



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**MÉRCIA VIEIRA DA SILVA SANT'ANNA**

**SENSORES ELETROQUÍMICOS BASEADOS EM BIOCARVÃO E  
DERIVADOS DE GRAFENO PARA A DETERMINAÇÃO DE  
CARBARIL, CARBENDAZIM E PARAQUATE EM AMOSTRAS DE  
ÁGUA E ALIMENTOS**

***ELECTROCHEMICAL SENSORS BASED ON BIOCHAR AND  
GRAPHENE DERIVATIVES FOR DETERMINATION OF  
CARBARYL, CARBENDAZIM AND PARAQUAT IN WATER AND  
FOOD SAMPLES***





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**MÉRCIA VIEIRA DA SILVA SANT'ANNA**

**SENSORES ELETROQUÍMICOS BASEADOS EM BIOCARVÃO E  
DERIVADOS DE GRAFENO PARA A DETERMINAÇÃO DE  
CARBARIL, CARBENDAZIM E PARAQUATE EM AMOSTRAS DE  
ÁGUA E ALIMENTOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Doutora em Química.

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliana Midori Sussuchi**

**Coorientador: Prof. Dr. Márcio Fernando Bergamini**

***ELECTROCHEMICAL SENSORS BASED ON BIOCHAR AND  
GRAPHENE DERIVATIVES FOR DETERMINATION OF  
CARBARYL, CARBENDAZIM AND PARAQUAT IN WATER AND  
FOOD SAMPLES***

*Doctorate thesis presented to the Graduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain Ph.D. in Chemistry.*



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

S232s Sant'Anna, Mércia Vieira da Silva.  
Sensores eletroquímicos baseados em biocarvão e derivados de grafeno para a determinação de carbaril, carbendazim e paraquate em amostras de água e alimentos / Mércia Vieira da Silva Sant'anna; orientadora Eliana Midori Sussuchi. – São Cristóvão, SE, 2022.  
186 f.; il.

Tese (doutorado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2022.

1. Eletrodos. 2. Detectores. 3. Biomassa. 4. Carvão. 5. Pesticidas. I. Sussuchi, Eliana Midori, orient. II. Título.

CDU 554.076.32



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
 MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
 UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
 Programa de Pós-Graduação em Química  
 PPGQ



### FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de Mércia Vieira da Silva Sant'Anna apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 24/02/2022.

*Eliana Midori Sussuchi*

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Eliana Midori Sussuchi  
 Departamento de Química - UFS

*Alberto Wisniewski Junior*

---

Prof. Dr. Alberto Wisniewski Junior  
 Departamento de Química - UFS

*Fátima Gimenez*

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fátima Gimenez  
 Departamento de Química - UFS

*Luiz Humberto Marcolino Junior*

---

Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Junior  
 Universidade Federal do Paraná

*Nelson Ramos Stradiotto*

---

Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto  
 Universidade Estadual Paulista

## RESUMO

Os sensores eletroquímicos são dispositivos capazes de reconhecer e quantificar espécies de natureza orgânica ou inorgânica, com a máxima especificidade possível. Dessa forma, esses dispositivos podem ser aplicados para a detecção de pesticidas em diversas amostras complexas. Frente ao exposto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver eletrodos modificados à base de biocarvão e derivados de grafeno para a obtenção de sensores e aplicar para a determinação voltamétrica dos pesticidas paraquate (PQ), carbendazim (CBZ) e carbaril (CBR) em amostras de água e amostras de alimentos. As amostras de biocarvão foram obtidas a 400 °C (B4), 500 °C (B5) e 600 °C (B6) a partir da biomassa da espécie *Eichhornia crassipes*, mais conhecida por aguapé. A biomassa e as amostras de biocarvão foram caracterizadas por diversas técnicas de análise, e foi observado que a variação da temperatura de pirólise promoveu a formação de grupos funcionais característicos da degradação de biomassa lignocelulósica. A ativação ácida das amostras de biocarvão resultou na formação de mais grupamentos oxigenados e nitrogenados na superfície dos materiais, além de aumentar a área superficial. As sínteses dos derivados de grafeno (óxido de grafeno – GO e óxido de grafeno reduzido – rGO) resultaram na formação de nanoestruturas características, de acordo com a morfologia e composição estrutural que esses materiais apresentaram. Para a determinação de PQ, foi desenvolvido um eletrodo modificado com biocarvão ativado (B4A) e rGO (E-rGO/B4A), e foi aplicado a amostras de água de coco, água residual, alface, mel e suco de limão, apresentando valores de recuperações de 87,7% a 103,8%. O eletrodo modificado com biocarvão precursor e rGO (E-rGO/B4) foi aplicado de forma sensível e seletiva para a determinação de CBZ em amostras de água potável, água residual, folhas de alface e suco de laranja. Duas estratégias foram avaliadas nas etapas de pré-concentração e medidas voltamétricas (metodologia *in-situ* e metodologia *ex-situ*). A metodologia *ex-situ* apresentou melhor desempenho analítico e os valores de recuperação do método desenvolvido variaram de 77,7% a 122,0%. Um novo método analítico foi desenvolvido para a determinação simultânea de CBZ e CBR empregando o eletrodo E-rGO/B4, porém, apresentou altos limites de detecção ( $11,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) e quantificação ( $60,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) para o CBR, o que torna viável a aplicação do eletrodo para uma determinação de carbendazim na presença de carbaril. Dessa forma, neste trabalho foram desenvolvidos e aplicados novos sensores eletroquímicos à base de biocarvão de aguapé e derivados de grafeno para determinações sensíveis e seletivas de pesticidas em amostras de natureza complexa.

**Palavras-chave:** Eletrodos de Pasta de Carbono. Materiais carbonáceos. Carbaril. Carbendazim. Paraquate.

## ABSTRACT

*Electrochemical sensors are devices able of recognizing and quantifying species of organic or inorganic nature, with the maximum possible specificity. In this way, these devices can be applied for the detection of pesticides in diverse complex samples. According to the above, the objective of this work was to develop modified electrodes based on biochar and graphene derivatives to obtain sensors and apply for voltammetric determination of the pesticides paraquat (PQ), carbendazim (CBZ), and carbaryl (CBR) in water and food samples. Biochar samples were obtained at 400 °C (B4), 500 °C (B5) and 600 °C (B6) from the biomass of the *Eichhornia crassipes* species, common known as water hyacinth. The biomass and biochar samples were characterized by different analysis techniques, and it was observed that the variation of the pyrolysis temperature promoted the formation of functional groups characteristic of the degradation of lignocellulosic biomass. The acid activation of the biochar samples resulted in the formation of more oxygen and nitrogen groups on the material surface, in addition to increasing the surface area. The syntheses of graphene derivatives (graphene oxide – GO and reduced graphene oxide – rGO) resulted in the formation of characteristic nanostructures, according to the morphology and structural composition of these materials. For the determination of PQ, an electrode modified with activated biochar (B4A) and rGO (E-rGO/B4A) was developed, and it was successfully applied to samples of coconut water, wastewater, lettuce, honey, and lemon juice, showing recovery values from 87.7% to 103.8%. The electrode modified with precursor biochar and rGO (E-rGO/B4) was applied sensitively and selectively for the CBZ determination in drinking water, wastewater, lettuce leaves, and orange juice samples. Two strategies were evaluated in the stages of pre-concentration and voltammetric measurements (in-situ methodology and ex-situ methodology). The ex-situ methodology presented better analytical performance and the recovery values of the developed method ranged from 77.7% to 122.0%. A new analytical method was developed for the simultaneous determination of CBZ and CBR using the E-rGO/B4 electrode, however, it presented high detection limits ( $11.8 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) and quantification ( $60.0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) for CBR, which makes it feasible to apply the electrode for determination of carbendazim in the presence of carbaryl. Thus, in this work, were developed and applied new electrochemical sensors based on water hyacinth biochar and graphene derivatives for sensitive and selective determinations of pesticides in samples of a complex nature.*

**Keywords:** Carbon Paste Electrodes. Carbonaceous materials. Carbaryl. Carbendazim. Paraquat.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### Artigos Relacionados à Tese

1. Sant'Anna, Mércia V. S.; Silva, Jonatas O. S.; Gevaerd, Ava; Lima, Lucas S.; Monteiro, Michael D. S.; Carregosa, Ingrid S. C.; Wisniewski, Alberto; Marcolino-Junior, Luiz H.; Bergamini, Márcio F.; Sussuchi, Eliana M. Selective Carbonaceous-Based (nano)Composite Sensors for Electrochemical Determination of Paraquat in Food Samples. *Food Chemistry*. **2022**, 373, 131521.
2. Sant'Anna, Mércia V. S.; Carvalho, Sanny W. M. M.; Gevaerd, Ava; Silva, Jonatas O. S.; Santos, Ewerton; Carregosa, Ingrid S. C.; Wisniewski, Alberto; Marcolino-Junior, Luiz H.; Bergamini, Márcio F.; Sussuchi, Eliana M. Electrochemical Sensor Based on Biochar and Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Carbendazim Determination. *Talanta*. **2020**, 220, 121334.

### Outros Artigos em Parceria

1. Macedo, José Fernando; Alves, Anderson A. C.; Sant'Anna, Mércia V. S.; Cunha, Frederico G. C.; Sussuchi, Eliana M. Electrochemical Determination of Carbendazim in Grapes and Their Derivatives by an Ionic Liquid-Modified Carbon Paste Electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*. **2022**, 52, 729-742.
2. Monteiro, Michael D. S.; Sant'Anna, Mércia V. S.; Santos Junior, José C.; Macedo, José F.; Alves, Anderson A. C.; Silva, Jonatas O. S.; Gimenez, Iara F.; Sussuchi, Eliana M. Reduced Graphene Oxide-Based Sensor for 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol Voltammetric Determination in Wastewater, Tablets and Synthetic Urine Samples. *Electroanalysis*. **2022**, 34, 1.
3. Silva, Jonatas O. S.; Sant'Anna, Mércia V. S.; Gevaerd, Ava; Lima, Jéssica B. S.; Monteiro, Michael D. S.; Carvalho, Sanny W. M. M.; Sussuchi, Eliana M. A Novel Carbon Nitride Nanosheets-based Electrochemical Sensor for Determination of Hydroxychloroquine in Pharmaceutical Formulation and Synthetic Urine Samples. *Electroanalysis*. **2021**, 33, 1-10.
4. Gadelha, Lukas G.; Frena, Morgana; Damasceno, Flaviana C.; Santos, Ewerton; Sant'Anna, Mércia V. S.; Vinhas, Manuela A.; Barreto, Tayssa S. A.; Alexandre, Marcelo R. Distribution Patterns of Aliphatic Hydrocarbons in Sediments from a Tropical Estuarine System. *Marine Pollution Bulletin*. **2019**, 49, 110607.
5. Silva, Jonatas O. S.; Lima, Jéssica B. S.; Carvalho, Sanny W. M. M.; Sant'Anna, M. V. S.; Júnior, José Carlos S.; Farias, Ravir R.; Victor, Maurício M.; Sussuchi, Eliana M. Electrode Modified with 1,3-bis (4-butyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)propan-2-ol for Electrochemical Determination of Cu(II) Ions in Cabbage Cultivated with Bordeaux Syrup. *Brazilian Journal of Analytical Chemistry*. **2019**, 6, 67-79.
6. Severiano, Josemberg A.; Silva, Abraão S.; Sussuchi, Eliana M.; Sant'Anna, Mércia V. S.; Cunha, Matheus A.; Bergmann, Carlos P.; Griza, Sandro. Corrosion Damages of Flow Regulation Valves for Water Injection in Oil Fields. *Engineering Failure Analysis*. 2018, 96, 362-373.

7. Barbosa, José Carlos S.; Santos, Lukas G. G. V.; Sant'Anna, Mércia V. S.; Souza, Michel R. R.; Damasceno, Flaviana C.; Alexandre, Marcelo R. Seasonal Distribution of Aliphatic Hydrocarbons in the Vaza Barris Estuarine System, Sergipe, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. **2016**, 104, 343-346.

### Capítulos de Livros Publicados

1. Sant'Anna, Mércia V. S.; Gevaerd, Ava; Silva, Jonatas O. S.; Limas, Lucas S.; Macedo, José F.; Monteiro, Michael D. S.; Wisniewski Jr., Alberto; Bergamini, Márcio F.; Sussuchi, Eliana M. *Biocarvão Ativado e Óxido de Grafeno Reduzido Aplicados em Sensor Eletroquímico para a Determinação de Paraquate*. In: Paniagua, Cleiseano E. S. (Org.). *Trabalhos nas Áreas de Fronteira da Química* 2. 2 ed. Ponta Grossa: Atena, 2021, 85-98.
2. Almeida, Pedro R. C.; Monteiro, Michael D. S.; Silva, Jonatas O. S.; Santos Junior, José C.; Macedo, José F.; Alves, Anderson A. C.; Sant'Anna, Mércia V. S.; Sussuchi, Eliana M.; Lima, Lucas S. *Síntese Hidrotermal de Nanopartículas de Carbono a Partir de Glicose e Ureia*. In: Paniagua, Cleiseano E. S. (Org.). *Trabalhos nas Áreas de Fronteira da Química*. 1 ed. Ponta Grossa: Atena Editora, 2021, 112-122.
3. Alves, Anderson A. C.; Monteiro, Michael D. S.; Almeida, Pedro R. C.; Silva, Jonatas O. S.; Santos Junior, José C.; Macedo, José F.; Sant'Anna, Mércia V. S.; Lima, Lucas S.; Santos, José Felipe; Sussuchi, Eliana M. *Deteção de Ciprofloxacina Aplicando um Sensor Eletroquímico à Base de Derivado do Grafeno e Líquido Iônico*. In: Paniagua, Cleiseano E. S. (Org.). *Trabalhos nas Áreas de Fronteira da Química* 2. 2 ed. Ponta Grossa: Atena Editora, 2021, 72-84.
4. Macedo, José Fernando; Alves, Anderson A. C.; Sant'Anna, Mércia V. S.; Monteiro, Michael D. S.; Santos Junior, José C.; Silva, Jonatas O. S.; Santos, José F.; Almeida, Pedro R. C.; Cunha, Frederico G. C.; Sussuchi, Eliana M. *Líquido Iônico Prótico para a Construção de Sensor Eletroquímico Aplicado na Deteção de Pesticida*. In: Paniagua, Cleiseano E. S. (Org.). *Trabalhos nas Áreas de Fronteira da Química* 2. 2 ed. Ponta Grossa: Atena Editora, 2021, 56-71.
5. Damasceno, Flaviana C.; Alexandre, Marcelo R.; Souza, Michel R. R.; Batista, T. C.; Sant'Anna, Mércia V. S.; Santana, G. S. *Hidrocarbonetos do Petróleo nas Águas Marinhas da Bacia de Sergipe e Sul de Alagoas*. In: Moreira, D. L.; Carneiro, M. E. R.; Silva, A. P.; Schwamborn, R. (Org.). *Geoquímica e Bentos do Talude Continental de Sergipe-Alagoas*. 1 ed. São Cristóvão: Editora UFS, 2019, 112-143.

### Capítulos de Livro em Submissão

1. Sussuchi, Eliana M.; Sant'Anna, Mércia V. S.; Lima, Lucas S.; Macedo, José F.; Bergamini, Márcio F. *Biocarvão em Sensores Eletroquímicos*. 2022.
2. Lima, Lucas S.; Matos, Tassya T. S.; Sant'Anna, Mércia V. S.; Fornari, Mayara R.; Mangrich, Antonio S.; Sussuchi, Eliana M. *Biocarvão em Processos Adsorptivos*. 2022.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1</b> – Estrutura representativa do biocarvão e as possíveis interações com compostos inorgânicos (a) e orgânicos (b). _____	6
<b>Figura 2</b> – Representação de algumas estruturas alotrópicas do carbono e que podem ter o grafeno como base. _____	10
<b>Figura 3</b> – Esquema da síntese do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido pelo processo de esfoliação do grafite. _____	11
<b>Figura 4</b> – Mecanismo de identificação dos sensores. _____	13
<b>Figura 5</b> – Sistema eletroquímico composto por três eletrodos. _____	17
<b>Figura 6</b> – Sinais gerados para voltametria de pulso diferencial: (a) medida do pulso e (b) voltamograma de pulso diferencial anódico – referente à oxidação. _____	18
<b>Figura 7</b> – Fórmula estrutural planar (a) e 2D (b) do paraquate. _____	21
<b>Figura 8</b> – Fórmula estrutural planar (a) e 2D (b) do carbendazim. _____	22
<b>Figura 9</b> – Fórmula estrutural planar (a) e 2D (b) do carbaril. _____	23
<b>Figura 10</b> – Procedimento da titulação de Boehm para as amostras de biocarvão. _____	35
<b>Figura 11</b> – Fluxograma das sínteses do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido. _____	37
<b>Figura 12</b> – Processo de obtenção dos eletrodos a base de pasta de carbono (a). Leitura voltamétrica e renovação da superfície do eletrodo de trabalho (b). _____	40
<b>Figura 13</b> – Metodologia <i>in-situ</i> : pré-concentração e leitura voltamétrica do analito na mesma célula (a); Metodologia <i>ex-situ</i> : pré-concentração do analito em uma célula contendo eletrólito suporte específico e leitura voltamétrica em uma célula diferente, contendo apenas uma solução eletrolítica (b). _____	46
<b>Figura 14</b> – Curvas de análise termogravimétrica (a) e derivadas termogravimétricas (b) para a biomassa EC e para as amostras de biocarvão B4, B5 e B6. _____	59
<b>Figura 15</b> – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de biomassa EC, biocarvão precursor (B4, B5 e B6) e ativado (B4A, B5A e B6A) em KBr. _____	64

- Figura 16** – Imagens de MEV da biomassa EC (a e b); biocarvões precursores: B4 (c), B5 (e) e B6 (g); e biocarvões ativados: B4A (d), B5A (f) e B6A (h). \_\_\_\_ 67
- Figura 17** – Imagens de MET para o GO (a-b) e para o rGO (c-e). \_\_\_\_\_ 72
- Figura 18** – Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível para as amostras de GO e rGO em suspensão aquosa. \_\_\_\_\_ 74
- Figura 19** – Espectros Raman para o GO e rGO. \_\_\_\_\_ 75
- Figura 20** – Voltamogramas de pulso diferencial dos eletrodos E-rGO/B4, E-rGO/B5, E-rGO/B6, E-rGO/B4A, E-rGO/B5A e E-rGO/B6A na presença de  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de PQ com pré-concentração em tampão de acetato (pH 6,0), por 7 min e OCP. Condições voltamétricas de varredura: tampão acetato (pH 5,0),  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta_{EP} = 5 \text{ mV}$  e  $t = 20 \text{ ms}$  (a). Intensidades relativas de  $I_{pc}$  dos eletrodos de (a) na pré-concentração de paraquate (b). \_\_\_\_\_ 79
- Figura 21** – Voltamogramas de pulso diferencial dos eletrodos EPC, E-rGO, E-B4A e E-rGO/B4A na presença de  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de PQ em tampão acetato (pH 6,0) por 7 min e OCP. Condições voltamétricas de stripping: tampão acetato pH 5,0,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta_{EP} = 5 \text{ mV}$  e  $t = 20 \text{ ms}$  (a). Intensidades relativas de  $I_{pc}$  para eletrodos obtidas em (a) (b). Representação de possíveis interações entre a superfície do biocarvão e o paraquate (c). Mecanismo de redução do PQ (d). \_\_\_\_\_ 81
- Figura 22** – Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo E-rGO/B4A na presença de  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de PQ em tampão de acetato (pH 6,0), em OCP. Condições de leitura voltamétrica: tampão acetato (pH 5,0),  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta_{EP} = 5 \text{ mV}$  e  $t = 20 \text{ ms}$ . Gráfico inserido: curvas de correlação entre a intensidade de corrente de pico catódico e diferentes tempos de pré-concentração (0 a 30 min) nas concentrações de  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  (■) e  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  (▀) de PQ (a). Intensidade da corrente catódica em função da quantidade de modificadores rGO e AB4 no eletrodo E-rGO/B4A (b). \_\_\_\_\_ 83
- Figura 23** – Variação do pH da célula de pré-concentração (■) e da célula de leitura voltamétrica (▀). \_\_\_\_\_ 85
- Figura 24** – Leituras voltamétrica para otimização da velocidade de varredura ( $v$ ), tempo de pulso e amplitude de pulso ( $\Delta_{EP}$ ). \_\_\_\_\_ 86

**Figura 25** – Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo E-rGO/B4A na presença de  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de PQ, antes (–) e após (–) o processo de otimização dos parâmetros. \_\_\_\_\_ 87

**Figura 26** – Voltamogramas de pulso diferencial para a construção de curva analítica (a). Correlação linear entre a corrente de pico e a concentração de PQ na faixa de  $0,74 - 9,82 \mu\text{mol L}^{-1}$ , em condições de pré-concentração em tampão acetato pH 5,0 por 5 min em OCP, e leitura voltamétrica em célula contendo tampão BR pH 6,0,  $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta_{EP} = 100 \text{ mV}$  e  $t = 30 \text{ ms}$  (b). \_\_\_\_\_ 89

**Figura 27** – Variação do sinal analítico do PQ na presença de  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$  de glifosato (GLI), ametrina (AME) e carbendazim (CBZ), e na presença de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de outras substâncias concomitantes de natureza orgânica e inorgânica. A linha tracejada indica a média relativa da intensidade de corrente de PQ ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) na ausência das substâncias concomitantes. \_\_\_\_\_ 91

**Figura 28** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos pela adição de PQ em água de coco (a), água residual (c), mel (e), folhas de alface (g) e suco de limão (i). Curvas de calibração correspondentes às matrizes de água de coco (b), água residual (d), mel (f), folhas de alface (h) e suco de limão (j), usando intervalos de concentração de  $1,5$  a  $4,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ . \_\_\_\_\_ 93

**Figura 29** – Intensidades relativas de  $I_{pa}$  para os eletrodos EPC, E-rGO, E-B4, E-B5, E-B6, E-rGO/B4, E-rGO/B5 e E-rGO/B6 na presença de CBZ (a); voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o EPC, E-rGO, E-B4 e E-rGO/B4 na presença de  $8,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ, tampão fosfato (pH 4,0), tempo de pré-concentração de 10 min e  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$  (b). \_\_\_\_\_ 97

**Figura 30** – Espectros de impedância de Nyquist obtidos para cada eletrodo na presença de  $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ, sob condição de potencial de circuito aberto, frequência de 100 kHz a 0,1 Hz e amplitude de 10 mV com 10 pontos de dados por década de frequência (a); mecanismo de oxidação sugerido para o CBZ (b). \_\_\_\_\_ 99

**Figura 31** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ em diferentes tempos de pré-concentração em tampão fosfato (pH 4,0) empregando o eletrodo E-rGO/B4 e leitura voltamétrica usando  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta_{EP} = 20 \text{ mV}$  e  $t = 50 \text{ ms}$  (a). Intensidades de corrente obtidas para os dois níveis de concentração estudados:  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $8,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  (b). \_\_\_\_\_ 101

- Figura 32** – Voltamogramas de pulso diferencial anódico empregando eletrodos de E-rGO/B4 com diferentes teores de modificação (9,0%, 18,0% e 27,0%) em solução tampão fosfato (pH 4,0) contendo  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_{\text{EP}} = 20 \text{ mV}$  e  $t = 50 \text{ ms}$  (a). Variação da intensidade corrente de pico anódico em função do teor de modificador (b). \_\_\_\_\_ 102
- Figura 33** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos usando E-rGO/B4 para estudo de pH na presença de  $8,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ em tampão BR (pH 2,0 a 8,0),  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_{\text{EP}} = 20 \text{ mV}$  e  $t = 50 \text{ ms}$  (a). Correlação de  $I_{\text{pa}}$  e  $E_{\text{pa}}$  versus variação de pH (b). \_\_\_\_\_ 104
- Figura 34** – Gráfico de distribuição das espécies do carbendazim com a variação de pH. Fonte: Extraído de Chemicalize [157]. \_\_\_\_\_ 105
- Figura 35** – Voltamogramas de pulso diferencial anódico obtidos para E-rGO/B4 usando tampão acetato (pH 4,0) contendo  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ para pré-concentração e leituras voltamétricas feitas em tampão BR em diferentes intervalos de pH (3,0 a 9,0),  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_{\text{EP}} = 20 \text{ mV}$  e  $t = 50 \text{ ms}$  (a). Correlação de  $I_{\text{pa}}$  e  $E_{\text{pa}}$  versus variação de pH (b). \_\_\_\_\_ 107
- Figura 36** – Medidas voltamétricas para otimização da (a) velocidade de varredura ( $v$ ), (b) amplitude de pulso ( $\Delta E_{\text{EP}}$ ) e (c) tempo de pulso ( $t$ ). \_\_\_\_\_ 109
- Figura 37** – Voltamogramas de pulso diferencial anódico obtidos para E-rGO/B4 usando  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ em condições experimentais antes do processo de otimização (–) e após o processo de otimização (–), utilizando a metodologia *ex-situ*. \_\_\_\_\_ 110
- Figura 38** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos usando a metodologia *in-situ* para construção de curva analítica (a). Correlação linear entre  $I_{\text{pa}}$  e a concentração de CBZ na faixa de  $30 - 830 \text{ nmol L}^{-1}$ , em tampão fosfato (pH 4,0) e leitura voltamétrica na mesma célula,  $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_{\text{EP}} = 40 \text{ mV}$  e  $t = 10 \text{ ms}$  (b). Voltamogramas de pulso diferencial obtidos usando a metodologia *ex-situ* para construção de curva analítica (c). Correlação linear entre  $I_{\text{pa}}$  e a concentração de CBZ na faixa de  $30 - 900 \text{ nmol L}^{-1}$ , em tampão acetato (pH 4,0) e leitura voltamétrica em célula contendo tampão BR (pH 7,0),  $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_{\text{EP}} = 40 \text{ mV}$  e  $t = 10 \text{ ms}$  (d). \_\_\_\_\_ 112

**Figura 39** – Variação do sinal de CBZ na presença de 0,5 mmol L<sup>-1</sup> de compostos orgânicos e alguns íons, usando uma proporção de 10:1 (concomitante:CBZ).

\_\_\_\_\_ 115

**Figura 40** – Voltamogramas de pulso diferencial representativos obtidos para determinação de CBZ na amostra de suco de laranja (a), folhas de alface (c), água potável (e) e águas residuais (g). Curvas de adição padrão representativas obtidas para determinação de CBZ em suco de laranja (b), folhas de alface (d), água potável (f) e águas residuais (h) usando a metodologia *ex-situ*. \_\_\_\_\_ 116

**Figura 41** – Espectro de massa da amostra de suco de laranja sem adição de CBZ (a) e contendo 69,5 nmol L<sup>-1</sup> de CBZ (b). \_\_\_\_\_ 117

**Figura 42** – Espectro de massa da amostra de folhas de alface sem adição de CBZ (a) e contendo 69,5 nmol L<sup>-1</sup> de CBZ (b). \_\_\_\_\_ 117

**Figura 43** – Espectro de massa da amostra de água potável sem adição de CBZ (a) e contendo 69,5 nmol L<sup>-1</sup> de CBZ (b). \_\_\_\_\_ 118

**Figura 44** – Espectro de massa da amostra de água residual sem adição de CBZ (a) e contendo 69,5 nmol L<sup>-1</sup> de CBZ (b). \_\_\_\_\_ 118

**Figura 45** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o EPC, E-rGO, E-B4 e E-rGO/B4 na presença de 8,0 μmol L<sup>-1</sup> de CBZ e 100,0 μmol L<sup>-1</sup> de CBR, tampão fosfato (pH 4,0), tempo de pré-concentração de 10 min,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta_{EP} = 20 \text{ mV}$  e  $t = 50 \text{ ms}$  (a). Intensidade relativa de  $I_{pa}$  para os eletrodos de a (b). Mecanismo de oxidação eletroquímica do carbaril (c). \_\_\_\_\_ 123

**Figura 46** – Gráfico de Pareto para o planejamento de experimentos 2<sup>2</sup> com duplicata no ponto central e pontos axiais. \_\_\_\_\_ 126

**Figura 47** – Curva para os valores observados *versus* os valores preditos. 129

**Figura 48** – Superfície de resposta para o tempo de acumulação e velocidade de varredura. \_\_\_\_\_ 130

**Figura 49** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a determinação simultânea de CBZ e BCR usando o método de adição padrão para a construção das curvas analíticas (a). Correlação linear entre  $I_{pa}$  e a concentração de CBZ na faixa de 0,2 – 3,5 μmol L<sup>-1</sup> (b). Correlação linear entre  $I_{pa}$  e a concentração de BCR na faixa de 30,0 – 100,0 μmol L<sup>-1</sup> (c). A pré-concentração foi realizada em tampão fosfato (pH 4,0) por 722 s em circuito aberto, e a leitura foi feita sob condições de  $v = 44 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta_{EP} = 30 \text{ mV}$  e  $t = 50 \text{ ms}$ , usando a estratégia *in-situ*. \_\_\_\_\_ 132

**Figura 50** – Variação do sinal de CBZ (a) e CBR (b) na presença de  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  de substâncias orgânicas e inorgânicas, na proporção de 10:1:1 (concomitante:CBZ:CBR). \_\_\_\_\_ 135

**Figura 51** – Intensidades das correntes de pico anódico dos eletrodos de EPC, E-GO, E-rGO, E-B4, E-B5, E-B6, E-GO/B4, E-GO/B5, E-GO/B6, E-rGO/B4, E-rGO/B5 e E-rGO/B6 na presença de  $1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ e  $50,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBR. \_\_\_\_\_ 137

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Reagentes utilizados e suas respectivas procedências e purezas.	29
<b>Tabela 2</b> – Variáveis e respectivos níveis empregados utilizando planejamento para análise multivariada do tempo de acumulação (TA) e da velocidade de varredura (VV).	50
<b>Tabela 3</b> – Matriz do planejamento $2^2$ com duplicata no ponto central e pontos axiais, incluindo os valores reais e codificados para as variáveis tempo de acumulação e velocidade de varredura.	51
<b>Tabela 4</b> – Características físico-químicas da biomassa <i>Eicchornia crassipes</i> e das amostras de biocarvão obtidas a 400, 500 e 600 °C.	57
<b>Tabela 5</b> – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio para a biomassa EC e amostras de biocarvão precursor (B4, B5 e B6) e ativado (B4A, B5A e B6A).	61
<b>Tabela 6</b> – Razão de hidrogênio, oxigênio e nitrogênio obtidas a partir dos dados de análise elementar da biomassa EC e amostras de biocarvão precursor (B4, B5 e B6) e ativado (B4A, B5A e B6A).	62
<b>Tabela 7</b> – Identificação dos grupos funcionais dos espectros de infravermelho das amostras de EC e biocarvão apresentados na Figura 15.	64
<b>Tabela 8</b> – Determinação de grupos ácidos totais na superfície das amostras de biocarvão precursor e ativado pela titulação de Boehm.	66
<b>Tabela 9</b> – Composição elementar semi-quantitativa das amostras de biocarvão precursor e ativado obtidas por análise de EDS.	68
<b>Tabela 10</b> – Propriedades texturais das amostras de biocarvão precursor (B4, B5 e B6) e ativado (B4A, B5A e B6A).	69
<b>Tabela 11</b> – Desempenho analítico do sensor E-rGO/B4A em comparação com outros eletrodos utilizados para a determinação de PQ.	90
<b>Tabela 12</b> – Valores de adição (PQ Add) e recuperação (PQ Rec) de paraquate para amostras complexas (n = 3).	95
<b>Tabela 13</b> – Parâmetros e valores otimizados obtidos para ambas as metodologias desenvolvidas para a detecção de CBZ.	111

<b>Tabela 14</b> – Comparação dos parâmetros de mérito analítico obtidos para o dispositivo proposto e outros dispositivos descritos na literatura para determinação de CBZ. _____	113
<b>Tabela 15</b> – Valores de adição (CBZ Add) e recuperação (CBZ Rec) de CBZ para diferentes amostras (n = 3), utilizando a metodologia <i>ex-situ</i> . _____	119
<b>Tabela 16</b> – Resultados das intensidades de corrente de pico para os compostos CBZ e CBR, e o fator de resposta múltipla para a otimização do tempo de acumulação e velocidade de varredura. _____	125
<b>Tabela 17</b> – Análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático. _____	128
<b>Tabela 18</b> – Parâmetros utilizados para a determinação simultânea de CBZ e CBR. _____	131
<b>Tabela 19</b> – Comparação dos parâmetros de mérito analítico obtidos para o eletrodo E-rGO/B4 e outros dispositivos descritos na literatura para determinação de CBZ e CBR. _____	133
<b>Tabela 20</b> – Variações das correntes de pico anódico aplicando o eletrodo E-rGO/B4 na presença de 500,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de espécies concomitantes. _____	134

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	Propriedades e Aplicações do Biocarvão.....	4
1.2	Síntese, Propriedades e Aplicações do Grafeno.....	9
1.3	Sensores Eletroquímicos .....	12
1.3.1	<i>Avaliação do Desempenho Eletroquímico dos Sensores</i> .....	16
1.4	Pesticidas.....	19
1.4.1	Paraquate.....	20
1.4.2	Carbendazim.....	21
1.4.3	Carbaril.....	23
1.5	Antecedentes da Pesquisa.....	24
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>26</b>
2.1	Objetivo Geral .....	27
2.2	Objetivos Específicos .....	27
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>28</b>
3.1	Reagentes Utilizados .....	29
3.2	Obtenção e Caracterização das Amostras de Biocarvão .....	30
3.2.1	Processo de Obtenção das Amostras de Biocarvão.....	30
3.2.2	Ativação das Amostras de Biocarvão.....	31
3.2.3	Caracterização das Amostras de Biocarvão.....	31
3.2.3.1	Teor de Umidade.....	31
3.2.3.2	Material Volátil.....	32
3.2.3.3	Teor de Cinzas.....	33
3.2.3.4	Análise Termogravimétrica.....	33
3.2.3.5	Análise Elementar.....	33
3.2.3.6	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier.....	34
3.2.3.7	Estimativa de Grupos Funcionais Ácidos Totais.....	35
3.2.3.8	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia.....	36
3.2.3.9	Adsorção e Dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K.....	36
3.3	Síntese e Caracterização dos Derivados de Grafeno .....	36
3.3.1	Síntese do Óxido de Grafeno e do Óxido de Grafeno Reduzido...36	
3.3.2	Caracterização do Óxido de Grafeno e do Óxido de Grafeno Reduzido.....	38

3.3.2.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	38
3.3.2.2	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível	38
3.3.2.3	Espectroscopia Raman.....	38
3.4	Determinação de Paraquate .....	39
3.4.1	Construção dos Eletrodos Modificados.....	39
3.4.2	Preparo de Soluções.....	40
3.4.2.1	Soluções de Eletrólito Suporte.....	40
3.4.2.2	Preparo da Solução de Paraquate.....	41
3.4.3	Caracterização Voltamétrica.....	41
3.4.4	Otimização de Parâmetros.....	42
3.4.5	Desempenho Analítico do Método Proposto e Preparo de Amostra. .....	43
3.5	Determinação de Carbendazim.....	44
3.5.1	Obtenção de Eletrodos à Base de Biocarvão e Óxido de Grafeno Reduzido.....	44
3.5.2	Solução de Carbendazim.....	44
3.5.3	Procedimento Eletroquímico.....	44
3.5.4	Estratégias de Determinação Voltamétrica.....	45
3.5.5	Otimização dos Parâmetros.....	46
3.5.6	Desempenho Analítico do Método Proposto e Preparo de Amostra.....	47
3.6	Determinação Simultânea de Carbendazim e Carbaril .....	49
3.6.1	Solução de Carbendazim e Solução de Carbaril.....	49
3.6.2	Otimização dos Parâmetros de Análise Simultânea.....	49
3.6.3	Desenvolvimento do Método Analítico e Avaliação de Espécies Concomitantes.....	52
3.7	Delineamento da Pesquisa .....	53
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>55</b>
4.1	Obtenção e Caracterização das Amostras de Biocarvão .....	56
4.1.1	Caracterização das Amostras de Biocarvão.....	57
4.1.1.1	Teor de Umidade, Material Volátil, Carbono Fixo e Teor de Cinzas.....	57
4.1.1.2	Análise Termogravimétrica.....	58
4.1.1.3	Análise Elementar.....	60
4.1.1.4	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier.....	63
4.1.1.5	Estimativa de Grupos Ácidos Totais.....	65

4.1.1.6	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	66
4.1.1.7	Adsorção e Dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K.....	69
4.2	Obtenção e Caracterização dos Derivados de Grafeno .....	71
4.2.1	Caracterização das Amostras de Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido.....	72
4.2.1.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	72
4.2.1.2	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível	73
4.2.1.3	Espectroscopia Raman.....	75
4.3	Compósitos de Biocarvão Ativado e Óxido de Grafeno Reduzido para Determinação de Paraquate em Amostras de Água e Alimentos .....	77
4.3.1	Desempenho Eletroquímico dos Eletrodos Modificados para a Determinação de Paraquate.....	78
4.3.2	Avaliação dos Parâmetros Experimentais na Resposta do Paraquate.....	82
4.3.3	Desempenho Analítico do Método Proposto e Análises de Amostras Complexas.....	88
4.4	Compósito de Biocarvão e Óxido de Grafeno Reduzido para a Determinação de Carbendazim em Amostras de Água e Alimentos .....	96
4.4.1	Comportamento Eletroquímico do Carbendazim.....	97
4.4.2	Otimização dos Parâmetros Químicos e Instrumentais.....	100
4.4.3	Avaliação do Desempenho Analítico do Método Proposto.....	111
4.4.4	Estudo de Espécies Concomitantes e Determinação de Carbendazim em Amostra Real.....	114
4.5	Compósitos de Biocarvão e Derivados de Grafeno para uma Determinação Simultânea de Carbendazim e Carbaril .....	121
4.5.1	Comportamento Eletroquímico da Análise Simultânea de Carbendazim e Carbaril.....	122
4.5.2	Otimização de Parâmetros de Análise Simultânea.....	124
4.5.3	Desenvolvimento do Método Analítico para Determinação Simultânea.....	131
4.5.4	Estudo da Influência de Espécies Concomitantes na Determinação Simultânea.....	134
4.5.5	Limitações e Novas Perspectivas do Estudo da Determinação Simultânea.....	135
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> _____	<b>139</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS DO TRABALHO</b> _____	<b>142</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> _____	<b>144</b>

*“O que se ama com a alma, vive para sempre.”  
Autor Desconhecido*

*Ao meu filho, dedico.*

## Agradecimentos

*Louvado seja Deus por tantas graças e bênçãos, por me permitir realizar esse grande sonho e sempre providenciar tudo em minha vida. Gratidão, Senhor!*

*A minha orientadora, Profa. Dra. Eliana Midori Sussuchi, pelo acolhimento no Grupo de Pesquisa em Sensores Eletroquímicos e (nano)Materiais (SEnM), por todo o suporte prestado e por nunca medir esforços para viabilizar toda a pesquisa. Agradeço a confiança e incentivo.*

*Ao meu coorientador, Prof. Dr. Márcio Fernando Bergamini, por ter me acolhido tão bem no Laboratório de Sensores Eletroquímicos (LabSense-UFPR), juntamente com o Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Junior, e por prestarem toda assistência a este trabalho.*

*Ao meu querido esposo, Marcos Sant'Anna, aos meus pais amados, Alexandra Lisboa e Manoel Gaudino, a minhas lindas irmãs, Clécia, Rita de Cássia e Tassiana, por serem meu porto seguro, por todo amor e dedicação a mim.*

*Ao meu grande amigo, Jonatas de Oliveira, por não medir esforços para me auxiliar no desenvolvimento deste trabalho. Agradeço a Deus por tê-lo colocado em meu caminho e se tornado um anjo em minha vida.*

*Aos meus amigos do LCNT, por terem contribuído de forma direta para esta pesquisa, M.e Lucas, M.e Michael, M.e José Carlos, Felipe, M.e José Fernando, M.e Anderson Alex, M.a Jéssica Lima, M.a Paula e Dra. Charlene. Por todo carinho e companheirismo, agradeço.*

*Aos amigos, M.e Wandson, Dra. Sanny Wedja, Dra. Ava Gevaerd e Dr. Ewerton Santos, pela amizade, acolhimento e conhecimentos compartilhados. Vocês moram em meu coração.*

*A Dra. Ivanesk Andrade e a Dra. Paula Menezes, por todo suporte emocional e técnico durante a minha jornada. Gratidão!*

*Ao Programa de Pós-Graduação em Química – UFS; ao laboratório PEB, na pessoa do Prof. Dr. Alberto Wisniewski Junior pelo fornecimento das amostras de biocarvão utilizados neste trabalho; ao Condomínio de Laboratórios de Química Multiusuários – UFS; ao Departamento de Engenharia Agrônômica – UFS; ao Departamento de Física – UFS; ao Condomínio de Laboratórios Integrados de Física e Química – UFS; ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (CME-UFPR). a CAPES; ao CNPq; a FAPITEC; e a PETROBRAS. Sou grata a todos pelo suporte à pesquisa.*

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**Anvisa** – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

**BET** – Brunauer-Emmett-Teller

**B4** – Biocarvão obtido a 400 °C

**B4A** – Biocarvão obtido a 400 °C e ativado

**B5** – Biocarvão obtido a 500 °C

**B5A** – Biocarvão obtido a 500 °C e ativado

**B6** – Biocarvão obtido a 600 °C

**B6A** – Biocarvão obtido a 600 °C e ativado

**BJH** – Barret-Joyner-Hallenda

**BR** – Tampão Britton-Robinson

**CBZ** – Carbendazim

**CBR** – Carbaril

**CG** – Cromatografia Gasosa

**CLAE** – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

**VPD** – Voltametria de pulso diferencial

**DTG** – Derivada termogravimétrica

**EC** – *Eichhornia crassipes*

$E_{pa}$  – Potencial de pico anódico

$E_{pc}$  – Potencial de pico catódico

**EPC** – Eletrodo de pasta de carbono

**EMs** – Eletrodos de pasta de carbono modificados

**E-B4** – Eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão obtido a 400 °C

- E-B5** – Eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão obtido a 500 °C
- E-B6** – Eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão obtido a 600 °C
- E-rGO** – Eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de grafeno reduzido
- E-rGO/B4** – Eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de grafeno reduzido e biocarvão obtido a 400 °C
- E-rGO/B5** – Eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de grafeno reduzido e biocarvão obtido a 500 °C
- E-rGO/B6** – Eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de grafeno reduzido e biocarvão obtido a 600 °C
- EIS** – Traduzido do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy* como Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
- FTIR** – Traduzido do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* como Espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier
- GO** – Traduzido do inglês *graphene oxide* como óxido de grafeno
- I<sub>pa</sub>** – Corrente de pico anódico
- LCNT** – Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia
- MRL** – Limite máximo de resíduo
- MET** – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MSR** – Metodologia de Superfície de Resposta
- NUPEG** – Núcleo Regional de Competência em Petróleo, Gás e Biocombustíveis de Sergipe
- OCP** – Traduzido do inglês *Open Circuit Potential* como Potencial de Circuito Aberto
- PARA** – Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos
- PEB** – Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa

**pH** – Potencial hidrogeniônico

**PQ** – Paraquate

**R<sub>ct</sub>** – Resistência à transferência de carga

**rGO** – Traduzido do inglês *reduced graphene oxide* como óxido de grafeno reduzido

**R<sub>s</sub>** – Resistência em série

**UFS** – Universidade Federal de Sergipe

**UV-VIS** – Espectro de Absorção Eletrônica Ultravioleta Visível

**TG** – Termogravimetria

**t** – Tempo de pulso

**Δ<sub>EP</sub>** – Amplitude de pulso

**φ<sub>inte</sub>** – Diâmetro interno

**v** – Velocidade de varredura

# 1 INTRODUÇÃO

O produto sólido resultante da pirólise de biomassa, em condições de temperatura acima de 250 °C e sob ausência parcial ou total de oxigênio, é definido como biocarvão ou, do inglês, *biochar* [1, 2]. A origem do termo vem de “biomassa” e “carvão”, devido ao processo de queima da matéria orgânica a altas temperaturas, resultando em um produto visualmente semelhante ao carvão [3].

A vasta aplicabilidade do biocarvão tem feito com que inúmeros estudos se desenvolvam em diversas áreas, desde a aplicação para remediação de solos e utilização como adsorvente de contaminantes em diversas matrizes, até sua utilização em sensores eletroquímicos [4–6]. A variedade de fontes de biomassa disponíveis em todo o mundo leva à possibilidade de produção dos mais variados tipos de biocarvão, com a aplicação de temperaturas de pirólise moderadas a altas, que podem variar até 900 °C [7, 8].

Uma biomassa que tem ganhado destaque nos últimos anos é a biomassa de aguapé (*Eichhornia crassipes*), que possui grande disponibilidade em rios e lagos no Estado de Sergipe, bem como em várias partes do mundo. Essa biomassa pode ser submetida a um processo de pirólise de modo a obter um material final com características desejadas, com a presença de mais ou menos grupamentos funcionais e estrutura aromática, variando de acordo com a temperatura utilizada [9, 10].

Essa versatilidade do biocarvão em apresentar estruturas com propriedades físico-químicas mais abrangentes é interessante, do ponto de vista ambiental, por se tratar de um material derivado de resíduos ou fontes renováveis de carbono, fazendo deste uma alternativa promissora para aplicações em sensores eletroquímicos, visando a determinação de diversos compostos orgânicos e inorgânicos [11–15].

De acordo com o processo de formação, os biocarvões podem apresentar diferentes características estruturais, as quais dependem, principalmente, do tipo de biomassa precursora e da temperatura de pirólise utilizada. De forma idealizada, o biocarvão apresenta uma estrutura de carbono aromático condensado na parte interna do material e diversos grupos funcionais dispersos pela superfície. Em temperaturas de pirólise mais elevadas, o grau de

aromaticidade da estrutura aumenta e há uma diminuição da presença dos grupos funcionais de superfície [5, 10].

A literatura relata algumas estratégias de modificação do biocarvão que promovem mudanças nas propriedades físico-químicas do material, com o objetivo de aumentar a eficiência na interação com as espécies de interesse. Os processos de modificação do biocarvão podem ser empregados antes ou após a pirólise da biomassa e costumam ser realizados pela simples adição de um agente ou mistura de agentes modificadores, com o emprego de agitação e temperatura controladas [6, 16, 17].

O emprego de agentes químicos, por exemplo, pode promover a funcionalização de estruturas do material carbonáceo por meio da ativação da superfície, com a inserção de novos grupamentos funcionais, além de modificar a área superficial e a disponibilidade de poros [5, 7]. Além disso, há outras formas de maximizar as interações entre o biocarvão e as espécies de interesse, uma delas é pela formação de compósitos.

Uma maneira simples de potencializar as propriedades do biocarvão é a sua combinação com nanoestruturas, como os derivados do grafeno (óxido de grafeno – GO e óxido de grafeno reduzido – rGO). A combinação desses materiais resulta na formação dos chamados materiais híbrido ou materiais compósitos, que possuem propriedades superiores às dos materiais usados separadamente. Assim, há um aumento da sensibilidade dos materiais compósitos na determinação de espécies de interesse em virtude do aumento da área ativa de interação material-analito [18–22]. O GO e o rGO podem ser obtidos a partir de um processo de síntese simples, reproduzível e com alto rendimento [23].

O desenvolvimento de dispositivos e métodos analíticos cada vez mais eficientes é uma estratégia importante para a determinação de substâncias contaminantes em alimentos e compartimentos ambientais. Uma classe de substâncias potencialmente tóxicas são os pesticidas, e o seu monitoramento é essencial para mitigar esforços de remediação e proteção à saúde humana e ao meio ambiente. Frente ao exposto, este trabalho tem como objetivo construir eletrodos modificados à base do biocarvão e derivados de grafeno para o

desenvolvimento de sensores eletroquímicos para a determinação dos pesticidas carbaril, carbendazim e paraquate em amostras de água e alimentos.

### 1.1 Propriedades e Aplicações do Biocarvão

A biomassa é constituída basicamente por matéria orgânica, e as fontes de matéria-prima que podem ser utilizadas para a produção de biocarvão são diversas, podendo ser de origem animal, vegetal ou de micro-organismos [3, 5, 10]. Uma fonte de biomassa que tem ganhado visibilidade e se mostrado muito acessível são as plantas aquáticas. Estas são consideradas invasoras ou ervas daninhas de lagos e rios devido à sua reprodução natural indesejada em larga escala. Esse fenômeno faz com que a luminosidade e os nutrientes do meio sejam reduzidos, comprometendo a sobrevivência de muitos organismos aquáticos, além de afetar a navegabilidade nesses ambientes [24, 25].

A espécie *Eichhornia crassipes*, conhecida popularmente como Aguapé ou “Jacinto d’água”, tem atraído a atenção de pesquisadores para a produção de biocombustíveis renováveis, empregando principalmente o processo de pirólise [26]. Durante o aquecimento da biomassa, sob condições controladas, além da produção de biocarvão, correspondendo à fração sólida da produção, há também a formação de biogás e bio-óleo, combustíveis que podem vir a substituir o petróleo [9, 27].

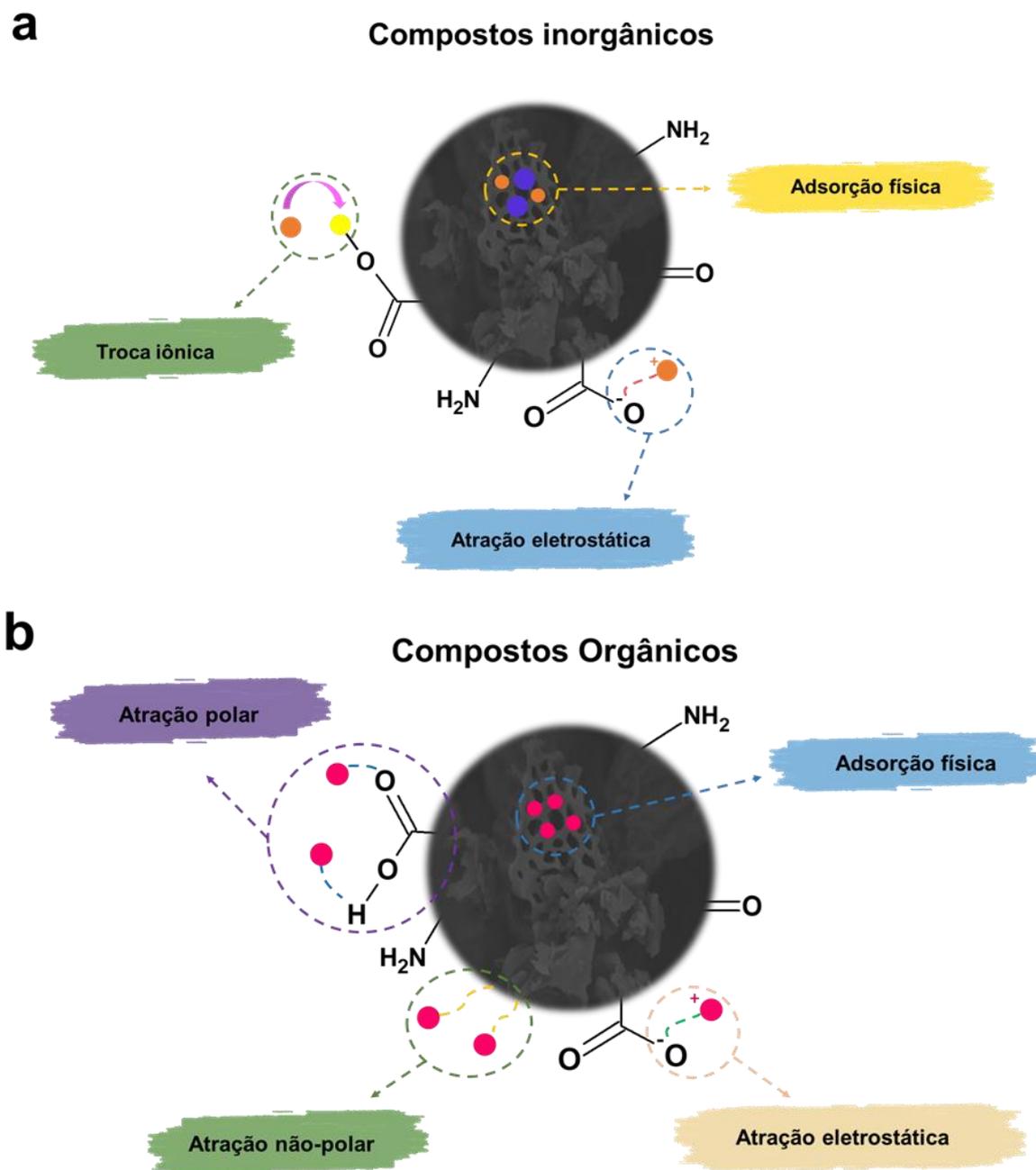
O uso de biocarvão como fonte de matéria orgânica também tem se destacado como uma alternativa de captura de carbono. Isso porque a biomassa, que seria rapidamente decomposta e ocasionaria a liberação de CO<sub>2</sub> e outros gases que contribuem para o aquecimento global, é transformada em biocarvão, fixando seus componentes por milhares de anos no solo, criando um estoque de carbono recalcitrante. Devido ao sequestro de carbono, dado pela inibição da emissão do carbono durante a queima sob atmosfera total ou parcialmente inerte, o biocarvão favorece a retenção de água no solo, contribuindo também para o desenvolvimento agrícola [10, 28].

