



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

HONNARA SANTOS GRANJA

**SENSOR ELETROQUÍMICO A BASE DE BIOCARVÃO DE
SEMENTE DE UVA PARA DETERMINAÇÃO DE FENAMIFÓS EM
DIVERSAS MATRIZES**

***ELECTROCHEMICAL SENSOR BASED ON BIOCHAR FROM
GRAPE SEED FOR VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF
FENAMIPHOS IN DIVERSES MATRIXES***





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

HONNARA SANTOS GRANJA

**SENSOR ELETROQUÍMICO A BASE DE BIOCARVÃO DE
SEMENTE DE UVA PARA DETERMINAÇÃO DE FENAMIFÓS EM
DIVERSAS AMOSTRAS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Lisiane dos Santos Freitas

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Eliana Midori Sussuchi

**ELECTROCHEMICAL SENSOR BASED ON BIOCHAR FROM
GRAPE SEED FOR VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF
FENAMIPHOS IN DIVERSE MATRIXES**

Master dissertation presented to the PostGraduate Program in Chemistry of the Universidade Federal de Sergipe to obtain MSc. in Chemistry.



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Granja, Honnara Santos
G759s Sensor eletroquímico à base de biocarvão de semente de uva
para determinação de fenamifós em diversas amostras / Honnara
Santos Granja ; orientador Lisiane dos Santos Freitas - São
Cristóvão, 2024.
123 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de
Sergipe, 2024.

1. Biomassa. 2. Produtos químicos agrícolas. 3. Pirólise. I.
Santos, Lisiane dos Santos Freitas orient. II. Título.

CDU 544.6



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 Dissertação de Mestrado de Honnara Santos Granja apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 20/02/2024.

Documento assinado digitalmente
gov.br LISIANE DOS SANTOS FREITAS
Data: 21/02/2024 13:44:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profª. Drª. Lisiane dos Santos Freitas
Departamento de Química- UFS

Documento assinado digitalmente
gov.br FLAVIANA CARDOSO DAMASCENO
Data: 21/02/2024 13:38:04-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profª. Drª. Flaviana Cardoso Damasceno
Departamento de Química - UFS

Documento assinado digitalmente
gov.br KATLIN IVON BARRIOS EGUILUZ
Data: 21/02/2024 13:32:09-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profª. Drª. Katlin Ivon Barrios Eguluz
Universidade Tiradentes - UNIT

RESUMO

O aumento do uso de agrotóxicos é proveniente da alta demanda na produção alimentícia, visando melhorar a qualidade e quantidade dos produtos agrícolas. Porém, a aplicação abusiva desses compostos, altamente tóxicos, pode causar graves problemas ao meio ambiente e aos seres humanos. O fenamifós (FNP) é um nematicida, classificado como nível toxicológico I, que apresenta um grande efeito residual, o que aumenta a necessidade de seu monitoramento. A partir dessa conjuntura, este trabalho propõe o desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica para a determinação do FNP, empregando um eletrodo de pasta de carbono (EPC) modificado com o biocarvão produzido a partir da biomassa residual de semente de uva. O biocarvão foi caracterizado por técnicas, como FT-IR, CHN, MEV e adsorção e dessorção de nitrogênio, que indicaram que o material carbonáceo apresenta microporosidade, com alta área superficial, além de conter grupos funcionais dispersos em sua estrutura, favorecendo assim a interação com compostos orgânicos, a exemplo do pesticida alvo. A modificação do eletrodo proporcionou um aumento de aproximadamente 36% na intensidade de corrente em relação ao não modificado. As otimizações nos parâmetros do meio (eletrólito suporte, pH, tempo de pré-concentração e teor de modificante) e da técnica (amplitude e tempo de pulso e velocidade de varredura) foram realizadas para melhorar a sensibilidade e seletividade do eletrodo. Diante das condições de análise otimizadas, foi observado um aumento de aproximadamente 6 vezes no sinal eletroquímico do FNP quando comparado com as condições iniciais utilizadas. A metodologia proposta apresentou uma extensa faixa linear de trabalho entre 0,005 e 1,100 $\mu\text{mol L}^{-1}$, obtendo ótimos limites de detecção e quantificação de 0,3 e 0,9 nmol L^{-1} , respectivamente. Além disso, apresentou desvios padrões relativos inferiores a 5% para os ensaios de repetibilidade *intra-* e *inter-day*, e elevada sensibilidade frente à presença de espécies concomitantes. Assim, recuperações acima de 90% foram obtidas durante as análises em amostras, evidenciando o alto potencial da metodologia e do eletrodo propostos para detecção do analito estudado.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica. Agrotóxico. Organofosforado. Voltametria. Pirólise.

