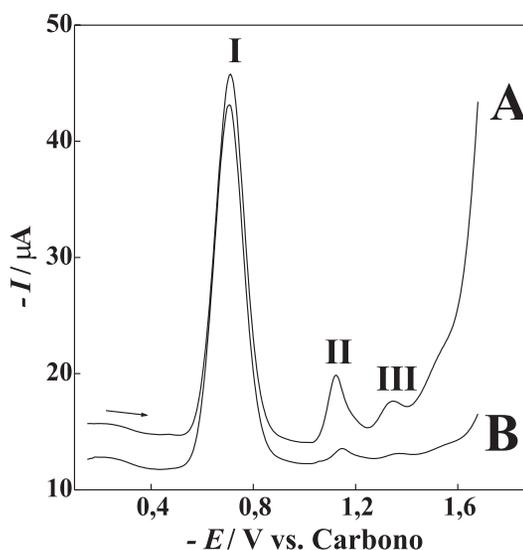


Figura 4. Voltamogramas de pulso diferencial registrado entre $-0,2$ e $-1,7 \text{ V}$ (vs. carbono impresso) para um eletrodo de carbono impresso em solução de KCl/HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 1,0 contendo $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do corante RB4 na forma reativa (curva A) e após três horas de hidrólise a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ (curva B).

O efeito do pH na resposta voltamétrica do sistema foi investigado comparando-se o perfil voltamétrico da redução de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante RB4 em diferentes valores de pH. A redução do grupo cromóforo (pico I) pode ser detectada em todo o intervalo de pH 1 a 12. No entanto voltamogramas de pulso diferencial obtidos para $\text{pH} > 4$ apresentam completa extinção dos picos atribuídos a redução do clorotriazina (picos II e III), uma vez que os mesmos precisam de pré-protonação para serem reduzidos[23]. No entanto, a sobreposição da curva do eletrólito suporte impede monitoramento dos picos II e III em $\text{pH} < 1$. Deste modo, adotou-se pH 1 para monitoramento da função clorotriazina no corante.

O tempo de pulso foi avaliado entre 5-100 ms, observa-se uma diminuição da corrente de pico

com o aumento do tempo de pulso, muito semelhante ao previsto na literatura [21], para fins analíticos optou-se pelo tempo de 5ms, pois apresentou os maiores valores de corrente de pico. As correntes de pico aumentam com o aumento da amplitude de pulso para valores entre 25 e 150 mV, porém para amplitudes de pulso maiores que 100 mV observa-se um alargamento do pico e conseqüente diminuição da resolução. O valor de 100 mV para a amplitude de pulso foi escolhido para os demais estudos. A velocidade de varredura foi avaliada entre 1 e 20 mV s^{-1} e os melhores resultados foram obtidos empregando 10 mV s^{-1} , o qual foi usado nos experimentos posteriores. As condições experimentais avaliadas e os valores otimizados estão sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros estudados e otimizados para o eletrodo de carbono impresso empregados para a obtenção da curva analítica.

Parâmetro	Intervalo avaliado	Valor escolhido
pH	1,0 – 3,0	1,0
Amplitude de pulso	10 – 200 mV	100 mV
Tempo de pulso	5 – 100 ms	5 ms
Velocidade de varredura	1 – 20 mV s^{-1}	10 mV s^{-1}

Tabela 2. Resultados obtidos para a calibração do eletrodo de carbono impresso na determinação do corante RB4.

	Intervalo de linearidade / mol L^{-1}	Sensibilidade / $\mu\text{A L mmol}^{-1}$	LD* / mol L^{-1}
Pico I	$7,4 \times 10^{-7} - 3,0 \times 10^{-4}$	56,1	$7,1 \times 10^{-8}$
Pico II	$6,4 \times 10^{-6} - 3,0 \times 10^{-4}$	17,1	$1,9 \times 10^{-6}$
Pico III	$2,0 \times 10^{-5} - 3,0 \times 10^{-4}$	23,4	$8,5 \times 10^{-6}$

* Limite de detecção calculado como 3X desvio padrão do branco/sensibilidade [20]

Utilizando-se as melhores condições experimentais para determinação do corante RB4 na sua forma reativa, sumarizadas na Tabela 1, construiu-se a seguir uma curva analítica para corante RB4 entre concentrações de $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ a $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, monitorando-se as três etapas de redução (picos I,