As propriedades químicas adquiridas pelo biocarvão são resultantes da estrutura da biomassa precursora e também da temperatura usada no processo de pirólise. Para o biocarvão proveniente de plantas aquáticas, pode haver

resíduo de cinzas devido à absorção de material inorgânico do meio aquático. O biocarvão pode apresentar ainda composição inalterada da biomassa após o processo de pirólise, se aplicadas temperaturas mais brandas [29]. Neste contexto, a estrutura orgânica das diversas fontes de biomassa, em geral, é constituída basicamente por celulose, hemicelulose e lignina. Estes polissacarídeos estão presentes em frações variadas e dependem da natureza da biomassa precursora. De modo genérico, a celulose compõe a maior parte da estrutura da parede celular, com cerca de 50% em massa e sua degradação ocorre entre 305 °C e 375 °C. A hemicelulose varia de 10% a 30% em massa e é decomposta a partir de 200 °C. Já a lignina, que apresenta em torno de 20% a 40% em massa, decompõe-se na faixa de temperatura de 250 °C a 500 °C [7, 29], podendo chegar até 900 °C a depender da rampa de aquecimento e temperatura de pirólise [30].

De maneira ideal, a pirólise favorece a obtenção de um material rico em carbono aromático de alta estabilidade, que compreende a estrutura mais interna do biocarvão (Figura 1). Há também a formação de grupos funcionais presentes na superfície do material, como grupos hidroxilas, carboxílicos e fenólicos, que podem promover atrações eletrostáticas, troca iônica e interações polares com compostos inorgânicos (Figura 1a) e orgânicos (Figura 1b). Esses grupos são reativos e sua natureza química provém da biomassa, além de sua presença estar condicionada à temperaturas de pirólise ou a processos de ativação [10, 17].

**Figura 1** – Estrutura representativa do biocarvão e as possíveis interações com compostos inorgânicos (a) e orgânicos (b).



**Fonte:** A autora.

A disponibilidade dos grupos funcionais é resultado do processo de pirólise, o qual provoca uma diminuição da presença desses grupos com o aumento da temperatura, resultando em uma maior densidade de carbono aromático e um material com maior porosidade. Essa estrutura favorece a capacidade do biocarvão em adsorver espécies tanto de natureza inorgânica

(Figura 1a) quanto orgânica (Figura 1b), que interagem preferencialmente por mecanismos físicos, por meio de poros, cavidades e atrações não-polares [10, 17, 20].

Alguns métodos de ativação podem ser empregados para aumentar a quantidade de grupos funcionais e alterar a área superficial do biocarvão. Esses métodos geralmente utilizam agentes químicos que modificam a superfície do material, aumentando ou incorporando novos grupamentos de natureza ácida ou básica. Além disso, espera-se também uma modificação na morfologia do material carbonáceo com a presença de microporos e um aumento da área superficial [6, 7, 17, 31].

Almeida *et al.* [32] realizaram diversos tratamentos químicos utilizando diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) para a modificação de amostras de biocarvão de sementes de goiaba obtidas a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Foram usadas diferentes metodologias de ativação, com o uso de mufla, microondas e banho ultrassônico para a realização dos tratamentos pós-pirólise. Os materiais ativados foram aplicados como suporte para a imobilização da enzima lipase, usada em processos de biocatálise. A melhor condição de tratamento do biocarvão foi a que empregou  $\text{NaOH}$  (10% m/m) em forno mufla a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min. Este material ativado apresentou grande número de poros distribuídos uniformemente pela superfície, além de apresentar grupamentos aromáticos em sua estrutura. Essas características físico-químicas favoreceram processos de interação física com a enzima lipase.

Um estudo realizado por Boguta *et al.* [16] investigou a influência de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) e  $\text{NaOH}$ , em diferentes níveis de concentração ( $0,001\text{ mol L}^{-1}$  a  $1,0\text{ mol L}^{-1}$ ), na ativação pós-pirólise de amostras de biocarvão de resíduos de madeira, obtidas a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Usando soluções mais concentradas de  $\text{NaOH}$ , foi observado um maior desgaste na estrutura do biocarvão, favorecendo o aumento no volume de poros (109% – 239%) e na área superficial (21% – 82%) do material ativado.

Essa morfologia favoreceu processos de interação física com algumas moléculas e íons. Deste modo, a presença de uma maior quantidade de grupos funcionais ácidos foi observada nas amostras ativadas com  $\text{CH}_3\text{COOH}$

(13% – 17%) e com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (9% – 15%). Como esperado, o aumento de grupamentos básicos ocorreu com a ativação do biocarvão utilizando  $\text{NaOH}$  (21% – 154%) e também com  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (2% – 50%). O estudo concluiu que a presença de grupos ácidos e básicos nas amostras de biocarvão contribuem para interações de natureza química, majoritariamente, envolvendo processos adsorptivos por atração eletrostática e precipitação, especialmente na adsorção de espécies metálicas.

Um outro estudo desenvolvido por Kalinke *et al.* [33] avaliou amostras de biocarvão de farelo de mamona ativadas com diferentes proporções de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . As amostras foram aplicadas na obtenção de eletrodos de pasta de carbono modificada para a determinação eletroquímica dos íons  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , e dos pesticidas paraquate e metil paration. Os eletrodos modificados com biocarvão ativado alcançaram um aumento na intensidade do sinal analítico de até 15 vezes em relação ao eletrodo de pasta de carbono sem nenhuma modificação. Foram observadas mudanças estruturais importantíssimas causadas pelo processo de ativação para a maioria das amostras, a exemplo do aspecto morfológico e da composição elementar.

O eletrodo modificado com a amostra  $\text{N}_2$ , ativada com  $\text{HNO}_3$  a  $60\text{ C}^\circ$  por 3 h, foi o que apresentou a maior capacidade de adsorção e pré-concentração dos analitos. Isso se deve à maior quantidade de grupos funcionais e de caráter ácido e uma alta porosidade apresentada por essa amostra. As ativações com  $\text{H}_2\text{O}_2$  resultaram em mudanças estruturais pouco significativas para as amostras de biocarvão, em virtude desse agente químico promover um tratamento mais brando quando comparado ao  $\text{HNO}_3$ .

A presença de grupos funcionais junto à estrutura aromática torna o biocarvão um material útil para a área agrícola, na correção de solos, e para a gestão ambiental, com a remoção de compostos poluentes de meios aquáticos e do solo [9, 34–36]. Outra aplicação promissora é a utilização de biocarvão na modificação de eletrodos e obtenção de sensores eletroquímicos, para a determinação de contaminantes de natureza orgânica ou íons metálicos em diversas matrizes de água potável, água residual, alimentos, bebidas, fármacos, etc. [11, 13, 37–40].

Diversos estudos demonstram que a capacidade adsorptiva do biocarvão pode ser potencializada por sua combinação com outros materiais (metais, óxidos, polímero, nanomateriais, entre outros) [5, 17]. O aumento da habilidade do biocarvão na pré-concentração de espécies de interesse tem sido bastante explorada na área de sensores eletroquímicos, como, por exemplo, a combinação com nanogotas de mercúrio [41], nanopartículas de antimônio [38], nanoestruturas de ZnO-MoO<sub>3</sub> [42] e moléculas impressas de quitosana [43].

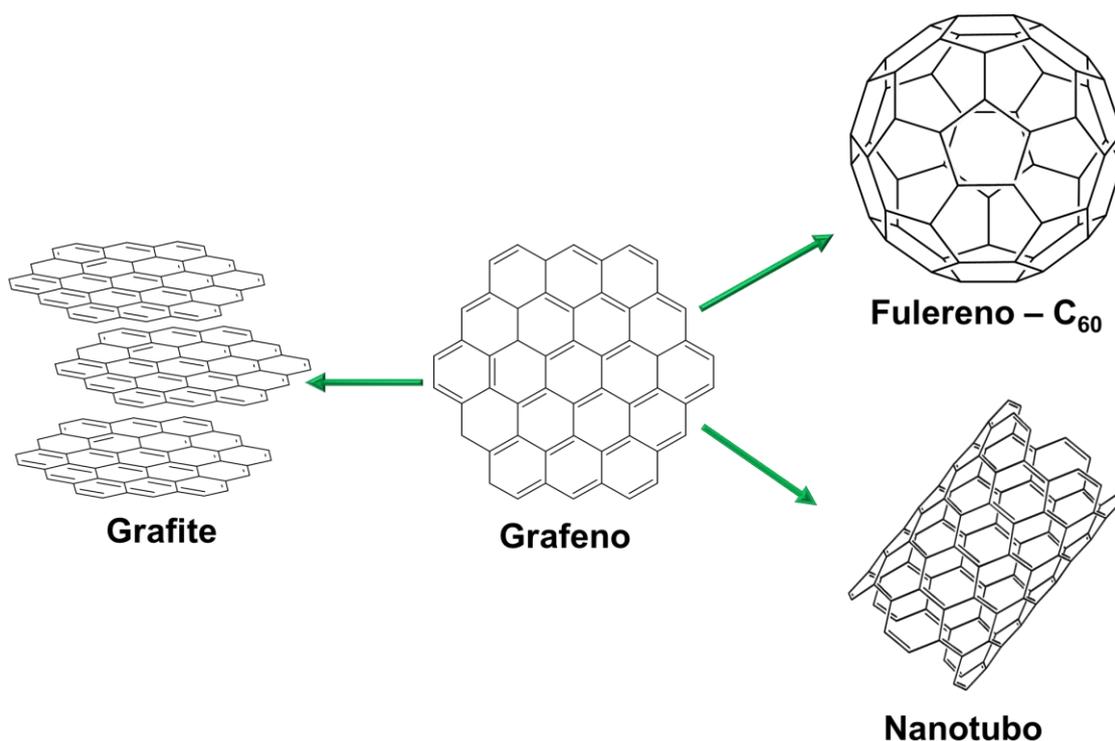
Apesar da literatura relatar o uso de biocarvão com nanomateriais de carbono como materiais adsorventes [19–21], a aplicação desses compósitos em sensores eletroquímicos ainda não havia sido explorada até o início desta tese. Dessa forma, este estudo visa explorar, pela primeira vez, a combinação de biocarvão de Aguapé com nanoestruturas derivadas de grafeno (GO e rGO) para o desenvolvimento de sensores de alto desempenho eletroquímico. Isso pode ser possível por meio da combinação das propriedades dos materiais carbonáceos. Algumas aplicações na área de adsorção apontam que o grafeno pode atribuir ao biocarvão uma maior área superficial, aumentar a hidrofobicidade e a condutividade eletrônica do meio, resultando em uma maior capacidade do material compósito biocarvão-grafeno na interação com os analitos [13, 21, 37].

## **1.2 Síntese, Propriedades e Aplicações do Grafeno**

O grafeno é uma das formas alotrópicas do carbono e é tido como a base de diversas estruturas, como o grafite, os fulerenos e os nanotubos de carbono (Figura 2) [44]. Estudos realizados por Geim e colaboradores (2004) constataram que o grafeno apresenta extraordinárias propriedades eletrônicas, dentre outras características relevantes [45]. Com esse trabalho, Andre Geim e Konstantin Novoselov foram laureados com o prêmio Nobel de Física de 2010 pelos experimentos inovadores com o grafeno. Outras propriedades do grafeno também chamam a atenção, como a área superficial teórica, em torno de 2360 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, que é muito maior quando comparada à área dos nanotubos de carbono e à do grafite. Além disso, sua característica de resistência mecânica é superior à do aço e a condutividade térmica é maior que a do cobre [20, 46, 47].

O grafeno assume estrutura de monocamada plana, com organização hexagonal de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , resultando em uma deslocalização de elétrons  $\pi$  no orbital  $p$  (Figura 2). Essa estrutura favorece a transparência do material, e as interações com outras moléculas se dão apenas por interações físicas adsorptivas do tipo  $\pi$ - $\pi$  [47].

**Figura 2** – Representação de algumas estruturas alotrópicas do carbono e que podem ter o grafeno como base.

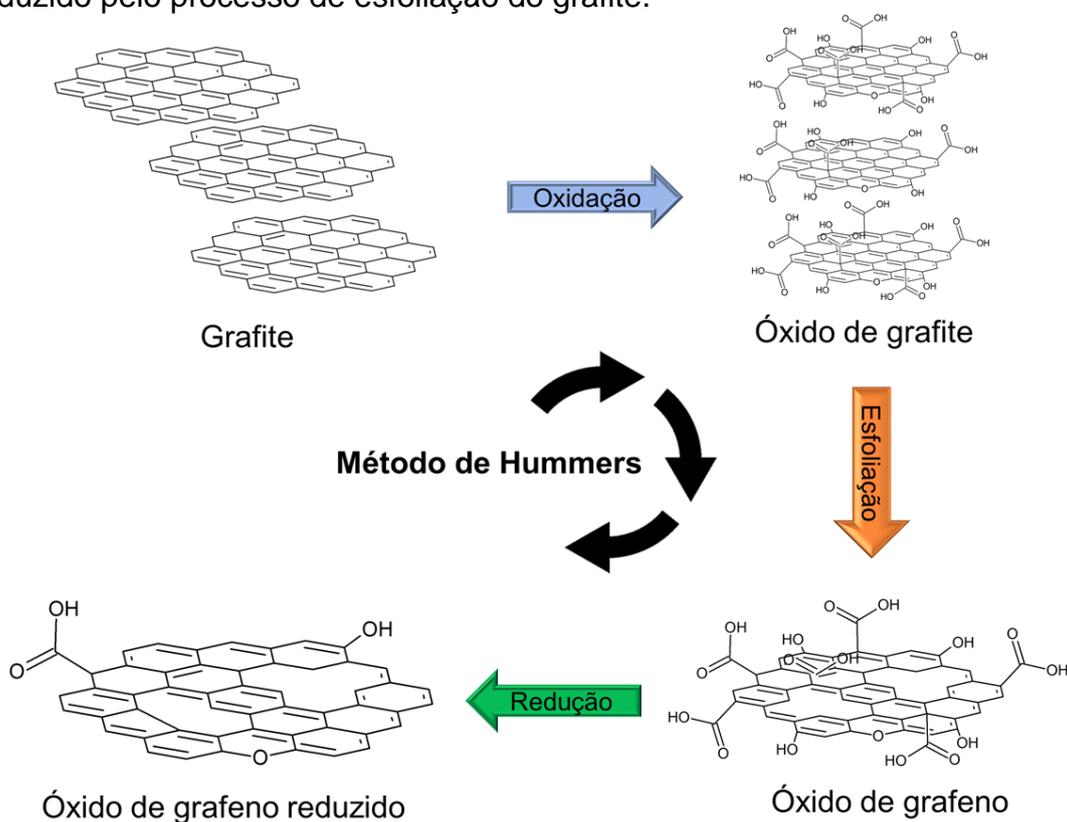


**Fonte:** A autora.

Embora suas características sejam excepcionais, os processos de síntese do grafeno são limitados pelo baixo rendimento na obtenção de um material com uma alta qualidade estrutural. Com vista à aplicação do grafeno em larga escala para os diversos setores da indústria e tecnologia, diferentes rotas de síntese foram estudadas e aplicadas [48]. Um dos métodos de síntese para a obtenção de derivados do grafeno é o método de Hummers modificado (Figura 3), que emprega permanganato de potássio e ácido sulfúrico para a esfoliação do grafite, resultando no óxido de grafeno [47, 49]. Esse composto possui poucas redes  $\pi$ -

conjugadas devido à presença de grupos funcionais oxigenados ligados a carbonos  $sp^3$ , originados pelo processo de oxidação do grafite. Isso gera defeitos na estrutura e compromete a mobilidade eletrônica no óxido de grafeno. Visando restabelecer a rede de carbono  $sp^2$ , uma etapa de redução pode ser empregada a fim de eliminar parte dos defeitos e reduzir a quantidade de grupos funcionais da estrutura. O processo de redução provoca a liberação de CO e CO<sub>2</sub>, ocasionando o surgimento de alguns orifícios no plano basal. Dessa maneira, o óxido de grafeno reduzido tem características muito semelhantes às do grafeno, conservando inclusive seu potencial de condutividade eletrônica [23, 49].

**Figura 3** – Esquema da síntese do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido pelo processo de esfoliação do grafite.



**Fonte:** A autora.

Devido às suas propriedades e características singulares, o grafeno e seus derivados contribuem para o aumento de propriedades de condução elétrica e de adsorção, quando combinado em materiais compósitos. Zhang *et*

*al.* [19] reportaram a excelente adsorção de compostos orgânicos em biocarvão tratado com grafeno. A capacidade do material compósito em adsorver azul de metileno aumentou cerca de 20 vezes em relação ao biocarvão não modificado. O material ainda se mostrou eficiente na adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Ghaffar *et al.* [20] estudaram o aumento do potencial do biocarvão de casca de amendoim tratado com grafeno na adsorção de fenol e azul de metileno. Em seu estudo, Shang *et al.* [21] sintetizaram um composto de biocarvão revestido com óxido de grafeno para remoção de cromo(VI) do meio aquoso. O material composto por óxido de grafeno e biocarvão de aguapé pôde ser regenerado e reutilizado até quase seis vezes sem uma perda considerável da sua atividade. Todos esses trabalhos indicaram que a disposição das folhas de grafeno sobre a superfície do biocarvão contribuiu para o aumento do volume de poros e da área superficial.

Com base em suas propriedades texturais e de condutividade eletrônica, espera-se que o biocarvão e o óxido de grafeno reduzido favoreçam uma interação sinérgica do eletrodo modificado com as espécies de interesse deste trabalho, de modo que o sinal analítico seja potencializado, quando comparado à aplicação do eletrodo não-modificado.

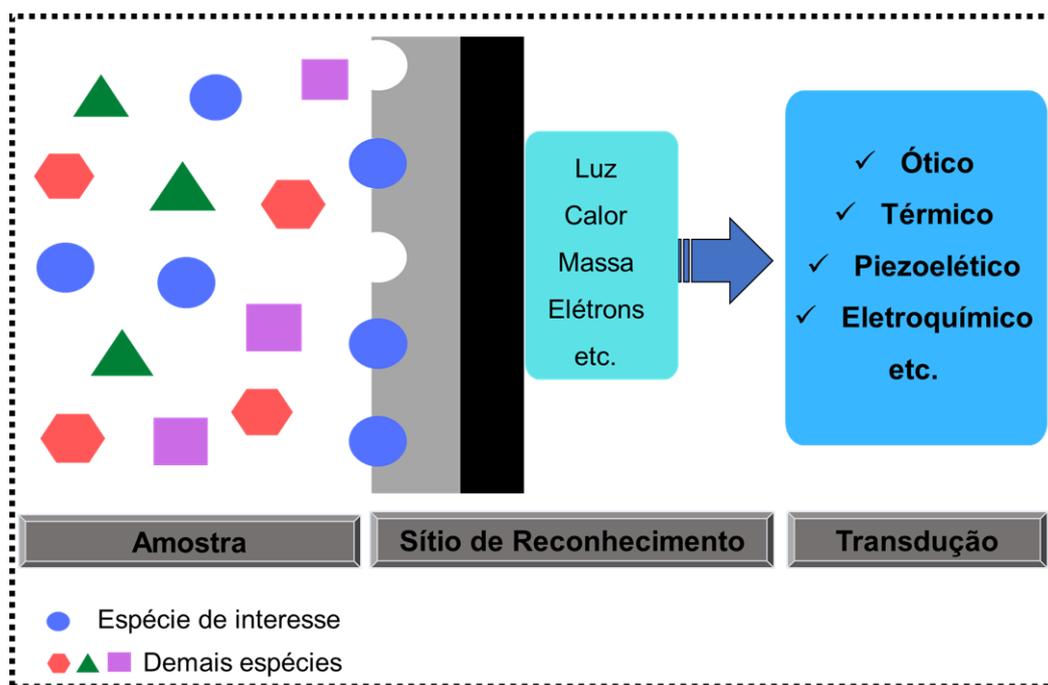
### **1.3 Sensores Eletroquímicos**

O desenvolvimento de sensores eletroquímicos tem crescido a cada ano e isso é reflexo da versatilidade da aplicação desses dispositivos, que agregam baixo custo de fabricação e simplicidade de execução dos métodos analíticos [17]. Os sensores químicos são dispositivos capazes de reconhecer e quantificar uma espécie, seja ela de natureza orgânica ou inorgânica, com a máxima especificidade possível [50].

O processo básico de funcionamento de um sensor para determinação de uma espécie de interesse consiste basicamente em três etapas (Figura 4). A primeira corresponde ao reconhecimento do analito presente em uma determinada amostra (seletividade do sensor); a segunda é referente à natureza do sensor, que compreende a presença do analito por meio de algum fenômeno envolvido no processo de interação, seja por emissão/absorção de luz, pela

variação de massa, por emissão/absorção de calor ou transferência eletrônica; e a terceira e última etapa diz respeito à medição do sinal elétrico gerado pelo tipo de fenômeno manifestado na interação da espécie de interesse-sítio de reconhecimento, correspondendo à etapa de transdução [51, 52].

**Figura 4** – Mecanismo de identificação dos sensores.



**Fonte:** A autora.

O eletrodos modificados funcionam como sensores eletroquímicos, pois permitem ancorar diferentes sítios de reconhecimento e assim apresentam grande potencial na detecção de espécies de interesse. Esses eletrodos apresentam maior sensibilidade e seletividade em relação aos eletrodos não-modificados (eletrodos base). Isso se deve às características físico-químicas apresentadas pelo material modificador, que pode atribuir uma transferência de elétrons mais eficiente e melhorar as interações adsorptivas eletrodo-analito.

A disposição do material modificante na superfície do eletrodo é fundamental para um processo de detecção eficiente e reproduzível. Os eletrodos de pasta de carbono (EPC) são considerados eletrodos compósitos por serem constituídos por uma fase condutora e uma fase aglutinante,

apresentando um aspecto homogêneo em toda a superfície. A incorporação de materiais modificadores se dá de maneira rápida e fácil por meio de processos de maceração, garantindo uma distribuição uniforme de todos os componentes, gerando assim, eletrodos de pasta de carbono modificada (EPCM) [53]. Os EPCM apresentam grande versatilidade de aplicação em amostras complexas, sendo possível regenerar facilmente a superfície por meio de polimento simples em uma superfície plana, como a de um papel filtro, além de possuir baixo custo de fabricação [17].

Em função das características texturais do biocarvão, a literatura costuma empregar EPC como base para a obtenção dos eletrodos modificados com esse material [37, 54–56]. Para a aplicação de GO e rGO na modificação de eletrodos, alguns métodos são mais comumente empregados, como a imobilização de uma suspensão do material sobre a superfície de eletrodos de carbono vítreo [57, 58]. Mas, essa estratégia não é restrita e condicionante à aplicação dos derivados de grafeno como modificadores.

Matos *et al.* [23] sintetizaram um material baseado em grafeno contendo nanocristais semicondutores e modificou eletrodos de pasta de carbono para a determinação de lidocaína e epinefrina. O eletrodo de melhor desempenho apresentou limites de detecção de 92,0 nmol L<sup>-1</sup> e 900,0 nmol L<sup>-1</sup> para os fármacos, respectivamente. Um outro eletrodo à base de pasta de carbono modificado com nanocristais suportados em óxido de grafeno reduzido foi desenvolvido por Santana *et al.* [59] para uma detecção sensível de carbendazim. Dessa forma, é possível inferir que a aplicação de GO e rGO para a modificação de eletrodos de pasta de carbono é um método viável para a obtenção de materiais compósitos com biocarvão.

Aplicações de biocarvão puro, ativado ou associado a outros materiais para determinações eletroquímicas de diversas substâncias têm sido bastante discutidas na literatura. Oliveira *et al.* [39] modificaram um eletrodo de pasta de carbono com biocarvão obtido do farelo de mamona a 300 °C para a pré-concentração e determinação de íons cobre(II) em amostras de diferentes bebidas alcoólicas. Um limite de detecção de 0,4 µmol L<sup>-1</sup> foi alcançado e o nível de recuperação em relação ao método comparativo apresentou 95% do intervalo de confiança.

Gevaerd *et al.* [60] desenvolveram eletrodos de pasta de carbono modificados com biocarvão e micropartículas de antimônio que possibilitaram uma determinação voltamétrica do pesticida paraquate em amostras de água potável e sucos comerciais de frutas cítricas. O eletrodo empregado alcançou limites de detecção e quantificação de  $34,0 \text{ nmol L}^{-1}$  e  $110,0 \text{ nmol L}^{-1}$ , respectivamente.

Para uma determinação eletroanalítica, Oliveira *et al.* [37] desenvolveram um sensor de biocarvão de farelo de mamona para a detecção do pesticida metil paration. A ativação de grupos funcionais do biocarvão foi realizada por ácido nítrico e contribuiu para melhorar a pré-concentração de espécies do pesticida na superfície do eletrodo, chegando a um limite de detecção de  $39,0 \text{ nmol L}^{-1}$ . O sensor foi capaz de determinar o analito em amostras de água potável a níveis traço, com valores de recuperação de 102,0% a 110,0%.

Wang *et al.* [12] modificaram um eletrodo com biocarvão de gengibre japonês e nanopartículas de ouro e aplicaram para a determinação simultânea dos isômeros hidroquinona e catecol. O eletrodo apresentou um ótimo desempenho analítico, com boa resolução na separação dos isômeros, além de obter limites de detecção de  $2,0 \text{ nmol L}^{-1}$  e  $4,0 \text{ nmol L}^{-1}$  para hidroquinona e catecol, respectivamente. Valores de recuperação para a adição padrão dos analitos foram encontrados na faixa de 95,0% a 104,0% para amostras de água potável.

Zou *et al.* [15] prepararam um eletrodo modificado com biocarvão do fruto de magnólia ativado com KOH, e, posteriormente, incorporaram um compósito de UiO-66-NH<sub>2</sub> para determinar de forma sensível e seletiva a presença de íons chumbo e mercúrio em amostras de água. O sensor desenvolvido apresentou alta sensibilidade para a determinação simultânea dos íons metálicos, resultando em limites de detecção de até  $1,0 \text{ nmol L}^{-1}$ . Os valores de recuperação de Pb<sup>2+</sup> e Hg<sup>2+</sup> variaram de 95,9% a 101,4%.

Um sensor à base de biocarvão de espiga de milho e moléculas impressas de quitosana foi desenvolvido por Zhou *et al.* [43] para a determinação sensível de dibutilftalato, um agente plastificante de alta toxicidade. O eletrodo modificado apresentou um excelente desempenho, quando comparado ao eletrodo sem

modificação, resultando em um baixo limite de detecção de  $2,6 \text{ nmol L}^{-1}$  para o analito e foi aplicado com sucesso em amostras de vinho de arroz.

Tendo em vista uma promissora aplicação de biocarvão com nanoestruturas derivadas de grafeno, este trabalho propõe o desenvolvimento de eletrodos de pasta de carbono modificados com biocarvão de Aguapé, combinado a óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido para serem empregados na determinação eletroquímica dos pesticidas carbendazim, carbaril e paraquate.

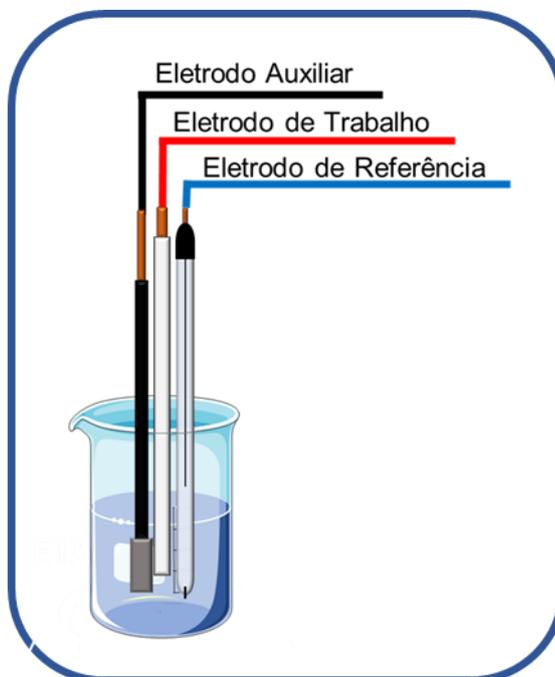
### *1.3.1 Avaliação do Desempenho Eletroquímico dos Sensores*

As técnicas eletroquímicas abrangem um conjunto de métodos que utilizam propriedades e medidas elétricas que também podem ser aplicadas para a determinação de uma espécie de interesse, em meio a uma solução eletrolítica, chamada de eletrólito de suporte. A condutimetria, potenciometria e voltametria são as técnicas mais empregadas na investigação de espécies que apresentam algum fenômeno de interação, de modo que geram um sinal analítico, seja de condutividade elétrica, potencial ou pela geração de corrente elétrica [61].

A voltametria é uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de analitos nas mais diversas áreas, tais como farmacêutica, alimentícia e ambiental. Essa técnica utiliza a diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos (de trabalho e o de referência), com velocidade constante de varredura em função do tempo. O uso de célula eletroquímica (Figura 5) para medidas voltamétricas é o meio que viabiliza a funcionalidade do sistema. De modo geral, são empregados três eletrodos em um meio eletrolítico (eletrólito suporte), dentre os quais o eletrodo de trabalho possui a função de provocar, através de interações físicas e/ou químicas, a oxidação ou redução do analito; o eletrodo de referência, que mantém seu potencial constante, de forma que a diferença de potencial seja gerada pelo eletrodo de trabalho; e o contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar, meio pelo qual transita a corrente elétrica do sistema para o eletrodo de trabalho. Esse sistema garante que o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho

obedeça ao intervalo pré-estabelecido em relação ao eletrodo de referência [61–63].

**Figura 5** – Sistema eletroquímico composto por três eletrodos.

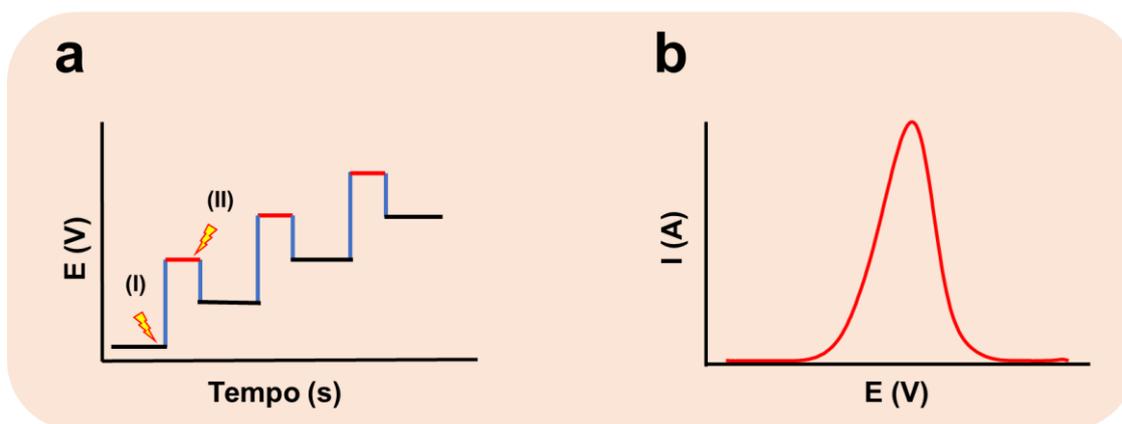


**Fonte:** A autora.

As técnicas baseadas na voltametria se distinguem pelo tipo de perturbação ocasionada pelas diversas variações do potencial aplicado em função do tempo. As diferentes perturbações do potencial geram técnicas voltamétricas distintas, a exemplo da varredura linear, cíclica ou pulsada. As voltametrias de pulso, a exemplo da voltametria de pulso diferencial (VPD), apresentam maiores sensibilidades, pois a contribuição da corrente capacitiva (corrente indesejada em medidas voltamétricas) é menor e decai mais rapidamente que a corrente faradaica (corrente desejada), resultando em um sinal analítico mais definido. Na voltametria de pulso diferencial, os pulsos aplicados têm amplitude fixa e são sobrepostos a uma rampa de potencial em forma de escada (Figura 6a). A corrente é medida duas vezes, a primeira, antes da aplicação do pulso (Figura 6a - I) e, a segunda, próximo ao final do pulso

(Figura 6a - II). Dessa forma, o sinal gerado é medido em função da diferença dessas correntes e da varredura de potencial (Figura 6b) [61].

**Figura 6** – Sinais gerados para voltametria de pulso diferencial: (a) medida do pulso e (b) voltamograma de pulso diferencial anódico – referente à oxidação.



**Fonte:** A autora.

Os gráficos apresentados na Figura 6 ilustram a resposta analítica aferida em forma de corrente elétrica oriunda das reações que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho. A medida de corrente se dá pela soma da corrente faradaica e da corrente capacitiva. A primeira, obedece à lei de Faraday, e é resultante de reações de oxidação ou redução que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho, sendo que sua intensidade é medida de modo proporcional à concentração do analito no meio eletrolítico. A medida de corrente capacitiva está relacionada ao acúmulo de elétrons na superfície do eletrodo, sendo, então, indesejada nas determinações voltamétricas [61, 62]. A informação é gerada em forma de voltamograma (Figura 6b), o qual apresenta uma curva resultante da medida simultânea de corrente elétrica por potencial aplicado [64].

De modo geral, as técnicas voltamétricas oferecem diversas vantagens em relação a outros métodos, frequentemente muito dispendiosos e que, normalmente demandam muito tempo na preparação da amostra, a exemplo da cromatografia e espectrometria. Assim, as voltametrias utilizam processos de preparo de amostra mais simples e econômicos, além de possibilitarem a

miniaturização e portabilidade dos sistemas de análises [65]. Dentre as técnicas voltamétricas, as que mais se destacam são a voltametria de onda quadrada e a voltametria de pulso diferencial, pois além de apresentarem seletividade adequada para as determinações analíticas, conferem à medida uma maior sensibilidade para muitas espécies redox [11, 37, 59, 60, 66–71]. Neste trabalho, a voltametria de pulso diferencial foi utilizada por ser a técnica de pulso mais adequada para possíveis determinações simultâneas de analitos. Para a análise, podem ser empregados eletrodos que possuam alguma modificação com características que favoreçam a identificação dos analitos de forma satisfatória. A sensibilidade e limites de detecção apreciáveis para as análises traço podem ser alcançados com o uso e adequação de alguns parâmetros, como incremento da resposta com baixo sinal residual, estratégias de pré-concentração do analito e outras maneiras de perturbação do sistema [62].

#### **1.4 Pesticidas**

Os pesticidas são uma classe de substâncias ou misturas que atuam de maneira bioativa na prevenção, no combate ou destruição de espécies indesejadas durante a produção, processamento, estocagem e escoamento de alimentos e produtos perecíveis, como alimentos, pastagens, madeira, etc. [72, 73].

Essas substâncias são comumente conhecidas no Brasil pelos termos “agrotóxico” ou “defensivo agrícola”, e costumam ser aplicadas de forma indiscriminada em setores agrícola e agropecuária, de modo a garantir a colheita e o processamento dos insumos sem a interferência de pragas. Isso resulta, muitas vezes, na aplicação de uma quantidade maior que o necessário e no acúmulo desses produtos nos alimentos, provocando também a saturação de solos e a contaminação de afluentes devido à grande estabilidade química apresentada pelos pesticidas. Essa característica possibilita a solubilidade total ou parcial dessas substâncias em ambientes aquáticos, propiciando o seu acúmulo em organismos vivos, no seio sedimentar e no próprio corpo d’água [74].

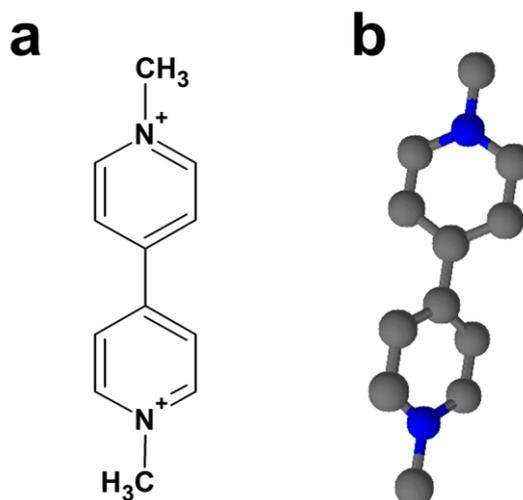
Muitos pesticidas oferecem riscos consideráveis à saúde humana e ao meio ambiente por apresentarem potenciais agentes carcinogênicos e/ou mutagênicos. A exposição a esses agentes químicos pode provocar patologias crônicas, como câncer, diabetes, doenças cardiovasculares, problemas respiratórios e doenças autoimunes, a exemplo do lúpus [75]. Além disso, o risco de contaminação é maior para pessoas que trabalham diretamente com a aplicação e o transporte desses insumos, como agricultores, pecuaristas, agentes de controle de endemias e outros [76]. Para quem não trabalha diretamente com os agrotóxicos, é através da alimentação que a contaminação pode se dar. Como muitas dessas substâncias não são metabolizadas naturalmente, ou há formação de metabólitos secundários persistentes no organismo, pode ocorrer a bioacumulação, evento que causa a absorção e o acúmulo de contaminantes nos tecidos, potencializando a ocorrência de doenças [77].

Os pesticidas podem ser classificados de acordo com a atuação no combate às pragas, como os herbicidas (ervas daninhas), fungicidas (fungos) e inseticidas (insetos). A classificação química é feita com base em seus grupamentos químicos, a exemplo de carbamatos, organoclorados e organofosforados, os quais apresentam, respectivamente, grupos funcionais ácido carboxílico, haleto orgânico (cloro) e derivados do ácido fosfórico [78].

#### *1.4.1 Paraquate*

O paraquate (cloreto de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridílio, PQ) é um herbicida de aplicação pós-emergente e atua principalmente no combate a ervas daninhas em culturas de citros, soja, algodão, arroz, banana, cana-de-açúcar, batata, café, feijão, trigo, maçã e milho. A determinação dos limites máximos de resíduo de paraquate é realizada em função da presença do cátion (Figura 7), e podem variar de 0,01 a 0,20 mg kg<sup>-1</sup> [79].

**Figura 7** – Fórmula estrutural planar (a) e 2D (b) do paraquate.



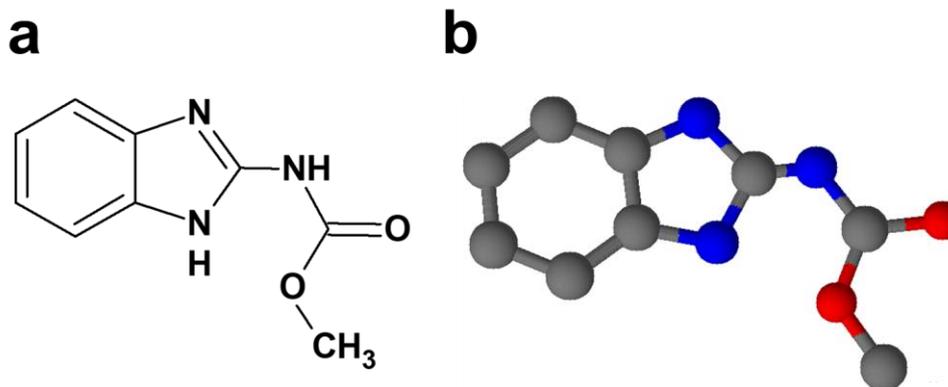
**Fonte:** A autora.

O potencial toxicológico desse pesticida foi reconhecido no Brasil e a importação e comercialização foram suspensas pela Anvisa, vigorando a partir de setembro de 2020 [80]. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) também está reavaliando os impactos à saúde humana e sinalizou recentemente pelo provável banimento do uso de PQ [81]. Já na União Européia (EU), o uso de PQ foi proibido em 2007, em virtude da existência de evidências de que a exposição ao pesticida poderia culminar em distúrbios e doenças, como o mal de Parkinson [82]. É possível perceber que a presença de PQ em amostras de alimentos tem sido uma preocupação pública em vários países.

#### 1.4.2 Carbendazim

O carbendazim (CBZ) é um pesticida com ação fungicida da classe dos carbamatos e possui nomenclatura da IUPAC metil-2-benzimidazolio-carbamato (Figura 8). Considerando a classificação toxicológica de nível III, considerada moderadamente tóxico, o CBZ apresenta potencialidade carcinogênica [83]. De acordo com o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – PARA [84], o limite máximo de resíduos (LMR) é de 5,0 mg Kg<sup>-1</sup>.

**Figura 8** – Fórmula estrutural planar (a) e 2D (b) do carbendazim.



**Fonte:** A autora.

A utilização do carbendazim na agricultura é regulamentada pela Agência de Vigilância Sanitária (Anvisa) para lavouras de algumas frutas e grãos, a aplicação pode ser realizada nas sementes de algodão, arroz, feijão, milho e soja. Também pode ser feita a aplicação foliar para as culturas de feijão, maçã, soja, trigo e citros. [85]. Dentre essas culturas, a que mais se destaca no estado de Sergipe é a cultura de laranja, ocupando atualmente o sexto lugar na produção nacional, de acordo com dados do IBGE [86].

O PARA, coordenado pela Anvisa, realizou a análise de 12.051 amostras de 25 tipos de alimentos de origem vegetal, coletadas em várias cidades do Brasil, no período de 2013 a 2015 [84].

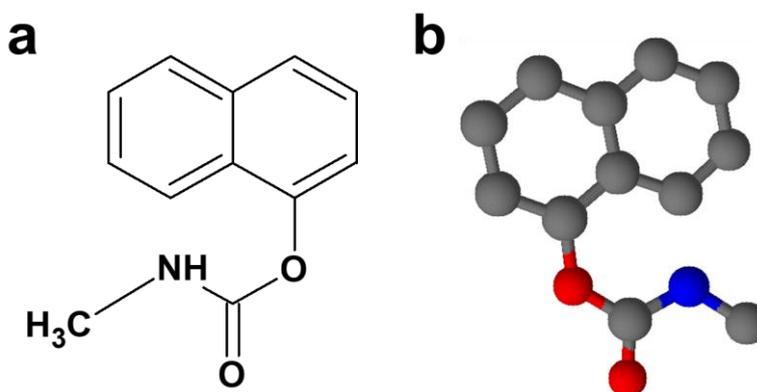
Dessas amostras, 19,7% foram consideradas insatisfatórias por apresentarem LMR acima do permitido ou terem a presença de pesticidas não autorizados para serem aplicados na cultura. O carbendazim foi o pesticida mais detectado dentre as amostras analisadas, estando presente em 21,18% dos alimentos avaliados. Deste percentual, 327 amostras foram consideradas insatisfatórias, das quais 284 foram detectadas em culturas não autorizadas para aplicação do fungicida e 43 estavam acima dos LMR estabelecidos pela Anvisa.

O último relatório PARA divulgado pela Anvisa (ciclo 2017 a 2018), analisou 4.616 amostras e 23,0% destas foram consideradas insatisfatórias por infringir o LMR. O carbendazim ainda apareceu entre os três ingredientes ativos mais detectados, estando presente em 11,0% das amostras avaliadas [87].

### 1.4.3 Carbaril

O carbaril (CBR), assim como o CBZ, pertence à classe dos carbamatos e possui nomenclatura 1-naftalenil-N-metilcarbamato, e sua fórmula estrutural está representada na Figura 9. É um inseticida usado no combate de várias espécies, como moscas e lagartas, por apresentar-se eficiente e ter baixa persistência no solo. Apesar do baixo tempo de residência no meio ambiente, seu uso indiscriminado pode provocar efeitos de bioacumulação em alimentos, águas de rios e lagos, culminando na contaminação severa de organismos [88].

**Figura 9** – Fórmula estrutural planar (a) e 2D (b) do carbaril.



**Fonte:** A autora.

O CBR apresenta classificação toxicológica de nível II, e a exposição humana excessiva pode provocar a inibição da enzima *colinesterase* no sangue, resultando em sérios efeitos neurológicos, náuseas, insuficiência respiratória e morte [89]. A utilização desse pesticida na agricultura é bastante diversificada e a aplicação foliar pode ser administrada nas culturas de abacaxi, abóbora, algodão, alho, banana, batata, cebola, couve-flor, feijão, maçã, pastagem, pepino, repolho e tomate. Os LMR variam de 0,02 a 100,00 mg Kg<sup>-1</sup> a depender da cultura [90].

De modo geral, o monitoramento de pesticidas possui relevância em virtude de suas potencialidades toxicológicas. A composição quimicamente estável dessas moléculas favorece a determinação por meio de métodos

clássicos de separação, a exemplo da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) associada a técnicas de identificação, como a espectrometria de massas [91–95], ou também por meio de técnicas espectrométricas [96, 97]. No entanto, essas técnicas adotam métodos analíticos altamente dispendiosos, que necessitam de um conhecimento técnico de alto nível e utilizam um longo tempo de análise, além de empregar um sistemático e complexo preparo de amostra. Por vezes, esses preparos resultam na geração de uma quantidade de resíduos relativamente alta, quando comparados às análises por técnicas voltamétricas.

Ao longo dos anos, a comunidade científica tem desenvolvido métodos alternativos e viáveis que agreguem cada vez mais alta sensibilidade, seletividade e baixo custo para a determinação de pesticidas em diversas amostras. Uma alternativa mais viável e com níveis de sensibilidade próximos aos das técnicas cromatográficas e espectrométricas, é o emprego de eletrodos modificados para determinações diretas e rápidas de pesticidas [98].

A exemplo disso, Santana *et al.* [59] desenvolveram um nanocompósito de ZnCdTe em matriz de óxido de grafeno reduzido e aplicou como modificador de eletrodo de pasta de carbono. O eletrodo modificado mostrou-se altamente sensível à detecção eletroquímica de carbendazim em amostra de suco de laranja, apresentando um limite de detecção de 91,6 nmol L<sup>-1</sup>.

Diante da evidente necessidade do monitoramento dessas substâncias, este trabalho propõe o desenvolvimento de métodos para a determinação eletroquímica dos pesticidas carbendazim, carbaril e paraquate em amostras de alimentos e matrizes ambientais. A detecção simultânea dos pesticidas carbendazim e carbaril também é objeto desta tese, por estes apresentarem janelas eletroquímicas distintas, em termos de potencial de oxidação. Além disso, trata-se de pesticidas que também podem ser usados no mesmo tipo de cultura em fases distintas do cultivo.

## **1.5 Antecedentes da Pesquisa**

O Grupo de Pesquisa em Sensores Eletroquímicos e (nano)Materiais – SEnM da UFS, coordenado pela Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliana Midori Sussuchi, vem conduzindo diversos trabalhos, tais como, artigos científicos e patentes acerca

do desenvolvimento de sensores eletroquímicos [65, 99–101] para diversas finalidades a exemplo da detecção de metais [69, 70, 102, 103], fármacos [23, 71, 104] e pesticidas [59], bem como o desenvolvimento de nanomateriais [103, 105–113]. Para tal, o SEnM conta com a parceria de vários pesquisadores, a exemplo do Prof. Dr. Alberto Wisniewski Junior, líder do Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa – PEB-PPGQ-UFS e dos Professores Dr. Márcio Fernando Bergamini e Dr. Luiz Humberto Marcolino Junior (Laboratório de Sensores Eletroquímicos – LabSense), do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, que trabalha com o desenvolvimento de sensores eletroquímicos baseados em biocarvão, tendo orientado, recentemente, o trabalho vencedor do Prêmio Capes de Tese 2020 na área de Química, intitulado “Biochar quimicamente ativado: obtenção, caracterização e aplicação no desenvolvimento de sensores eletroquímicos”, de autoria da Dr<sup>a</sup>. Cristiane Kalinke.

Toda esta expertise contribuiu diretamente para a identificação da lacuna de pesquisa, objeto de estudo desta tese, à qual teve início em 2017 como parte da Dissertação de Mestrado e teve como foco principal o desenvolvimento de eletrodos de pasta de carbono modificada com biocarvão de Agupapé e óxido de grafeno reduzido. Posteriormente ao Exame de Qualificação de Mestrado, ocorrido em julho de 2018, este trabalho foi aprovado em um Processo Seletivo de Progressão de Nível de Mestrado para Doutorado do PPGQ-UFS.

Diante desta oportunidade, foi realizado um intercâmbio interlaboratorial no grupo de pesquisa do Prof. Dr. Márcio Bergamini, coorientador da presente tese, onde foi realizado o processo de ativação das amostras de biocarvão com o propósito de melhorar o desempenho eletroquímico das amostras precursoras. Deste modo, como produtos desta tese, foram publicados até o momento 2 artigos científicos nas revistas *Talanta* e *Food Chemistry* [114, 115].

## **2 OBJETIVOS**

## 2.1 Objetivo Geral

Desenvolver eletrodos modificados à base do biocarvão e derivados de grafeno para obtenção de sensores eletroquímicos para a determinação dos pesticidas carbaril, carbendazim e paraquate em amostras de água e alimentos.

## 2.2 Objetivos Específicos

- Preparar e ativar amostras de biocarvão obtidas a partir da biomassa de Aguapé (*Eichhornia crassipes*);
- Identificar as características químicas, morfológicas e texturais das amostras de biocarvão precursor e ativado;
- Avaliar o desempenho da síntese do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido;
- Verificar a viabilidade dos eletrodos compósitos de pasta de carbono modificada com biocarvão e derivados de grafeno para a detecção dos pesticidas carbaril, carbendazim e paraquate; e
- Desenvolver metodologias analíticas para determinações sensíveis e seletivas dos pesticidas em amostras de água de coco, água potável, água residual, folhas de alface, mel, suco de laranja e suco de limão.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

### 3.1 Reagentes Utilizados

Os reagentes utilizados na síntese dos materiais utilizados nesta tese, bem como os empregados nos preparos das soluções usadas nos procedimentos eletroquímicos, estão descritos na Tabela 1.

**Tabela 1** – Reagentes utilizados e suas respectivas procedências e purezas.

Reagente	Fórmula Molecular ou Sigla	Fabricante	Grau de Pureza
Acetato de sódio trihidratado	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Dinâmica	99,5%
Ácido acético	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Vetec	99,7%
Ácido ascórbico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	IMPEX	99,0%
Ácido bórico	$\text{H}_3\text{BO}_3$	Reagen	99,9%
Ácido clorídrico	HCl	Vetec	32,0%
Ácido nítrico	$\text{HNO}_3$	Neon	65,0%
Ácido orto-fosfórico	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Synth	85,0%
Ácido sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Synth	98,1%
Água ultrapura	$\text{H}_2\text{O}$	Milli-Q	-
Álcool isopropílico	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	Neon	99,9%
Brometo de potássio	KBr	Merck	99,5%
Carbaril	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$	Sigma-Aldrich	99,5%
Carbendazim	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$	Sigma-Aldrich	99,2%
Cloreto de potássio	KCl	Dinâmica	99,5%
Dicloreto de paraquate hidratado	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99,0%
Fosfato de sódio bibásico anidro	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	Neon	99,0%
Fosfato de sódio monobásico anidro	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	Synth	99,0%

Grafite em pó	C	Sigma-Aldrich	99,9%
Hidróxido de sódio	NaOH	IMPEX	99,0%
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	Neon	99,8%
Óleo mineral	-	Nujol	100,0%
Permanganato de potássio	KMnO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	97,0%
Sulfato de Sódio	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dinâmica	99,9%
Nitrato de Sódio	NaNO <sub>3</sub>	Synth	99,9%

## 3.2 Obtenção e Caracterização das Amostras de Biocarvão

### 3.2.1 Processo de Obtenção das Amostras de Biocarvão

As amostras de biocarvão foram preparadas pelo Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa – PEB da Universidade Federal de Sergipe no Núcleo Regional de Competência em Petróleo, Gás e Biocombustíveis de Sergipe (NUPEG), coordenado pelo Prof. Dr. Alberto Wisniewski Junior.

Para produção das amostras de biocarvão foi utilizada como matéria-prima a planta aquática *Eichhornia crassipes*, coletada no Açude Marcela, localizado no município de Itabaiana, Sergipe, com coordenadas de latitude: 10°55'14.35"S, e longitude: 37°5'51.76"O. Os caules e folhas da planta foram submetidos à secagem sob incidência solar por sete dias com temperatura média de 28 °C e umidade relativa do ar média de 74%. A fim de obter uma biomassa mais homogênea, o material seco foi triturado em moinho de facas e, em seguida, foi determinado o tamanho de partícula por análise granulométrica, que indicou um intervalo de diâmetro de partícula compreendido entre 0,60 – 1,00 mm [27]. O processo de pirólise da biomassa foi realizado em reator de forno rotativo FRO 1100 com os seguintes parâmetros: rotação do leito do cilindro rotativo (7,5 rpm), regulagem da vibração do alimentador (80), regulagem do ângulo de descida (7°), rotação do batedor para delimitar o fluxo da biomassa (12 rpm), fluxo de gás na alimentação (5 L min<sup>-1</sup>) e temperatura de pirólise rápida.

Estas condições foram usadas para a produção de amostras de biocarvão com temperaturas de pirólise de 400 °C, 500 °C e 600 °C, nomeadas de B4, B5 e B6, respectivamente. As amostras de biocarvão passaram por um processo de lavagem com água ultrapura, a fim de remover impurezas solúveis.

### 3.2.2 Ativação das Amostras de Biocarvão

A ativação das amostras de biocarvão precursor B4 (400 °C), B5 (500 °C) e B6 (600 °C) foi realizada utilizando ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) como agente oxidante, a fim de aumentar a quantidade de grupos funcionais dos biocarvões [37]. Utilizando um balão de fundo redondo de 250 mL, foram dispersos em torno de 1,00 g de amostra de biocarvão em solução de HNO<sub>3</sub> (50% v/v). O balão foi acoplado a um sistema de refluxo em banho de glicerina a 60 °C, sob agitação constante por 3 h. O material ativado foi filtrado com o auxílio de uma bomba de vácuo e lavado continuamente com água destilada até pH próximo ao neutro (pH 6,0 – 7,0). Em seguida, o sólido foi lavado com água ultrapura para a remoção de eventuais compostos solúveis remanescentes. Por fim, as amostras ativadas de biocarvão foram secas em estufa a 100 °C por 24 h, e foram nomeadas de B4A, B5A e B6A, de forma respectiva ao biocarvões precursores B4, B5 e B6.