ABSTRACT

The increase in the use of pesticides is due to the high demand in food production, aiming to improve the quality and quantity of agricultural products. However, the abusive application of these highly toxic compounds can cause serious problems for the environment and humans. Fenamiphos is a nematicide, classified as toxicological level I, and exhibits a significant residual effect. In this context, this work proposes the development of an electroanalytical methodology for the determination of fenamiphos (FNP), using a carbon paste electrode (CPE) modified with biochar produced from residual grape seed biomass. The biochar was characterized by techniques such as FT-IR, CHN, SEM, and nitrogen adsorption and desorption, indicating that the carbonaceous material exhibits microporosity, high surface area, and contains functional groups dispersed in its structure, favoring interaction with organic compounds, such as the studied pesticide. The electrode modification led to an approximately 36% increase in current intensity compared to the unmodified electrode. Optimizations in the medium parameters (supporting electrolyte, pH, pre-concentration time, and modifier content) and technique (pulse amplitude and time, and scan rate) were carried out to improve analyte detection and electrode sensitivity. Under the optimized analysis conditions, there was an approximately 6-fold increase in the electrochemical signal of FNP compared to the initial conditions used to assess the potential of the CPE modified with grape seed biochar (bSU). The proposed methodology showed an extensive linear working range between 0.005 and 1.100 $\mu\text{mol L}^{-1}$, achieving excellent detection and quantification limits of 0.3 and 0.9 nmol L^{-1} , respectively. Furthermore, it exhibited relative standard deviations below 5% for repeatability and reproducibility tests, respectively, and showed high sensitivity to the presence of concomitant species and recoveries above 90%, highlighting the high potential of the proposed methodology and electrode for the detection of the studied analyte.

Keywords: Lignocellulosic biomass. Pesticides. Organophosphate. Voltammetry. Pyrolysis.

Sumário

1. Introdução	1
1.1. Biomassas e derivados	6
1.1.1. Biocarvão e suas aplicações	10
1.2. Métodos eletroanalíticos	13
1.3. Agrotóxico	17
1.3.1. Fenamifós.....	17
2 OBJETIVOS.....	22
2.1. Objetivo Geral	23
2.2. Objetivos Específicos	23
3 METODOLOGIA	24
3.1. Materiais e métodos.....	25
3.2. Obtenção e Caracterização do biocarvão	27
3.2.1. Análise Elementar	28
3.2.2. Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	29
3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	29
3.2.4. Adsorção e dessorção de nitrogênio.....	29
3.2.5. Difratometria de raios X	30
3.2.6. Ponto de carga zero	30
3.3. Método Voltamétrico	30
3.3.1. Preparo de soluções do meio eletrolítico	32
3.3.2. Preparo dos eletrodos	32
3.3.3. Caracterização eletroquímica do eletrodo	33
3.3.4. Caracterização eletroquímica na presença do fenamifós	34
3.3.5. Detecção eletroquímica do FNP empregando E-bSU.....	35
3.3.6. Estudo da interferência de espécies concomitantes	37

3.4.	Detecção do fenamifós em amostras complexas	38
3.5.	Análise Cromatográfica.....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1.	Caracterização do biocarvão.....	40
4.2.	Estudos eletroquímicos.....	48
4.2.1.	Caracterização dos eletrodos	48
4.2.2.	Comportamento eletroquímico do FNP.....	52
4.2.3.	Otimização dos parâmetros para detecção do FNP	56
4.2.4.	Validação do método	72
4.2.5.	Influência de espécie concomitantes	76
4.2.6.	Detecção do FNP em amostras complexas.....	79
4.3.	Análise Cromatográfica.....	80
5	CONCLUSÕES	82
6	PERSPECTIVAS DO TRABALHO.....	84
7	PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	86
8	REFERÊNCIAS.....	88
9	APÊNDICE	101

Dedico a finalização desse ciclo aos meus pais, por sempre abdicarem de tudo por nós. Sem vocês e todo esse apoio, eu nunca teria alcançado nem metade do caminho. E a Miriellen, por ter feito parte desse momento com tanta paciência e dedicação a mim e a nós!

“A cada etapa da vida, somos capazes de realizar uma escolha, a escolha de seguir, a escolha de mudar, a escolha de desistir. Ter escolhido seguir, dedicando esforço, atenção, cuidado, independente dos fatores que poderiam ter feito esse caminho seguir um rumo diferente, me tornou a pessoa e a profissional que concretizo hoje. Aprender com a vida e com nossas escolhas é o que faz a diferença.”

Honnara S. Granja

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e aos meus guias por me permitir e me dar forças para chegar até aqui. Agradeço aos meus pais, por terem sido tão parceiros e lutarem comigo e por mim em cada passo. Agradeço aos meus irmãos, por comemorem e chorarem comigo quando sempre precisei. Agradeço aos meus familiares, sejam próximos ou distantes, por vibrarem com minhas vitórias.

Agradeço a Miriellen, por ter segurado uma barra gigante, de choro, desespero, ansiedade, e por estar ao meu lado nos piores e nos melhores momentos, te amo. Agradeço também a Jonatas, meu melhor amigo, meu tutor, minha melhor parceria, por me ensinar, me ajudar a passar por tudo e dividir cada momento que poderíamos ter dividido juntos. Gratidão!