II e III), cujos resultados são apresentados na Tabela 2. Relações lineares são obtidas no intervalo de $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (pico I); entre $6,4 \times 10^{-6} - 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (pico II) e $2,0 \times 10^{-5} - 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (pico III). Em concentrações superiores observa-se desvio da linearidade provavelmente devido a

adsorção do corante sobre o eletrodo descartável. A sensibilidade e os valores de limite de detecção (LD) correspondentes a cada curva estão também sumarizados na Tabela. 2. Estes resultados indicam que o corante pode ser monitorado até níveis de $7,1 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ através da onda de redução do cromóforo (pico I) e até $1,9 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ tomando-se o pico II da redução do grupo reativo como base que apresenta maior potencialidade analítica. Deste modo é possível concluir que os eletrodos de carbono impresso poderiam ser uma excelente alternativa para monitoramento do corante em relação aos métodos analíticos tradicionais, oferecendo simplicidade, precisão e sensibilidade adequada para monitoramento do corante tanto no banho de tintura quanto nos rejeitos industriais.

Análise Voltamétrica da forma hidrolisada do Corante RB4

A seguir, a determinação da porção inativa do corante foi avaliada utilizando-se o método da adição de padrão e avaliando-se a intensidade relativa da fração hidrolisada (C_{OH}) frente à concentração do corante em original (C). Isto é, considerando que o sinal de redução referente ao segundo pico de redução trata-se da redução do grupo reativo presente na molécula do corante RB4, e que este na forma hidrolisada suprime o sinal de redução, a intensidade de corrente do pico remanescente (II) seria correspondente apenas às moléculas do corante que não sofreram hidrólise. Desta maneira, observou-se que a fração de moléculas ativas em relação a do corante hidrolisado segue a seguinte relação: $(C/C_{OH}) = [0,30500 \times (I_{p1} / I_{p2}) - 1]$.

Considerando que a intensidade de corrente do pico II (redução do grupo reativo) poderia ser utilizada para monitorar a porcentagem de corante hidrolisado em relação ao corante original, investigou-se a seguir a influência da temperatura e do tempo de aquecimento sobre a amostra do corante RB4 avaliando-se a diminuição da intensidade do pico de redução frente ao corante original. Para tal, situações semelhantes aquela usada nos banhos de tintura da indústria têxtil foram simuladas. Amostras do corante foram submetidas a aquecimento em banho termostático durante tempo controlado entre 0 a 180 min e temperatura entre 50 °C a 90 °C. A seguir cada amostra

foi neutralizada com HCl e ajustada para solução KCl/HCl pH1,0. Os resultados obtidos para as diferentes temperaturas em função do tempo de banho estão apresentados na Fig. 5. É possível observar uma sucessiva diminuição do pico de redução do grupo clorotriazina em função do tempo de aquecimento em qualquer temperatura, entretanto sob temperaturas mais brandas (50 e 60 °C), o processo de hidrólise limita-se a uma redução de 30% da forma ativa do corante. Por outro lado, sob temperaturas superiores tais como 90%, observa-se uma acentuada diminuição do corante na sua forma reativa atingindo uma porcentagem de 80% de redução após três horas de aquecimento. Estes resultados indicam que a técnica de voltametria de pulso diferencial usando eletrodos de carbono impresso poderia ser uma excelente ferramenta para avaliação da porcentagem de corante ativo /inativo no banho de tintura. O método proposto apresenta grandes vantagens em relação aos métodos espectrofotométricos usuais, por permitir o monitoramento do grupo reativo do corante em baixa concentração, enquanto os métodos espectrofotométricos não apresentam nenhuma mudança no sinal espectral após a inativação do mesmo, uma vez que o sinal analítico baseia-se fundamentalmente no grupo cromóforo.

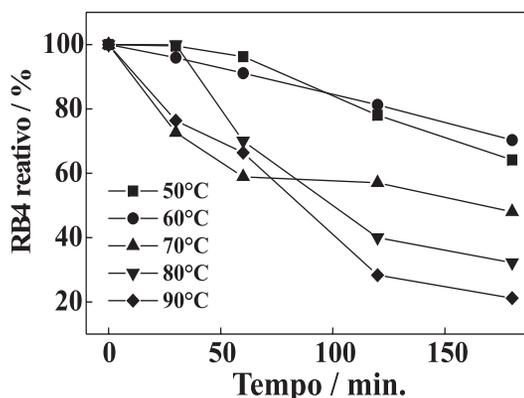


Figura 5. Gráfico da variação do corante RB4 na forma reativa para diferentes temperaturas em função do tempo de banho para 0, 30, 60, 120 e 180 minutos.