### 3.2.3 Caracterização das Amostras de Biocarvão

Para a determinação dos teores de umidade, voláteis e de cinzas foi adotada a metodologia ASTM D1762 [116].

#### 3.2.3.1 Teor de Umidade

Foram pesadas massas de aproximadamente 1,00 g de biomassa e dos biocarvões precursores (B4, B5 e B6), em seguida foram acondicionadas em cadinhos de porcelana previamente secos e tarados. Os cadinhos foram levados à estufa a  $105 \pm 5$  °C durante 24 horas. Após o período de secagem, os cadinhos

foram transferidos ao dessecador até chegar a temperatura ambiente para posterior pesagem. Para cada amostra, o processo foi realizado em triplicata e a Equação 1 foi utilizada para determinação da umidade.

#### Equação 1

$$U(\%) = \left( \frac{M_1 - M_2}{M_1} \right) \times 100$$

$U$  = teor de umidade em base seca, em %;

$M_1$  = massa da amostra em base úmida, em g; e

$M_2$  = massa da amostra em base seca a 105 °C, em g.

#### 3.2.3.2 Material Volátil

Para a determinação do teor de voláteis nas amostras foi utilizado o material resultante da determinação anterior (item 3.2.3.1). A mufla foi pré-aquecida a  $950 \pm 5$  °C. No primeiro momento, os cadinhos contendo as amostras foram tampados e mantidos por 2 minutos sobre a borda externa da porta da mufla, com temperatura de aproximadamente, 300 °C. Depois, foram levados à parte mais interna da porta, onde a média de temperatura foi de 500 °C. Em seguida, foram colocados no interior da mufla e permaneceram por 6 minutos com a porta fechada. Após esse tempo, os cadinhos foram acondicionados em dessecador até atingir a temperatura ambiente. Posteriormente, tiveram sua massa determinada. A percentagem de material volátil foi determinada pela Equação 2.

#### Equação 2

$$MV(\%) = \left( \frac{M_2 - M_3}{M_2} \right) \times 100$$

$MV$  = teor de material volátil, em %;

$M_2$  = massa da amostra em base seca a 105 °C, em g; e

$M_3$  = massa residual após retirada de alguns compostos a 950 °C, em g.

### 3.2.3.3 Teor de Cinzas

O teor de cinzas foi determinado a partir das amostras residuais da análise de material volátil. As amostras foram colocadas a  $750 \pm 5$  °C numa mufla previamente aquecida. Após 6 horas de queima, os cadinhos foram acondicionados em dessecador até atingirem a temperatura ambiente. Usando a Equação 3, os teores de cinza foram calculados.

#### Equação 3

$$\text{Cinzas}(\%) = \left( \frac{M_4}{M_2} \right) \times 100$$

$M_2$  = massa da amostra em base seca a 105 °C, em g; e

$M_4$  = massa residual após calcinação a 750 °C, em g.

### 3.2.3.4 Análise Termogravimétrica

Para a realização de análises termogravimétricas (TGA), o equipamento usado foi um TGA-Q50 da Shimadzu, localizado no Condomínio de Laboratórios Integrados de Física e Química (CLIFQ-UFS). Uma cápsula de platina foi utilizada para comportar as amostras. Uma faixa de temperatura, a partir da temperatura ambiente até 900 °C, foi utilizada e aplicada uma razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, com fluxo de gás nitrogênio de 50 mL min<sup>-1</sup>.

### 3.2.3.5 Análise Elementar

A análise elementar da biomassa e amostras de biocarvão foi realizada no Condomínio de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM-UFS). Utilizou-se o equipamento LECO CHN628 e os resultados foram tratados no software

CHN628 versão 1,30. O equipamento operou com hélio (99,995%) e oxigênio (99,99%) com temperatura do forno a 950 °C e temperatura de pós-combustão a 850 °C. A calibração do equipamento foi feita com padrão de EDTA (41,0% C, 5,5% H e 9,5% N) usando a faixa de massa entre 10 - 200 mg. O padrão e as amostras foram analisados usando aproximadamente 50,0 mg para as amostras em folha de estanho.

Para o cálculo do teor de oxigênio para as amostras de biocarvão precursor foi aplicada a Equação 4, calculando-o por diferença. Outros elementos minoritários foram desconsiderados do cálculo. Para as amostras de biocarvão ativado o teor de cinzas foi desconsiderado.

#### Equação 4

$$\%O = [100 - (\%C + \%H + \%N + \%A)]$$

$\%C$  = teor de carbono;

$\%H$  = teor de hidrogênio;

$\%N$  = teor de nitrogênio; e

$\%A$  = teor de cinzas.

Em seguida, foram calculadas as razões molares H/C, O/C e N/C a fim de conhecer melhor a distribuição dessas razões para a biomassa e para as amostras de biocarvão.

#### 3.2.3.6 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

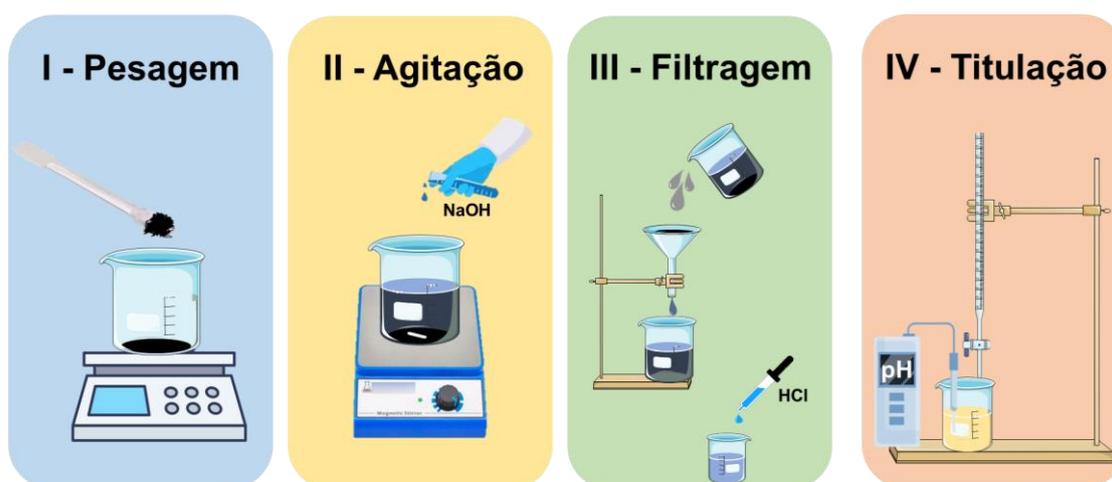
Para verificar a presença de grupos funcionais nas amostras de biocarvão produzidas, os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos na região entre 4000 e 600  $\text{cm}^{-1}$  em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de marca *Varian*, modelo *640-IR*. As análises foram realizadas no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia – LCNT da

Universidade Federal de Sergipe no NUPEG. O brometo de potássio (KBr) foi usado como agente dispersante para formação de pastilha.

### 3.2.3.7 Estimativa de Grupos Funcionais Ácidos Totais

Titulações potenciométricas foram realizadas seguindo o método de Boehm [117] para a quantificação de grupamentos ácidos totais presentes nas superfícies das amostras precursoras e ativadas de biocarvão. O procedimento foi iniciado pela pesagem de aproximadamente 50,0 mg de biocarvão em um béquer de 10 mL (Figura 10 - I). Em seguida, foram adicionados 5,0 mL de uma solução padronizada de NaOH ( $0,1580 \text{ mol L}^{-1}$ ) para a neutralização de grupamentos ácidos oxigenados e o sistema foi submetido ao processo de agitação constante por um período de 24 h (Figura 10 - II). Posteriormente, foi realizada uma etapa de filtração simples das amostras seguida da adição de 10,0 mL de HCl padronizado ( $0,1620 \text{ mol L}^{-1}$ ) à solução filtrada (Figura 10 - III). Por fim, foi realizada uma titulação potenciométrica com NaOH ( $0,1580 \text{ mol L}^{-1}$ ) como solução titulante para a determinação indireta dos grupos funcionais ácidos das amostras de biocarvão (Figura 10 - IV).

**Figura 10** – Procedimento da titulação de Boehm para as amostras de biocarvão.



**Fonte:** A autora.

### 3.2.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada para investigar a morfologia da biomassa e dos biocarvões. Para obter uma maior resolução de superfície, as amostras foram metalizadas em prata em um metalizador *Kurt J. Lesker*, modelo *108*. As imagens foram capturadas a partir de um microscópio eletrônico *Hitachi*, modelo *TM 3000*, operando sob alto vácuo e com aceleração do feixe de elétrons de 15 kV, situado no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM-UFS).

### 3.2.3.9 Adsorção e Dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K

As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para todas as amostras de biocarvão foram determinadas a 77 K usando um equipamento de marca *Quantachrome*, modelo *ASIQM000-4*, no CLQM-UFS. As propriedades texturais, tais como área superficial, volume de poro e diâmetro do poro foram determinadas. Cerca de 30,0 mg de amostra foi previamente seca a 150 °C sob vácuo por 3 horas. As isotermas foram obtidas na faixa de pressão relativa  $P/P_0$  de 0,05 a 0,99. O método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi usado para calcular a área para faixa de pressão relativa ( $P/P_0$ ) de 0,05-0,3. O volume de poro foi determinado pela adsorção de nitrogênio em pressão relativa de 0,99 e o diâmetro do poro das amostras de biocarvão foi calculado através do ramo da isoterma de adsorção pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

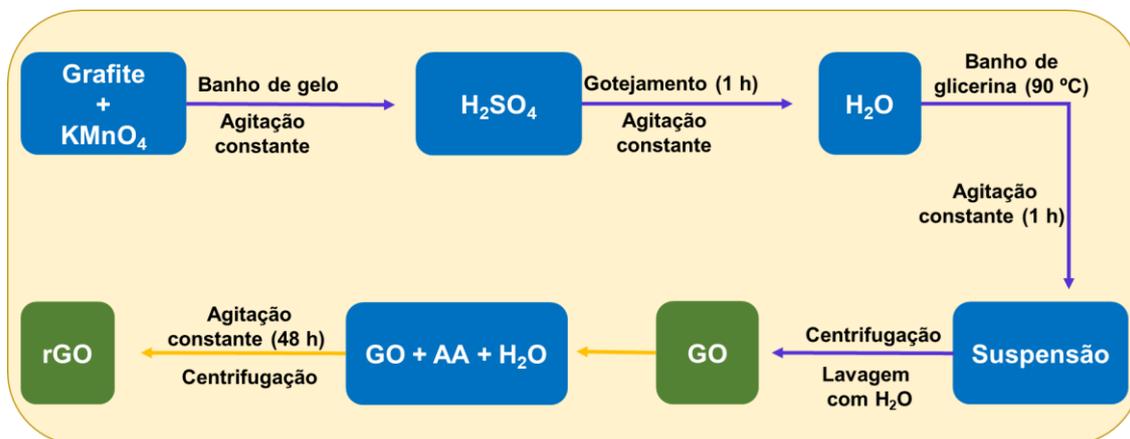
## 3.3 Síntese e Caracterização dos Derivados de Grafeno

### 3.3.1 Síntese do Óxido de Grafeno e do Óxido de Grafeno Reduzido

A síntese do óxido de grafeno (GO) foi realizada a partir da esfoliação do grafite, utilizando o método de Hummers modificado [23, 118]. Em seguida, foi obtido o óxido de grafeno reduzido (rGO) por meio de um processo de redução

empregando ácido ascórbico [23], como representado no fluxograma da Figura 11.

**Figura 11** – Fluxograma das sínteses do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido.



**Fonte:** A autora.

A síntese consistiu na mistura de 5,00 g de grafite em pó e 15,00 g de permanganato de potássio em um béquer de 500 mL. O recipiente foi colocado em banho de gelo e, sob agitação constante da mistura sólida, foram adicionados 100,0 mL de ácido sulfúrico concentrado. A adição do ácido foi realizada gota a gota com auxílio de uma bureta durante o período de 1 h, onde ocorreu a formação de uma pasta de cor preta. O béquer foi retirado do banho de gelo cuidadosamente e, imediatamente, foram adicionados 400,0 mL de água ultrapura, mantendo a mistura sob agitação vigorosa. A suspensão formada foi levada ao banho de glicerina a 90 °C por 1 h, sob agitação constante. Ao final desse tempo, foi observada uma coloração marrom brilhante. O produto obtido foi lavado 3 vezes com água ultrapura aquecida a 90 °C e centrifugado ao final de cada lavagem. Por fim, parte do precipitado de óxido de grafeno foi armazenado em tubo Falcon e mantido sob refrigeração de ~4 °C. A outra parte do óxido de grafeno foi usada para a síntese do óxido de grafeno reduzido.

Para a redução do óxido de grafeno, foram adicionados em torno de 1,00 g de GO e 10,00 g de ácido ascórbico a 50,0 mL de água ultrapura,

utilizando balão de fundo redondo de 250 mL. A suspensão obtida foi mantida em agitação constante por 48 h à temperatura ambiente. Ao final da síntese, a suspensão foi centrifugada e o sólido foi armazenado sob refrigeração a  $\sim 4$  °C.

### 3.3.2 Caracterização do Óxido de Grafeno e do Óxido de Grafeno Reduzido

#### 3.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Alíquotas de 5,0  $\mu\text{L}$  das dispersões de GO e rGO em álcool isopropílico foram colocadas em telas de cobre revestidas com filme de carbono, seguida de secagem em estufa a 60 °C por 2 horas. As imagens de microscopias eletrônicas de transmissão (MET) das amostras foram obtidas através do microscópio *JEOL JEM 1200EX-II*, operando a 120 kV, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (CME-UFPR).

#### 3.3.2.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível

As análises de espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-VIS) das amostras de GO e rGO dispersas em água ultrapura, foram realizadas por no *UV-Visible Spectrophotometer CARY 100 Scan* do Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT). Os espectros foram coletados no intervalo de comprimento de onda de 200 nm a 800 nm em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm e volume de 3,5 mL.

#### 3.3.2.3 Espectroscopia Raman

Espectros de Raman foram obtidos entre 800 e 2000  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. Foi utilizado um equipamento de marca e modelo *Bruker Optik GmbH*. A amostra foi analisada em uma célula de 1,0 mL por um laser de diodo com comprimento de onda de

785 nm e intensidade do feixe de 100 mW, com intervalo de 25 a 30 segundos para geração do espectro.

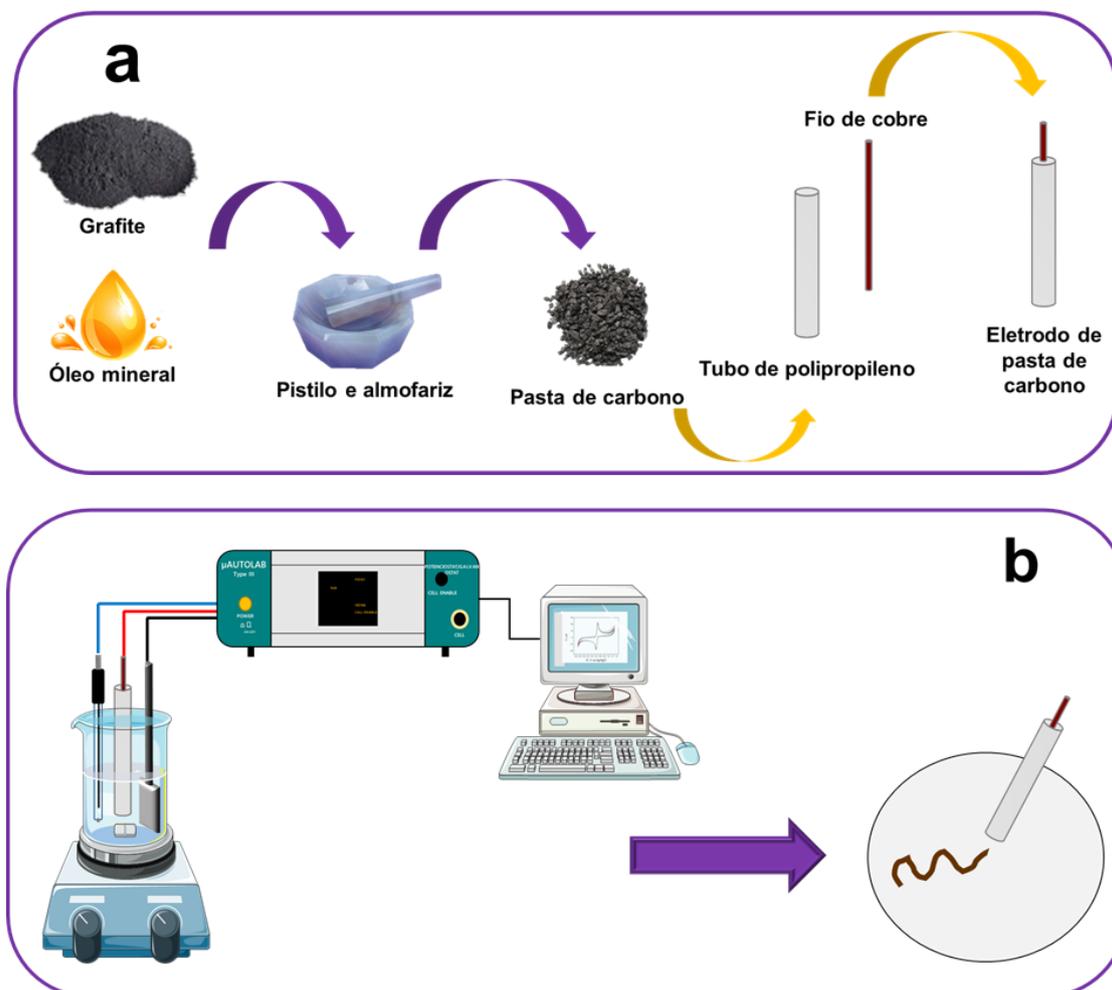
### 3.4 Determinação de Paraquate

#### 3.4.1 Construção dos Eletrodos Modificados

O eletrodo de pasta de carbono sem modificação (EPC) foi preparado pela mistura de 70,0% (m/m) de grafite em pó (Sigma Aldrich®), compreendendo à parte condutora, e 30,0% (m/m) de óleo mineral (Nujol®), correspondendo à parte aglutinante. Foram preparados eletrodos modificados com biocarvão precursor (B) ou ativado (BA) e com óxido de grafeno reduzido (rGO), de forma individual e na forma de compósito com amostras de biocarvão precursor: E-rGO, E-B4, E-B5, E-B6, E-rGO/B4, E-rGO/B5 e E-rGO/B6; e com amostras de biocarvão ativado: E-B4A, E-B5A, E-B6A, E-rGO/B4A, E-rGO/B5A e E-rGO/B6A. As frações do material modificante foram configuradas da seguinte forma no preparo da pasta de carbono: 70,0-X-Y% (m/m) de grafite, onde X% (m/m) corresponde ao biocarvão (B ou BA) e Y% (m/m) é a quantidade referente ao rGO, e 30,0% (m/m) de óleo mineral.

Com o auxílio de um pistilo e almofariz de ágata foi realizada a mistura manual da fase sólida com o óleo mineral durante um período de 20 min, a fim de se obter uma pasta com aspecto homogêneo. Em seguida, a pasta de carbono foi introduzida em um tubo de polipropileno ( $\phi_{\text{int}} = 4,8$  mm), tendo um fio de cobre conectado à pasta para estabelecer o contato elétrico (Figura 12a). Em todos os experimentos realizados foram utilizados eletrodos recém preparados. A renovação de superfície foi realizada de forma manual em papel de filtro, removendo parte da pasta de carbono presente na extremidade do tubo que esteve em contato com a solução de análise (Figura 12b).

**Figura 12** – Processo de obtenção dos eletrodos a base de pasta de carbono (a). Leitura voltamétrica e renovação da superfície do eletrodo de trabalho (b).



Fonte: A autora.

### 3.4.2 Preparo de Soluções

#### 3.4.2.1 Soluções de Eletrólito Suporte

O preparo das soluções eletrolíticas usadas nas etapas de pré-concentração e leitura voltamétrica do CBZ está descrito a seguir. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura, produzida em um sistema Milli-Q produzido pela *Merck Millipore*.

- Tampão BR (Britton-Robinson): dissolução de 4,64 g de ácido bórico, diluição de 4,35 mL de ácido acético e 5,05 mL de ácido ortofosfórico em 500,0

mL de água ultrapura. A solução teve o pH ajustado na faixa de 3,0 a 9,0 (3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; e 9,0) com uma solução de NaOH 2,0 mol L<sup>-1</sup>.

- Tampão Fosfato (pH 4,0): 1,42 g de fosfato de sódio dibásico e 2,40 g de fosfato de sódio monobásico em 100,0 mL de água ultrapura. O ajuste de pH foi realizado pela adição de HCl 2,0 mol L<sup>-1</sup>.
- Tampão Acetato (pH 4,0 e  $\mu = 0,2$  mol L<sup>-1</sup>): diluição de 1,63 mL de ácido acético, dissolução de 0,82 g de acetato de sódio e 5,26 g de cloreto de sódio (para o ajuste da força iônica do meio) em 500,0 mL de água ultrapura. Tampão Acetato (pH 5,0 e  $\mu = 0,2$  mol L<sup>-1</sup>): diluição de 0,9 mL de ácido acético, dissolução de 0,82 g de acetato de sódio e 5,26 g de cloreto de sódio (para o ajuste da força iônica do meio) em 500,0 mL de água ultrapura. Tampão Acetato (pH 5,5 e  $\mu = 0,2$  mol L<sup>-1</sup>): diluição de 0,6 mL de ácido acético, dissolução de 0,82 g de acetato de sódio e 5,26 g de cloreto de sódio (para o ajuste da força iônica do meio) em 500,0 mL de água ultrapura.
- Soluções de Sulfato de Sódio e Nitrato de Sódio de concentração 0,1 mol L<sup>-1</sup> foram preparadas pela dissolução de seus respectivos sais em 100,0 mL de água ultrapura.

#### 3.4.2.2 Preparo da Solução de Paraquate

Uma solução estoque de PQ foi preparada pela dissolução do padrão sólido em água para obter uma concentração de 1,0 mmol L<sup>-1</sup>. O preparo de outras soluções de menores concentrações foi realizado por meio de diluição da solução estoque.

#### 3.4.3 Caracterização Voltamétrica

As medidas foram realizadas em um Potentiostato/Galvanostato Autolab PGSTAT 100N, monitorado por meio do *software Nova 2.1.5*. A técnica de Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) foi aplicada para o monitoramento do sinal de redução do paraquate (PQ). Os voltamogramas foram submetidos à correção da linha de base e os parâmetros foram determinados pela intensidade

de corrente de pico catódico ( $I_{pc}$ ). As análises foram realizadas em uma célula eletroquímica de 10 mL, compondo um sistema formado por três eletrodos. Foram empregados como eletrodos de trabalho o eletrodo de pasta de carbono sem modificação (EPC) e os eletrodos de pasta de carbono modificados com rGO e diferentes amostras de biocarvão precursor (B4, B5 e B6) e ativado (B4A, B5A e B6A). O eletrodo auxiliar foi composto por um fio de platina e o eletrodo de Ag/AgCl/KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup> atuou como eletrodo de referência.

Inicialmente, foi utilizada uma concentração de 10,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de PQ em uma célula contendo tampão acetato pH 6,0, e a etapa de pré-concentração do analito na superfície do eletrodo de trabalho ocorreu sob condições de potencial de circuito aberto durante 7 min. Em seguida, o eletrodo foi gentilmente lavado e transferido para uma célula de leitura voltamétrica contendo tampão acetato pH 5,0. Os parâmetros da técnica VPD foram: velocidade de varredura ( $v$ ) = 15  $\text{mV s}^{-1}$ , amplitude de pulso ( $\Delta E_P$ ) = 75 mV e tempo de pulso ( $t$ ) = 20 ms. Essas condições iniciais para a detecção de PQ foram realizadas com base no trabalho desenvolvido por Kalinke *et al.* [119]. Após cada medida, a superfície do eletrodo foi renovada, conforme abordado no item 3.4.1 e na Figura 12b.

#### 3.4.4 Otimização de Parâmetros

Foi avaliado o comportamento do sinal analítico do PQ na superfície do eletrodo utilizando tempos de pré-concentração no intervalo de 3 a 30 min para dois níveis de pré-concentração do analito (1,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e 10,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ). As proporções de X e Y correspondentes ao biocarvão e ao rGO, respectivamente, foram variadas da seguinte maneira para o eletrodo de melhor desempenho na detecção de PQ: X e Y = 5,0%, 10,0%, 15,0% e 20,0%. As soluções eletrolíticas (item 3.4.2.1) foram avaliadas na célula de pré-concentração e na célula de leitura, seguido da otimização de pH (4,0 a 8,0) para o eletrólito suporte que proporcionou melhor resposta analítica. Os parâmetros voltamétricos foram variados como segue:  $v$  = 10, 15, 20, 25, 30 e 40  $\text{mV s}^{-1}$ ;  $t$  = 5, 10, 20, 30 ms; e  $\Delta E_P$  = 20, 30, 40, 50, 70, 75, 80 e 100 mV.

### 3.4.5 Desempenho Analítico do Método Proposto e Preparo de Amostra

Uma curva analítica para o PQ foi construída na faixa de concentração de 0,74 a 9,82  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ( $n = 3$ ) na célula de pré-concentração. Os valores de LD e LQ foram determinados pelas seguintes equações:  $\text{LD} = 3,3(s/b)$  e  $\text{LQ} = 10(s/b)$ , sendo  $S_b$  e  $b$  o desvio padrão do branco e a inclinação da curva analítica, respectivamente [120, 121]. A análise da interferência dos pesticidas glifosato (GLI), ametrina (AME) e carbendazim (CBZ) foi realizada na presença de 10,00  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de PQ, usando uma proporção de 10:1 (interferente:PQ). Para as espécies orgânicas ácido ascórbico (AA), ácido cítrico (AC) e glicose (GLI), bem como para as espécies inorgânicas  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , uma proporção de 100:1 (interferente:PQ) foi utilizada.

O desempenho do método proposto foi avaliado pela aplicação do eletrodo modificado de melhor performance para determinação do PQ em amostras de água de coco, água residual, limão, mel e folhas de alface. A amostra de água de coco (*in natura*) foi obtida do coco verde (*Cocos nucifera*), enquanto que a amostra de água residual foi fornecida pela DESO e a amostra de suco de limão foi extraída diretamente da fruta. O preparo da amostra de mel foi realizado pela dispersão de 1,00 g em 5,0 mL de tampão acetato pH 5,0, seguido de extração em banho ultrassônico por 5 min a aproximadamente 25 °C [66]. As amostras acima (água de coco, água residual, limão e mel) foram filtradas utilizando filtro de seringa com membrana de 0,22  $\mu\text{m}$ . Alíquotas de solução padrão de PQ foram adicionadas a 1,0 mL de cada amostra para obter concentrações finais de 1,5; 2,0; 2,5; e 3,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Folhas de alface foram secas a uma temperatura de aproximadamente 30 °C, e 2,00 g de amostra foram extraídas com 5,0 mL de metanol em banho ultrassônico por 20 min. Posteriormente, o extrato foi filtrado em filtro de seringa com membrana de 0,22  $\mu\text{m}$  e concentrado sob fluxo de gás  $\text{N}_2$ . Por fim, a amostra foi redissolvida em 10,0 mL de água ultrapura [95]. Alíquotas de PQ foram adicionadas à 1,0 mL de amostra de alface e concentrações finais de 1,5; 2,0; e 2,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$  foram obtidas.

### 3.5 Determinação de Carbendazim

#### 3.5.1 Obtenção de Eletrodos à Base de Biocarvão e Óxido de Grafeno Reduzido

Os eletrodos de pasta de carbono modificados com óxido de grafeno reduzido e amostras de biocarvão precursor (E-rGO/B4, E-rGO/B5 e E-rGO/B6) foram preparados, inicialmente, pela mistura de 30,0% (m/m) de óleo mineral (Nujol®), 50,0% (m/m) da parte condutora e 10,0% (m/m) de quantidades equivalentes de rGO e amostras de biocarvão precursor, perfazendo 20,0% do total de modificação. Eletrodos modificados com rGO (E-rGO) e biocarvão (E-B4, E-B5, e E-B6) também foram preparados separadamente. As pastas foram homogeneizadas e introduzidas no tubo de polipropileno ( $\phi_{\text{int}} = 4,8$  mm), como descrito anteriormente no item 3.4.1. Um eletrodo de pasta de carbono sem modificação (EPC) foi usado para fins de comparação e foi constituído com uma proporção de 70%:30% (m/m de grafite:óleo mineral).

#### 3.5.2 Solução de Carbendazim

Uma solução estoque de CBZ foi preparada pela dissolução do padrão analítico em acetonitrila:tampão BR (pH 2,0) na proporção de 1:9, respectivamente, para obter uma concentração de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Soluções de menores concentrações foram preparadas por diluição.

#### 3.5.3 Procedimento Eletroquímico

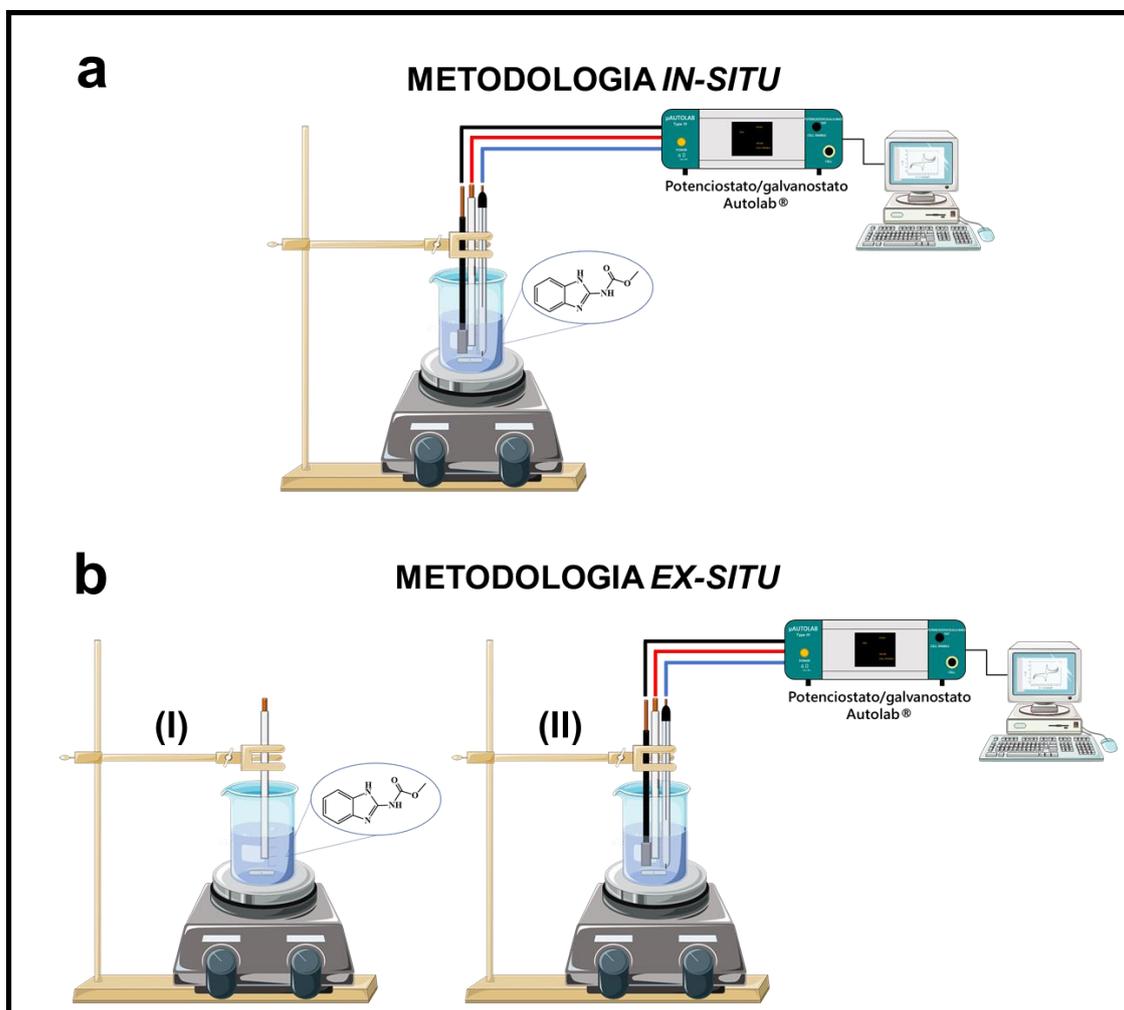
A Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) foi utilizada para o monitoramento do sinal analítico de oxidação do carbendazim (CBZ). A intensidade de corrente de pico anódico ( $I_{\text{pa}}$ ) foi monitorada e o procedimento de análise voltamétrica foi realizado conforme descrito anteriormente (item 3.4.3). Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foram realizadas utilizando  $0,1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ, aplicando diferentes eletrodos na faixa de

frequência de 100 kHz a 0,10 Hz e uma amplitude de 10,0 mV, com a polarização dos eletrodos ocorrendo em potencial de circuito aberto (OCP).

#### 3.5.4 Estratégias de Determinação Voltamétrica

Foram desenvolvidas duas estratégias para a determinação do CBZ e foram chamadas de Metodologia *in-situ* e Metodologia *ex-situ* (Figura 13). Na primeira estratégia, a pré-concentração e a leitura voltamétrica ocorreram na mesma célula eletroquímica (Figura 13a). A segunda estratégia correspondeu à utilização de duas células distintas para a pré-concentração e para a leitura voltamétrica (Figura 13b). Neste último procedimento, o eletrodo de trabalho foi primeiramente colocado em contato com uma solução de eletrólito suporte contendo CBZ (Figura 13b-I) e, após o tempo de pré-concentração espontânea do analito na superfície, o eletrodo foi cuidadosamente lavado e transferido para uma célula eletroquímica contendo somente o eletrólito suporte para a realização da leitura voltamétrica (Figura 13b-II). Os parâmetros foram definidos usando uma concentração de  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ na célula eletroquímica.

**Figura 13** – Metodologia *in-situ*: pré-concentração e leitura voltamétrica do analito na mesma célula (a); Metodologia *ex-situ*: pré-concentração do analito em uma célula contendo eletrólito suporte específico e leitura voltamétrica em uma célula diferente, contendo apenas uma solução eletrolítica (b).



**Fonte:** A autora.

### 3.5.5 Otimização dos Parâmetros

O tempo de pré-concentração do CBZ na superfície do eletrodo foi avaliado em um intervalo de 3 a 30 min utilizando dois níveis de concentração ( $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $8,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). A quantidade da fração modificadora da pasta de carbono foi variada de 9,0% a 27,0% (m/m) de quantidades equivalentes de rGO e do biocarvão precursor. Ou seja, para a fração de 9,0%, foram utilizados 4,5% (m/m) de rGO e 4,5% (m/m) de biocarvão, seguindo a mesma estratégia para as demais frações. A otimização do meio eletrolítico foi realizada utilizando

diferentes soluções de eletrólito suporte apresentadas no item 3.4.2.1 e, em seguida, foram realizadas variações do pH da solução que apresentou melhor resposta analítica. Esses parâmetros foram avaliados para as duas estratégias metodológicas propostas neste estudo (item 3.5.4). As otimizações seguintes foram realizadas em função da Metodologia *ex-situ*, por se tratar de uma abordagem mais abrangente do processo de detecção, e os melhores parâmetros foram adotados para a estratégia *in-situ*. Os parâmetros instrumentais inerentes ao desempenho da técnica de VPD foram avaliados: velocidade de varredura, amplitude de pulso e tempo de pulso. O ajuste da velocidade de varredura ( $v$ ) foi feito na faixa de 10 a 50  $\text{mV s}^{-1}$  (10, 20, 30, 40, 44 e 50  $\text{mV s}^{-1}$ ), a amplitude de pulso ( $\Delta_{EP}$ ) foi avaliada na faixa de 10 a 60 mV (10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60 mV) e o tempo de duração do pulso ( $t$ ) foi variado de 5 a 75 ms (5, 10, 25, 50 e 75 ms).

### 3.5.6 Desempenho Analítico do Método Proposto e Preparo de Amostra

Foram realizadas curvas analíticas para uma faixa de concentração de CBZ de 30,0 a 900,0  $\text{nmol L}^{-1}$ , usando o melhor conjunto de condições de detecção das duas estratégias metodológicas. As análises foram executadas em triplicata ( $n = 3$ ) e os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados a partir da curva analítica usando as seguintes relações:  $LD = 3,3(s/b)$  e  $LQ = 10(s/b)$ , onde  $s$  é o desvio padrão das medidas de corrente do branco e  $b$  é a inclinação da curva (coeficiente angular) [120, 121]. Foram avaliadas soluções de espécies que podem interferir na determinação do CBZ em amostras reais. Dessa forma, foram preparadas soluções de 10,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de fenamifós (FEN), paraquate (PQ), ametrina (AME), ácido ascórbico (AA), ácido cítrico (AC),  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ . A resposta voltamétrica do CBZ foi avaliada na ausência e na presença das espécies interferentes na proporção de 10:1 (interferente:CBZ).

O método desenvolvido foi aplicado à determinação de CBZ em amostras de suco de laranja, folhas de alface, água potável e água residual. A amostra de suco de laranja integral foi adquirida em supermercado local e uma alíquota de

10,0  $\mu\text{L}$  de amostra pura foi adicionada diretamente à célula contendo uma solução eletrolítica adequada, de acordo com os métodos desenvolvidas. Foram realizadas adições sucessivas de CBZ à célula contendo a amostra e as concentrações finais do analito foram iguais a 69,5; 118,0; e 166,4  $\text{nmol L}^{-1}$ . O método de calibração interna foi usado para determinar as quantidades de CBZ presentes na amostra. O preparo da amostra de alface seguiu o mesmo procedimento adotado por Chen *et al.* [95] e foi descrito no item 3.4.5. Alíquotas do extrato fortificado foram adicionadas à célula para pré-concentração de modo a obter diferentes valores finais de concentração de CBZ (69,9; 119,9; e 169,9  $\text{nmol L}^{-1}$ ). A determinação de CBZ foi realizada por calibração interna pela adição sucessiva de solução padrão à célula. Amostras de água potável foram coletadas na Universidade Federal de Sergipe e amostras de água residual foram obtidas da Companhia de Saneamento do Estado de Sergipe (DESO). Ambas as amostras foram filtradas usando filtros de seringas com membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ . Uma parte das amostras filtradas (2,0 mL) foram fortificadas com CBZ e alíquotas foram adicionadas diretamente à célula de pré-concentração a fim de obter valores finais de concentração de 69,9; 119,9; e 169,9  $\text{nmol L}^{-1}$  [122]. Por fim, valores de recuperação foram obtidos pelo método de adição padrão nas amostras.

Para fins comparativos, todas as amostras foram analisadas utilizando um Espectrômetro de Massas Orbitrap de Alta Resolução (Orbitrap-MS) para a identificação de CBZ. A determinação do analito foi realizada em um sistema *Exactive HCD Plus* (Thermo Scientific, Bremen, Germany) por infusão direta na faixa de massa de 100 a 1200 para o modo positivo, com velocidade de fluxo de 10,00  $\mu\text{L min}^{-1}$ , e a Ionização *Electrospray* Aquecida (HESI) foi utilizada como fonte de ionização. As condições de análise para o modo ESI(+) tensão de spray de +3,6 kV, com aquecimento da região de vaporização a 80 °C, a uma temperatura do capilar de 300 °C, com carga de gás de 10 *psi* e *S-Lens* 55. Os espectros finais foram obtidos após a subtração da contribuição da linha de base e a análise dos dados foi realizada usando o *software Xcalibur* (Thermo Scientific) versão 3.1. Para a análise da amostra de suco de laranja, duas soluções foram preparadas em metanol contendo 1,0% de ácido fosfórico e 10,0  $\mu\text{L}$  da amostra sem tratamento prévio. Foi adicionada uma alíquota de CBZ a

uma das amostras para obter uma concentração final de  $69,5 \text{ nmol L}^{-1}$ , sendo que esta concentração é a mesma concentração inicial usada para a determinação voltamétrica de CBZ com o eletrodo modificado com rGO e biocarvão precursor (B4). A determinação de CBZ nas amostras de folha de alface, água potável e água residual foram realizadas de modo similar. Duas alíquotas (2,0 mL) de cada amostra foram diluídas na proporção de 1:10 (v/v amostra:água), sendo que uma dessas alíquotas foi fortificada com CBZ e todas foram analisadas usando o Orbitrap-MS.

### **3.6 Determinação Simultânea de Carbendazim e Carbaril**

#### *3.6.1 Solução de Carbendazim e Solução de Carbaril*

O preparo da solução de CBZ seguiu a mesma descrição do item 3.5.2. A solução de carbaril (CBR) foi preparada diariamente pela dissolução do padrão analítico em acetonitrila para obter uma concentração de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Soluções de menores concentrações foram preparadas por diluição.

#### *3.6.2 Otimização dos Parâmetros de Análise Simultânea*

Tendo em vista a potencialidade do eletrodo de pasta de carbono modificado com o biocarvão B4 e óxido de grafeno reduzido (E-rGO/B4) para a determinação de CBZ por Voltametria de Pulso Diferencial (VPD), foi considerada sua aplicabilidade para uma detecção simultânea de CBZ e CBR. A Metodologia *in-situ* (item 3.5.4) foi adotada como procedimento de pré-concentração e leitura voltamétrica de CBZ e CBR por apresentar maior sensibilidade para o sinal analítico do CBR. Desta forma, foram considerados alguns parâmetros otimizados de análise realizados anteriormente para a detecção do CBZ (eletrólito suporte: tampão fosfato pH 4,0; quantidade de modificante: 27,0% (m/m), sendo 13,5% de rGO e 13,5% de B4). Outros parâmetros da técnica, como amplitude de pulso ( $\Delta E_P$ ) e tempo de pulso (t), permaneceram constantes em 20 mV e 50 s, respectivamente. Com o objetivo de verificar a influência de duas variáveis (tempo de acumulação e velocidade de varredura) que também são importantes para uma boa resposta voltamétrica

dos analitos, foi empregado um planejamento fatorial para a obtenção dos valores correspondentes à melhor condição de análise simultânea dos analitos. As condições aplicadas para essa análise foram calculadas usando as Equações 5 e 6, conforme descrito pela literatura [123, 124].

### Equação 5

$$N = k^2 + 2^k + PC$$

### Equação 6

$$\alpha = 2^{(k-p)/4}$$

Onde, para a Equação 5,  $k$  é o número de fatores,  $2^k$  é o tipo de planejamento fatorial e  $PC$  é o número de réplicas do ponto central. Para a Equação 6, aplicou-se o tipo de planejamento fatorial fracionário ( $2^{k-p}$ ), com  $p > 0$  e  $p$  sendo um número inteiro, e  $\alpha$  pode assumir o valor de 1,41 quando são empregadas duas variáveis no planejamento. Os valores calculados para as condições de tempo de acumulação (TA) e velocidade de varredura (VV) estão descritos na Tabela 2.

**Tabela 2** – Variáveis e respectivos níveis empregados utilizando planejamento para análise multivariada do tempo de acumulação (TA) e da velocidade de varredura (VV).

Variáveis	Níveis				
	- $\alpha$ (representado por $-\sqrt{2}$ )	-1	0	+1	+ $\alpha$ (representado por $+\sqrt{2}$ )
TA (s)	26	150	450	750	874
VV (mV s <sup>-1</sup> )	16	20	30	40	44

TA = Tempo de Acumulação; VV = Velocidade de varredura.

Uma matriz de planejamento com 10 experimentos foi construída com o auxílio do *software Statistica 8.0*, sendo que os experimentos de 1 a 4

compreendem o planejamento fatorial  $2^2$ , com duplicata no ponto central (experimentos 5 e 6) e os pontos axiais contemplam os experimentos de 7 a 10. A Tabela 3 mostra os experimentos, matriz codificada e os valores reais para as variáveis TA e VV.

**Tabela 3** – Matriz do planejamento  $2^2$  com duplicata no ponto central e pontos axiais, incluindo os valores reais e codificados para as variáveis tempo de acumulação e velocidade de varredura.

Experimentos	TA (s)		VV (mV s <sup>-1</sup> )	
	Codificado	Real	Codificado	Real
1	-1	150	1	40
2	-1	150	-1	20
3	1	750	1	40
4	1	750	-1	20
5	0	450	0	30
6	0	450	0	30
7	$\sqrt{2}$	874	0	30
8	$-\sqrt{2}$	26	0	30
9	0	450	$\sqrt{2}$	44
10	0	450	$-\sqrt{2}$	16

TA = Tempo de acumulação; VV = Velocidade de varredura.

Os ensaios foram realizados de forma aleatória e, como resposta experimental, foram utilizadas as intensidades de correntes de pico anódico ( $I_{pa}$ ) para o CBZ e para o CBR. Para os experimentos foram realizadas leituras do branco da solução tampão para garantir a confiabilidade do método.

Com vistas à obtenção do método de análise simultânea do CBZ e do CBR, a matriz de resposta para os dois compostos foi calculada aplicando a função de resposta múltipla (FRM) proposta por Portugal *et al.* [125] (Equação 7).

#### Equação 7

$$FRM = \frac{I_{pCBZ}}{I_{MáxCBZ}} + \frac{I_{pCBR}}{I_{P MáxCBR}}$$

Onde:  $I_{pCBZ}$  e  $I_{pCBR}$  são as correntes de pico anódico para o CBZ e para o CBR, respectivamente; e  $I_{pMáxCBZ}$  e  $I_{pMáxCBR}$  são as correntes máximas de pico anódico para o CBZ e para o CBR, respectivamente.

### 3.6.3 *Desenvolvimento do Método Analítico e Avaliação de Espécies Concomitantes*

A linearidade do método foi verificada pela construção de uma curva analítica aplicando as condições otimizadas para a análise simultânea de CBZ e CBR. As intensidades de correntes de pico anódico foram avaliadas nas faixas de concentração de 0,2 a 3,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para o CBZ e de 30,0 a 100,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para o CBR. A influência de algumas espécies concomitantes foi avaliada na proporção molar de 10:1:1 (interferente:CBZ:CBR), aplicando concentrações de 500,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para as substâncias interferentes ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , ácido ascórbico (AA) e ácido cítrico (AC)), e de 50,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para os pesticidas CBZ e CBR.

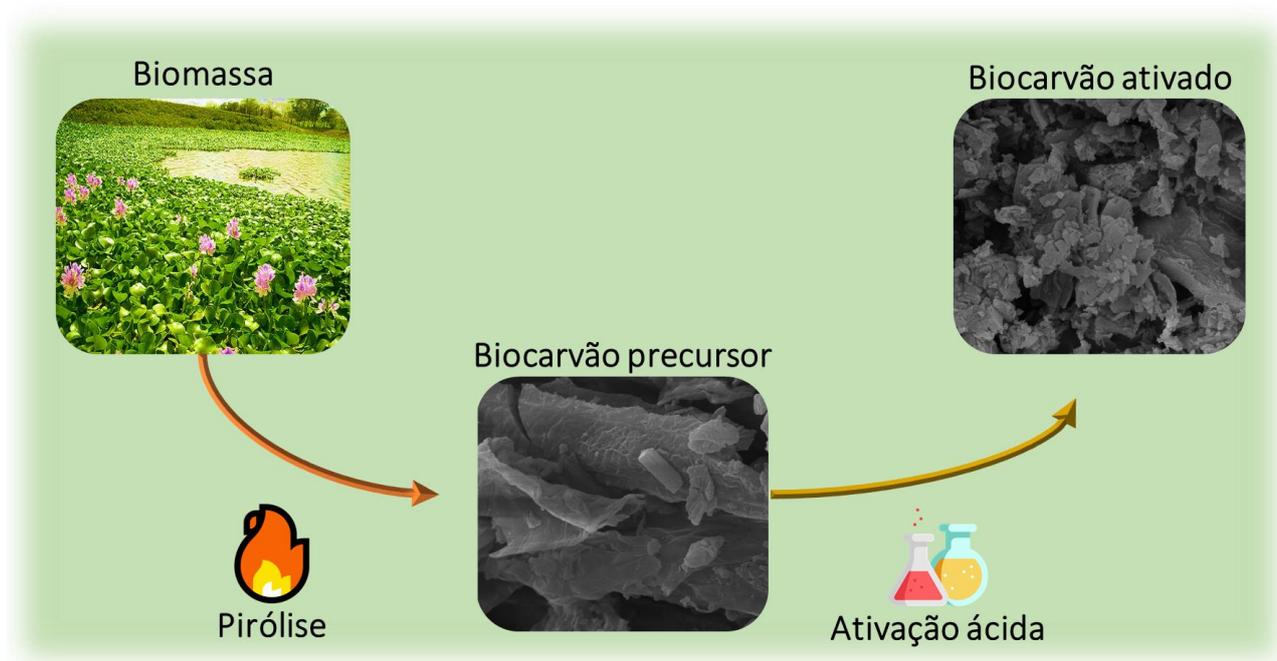
### 3.7 Delineamento da Pesquisa

Estudos	Objetivos	Questões da Pesquisa	Objeto de Estudo	Métodos
1ª Etapa	Obter, ativar e caracterizar amostras de biocarvão de Aguapé ( <i>Eichhornia crassipes</i> ).	Qual a influência da temperatura de pirólise e do processo de ativação química sobre as propriedades físico-químicas dos biocarvões?	Biocarvões com <i>design</i> estrutural adequado (grupos funcionais e presença de poros) para a realização de interações efetivas com moléculas de pesticidas.	1. Análises Imediatas 2. TG 3. Análise elementar 4. FTIR 5. Titulação potenciométrica 6. MEV e EDS 9. Adsorção e dessorção de N <sub>2</sub>
2ª Etapa	Obter óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.	As estruturas desses materiais podem potencializar as interações nos materiais compósitos biocarvão-GO e biocarvão-rGO?	Explorar as propriedades bem-estabelecidas dos materiais.	1. TEM 2. UV-Vis 3. Espectroscopia Raman
3ª Etapa	Desenvolver um eletrodo compósito a base de biocarvão ativado-rGO para a detecção de PQ em amostras de água de coco, água residual, alface, limão e mel.	Qual a influência da presença de novos grupamentos funcionais no biocarvão ativado na composição do eletrodo compósito para a detecção de PQ?	Eletrodos modificados com biocarvões precursores e ativados, juntamente com rGO frente ao PQ, e aplicações em amostras reais.	VPD
4ª Etapa	Desenvolver um eletrodo compósito a base de biocarvão-rGO que seja sensível à	Quais os possíveis mecanismos de interação entre o eletrodo e o analito?	Perfis de detecção do CBZ utilizando diferentes eletrodos	VPD

	presença de CBZ em amostras de suco de laranja, alface, água potável e água residual.	De que forma a etapa de pré-concentração do analito na superfície do eletrodo influencia na sensibilidade do sensor frente às amostras reais?	modificados com biocarvão e rGO, separadamente, e com o material compósito. Estratégias de pré-concentração na análise de CBZ e sua determinação em amostras reais.	
5ª Etapa	Desenvolver um eletrodo compósito a base de biocarvão e derivados de grafeno para a detecção simultânea de CBZ e CBR.	É possível realizar uma determinação simultânea de CBZ e CBR? De que forma uma otimização multivariada poderia contribuir com o aumento da sensibilidade do eletrodo na detecção simultânea?	Aplicar o eletrodo capaz de determinar CBZ para uma determinação simultânea do CBR.	VPD

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4.1 Obtenção e Caracterização das Amostras de Biocarvão



#### 4.1.1 Caracterização das Amostras de Biocarvão

##### 4.1.1.1 Teor de Umidade, Material Volátil, Carbono Fixo e Teor de Cinzas

Os resultados das análises de teor de umidade, material volátil, carbono fixo e teor de cinzas para a amostra de biomassa *Eicchornia crassipes* (EC) e para as amostras de biocarvão precursor B4, B5 e B6 estão descritos na Tabela 4.

**Tabela 4** – Características físico-químicas da biomassa *Eicchornia crassipes* e das amostras de biocarvão obtidas a 400, 500 e 600 °C.

Amostras	%Umidade	%Material Volátil	%Carbono Fixo*	%Cinzas
EC	14,3 ± 1,00	67,4 ± 1,26	17,0 ± 0,37	14,6 ± 1,13
B4	8,2 ± 0,23	35,4 ± 0,24	38,8 ± 0,33	24,4 ± 0,78
B5	8,9 ± 0,19	34,3 ± 0,88	43,4 ± 0,30	22,3 ± 1,00
B6	7,7 ± 0,07	32,3 ± 0,99	43,7 ± 0,24	24,8 ± 0,55

\* Calculado por diferença: C = [100 - (%Umidade + %Material Volátil + %Cinzas)].

A umidade residual para as amostras de biocarvão apresentou-se menor que para a biomassa, de forma decrescente do B4 para o B6. De acordo com a Tabela 4, a redução de 14,35% de umidade da biomassa EC para 8,20%, 8,97% e 7,68% ocorreu com o aumento das temperaturas de pirólise de 400, 500 e 600 °C, respectivamente. Essa redução de umidade indica que houve reações de desidratação durante o processo de pirólise da biomassa. A diminuição da fração volátil das amostras de biocarvão, de 35,45% para 32,26%, indica a tendência da perda natural desse material com o aumento da temperatura de pirólise, o que facilita a liberação desses compostos [126, 127]. O aumento do carbono fixo, em relação à biomassa precursora, também é um reflexo do aumento das temperaturas de pirólise. Ocorreu um aumento pequeno, mas gradativo desse parâmetro do B4 para o B6, com valores de 38,83% a 43,71%, de forma respectiva. É possível observar que não houve um aumento

considerável de carbono nas estruturas das amostras de B5 para B6, provavelmente pelo alto teor de cinzas das amostras, o que dificulta a obtenção de formas aromáticas de carbono [27]. Carregosa [128] também utilizou biomassa de EC em seu trabalho e obteve valores de cinzas relativamente altos (~30%), utilizando amostras de biocarvão obtidos a 500 °C. O alto teor de cinzas presente nas amostras de biocarvão foi justificado por esta espécie atuar como uma “esponja”, acumulando também em seus tecidos vegetais componentes inorgânicos.