Agradeço a minha orientadora, Prof.^a Lisiane, que não há palavras para descrever o tamanho da gratidão que sinto por todo apoio, toda confiança, todo ensinamento durante esses 6 anos, sejam eles pra vida pessoal ou pra vida profissional. Agradeço a minha coorientadora, Prof.^a Midori, por ter aberto as portas para mim e ter se disponibilizado a fazer parte desses dois anos. À Prof.^a Flaviana, por se ter feito tão presente e desde 2017 ter feito diferença no meu caminho.

Agradeço ao LAC, esse laboratório incrível que sempre se dispõe a sermos um verdadeiro grupo, em especial a todos, sejam da UNIT ou da UFS, por terem feito diferença nesses últimos meses do ano, mas principalmente Diego e Yslaine. Gratidão!! Agradeço ao LCNT, principalmente a Zé Felipe, Wandson, Zeca, Brenda, por terem me ajudado e terem feito parte de momentos de distração e risadas. Aos meus amigos de sempre, em especial a Pedro, Amanda, Maria Vitória, por todo apoio.

Agradeço aos CLQM, PEB, CD-Tec, LMDCEM, LAC e LCNT pela disponibilidade de infraestrutura para a realização dos experimentos e das análises durante o período do mestrado. Aos órgãos de fomento CAPES, pelo financiamento da bolsa, CNPQ e FAPITEC.

Por último, mas com certeza não menos importante, agradeço a minha perseverança, minha força de vontade e meu amor pela química que me movimenta nessa jornada! Essa vitória é nossa!

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- Anvisa** – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- B.E.T** – Brunauer-Emmett-Teller
- B-R** – Britton-Robinson
- bSU** – Biocarvão da semente de uva
- CdTEC/UFS** – Centro de Desenvolvimento Tecnológico
- CHN** – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
- CLQM** – Centro de Laboratórios de Química Multiusuários
- DRX** – Difractometria de raios X
- DTG** – Derivada termogravimétrica
- E** – Potencial
- EA** – Eletrodo auxiliar
- E-bSU** – Eletrodo modificado com biocarvão da semente de uva
- EIS** – *Electrochemical impedance spectroscopy* traduzido em Espectroscopia de impedância eletroquímica
- EPC** – Eletrodo de pasta de carbono
- ER** – Eletrodo de referência
- ET** – Eletrodo de trabalho
- F.L** – Faixa linear
- FT-IR** – *Fourier transform infrared spectroscopy* traduzido em Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier
- I** – Corrente elétrica
- IUPAC** – *International Union of Pure and Applied Chemistry* traduzido em União Internacional de Química Pura e Aplicada
- LAC** – Laboratório de Análises Cromatográficas
- LCNT** – Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia
- LD** – Limite de Detecção
- LMDCM** – Laboratórios Multiusuários do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais
- LMR** – Limite máximo de resíduos
- LQ** – Limite de Quantificação
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura

NUPEG – Núcleo Regional de Competência em Petróleo, Gás e Biocombustíveis de Sergipe

OPs – *Organophosphates* traduzido em Organofosforados

pH – Potencial hidrogeniônico

R_{CT} – Resistência à transferência de carga

SU – Semente de uva

TG – Termogravimetria

UFS – Universidade Federal de Sergipe

VC – Voltametria cíclica

VL – Voltametria linear

VOQ – Voltametria de onda quadrada

VPD – Voltametria de pulso diferencial

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação da aplicação do fenamifós como produto agrícola (Nemacur) para controle de nematódeos, a sua estrutura química e seus metabólitos derivados da oxirredução parcial e total do organofosforado.....	3
Figura 2 – Representação das fontes de biomassa e a composição básica da biomassa lignocelulósica.....	6
Figura 3 – Representação dos resíduos provenientes da obtenção dos derivados da uva <i>Vitis vinifera</i> da indústria para extração da biomassa residual da semente de uva.....	8
Figura 4 – Representação gráfica da formação dos derivados da biomassa através da pirólise	9
Figura 5 – Representação das diversas aplicações do biocarvão.....	10
Figura 6 – Representação de um sistema eletroquímico de três eletrodos, indicando o Potenciostato/Galvanostato e a cela eletroquímica contendo os eletrodos (ER) – eletrodo de referência, (EA) – eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo e (ET) – eletrodo de trabalho.....	14
Figura 7 – Representação da distribuição de densidade eletrônica do fenamifós em função da eletronegatividade de seus átomos – (O) átomo vermelho, (C) átomo preto, (S) átomo cobre, (N) átomo roxo, (P) – átomo amarelo.....	19
Figura 8 – Representação dos principais sítio interativos do fenamifós.....	20
Figura 9 – Fluxograma da metodologia desenvolvida.....	26
Figura 10 – Fluxograma da metodologia aplicada na obtenção do biocarvão.....	28