Conclusões

Os resultados obtidos indicam que eletrodos descartáveis de carbono impresso podem ser usados para monitoramento de corantes reativos portando grupos antraquinona como cromóforo e grupos clorotriazina como grupo reativo, em baixa concentração de forma simples e rápida usando voltametria de pulso diferencial. O método pode ser usado para discriminar o corante na forma ativa em relação à fibra e na forma hidrolisada, com possibilidade de aplicação tanto na indústria têxtil quanto no seu monitoramento de efluentes aquáticos. Os

eletrodos de carbono impresso oferecem uma opção econômica e simplicidade de manuseio pelo arranjo dos três eletrodos de forma simples em relação aos sistemas eletroquímicos convencionais.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências de fomento FAPESP, CAPES e CNPq.

Recebido em: 14/03/2005

Aceito em: 26/04/2005

M. F. Bergamini, F. C. M. de Oliveira e M. V. B. Zanoni. Voltammetric analysis of the reactive dye based on anthraquinone using a screen printed carbon electrode.

Abstract: The reactive dye, C.I. Reactive Blue 4 (RB4), bearing anthraquinone groups as the chromophoric moiety and dichlorotriazine groups as reactive groups, can be detected at micromolar levels using a screen-printed carbon electrode under differential pulse voltammetric conditions. Linear calibration graphs were obtained for reactive dye, from 3.4×10^{-6} to 3.0×10^{-4} mol L⁻¹ in KCl solution pH 1.0. The method was successfully applied to determination of hydrolysed RB4 dye monitoring the relative peak current intensities corresponding to reductive peaks attributed to the reactive group at -1.1 V (vs. printed carbon).

Keywords: Reactive blue 4 dye; screen-printed carbon electrode; dye determination.

Referências

- [1] K. Venkataraman The chemistry of synthetic dyes—the reactive dyes, vol. VI. New York: Academic, 1972.
- [2] P. A. Carneiro, M. E. Osugi, C. S. Fugivara, N. Boralle, M. Furlan, M. V. B. Zanoni,; Chemosphere; No Prelo.
- [3] M. S. T. Goncalves, E. M. S. Pinto, P. Nkeonye, A. M. F. Oliveira-Campos, Dyes and Pigments 64 (2005) 135.
- [4] F. Torrades, J. Garcia-Montano, J. A. Garcia-Hortal, X. Domenech, J. Peral, Solar Energy 77 (2004) 573.
- [5] P. P. Zamora, A. Kunz, S. G. Moraes, R. Pelegrini, P. C. Moleiro, J. Reyes, N. Duran, Chemosphere 38 (1999) 835.
- [6] Y. Okada, A. Sugane, A. Watanabe, Z. Morita, Dyes and Pigments 38 (1998) 19.
- [7] R. Bianchini, C. Pinzino, M. Zandomenighi, Dyes and Pigments 55 (2002) 59.
- [8] M. Gorenssek, Dyes and Pigments 40 (1999) 255.
- [9] V. Murtagh, J. A. Taylor, Dyes and Pigments 63 (2004) 17.
- [10] A. Hansa, V. L. Pillay, C. A. Buckley, Water Science and Technology 39 (1999) 169.
- [11] P. A. Carneiro, C. S. Fugivara, R. P. Nogueira, N. Boralle, M.; V. B. Zanoni, Portugal. Electrochim. Acta (2003) 49.
- [12] M. V. B. Zanoni, A. G. Fogg, J. Barek, J. Zima, Anal. Chim. Acta 349 (1997) 101.
- [13] Y. H. Lee, S. G. Pavlostathis, Water Res. 38 (2004) 1838.
- [14] P. A. Carneiro, M. E. Osugi, C. S. Fugivara, N. Boralle, M. Furlan, M. V. B. Zanoni, Chemosphere, 59 (2005) 431-439.
- [15] A. G. Fogg, A. Rahim, H. M. Yusoff, R. Ahmad, Talanta 44 (1997) 125.
- [16] H. M. Yusoff, A. Rahim, A. G. Fogg, R. Ahmad, Talanta 47 (1998) 797.
- [17] J. P. Hart, S. A. Wring; Trends Anal. Chem. 16 (1997) 89.
- [18] J. Wang; Analyst 119 (1994) 763.
- [19] V. B. Nascimento; L. Angnes; Quim. Nova 21(5) (1998) 614.
- [20] K. Ashley, J. Hazardous, J. Mat. 1 (2003) 102.
- [21] K. C. Honeychurch,; J. P. Hart; Trends Anal. Chem. 22(7,8) (2003) 456.
- [22] J. P. Hart, S. A. Wring, Electroanalysis 6 (1994) 617.
- [23] M. V. B. Zanoni, A. G. Fogg, J. Barek, J. Zima, Analytica Chimica Acta 349 (1997) 101.
- [24] J. C. Miller, J. N. Miller, Statistics for analytical chemistry, 3^a ed, Chichester, Ellis Horwood limited, 1993, Ch. 5.
- [25] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications; John Wiley & Sons; New York, 2001. Ch 4.