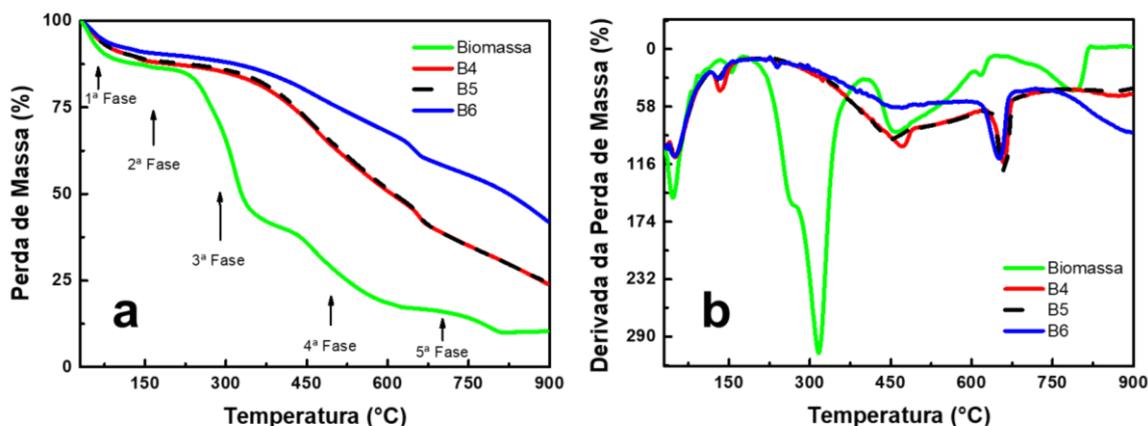
O fator de enriquecimento de carbono ( $C_{\text{Biocarvão}}/C_{\text{Biomassa}}$ ) pode ser calculado usando os teores de carbono fixo da biomassa EC e das amostras de biocarvão [127]. Essa relação demonstra que esse fator mais que dobrou na produção dos biocarvões, e os valores foram de 2,28 para o B4; 2,55 para o B5; e 2,57 para o B6. Esse enriquecimento indica que houve a formação de estruturas com maior concentração de carbono para os biocarvões e sugere também a formação de estruturas condensadas de carbono, inclusive aromáticas, dada a faixa de temperatura empregada.

#### 4.1.1.2 Análise Termogravimétrica

De acordo com Riegel *et al.* [129], a pirólise de materiais celulósicos oriundos de biomassa vegetal pode apresentar em torno de 4 fases. A primeira consiste na liberação de água adsorvida até aproximadamente 150 °C. A segunda, corresponde à decomposição de biopolímeros, majoritariamente da hemicelulose, além da perda de gases como CO, CO<sub>2</sub> e também de líquidos leves, como ácido acético e metanol. A terceira fase compreende a faixa de 240 a 400 °C, onde há a ruptura de cadeias poliméricas da celulose, de forma predominante, e início da decomposição da lignina. Na quarta e última fase, acima de 400 °C, ocorre a decomposição do restante da lignina e de outros compostos que formam o material.

As curvas e derivadas termogravimétricas obtidas para a biomassa EC e para as amostras de biocarvão precursor estão dispostas na Figura 14.

**Figura 14** – Curvas de análise termogravimétrica (a) e derivadas termogravimétricas (b) para a biomassa EC e para as amostras de biocarvão B4, B5 e B6.



É possível observar a perda de água adsorvida, correspondente à primeira fase, que ocorreu em uma faixa de temperatura semelhante para todas as amostras (Figura 14a). As derivadas de perda de massa indicam que a perda ocorreu até 115 °C para as amostras de biocarvão precursor e até 133 °C para a biomassa (Figura 14b). A segunda etapa foi iniciada com a liberação de pequena quantidade de compostos voláteis mais simples, a exemplo CO e CO<sub>2</sub>, logo após a perda de água, ocorrendo em torno de 116 a 175 °C. Em seguida iniciou-se o maior processo de perda de massa para a biomassa EC, a decomposição da hemicelulose, correspondente à terceira fase.

Além disso, a partir da análise da Figura 14a foi observado que as curvas das amostras de biocarvão não apresentam essa etapa, pois a temperatura de degradação desse polímero é menor, até 400 °C, e ocorreu durante o processo de pirólise. A quarta etapa de degradação térmica também é mais evidenciada para a biomassa EC, na faixa de temperatura de 400 a 600 °C. Contudo, também foi possível verificar que a degradação da lignina não ocorreu de forma total para as amostras B4 e B5, durante o processo de pirólise, pois ainda há evidências de sua presença nas curvas DTG para essas amostras de biocarvão na 4ª fase (Figura 14a e b). Todos esses eventos de perda de massa corroboram com a literatura, e ocorreram em faixas de temperatura correspondentes à degradação dos componentes poliméricos predominantes na estrutura de biomassa lignocelulósica [7, 129].

A partir de 600 °C ainda foram observados dois eventos de perda para a biomassa EC, um em 620 °C e outro em 790 °C, e um evento de perda em torno de 650 °C para as amostras de biocarvão. Atribui-se a esses eventos a degradação de outros compostos, os quais podem possuir natureza orgânica, como partes da estrutura da lignina, ou ainda, natureza inorgânica, já que foram constatados, nas análises imediatas, resíduos de cinzas relativamente altos, principalmente para os biocarvões precursores.

Frente ao exposto, é possível observar ainda que a perda de massa foi mais significativa para a biomassa, seguida dos biocarvões. Dessa forma, quanto maior a temperatura usada no processo de pirólise, menor foi a quantidade de biopolímeros disponível para sofrer degradação térmica. Assim, à medida que a temperatura de pirólise aumentou, de 400 a 600 °C, sugere-se que tenha havido a formação de um biocarvão com estrutura mais estável (recalcitrante), com tendência à diminuição de grupos funcionais na superfície e uma estrutura carbonácea mais definida.

#### 4.1.1.3 Análise Elementar

Para a análise elementar, os valores obtidos para a biomassa EC e biocarvões precursores (B4, B5 e B6) e ativados (B4A, B5A e B6A) estão dispostos na Tabela 5. A partir da análise destes resultados é possível observar um aumento da quantidade de carbono para as amostras de biocarvão em relação à biomassa.

**Tabela 5** – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio para a biomassa EC e amostras de biocarvão precursor (B4, B5 e B6) e ativado (B4A, B5A e B6A).

Amostra	C (% w)	H (% w)	N (% w)	O(% w)
EC	32,49	6,55	0,94	45,45*
B4	45,35	4,73	2,31	23,20*
B5	46,21	4,45	2,18	24,88*
B6	45,67	4,39	2,11	23,02*
B4A	50,17	3,19	6,28	40,36
B5A	52,01	3,30	5,83	38,86
B6A	53,20	3,14	5,67	37,98

\* Calculado por diferença, utilizando a Equação 4. %C = Teor de carbono; %H = Teor de hidrogênio; %N = Teor de nitrogênio; %O = Teor de oxigênio.

As temperaturas de pirólises empregadas provocaram um aumento relativo das quantidades de carbono e nitrogênio e a diminuição dos teores de hidrogênio e oxigênio nas amostras de biocarvão precursor, quando comparadas à biomassa (Tabela 5). Esse comportamento também foi observado por Doumer *et al.* [9], que também utilizou a biomassa EC, dentre outras, e obteve um produto de pirólise a 350 °C. No trabalho, os autores discutem que, durante o processo de carbonização, o aumento do teor de nitrogênio pode estar atribuído à sua incorporação na formação de estruturas complexas resistentes à elevação da temperatura. Já a diminuição da quantidade de hidrogênio é reportada ao processo de formação da estrutura carbonácea, onde ligações mais fracas são rompidas, provocando a concentração de carbono e a provável volatilização do hidrogênio.

A redução do teor de oxigênio das amostras de biocarvão precursor, em relação à biomassa, é consequência da degradação de parte da estrutura lignocelulósica da EC, resultando na diminuição da quantidade de grupos

funcionais oxigenados. Após o tratamento de ativação ácida das amostras de biocarvão precursor, é possível observar uma mudança da composição elementar, com o aumento gradativo na concentração de carbono para as amostras B4A, B5A e B6A e uma redução na quantidade de hidrogênio para essas amostras. Essa tendência de aumento da quantidade de carbono está relacionada à matéria orgânica remanescente nas amostras ativadas em detrimento da solubilização de outros compostos de natureza inorgânica, relativos ao teor de cinzas, por exemplo [130]. A oxidação da superfície dos biocarvões promovida pelo  $\text{HNO}_3$  pode ter contribuído para a formação de novos grupamentos oxigenados e nitrogenados, justificados pelo aumento dos teores de nitrogênio e oxigênio após o processo de ativação da amostras precursoras [16, 131].

Para a obtenção de biocarvão com um teor relativo da composição aromática, podem ser empregadas temperaturas de pirólise intermediárias, de 350 °C a 700 °C, a fim de favorecer a polimerização orgânica da estrutura carbonácea. Assim, utilizando os resultados da Tabela 5, foi possível calcular as razões atômicas H/C, N/C e O/C (Tabela 6) de modo a identificar o comportamento da biomassa EC e das amostras de biocarvão precursor e ativado quanto à aromaticidade das estruturas.

**Tabela 6** – Razão de hidrogênio, oxigênio e nitrogênio obtidas a partir dos dados de análise elementar da biomassa EC e amostras de biocarvão precursor (B4, B5 e B6) e ativado (B4A, B5A e B6A).

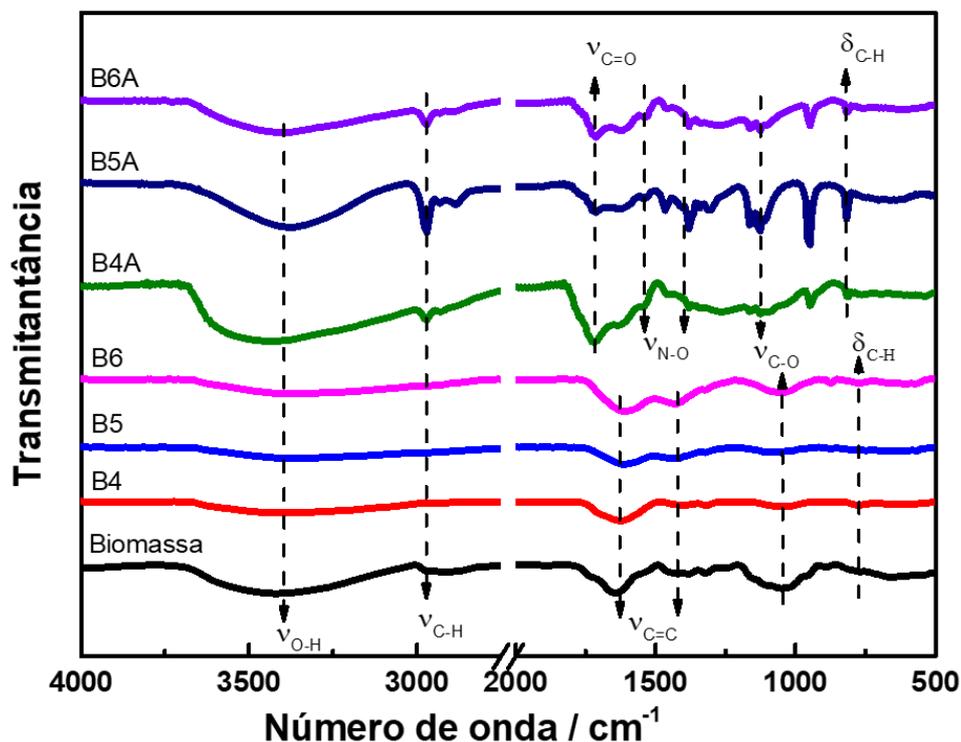
Amostra	H/C	O/C	N/C
EC	0,202	1,399	0,029
B4	0,104	0,512	0,051
B5	0,096	0,538	0,047
B6	0,096	0,504	0,046
B4A	0,063	0,804	0,125
B5A	0,063	0,747	0,112
B6A	0,059	0,714	0,107

A partir da análise da Tabela 6, foi possível observar que as razões H/C e O/C dos biocarvões sofreram redução em relação à biomassa. No entanto, as razões N/C são maiores para as amostras de biocarvão em relação à biomassa, mas decrescem de modo pequeno e gradativo com o aumento da temperatura de pirólise. A diminuição das razões H/C e O/C pode sugerir a elevação da aromaticidade dos biocarvões, quando comparados à biomassa EC [9]. Mas, quando as amostras precursoras e ativadas de biocarvão são comparadas, é possível observar que as razões O/C e N/C aumentaram com a ativação, sugerindo mais uma vez, a incorporação de grupamentos oxigenados e nitrogenados nas amostras B4A, B5A e B6A, o que pode facilitar fortes interações eletrostáticas e ligação de hidrogênio com espécies de interesse [132]. Essa afirmativa pode ser confirmada no decorrer deste estudo com os resultados das análises de FTIR para os materiais carbonáceos abordados.

#### 4.1.1.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros de FTIR da biomassa EC e das amostras de biocarvão precursor (B4, B5 e B6) e ativado (B4A, B5A e B6A) estão representados na Figura 15. As análises foram realizadas na faixa de 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  e os principais grupos funcionais identificados nos espectros estão destacados na Tabela 7.

**Figura 15** – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de biomassa EC, biocarvão precursor (B4, B5 e B6) e ativado (B4A, B5A e B6A) em KBr.



**Tabela 7** – Identificação dos grupos funcionais dos espectros de infravermelho das amostras de EC e biocarvão apresentados na Figura 15.

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Grupo Funcional
3469-3343	νO-H	Álcool, Fenol, Polissacarídeos
2850-3000	νC-H	Alifáticos
1720-1730	νC=O	Carboxílicos
1615-1598 e 1421-1412	νC=C	Aromáticos
1536-1380	νN-O	Nitro
1316	νC-H (no plano)	Aromáticos
1125-1050	νC-O	Polissacarídeos e Aromáticos
776 e 810	δC-H (fora do plano)	Aromáticos

Os espectros de FTIR da biomassa e das amostras de biocarvão apresentaram bandas correspondentes aos tipos de materiais carbonáceos lignocelulósicos e derivados (Figura 15 e Tabela 7). Todas as amostras apresentaram bandas características de grupamentos oxigenados pela presença

do estiramento O-H em torno de  $3388\text{ cm}^{-1}$ . A presença de grupamentos aromáticos na biomassa e biocarvões precursores (B4, B5 e B6) pode ser constatada pelas vibrações de estiramento de C=C em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  e pela deformação fora do plano C-H em  $750\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, os estiramentos de C-O em  $1070\text{ cm}^{-1}$  associados ao estiramento de O-H indicam a presença de polissacarídeos na biomassa e amostras de B4, B5 e B6. A banda observada em torno de  $2360\text{ cm}^{-1}$  para a biomassa EC e biocarvões precursores é referente ao gás carbônico presente na atmosfera do ambiente. A funcionalização realizada com tratamento químico das amostras de biocarvão promoveu o surgimento de novas bandas na região entre  $1720\text{ cm}^{-1}$  e  $815\text{ cm}^{-1}$ . A inserção de grupamentos carboxílicos (-COOH) está associada ao estiramento de C=O em  $1720\text{ cm}^{-1}$ , mais intenso para a amostra B4A [16]. Na região de  $1051\text{ cm}^{-1}$  a  $1125\text{ cm}^{-1}$  foram observadas vibrações de estiramento de C-O alifático para as amostras de biomassa e B4, B5 e B6, e, nesta mesma região do espectro, grupos aromáticos do tipo -C-O-C- foram identificados nas amostras ativadas (B4A, B5A e B6A). A presença do grupamento nitro (-NO<sub>2</sub>) nas amostras ativadas também foi verificada pelo aparecimento de estiramentos simétricos e assimétricos de N-O em torno de  $1536\text{ cm}^{-1}$  e  $1380\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [133]. Bandas de estiramento C-H em torno de  $2970\text{ cm}^{-1}$  e um modo de deformação fora do plano em aproximadamente  $810\text{ cm}^{-1}$  são correspondentes à presença de carbono aromático [134] e foram observados nas amostras ativadas de biocarvão (B4A, B5A e B6A).

#### 4.1.1.5 Estimativa de Grupos Ácidos Totais

Os grupos ácidos totais foram determinados por meio da titulação de Boehm para as amostras de biocarvão precursor (B4, B5 e B6) e ativado (B4A, B5A e B6A). Os valores foram obtidos por meio de cálculo de retrotitulação e os resultados foram expressos em equivalente por grama de biocarvão,  $\text{mmol g}^{-1}$  (Tabela 8).

**Tabela 8** – Determinação de grupos ácidos totais na superfície das amostras de biocarvão precursor e ativado pela titulação de Boehm.

Amostra	Grupos ácidos totais (mmol g <sup>-1</sup> )
B4	7,28
B4A	9,96
B5	7,24
B5A	9,24
B6	6,47
B6A	8,85

É possível observar na Tabela 8 que a quantidade de grupos funcionais ácidos contendo oxigênio (ácidos carboxílicos, ácidos fenólicos e ácidos lactônicos) aumentou para as amostras ativadas (B4A, B5A e B6A) em relação ao seus precursores (B4, B5 e B6).

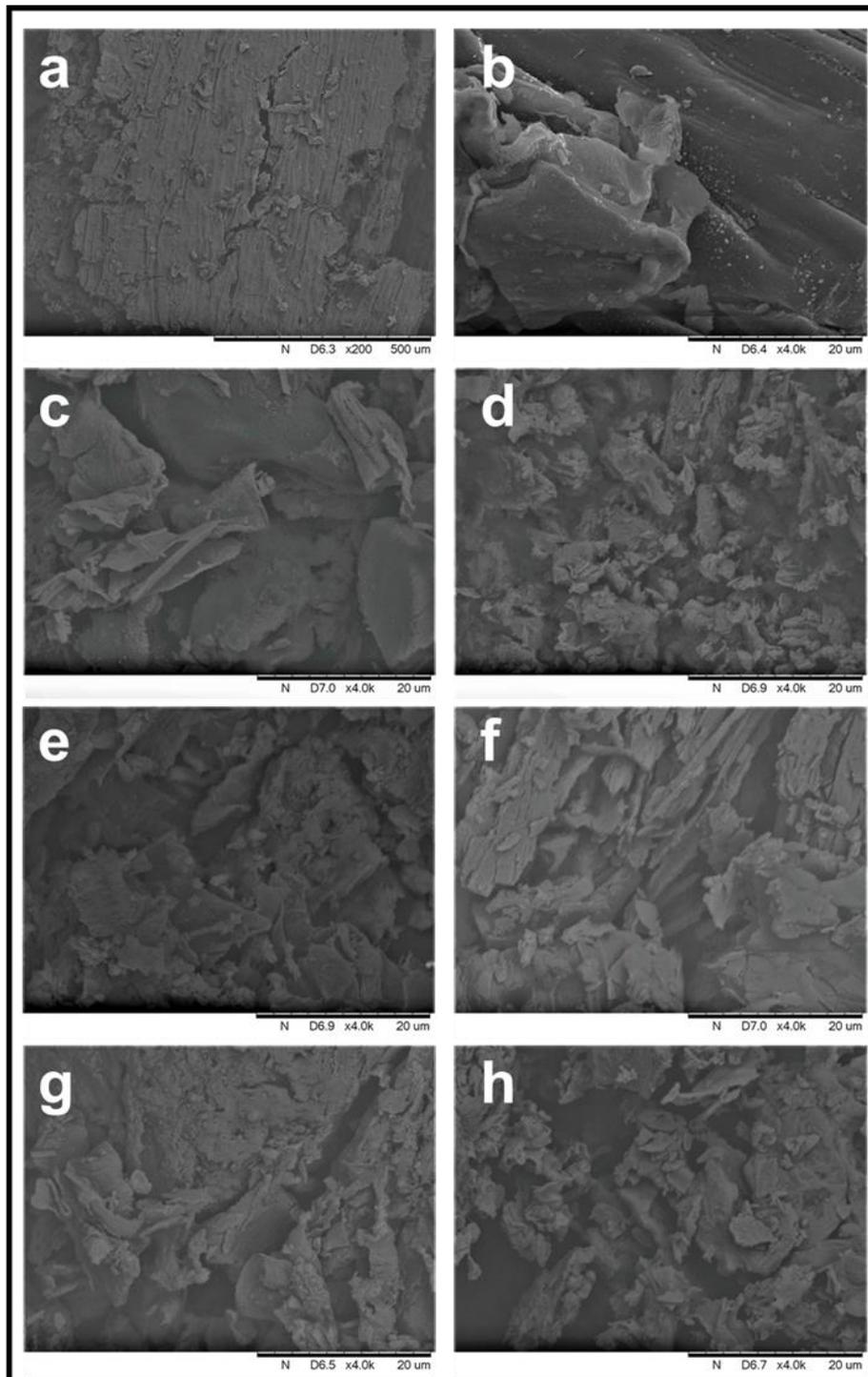
Kalinke *et al.* [33] realizou ativação com HNO<sub>3</sub> de biocarvão de farelo de mamona e obteve acréscimos semelhantes para a amostra ativada (7,90 mmol g<sup>-1</sup>) em relação à precursora (5,00 mmol g<sup>-1</sup>). Reações do ácido nítrico com grupos funcionais básicos (cetonas, pironas) na superfície do biocarvão precursor pode formar grupos ácidos por meio da abertura de anéis heterocíclicos, permitindo a entrada de íons nitrônio (–NO<sup>2+</sup>) na estrutura aromática do biocarvão. Pode ocorrer também a quebra de ligações alifáticas (–C–C–) e promover reações de oxidação com o grupo metileno (–CH<sub>2</sub>–), resultando na formação de cetonas [135]. Ao descer na Tabela 8 é possível constatar também que houve um decréscimo na disponibilidade de grupos funcionais com o aumento da temperatura de pirólise dos biocarvões precursores (B4-B6), e esse comportamento era esperado, visto que há um maior desgaste da estrutura lignocelulósica da menor para a maior temperatura (400-600 °C).

#### 4.1.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da biomassa EC seca e das amostras de biocarvão precursor e ativado estão na Figura 16.

Essas imagens foram obtidas em tensão de 15 kV por se tratarem de amostras metalizadas com prata. As análises das imagens obtidas por MEV possibilitaram visualizar alguns detalhes morfológicos das amostras e avaliar a influência das temperaturas de pirólise e o efeito do tratamento químico nas estruturas.

**Figura 16** – Imagens de MEV da biomassa EC (a e b); biocarbões precursores: B4 (c), B5 (e) e B6 (g); e biocarbões ativados: B4A (d), B5A (f) e B6A (h).



A biomassa EC (Figura 16a-b) apresentou estrutura fibrosa sem desgastes aparentes. Ao ser submetida à pirólise com temperatura de 400 °C, a biomassa foi desgastada e houve o surgimento de uma estrutura com maior rugosidade (Figura 16c) em relação à biomassa precursora. O aumento da temperatura (500 °C e 600 °C) para a obtenção das amostras de B5 e B6 (Figuras 16e e g), respectivamente, promoveu um maior desgaste da biomassa, gerando uma estrutura mais bem definida e com a presença de poros e canais, embora, sem uma distribuição homogênea de suas formas e tamanho, provavelmente devido à degradação dos compostos menos estáveis no processo de carbonização, como celulose e hemicelulose. Estruturas semelhantes foram verificadas por Carregosa [128] na caracterização microscópica da biomassa EC e das amostras de biocarvão. As amostras de biocarvão ativado (Figura 16d, f e h) apresentaram uma aparência menos uniforme e mais desgastada em comparação com seus precursores (Figura 16c, e e g). A ativação química por HNO<sub>3</sub> pode promover um efeito erosivo sobre a estrutura carbonácea e espera-se um aumento da área superficial, volume e diâmetro de poros [13, 16].

Análises de EDS foram realizadas para as amostras de biocarvão e a Tabela 9 mostra uma estimativa da composição elementar semi-quantitativa para B4, B5, B6 e B4A.

**Tabela 9** – Composição elementar semi-quantitativa das amostras de biocarvão precursor e ativado obtidas por análise de EDS.

Amostra	Composição Elementar (%)											
	C	O	N	Ca	Mg	K	P	Si	Na	Cl	S	Al
B4	66,7	22,8	2,4	3,4	1,8	1,1	1,0	0,5	0,3	-	-	-
B5	63,5	20,7	4,2	4,4	2,3	1,7	1,6	0,5	0,4	0,5	-	-
B6	69,5	17,8	2,7	3,2	1,8	1,7	1,3	0,4	0,6	0,6	0,4	-
B4A	62,7	28,3	7,3	-	-	-	-	1,4	-	-	-	0,4
B5A*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B6A*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

\* Resultados inconclusivos

Os valores de EDS (Tabela 9) corroboram com a análise elementar de CHN (item 4.1.1.3), com uma tendência de aumento nos teores de oxigênio e nitrogênio causada pelo processo de ativação. A oxidação da superfície promoveu a formação de grupos hidroxílicos e carboxílicos, além do aumento de nitrogênio estar relacionado à presença de grupos nitro ou íons nitrato na superfície [33], identificados nos espectros de FTIR (item 4.1.1.4).

#### 4.1.1.7 Adsorção e Dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K

As análises de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> foram realizadas para as amostras de biocarvão precursor (B4, B5 e B6) e ativado (B4A, B5A e B6A). A Tabela 10 descreve os valores das propriedades texturais investigadas nas análises.

**Tabela 10** – Propriedades texturais das amostras de biocarvão precursor (B4, B5 e B6) e ativado (B4A, B5A e B6A).

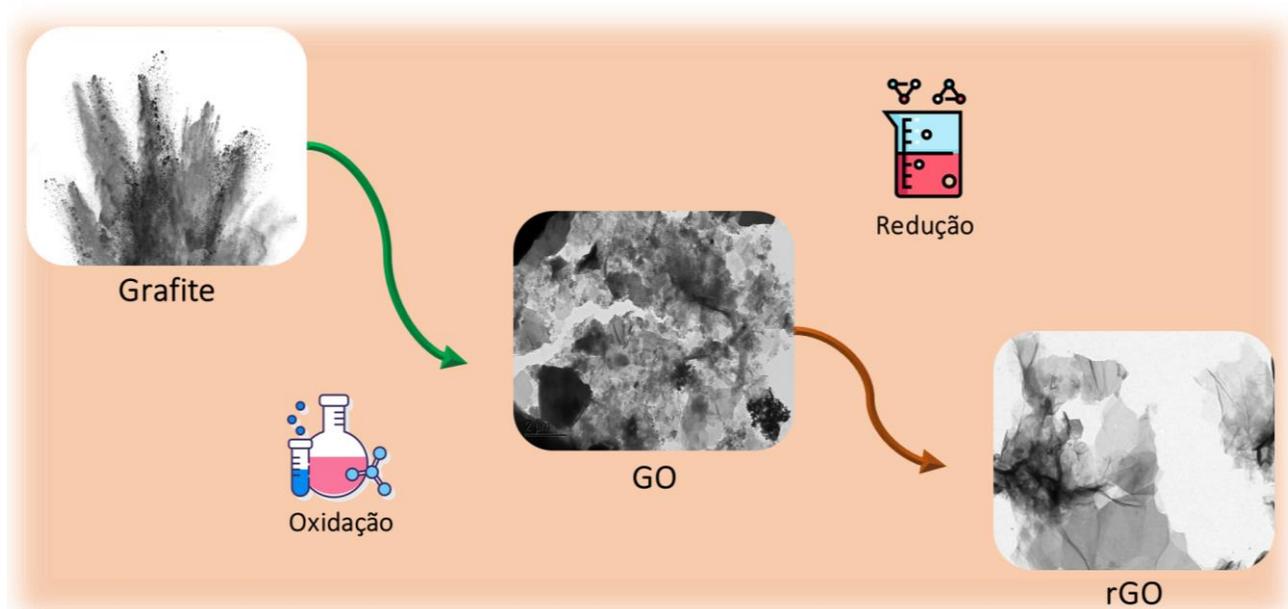
Amostras	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) (Método BET)	Diâmetro do Poro (nm) (Método BJH)	Volume do Poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) (Método BJH)
B4	205,80	1,83	0,19
B4A	395,95	1,82	0,33
B5	173,20	1,80	0,18
B5A	344,67	1,82	0,30
B6	394,00	1,81	0,35
B6A	650,95	1,82	0,49

De acordo com a IUPAC [136], a classificação dos materiais pode ser feita verificando o diâmetro dos poros. Poros que apresentam diâmetro médio < 20 Å são considerados microporos; poros com diâmetro médio entre 20 Å e 500 Å são classificados como mesoporos e poros de diâmetros acima de 500 Å são macroporos. Todos os biocarvões (Tabela 10) apresentaram diâmetro de 1,80 a 1,83 nm, ou seja, 18,0 a 18,3 Å, respectivamente, classificando-os como materiais microporosos.

A elevação da temperatura deve provocar a degradação da biomassa e o surgimento de poros no biocarvão, resultando em um aumento progressivo da área superficial, especialmente devido ao aumento das estruturas aromáticas condensadas [137]. Os valores de área superficial encontrados para os biocarvões precursores B4 e B5 não aumentaram de forma progressiva com a temperatura de pirólise, mas foi progressivo do B4 para o B6 e do B5 para o B6 (Tabela 10). No entanto, os valores obtidos para área superficial estão de acordo com alguns valores encontrados na literatura. O trabalho desenvolvido por Santos [138] relatou que a pirólise da biomassa *Eichhornia crassipes* a 500 °C resultou numa amostra de biocarvão com área superficial de 93,40 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Já para biocarvões de outras matrizes, como bagaço de coco, goiaba e bagaço de laranja, foram encontradas áreas superficiais de 399,90 de m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, 230,40 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 191,20 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. De acordo com Jesus *et al.* [35], amostras de biocarvão oriundas de bagaço de coco e de laranja tiveram valores de áreas superficiais de 233,87 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 261,23 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. Esses valores se aproximam dos valores encontrados para as amostras de biocarvão deste trabalho.

Após o tratamento com HNO<sub>3</sub>, pode ocorrer simultaneamente à geração de grupos funcionais superficiais e a abertura de estruturas microporosas, aumentando a área superficial dos materiais [139]. Esse comportamento foi observado para todos os biocarvões ativados em relação aos seus precursores. Além do mais, o tratamento de ativação ácida pode causar efeitos erosivos nas amostras de biocarvão, modificando a estrutura porosa do material [131]. Esse fenômeno pode causar a formação de microporos em mesoporos ou macroporos em virtude da adição de grupos funcionais na superfície do biocarvão [140, 141]. Os dados de volume de poros (Tabela 10) corroboraram com essa afirmativa, quando comparados os resultados das amostras ativadas às amostras precursoras de biocarvão. Essa característica pode facilitar interações de adsorção de moléculas maiores nas cavidades e poros dos materiais, especialmente os ativados.

## 4.2 Obtenção e Caracterização dos Derivados de Grafeno

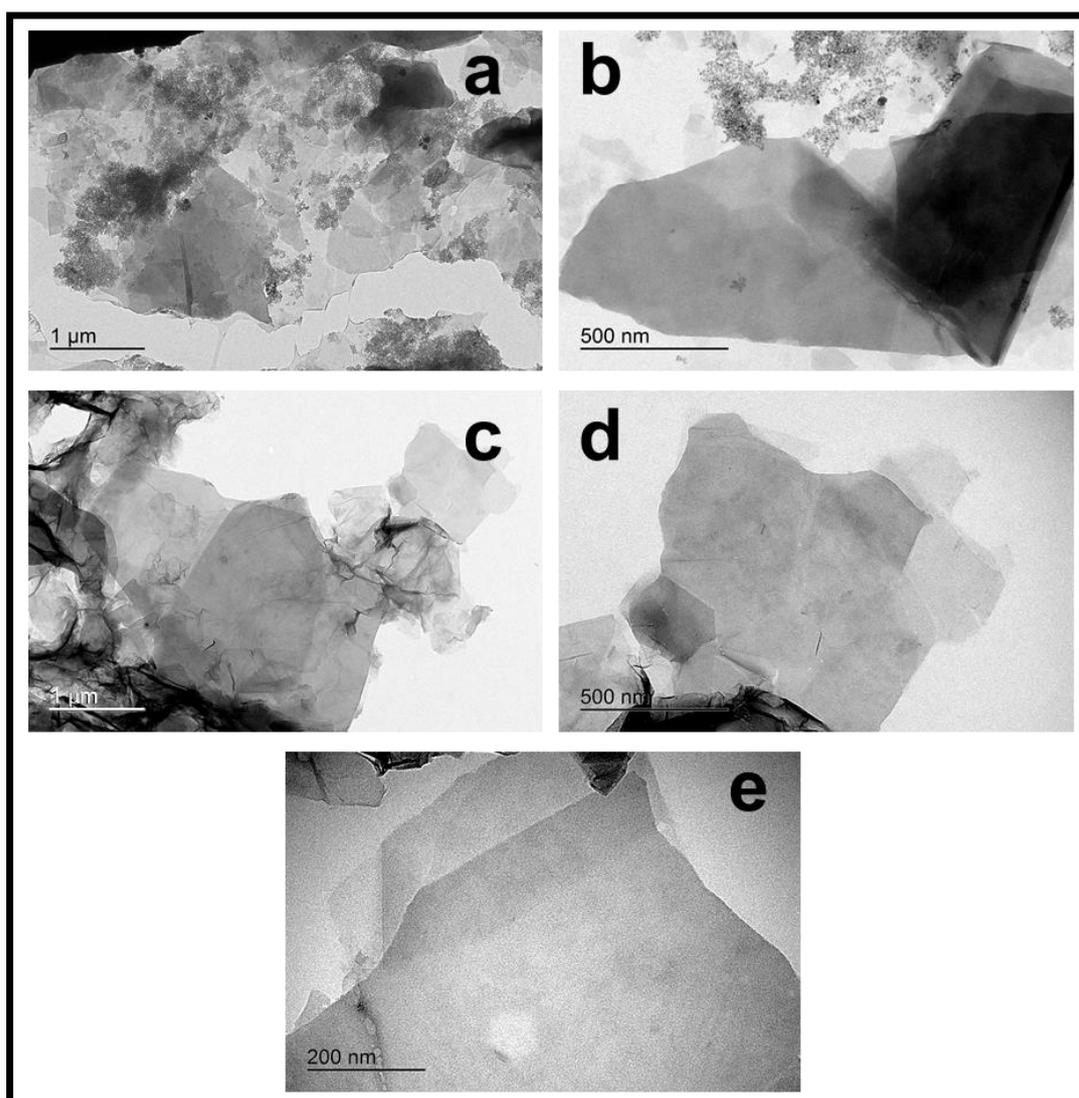


#### 4.2.1 Caracterização das Amostras de Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido

##### 4.2.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido foram obtidas utilizando a microscopia eletrônica de transmissão (MET), uma técnica bastante consolidada para caracterização morfológica de materiais nanoestruturados. A Figura 17a-b mostra a morfologia do óxido de grafeno (GO) e na Figura 17c-e encontra-se a estrutura do óxido de grafeno reduzido (rGO) a partir da redução do GO com ácido ascórbico.

**Figura 17** – Imagens de MET para o GO (a-b) e para o rGO (c-e).



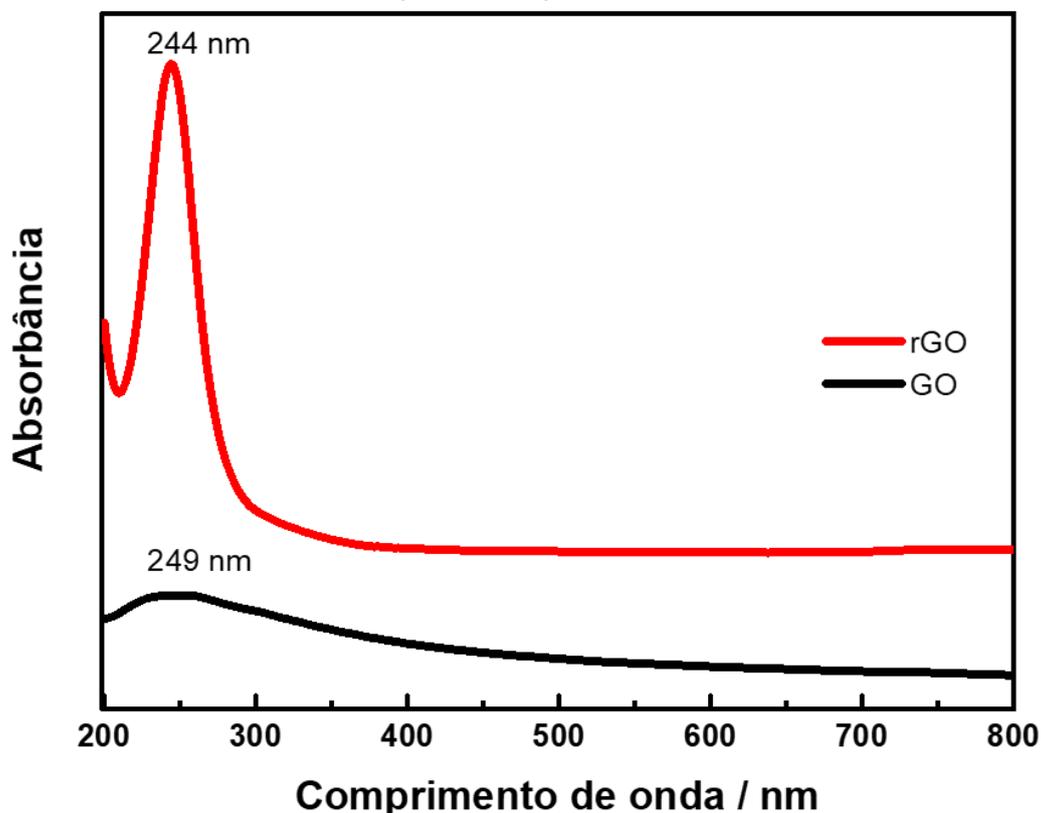
As imagens do GO (Figura 17a-b) apresentaram algumas partes compostas por folhas de espectro transparente e em outras regiões com uma estrutura mais densa. Isso ocorreu porque parte da estrutura ordenada de anéis aromáticos que formavam o grafite foi rompida durante o processo oxidativo, resultando em um material com a presença de grupos funcionais contendo oxigênio no plano basal. Esses grupamentos oxigenados são capazes de promover interações entre as folhas de GO, resultando em um material que apresenta regiões com folhas mais espessas e com aspecto pouco transparente.

A redução desses grupos funcionais levou ao restabelecimento de parte da rede  $\pi$ -conjugada, resultando na formação de uma estrutura com menos defeitos no plano basal e com aspecto semelhante a um filme, com maior mobilidade eletrônica e outras características similares às do grafeno puro [49]. É possível observar nas Figuras 17c-e que as folhas de rGO possuem poucas camadas, sendo possível visualizar o dobramento de parte delas. A Figura 17e evidencia a transparência das folhas e exibe uma estrutura característica do óxido de grafeno reduzido [142–144].

#### 4.2.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível

Os Espectros de absorção ultravioleta-visível (UV-VIS) obtidos para as amostras de GO e rGO são reportados na Figura 18, o quais apresentaram bandas de transição eletrônica dos materiais.

**Figura 18** – Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível para as amostras de GO e rGO em suspensão aquosa.

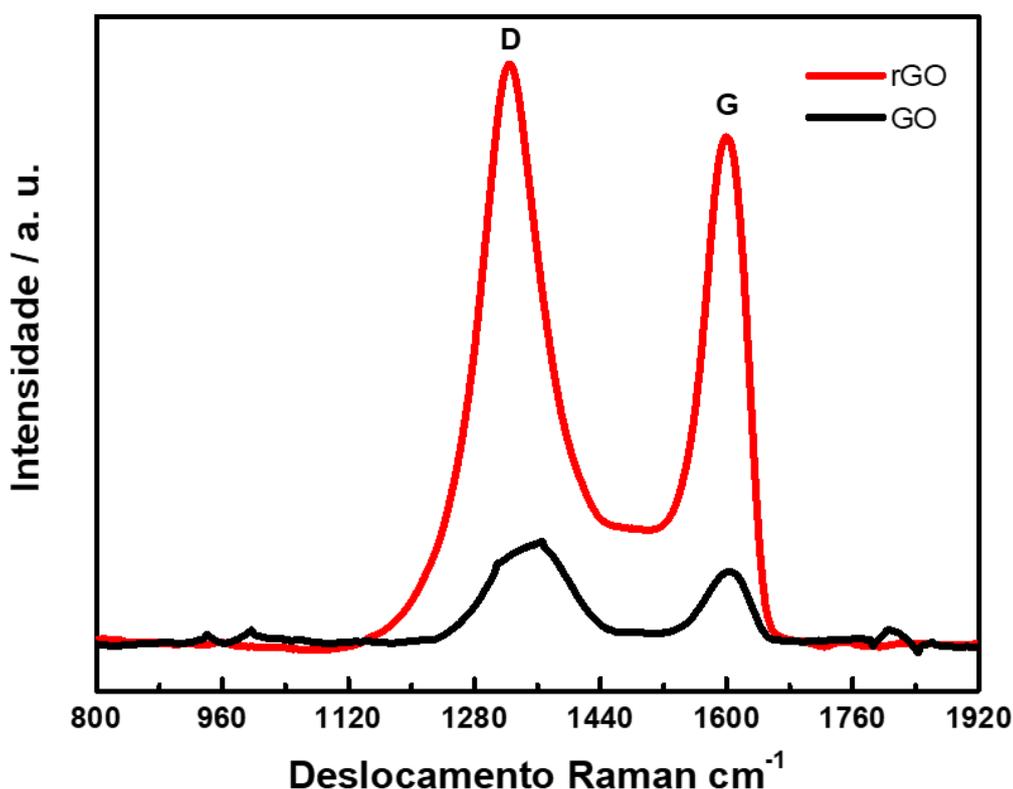


Os espectros de absorção da Figura 18 apresentaram bandas características para o GO e rGO. O GO apresentou uma banda de absorção em comprimento de máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) em 249 nm, que pode ser atribuída a transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$ , de domínios aromáticos de carbono  $sp^2$  na estrutura do material. Além disso, a banda do GO apresentou uma menor intensidade na absorbância, quando comparada à banda do rGO, em virtude da menor ocorrência da rede  $\pi$ -conjugada, que é uma das consequências do processo altamente oxidativo sofrido pela estrutura gráfitica durante a síntese deste material. No espectro de absorção do rGO observou-se também a presença de transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , entretanto, mais intensa com  $\lambda_{\text{máx}}$  em 244 nm, indicando que houve reestruturação de grande parte da rede  $\pi$ -conjugada das ligações C=C no processo de redução deste material [144, 145].

#### 4.2.1.3 Espectroscopia Raman

Algumas propriedades estruturais dos derivados de grafeno, como o grau de defeitos de superfície e estiramentos de carbono insaturado, podem ser compreendidas pela espectroscopia Raman. Os espectros foram obtidos para as amostras de GO e rGO e estão ilustrados na Figura 19.

**Figura 19** – Espectros Raman para o GO e rGO.

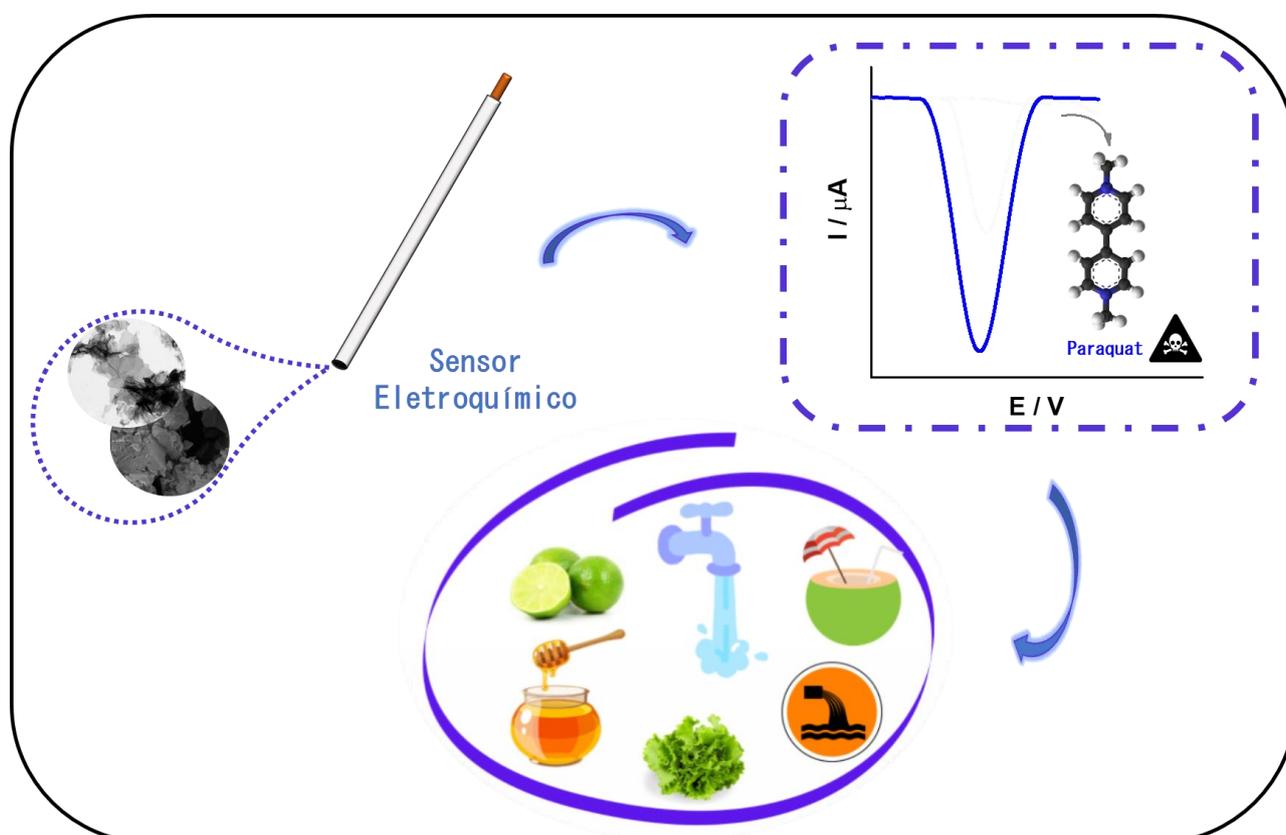


A estrutura do óxido de grafeno reduzido é caracterizada, principalmente, pela presença de uma rede  $\pi$ -conjugada de carbonos  $sp^2$  e também de alguns defeitos devido à formação de buracos no plano basal, resultantes da redução dos grupos funcionais do óxido de grafeno [49]. A banda D, que aparece em torno de  $1300\text{ cm}^{-1}$ , compreende o modo de estiramento simétrico  $A_{1g}$ , correspondente a esses defeitos de superfície. O deslocamento em torno de  $1590\text{ cm}^{-1}$  é atribuído à banda G, característica de vibrações de átomos de carbono  $sp^2$  [75, 76]. Devido à reestruturação do sistema  $\pi$ -conjugado no

processo de redução, a predominância de ligações de carbono  $sp^2$  aumenta a intensidade da banda G. A presença de uma estrutura mais ordenada e com poucos defeitos para o rGO pode ser observada pela razão  $I_D/I_G$  para GO e rGO, que foram de 1,42 e 1,12, respectivamente.

Assim, o GO e o rGO podem contribuir com suas funcionalidades nanoestruturais para a formação de materiais compósitos com as amostras de biocarvão para aplicações eletroquímicas.

### 4.3 Compósitos de Biocarvão Ativado e Óxido de Grafeno Reduzido para Determinação de Paraquate em Amostras de Água e Alimentos

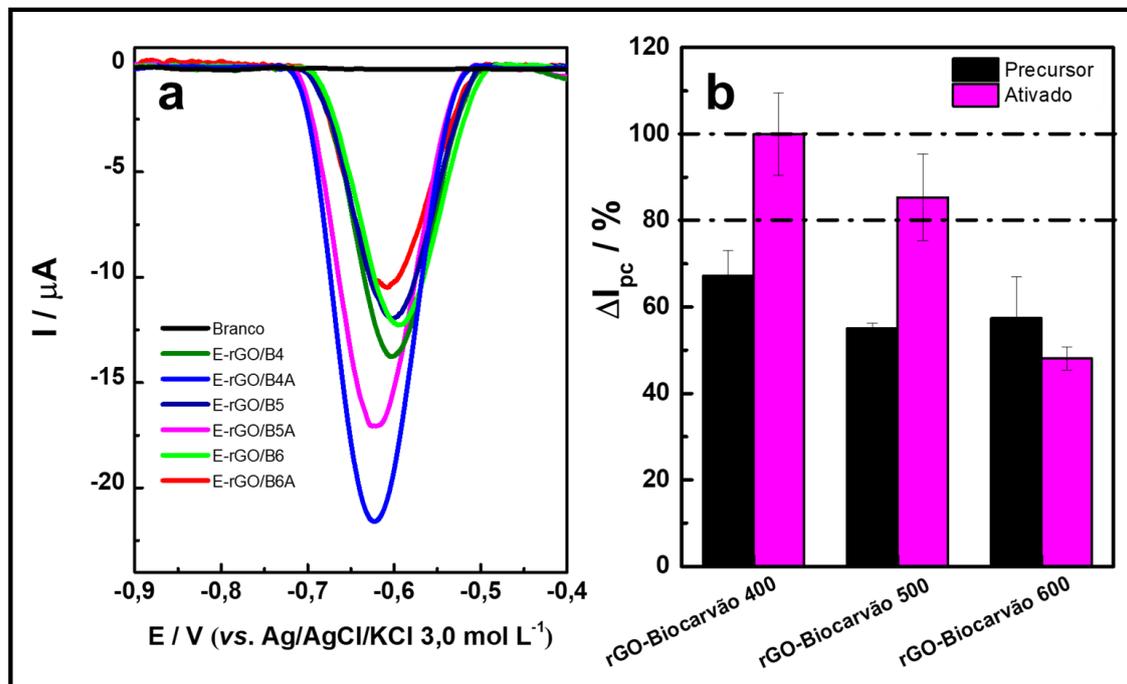


#### 4.3.1 Desempenho Eletroquímico dos Eletrodos Modificados para a Determinação de Paraquate

Neste trabalho, foi abordado um procedimento de *stripping* voltamétrico baseado na estratégia de pré-concentração do analito, sob condições de circuito aberto (OCP), em uma célula diferente da célula de leitura voltamétrica, e foi chamada de metodologia *ex-situ*.

Foi realizado um estudo para avaliar o efeito da ativação química das amostras de biocarvão precursor no desempenho voltamétrico dos eletrodos compósitos rGO/Biocarvão na pré-concentração do pesticida PQ. Na Figura 20 estão apresentados os voltamogramas e as intensidades relativas de corrente de pico catódico de PQ usando os eletrodos E-rGO/B4, E-rGO/B5, E-rGO/B6, E-rGO/B4A, E-rGO/B5A e E-rGO/B6A. A etapa de pré-concentração foi realizada em tampão acetato (pH 6,0) contendo  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de PQ, por 7 min, sob condição de circuito aberto (OCP), usando diferentes eletrodos, e leitura voltamétrica realizada em tampão acetato (pH 5,0),  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_P = 5 \text{ mV}$  e  $t = 20 \text{ ms}$ .

**Figura 20** – Voltamogramas de pulso diferencial dos eletrodos E-rGO/B4, E-rGO/B5, E-rGO/B6, E-rGO/B4A, E-rGO/B5A e E-rGO/B6A na presença de  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de PQ com pré-concentração em tampão de acetato (pH 6,0), por 7 min e OCP. Condições voltamétricas de varredura: tampão acetato (pH 5,0),  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_{\text{EP}} = 5 \text{ mV}$  e  $t = 20 \text{ ms}$  (a). Intensidades relativas de  $I_{\text{pc}}$  dos eletrodos de (a) na pré-concentração de paraquate (b).