Figura 11 – Representação das metodologias de análise aplicadas na técnica voltamétrica para caracterizações por voltametria cíclica e análise por voltametria de pulso diferencial.....	31
Figura 12 – Representação do processo de preparação dos eletrodos.....	33
Figura 13 – Diagrama de Van Krevelen obtido a partir das relações O/C em função da relação H/C para a biomassa, o biocarvão e componentes principais da biomassa comercial.....	41
Figura 14 – Espectros de absorção na região do infravermelho da biomassa (SU) e do biocarvão obtido a 400 °C (bSU).....	42
Figura 15 – Difrátograma da biomassa (SU) e do biocarvão obtido a 400 °C (bSU).....	44
Figura 16 – Micrografias da biomassa (A - C) e do biocarvão (D - F) obtido a 400 °C em magnitudes de 700, 1500 e 3000 vezes em diferentes regiões.....	46
Figura 17 – Análise de Ponto de Carga Zero do biocarvão obtido a 400 °C.....	47
Figura 18 – Voltamogramas cíclicos em solução $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ (1,00 mmol L ⁻¹) obtidos para o EPC (a) e para o E-bSU (15% de bSU) (b) em diferentes velocidades de varredura (10 a 300 mV s ⁻¹) aplicando metodologia <i>in-situ</i> . Gráficos de Intensidade de corrente vs. raiz quadrada da velocidade de varredura para (c) EPC e (d) E-bSU.....	49
Figura 19 – (a) Diagramas de Nyquist obtidos para o EPC e para o E-bSU (15% de bSU) em solução Ferri/Ferro 1,00 mmol L ⁻¹ , sob potencial de circuito fechado (0,26V), frequência de 100 kHz a 0,1 Hz e amplitude de 10 mV em metodologia <i>in-situ</i> , (b) circuito aplicado para obtenção da resistência e (c) DRX do biocarvão.....	51
Figura 20 – Reação proposta para oxidação do FNP.....	52

Figura 21 – (a) Voltamogramas de pulso diferencial e **(b)** Correlação entre as intensidades de corrente do EPC e o E-bSU (15% de biocarvão) na presença de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FNP, em tampão B-R, $\text{pH} = 6,00$, $\nu = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, $\text{AP} = 40 \text{ mV}$, $t = 10 \text{ ms}$, $\text{TPc} = 3 \text{ min}$53

Figura 22 – (a) Voltamograma cíclico empregando E-bSU (15% de biocarvão) na presença de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FNP, em tampão B-R, $\text{pH} = 6,00$, $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$; Voltamograma cíclicos para o FNP ($10,00 \mu\text{mol L}^{-1}$) obtidos para estudo de velocidade de varredura variando de 5 a 150 mV s^{-1} empregando E-bSU 15% em tampão B-R, $\text{pH} = 6,00$ e Gráfico do $\log I$ vs $\log \nu$54

Figura 23 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FNP, para otimização do eletrólito suporte nas duas celas eletroquímicas da metodologia eletroquímica para detecção de FNP em $\text{pH} = 6,00$, com velocidade de varredura (ν) = 20 mV s^{-1} , amplitude de pulso (AP) = 40 mV , tempo de pulso (t) = 10 ms , tempo de pré-concentração (TPc) = 3 min57

Figura 24 – Distribuição das espécies do fenamifós em função do pH , sendo a espécie em azul o fenamifós neutro e a espécie em laranja a espécie desprotonada.....59

Figura 25 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na presença de $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FNP em tampão fosfato para otimização do pH para a cela de pré-concentração nas condições de pH da cela de varredura = $6,00$; (ν) = 20 mV.s^{-1} , (AP) = 40 mV , (t) = 10 ms , (TPc) = 3 min60

Figura 26 – Representação de mecanismo proposto para interação intermolecular adsortiva do fenamifós pela superfície funcionalizada do biocarvão.....61

Figura 27 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na presença de $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FNP em tampão fosfato para otimização do pH para a cela de varredura nas condições de pH da cela de pré-concentração = 8,00; (v) = 20 mV s^{-1} , (AP) = 40 mV, (t) = 10 ms, (TPC) = 3 min.....62

Figura 28 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de FNP para otimização do tempo de pré-concentração em **(a)** $1,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ e em **(b)** $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão fosfato, com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, AP = 40 mV, t = 10 ms.....63

Figura 29 – **(a)** Gráfico das intensidades de corrente em função do tempo de pré-concentração do analito na superfície do eletrodo, e **(b)** ANOVA realizada para análises estatísticas dos dados obtidos no ensaio, para avaliar a variância dos resultados obtidos.....64

Figura 30 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FNP para otimização do teor de modificante do eletrodo em tampão fosfato, com (v) = 20 mV s^{-1} , (AP) = 40 mV, (t) = 10 ms, (TPC) = 5 min.....65

Figura 31 – Análise de impedância eletroquímica em solução Ferri/Ferro $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$, sob potencial de circuito fechado (0,26V), frequência de 100 kHz a 0,1 Hz e amplitude de 10 mV em metodologia *in-situ*, dos eletrodos sem modificação e com modificação nas condições de 15% (condição inicial) e 5% (condição otimizada) na composição do eletrodo de pasta de carbono.....66

Figura 32 – Representação da avaliação dos parâmetros (intensidade e largura meia altura) para a escolha das melhores condições da técnica para a detecção do fenamifós.....67

Figura 33 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FNP com (v) = 20 mV s^{-1} , (t) = 10 ms, (TPC) = 5 min **(a)** em diferentes amplitudes de pulso empregando a metodologia *ex-situ* e **(b)** Correlação entre as intensidades de corrente e a

largura da meia altura do pico de oxidação em função do aumento da amplitude de pulso.....68

Figura 34 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FNP com $(v) = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $(AP) = 80 \text{ mV}$, $(TPc) = 5 \text{ min}$; **(a)** em diferentes tempos de pulso empregando a metodologia *ex-situ*; e **(b)** Correlação entre as intensidades de corrente e a largura à meia altura do pico de oxidação em função do aumento do tempo de pulso.....69

Figura 35 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FNP com $(AP) = 80 \text{ mV}$, $(t) = 5 \text{ ms}$, $(TPc) = 5 \text{ min}$ **(a)** em diferentes velocidades de varredura empregando a metodologia *ex-situ*; **(b)** Correlação entre as intensidades de corrente e a largura da meia altura do pico de oxidação em função do aumento da velocidade de varredura.....70

Figura 36 – Efeito das otimizações dos parâmetros na detecção do FNP.....71

Figura 37 – **(a)** Voltamogramas de Pulso Diferencial obtidos para a faixa linear de trabalho e **(b)** curva analítica nas condições ótimas indicadas para o E-bSU (5% de bSU), em tampão fosfato, com $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, $AP = 80 \text{ mV}$, $t = 5 \text{ ms}$, $TPc = 5 \text{ min}$72

Figura 38 – Intensidades de corrente obtidas para os ensaios de repetibilidade *intra-day* **(a)** e *inter-day* **(b)** do sinal analítico do FNP.....75

Figura 39 – Representação da dupla camada elétrica na presença do analito **(a)** sem e **(b)** com interferência de compostos concomitantes.....78

Figura 40 – Faixa linear e regressão para análise cromatográfica do fenamifós.....80

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Aplicações de diferentes biocarvões.....	12
Tabela 2 – Aplicações de eletrodos modificados com biocarvão.....	16
Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do fenamifós.....	18
Tabela 4 – Reagentes utilizados e suas procedências.....	25
Tabela 5 – Condições utilizadas e parâmetros estudados para análise do fenamifós com o eletrodo de pasta de carbono com modificação.....	35
Tabela 6 – Espécies concomitantes estudadas para avaliar a influência desses compostos na detecção do fenamifós.....	37
Tabela 7 – Percentual dos componentes elementares da semente de uva e do biocarvão obtido a 400 °C.....	40
Tabela 8 – Principais estiramentos encontrados na análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para as amostras da biomassa de semente de uva e seu biocarvão derivado.....	43
Tabela 9 – Propriedades texturais da biomassa (SU) e do biocarvão obtido a 400 °C (bSU) antes e após processo manual de moagem.....	45
Tabela 10 – Características químicas dos tampões utilizados como eletrólito suporte no pH = 6,00.....	56
Tabela 11 – Parâmetros otimizados para a determinação de fenamifós.....	71
Tabela 12 – Figuras de mérito analítico obtidas na metodologia desenvolvida.....	73
Tabela 13 – Comparação entre as figuras de mérito obtidas para determinação de fenamifós empregando E-bSU e os eletrodos de trabalho relatados na literatura.....	74
Tabela 14 – Estudo de seletividade do eletrodo modificado com biocarvão da semente de uva a 5% para determinação de fenamifós.....	76
Tabela 15 – Estudo de adição e recuperação do fenamifós nas amostras analisadas.....	79