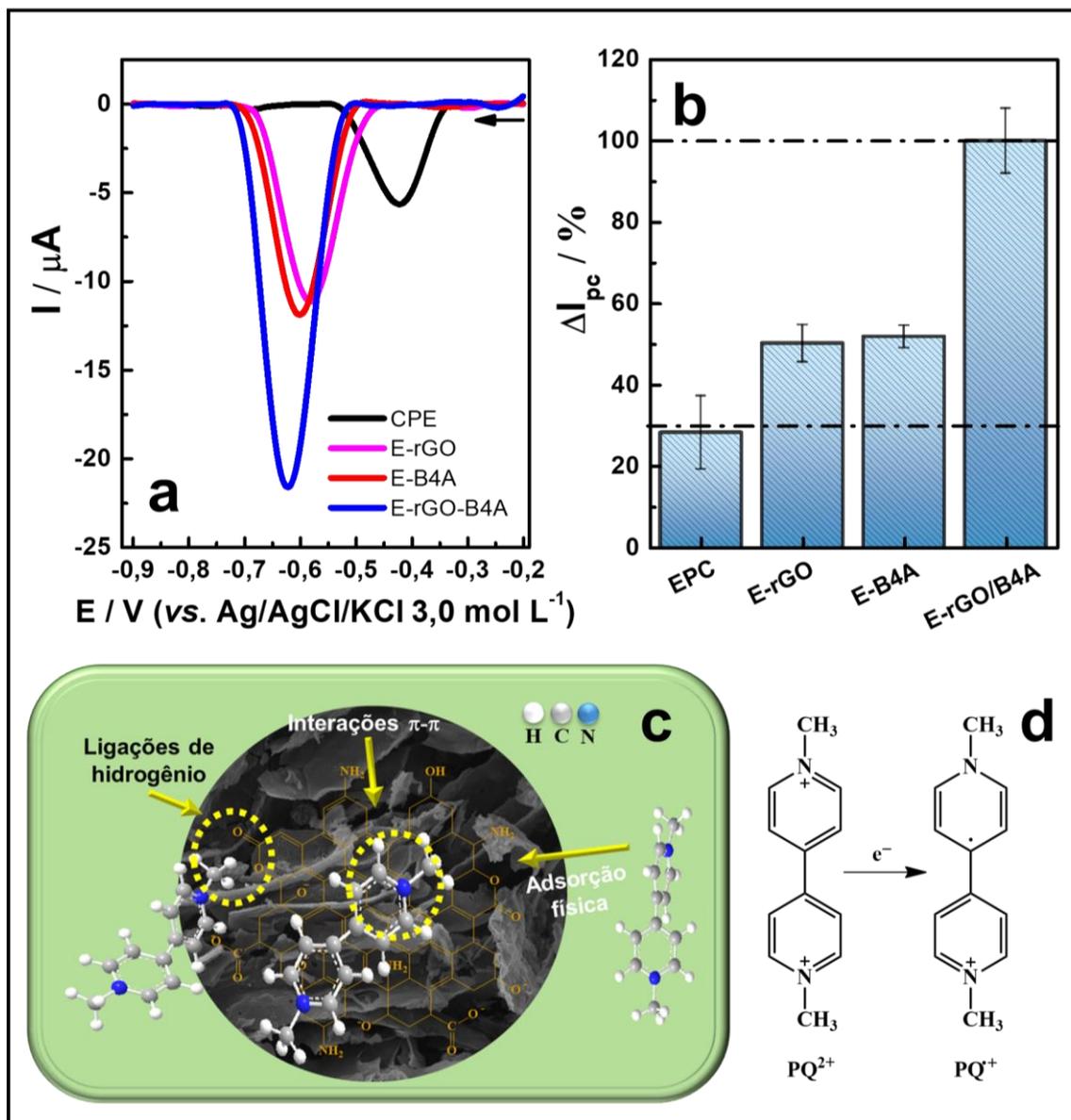
Os eletrodos compósitos modificados com biocarvão ativado (E-rGO/B4A e E-rGO/B5A) apresentaram melhores respostas em relação aos eletrodos contendo seus biocarvões precursores (E-rGO/B4 e E-rGO/B5) (Figura 20). O comportamento observado sugere que o tratamento ácido das amostras de biocarvão promoveu o aumento da resposta pelo aumento da quantidade de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados, além do aumento da área superficial dos materiais carbonáceos, conforme observado por meio das técnicas de caracterização (item 4.1). Além disso, os eletrodos E-rGO/B4A e E-rGO/B5A (Figura 20b) apresentaram sensibilidade para a determinação de PQ acima de 80% em relação ao EPC, demonstrando que a presença das amostras B4A e B5A aumentaram a interação entre a superfície do eletrodo compósito e o paraquate.

Os resultados do método de Boehm (item 4.1.1.5, Tabela 8) sugerem que a quantidade de grupos oxigenados disponíveis na superfície do eletrodo

desempenha um papel fundamental para a melhoria dessas interações, refletidas pelas maiores intensidades de correntes de pico catódico, apresentadas na Figura 20b. Dessa forma, as interações do analito com o eletrodo são potencializadas por meio de interações químicas promovidas pela presença dos grupos funcionais oxigenados nas amostras de biocarvão ativado, dado o aumento da detectabilidade quando usadas as amostras B4A e B5A no eletrodo compósito. Assim, o eletrodo E-rGO/B4A foi selecionado para estudos posteriores devido à sua maior intensidade relativa de  $I_{pc}$ .

Um estudo comparativo foi realizado com o objetivo de avaliar o perfil voltamétrico do paraquate usando diferentes eletrodos (CPE, E-rGO e E-B4A) frente ao eletrodo compósito E-rGO/B4A (Figura 21).

**Figura 21** – Voltamogramas de pulso diferencial dos eletrodos EPC, E-rGO, E-B4A e E-rGO/B4A na presença de  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de PQ em tampão acetato (pH 6,0) por 7 min e OCP. Condições voltamétricas de stripping: tampão acetato pH 5,0,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_{\text{EP}} = 5 \text{ mV}$  e  $t = 20 \text{ ms}$  (a). Intensidades relativas de  $I_{\text{pc}}$  para eletrodos obtidas em (a) (b). Representação de possíveis interações entre a superfície do biocarvão e o paraquate (c). Mecanismo de redução do PQ (d).



A partir das Figuras 21a-b, é possível afirmar que todos os eletrodos modificados apresentaram melhores respostas frente ao PQ quando comparados ao eletrodo sem modificação (EPC), sugerindo que a presença de modificadores na superfície altera a interface do eletrodo, melhorando sua reatividade, e, conseqüentemente, aumentando os sinais voltamétricos. Os eletrodos E-rGO e E-B4A alcançaram uma resposta em torno de 50% do sinal

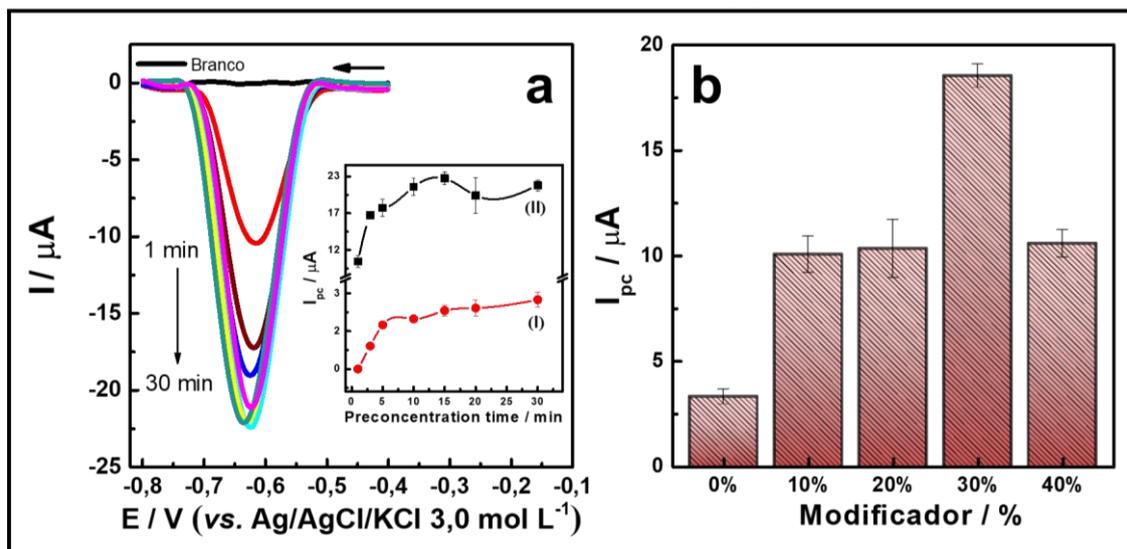
do eletrodo compósito (E-rGO/B4A). No entanto, o aumento de sensibilidade na detecção de PQ foi maior que 70% de  $I_{pc}$  para o eletrodo E-rGO/B4A devido às interações sinérgicas entre rGO e B4A, em comparação com o EPC (Figura 21b). Atribui-se ao aumento do sinal analítico a maior disponibilidade de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados na superfície do biocarvão ativado (B4A), como foi observado na seção de caracterização das amostras de biocarvão (item 4.1).

Assim, a presença desses grupamentos oxigenados e nitrogenados promovem diversas interações com o PQ, como mecanismos de adsorção física ou química, interações eletrostáticas e do tipo  $\pi$ - $\pi$  (Figura 21c) [17, 37]. Além disso, a alta condutividade e interações  $\pi$ - $\pi$  do rGO também contribuem favoravelmente para os processos de interação do material compósito com o analito. O esquema reacional de redução do PQ na superfície do eletrodo é bem estabelecido na literatura e envolve um processo de transferência de carga de uma redução monoeletrônica para o íon dicátion  $PQ^{2+}$ , formando um cátion radical:  $PQ^{2+} + 1e^- \rightleftharpoons PQ^{+}$  (Figura 21d) [146, 147].

#### 4.3.2 Avaliação dos Parâmetros Experimentais na Resposta do Paraquate

Algumas condições de análise foram investigadas com o objetivo de aumentar a intensidade do sinal analítico do paraquate. O efeito do tempo de pré-concentração na interação do paraquate no eletrodo E-rGO/B4A foi avaliado de 3 a 30 min em dois níveis de concentração de PQ: (I)  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  e (II)  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  (Figura 22a).

**Figura 22** – Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo E-rGO/B4A na presença de  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de PQ em tampão de acetato (pH 6,0), em OCP. Condições de leitura voltamétrica: tampão acetato (pH 5,0),  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_P = 5 \text{ mV}$  e  $t = 20 \text{ ms}$ . Gráfico inserido: curvas de correlação entre a intensidade de corrente de pico catódico e diferentes tempos de pré-concentração (0 a 30 min) nas concentrações de  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  (■) e  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  (■) de PQ (a). Intensidade da corrente catódica em função da quantidade de modificadores rGO e AB4 no eletrodo E-rGO/B4A (b).



A partir da Figura 22a é possível verificar que o pico de corrente aumentou com o tempo de pré-concentração nos dois níveis de concentração, atingindo um platô, atribuído ao equilíbrio entre as espécies em solução e na superfície do eletrodo aos 15 min. No entanto, nenhuma variação significativa da corrente de pico foi observada entre 5 e 15 min, bem como após 15 min. Dessa forma, o tempo de 5 min foi selecionado como o período de pré-concentração para novos experimentos. Uma etapa de pré-concentração de 5 minutos apresentou um sinal de corrente bastante satisfatório (~80%) para o nível II de concentração, com uma excelente frequência analítica.

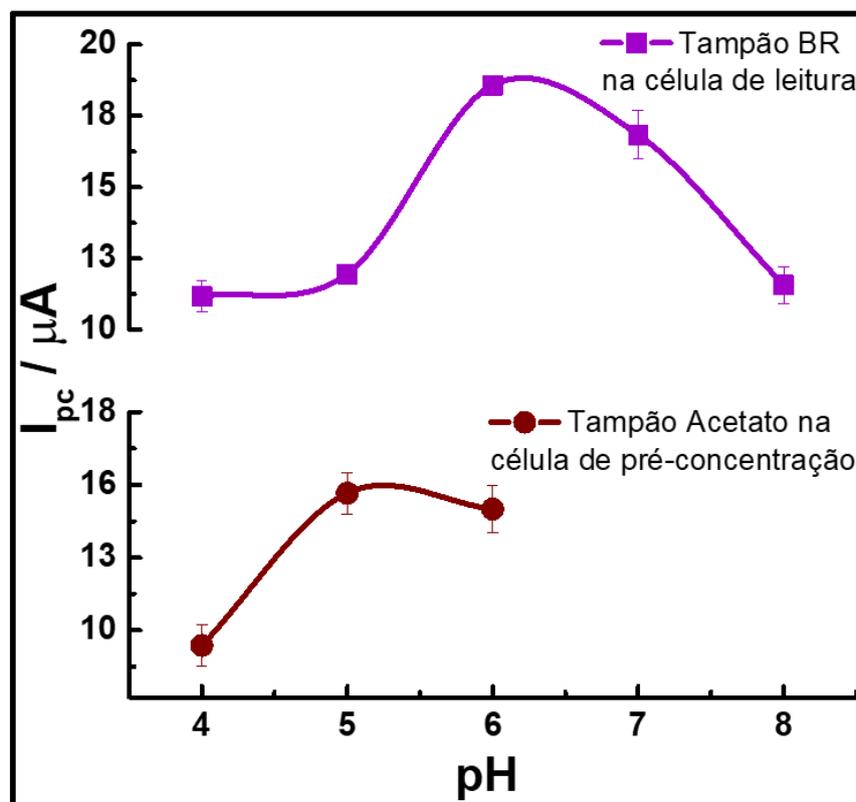
A influência do teor de modificador no eletrodo E-rGO/B4A também foi avaliada por meio da utilização de quantidades equivalentes de rGO e B4A, que variaram entre 0 e 40% da massa total do eletrodo. A partir da Figura 22b, é possível observar que o aumento na quantidade de modificador atinge uma corrente máxima quando foi empregado o teor de 30% (m/m), contendo 15% (m/m) de rGO e 15% (m/m) de B4A. À medida que o teor de modificador aumentou, de 0 a 30%, maior foi a presença de sítios oxigenados disponíveis

para interagir com o paraquate, resultando na melhora da sensibilidade do eletrodo. Quando uma quantidade maior de modificador foi usada (40% m/m) ocorreu uma diminuição da corrente de pico catódico, provavelmente devido à presença de mais material não condutor (biocarvão), já que houve uma redução da quantidade de grafite (material condutor) [38].

Além disso, foi observado durante as varreduras voltamétricas, que houve uma dissolução no meio eletrolítico de parte do eletrodo modificado com 40%. Isso pode estar associado à presença de uma maior quantidade do biocarvão ativado (20% m/m de B4A) que possui grandes quantidades de grupamentos oxigenados e nitrogenados em sua superfície. Em pH 4,0, parte desses grupamentos está protonada e, ao aplicar um potencial mais negativo (maior potencial), podem ocorrer reações de redução desses grupos funcionais na interface eletrodo-solução, resultando na formação de espécies solúveis e uma consequente lixiviação do B4A para a solução eletrolítica, influenciando assim, na intensidade do sinal. Portanto, a quantidade de modificador de 30% foi selecionada como a condição ideal para ser aplicada nos experimentos seguintes.

Estudos adicionais foram realizados para escolher as melhores condições para pré-concentração e leitura voltamétrica. Inicialmente, a etapa de pré-concentração foi avaliada utilizando soluções de tampão acetato, fosfato e BR, todos em pH 6,0, e soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaNO}_3$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). As mesmas soluções foram avaliadas posteriormente na célula de leitura. A Figura 23 mostra um gráfico de intensidades de  $I_{pc}$  em função dos valores de pH para cada meio eletrolítico empregado para a célula de pré-concentração e para a célula de leitura (metodologia *ex-situ*).

**Figura 23** – Variação do pH da célula de pré-concentração (■) e da célula de leitura voltamétrica (■).

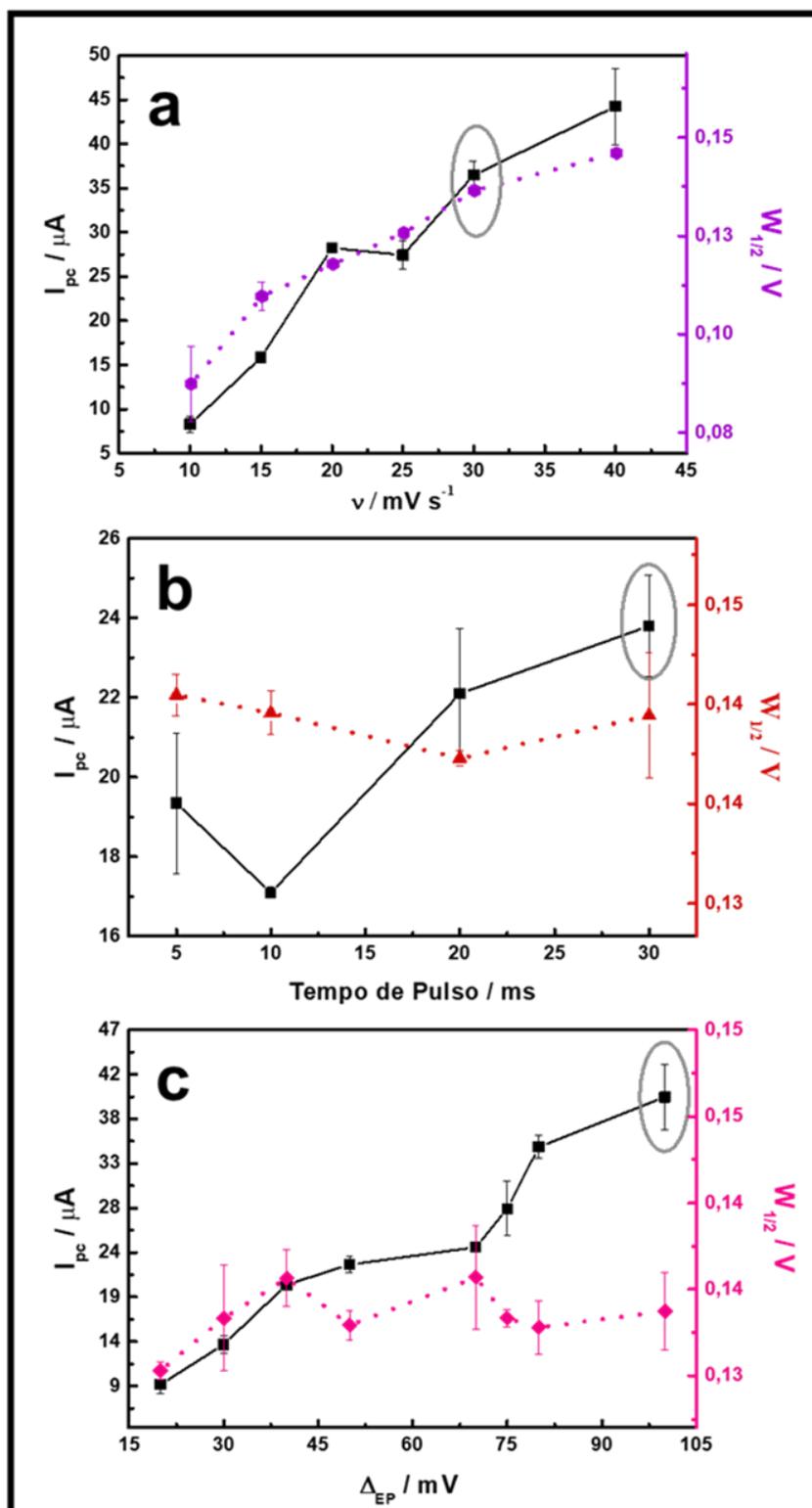


As melhores respostas para a etapa de pré-concentração foram observadas em tampão acetato, que foi utilizado em investigações posteriores. Além disso, foi avaliado o efeito do pH da célula de pré-concentração na resposta eletroquímica do PQ, usando uma faixa de 4,0 a 6,0. A partir da Figura 23a é possível inferir que a melhor resposta foi alcançada em pH 5,0. Neste valor de pH, os grupos carboxílicos na superfície do eletrodo estão desprotonados, aumentando a quantidade de carga negativa disponível para interagir com as espécies de  $PQ^{2+}$  e, conseqüentemente, aumentando a resposta do eletrodo [38, 119]. A otimização da solução eletrolítica da célula de leitura voltamétrica foi realizada em acetato, fosfato e tampão BR (pH 5,0),  $Na_2SO_4$  e  $NaNO_3$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). O efeito do pH no sinal voltamétrico foi avaliado no intervalo de 4,0 a 8,0, atingindo um  $I_{pc}$  máximo em tampão BR pH 6,0 (Figura 23b).

A intensidade da corrente de pico catódico ( $I_{pc}$  /  $\mu A$ ) e a largura do pico na metade da altura do pico ( $W_{1/2}$  / V) também foram avaliadas nos estudos da

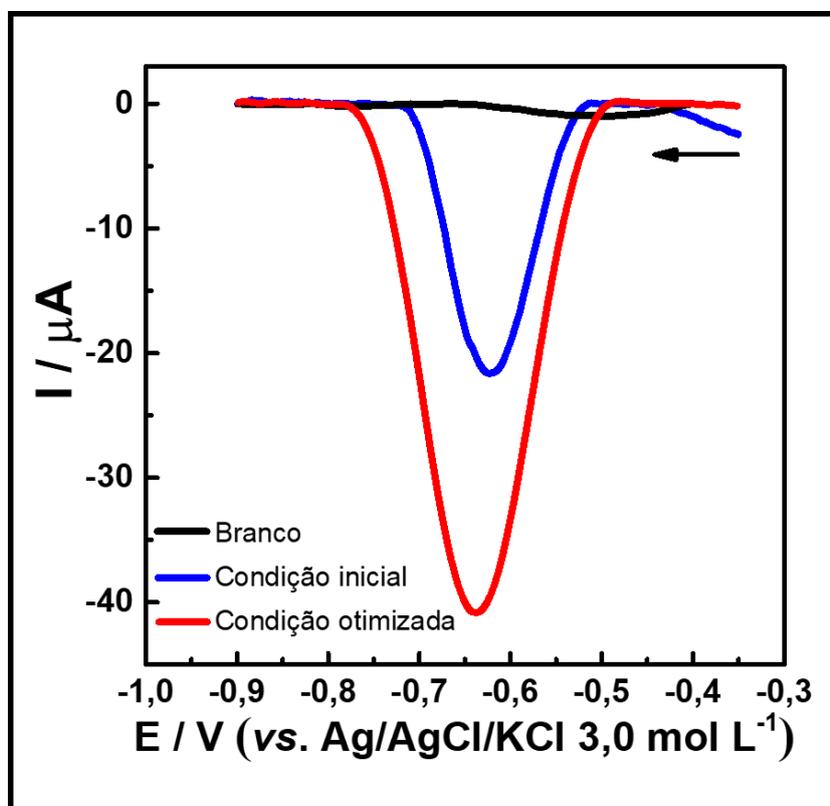
velocidade de varredura ( $v$ ), tempo de pulso ( $t$ ) e amplitude de pulso ( $\Delta_{EP}$ ) (Figura 24).

**Figura 24** – Leituras voltamétrica para otimização da velocidade de varredura ( $v$ ), tempo de pulso e amplitude de pulso ( $\Delta_{EP}$ ).



A partir dos dados da Figura 24, foi possível observar em quais condições experimentais a intensidade de pico catódico e largura à meia altura do pico favoreceram para a obtenção de sinais voltamétricos mais intensos e bem definidos para o paraquate. Após a avaliação dos resultados, as condições consideradas ideais para prosseguir no desenvolvimento do método analítico foram:  $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$  (Figura 24a),  $t = 30 \text{ ms}$  (Figura 24b) e  $\Delta E_P = 100 \text{ mV}$  (Figura 24c). A otimização dos parâmetros da técnica de voltametria de pulso diferencial contribuíram de forma expressiva para o aumento da detectabilidade do sinal do paraquate, indicando que a variação desses parâmetros é fundamental para alcançar uma maior sensibilidade do método que será desenvolvido. Após o estabelecimento das melhores condições de análise, foram comparados os comportamentos voltamétricos do PQ antes e após o processo de otimização das condições de análise (Figura 25).

**Figura 25** – Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo E-rGO/B4A na presença de  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de PQ, antes (—) e após (—) o processo de otimização dos parâmetros.

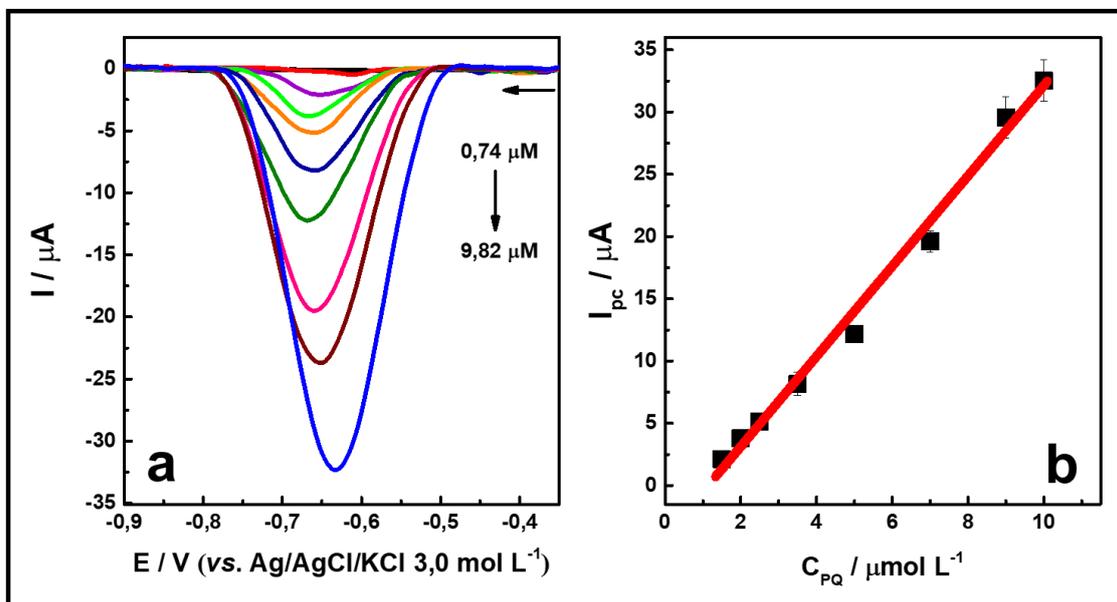


A partir da Figura 25 é possível comparar as intensidades das propostas analíticas antes e depois do estabelecimento de condições otimizadas, que resultou em um aumento em torno de 50% da intensidade de  $I_{pc}$  após o processo de otimização, indicando que foi desenvolvida uma resposta adequada para a aplicação do eletrodo E-rGO/B4A em amostras reais. Essa afirmativa pode ser comprovada por meio do estabelecimento do método analítico e posterior aplicação do eletrodo em amostras complexas.

#### *4.3.3 Desempenho Analítico do Método Proposto e Análises de Amostras Complexas*

O desempenho analítico do eletrodo E-rGO/B4A para a quantificação de PQ foi avaliado em meio eletrolítico sem adição de PQ (branco) e em meio enriquecido de analito (Figura 26). A curva analítica de PQ ( $n = 3$ ) foi preparada em concentrações de 0,74; 1,49; 1,98; 2,47; 3,46; 4,93; 6,90; 8,85; e 9,82  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de PQ. As condições de análise para a etapa de pré-concentração foram em tampão acetato (pH 5,0), por 5 min em circuito aberto, e os voltamogramas foram obtidos a partir da leitura do eletrodo E-rGO/B4A em tampão BR (pH 6,0),  $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_{EP} = 100 \text{ mV}$  e  $t = 30 \text{ ms}$  (Figura 26a).

**Figura 26** – Voltamogramas de pulso diferencial para a construção de curva analítica (a). Correlação linear entre a corrente de pico e a concentração de PQ na faixa de 0,74 – 9,82  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , em condições de pré-concentração em tampão acetato pH 5,0 por 5 min em OCP, e leitura voltamétrica em célula contendo tampão BR pH 6,0,  $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_P = 100 \text{ mV}$  e  $t = 30 \text{ ms}$  (b).



A regressão linear apresentada na Figura 26b foi obtida para a relação entre a intensidade de corrente de pico catódico e a concentração de paraquate, e apresentou a seguinte equação:

$$I_{PQ} (\mu\text{A}) = -3,53 + 3,52 C_{PQ} (\mu\text{mol L}^{-1}) \quad (R = 0,9902)$$

Os valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) calculados foram iguais a 0,02 e 0,07  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente. Esses valores foram comparados com outras metodologias de detecção de PQ relatados na literatura (Tabela 11).

**Tabela 11** – Desempenho analítico do sensor E-rGO/B4A em comparação com outros eletrodos utilizados para a determinação de PQ.

Eletrodo	Técnica	Faixa de		LD/ nmol L <sup>-1</sup>	Ref
		concentração / µmol L <sup>-1</sup>	Sensibilidade		
BW-CB/GCE	VPD	0,50–7,50	8,76 µApPQ <sup>-1</sup>	-	[66]
CPME	VPD	0,03–1,00	19,2 µAL µmol <sup>-1</sup>	7,50	[119]
MCCE	Ad- DPCSV	0,04–0,77	3,79 µAL nmol <sup>-1</sup>	7,78	[148]
SbBCPE	SWAdSV	0,20–2,90	2,07 µAL µmol <sup>-1</sup>	34,00	[38]
Gold microelectrode	SWV	1,00–1,66	-	18,00	[149]
E-rGO/B4A	VPD	0,74–9,82	3,52 µAL µmol <sup>-1</sup>	23,10	*

Eletrodo de pasta de carbono modificado com micropartículas de biocarvão e antimônio (SbBCPE); Voltametria de redissolução adsortiva de onda quadrada (SWAdSV); Eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão (CPME); Voltametria de Onda Quadrada (SWV); Eletrodo de carbono vítreo modificado com cera de abelha e negro de fumo (BW-CB/GCE); Voltametria de pulso diferencial (VPD); Eletrodo composto de metal-catex (MCCE); Voltametria de redissolução adsortiva catódica de pulso diferencial (Ad-DPCSV). \*Este trabalho.

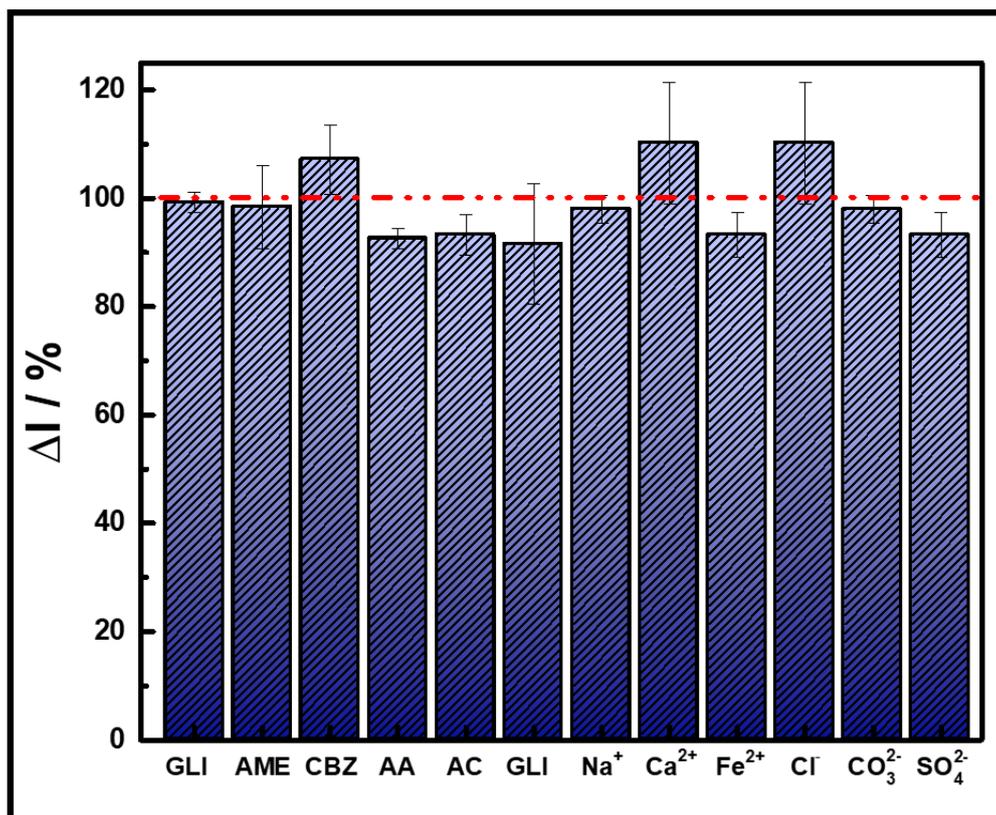
A partir dos dados da Tabela 11 é possível afirmar que o eletrodo E-rGO/B4A apresentou um ótimo desempenho analítico, tornando-o adequado para sua aplicação em amostras complexas.

Com o objetivo de avaliar a precisão e reprodutibilidade do sensor proposto, seis eletrodos E-rGO/B4A independentes foram testados nas mesmas condições. A repetibilidade do sensor proposto foi investigada realizando seis medições em um único eletrodo em uma solução contendo 3,3 µmol L<sup>-1</sup> de PQ. Um desvio padrão relativo de 1,86% (n = 6) foi obtido para as medidas feitas com os eletrodos independentes e 2,34% (n = 6) para um único eletrodo, demonstrando uma grande reprodutibilidade e repetibilidade do eletrodo proposto.

A seletividade do sensor foi avaliada pela análise de PQ (10,0 µmol L<sup>-1</sup>) na presença de espécies interferentes, como os agrotóxicos glifosato (GLI), ametrina (AME) e carbendazim (CBZ), usando uma proporção de 10:1 (concomitante:PQ). Outras espécies orgânicas, como ácido ascórbico (AA), ácido cítrico (AC) e glicose (GLI), bem como espécies inorgânicas, como Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> foram avaliados na proporção de 100:1. As

intensidades relativas de corrente de pico catódico para todas as substâncias estudadas estão Figura 27.

**Figura 27** – Variação do sinal analítico do PQ na presença de  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$  de glifosato (GLI), ametrina (AME) e carbendazim (CBZ), e na presença de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de outras substâncias concomitantes de natureza orgânica e inorgânica. A linha tracejada indica a média relativa da intensidade de corrente de PQ ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) na ausência das substâncias concomitantes.

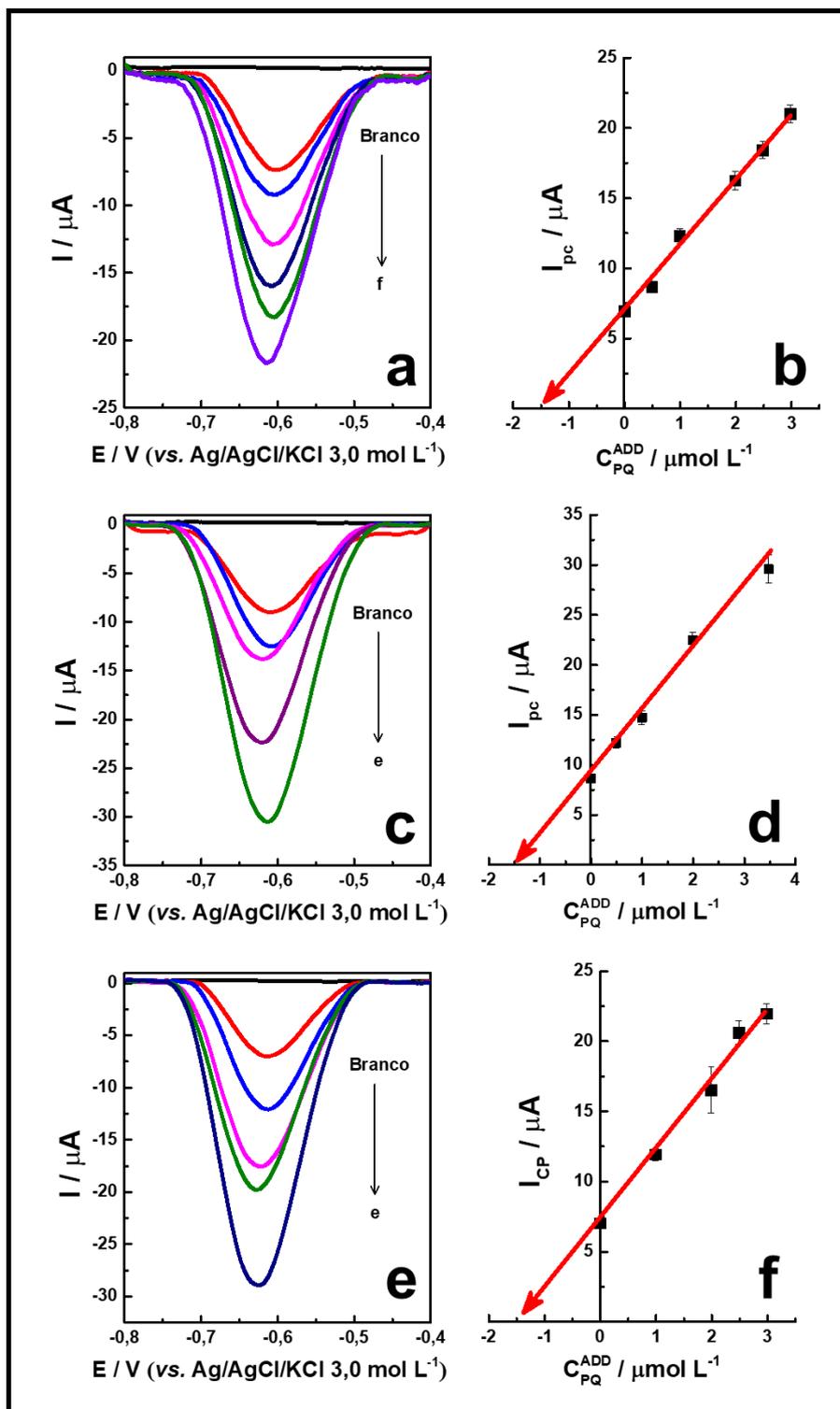


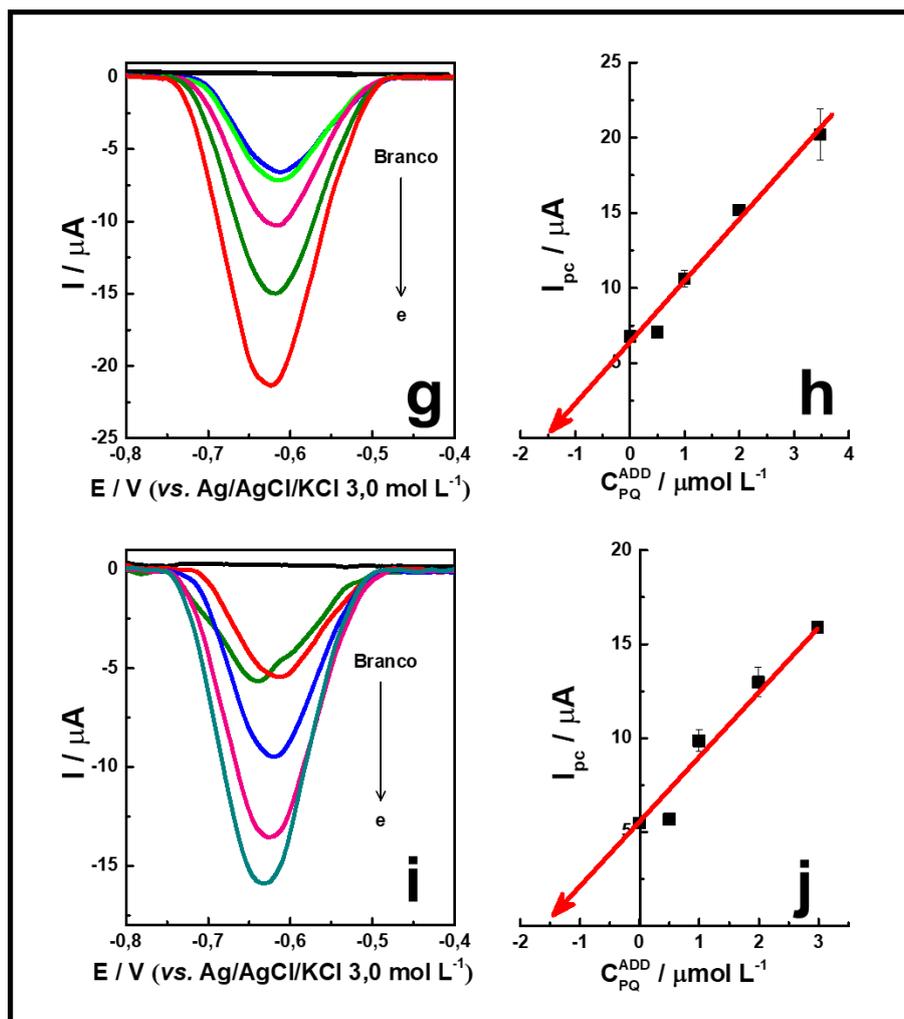
A Figura 27 contém os resultados das espécies concomitantes avaliadas e é possível observar que elas não causam interferência significativa na corrente de pico do PQ, apresentando mudanças de sinal  $\leq 10\%$ , revelando uma boa seletividade do sensor para a determinação de paraquate.

Sendo assim, o sensor proposto foi aplicado para detectar paraquate em amostras de água de coco (Figura 28a-b), águas residuais (Figura 28c-d), mel de *Apis mellifera* (Figura 28e-f), folhas de alface (Figura 28g-h) e limão (Figura 28i-j). As medidas voltamétricas ( $n = 3$ ) foram realizadas pela adição de paraquate em amostras de alimentos. A Figura 28 também apresenta as curvas

de calibração correspondentes às matrizes contendo PQ em níveis de concentração de 1,5-a, 2,0-b, 2,5-c, 3,5-d, 4,0-e e 4,5-f  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para amostra de água de coco (b); 1,5-a, 2,0-b, 2,5-c, 3,5-d e 4,5-e  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para amostra de água residual (d); 1,5-a, 2,5-b, 3,5-c, 4,0-d e 4,5-e  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para amostra de mel (f); 1,5-a, 2,0-b, 2,5-c, 3,5-d e 4,5-e  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para amostra de alface (h); e 1,5-a, 2,0-b, 2,5-c, 3,5-d e 4,5-e  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para amostra de limão (j).

**Figura 28** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos pela adição de PQ em água de coco (a), água residual (c), mel (e), folhas de alface (g) e suco de limão (i). Curvas de calibração correspondentes às matrizes de água de coco (b), água residual (d), mel (f), folhas de alface (h) e suco de limão (j), usando intervalos de concentração de 1,5 a 4,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .





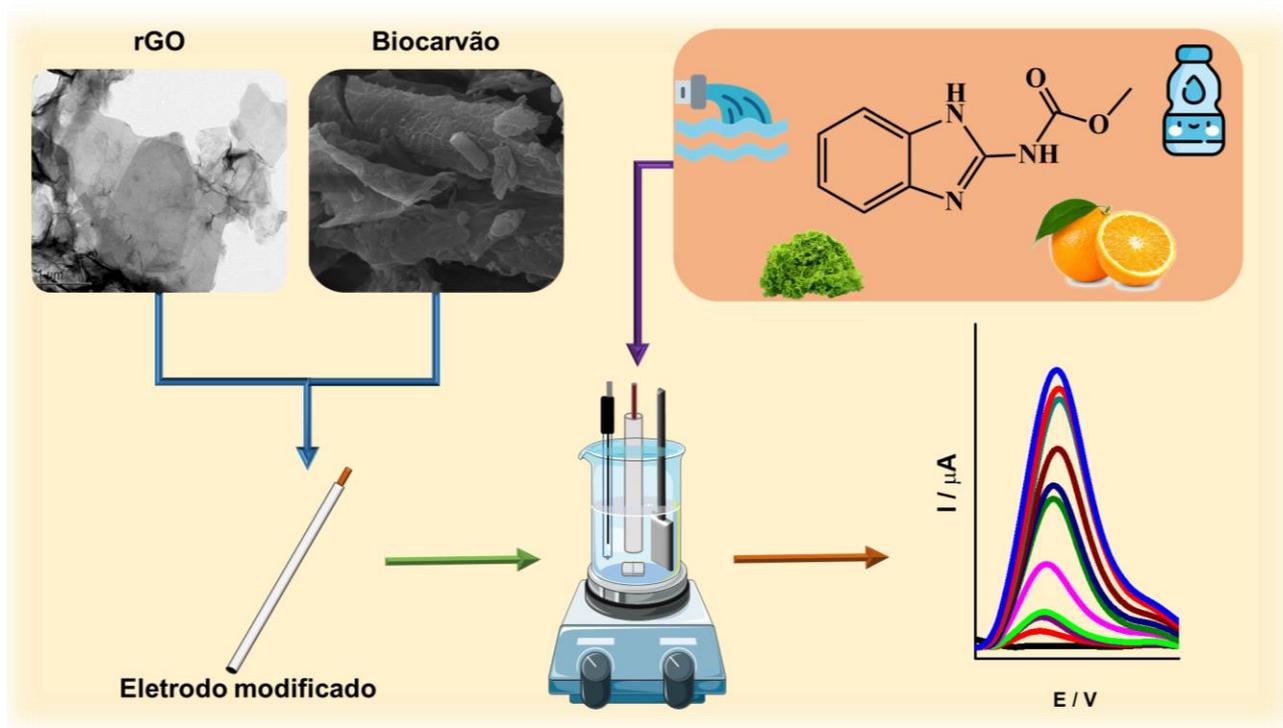
Os valores de recuperação do método utilizado foram calculados para três níveis de concentração do analito diluído nas amostras por meio da extrapolação da intensidade de corrente de pico catódico das curvas de correlação linear apresentadas para cada amostra (Tabela 12).

**Tabela 12** – Valores de adição (PQ Add) e recuperação (PQ Rec) de paraquate para amostras complexas (n = 3).

Amostra	PQ Add/ $\mu\text{mol L}^{-1}$	PQ Rec/ $\mu\text{mol L}^{-1}$	Recuperação/%
Água de coco	1,50	1,46	97,2 $\pm$ 5,89
	2,00	1,94	97,1 $\pm$ 2,52
	2,50	2,49	99,7 $\pm$ 3,80
Água residual	1,50	1,49	99,6 $\pm$ 2,74
	2,00	1,94	97,0 $\pm$ 4,49
	2,50	2,42	96,6 $\pm$ 4,76
Mel	1,50	1,49	99,1 $\pm$ 3,74
	2,50	2,52	100,9 $\pm$ 3,62
	3,50	3,45	98,7 $\pm$ 5,19
Folhas de alface	1,50	1,52	101,2 $\pm$ 1,80
	2,00	1,96	98,0 $\pm$ 2,06
	2,50	2,52	100,8 $\pm$ 3,58
Limão	1,50	1,53	101,9 $\pm$ 0,32
	2,00	1,75	87,7 $\pm$ 2,07
	2,50	2,59	103,8 $\pm$ 3,94

Os valores de recuperação apresentados na Tabela 12 variaram de 87,70  $\pm$  2,07% a 103,80  $\pm$  3,94%. Assim, o sensor desenvolvido apresentou sensibilidade satisfatória e detecção precisa para o paraquate em diversas matrizes. Assim, o método desenvolvido neste trabalho apresenta-se como uma forma simples de detecção de pesticidas em alimentos em comparação com outros métodos encontrados na literatura.

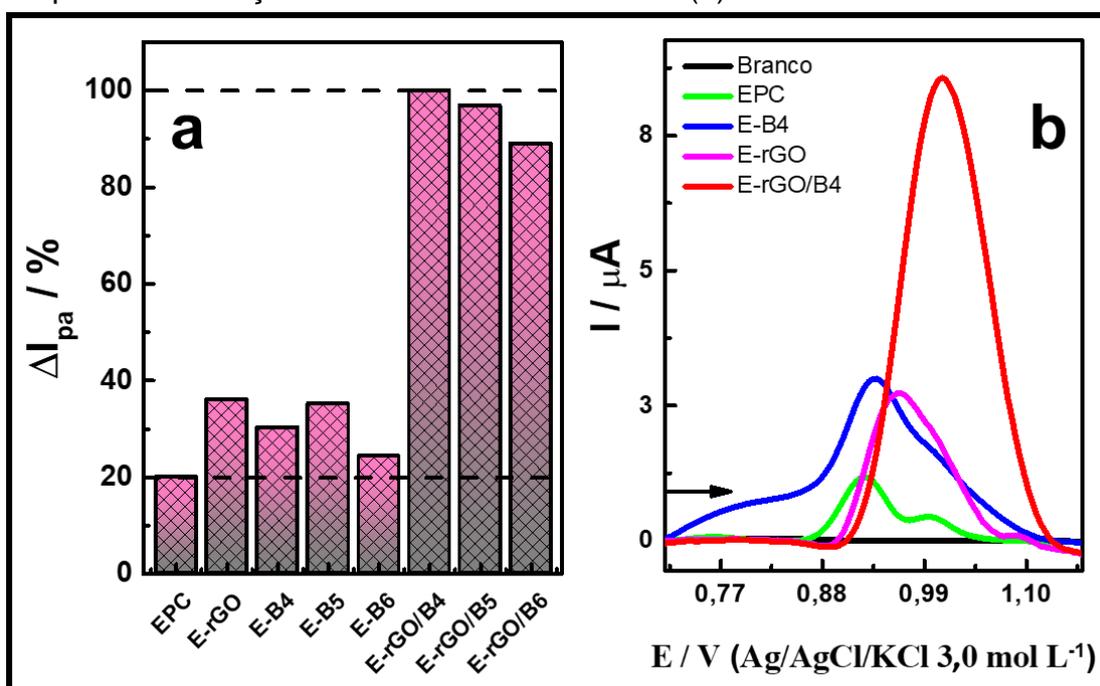
#### 4.4 Compósito de Biocarvão e Óxido de Grafeno Reduzido para a Determinação de Carbendazim em Amostras de Água e Alimentos



#### 4.4.1 Comportamento Eletroquímico do Carbendazim

O comportamento eletroquímico do carbendazim (CBZ) foi investigado por voltametria de pulso diferencial (VPD) usando um eletrodo de pasta de carbono sem modificação (EPC) e eletrodos modificados óxido de grafeno reduzido e com biocarvões precursores (E-rGO, E-B4, E-B5, E-B6, E-rGO/B4, E-rGO/B5 e E-rGO/B6). A pré-concentração de  $8,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ foi realizada em condição de circuito aberto, durante 10 min sob agitação, em solução de tampão fosfato (pH 4,0). Em seguida, foi realizada a leitura voltamétrica e um sinal de corrente de pico anódico ( $I_{pa}$ ) referente ao analito foi registrado. As intensidades de correntes relativas apresentadas por cada eletrodo estão na Figura 29a.

**Figura 29** – Intensidades relativas de  $I_{pa}$  para os eletrodos EPC, E-rGO, E-B4, E-B5, E-B6, E-rGO/B4, E-rGO/B5 e E-rGO/B6 na presença de CBZ (a); voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o EPC, E-rGO, E-B4 e E-rGO/B4 na presença de  $8,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ, tampão fosfato (pH 4,0), tempo de pré-concentração de 10 min e  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$  (b).

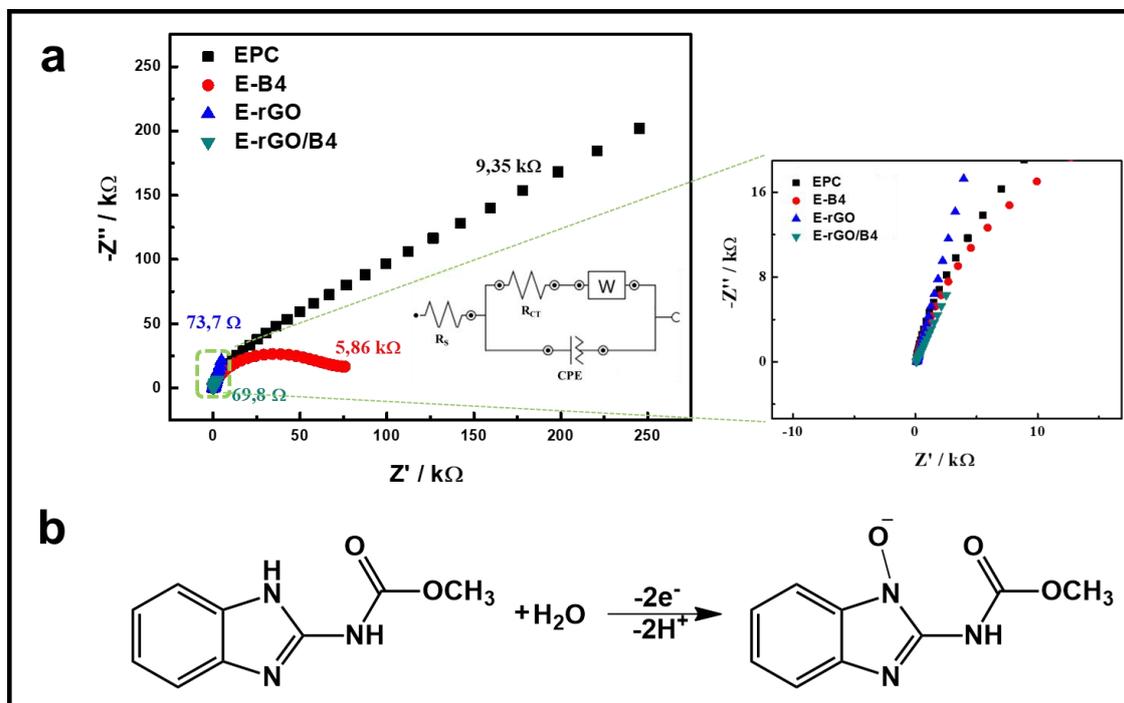


É possível verificar que as intensidades de corrente dos eletrodos modificados são maiores que a observada para o EPC, que apresentou um  $\Delta I_{pa}$  de aproximadamente 20% em relação ao E-rGO/B4 (Figura 29a). Sinais

voltamétricos maiores foram registrados pelos eletrodos modificados, e essa melhora pode ser atribuída à uma superfície mais funcionalizada dos biocarvões e do rGO, que promoveram interações mais efetivas entre o CBZ e os eletrodos modificados, em comparação à superfície menos funcionalizada do grafite puro no EPC. Vários mecanismos de interação podem acontecer na superfície do biocarvão, dentre os quais podem ser destacados a adsorção física ou partição, interações eletrostáticas e do tipo  $\pi$ - $\pi$ . Geralmente são consideradas uma combinação desses mecanismos para justificar as interações com o analito [5, 60]. Para a contribuição do rGO pode ser relatada a melhora na condutividade elétrica, uma característica atribuída a esses nanomateriais [150]. Os eletrodos compósitos (E-rGO/B4, E-rGO/B5 e E-rGO/B6) apresentaram intensidades de corrente de pico anódico muito superiores aos demais eletrodos ( $> 85\%$  de  $I_{pa}$ ), indicando que houve uma interação sinérgica entre os modificantes rGO e biocarvão. Dentre eles, o E-rGO/B4 mostrou uma habilidade um pouco maior na pré-concentração do CBZ, e isso pode estar associada à maior funcionalização da superfície do B4 em relação ao B5 e B6. Os perfis voltamétricos do EPC e dos eletrodos E-rGO, E-B4 e E-rGO/B4 estão apresentados na Figura 29b, onde é possível observar o pico de oxidação do CBZ em potenciais próximos a 1,0 V (vs. Ag/AgCl/KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>). O sinal obtido pelo eletrodo compósito E-rGO/B4 foi em torno de 7 vezes maior que o observado para o EPC, revelando um aumento no sinal faradáico em função da presença dos materiais modificadores. Dessa forma, o eletrodo E-rGO/B4 foi escolhido para ser usado nos estudos posteriores.