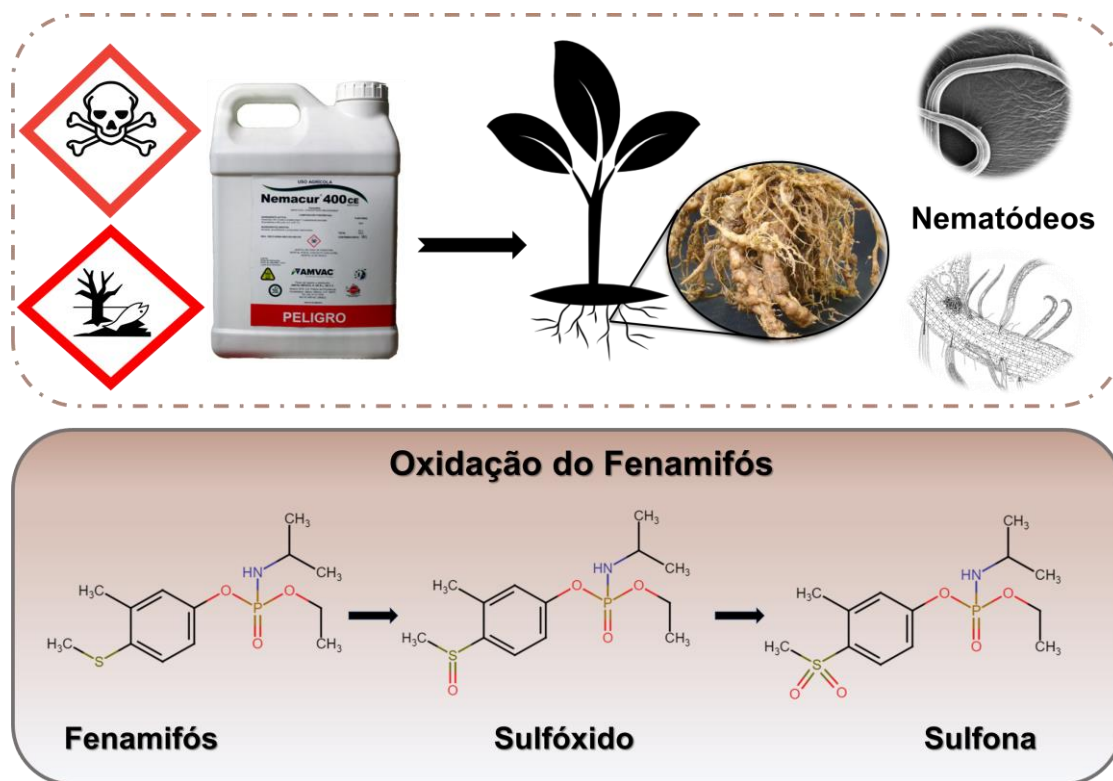
1. Introdução

A agricultura contemporânea depende amplamente do uso de agrotóxicos para evitar infestações de pragas e insetos durante práticas agrícolas intensivas, destacando que a aplicação inadequada e excessiva pode resultar na persistência residual e contaminação da cadeia trófica [1]. Segundo relatos da literatura e dados da Organização para Alimentação e Agricultura, foram utilizadas mais de 4 milhões de toneladas de ingredientes ativos comercializados como pesticidas comerciais, até o ano de 2019 [2,3].

Os pesticidas organofosforados (OP- do inglês: *organophosphorus*) são uma das classes de pesticidas mais comumente usadas em todo o mundo, representando pelo menos 20% do consumo anual mundial de pesticidas [4]. Além disso, a má gestão dos agrotóxicos aplicados representa um grande problema em relação à agricultura sustentável devido a contaminação de outros organismos, de alimentos fornecidos à sociedade e de águas subterrâneas. Devido às suas propriedades persistentes e/ou tóxicas, ingredientes ativos presentes nos agrotóxicos foram proibidos pela União Europeia, visando a redução dos impactos ambientais desses compostos, entre esses o fenamifós [5].

O fenamifós (FNP- do inglês: *fenamiphos*) é um inseticida da classe dos OPs que possui propriedades neurotóxicas e atua principalmente no combate de nematódeos (praga), além de possuir a capacidade de auxiliar no crescimento e desenvolvimento de plantas [6]. A aplicação desse agrotóxico pode ser realizada em solos de vários cultivos como tabaco, grama, banana, abacaxi, algodão, tomate, batata, café, cacau, melão, frutas cítricas, além de legumes e grãos, sendo absorvido pela raiz e transportado por toda planta, apresentando o valor de limite máximo de resíduos (LMR) de 0,05 mg kg⁻¹ [7]. O FNP contém em sua estrutura química um sítio susceptível à oxidação, que consiste em um tioéter, o qual leva a formação de sulfóxidos e sulfonas após reações de oxirredução, como apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Representação da aplicação do fenamifós como produto agrícola (Nemacur) para controle de nematódeos, a sua estrutura química e seus metabólitos derivados da oxirredução parcial e total do organofosforado.



Fonte: Autoria própria.

O fenamifós teve o seu banimento determinado em diversos países, incluindo a União Europeia e os Estados Unidos, devido aos riscos que seu uso representa à saúde humana e ao meio ambiente. Esse composto age como um inibidor da colinesterase, a enzima responsável pela quebra da acetilcolina, um neurotransmissor essencial para funções como o controle do movimento e a regulação da memória, aprendizado, atenção e sono. A inibição da enzima leva ao acúmulo de acetilcolina no sistema nervoso central, e o aumento de sua concentração pode resultar em tremores, convulsões e, em casos mais extremos, levar à morte [8].

O FNP ainda é utilizado na agricultura brasileira, principalmente em culturas como o algodão, o arroz e a soja. Entretanto, em 2009, a Anvisa proibiu a produção, importação e comercialização do pesticida no país, devido aos seus impactos negativos. Em abril de 2022, a instrução normativa IN nº 145 excluiu a monografia do fenamifós, reforçando a proibição de sua utilização [9]. Contudo, um levantamento realizado pela Fundação Rosa Luxemburgo Brasil-Paraguai em 2021, evidenciou a distribuição de produtos contendo o princípio ativo (fenamifós) sendo comercializado por empresas, como o Namacur [10].

Diante desse cenário, é de grande importância o controle dos níveis de concentração desse composto nos alimentos fornecidos para a sociedade, além do monitoramento dos meios que podem ser afetados pelo alto nível toxicológico desse pesticida [11]. Seguindo esse propósito, as técnicas voltamétricas são ótimas alternativas para a detecção e determinação dessa classe de compostos em amostras ambientais, em função da alta sensibilidade, fácil operação e instrumentação de baixo custo, o que resulta em uma ampla gama de aplicações [12,13].

A busca por sensores eletroquímicos, visando a minimização de custos dos processos de produção dos insumos e maximização da resposta analítica, implica na necessidade de se desenvolver materiais que possuam propriedades físico-químicas adequadas para serem aplicados em eletrodos. Características como a área superficial elevada, a presença de poros e grupos funcionais são de interesse por promover a interação entre o eletrodo e os analitos, melhorando a sensibilidade e seletividade do sistema eletroquímico [14].

Nesse contexto, como um dos produtos provenientes da degradação térmica de biomassas, o biocarvão apresenta alta potencialidade para aplicação eletroquímica [15]. Por se tratar de um material rico em carbono e estruturalmente organizado, a depender das condições de pirólise, o que facilita a passagem de elétrons, além de ser funcionalizado devido a composição de sua matéria-prima e apresentar uma superfície porosa, o biocarvão pode favorecer interações adsorptivas

físicas e químicas [16,17].

As biomassas ricas em lignina, componente rico em grupos aromáticos com presença de poucos grupos oxigenados quando comparada com as demais, são potenciais para a produção de um material carbonáceo com a presença de grupos oxigenados na sua superfície [18]. Esses grupos podem contribuir para a determinação do fenamifós, uma vez que facilitam a interação entre a superfície do eletrodo e o analito. Essa interação é favorecida pelo fato de o oxigênio possuir elétrons disponíveis para reagir com o fósforo presente no FNP [19].

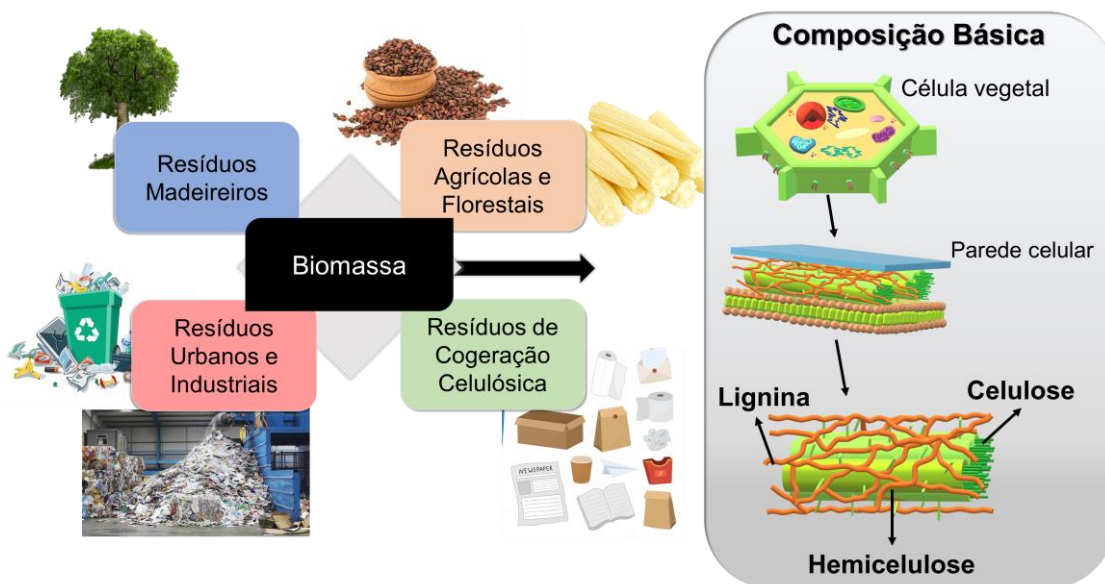
Neste cenário, o desenvolvimento de metodologias de reaproveitamento de resíduos sólidos para diversas aplicações de alto valor proporciona vantagens ambientais, sociais e econômicas. Além disso, o avanço tecnológico na aplicação destes produtos torna-se de grande interesse científico no desenvolvimento de sensores e capacitores. As sementes de uva são resíduos agroindustriais que, após a retirada do seu óleo, não possuem destino específico, principalmente devido ao alto teor de lignina em sua composição. Portanto, estudos para valorização desses resíduos por meio da produção de biocarvão e aplicação desse material carbonáceo contribuem para reduzir os impactos associados ao seu descarte inadequado. Neste trabalho foram desenvolvidos sensores eletroquímicos modificados com biocarvão de sementes de uva *Vitis vinifera* (BGS) para a determinação seletiva e sensível do agrotóxico fenamifós, visando monitoramento eficaz em amostras de água e alimentos, fornecendo uma metodologia para controle e minimização dos impactos causados com o uso de pesticidas.

1.1. Biomassas e derivados

A exploração da biomassa tem ganhado cada vez mais importância na busca por alternativas aos materiais fósseis, tais como o petróleo, em diversos setores da economia [20]. Essa investigação tem tomado grandes proporções devido aos programas que estão sendo desenvolvidos, principalmente pela União Europeia, que buscam a concretização da substituição de matérias-primas habituais por soluções renováveis e sustentáveis [21,22].