Espectros de impedância eletroquímica foram obtidos para investigar a resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) dos eletrodos EPC, E-rGO, E-B4 e E-rGO/B4, representados pelo diagrama de Nyquist na Figura 30. As análises foram realizadas na presença de 0,1  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ e o ajuste do semicírculo foi realizado usando um circuito equivalente (Circuito Randles) para fornecer os valores de  $R_{ct}$ .

**Figura 30** – Espectros de impedância de Nyquist obtidos para cada eletrodo na presença de  $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ, sob condição de potencial de circuito aberto, frequência de 100 kHz a 0,1 Hz e amplitude de 10 mV com 10 pontos de dados por década de frequência (a); mecanismo de oxidação sugerido para o CBZ (b).



O valor de resistência em série ( $R_s$ ) pode estar associado à resistência que a solução eletrolítica apresenta para a mobilidade dos íons até a superfície do eletrodo de trabalho, podendo estar relacionada a resistência de conectores externos plugados à célula eletroquímica. Quanto a esse fenômeno, o valor de  $R_s$  pode ser determinado em altas frequências (100 mHz) pela intercessão do início do arco com o eixo real ( $Z'$ ). Já a  $R_{ct}$  está relacionada à resistência aos processos de oxidação ou redução faradáicos que ocorrem na interface do eletrodo de trabalho e a solução eletrolítica. O valor de  $R_{ct}$  pode ser estimado, usando frequências intermediárias, pelo ajuste do arco.

Em baixas frequências (1 mHz), os valores de  $R_{ct}$  estão relacionados a limitações de processos difusionais [151]. Os eletrodos apresentaram valores de  $R_{ct}$  na seguinte ordem: EPC > E-B4 > E-rGO > E-rGO/B4, indicando que o E-rGO/B4 possui um processo de transferência de carga mais facilitada em relação aos demais eletrodos (Figura 30a). Esse comportamento eletroquímico sugere que a presença do rGO no eletrodo compósito favorece a diminuição da resistência à transferência de carga e leva a um aumento na área superficial

[152]. Além disso, o biocarvão B4 apresenta grupamentos químicos, principalmente oxigenados, que podem interagir com o CBZ por meio de mecanismos de interação  $\pi$ - $\pi$ , pois também apresentou uma estrutura contendo carbono aromático, além de estar hábil à promoção de interações eletrostática e por meio de ligações de hidrogênio.

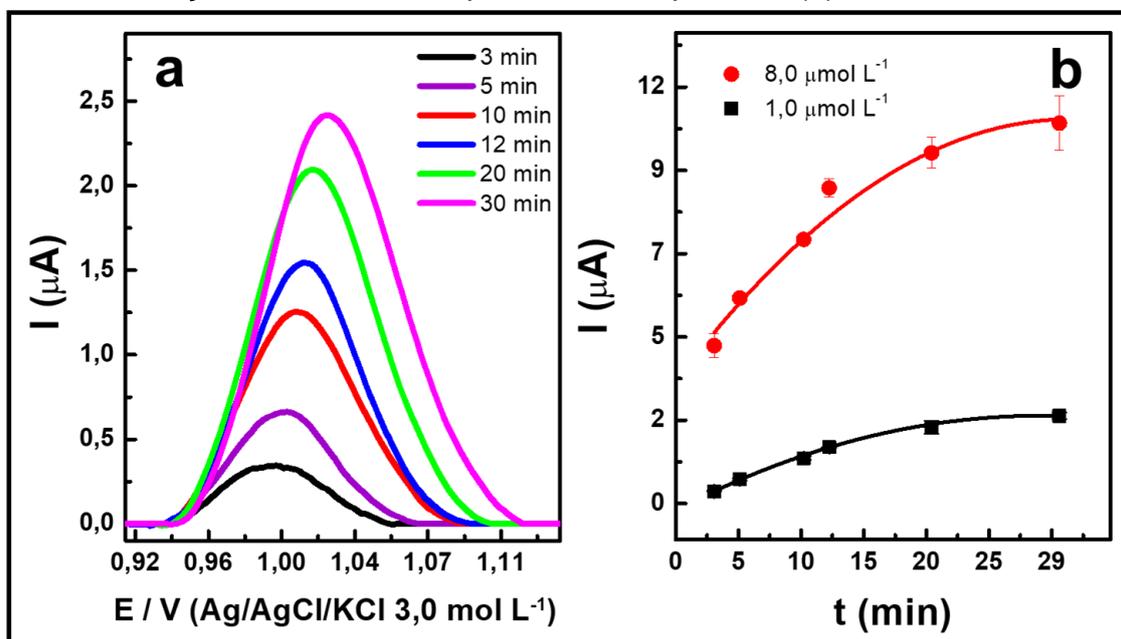
O mecanismo de oxidação eletroquímica do CBZ não está bem estabelecido na literatura, e o mais reportado pelos pesquisadores está relacionado à oxidação do nitrogênio protonado do anel imidazol, resultando na transferência de dois prótons e dois elétrons ( $2\text{H}^+/2\text{e}^-$ ), como sugerido pelo esquema reacional da Figura 30b [98, 153]. Estudos mais recentes destacaram que, além do nitrogênio do anel imidazol, o nitrogênio do grupo amida também pode sofrer oxidação, resultando em uma reação com a transferência total de quatro prótons e quatro elétrons ( $4\text{H}^+/4\text{e}^-$ ) [154, 155].

#### 4.4.2 Otimização dos Parâmetros Químicos e Instrumentais

Nesta seção, serão estudados os parâmetros tempo de pré-concentração, teor de modificação da pasta de carbono, eletrólito suporte, pH do meio eletrolítico, velocidade de varredura, amplitude de pulso e tempo de pulso, com o objetivo de melhorar a intensidade do sinal analítico do CBZ.

A análise da influência do tempo de contato do CBZ com a superfície do eletrodo E-rGO/B4 ajuda a entender como se dá a interação do analito com a superfície modificada. Para avaliar o comportamento do sinal analítico ao longo do tempo, foram empregados tempos de pré-concentração de 3 a 30 min, em condições de circuito aberto. Dois níveis de concentração foram considerados para o CBZ ( $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $8,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). A pré-concentração foi realizada em uma célula contendo o analito em solução fosfato (pH 4,0) e a leitura foi realizada em outra célula contendo apenas tampão fosfato (pH 4,0). Os parâmetros da técnica foram:  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_P = 20 \text{ mV}$  e  $t = 50 \text{ ms}$ . Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 31.

**Figura 31** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ em diferentes tempos de pré-concentração em tampão fosfato (pH 4,0) empregando o eletrodo E-rGO/B4 e leitura voltamétrica usando  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_P = 20 \text{ mV}$  e  $t = 50 \text{ ms}$  (a). Intensidades de corrente obtidas para os dois níveis de concentração estudados:  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $8,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  (b).



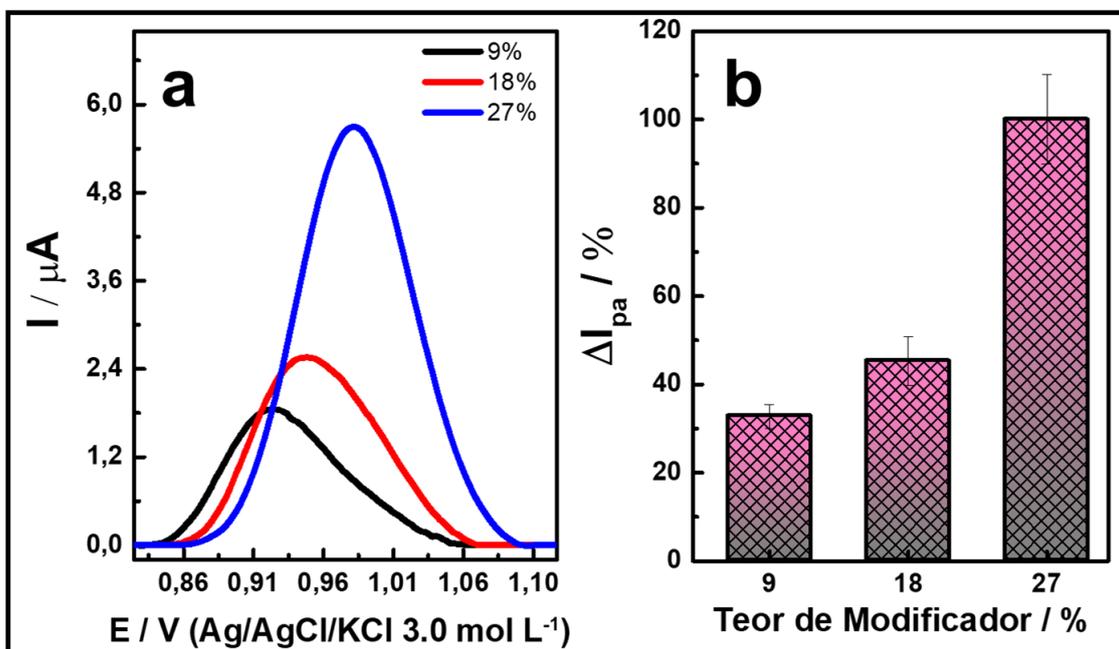
É possível verificar que há uma correspondência entre o tempo de contato do eletrodo com a solução contendo CBZ e o sinal analítico gerado (Figura 31a). Quanto maior o tempo de contato com a solução de pré-concentração, maior a tendência de mais espécies interagirem com a superfície modificada. Para os dois níveis de concentração (Figura 31b), foi observado que a tendência é a formação de um platô para tempos de pré-concentração maiores, possivelmente pelo equilíbrio da molécula do CBZ com a superfície ativa do material composto em virtude de uma provável saturação da superfície [59, 119]. Para os dois níveis de concentração, houve um aumento contínuo progressivo do sinal analítico até 10 min. Esse comportamento do aumento de corrente em relação ao tempo de pré-concentração está relacionado a um processo adsorptivo do CBZ com a superfície do eletrodo [156].

A partir de 20 min de pré-concentração, pôde ser observado o início da formação de uma região de platô. Considerando que o nível de menor concentração apresentou boa resolução de sinal analítico, com curvas voltamétricas bem definidas, e, considerando também que o uso de menores

concentrações pode inibir possíveis supersaturações da superfície eletródica, optou-se pelo uso da concentração de  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ para as próximas etapas do trabalho. Para a definição do tempo de contato do eletrodo com a solução de pré-concentração, foi levado em conta o tempo intermediário de 10 min, de modo que o método proposto não torne-se dispendioso. Além disso, neste tempo foi exibido um sinal voltamétrico bem definido e com pequeno alargamento de pico, além da intensidade de corrente de pico anódico ser adequada para a realização das etapas subsequentes do trabalho.

A quantidade de modificador na pasta de carbono foi avaliada para obter a melhor composição do eletrodo. Os eletrodos foram preparados usando a mesma massa do biocarvão B4 e rGO, produzindo pastas de carbono com 9,0%, 18,0% e 27,0% (m/m) de compósito rGO/B4 (Figura 32).

**Figura 32** – Voltamogramas de pulso diferencial anódico empregando eletrodos de E-rGO/B4 com diferentes teores de modificação (9,0%, 18,0% e 27,0%) em solução tampão fosfato (pH 4,0) contendo  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_{\text{EP}} = 20 \text{ mV}$  e  $t = 50 \text{ ms}$  (a). Variação da intensidade corrente de pico anódico em função do teor de modificador (b).



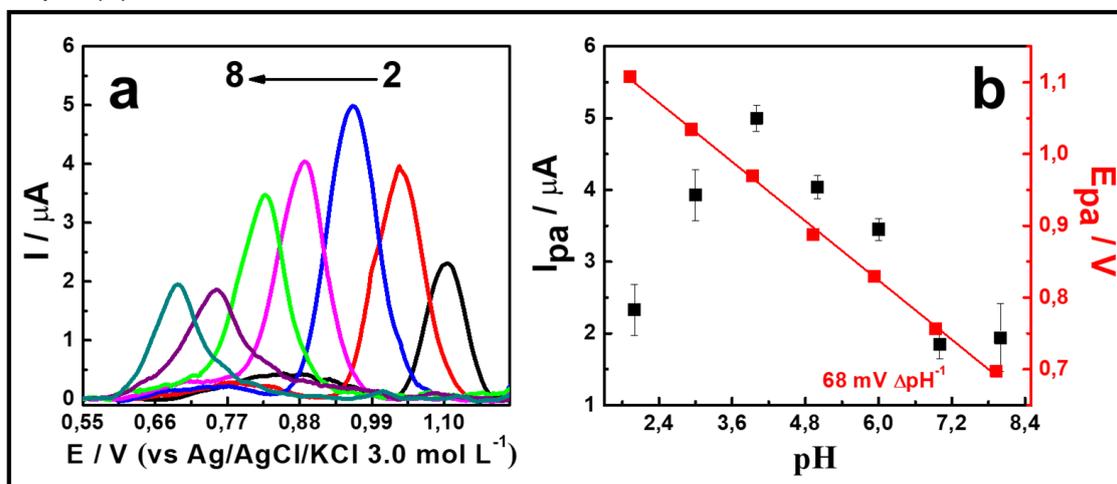
A escolha do teor de modificador foi baseada no pico de oxidação do CBZ e no valor de desvio padrão da corrente de pico anódico. Os valores de corrente

de pico anódico aumentaram significativamente com uma quantidade crescente de rGO/B4 até 27,0% (m/m) (Figura 32). Para uma maior quantidade de modificador (>27,0% m/m), observou-se um leve aumento na resposta voltamétrica concomitante ao aumento do desvio padrão, o que pode estar relacionado à homogeneidade da pasta de carbono. Assim, estudos posteriores foram realizados utilizando uma pasta de carbono com teor de 27,0% de modificadores (13,5% B4 e 13,5% rGO).

Neste trabalho, foram utilizados dois procedimentos de *stripping* voltamétrico diferentes, que estão relacionados a acumulação do analito na superfície do eletrodo de trabalho antes da etapa de leitura voltamétrica. As duas estratégias de pré-concentração de CBZ foram realizadas em potencial de circuito aberto e foram denominadas de metodologia *in-situ* e metodologia *ex-situ*. A primeira metodologia foi desenvolvida pela realização das etapas de pré-concentração e medida voltamétrica na mesma célula eletroquímica (Figura 13a). A segunda metodologia usou uma etapa de pré-concentração de CBZ em uma solução separadamente da célula eletroquímica, que continha somente eletrólito suporte para a leitura voltamétrica (Figura 13b). Diversos parâmetros foram avaliados para ambas as metodologias e, ao final, os desempenhos analíticos foram comparados.

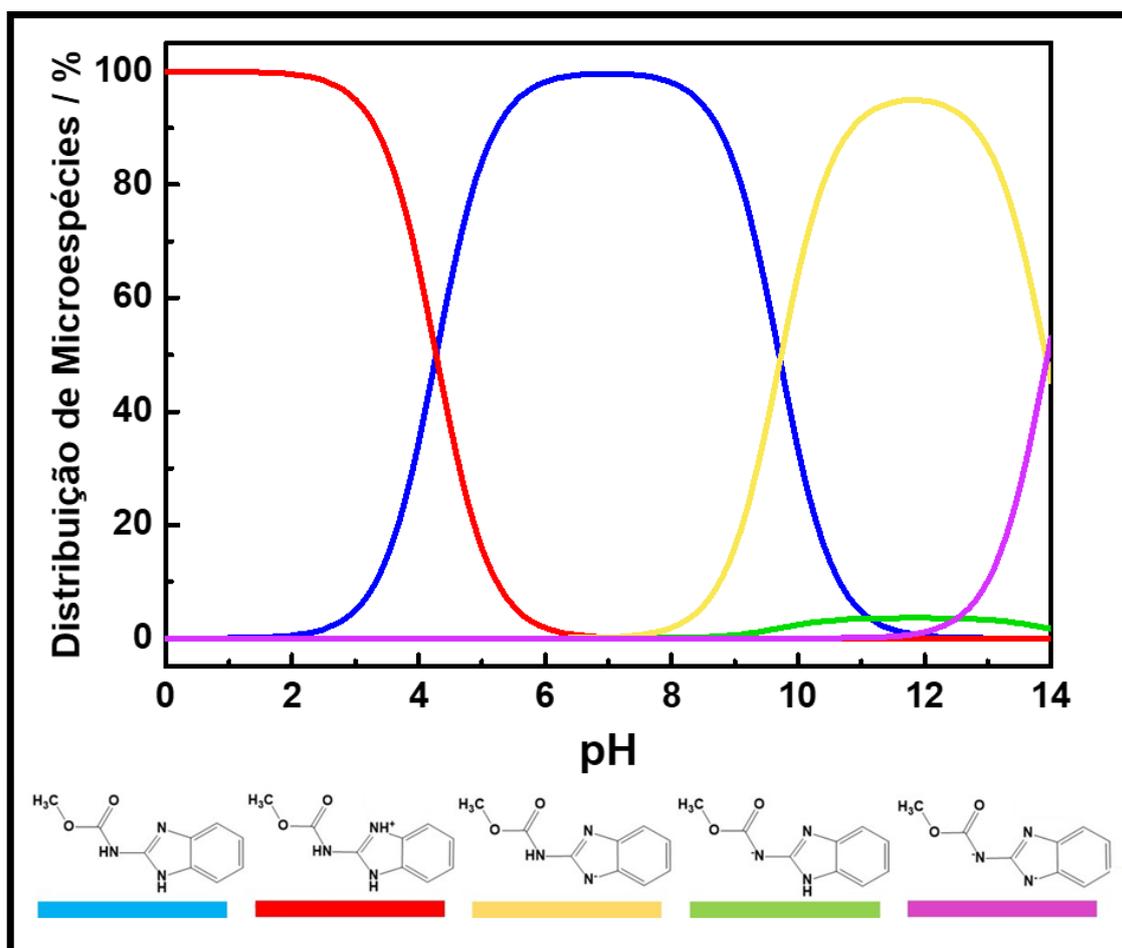
A influência do pH foi avaliada no comportamento eletroquímico do CBZ usando solução tampão BR em uma faixa de pH de 2,0 – 8,0 aplicando a estratégia *in-situ* (Figura 33).

**Figura 33** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos usando E-rGO/B4 para estudo de pH na presença de  $8,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ em tampão BR (pH 2,0 a 8,0),  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_{\text{EP}} = 20 \text{ mV}$  e  $t = 50 \text{ ms}$  (a). Correlação de  $I_{\text{pa}}$  e  $E_{\text{pa}}$  versus variação de pH (b).



A Figura 33a mostra o perfil voltamétrico de CBZ usando o eletrodo E-rGO/B4, indicando uma relação linear entre pH e potencial de pico anódico ( $E_{\text{pa}}$ ), que se deslocou para valores menos positivos com o aumento do pH, com uma inclinação de  $68 \text{ mV } \Delta\text{pH}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9984$ ), seguindo a equação de Nernst (Figura 33b). Esse comportamento sugere um número igual na transferência de prótons e elétrons da reação do CBZ na superfície do eletrodo, de acordo com a reação de oxidação proposta anteriormente (Figura 30b). Além disso, foi possível observar um aumento da corrente de pico anódico quando valores menores de pH foram empregados, atingindo um valor máximo em pH 4,0 (Figura 33b). Nessa faixa de pH, o nitrogênio do anel imidazol está protonado e a molécula apresenta uma carga positiva. De acordo com o gráfico de distribuição das espécies de CBZ, a forma protonada tem predominância em torno de 65% em pH 4,0, e coexiste com a forma neutra da molécula (Figura 34).

**Figura 34** – Gráfico de distribuição das espécies do carbendazim com a variação de pH. **Fonte:** Extraído de Chemicalize [157].



Observando a Figura 34, é possível verificar que a molécula de CBZ apresenta o primeiro pKa em 4,3, indicando que uma faixa de pH distante desse valor pode diminuir a taxa de transferência de prótons no processo de oxidação. Quando se tem concentrações menores de CBZ, é possível que a forma protonada da molécula disputa pelos sítios de interação do eletrodo com as espécies  $H^+$ , que estão mais disponíveis em valores menores de pH (2,0 e 3,0). Estima-se que, tanto os grupos funcionais presentes na superfície do biocarvão, quanto as redes  $\pi$ -conjugadas do rGO interagem de forma sinérgica com essas espécies. Contudo, quando há predominância da forma neutra da molécula, em pH acima de 4,3, o sinal de corrente de pico anódico decresce. Por se tratar de uma molécula relativamente planar, é esperado que a forma neutra também interaja com a superfície do eletrodo, visto que interações intermoleculares fracas do tipo  $\pi$ - $\pi$  podem ocorrer, resultando em sinais de  $I_{pa}$  menos intensos.

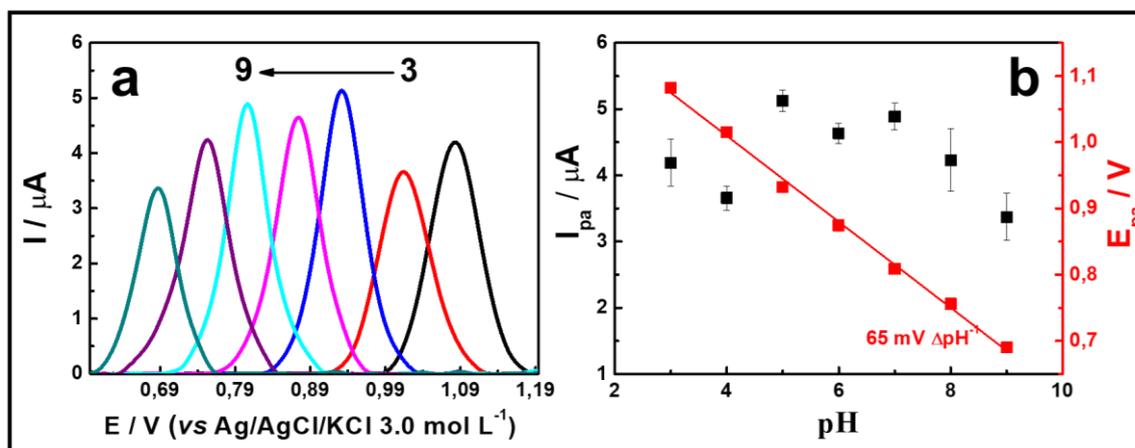
Com isso, pode-se inferir que, em pH mais ácidos (abaixo de 4,3), os grupamentos do biocarvão juntamente com o rGO podem interagir mais fortemente com a molécula do carbendazim.

Em seguida, foi variada a natureza das soluções do eletrólito suporte em pH 4,0, empregando tampão acetato, tampão fosfato e tampão BR. O sinal do CBZ apresentou melhor comportamento em tampão fosfato (pH 4,0) e esse eletrólito foi considerado para os experimentos seguintes, quando aplicada a metodologia *in-situ*.

A fim de verificar a influência do meio na pré-concentração do CBZ usando a metodologia *ex-situ*, foram avaliados os eletrólitos de suporte tampão BR (pH 4,0), tampão fosfato (pH 4,0), tampão acetato (pH 4,0), sulfato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> e nitrato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os estudos foram realizados usando 1,0 μmol L<sup>-1</sup> de CBZ, com tempo de pré-concentração de 10 minutos em circuito aberto. A solução de leitura permaneceu com a mesma composição anterior, tampão fosfato (pH 4,0). A solução de tampão acetato (pH 4,0) apresentou maior intensidade de corrente de pico e foi escolhida como eletrólito suporte da célula de pré-concentração. Foi avaliado, ainda, o pH da solução de pré-concentração. Soluções de tampão acetato ( $\mu = 0,2$  mol L<sup>-1</sup>) foram preparadas em faixas específicas de pH (4,0; 5,0; e 5,5), e o melhor desempenho de  $I_{pa}$  ocorreu em pH 4,0. Assim, o tampão acetato pH 4,0 foi escolhido para compor a solução da célula de pré-concentração usando a estratégia *ex-situ*.

A otimização da solução de leitura voltamétrica usando a metodologia *ex-situ* também avaliou a composição do eletrólito de suporte e o pH do meio. A pré-concentração ocorreu em tampão acetato, pH 4,0 (otimizado anteriormente), contendo 1,0 μmol L<sup>-1</sup> de CBZ, por 10 minutos em OCP. Em seguida, o eletrodo E-rGO/B4 contendo as espécies adsorvidas na superfície foi levado para uma célula eletroquímica, onde foi realizada a análise do carbendazim. O tampão BR (pH 4,0) foi escolhido para compor a solução de leitura em virtude de sua maior intensidade de corrente de pico. A avaliação da influência do pH também foi realizada empregando a estratégia *ex-situ* (Figura 35a), que revelou um comportamento semelhante ao estudo anterior de variação de pH usando a metodologia *in-situ*, onde foi observada uma variação de  $E_{pa}$  em torno de 65 mV ΔpH<sup>-1</sup> (Figura 35b).

**Figura 35** – Voltamogramas de pulso diferencial anódico obtidos para E-rGO/B4 usando tampão acetato (pH 4,0) contendo  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ para pré-concentração e leituras voltamétricas feitas em tampão BR em diferentes intervalos de pH (3,0 a 9,0),  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_{\text{EP}} = 20 \text{ mV}$  e  $t = 50 \text{ ms}$  (a). Correlação de  $I_{\text{pa}}$  e  $E_{\text{pa}}$  versus variação de pH (b).

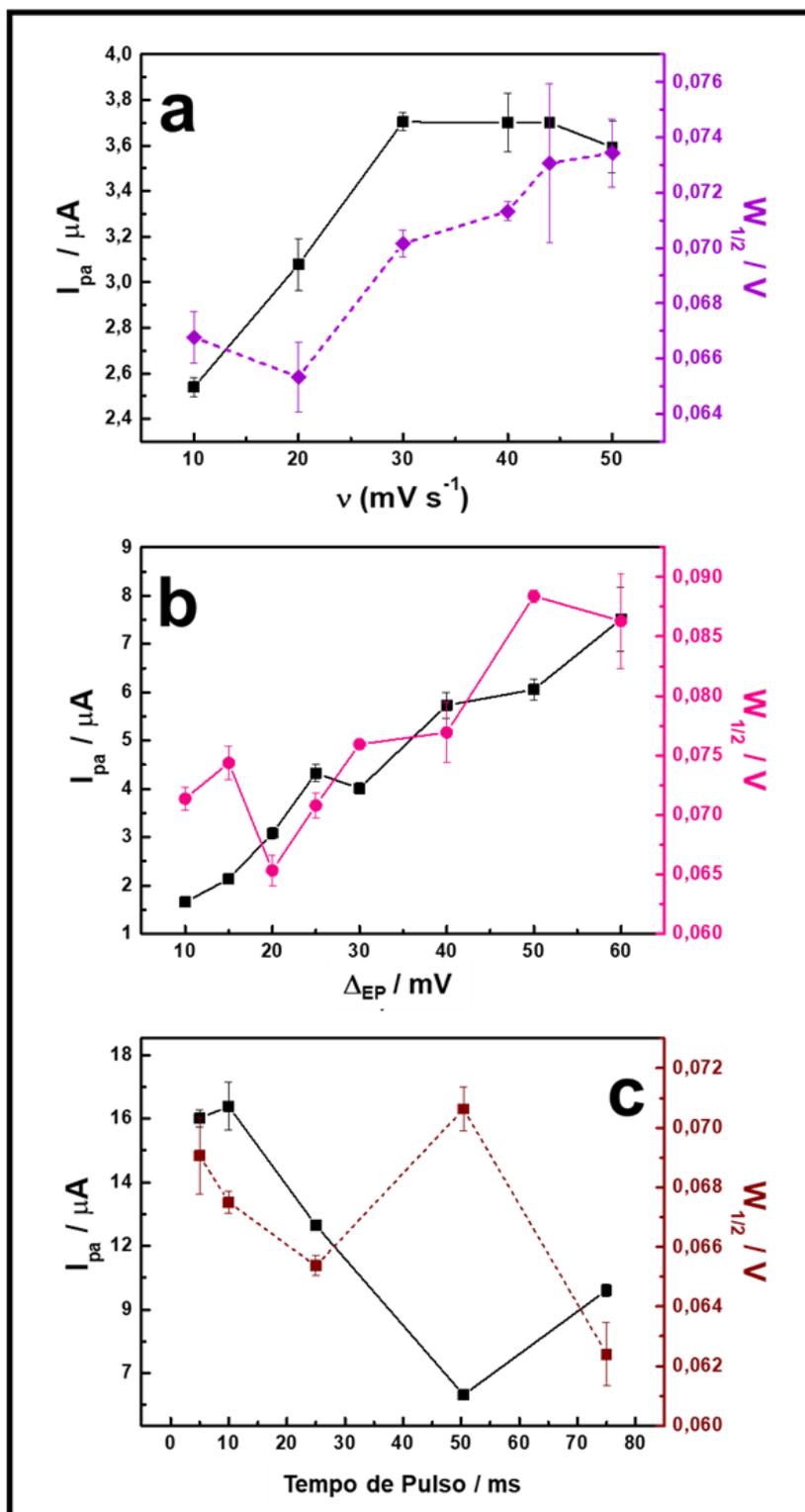


A partir da análise da Figura 35a foi possível inferir que a maior corrente de pico anódico foi observada para valores de pH entre 5,0 e 7,0. Assim, o pH 7,0 foi escolhido como condição adequada para as medidas voltamétricas usando a metodologia *ex-situ* por apresentar menor potencial de pico de oxidação ( $E_{\text{pa}}$ ) (Figura 35b).

A intensidade do sinal analítico utilizando voltametria de pulso diferencial pode ser melhorada por meio das variações de velocidade de varredura ( $v$ ), amplitude de pulso ( $\Delta E_{\text{EP}}$ ) e tempo de pulso ( $t$ ). A velocidade de varredura está relacionada à velocidade com a qual o potencial é aplicado. Dependendo da taxa de transferência de elétrons na oxidação, uma maior ou menor velocidade pode facilitar essa transferência. A amplitude de pulso é correspondente à intensidade de oscilação de uma onda e o tempo de pulso está associado ao tempo de oscilação da onda. Além da intensidade de corrente de pico anódico, foi levado em consideração o alargamento e/ou deformação de pico. Este último é avaliado pela largura a meia altura do pico ( $W_{1/2}$ ). Esse parâmetro é importante para garantir a seletividade do eletrodo na detecção do analito, uma vez que, quando há um alargamento excessivo do pico, pode haver a sobreposição de picos de outras espécies interferentes, e ainda, dificultar possíveis análises multielementares.

Durantes essas otimizações, foram consideradas as condições anteriormente estabelecidas para a solução de pré-concentração (tampão acetato pH 4,0) e de leitura (tampão BR pH 7,0) usando a metodologia *ex-situ*, por esta ser considerada uma forma mais abrangente de análise, visto que a etapa de pré-concentração é realizada separadamente da leitura voltamétrica, sem que haja contribuições adicionais do analito na interface eletrodo-solução no momento da aplicação de potencial. A pré-concentração ocorreu por 10 min (circuito aberto) em tampão acetato (pH 4,0) contendo  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ. A leitura voltamétrica foi realizada em tampão BR (pH 7,0). Foram avaliadas, de forma separada, a velocidade de varredura (10 a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ), a amplitude de pulso (5 a 60 mV) e o tempo de pulso (5 a 75 ms). As curvas voltamétricas e os gráficos relacionando à corrente de pico e largura a meia altura estão apresentados na Figura 36.

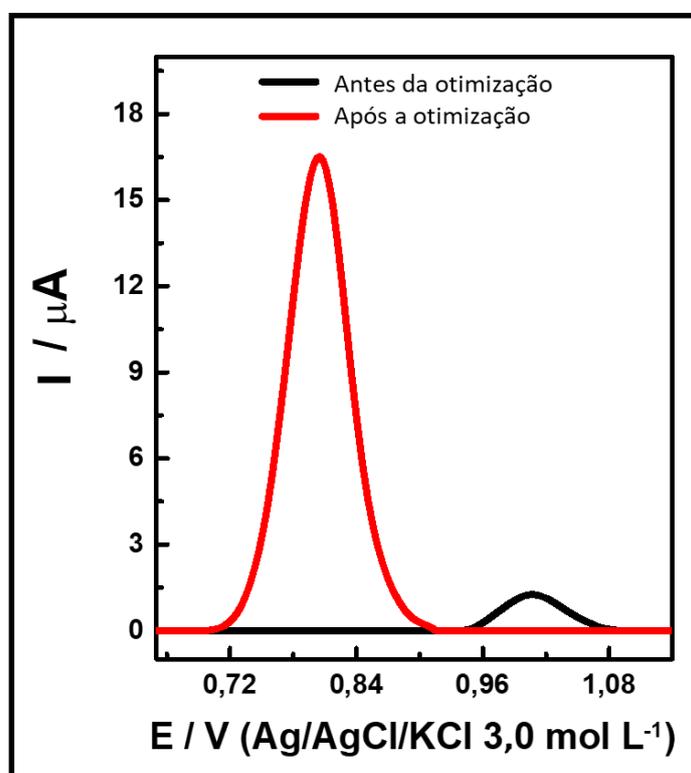
**Figura 36** – Medidas voltamétricas para otimização da (a) velocidade de varredura ( $v$ ), (b) amplitude de pulso ( $\Delta_{EP}$ ) e (c) tempo de pulso ( $t$ ).



Os parâmetros instrumentais da técnica DPV foram avaliados e considerados os seguintes conjuntos de otimização, de acordo com a melhor combinação de resposta voltamétrica em forma de  $I_{pa}$  e  $W_{1/2}$ : velocidade de

varredura igual a  $30 \text{ mV s}^{-1}$  (Figura 36a), amplitude de pulso igual a  $40 \text{ mV}$  (Figura 36b) e tempo de pulso de  $10 \text{ ms}$  (Figura 36c). Foi observado um ganho significativo de sinal analítico ao final dessas otimizações, ressaltando, mais uma vez, a importância da contribuição dos parâmetros da técnica para o aumento da sensibilidade do método analítico para a determinação de CBZ. Voltamogramas comparativos para as condições empregadas antes e após o processo de otimização estão ilustrados na Figura 37.

**Figura 37** – Voltamogramas de pulso diferencial anódico obtidos para E-rGO/B4 usando  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ em condições experimentais antes do processo de otimização (—) e após o processo de otimização (—), utilizando a metodologia *ex-situ*.



Um resumo de todos os parâmetros estudados e otimizados para a preparação das curvas analíticas estão resumidos na Tabela 13.

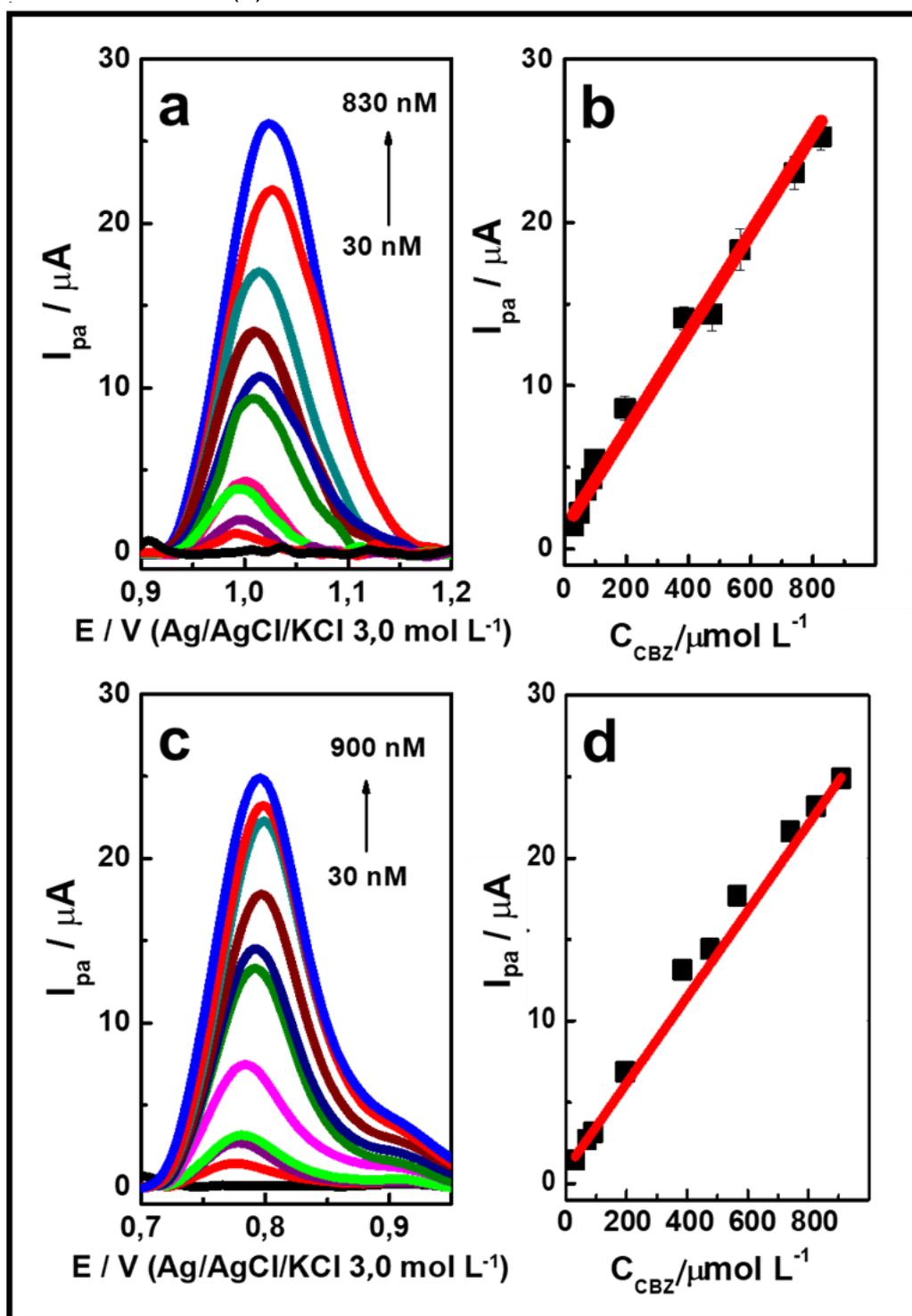
**Tabela 13** – Parâmetros e valores otimizados obtidos para ambas as metodologias desenvolvidas para a detecção de CBZ.

<b>Estratégia</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>Condições/Valores Otimizados</b>
Metodologia <i>In-situ</i>	Eletrólito suporte	Tampão fosfato
	pH	4,0
Metodologia <i>Ex-situ</i>	Eletrólito de pré-concentração	Tampão acetato
	pH	4,0
	Eletrólito de leitura	Tampão BR
	pH	7,0
Ambas metodologias	Tempo de pré-concentração	10 min
	Modificador	27% (m/m)
	Velocidade de varredura	30 mV s <sup>-1</sup>
	Amplitude de pulso	40 mV
	Tempo de pulso	10 ms

#### 4.4.3 Avaliação do Desempenho Analítico do Método Proposto

Sob condições otimizadas, o desempenho analítico de ambas as estratégias de pré-concentração foi avaliado com base em curvas analíticas para concentração de CBZ, variando de 30 a 900 nmol L<sup>-1</sup>. As medições voltamétricas para cada concentração foram realizadas em triplicata (n = 3). As curvas analíticas representativas da Figura 38 correspondem aos resultados obtidos usando as estratégias *in-situ* (Figura 38a-b) e *ex-situ* (Figura 38c-d), respectivamente.

**Figura 38** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos usando a metodologia *in-situ* para construção de curva analítica (a). Correlação linear entre  $I_{pa}$  e a concentração de CBZ na faixa de 30 – 830  $\text{nmol L}^{-1}$ , em tampão fosfato (pH 4,0) e leitura voltamétrica na mesma célula,  $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_P = 40 \text{ mV}$  e  $t = 10 \text{ ms}$  (b). Voltamogramas de pulso diferencial obtidos usando a metodologia *ex-situ* para construção de curva analítica (c). Correlação linear entre  $I_{pa}$  e a concentração de CBZ na faixa de 30 – 900  $\text{nmol L}^{-1}$ , em tampão acetato (pH 4,0) e leitura voltamétrica em célula contendo tampão BR (pH 7,0),  $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_P = 40 \text{ mV}$  e  $t = 10 \text{ ms}$  (d).



Para ambas as abordagens experimentais, uma relação linear foi observada entre a corrente de pico anódico e a concentração de CBZ como segue:

$$\text{(Metodologia } In\text{-situ)} I_{CBZ} (\mu A) = 1,16 + 30,35 C_{CBZ} (\mu mol L^{-1}) (R = 0,990)$$

$$\text{(Metodologia } ex\text{-situ)} I_{CBZ} (\mu A) = 1,27 + 27,15 C_{CBZ} (\mu mol L^{-1}) (R = 0,999)$$

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados para ambas as estratégias, resultando em valores de LD = 2,3 nmol L<sup>-1</sup> e LQ = 7,7 nmol L<sup>-1</sup> usando a metodologia *in-situ*. Para a metodologia *ex-situ*, foram obtidos valores de LD = 3,8 nmol L<sup>-1</sup> e LQ = 12,7 nmol L<sup>-1</sup>. Todas as figuras de mérito estão apresentadas na Tabela 14 e foram comparadas a outras metodologias descritas na literatura para a determinação de CBZ.

**Tabela 14** – Comparação dos parâmetros de mérito analítico obtidos para o dispositivo proposto e outros dispositivos descritos na literatura para determinação de CBZ.

Eletrodo	Técnica	LDR / $\mu mol L^{-1}$	LD / nmol L <sup>-1</sup>	Ref
QD-rGO/CPE	VPD	0,1–11,8	91,6	[59]
P-HCNFs/GCE	VPD	0,1–35,0	38,0	[153]
SiO <sub>2</sub> /MWCNT/GCE	SWV	0,2–4,0	56,0	[158]
GS/GCE	VPD	0,005–1,6	0,8	[159]
TCP/CPE	VPD	0,5–10,0	300,0	[160]
E-rGO/B4	VPD	0,03–0,8 <sup>A</sup>	2,3	*
E-rGO/B4	VPD	0,03–0,9 <sup>B</sup>	3,8	*

LDR: Faixa Linear Dinâmica; LD: Limite de Detecção; (QD-rGO/CPE) eletrodo de pasta de carbono modificado com compósitos de grafeno reduzidos /ZnCdTe; VPD: Voltametria de Pulso Diferencial; (P-HCNFs/GCE) Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanofibras de carbono helicoidais dopadas com P; (SiO<sub>2</sub>/MWCNT/GCE) eletrodo de carbono vítreo modificado com sílica mesoporosa/nanotubos de carbono de paredes múltiplas; SWV: Voltametria de Onda Quadrada; (GS/GCE) Eletrodo de carbono vítreo modificado com grafeno; (TCP/CPE) eletrodo de pasta de carbono à base de fosfato de tricresil; <sup>A</sup> Seguindo a metodologia *in-situ*; <sup>B</sup> Seguindo a metodologia *ex-situ*; \* presente trabalho.

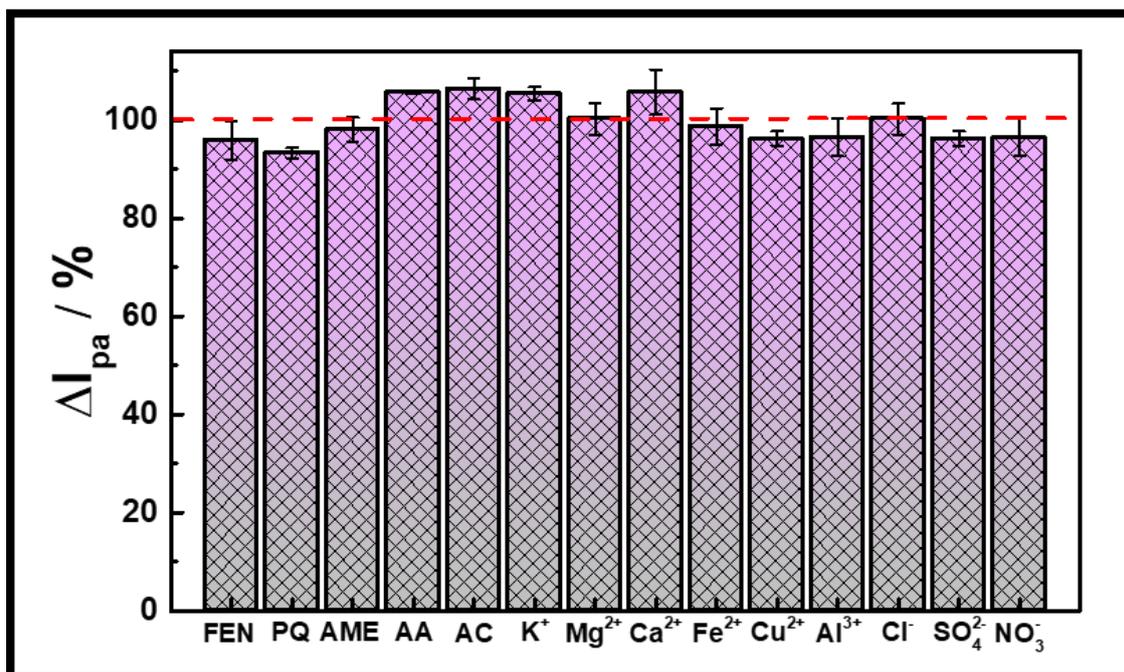
Desse modo, ao comparar os valores de LD com os demais descritos na literatura (Tabela 14), foi possível observar que os valores apresentados para o método desenvolvido são bastante satisfatórios, e que foram possíveis de ser obtidos utilizando uma metodologia simples, baseada na interação espontânea de CBZ com a superfície do eletrodo, o que agrega alto potencial ao dispositivo proposto.

A sensibilidade observada aplicando a metodologia *in-situ* foi ligeiramente superior (~10%) que aquela registrada adotando a estratégia *ex-situ*. Este resultado sugere que existe uma leve contribuição da oxidação do analito que está em solução. Testes de repetibilidade foram realizados com o mesmo eletrodo em 30,0 nmol L<sup>-1</sup> de CBZ para ambas as estratégias. Os valores de desvio padrão relativo para as medidas foram de 5,0% e 0,9% para pré-concentração e medidas eletroquímicas na mesma célula e separadamente da célula eletroquímica, respectivamente. Diferentes eletrodos foram construídos e submetidos a estudos semelhantes para fornecer informações sobre reprodutibilidade. Foram observados valores de 5,6% e 4,1%, demonstrando boa homogeneidade dos eletrodos de pasta de carbono modificada.

#### 4.4.4 Estudo de Espécies Concomitantes e Determinação de Carbendazim em Amostra Real

A seletividade do método foi avaliada analisando-se a influência de espécies concomitantes frequentemente encontradas nas amostras de citros, vegetais ou água. Foi avaliada a variação da corrente de pico anódico registrada para 50,00 µmol L<sup>-1</sup> de CBZ. Uma proporção de 10:1 (concomitante:CBZ) foi usada para fenamifós (FEN), paraquate (PQ), ametrina (AME), ácido ascórbico (AA), ácido cítrico (AC), K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Figura 39).

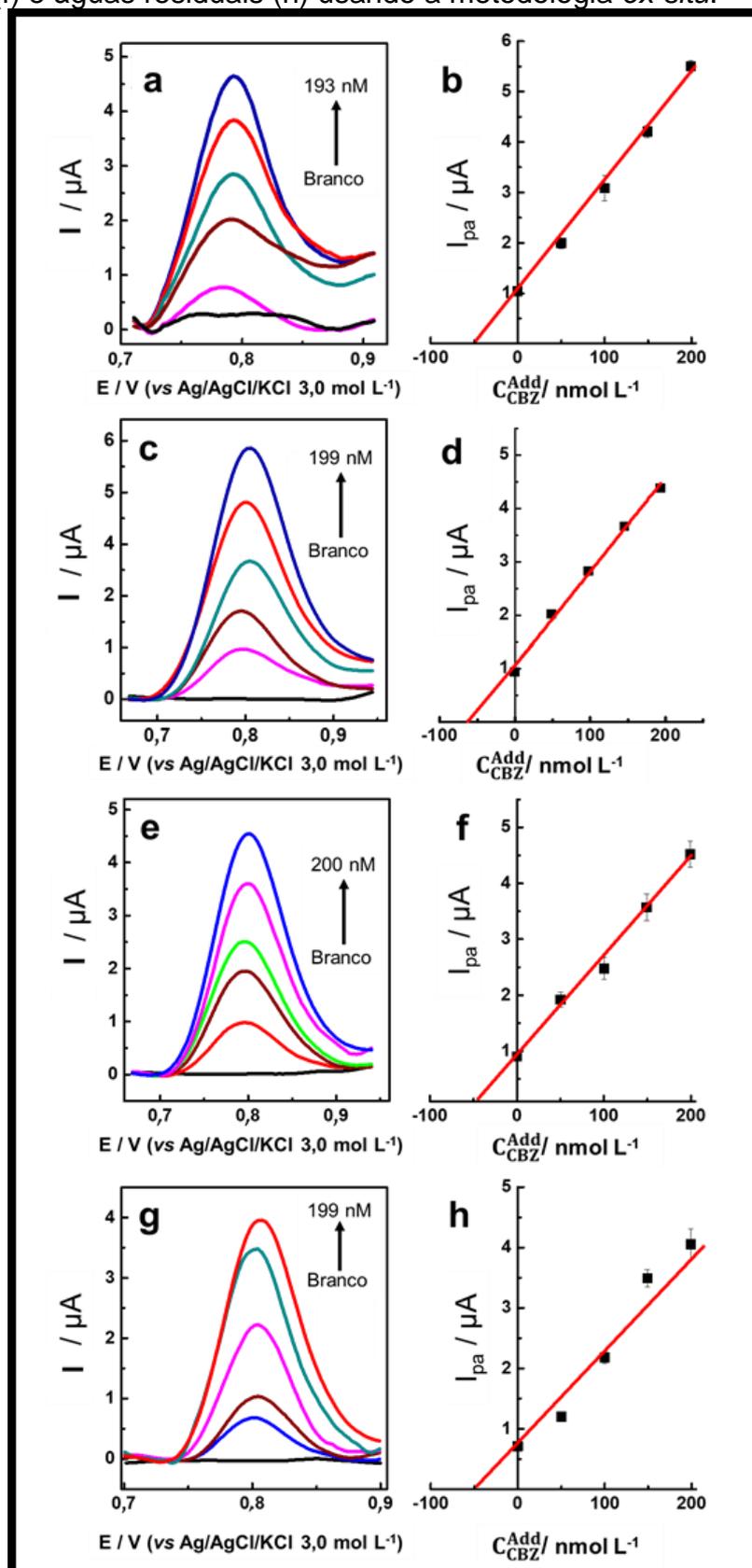
**Figura 39** – Variação do sinal de CBZ na presença de 0,5 mmol L<sup>-1</sup> de compostos orgânicos e alguns íons, usando uma proporção de 10:1 (concomitante:CBZ).



Não foram observadas interferências significativas no sinal analítico do CBZ, com variações de sinal < 10% para todas as espécies avaliadas.

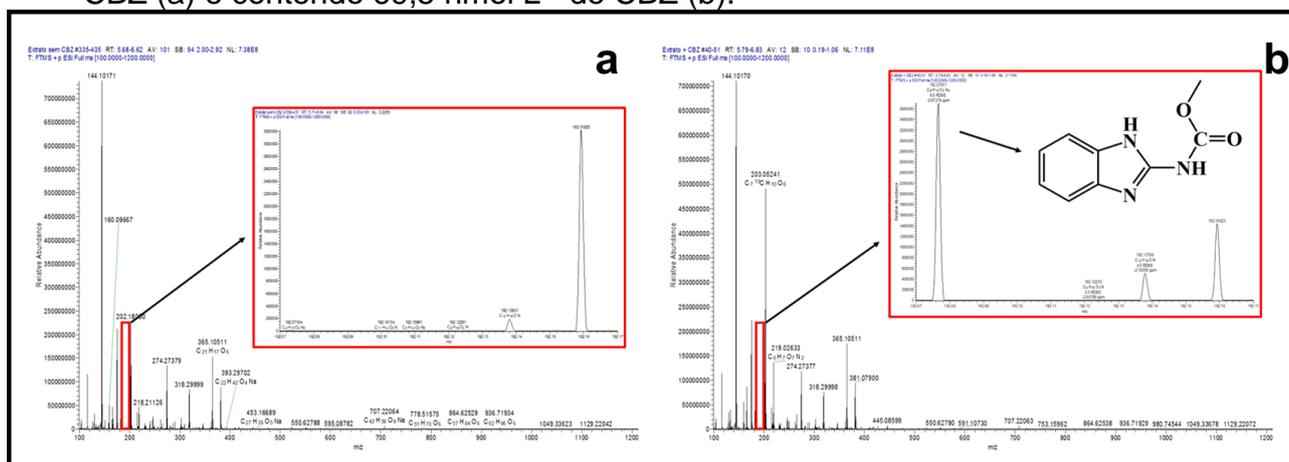
O sensor desenvolvido foi aplicado para a determinação de CBZ em suco de laranja (Figura 40a-b), alface (Figura 40c-d), água potável (Figura 40e-f) e amostras de águas residuais (Figura 40g-h) usando o método de adição padrão.

**Figura 40** – Voltamogramas de pulso diferencial representativos obtidos para determinação de CBZ na amostra de suco de laranja (a), folhas de alface (c), água potável (e) e águas residuais (g). Curvas de adição padrão representativas obtidas para determinação de CBZ em suco de laranja (b), folhas de alface (d), água potável (f) e águas residuais (h) usando a metodologia *ex-situ*.

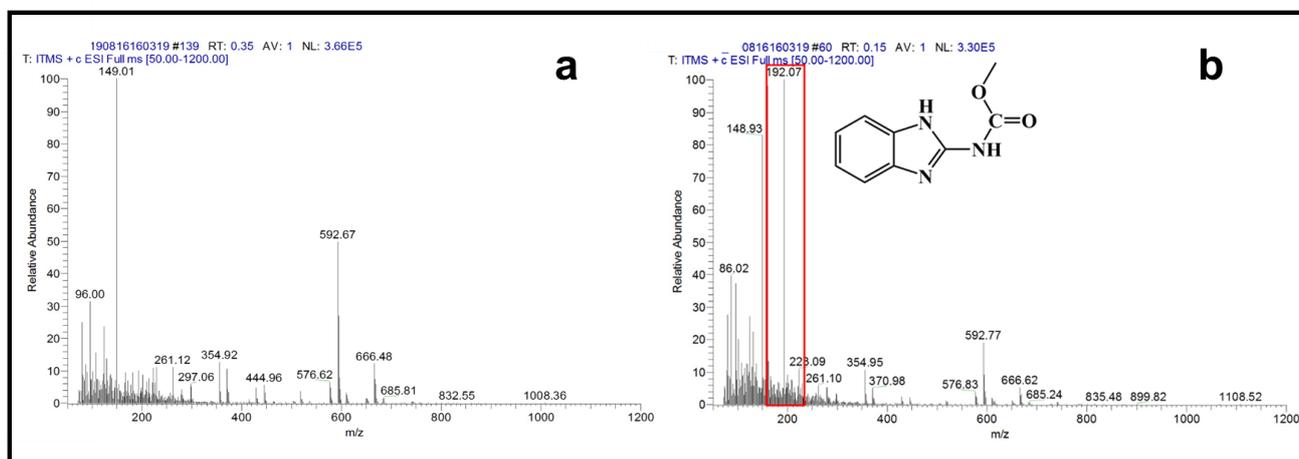


As amostras de suco de laranja, alface e água foram investigadas separadamente usando Espectrometria de Massa Orbitrap de Alta Resolução (*Orbitrap-MS*) para confirmar a ausência de CBZ nas amostras (Figura 41 a 44).

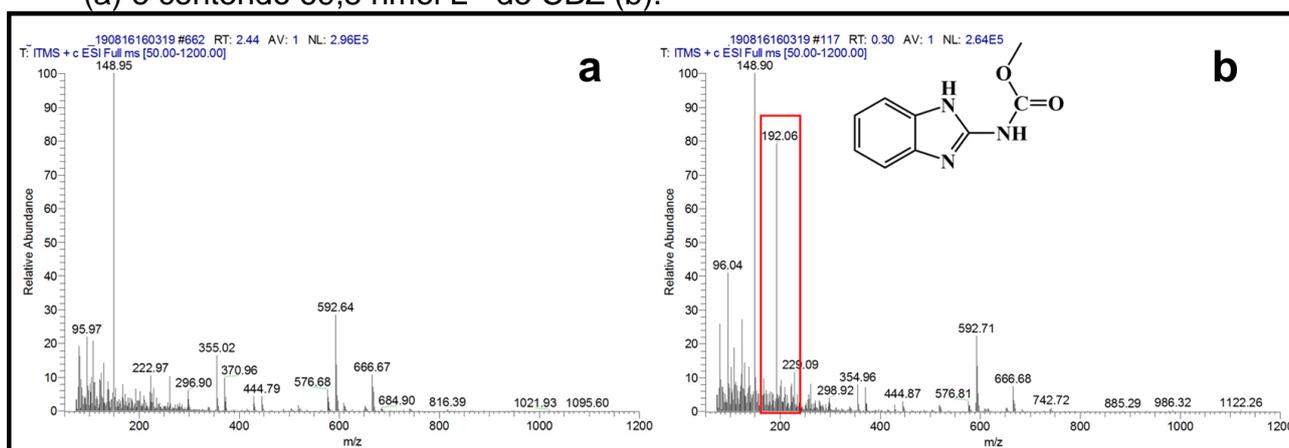
**Figura 41** – Espectro de massa da amostra de suco de laranja sem adição de CBZ (a) e contendo 69,5 nmol L<sup>-1</sup> de CBZ (b).



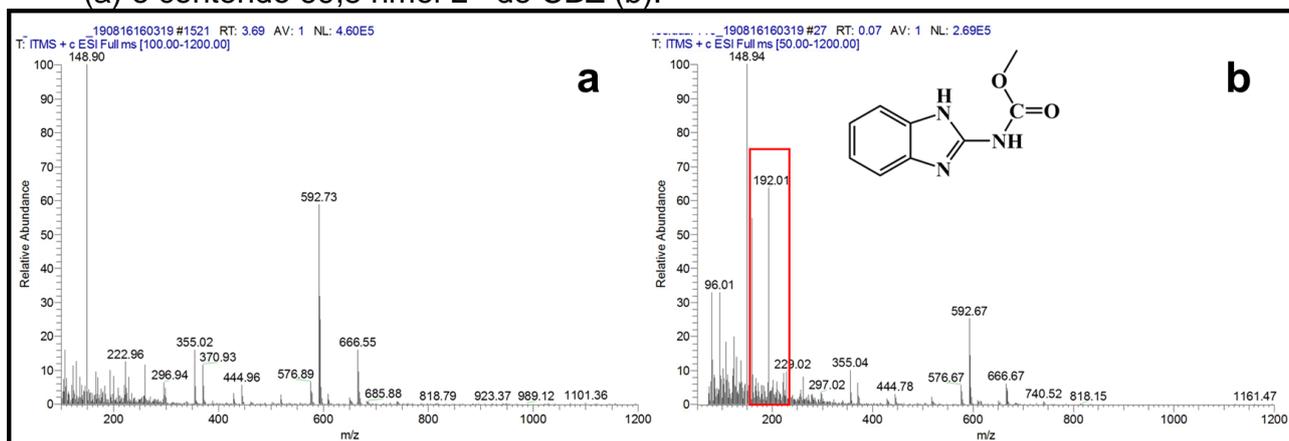
**Figura 42** – Espectro de massa da amostra de folhas de alface sem adição de CBZ (a) e contendo 69,5 nmol L<sup>-1</sup> de CBZ (b).



**Figura 43** – Espectro de massa da amostra de água potável sem adição de CBZ (a) e contendo 69,5 nmol L<sup>-1</sup> de CBZ (b).



**Figura 44** – Espectro de massa da amostra de água residual sem adição de CBZ (a) e contendo 69,5 nmol L<sup>-1</sup> de CBZ (b).



A Figura 41a corresponde ao espectro de massa da amostra de suco de laranja, sem adição de CBZ, e a região estendida do espectro não apresenta sinal referente à essa molécula, indicando a ausência do agrotóxico na amostra. A amostra de suco de laranja contendo CBZ em uma concentração de 69,5 nmol L<sup>-1</sup>, apresentou um sinal no espectro de massa de baixa intensidade ( $m/z = 192,07657$ ), característica da molécula CBZ protonada (Figura 30b). O mesmo comportamento foi observado para os espectros das demais amostras. Esses resultados corroboram com a sensibilidade do método proposto neste trabalho, demonstrando que o eletrodo E-rGO/B4 foi sensível a pequenas adições de CBZ em amostras sem pré-tratamentos. Também foi possível verificar que as amostras de suco de laranja, folhas de alface, água potável e

água residual utilizadas para as análises não apresentaram resíduos de CBZ para o nível de concentração estudado pelo método voltamétrico e por espectrometria de massas.

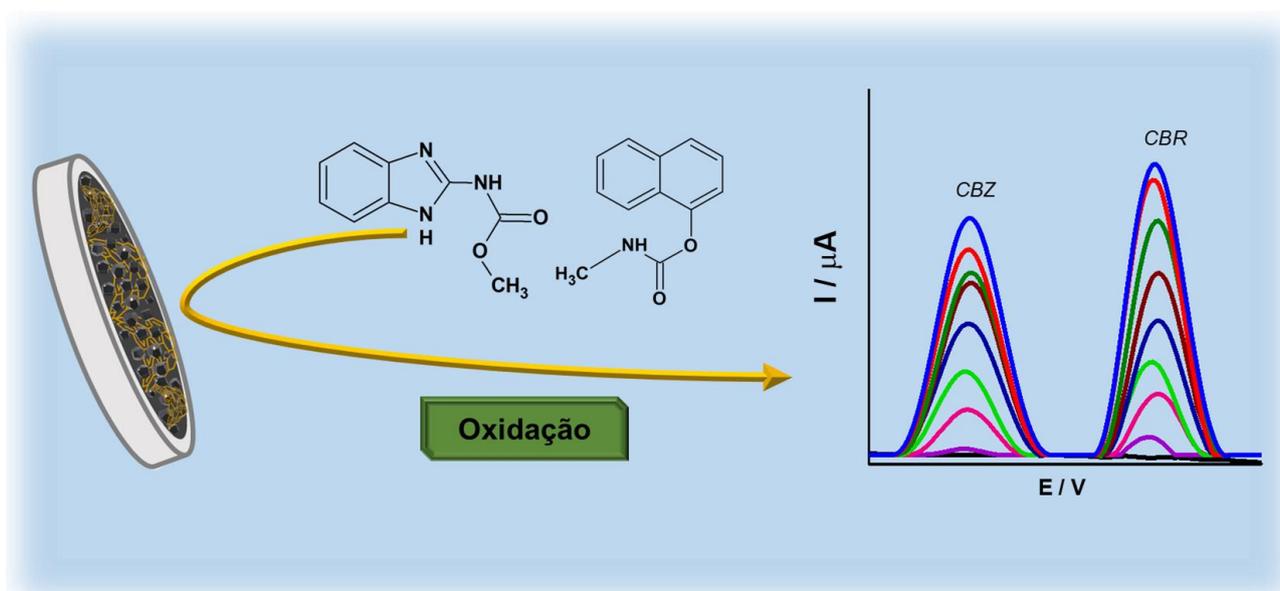
As amostras de suco de laranja, alface e águas foram enriquecidas com solução de CBZ e analisadas pelo procedimento eletroquímico proposto usando estratégias de pré-concentração *in-situ* e *ex-situ*. Os níveis de recuperação utilizando a estratégia *in-situ* apresentaram valores em torno de 40,0%. Esses valores mais baixos são devido ao efeito de matriz causado pelos compostos presentes nas amostras, uma vez que a abordagem *in-situ* permite que espécies concomitantes possam ser eletrolisadas durante as medidas voltamétricas. Por outro lado, os valores de recuperação obtidos para análise das amostras pela estratégia *ex-situ* variaram de 77,7% a 122,0% (Tabela 15). Esses resultados sugerem que quando foi utilizada a estratégia experimental que aplicou a etapa de pré-concentração separadamente da célula voltamétrica, houve uma maior eficiência na determinação de CBZ em amostras reais.

**Tabela 15** – Valores de adição (CBZ Add) e recuperação (CBZ Rec) de CBZ para diferentes amostras (n = 3), utilizando a metodologia *ex-situ*.

Amostra	CBZ Add/nmol L <sup>-1</sup>	CBZ Rec/nmol L <sup>-1</sup>	Recuperação/%
Suco de laranja	69,5	70,3	101,2
	118,0	141,0	119,5
	166,4	203,0	122,0
Folhas de alface	69,9	54,3	77,7
	119,8	107,0	89,3
	169,6	167,1	98,5
Água potável	69,9	57,5	82,2
	119,8	121,8	101,7
	169,6	155,4	91,5
Água residual	69,9	74,6	106,7
	119,8	111,7	93,2
	169,6	147,2	86,8

Esses resultados mostram que quando foi utilizada a estratégia experimental que aplicou a etapa de pré-concentração separadamente da célula voltamétrica (metodologia *ex-situ*), houve uma maior eficiência na determinação de CBZ em amostras reais. Dessa forma, esta estratégia de análise ofereceu um melhor desempenho para a aplicação do eletrodo E-rGO/B4 em amostras de natureza relativamente complexa e de variadas matrizes.

#### 4.5 Compósitos de Biocarvão e Derivados de Grafeno para uma Determinação Simultânea de Carbendazim e Carbaril

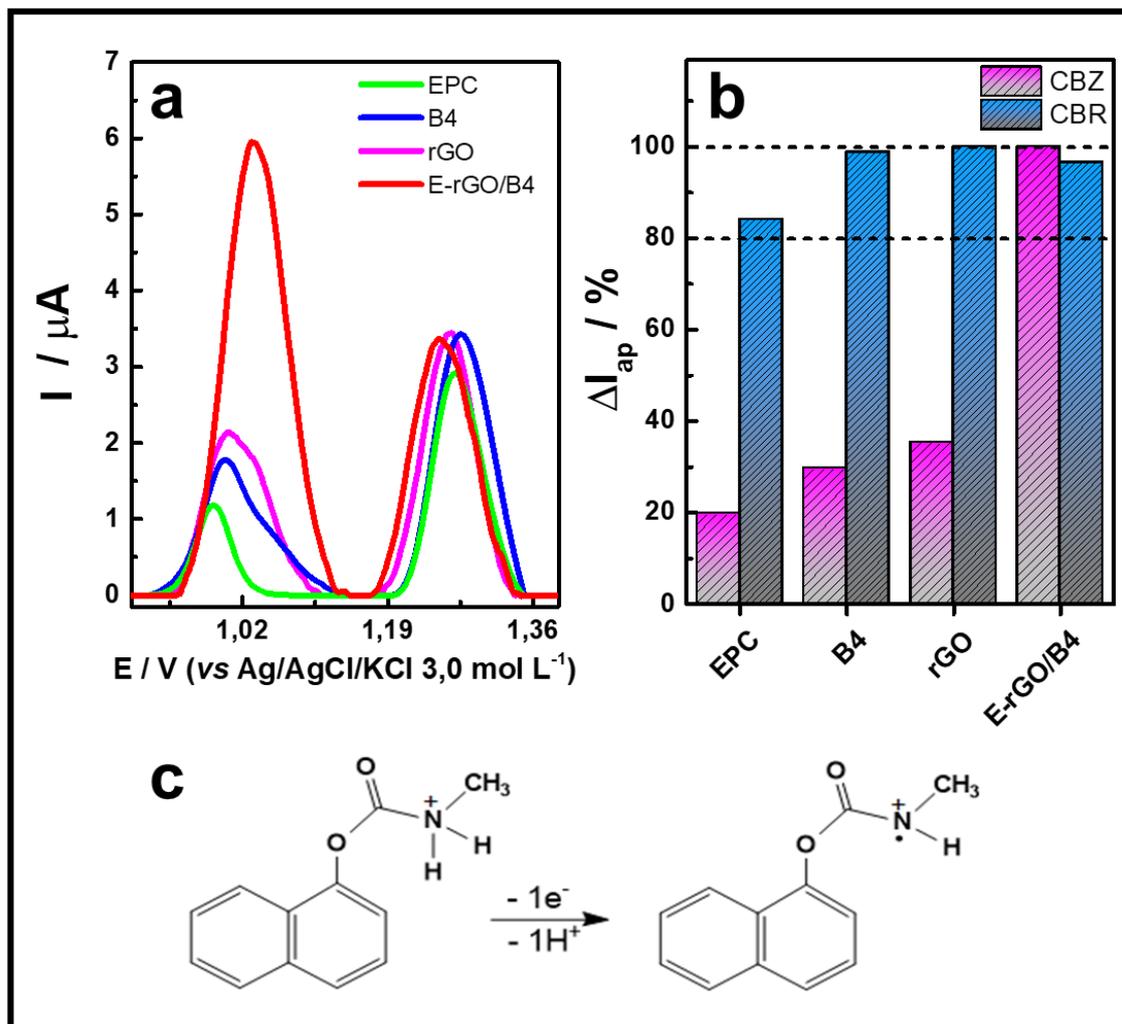


#### 4.5.1 Comportamento Eletroquímico da Análise Simultânea de Carbendazim e Carbaril

Nos estudos anteriores (item 4.4), foi verificado que o eletrodo de pasta de carbono modificado com o biocarvão B4 e óxido de grafeno reduzido (E-rGO/B4) foi aplicado de forma satisfatória à determinação eletroquímica de carbendazim (CBZ), apresentando alta sensibilidade e seletividade ao pesticida, além da versatilidade de sua aplicação em diversos tipos de amostra. Tendo em vista toda essa potencialidade, estima-se que o eletrodo E-rGO/B4 pode ser hábil à detecção simultânea de carbendazim e carbaril (CBR), de modo que uma futura determinação multimolecular possa ser realizada pelo monitoramento por VPD desses pesticidas em matrizes ambientais e de alimentos.

Inicialmente, foi verificada a detectabilidade de CBR na presença de CBZ e o perfis voltamétricos do eletrodo de pasta de carbono (EPC), eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão B4 (E-B4), eletrodo de pasta de carbono modificado com rGO (E-rGO) e eletrodo de pasta de carbono modificado com rGO e B4 (E-rGO/B4) estão representados na Figura 45. Para este estudo, foram consideradas algumas condições otimizadas anteriormente para a determinação de CBZ. A metodologia *in-situ* foi adotada para a análise dos analitos em virtude do CBR não apresentar sinal voltamétrico quando pré-concentrado em célula diferente da célula de leitura, sendo possível a determinação do CBR apenas em solução. Assim, a etapa de pré-concentração de  $8,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ e  $100,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBR foi realizada em tampão fosfato (pH 4,0) por 10 min, em condição de circuito aberto e sob agitação constante. O teor de modificante do eletrodo E-rGO/B4 foi de 27,0% (m/m), sendo 13,5% (m/m) de rGO e 13,5% (m/m) de B4.

**Figura 45** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o EPC, E-rGO, E-B4 e E-rGO/B4 na presença de  $8,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ e  $100,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBR, tampão fosfato (pH 4,0), tempo de pré-concentração de 10 min,  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_P = 20 \text{ mV}$  e  $t = 50 \text{ ms}$  (a). Intensidade relativa de  $I_{pa}$  para os eletrodos de (b). Mecanismo de oxidação eletroquímica do carbaril (c).



O comportamento eletroquímico dos eletrodos frente aos analitos ocorreu em diferentes potenciais, sendo que o CBZ apresentou pico de oxidação em  $\sim 1,0 \text{ V}$  e o CBR em torno de  $1,2 \text{ V}$  (Figura 45a), viabilizando assim, estudos de detecção simultânea. As intensidades do sinal analítico do CBR frente ao EPC e aos eletrodos modificados (E-B4, B-rGO e E-rGO/B4) foram superiores a 80%, indicando que a modificação dos eletrodos teve uma influência pequena para o aumento da interação de mais moléculas de CBR na superfície dos eletrodos (Figura 45b). Isso pode estar relacionado a uma limitação do processo de interação da molécula de CBR na interface eletrodo-solução, podendo estar

associado a um processo adsorptivo [161] ou controlado por difusão [67]. Ao longo do desenvolvimento deste trabalho, estima-se uma melhora nos processos de interação promovidos pela otimização de alguns parâmetros. De forma contrária ao comportamento do CBR, a modificação dos eletrodos contribuiu para uma maior interação das moléculas de CBZ e, conseqüentemente, a intensidade do sinal eletroquímico, especialmente do eletrodo compósito E-rGO/B4, em virtude da interação sinérgica de seus modificantes (rGO e B4) com o pesticida (Figura 45a-b). Dentre o conjunto de eletrodos modificados, o E-rGO/B4 destacou-se como o mais interessante para ser aplicado no desenvolvimento de um método analítico que visa a determinação simultânea de CBZ e CBR. Além do mais, a maioria dos trabalhos reportados pela literatura para a detecção de carbaril relatam o desenvolvimento de biossensores eletroquímicos baseados na inibição da enzima acetilcolinesterase [162–165]. O preparo de biossensores é limitado à diversos fatores, como temperatura de armazenamento, pH, atividade enzimática delimitada a uma faixa de potencial, além da restrição de aplicação em diversas matrizes [161]. Assim, este trabalho possui relevância do ponto de vista da aplicação de um eletrodo de fácil obtenção, baixo custo, alta estabilidade e versatilidade de utilização em diversos tipos de amostra, como abordado anteriormente no item 4.4.

De acordo com a literatura, o mecanismo de oxidação eletroquímica proposto para o CBR pode envolver a perda de um próton adquirido em meio ácido e, ainda, ocorrer a transferência de apenas um elétron ( $1\text{H}^+/1\text{e}^-$ ), resultando na formação de um radical cátion (Figura 45c) [166, 167]. Um possível mecanismo da oxidação eletroquímica do CBZ foi discutido anteriormente (item 4.4.1) e envolve a transferência de dois prótons e dois elétrons ( $2\text{H}^+/2\text{e}^-$ ), associados à oxidação do nitrogênio protonado do anel imidazol em meio ácido (Figura 30b).

#### 4.5.2 Otimização de Parâmetros de Análise Simultânea

Com o objetivo de otimizar o tempo gasto no desenvolvimento de um método analítico para a determinação simultânea de CBZ e CBR, um planejamento experimental por análise multivariada foi adotado por esse estudo.

Visando o aumento das intensidades de corrente de pico anódico do CBZ e do CBR, foi realizado um planejamento experimental para a otimização simultânea do tempo de acumulação e velocidade de varredura. Com isso, foi possível realizar um número menor de experimentos, quando comparado à otimização univariada, e a possibilidade de estudar estatisticamente a interação entre as variáveis na determinação dos sinais de CBZ e CBR, apontando, por conseguinte, as melhores condições experimentais.

O planejamento experimental foi realizado variando, de forma simultânea, o tempo de acumulação, chamado de TA, e a velocidade de varredura, chamada de VV. Na Tabela 16 está apresentada a matriz de planejamento, os níveis superiores (1), inferiores (-1), centrais (0) e axiais ( $-\sqrt{2}$ ,  $+\sqrt{2}$ ) codificados e reais para cada fator [123], além dos resultados obtidos em cada um dos experimentos para a determinação de CBZ, CBR e o fator de resposta múltipla (FRM), que considerou as intensidades de  $I_{pa}$  dos analitos (item 3.6.1).

**Tabela 16** – Resultados das intensidades de corrente de pico para os compostos CBZ e CBR, e o fator de resposta múltipla para a otimização do tempo de acumulação e velocidade de varredura.

Experimentos	TA (s)		VV (mVs <sup>-1</sup> )		$I_{CBZ}$ (μA)	$I_{CBR}$ (μA)	FRM
	Codificado	Real	Codificado	Real			
1	-1	150	-1	20	2,83	1,20	0,867
2	-1	150	1	40	3,45	2,20	1,340
3	1	750	-1	20	6,37	2,00	1,682
4	1	750	1	40	6,41	2,40	1,841
5	0	450	0	30	6,85	1,60	1,597
6	0	450	0	30	6,37	1,50	1,489
7	$-\sqrt{2}$	26	0	30	2,56	0,80	0,674
8	$\sqrt{2}$	874	0	30	6,84	2,10	1,788
9	0	450	$-\sqrt{2}$	16	6,98	1,30	1,500
10	0	450	$\sqrt{2}$	44	6,54	2,60	1,937

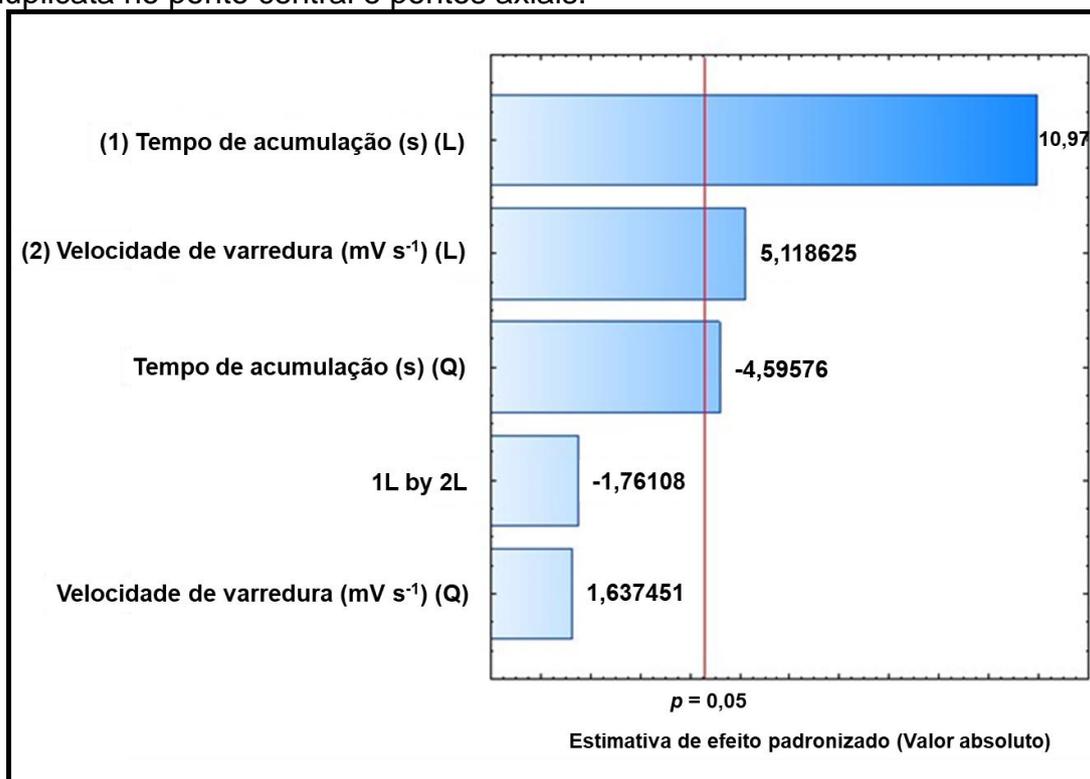
TA = Tempo de acumulação; VV = Velocidade de varredura.

A análise descritiva dos resultados resumidos na Tabela 16 mostra que os pesticidas CBZ e CBR exibiram alguns resultados experimentais distintos, tal como para o experimento 9. Além disso, o maior valor de corrente de pico

registrado para o CBZ foi obtido no experimento 9, com valor de  $I_{pa}$  igual a 6,98  $\mu\text{A}$ , nas condições de tempo de acumulação (TA) de 450 s e velocidade de varredura (VV) de 16  $\text{mV s}^{-1}$ . Enquanto que para o CBR, o maior valor foi encontrado para o experimento 10, onde a  $I_{pa}$  foi de 2,60  $\mu\text{A}$ , sob as condições de 450 s e 44  $\text{mV s}^{-1}$  de tempo de acumulação e velocidade de varredura, respectivamente. Para a função de resposta múltipla (FRM) do CBZ e do CBR, o maior valor encontrado foi 1,937 no experimento 10.

O efeito padronizado das variáveis independentes (TA e VV) e sua interação na variável dependente (FRM) foi investigado utilizando gráfico de Pareto (Figura 46), que detecta a principal influência das variáveis independentes e suas interações com a importância relativa.

**Figura 46** – Gráfico de Pareto para o planejamento de experimentos  $2^2$  com duplicata no ponto central e pontos axiais.



TA (L) – Tempo de acumulação linear; TA (Q) – Tempo de acumulação quadrática; VV (L) – Velocidade de varredura linear; VV (Q) – Velocidade de varredura quadrática; 1L vs 2L – Efeito de interação TA (L) vs VV (L).

Um valor positivo para o efeito estimado indica um aumento da resposta de  $I_{pa}$  para o CBZ e CBR, simultaneamente, se as variáveis aumentarem para o

nível mais alto. Um valor negativo indica que um melhor valor de  $I_{pa}$  é obtido em níveis mais baixos das variáveis. Além disso, o comprimento de cada barra no gráfico indica o efeito padronizado desse fator na resposta, onde o efeito significativo foi considerado quando a variância do item estudado estava acima do erro padrão no nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ), que é denotado pela linha vertical no gráfico de Pareto (Figura 46).

Entre as variáveis estudadas, o tempo de acumulação linear, o tempo de acumulação quadrático e a velocidade de varredura linear foram estatisticamente significativos com um nível de confiança de 95%. No entanto, a variável tempo de acumulação quadrática apresentou efeito negativo. Contudo, essa mesma variável, com caráter linear, apresentou um efeito positivo superior, o que permite afirmar que o melhor resultado foi encontrado com o aumento do tempo de acumulação. O fato dos efeitos da interação entre tempo de acumulação *versus* velocidade de varredura, e do efeito da velocidade de varredura quadrática permanecerem abaixo da linha de referência, indicaram que esses termos contribuíram menos para a identificação simultânea dos compostos em estudo pela técnica de VPD.

A análise de variância (ANOVA) apresentada na Tabela 17 foi utilizada para avaliar a adequação do modelo matemático obtido utilizando os critérios do Teste F e o valor de  $p$ .

**Tabela 17 – Análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático.**

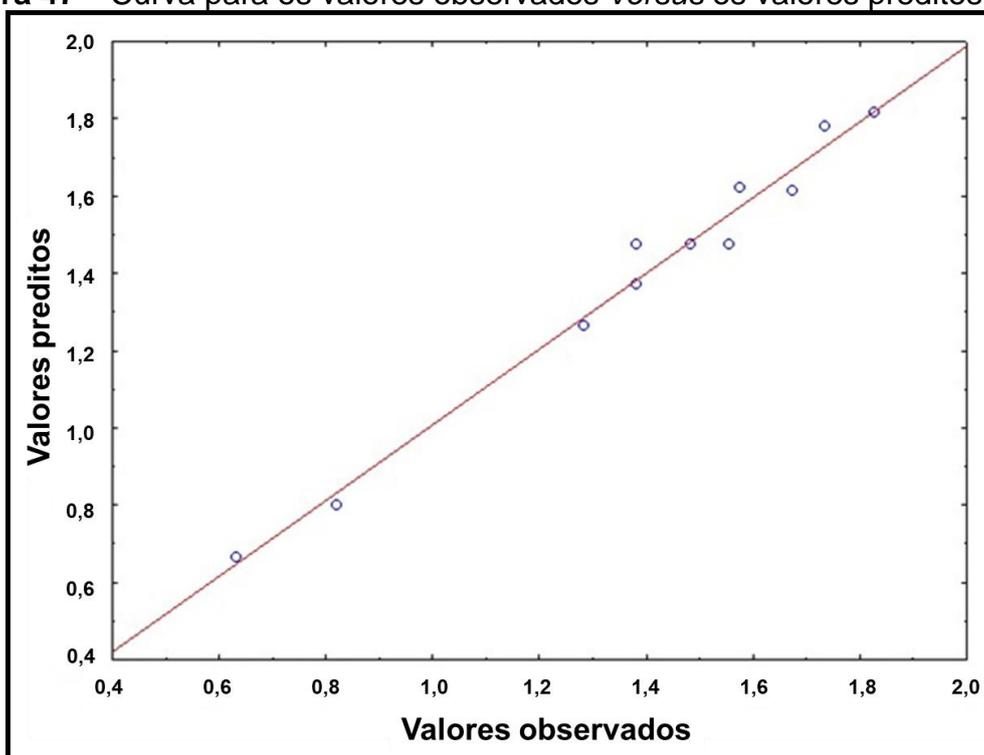
Variáveis	SQ	GL	MQ	F <sub>calculado</sub>	F <sub>tabelado</sub>	p
(1)TA (s)(L)	0,898261	1	0,898261	120,4311	18,51	0,008201
TA (s)(Q)	0,157536	1	0,157536	21,1210	18,51	0,044229
(2)VV (mV s-1)(L)	0,195421	1	0,195421	26,2003	18,51	0,036113
VV (mVs-1)(Q)	0,019999	1	0,019999	2,6812	18,51	0,243189
1L vs 2L	0,023132	1	0,023132	3,1014	18,51	0,220288
Falta de ajuste	0,010194	3	0,003398	0,4556	19,16	0,741354
Erro puro	0,014917	2	0,007459			
SQ Total	1,372416	10				
Regressão	1,811006	5	0,362201	12,4667	5,05	Significativo
Resíduos	0,145268	5	0,029054			
R <sup>2</sup>	0,9817					
Rajustado	0,96341					

TA (L) – Tempo de acumulação linear; TA (Q) – Tempo de acumulação quadrática; VV (L) – Velocidade de varredura linear; VV (Q) – Velocidade de varredura quadrática; 1L vs 2L – Efeito de interação TA (L) vs VV (L); SQ – Soma quadrática; GL – Grau de liberdade; MQ – Média quadrática.

Os efeitos principais, efeitos de interação e efeitos quadráticos foram avaliados através da análise de variância (Tabela 17). O teste F e valores de  $p$  gerados pelo programa *Statistica 8.0* foram utilizados para identificar a significância de cada variável na eficiência da determinação de CBZ e CBR, simultaneamente. Um valor baixo de  $p$  ( $p < 0,05$ ) e um valor alto de  $F_{\text{calculado}}$  em relação ao  $F_{\text{crítico}}$  indicaram alta significância. Assim, como observado no gráfico de Pareto, as variáveis estudadas (tempo de acumulação linear, tempo de acumulação quadrático e velocidade de varredura linear) foram estatisticamente significativas a um nível de confiança de 95%, onde o valor de  $F_{\text{calculado}}$  foi maior que o  $F_{\text{crítico}}$  e o valor de  $p < 0,05$ .

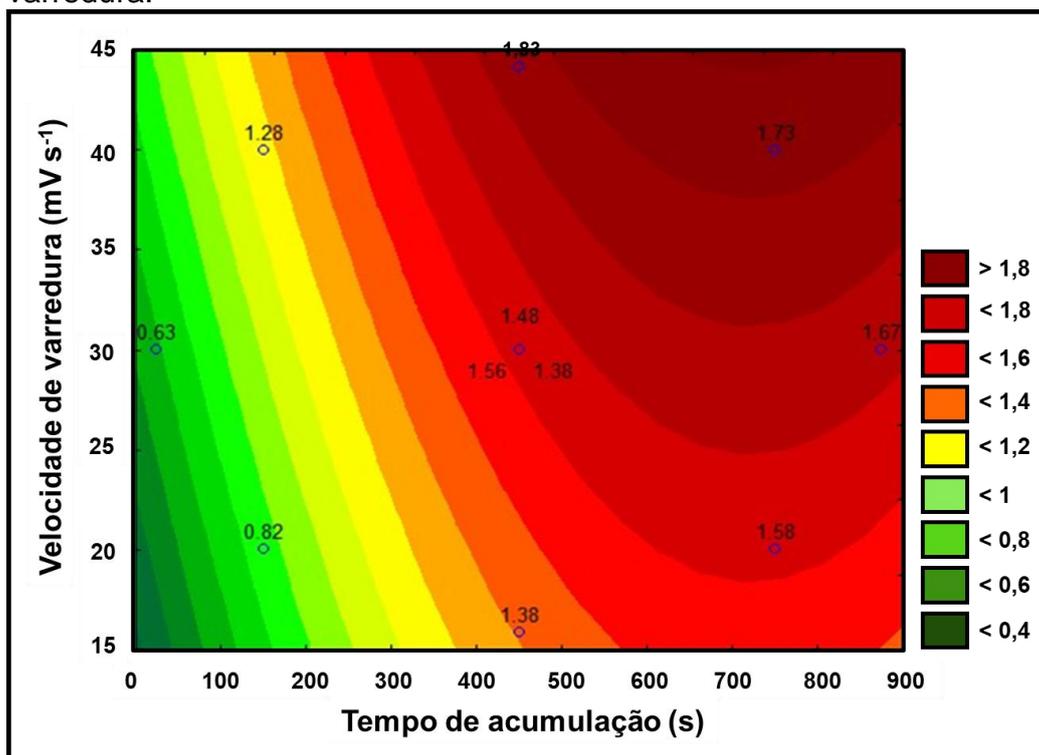
Além disso, a falta de ajuste, estimativa que mede a falha do modelo em representar dados no domínio experimental em pontos não incluídos na regressão [168], também foi verificada e mostrou-se não significativa em relação ao erro puro, ou seja, a razão ( $F_{\text{calculado}} = 0,4556$ ) entre a média quadrática da falta de ajuste e a média quadrática do erro puro, idealmente, necessita ser inferior ao  $F_{\text{crítico}} = 19,16$ , indicando boa resposta ao modelo matemático obtido. A significância do modelo e a correlação foram comprovadas através dos resultados obtidos pela razão entre  $MQ_{\text{Regressão}}$  e  $MQ_{\text{resíduos}}$ , que se mostraram estatisticamente diferentes, de modo que, o modelo é significativo com  $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$  e pelo valor de  $R^2$ , que foi de 0,9817. Esta boa correlação pode ser observada na Figura 47, que relaciona os valores observados e os preditos.

Figura 47 – Curva para os valores observados *versus* os valores preditos.



Após a constatação da aceitabilidade dos resultados apresentados pelo modelo matemático gerado, foi realizada a análise da superfície de resposta (Figura 48). Através dela, foi possível identificar a melhor condição para determinação simultânea de CBZ e CBR por VPD. No gráfico, as regiões de coloração vermelha escura indicam uma maior resposta para a FRM. Dessa forma, é possível inferir que os melhores resultados foram obtidos para uma análise com maior tempo de acumulação e elevadas velocidades de varredura.

**Figura 48** – Superfície de resposta para o tempo de acumulação e velocidade de varredura.



Observando a Figura 48, é possível inferir que os melhores resultados foram obtidos para uma análise com maior tempo de acumulação e elevadas velocidades de varredura. No entanto, é possível utilizar os coeficientes significativos para identificar, de forma exata, a região de máxima eficiência codificada utilizando a Equação 8 [169].

#### Equação 8

$$\frac{\partial \text{FRM}}{v_n} = \text{Coef}(L) - (\text{Coef}(Q) \times 2)$$

Onde,  $v_n$  é a variável estudada, Coef (L) é o coeficiente linear de uma determinada variável e Coef(Q)x2 é o coeficiente quadrático de uma determinada variável multiplicado por um fator de 2.

A decodificação da melhor condição foi obtida através da utilização da Equação 9.

**Equação 9**

$$v_n = \frac{x_0 - PC}{\frac{NS - NI}{2}}$$

Onde,  $v_n$  é valor codificado para uma determinada variável obtido pela Equação 8,  $x_0$  é o valor decodificado que será obtido, PC é o valor real do ponto central, NS é o valor do nível superior real (+1) e NI é o valor do nível inferior real (-1).

Dessa forma, a partir da equação supracitada, foram obtidas as condições ótimas, resultando em um tempo de acumulação de 722 s e uma velocidade de varredura de 44 mV s<sup>-1</sup>. Os parâmetros eletroquímicos utilizados na construção da curva analítica do CBZ e CBR estão sumarizados na Tabela 18.

**Tabela 18** – Parâmetros utilizados para a determinação simultânea de CBZ e CBR.

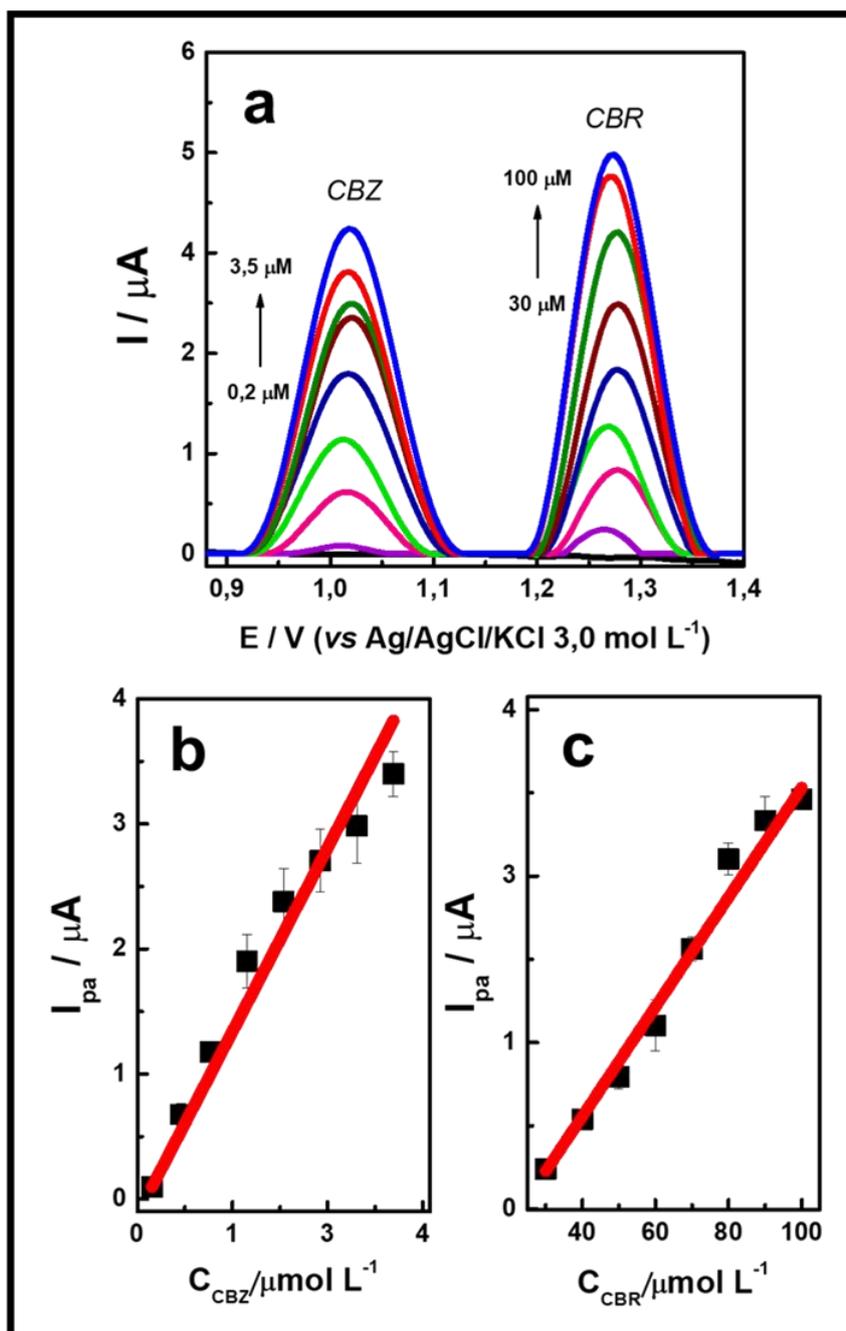
Parâmetro / Variável	Modelo de Otimização	Condição Otimizada
pH	Univariável	4,0
Eletrólito Suporte	Univariável	Tampão Fosfato
Teor de Modificante	Univariável	27% (m/m)
Tempo de Acumulação	Multivariável	722 s
Velocidade de Varredura	Multivariável	44 mV s <sup>-1</sup>

#### 4.5.3 Desenvolvimento do Método Analítico para Determinação Simultânea

Após o estabelecimento de condições otimizadas para a determinação simultânea de carbendazim e carbaril, foi realizada a avaliação do método proposto por meio da obtenção de uma curva analítica, com adições simultâneas

dos analitos. O método apresentou um comportamento linear na faixa de 0,2 a 3,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ e de 30,0 a 100,0 de CBR (Figura 49).

**Figura 49** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a determinação simultânea de CBZ e BCR usando o método de adição padrão para a construção das curvas analíticas (a). Correlação linear entre  $I_{pa}$  e a concentração de CBZ na faixa de 0,2 – 3,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (b). Correlação linear entre  $I_{pa}$  e a concentração de CBR na faixa de 30,0 – 100,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (c). A pré-concentração foi realizada em tampão fosfato (pH 4,0) por 722 s em circuito aberto, e a leitura foi feita sob condições de  $v = 44 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_P = 30 \text{ mV}$  e  $t = 50 \text{ ms}$ , usando a estratégia *in-situ*.



A partir das curvas voltamétricas apresentadas na Figura 49, foi possível observar uma relação linear entre as intensidades de corrente de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e as concentrações do CBZ (Figura 49b) e do CBR (Figura 49c), e as expressões para as correlações lineares foram:

$$(CBZ) I_{CBZ} (\mu A) = -0,13 + 1,13 C_{CBZ} (\mu mol L^{-1}) (R = 0,9884)$$

$$(CBR) I_{CBZ} (\mu A) = -0,99 + 0,04 C_{CBR} (\mu mol L^{-1}) (R = 0,9955)$$

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados e forneceram valores de LD = 0,16  $\mu mol L^{-1}$  e LQ = 0,53  $\mu mol L^{-1}$  para o CBZ, e LD = 11,80  $\mu mol L^{-1}$  e LQ = 60,00  $\mu mol L^{-1}$  para o CBR. Esse resultados foram comparados aos dados de alguns trabalhos reportados pela literatura, que aplicaram diferentes eletrodos para a determinação dos analitos estudados (Tabela 19).

**Tabela 19** – Comparação dos parâmetros de mérito analítico obtidos para o eletrodo E-rGO/B4 e outros dispositivos descritos na literatura para determinação de CBZ e CBR.

	Eletrodo	Faixa de concentração	LD	Ref
CBZ	SiO <sub>2</sub> /MWCNT/GCE	0,2–4,0 $\mu mol L^{-1}$	0,06 $\mu mol L^{-1}$	[158]
	P-HCNFs/GCE	0,1–35,0 $\mu mol L^{-1}$	0,04 $\mu mol L^{-1}$	[98]
	GS/GCE	5,0–1570,0 nmol L <sup>-1</sup>	0,78 nmol L <sup>-1</sup>	[159]
	QD-rGO/CPE	0,1–11,8 $\mu mol L^{-1}$	0,09 $\mu mol L^{-1}$	[59]
	E-rGO/B4	0,2–3,5 $\mu mol L^{-1}$	0,16 $\mu mol L^{-1}$	*
CBR	CoO/rGO/GCE	0,5–200,0 $\mu mol L^{-1}$	0,04 $\mu mol L^{-1}$	[167]
	GO-IL/GCE	0,1–12,0 $\mu mol L^{-1}$	0,02 $\mu mol L^{-1}$	[161]
	ZXCPE	1,0–100,0 $\mu mol L^{-1}$	0,30 $\mu mol L^{-1}$	[67]
	E-rGO/B4	30,0–100,0 $\mu mol L^{-1}$	18,00 $\mu mol L^{-1}$	*

(P-HCNFs/GCE) Eletrodo de carbono de vidro modificado com nanofibras helicoidais de carbono dopado com P; (GS/GCE) Eletrodo de carbono vítreo modificado com grafeno; (SiO<sub>2</sub>/MWCNT/GCE) eletrodo de carbono vítreo modificado com sílica mesoporosa/nanotubos de carbono de paredes múltiplas; (ZXCPE) eletrodo de pasta de carbono modificado zeólito X; (CoO/rGO/GCE) eletrodo de carbono vítreo modificado rGO decorado com nanopartículas de CoO; (QD-rGO/CPE) eletrodo de pasta de carbono modificado com compósito de grafeno reduzido/ZnCdTe; (GO-IL/GCE) Eletrodo de carbono vítreo modificado de composto líquido iônico de óxido de grafeno; (E-rGO/B4) Eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão B4 e óxido de grafeno reduzido. \* Neste trabalho

A partir da análise da Tabela 19 é possível afirmar que o eletrodo E-rGO/B4 pode ser aplicado para a determinação simultânea de CBZ e CBR ou em separado, visto que o limite de detecção apresentado para o CBZ está próximo aos valores encontrados na literatura. Já para a determinação do CBR, o método desenvolvido até aqui não se mostrou muito sensível, visto que os limites máximos de resíduos para esse pesticida encontram-se em uma faixa de concentração muito menor que os limites de detecção e quantificação encontrados [87]. No entanto, apesar do método ter apresentado baixa sensibilidade para o carbaril, o eletrodo E-rGO/B4 pode ser empregado como sensor eletroquímico para a determinação de CBZ na presença de CBR, visto que os sinais analíticos estão bem definidos e apresentam boa resolução de pico (Figura 49a).

#### 4.5.4 Estudo da Influência de Espécies Concomitantes na Determinação Simultânea

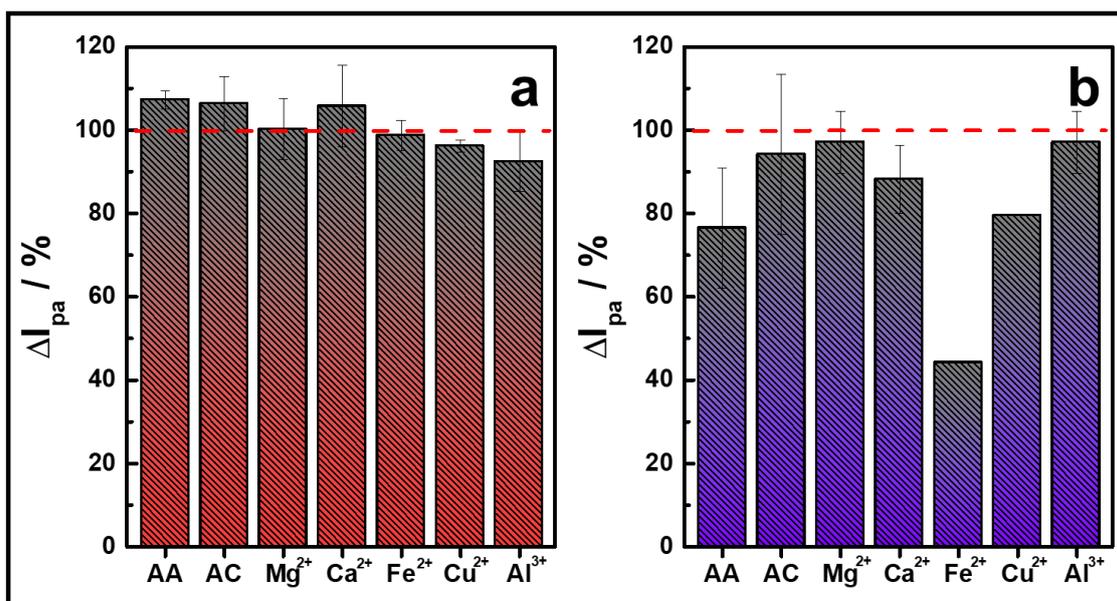
A seletividade do método foi avaliada pela análise da influência de espécies eletroativas na presença de CBZ e CBR. Foram selecionadas possíveis espécies concomitantes à presença dos analitos em amostras de frutas, tais como  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , ácido ascórbico (AA) e ácido cítrico (AC). Foi utilizada uma relação molar de 10:1:1 (interferente:CBZ:CBR), aplicando concentrações de  $500,0 \mu mol L^{-1}$  para as substâncias interferentes e  $50,0 \mu mol L^{-1}$  para o CBZ e CBR (Tabela 20).

**Tabela 20** – Variações das correntes de pico anódico aplicando o eletrodo E-rGO/B4 na presença de  $500,0 \mu mol L^{-1}$  de espécies concomitantes.

% da corrente de pico na presença de diferentes espécies na proporção de 10:1:1 (Interferente:CBZ e CBR)							
	AA	AC	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Al^{3+}$
CBZ	107,25	106,30	100,19	105,73	98,66	96,18	92,37
CBR	76,47	94,12	97,06	88,24	44,12	79,41	97,06

Foi realizada uma normalização dos resultados em relação aos sinais analíticos do CBZ e do CBR. Para uma melhor compreensão, os resultados foram dispostos em gráficos de barras (Figura 50).

**Figura 50** – Variação do sinal de CBZ (a) e CBR (b) na presença de 0,5 mmol L<sup>-1</sup> de substâncias orgânicas e inorgânicas, na proporção de 10:1:1 (concomitante:CBZ:CBR).



O sinal analítico do CBZ (Figura 50a) sofreu pequenas variações na presença das espécies avaliadas, resultando em variações menores que 10%, sendo possível inferir que não houve interferências significativas para o aumento ou diminuição da corrente do carbendazim. No entanto, para o carbaril (Figura 50b), todas as espécies contribuíram para a diminuição do sinal analítico, sendo que AC, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> influenciaram de forma relativamente pequena (< 12%). As espécies concomitantes que colaboraram de forma mais significativa para a diminuição da intensidade de sinal do CBR foram o Fe<sup>2+</sup> > AA > Cu<sup>2+</sup>.

#### 4.5.5 Limitações e Novas Perspectivas do Estudo da Determinação Simultânea

Uma das limitações do estudo da detecção simultânea de CBZ e CBR foram os altos limites de detecção e quantificação encontrados para ambos os

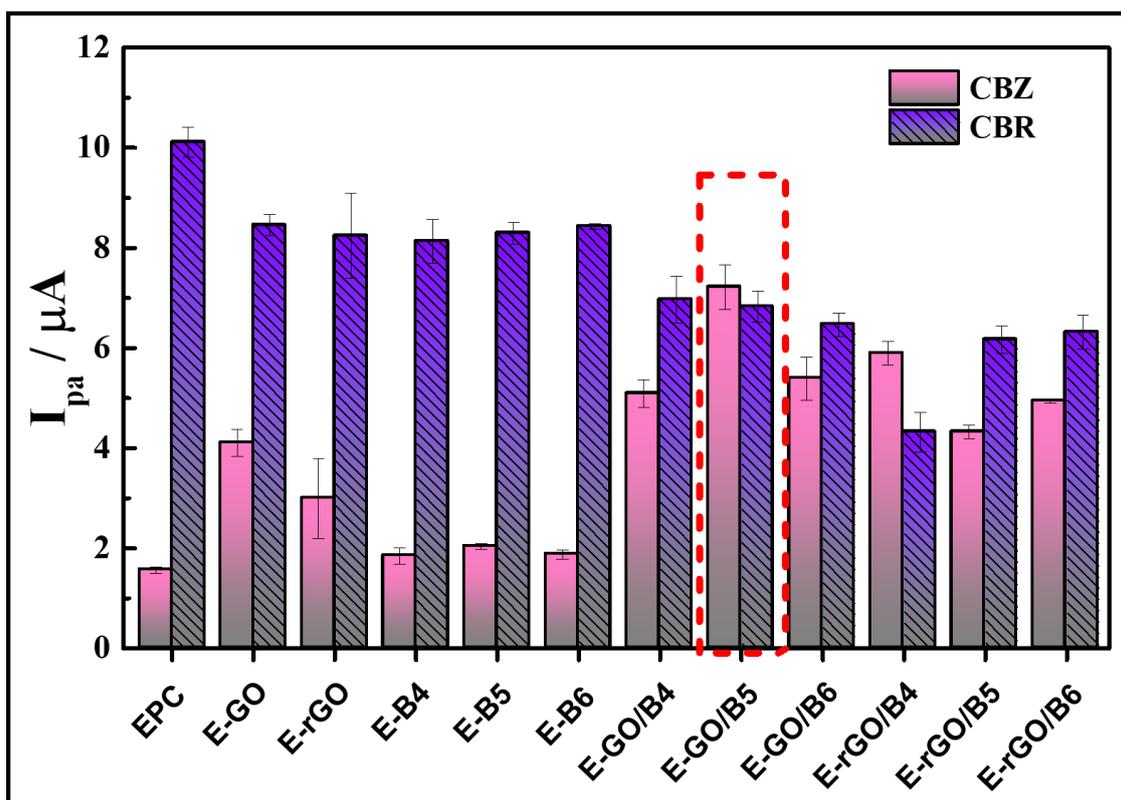
analitos, em relação a outros trabalhos reportados pela literatura (Tabela 19). Os baixos valores de sensibilidade podem estar associadas ao desempenho da otimização das variáveis tempo de acumulação e velocidade de varredura, que aplicou um planejamento de experimentos de análise multivariada. Para a escolha das melhores condições experimentais, foi considerado um fator de resposta múltipla (FRM), que levou em consideração uma combinação das respostas do CBZ e do CBR para cada variável. Em função disso, a superfície de resposta apontou como tendência a utilização de valores ainda mais altos de tempo de acumulação e velocidade de varredura, o que tornaria o método mais dispendioso em relação ao tempo. Além disso, o FRM não considerou fatores como possíveis deslocamentos de potencial de pico e largura a meia altura de pico. Ademais, não foram avaliados outros valores de amplitude de pulso e tempo de pulso, que poderiam contribuir significativamente para o aumento da detectabilidade dos analitos.

No entanto, diante dos resultados obtidos, foi possível perceber que, apesar do baixo limite de detecção ( $0,16 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) apresentado para o CBZ em relação à literatura, esse limite ainda encontra-se abaixo das faixas de limites máximos de resíduos, apresentado pelo PARA [87] para diversas amostras de frutas, por exemplo. Sendo assim, é possível aplicar o eletrodo E-rGO/B4 para a análise de CBZ na presença de CBR em matrizes complexas ou, ainda, de formulações industriais para fins de controle de qualidade.

Em continuidade aos estudos de determinação simultânea, foram avaliados outros eletrodos modificados para aumentar a sensibilidade na determinação de CBZ e CBR, aplicando novas condições experimentais. Foram preparados eletrodos de pasta de carbono modificada com os biocarvões precursores e os derivados de grafeno (GO e rGO) obtidos nesta tese. O eletrodo de pasta de carbono sem modificação foi usado para efeito de comparação dos sinais voltamétricos. Foi utilizado um teor total de modificação de 10% (m/m) para os eletrodos que continham apenas biocarvão ou apenas derivado de grafeno e 20% (m/m) para os eletrodos compósitos. Dessa forma, os eletrodos EPC, E-GO, E-rGO, E-B4, E-B5, E-B6, E-GO/B4, E-GO/B5, E-GO/B6, E-rGO/B4, E-rGO/B5 e E-rGO/B6 foram avaliados na presença de  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ e  $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBR em solução tampão fosfato (pH 4,0), com tempo de pré-

concentração de 5 min,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta EP = 40 \text{ mV}$  e  $t = 10 \text{ ms}$ , usando a metodologia *in-situ* (Figura 51).

**Figura 51** – Intensidades das correntes de pico anódico dos eletrodos de EPC, E-GO, E-rGO, E-B4, E-B5, E-B6, E-GO/B4, E-GO/B5, E-GO/B6, E-rGO/B4, E-rGO/B5 e E-rGO/B6 na presença de  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ e  $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBR.



Observando a Figura 51, é possível perceber que houve diferentes respostas nas intensidades de  $I_{pa}$  para o CBZ e para o CBR. O eletrodo sem modificação (EPC) foi o que apresentou maior intensidade de sinal analítico para o CBR, mas não apresentou eficiência na detecção do CBZ, em relação aos demais eletrodos. No entanto, o conjunto de eletrodos compósitos apresentou melhor desempenho, considerando a detecção simultânea. Dentre estes, o eletrodo E-GO/B5 pode ser considerado o mais promissor para estudos futuros de determinação simultânea dos pesticidas CBZ e CBR. Além do mais, diante das diferentes condições empregadas na aplicação dos eletrodos em relação às aplicações anteriores, novas otimizações são necessárias para verificar a

possibilidade de aumento da sensibilidade na detecção dos sinais analíticos do CBZ e CBR.

## **5 CONCLUSÃO**

As amostras de biocarvão de Aguapé (*Eichhornia crassipes*) foram obtidas em três temperaturas de pirólise (400 °C, 500 °C e 600 °C), e parte das amostras foi submetida a um processo de ativação empregando ácido nítrico. Por meio da caracterização das amostras de biocarvão precursor e ativado foi possível conhecer o perfil estrutural e morfológico desses materiais, que demonstrou a presença de vários grupos funcionais na superfície, como grupamentos oxigenados e nitrogenados, capazes de promover interações efetivas com diversas espécies de natureza orgânica ou inorgânica. Com isso, os materiais apresentaram grande potencialidade para serem aplicados em eletrodos modificados para a detecção de pesticidas.

As sínteses dos derivados de grafeno foram bem sucedidas e a formação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido foi confirmada pelas características morfológicas e estruturais apresentadas pelos materiais. Os materiais obtidos (biocarvão e derivados de grafeno) foram usados para a modificação de eletrodos de pasta de carbono e aplicados à determinação eletroquímica dos pesticidas carbaril (CBR), carbendazim (CBZ) e paraquate (PQ).

Um novo sensor eletroquímico foi obtido com biocarvão ativado (B4A) e óxido de grafeno reduzido (rGO), para o desenvolvimento de um método robusto para a determinação de paraquate em amostras de alimentos. A presença do biocarvão ativado B4A proporcionou uma maior detectabilidade ao eletrodo compósito em função da maior disponibilidade de grupamentos funcionais oxigenados para interagir com o paraquate. O sensor proposto (E-rGO/B4A) apresentou excelentes resultados, como robustez, reprodutibilidade e repetibilidade, além de baixos limites de detecção e quantificação. O método desenvolvido foi sensível à determinação de PQ em amostras de água de coco, água residual, alface, mel e suco de limão. O eletrodo E-rGO/B4A pode ser considerado uma boa alternativa e de custo-benefício apreciável para ser usado na determinação de paraquate em diferentes tipos de produtos alimentícios.

Para a detecção de carbendazim, o eletrodo compósito (E-rGO/B4) preparado à base de biocarvão precursor (B4) e óxido de grafeno reduzido (rGO) apresentou melhor desempenho analítico e foi utilizado para o desenvolvimento de um método para a determinação do pesticida. Além disso, foi demonstrado

que a estratégia experimental de realizar a etapa de pré-concentração do analito na superfície do eletrodo separadamente da célula eletroquímica (metodologia *ex-situ*) permitiu realizar a determinação de CBZ sem um efeito de matriz significativo. Dessa forma, foi desenvolvido um método promissor para a determinação sensível e seletiva de CBZ em suco de laranja, folhas de alface, água potável e amostras de efluentes, pela aplicação de um sensor preparado com biocarvão e óxido de grafeno reduzido.

O eletrodo E-rGO/B4 também foi usado no desenvolvimento de um método de determinação simultânea de carbendazim e carbaril. Contudo, o método desenvolvido mostrou-se pouco sensível à presença de CBR, em relação a trabalhos anteriormente reportados pela literatura, mas ainda pode ser uma alternativa viável para a determinação de carbendazim na presença de carbaril. Com o objetivo de melhorar a sensibilidade na detecção simultânea dos pesticidas, novos eletrodos foram avaliados na presença de CBZ e CBR, e o eletrodo modificado com biocarvão B5 e óxido de grafeno (E-GO/B5) apresentou um melhor desempenho eletroquímico para esse fim. Novos estudos de otimização são necessários para o desenvolvimento de um método analítico mais sensível e seletivo para a detecção simultânea de CBZ e CBR empregando o eletrodo E-GO/B5.

Assim, neste trabalho, foram desenvolvidos e aplicados novos sensores eletroquímicos à base de biocarvão de aguapé e derivados de grafeno para determinações sensíveis e seletivas de pesticidas potencialmente tóxicos em diversas amostras de água e alimentos.

## **6 PERSPECTIVAS DO TRABALHO**

- Desenvolver um novo método analítico sensível e seletivo para a determinação simultânea de carbaril e carbendazim em amostras complexas.
- Aplicar as amostras de biocarvão de aguapé para o desenvolvimento de eletrodos impressos, a fim de viabilizar sua aplicação em sistemas miniaturizados de detecção.
- Explorar a modificação das amostras de biocarvão com metais de baixa toxicidade para o desenvolvimento de eletrodos altamente sensíveis à determinação de espécies de interesse.

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] Sohi, S. P.; Krull, E.; Lopez-Capel, E.; Bol, R. A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil. *Advances in Agronomy*, 2010, 105, 47–82.
- [2] Lehmann, J. Biochar for Environmental Management. Lehmann, J. (2015). *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*, 2nd ed.; Abingdon, Oxon: Routledge. Retrieved: Science, Technology. **2015**, 928.
- [3] Lehmann, J.; Joseph, S. *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*, 2nd ed.; Earthscan from Routledge: Londre e Nova York, 2012.
- [4] Almeida, L. S. De; Oreste, E. Q.; Maciel, J. V; Heinemann, M. G.; Dias, D. Trends in Environmental Analytical Chemistry Electrochemical Devices Obtained from Biochar: Advances in Renewable and Environmentally-Friendly Technologies Applied to Analytical Chemistry. *Biochem. Pharmacol.* **2020**, 26, e00089.
- [5] Wang, J.; Wang, S. Preparation, Modification and Environmental Application of Biochar: A Review. *J. Clean. Prod.* **2019**, 227, 1002–1022.
- [6] Qin, C.; Wang, H.; Yuan, X.; Xiong, T.; Zhang, J.; Zhang, J. Understanding Structure-Performance Correlation of Biochar Materials in Environmental Remediation and Electrochemical Devices. *Chem. Eng. J.* **2020**, 382, 122977.
- [7] Shukla, P.; Giri, B. S.; Mishra, R. K.; Pandey, A.; Chaturvedi, P. Lignocellulosic Biomass-Based Engineered Biochar Composites: A Facile Strategy for Abatement of Emerging Pollutants and Utilization in Industrial Applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, 152, 111643.
- [8] Guan, J.; Fang, Y.; Zhang, T.; Wang, L.; Zhu, H.; Du, M.; Zhang, M. Kelp-Derived Activated Porous Carbon for the Detection of Heavy Metal Ions via Square Wave Anodic Stripping Voltammetry. *Electrocatalysis* **2020**, 11, 59–67.
- [9] Doumer, M. E.; Arizaga, G. G. C.; Da Silva, D. A.; Yamamoto, C. I.; Novotny, E. H.; Santos, J. M.; Dos Santos, L. O.; Wisniewski, A.; De Andrade, J. B.; Mangrich, A. S. Slow Pyrolysis of Different Brazilian Waste Biomasses as

Sources of Soil Conditioners and Energy, and for Environmental Protection. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2015**, *113*, 434–443.

[10] Mangrich, A. S.; Maia, C. M. B. F.; Novotny, E. H. Biocarvão: As Terras Pretas de Índios e o Sequestro de Carbono. *Ciência Hoje* **2011**, *47*, 48–52.

[11] Kalinke, C.; Mangrich, A. S.; Marcolino-Junior, L. H.; Bergamini, M. F. Carbon Paste Electrode Modified with Biochar for Sensitive Electrochemical Determination of Paraquat. *Electroanalysis* **2016**, *28*, 764–769.

[12] Wang, J.; Yang, J.; Xu, P.; Liu, H.; Zhang, L.; Zhang, S.; Tian, L. Gold Nanoparticles Decorated Biochar Modified Electrode for the High-Performance Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol. *Sensors Actuators, B Chem.* **2020**, *306*, 127590.

[13] Kalinke, C.; Oliveira, P. R.; Oliveira, G. A.; Mangrich, A. S.; Marcolino-Junior, L. H.; Bergamini, M. F. Activated Biochar: Preparation, Characterization and Electroanalytical Application in an Alternative Strategy of Nickel Determination. *Anal. Chim. Acta* **2017**, *983*, 103–111.

[14] Wong, A.; A. Ferreira, P.; Santos, A. M.; Cincotto, F. H.; Silva, R. A. B.; Sotomayor, M. D. P. T. A New Electrochemical Sensor Based on Eco-Friendly Chemistry for the Simultaneous Determination of Toxic Trace Elements. *Microchem. J.* **2020**, *158*, 105292.

[15] Zou, J.; Qian, W.; Li, Y.; Yu, Q.; Yu, Y.; Chen, S.; Qu, F.; Gao, Y.; Lu, L. Multilayer Activated Biochar/UiO-66-NH<sub>2</sub> Film as Intelligent Sensing Platform for Ultra-Sensitive Electrochemical Detection of Pb<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup>. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *569*.

[16] Boguta, P.; Sokołowska, Z.; Skic, K.; Tomczyk, A. Chemically Engineered Biochar – Effect of Concentration and Type of Modifier on Sorption and Structural Properties of Biochar from Wood Waste. *Fuel* **2019**, *256*, 115893.

[17] Kalinke, C.; Oliveira, P. R. De; Bonacin, J. A.; Oliveira, P. R. De. State-of-the-Art and Perspectives in the Use of Biochar for Electrochemical and Electroanalytical Applications. *Green Chemistry* **2021**, 5272–5301.

[18] Zhang, Y.; Cao, B.; Zhao, L.; Sun, L.; Gao, Y.; Li, J.; Yang, F. Biochar-

Supported Reduced Graphene Oxide Composite for Adsorption and Coadsorption of Atrazine and Lead Ions. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *427*, 147–155.

[19] Zhang, M.; Gao, B.; Yao, Y.; Xue, Y.; Inyang, M. Synthesis, Characterization, and Environmental Implications of Graphene-Coated Biochar. *Sci. Total Environ.* **2012**, *435–436*, 567–572.

[20] Ghaffar, A.; Younis, M. N. Adsorption of Organic Chemicals on Graphene Coated Biochars and Its Environmental Implications. *Green Process. Synth.* **2014**, *3*, 479–487.

[21] Shang, M. R.; Liu, Y. G.; Liu, S. B.; Zeng, G. M.; Tan, X. F.; Jiang, L. H.; Huang, X. X.; Ding, Y.; Guo, Y. M.; Wang, S. F. A Novel Graphene Oxide Coated Biochar Composite: Synthesis, Characterization and Application for Cr(VI) Removal. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 85202–85212.

[22] Abdul, G.; Zhu, X.; Chen, B. Structural Characteristics of Biochar-Graphene Nanosheet Composites and Their Adsorption Performance for Phthalic Acid Esters. *Chem. Eng. J.* **2017**, *319*, 9–20.

[23] Matos, C. R. S.; Souza, H. O.; Santana, T. B. S.; Candido, L. P. M.; Cunha, F. G. C.; Sussuchi, E. M.; Gimenez, I. F. Cd<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te Semiconductor Nanocrystal Alloys: Synthesis, Preparation of Nanocomposites with Graphene-Based Materials, and Electrochemical Detection of Lidocaine and Epinephrine. *Microchim. Acta* **2017**, *184*, 1755–1764.

[24] Bordoloi, S.; Yamsani, S. K.; Garg, A.; Sreedeeep, S.; Borah, S. Study on the Efficacy of Harmful Weed Species *Eichhornia Crassipes* for Soil Reinforcement. *Ecol. Eng.* **2015**, *85*, 218–222.

[25] Malik, A. Environmental Challenge Vis a Vis Opportunity: The Case of Water Hyacinth. *Environ. Int.* **2007**, *33*, 122–138.

[26] Bordoloi, S.; Gopal, P.; Boddu, R.; Wang, Q.; Cheng, Y. F.; Garg, A.; S, S. Soil-Biochar-Water Interactions: Role of Biochar from *Eichhornia Crassipes* in Influencing Crack Propagation and Suction in Unsaturated Soils. *J. Clean. Prod.* **2019**, *210*, 847–859.

[27] Santana, K. V. R.; Apolônio, F. C. S. O.; Wisniewski, A. Valorization of

Cattle Manure by Thermoconversion Process in a Rotary Kiln Reactor to Produce Environmentally Friendly Products. *Bioenergy Res.* **2020**, *13*, 605–617.

[28] Pan, F.; Li, Y.; Chapman, S. J.; Khan, S.; Yao, H. Microbial Utilization of Rice Straw and Its Derived Biochar in a Paddy Soil. *Sci. Total Environ.* **2016**, *559*, 15–23.

[29] Yaman, S. Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks. *Energy Convers. Manag.* **2004**, *45*, 651–671.

[30] Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. *Fuel* **2007**, *86*, 1781–1788.

[31] Zhang, A.; Li, X.; Xing, J.; Xu, G. Adsorption of Potentially Toxic Elements in Water by Modified Biochar: A Review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*.

[32] Almeida, L. C.; Barbosa, A. S.; Fricks, A. T.; Freitas, L. S.; Lima, Á. S. Use of Conventional or Non-Conventional Treatments of Biochar for Lipase Immobilization. *Process Biochem.* **2017**, *61*, 124–129.

[33] Kalinke, C.; de Oliveira, P.; Mangrich, A.; Marcolino-Junior, L.; Bergamini, M. Chemically-Activated Biochar from *Ricinus Communis* L. Cake and Their Potential Applications for the Voltammetric Assessment of Some Relevant Environmental Pollutants. *J. Braz. Chem. Soc.* **2020**, 1–12.

[34] Uchimiya, M.; Wartelle, L. H.; Boddu, V. M. Sorption of Triazine and Organophosphorus Pesticides on Soil and Biochar. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 2989–2997.

[35] Jesus, J. H. F.; Da, G.; Cardoso, E. M. C.; Mangrich, A. S.; Romão, L. P. C. Evaluation of Waste Biomasses and Their Biochars for Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Environ. Manage.* **2017**, *200*, 186–195.

[36] Zhao, N.; Yin, Z.; Liu, F.; Zhang, M.; Lv, Y.; Hao, Z.; Pan, G.; Zhang, J. Environmentally Persistent Free Radicals Mediated Removal of Cr(VI) from Highly Saline Water by Corn Straw Biochars. *Bioresour. Technol.* **2018**, *260*, 294–301.

[37] Oliveira, P. R.; Kalinke, C.; Gogola, J. L.; Mangrich, A. S.; Junior, L. H. M.; Bergamini, M. F. The Use of Activated Biochar for Development of a Sensitive

Electrochemical Sensor for Determination of Methyl Parathion. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *799*, 602–608.

[38] Gevaerd, A.; Oliveira, P. R.; Mangrich, A. S.; Bergamini, M. F.; Marcolino-Junior, L. H. Evaluation of Antimony Microparticles Supported on Biochar for Application in the Voltammetric Determination of Paraquat. *Mater. Sci. Eng. C* **2016**, *62*, 123–129.

[39] Oliveira, P. R.; Lamy-Mendes, A. C.; Rezende, E. I. P.; Mangrich, A. S.; Marcolino Junior, L. H.; Bergamini, M. F. Electrochemical Determination of Copper Ions in Spirit Drinks Using Carbon Paste Electrode Modified with Biochar. *Food Chem.* **2015**, *171*, 426–431.

[40] Dong, X.; He, L.; Liu, Y.; Piao, Y. Preparation of Highly Conductive Biochar Nanoparticles for Rapid and Sensitive Detection of 17 $\beta$ -Estradiol in Water. *Electrochim. Acta* **2018**, *292*, 55–62.

[41] De Oliveira, P. R.; Lamy-Mendes, A. C.; Gogola, J. L.; Mangrich, A. S.; Marcolino, L. H.; Bergamini, M. F. Mercury Nanodroplets Supported at Biochar for Electrochemical Determination of Zinc Ions Using a Carbon Paste Electrode. *Electrochim. Acta* **2015**, *151*, 525–530.

[42] Liu, C.; Zhang, N.; Huang, X.; Wang, Q.; Wang, X.; Wang, S. Fabrication of a Novel Nanocomposite Electrode with ZnO-MoO<sub>3</sub> and Biochar Derived from Mushroom Biomaterials for the Detection of Acetaminophen in the Presence of DA. *Microchem. J.* **2021**, *161*, 105719.

[43] Zhou, Q.; Guo, M.; Wu, S.; Fornara, D.; Sarkar, B.; Sun, L.; Wang, H. Electrochemical Sensor Based on Corncob Biochar Layer Supported Chitosan-MIPs for Determination of Dibutyl Phthalate (DBP). *J. Electroanal. Chem.* **2021**, *897*, 115549.

[44] Tang, L.; Wang, Y.; Li, Y.; Feng, H.; Lu, J.; Li, J. Preparation, Structure, and Electrochemical Properties of Reduced Graphene Sheet Films. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2782–2789.

[45] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666–669.

- [46] Medrano, M. G. M.; Rosu, H. C.; Torres, L. A. G. Grafeno: El Alótopo Más Prometedor Del Carbono. *Acta Universitaria* **2012**, *22*, 20–23.
- [47] Segundo, J. E. D. V.; Vilar, E. O. Grafeno: Uma Revisão Sobre Propriedades, Mecanismos de Produção e Potenciais Aplicações Em Sistemas Energéticos. *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* **2016**, *11*, 54–57.
- [48] Fonseca Camargos, J. S.; Semmer, A. D. O.; Da Silva, S. N. Características E Aplicações Do Grafeno E Do Óxido De Grafeno E As Principais Rotas Para Síntese. *J. Eng. Exact Sci.* **2017**, *3*, 1118–1130.
- [49] Zarbin, A. J. G.; Oliveira, M. M. Nanoestruturas de Carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis? *Quim. Nova* **2013**, *36*, 1533–1539.
- [50] Grundler, P. *Chemical Sensors: An Introduction for Scientists and Engineers*. 1st ed.; Springer, 2007.
- [51] Hulanicki, A.; Glab, S.; Ingman, F. Chemical Sensors Definitions and Classification. *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1247–1250.
- [52] Janata, J. Introduction to Sensors. *Princ. Chem. Sensors* **2009**, 1–11.
- [53] Svancara, I.; Vytras, K.; Barek, J.; Zima, J. Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2001**, *31*, 311–345.
- [54] Suguihiro, T. M.; de Oliveira, P. R.; de Rezende, E. I. P.; Mangrich, A. S.; Marcolino Junior, L. H.; Bergamini, M. F. An Electroanalytical Approach for Evaluation of Biochar Adsorption Characteristics and Its Application for Lead and Cadmium Determination. *Bioresour. Technol.* **2013**, *143*, 40–45.
- [55] Kalinke, C.; Zanicoski-Moscardi, A. P.; de Oliveira, P. R.; Mangrich, A. S.; Marcolino-Junior, L. H.; Bergamini, M. F. Simple and Low-Cost Sensor Based on Activated Biochar for the Stripping Voltammetric Detection of Caffeic Acid. *Microchem. J.* **2020**, *159*, 105380.
- [56] Oliveira, G. A.; Gevaerd, A.; Mangrich, A. S.; Marcolino-junior, L. H.; Bergamini, F. Biochar Obtained from Spent Coffee Grounds: Evaluation of Adsorption Properties and Its Application in a Voltammetric Sensor for Lead (II) Ions. *Microchem. J.* **2021**, *165*, 106114.

- [57] Gevaerd, A.; Blaskiewicz, S. F.; Zarbin, A. J. G.; Orth, E. S.; Bergamini, M. F.; Marcolino-Junior, L. H. Nonenzymatic Electrochemical Sensor Based on Imidazole-Functionalized Graphene Oxide for Progesterone Detection. *Biosens. Bioelectron.* **2018**, *112*, 108–113.
- [58] Baig, N.; Waheed, A.; Sajid, M.; Khan, I.; Kawde, A. N.; Sohail, M. Porous Graphene-Based Electrodes: Advances in Electrochemical Sensing of Environmental Contaminants. *Trends Environ. Anal. Chem.* **2021**, *30*, e00120.
- [59] Santana, P. C. A.; Lima, J. B. S.; Santana, T. B. S.; Santos, L. F. S.; Matos, C. R. S.; da Costa, L. P.; Gimenez, I. F.; Sussuchi, E. M. Semiconductor Nanocrystals-Reduced Graphene Composites for the Electrochemical Detection of Carbendazim. *J. Braz. Chem. Soc.* **2019**, *30*, 1302–1308.
- [60] Gevaerd, A.; De Oliveira, P. R.; Mangrich, A. S.; Bergamini, M. F.; Marcolino-Junior, L. H. Evaluation of Antimony Microparticles Supported on Biochar for Application in the Voltammetric Determination of Paraquat. *Mater. Sci. Eng. C* **2016**, *62*, 123–129.
- [61] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Neiman, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. Bookman: Porto Alegre. 2005.
- [62] Pacheco, W. F.; Semaan, F. S.; De Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, R. Q. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre Os Conceitos. *Rev. Virtual Quim.* **2013**, *5*, 516–537.
- [63] Bard, Allen. J.; Faulkner, L. R. *Bard, A. J.; Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2nd ed.; 1983.
- [64] Aleixo, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. *Rev. Chemkeys* **2003**, *3*, 1–21.
- [65] Monteiro, M. D. S.; Dos Santos Júnior, J. C.; Sussuchi, E. M. Electrochemistry: Modified Electrodes and Their Potentialities. *Rev. Virtual Quim.* **2020**, *12*, 1145–1160.
- [66] de Souza, D. C.; Orzari, L. O.; de Oliveira, P. R.; Kalinke, C.; Bonacin, J. A.; Malaspina, O.; Nocelli, R. C. F.; Janegitz, B. C. Electrochemical Sensor Based on Beeswax and Carbon Black Thin Biofilms for Determination of Paraquat in

Apis Mellifera Honey. *Food Anal. Methods* **2020**.

[67] Salih, F. E.; Achiou, B.; Ouammou, M.; Bennazha, J.; Ouarzane, A.; Younssi, S. A.; El Rhazi, M. Electrochemical Sensor Based on Low Silica X Zeolite Modified Carbon Paste for Carbaryl Determination Application of Modified Electrode by Zeolite to Detection of Carbaryl. *J. Adv. Res.* **2017**, *8*, 669–676.

[68] Xiang, Y.; Liu, H.; Yang, J.; Shi, Z.; Tan, Y.; Jin, J.; Wang, R.; Zhang, S.; Wang, J. Biochar Decorated with Gold Nanoparticles for Electrochemical Sensing Application. *Electrochim. Acta* **2018**, *261*, 464–473.

[69] Silva, J. D. O. S.; Lima, J. B. S.; De Carvalho, S. W. M. M.; Sant'Anna, M. V. S.; Júnior, J. C. S.; Farias, R. R.; Victor, M. M.; Sussuchi, E. M. Electrode Modified with 1,3-Bis(4-Butyl-1H-1,2,3-Triazol-1-Yl)Propan-2-Ol for Electrochemical Determination of Cu(II) Ions in Cabbage Cultivated with Bordeaux Syrup. *Brazilian J. Anal. Chem.* **2019**, *6*.

[70] Lima, J. B. dos S.; De Carvalho, S. W. M. M.; Andrade, P. de C.; Silva, J. de O. S.; Santos, E.; Santos, D. O.; Alexandre, M. da R.; Sussuchi, E. M. Comparative Study of Mesoporous Silica Obtained by Different Synthetic Routes to Improve the Analysis of Cu(II) in Sugar Cane Spirit. *Sci. Plena* **2020**, *16*, 1–18.

[71] Carvalho, S. W. M. M.; Santana, T. B. S.; Matos, C. R. S.; Costa, L. P.; Sussuchi, E. M.; Gimenez, I. F. Synthesis of Hydrotalcite-Supported CdTe Semiconductor Nanocrystals for Electrochemical Detection of Ciprofloxacin. *J. Braz. Chem. Soc.* **2019**, *30*, 1266–1275.

[72] Galli, A.; Souza, D. De; Garbellini, G. S.; Coutinho, C. F. B.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; Machado, S. A. S. Utilização de Técnicas Eletroanalíticas Na Determinação de Pesticidas Em Alimentos. *Quim. Nova* **2006**, *29*, 105–112.

[73] EPA. United States - Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/basic-information-about-pesticide-ingredients> (acessado em Junho de 2020).

[74] Steffens, C.; Steffens, J.; Graboski, A. M.; Manzoli, A.; Leite, F. L. Nanosensors for Detection of Pesticides in Water. In *New Pesticides and Soil Sensors*; Elsevier Inc., 2017; 595–635.

- [75] Mostafalou, S.; Abdollahi, M. Pesticides and Human Chronic Diseases: Evidences, Mechanisms, and Perspectives. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2013**, *268*, 157–177.
- [76] National Cancer Institute - INCA. <https://www.inca.gov.br/en/node/1909> (accessado em janeiro de 2022).
- [77] Miranda Filho, A. L. Pesticidas, Câncer de Cérebro e Neoplasias Hematológicas na Região Serrana do Rio de Janeiro. Tese de Doutorado. Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, RJ. 2016.
- [78] Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). <http://Portal.Anvisa.Gov.Br/Agrotoxicos> (accessado em junho de 2018).
- [79] Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Paraquate: índice monografico. <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/p/4463json-file-1> (accessado em novembro de 2020).
- [80] Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Paraquate: regras para uso do estoque remanescente <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2020/paraquate-regras-para-uso-do-estoque-remanescente> (accessado em novembro de 2021).
- [81] United States Environmental Protection Agency (EPA). Paraquat Dichloride. <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/paraquat-dichloride> (accessado em novembro de 2020).
- [82] EUR-Lex. Judgment of the Court of First Instance: European Directive 91/414/EEC case T-229/04. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A62004TJ0229> (accessado em novembro de 2020).
- [83] Silva, R. C.; Barros, K. A.; Pavão, A. C. Carcinogenicity of Carbendazim and Its Metabolites. *Quim. Nova* **2014**, *37*, 1329–1334.
- [84] PARA. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). *Agência Nac. Vigilância Sanitária.* **2016**.
- [85] Ministério Da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

<http://Portal.Anvisa.Gov.Br/Documents/111215/117782/C24.Pdf/A019eb91-B52d-492d-8140-Ae82f54d5698> (acessado em julho de 2018).

[86] IBGE. Produção Agrícola - Lavoura Permanente. <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/se/pesquisa/15/0?indicador=11968&ano=2020&tipo=ranking> (acessado novembro de 2021).

[87] ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA): Relatório das Amostras Analisadas no Período de 2017-2018. *Programa Análise Resíduos Agrotóxicos em Aliment. – PARA Plano Plurianual 2017-2020*, **2019**.

[88] Fao Specifications and Evaluations for Agricultural Pesticides. [http://Www.Fao.Org/Fileadmin/Templates/Agphome/Documents/Pests\\_Pesticides/Specs/Etofenprox07.Pdf](http://Www.Fao.Org/Fileadmin/Templates/Agphome/Documents/Pests_Pesticides/Specs/Etofenprox07.Pdf) (acessado em junho de 2019).

[89] Khalaf, K. D.; Morales-Rubio, A.; de la Guardia, M. Simple and Rapid Flow-Injection Spectrophotometric Determination of Carbaryl after Liquid-Liquid Extraction. *Anal. Chim. Acta* **1993**, *280*, 231–238.

[90] Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/C03%2B%2BCarbaril.pdf/f2b52d86-280c-4899-8ec2-7ba6b929433f> (acessado em junho de 2018).

[91] Lee, H. S.; Rahman, M. M.; Chung, H. S.; Kabir, H.; Yoon, K. S.; Cho, S. K.; Abd El-Aty, A. M.; Shim, J. H. An Effective Methodology for Simultaneous Quantification of Thiophanate-Methyl, and Its Metabolite Carbendazim in Pear, Using LC-MS/MS. *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **2018**, *1095*, 1–7.

[92] Wang, X.; Jia, R.; Song, Y.; Wang, M.; Zhao, Q.; Sun, S. Determination of Pesticides and Their Degradation Products in Water Samples by Solid-Phase Extraction Coupled with Liquid Chromatography-Mass Spectrometry. *Microchem. J.* **2019**, 1–14.

[93] Pan, S.; Zhang, J.; He, Q.; Chen, X.; Jin, M. Fabrication of Benzenesulfonic Acid Groups Modified Magnetic Microspheres as an MSPE Adsorbent for Fast Determination of Paraquat and Diquat in Human Urine

Combined with UPLC-HRMS. *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **2020**, *1136*, 121880.

[94] Pizzutti, I. R.; Vela, G. M. E.; De Kok, A.; Scholten, J. M.; Dias, J. V.; Cardoso, C. D.; Concenço, G.; Vivian, R. Determination of Paraquat and Diquat: LC-MS Method Optimization and Validation. *Food Chem.* **2016**, *209*, 248–255.

[95] Chen, L.; Li, M.; Ai, Y.; Dang, X.; Huang, J.; Chen, H. One-Pot Preparation of an Acryloyled  $\beta$ -Cyclodextrin-Silica Hybrid Monolithic Column and Its Application for Determination of Carbendazim and Carbaryl. *Food Chem.* **2018**, *269*, 181–186.

[96] De Almeida, R. M.; Yonamine, M. Enzymatic-Spectrophotometric Determination of Paraquat in Urine Samples: A Method Based on Its Toxic Mechanism. *Toxicol. Mech. Methods* **2010**, *20*, 424–427.

[97] Chen, M.; Zhao, Z.; Lan, X.; Chen, Y.; Zhang, L.; Ji, R.; Wang, L. Determination of Carbendazim and Metiram Pesticides Residues in Reapeseed and Peanut Oils by Fluorescence Spectrophotometry. *Meas. J. Int. Meas. Confed.* **2015**, *73*, 313–317.

[98] Cui, R.; Xu, D.; Xie, X.; Yi, Y.; Quan, Y.; Zhou, M.; Gong, J.; Han, Z.; Zhang, G. Phosphorus-Doped Helical Carbon Nanofibers as Enhanced Sensing Platform for Electrochemical Detection of Carbendazim. *Food Chem.* **2017**, *221*, 457–463.

[99] De, E. P.; De, U. F.; Sussuchi, E. M.; Matos, R. S.; Oliveira, H.; Junior, S.; De, T. B. S.; De, E. P. Br 102016029393-6 A2. 2018

[100] Usos, O. E.; De, U. F.; Gimenez, I. D. E. F.; Sussuchi, E. M.; Michelle, A.; Souza, G. P. D. E.; Santos, C. D. O. S.; Regina, C.; Matos, S.; Souza, H. O.; et al. Br 102016009551-4 A2, 2018.

[101] Obtido, P.; Tiradentes, U.; Almeida, L. C. D. E.; Lyncoln, E.; Andrade, O.; Fricks, A. T.; Dos, L.; Freitas, S.; Sussuchi, E. M.; Douglas, M.; et al. (21) Br 102020012186-3 A2 (22), 2021.

[102] Carvalho, S. W. M. M.; Matos, C. R. S.; Santana, T. B. S.; Souza, A. M. G. P.; Costa, L. P.; Sussuchi, E. M.; Gimenez, I. F. Study on the Preparation of CdTe

Nanocrystals on the Surface of Mesoporous Silica and Evaluation as Modifier of Carbon Paste Electrodes. *J. Porous Mater.* 2019 264 **2019**, 26, 1157–1169.

[103] Santos, J. C.; Matos, C. R. S.; Pereira, G. B. S.; Santana, T. B. S.; Souza, H. O.; Costa, L. P.; Sussuchi, E. M.; Souza, A. M. G. P.; Gimenez, I. F. Stable CdTe Nanocrystals Grown in Situ in Thiol-Modified MCM-41 Mesoporous Silica: Control Synthesis and Electrochemical Detection of  $\text{Cu}^{2+}$ . *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, 221, 48–57.

[104] Silva, J. D. O. S.; Anna, V. S. S.; Gevaerd, A.; Lima, J. B. S. A Novel Carbon Nitride Nanosheets-Based Electrochemical Sensor for Determination of Hydroxychloroquine in Pharmaceutical Formulation and Synthetic Urine Samples. *Electroanalysis* **2021**, 33, 1–10.

[105] Matos, C. R. S.; Candido, L. P. M.; Souza, H. O.; da Costa, L. P.; Sussuchi, E. M.; Gimenez, I. F. Study of the Aqueous Synthesis, Optical and Electrochemical Characterization of Alloyed  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  Nanocrystals. *Mater. Chem. Phys.* **2016**, 178, 104–111.

[106] Matos, C. R. S.; Souza, H. O.; Candido, L. P. M.; Costa, L. P.; Santos, F. A.; Alencar, M. A. R. C.; Abegao, L. M. G.; Rodrigues, J. J.; Sussuchi, E. M.; Gimenez, I. F. Spectroscopic and Electrochemical Study of CdTe Nanocrystals Capped with Thiol Mixtures. *Mater. Res. Express* **2016**, 3, 065008.

[107] Santana, P. de C. A. Síntese e Aplicações de Nanocristais Semicondutores de ZnCdTe em Matriz de Grafeno. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2018.

[108] Lima, J. B. S. Sínteses e Caracterizações de Sílicas Mesoporosas Funcionalizadas para Detecção Eletroquímica de  $\text{Cu}^{2+}$  em Cachaça. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2017.

[109] Carvalho, S. W. M. M. de. Estudos de Aplicações Eletroquímicas de Nanocristais Semicondutores de CdTe Crescidos em Matrizes Inorgânicas. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2019.

[110] Almeida, W. dos S. de. Desenvolvimento de Dosímetro Químico 3D Com Eriocromo Cianina R para Radioterapia. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2020.

- [111] Alves, A. A. C. Desenvolvimento e Aplicação de Sensores Eletroquímicos Modificados com Óxido de Grafeno Reduzido e Líquidos Iônicos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2020.
- [112] Fernando, J.; Macedo, D. E. Estudo Eletroquímico dos Efeitos de Líquidos Iônicos Apróticos e Próticos em Eletrodos Modificados. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2020.
- [113] Monteiro, M. D. S. Desenvolvimento de Eletrodo Modificado com Óxido de Grafeno Reduzido para Determinação de 17 $\alpha$ -Ethinilestradiol. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2021.
- [114] Sant'Anna, M. V. S.; Carvalho, S. W. M. M.; Gevaerd, A.; Silva, J. O. S.; Santos, E.; Carregosa, I. S. C.; Wisniewski, A.; Marcolino-junior, L. H.; Bergamini, M. F.; Sussuchi, E. M. Electrochemical Sensor Based on Biochar and Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Carbendazim Determination. *Talanta* **2020**, *220*, 121334.
- [115] Sant'Anna, M. V. S.; Oliveira, J. De; Silva, S.; Gevaerd, A.; Lima, L. S.; Monteiro, M. D. S.; Carregosa, I. S. C.; Bergamini, F.; Wisniewski, A.; Marcolino-junior, L. H.; Bergamini, M. F.; Sussuchi, E. M. Selective Carbonaceous-Based (nano)Composite Sensors for Electrochemical Determination of Paraquat in Food Samples. *Food Chem.* **2022**, *373*.
- [116] ASTM (American Society for Testing and Materials) D1762-84 (Reapproved 2013): Chemical Analysis of Wood Charcoal. West Conshohocken: Astm International, 2007. <http://Www.Astm.Org> (acessado em Junho 2018).
- [117] Goertzen, S. L.; Thériault, K. D.; Oickle, A. M.; Tarasuk, A. C.; Andreas, H. A. Standardization of the Boehm Titration. Part I. CO<sub>2</sub> Expulsion and Endpoint Determination. *Carbon N. Y.* **2010**, *48*, 1252–1261.
- [118] Hummers Jr, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- [119] Kalinke, C.; Mangrich, A. S.; Marcolino-Junior, L. H.; Bergamini, M. F. Carbon Paste Electrode Modified with Biochar for Sensitive Electrochemical Determination of Paraquat. *Electroanalysis* **2016**, *28*, 764–769.

- [120] Ribani, M.; Grespan Bottoli, C. B.; Collins, C. H.; Fontes Jardim, I. C. S.; Costa Melo, L. F. Validação Em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. *Quim. Nova* **2004**, *27*, 771–780.
- [121] INMETRO. *Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos: DOQ-CGCRE-008*, 2016.
- [122] Subhani, Q.; Huang, Z.; Zhu, Z.; Zhu, Y. Simultaneous Determination of Imidacloprid and Carbendazim in Water Samples by Ion Chromatography with Fluorescence Detector and Post-Column Photochemical Reactor. *Talanta* **2013**, *116*, 127–132.
- [123] Novaes, C. G.; Yamaki, R. T.; Paula, V. F. De; Júnior, B. N.; Barreto, J. A.; Valasques, G. S.; Bezerra, M. A. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta - Parte I: Variáveis de Processo. *Rev. Virtual Química* **2017**, *9*, 1–32.
- [124] Tarley, C. R. T.; Silveira, G.; dos Santos, W. N. L.; Matos, G. D.; da Silva, E. G. P.; Bezerra, M. A.; Miró, M.; Ferreira, S. L. C. Chemometric Tools in Electroanalytical Chemistry: Methods for Optimization Based on Factorial Design and Response Surface Methodology. *Microchem. J.* **2009**, *92*, 58–67.
- [125] Portugal, Lindomar A.; Ferreira, Hadla S.; Santos, Walter N. L.; Ferreira, S. L. C. Simultaneous Pre-Concentration Procedure for the Determination of Cadmium and Lead in Drinking Water Employing Sequential Multielement Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2011**, *87*, 77–80.
- [126] Mašek, O.; Brownsort, P.; Cross, A.; Sohi, S. Influence of Production Conditions on the Yield and Environmental Stability of Biochar. *Fuel* **2013**, *103*, 151–155.
- [127] Masto, R. E.; Kumar, S.; Rout, T. K.; Sarkar, P.; George, J.; Ram, L. C. Biochar from Water Hyacinth (*Eichornia Crassipes*) and Its Impact on Soil Biological Activity. *Catena* **2013**, *111*, 64–71.
- [128] Carregosa, I. S. C. Termovalorização Da Biomassa de Aguapé (*Eichornia Crassipes*) Através de Pirólise Em Reator de Forno Rotativo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2016.

- [129] Riegel, I.; Moura, A. B. D.; Morisso, F. D. P.; Mello, F. de S. Análise Termogravimétrica da Pirólise da Acácia-Negra (*Acacia Mearnsii* de Wild.) Cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. *Rev. Árvore* **2008**, *32*, 533–543.
- [130] Li, Y.; Shao, J.; Wang, X.; Deng, Y.; Yang, H.; Chen, H. Characterization of Modified Biochars Derived from Bamboo Pyrolysis and Their Utilization for Target Component (Furfural) Adsorption. *Energy and Fuels* **2014**, *28*, 5119–5127.
- [131] Stavropoulos, G. G.; Samaras, P.; Sakellariopoulos, G. P. Effect of Activated Carbons Modification on Porosity, Surface Structure and Phenol Adsorption. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *151*, 414–421.
- [132] Shi, K.; Xie, Y.; Qiu, Y. Ecotoxicology and Environmental Safety Natural Oxidation of a Temperature Series of Biochars : Opposite Effect on the Sorption of Aromatic Cationic Herbicides. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2015**, *114*, 102–108.
- [133] Mahalakshmy, R.; Indraneel, P.; Viswanathan, B. Surface Functionalities of Nitric Acid Treated Carbon - A Density Functional Theory Based Vibrational Analysis. *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.* **2009**, *48*, 352–356.
- [134] Liu, S. jia; Liu, Y. guo; Tan, X. fei; Zeng, G. ming; Zhou, Y. hui; Liu, S. bo; Yin, Z. hong; Jiang, L. hua; Li, M. fang; Wen, J. The Effect of Several Activated Biochars on Cd Immobilization and Microbial Community Composition during In-Situ Remediation of Heavy Metal Contaminated Sediment. *Chemosphere* **2018**, *208*, 655–664.
- [135] Chingombe, P.; Saha, B.; Wakeman, R. J. Surface Modification and Characterisation of a Coal-Based Activated Carbon. *Carbon N. Y.* **2005**, *43*, 3132–3143.
- [136] Greeg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed.; Academic Press: Londres, 1982.
- [137] Novak, J.; Lima, I.; Xing, B.; Gaskin, J. W.; Steiner, C.; Das, K. C.; Ahmedna, M.; Rehrah, D.; Watts, D. W.; Busscher, W. J.; et al. Characterization of Designer Biochar Produced at Different Temperatures and Their Effects on a Loamy Sand. *Ann. Environ. Sci.* **2009**, *3*, 195–206.

- [138] Santos, R. A. C. Desenvolvimento de Método para Determinação de Agrotóxicos (Perturbadores Endócrinos) em Água. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2016.
- [139] Rodríguez Estupiñan, P.; Giraldo, L.; Moreno, J. C. Oxidación de la Superficie de Carbón Activado Mediante HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Efecto Sobre la Remoción de Níquel (II) en Solución Acuosa. *Rev. Colomb. Química* 2011, 40, 349–364.
- [140] Silvestre-Albero, A.; Silvestre-Albero, J.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. Ethanol Removal Using Activated Carbon: Effect of Porous Structure and Surface Chemistry. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 120, 62–68.
- [141] Villacañas, F.; Pereira, M. F. R.; Órfão, J. J. M.; Figueiredo, J. L. Adsorption of Simple Aromatic Compounds on Activated Carbons. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 293, 128–136.
- [142] Vorrada, L.; Krit, T.; Passakorn, E.; Wanchai, B.; Achanai, B. Preparation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Sheets via Water-Based Exfoliation and Reduction Methods. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2013**, 2013, 1–5.
- [143] López-Oyama, A. B.; Domínguez-Crespo, M. A.; Torres-Huerta, A. M.; Onofre-Bustamante, E.; Gámez-Corrales, R.; Cayetano-Castro, N.; Ferrel-Álvarez, A. C. Dataset on Electrochemical Reduced Graphene Oxide Production: Effect of Synthesis Parameters. *Data Br.* **2018**, 21, 598–603.
- [144] Gebreegziabher, G. G.; Asemahegne, A. S.; Ayele, D. W.; Dhakshnamoorthy, M.; Kumar, A. One-Step Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide Using Chemical Exfoliation Method. *Mater. Today Chem.* **2019**, 12, 233–239.
- [145] Kanyong, P.; Rawlinson, S.; Davis, J. A Voltammetric Sensor Based on Chemically Reduced Graphene Oxide-Modified Screen-Printed Carbon Electrode for the Simultaneous Analysis of Uric Acid, Ascorbic Acid and Dopamine. *Chemosensors* **2016**, 4.
- [146] De Oliveira, U. M. F.; Lichtig, J.; Masini, J. C. Evaluation of a Nafion

Coated Glassy Carbon Electrode for Determination of Paraquat by Differential Pulse Voltammetry. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 735–741.

[147] Walcarius, A.; Rozanska, S.; Wang, J.; May, R.; July, A. Screen-Printed Zeolite-Modified Carbon Electrodes. *Analyst* **1999**, 1185–1190.

[148] Pourakbari, Z.; Aliakbar, A.; Sheykhan, M. A Metal-Catex Composite Electrode for Determination of Paraquat in Various Samples by Ad-Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry. *Talanta* **2020**, *212*, 120793.

[149] De Souza, D.; Machado, S. A. S. Electrochemical Detection of the Herbicide Paraquat in Natural Water and Citric Fruit Juices Using Microelectrodes. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *546*, 85–91.

[150] Li, M. fang; Liu, Y. guo; Zeng, G. ming; Liu, N.; Liu, S. bo. Graphene and Graphene-Based Nanocomposites Used for Antibiotics Removal in Water Treatment: A Review. *Chemosphere* **2019**, *226*, 360–380.

[151] Ribeiro, J. Electrochemical Impedance Spectroscopy: A Tool on the Electrochemical Investigations. *Rev. Virtual Quim.* **2020**, *12*, 1626–1641.

[152] Liu, S.; Li, M.; Liu, Y.; Liu, N.; Tan, X.; Jiang, L.; Wen, J.; Hu, X.; Yin, Z. Removal of 17 $\beta$ -Estradiol from Aqueous Solution by Graphene Oxide Supported Activated Magnetic Biochar: Adsorption Behavior and Mechanism. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2019**, *102*, 330–339.

[153] Gao, X.; Gao, Y.; Bian, C.; Ma, H.; Liu, H. Electroactive Nanoporous Gold Driven Electrochemical Sensor for the Simultaneous Detection of Carbendazim and Methyl Parathion. *Electrochim. Acta* **2019**, *310*, 78–85.

[154] Liao, X.; Huang, Z.; Huang, K.; Qiu, M.; Chen, F.; Zhang, Y.; Wen, Y.; Chen, J. Highly Sensitive Detection of Carbendazim and Its Electrochemical Oxidation Mechanism at a Nanohybrid Sensor. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, B322–B327.

[155] Tian, C.; Zhang, S.; Wang, H.; Chen, C.; Han, Z.; Chen, M.; Zhu, Y.; Cui, R.; Zhang, G. Three-Dimensional Nanoporous Copper and Reduced Graphene Oxide Composites as Enhanced Sensing Platform for Electrochemical Detection of Carbendazim. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *847*, 113243.

- [156] Suresh, I.; Selvaraj, S.; Nesakumar, N.; Bosco, J.; Rayappan, B.; Jayalatha, A. Trends in Environmental Analytical Chemistry Nanomaterials Based Non-Enzymatic Electrochemical and Optical Sensors for the Detection of Carbendazim : A Review. *Trends Environ. Anal. Chem.* **2021**, *31*, e00137.
- [157] Chemicalize - Instant Cheminformatics Solutions <https://chemicalize.com/welcome> (accessed on June 2019).
- [158] Razzino, C. A.; Sgobbi, L. F.; Canevari, T. C.; Cancino, J.; Machado, S. A. S. Sensitive Determination of Carbendazim in Orange Juice by Electrode Modified with Hybrid Material. *Food Chem.* **2015**, *170*, 360–365.
- [159] Wei, P.; Gan, T.; Wu, K. N-Methyl-2-Pyrrolidone Exfoliated Graphene as Highly Sensitive Analytical Platform for Carbendazim. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, *274*, 551–559.
- [160] Ashrafi, A. M.; Dordević, J.; Guzsavány, V.; Švancara, I.; Trtić-Petrović, T.; Purenović, M.; Vytrás, K. Trace Determination of Carbendazim Fungicide Using Adsorptive Stripping Voltammetry with a Carbon Paste Electrode Containing Tricresyl Phosphate. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 9717–9731.
- [161] Liu, B.; Xiao, B.; Cui, L. Electrochemical Analysis of Carbaryl in Fruit Samples on Graphene Oxide-Ionic Liquid Composite Modified Electrode. *J. Food Compos. Anal.* **2015**, *40*, 14–18.
- [162] Hatefi-Mehrjardi, A. Bionzyme Self-Assembled Monolayer on Gold Electrode: An Amperometric Biosensor for Carbaryl Determination. *Electrochim. Acta* **2013**, *114*, 394–402.
- [163] Liu, Y.; Wang, G.; Li, C.; Zhou, Q.; Wang, M.; Yang, L. A Novel Acetylcholinesterase Biosensor Based on Carboxylic Graphene Coated with Silver Nanoparticles for Pesticide Detection. *Mater. Sci. Eng. C* **2014**, *35*, 253–258.
- [164] Li, Y.; Shi, L.; Han, G.; Xiao, Y.; Zhou, W. Electrochemical Biosensing of Carbaryl Based on Acetylcholinesterase Immobilized onto Electrochemically Induced Porous Graphene Oxide Network. *Sensors Actuators B Chem.* **2017**, *238*, 945–953.

- [165] Loguercio, L. F.; Thesing, A.; Demingos, P.; de Albuquerque, C. D. L.; Rodrigues, R. S. B.; Brolo, A. G.; Santos, J. F. L. Efficient Acetylcholinesterase Immobilization for Improved Electrochemical Performance in Polypyrrole Nanocomposite-Based Biosensors for Carbaryl Pesticide. *Sensors Actuators B Chem.* **2021**, *339*, 129875.
- [166] Moraes, F. C.; Mascaro, L. H.; Machado, S. A. S.; Brett, C. M. A. Direct Electrochemical Determination of Carbaryl Using a Multi-Walled Carbon Nanotube/Cobalt Phthalocyanine Modified Electrode. *Talanta* **2009**, *79*, 1406–1411.
- [167] Wang, M.; Huang, J.; Wang, M.; Zhang, D.; Chen, J. Electrochemical Nonenzymatic Sensor Based on CoO Decorated Reduced Graphene Oxide for the Simultaneous Determination of Carbofuran and Carbaryl in Fruits and Vegetables. *Food Chem.* **2014**, *151*, 191–197.
- [168] Khajeh, M. Optimization of Process Variables for Essential Oil Components from *Satureja Hortensis* by Supercritical Fluid Extraction Using Box-Behnken Experimental Design. *J. Supercrit. Fluids* **2011**, *55*, 944–948.
- [169] Bezerra, M. A.; Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; Villar, L. S.; Escaleira, L. A. Response Surface Methodology (RSM) as a Tool for Optimization in Analytical Chemistry. *Talanta* **2008**, *76*, 965–977.