Biomassa é um termo utilizado para se referir à toda matéria orgânica de origem biológica, como plantas, árvores, animais e resíduos orgânicos, como indicado na Figura 2. Pode ser utilizada como fonte de energia renovável e matéria-prima para diferentes processos industriais. Embora a composição química varie dependendo da fonte, ela normalmente consiste em 40 a 60% de celulose, 20 a 40% de hemicelulose e 10 a 24% de lignina [23].

Figura 2 – Representação das fontes de biomassa e a composição básica da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Autoria própria.

A celulose é um polissacarídeo constituído por unidades de glicose, que são unidas por ligações glicosídicas (β -1,4). Ela é um dos principais componentes estruturais das plantas e é fundamental para conferir resistência mecânica e estabilidade química à diversas estruturas, como paredes celulares de células vegetais, fibras e tecidos de sustentação, favorecendo suas aplicações [24–30].

A hemicelulose é um polímero ramificado composto por várias unidades de pentoses e hexoses, como glicose, manose, xilose e arabinose, além de também conter uma pequena quantidade de ácidos urônicos e grupos acetil [31]. Diferentemente da celulose, a hemicelulose possui uma estrutura irregular, o que faz com que ela forme apenas regiões amorfas. Sua hidrólise é relativamente fácil, formando açúcares mais simples, enquanto a celulose requer condições mais drásticas e enzimas específicas para ser degradada [32].

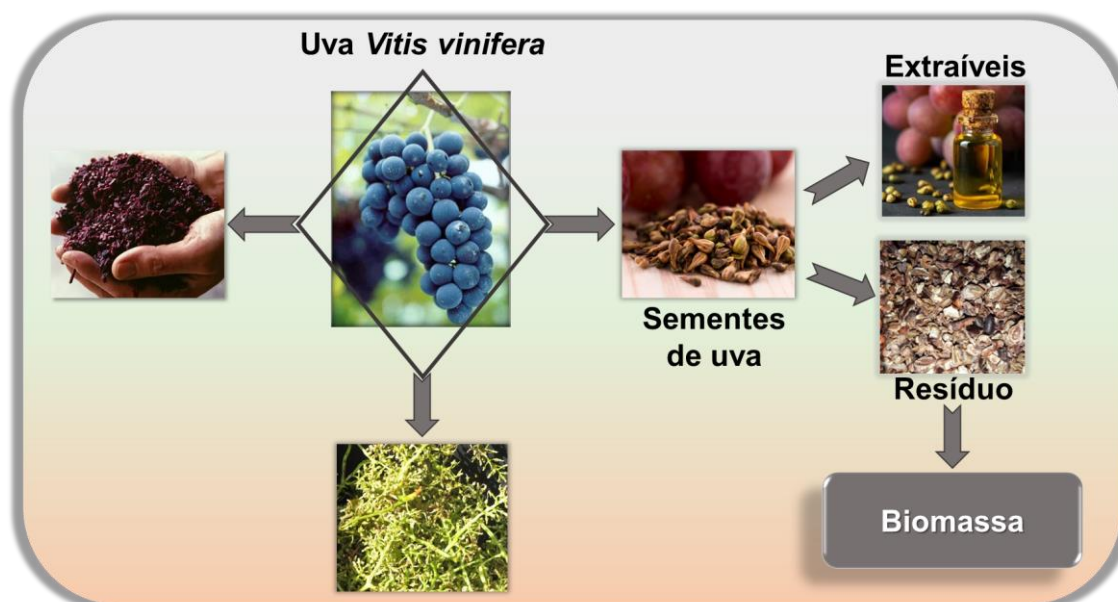
A lignina é um biopolímero amorfo e hidrofóbico, composto por grupos propilfenol que se associam principalmente com a celulose e a hemicelulose, formando o esqueleto estrutural das plantas. Sua estrutura altamente complexa, apresenta a maior estabilidade térmica, que a fração de holocelulose da biomassa. Sua degradação leva à formação de uma variedade de produtos, onde sua natureza aromática e estruturalmente diversa contribui para a geração de uma ampla gama de compostos [33]. Esses compostos podem ter aplicações em diferentes setores industriais, como produção de bioenergia, materiais avançados e produtos químicos renováveis [34–36].

A biomassa lignocelulósica se destaca pelo potencial como fonte renovável de energia e matéria-prima para processos industriais diversos, estimando-se a produção anual de biomassa lignocelulósica alcance cerca de 181,5 bilhões de toneladas. No entanto, apesar desse potencial, apenas 8,2 bilhões de toneladas são utilizadas atualmente em diferentes áreas de aplicação [20]. Um dos grandes potenciais no uso da biomassa é o papel desempenhado no balanceamento do ciclo do carbono [37].

Dentre as biomassas lignocelulósicas provenientes de fontes agrícolas, as uvas da espécie *Vitis vinifera* são as mais cultivadas no mundo, usadas tanto para produção de vinhos quanto para produção de sucos, uvas de mesa e uvas passas [38]. A produção nacional de uvas é de aproximadamente 1,6 milhões de toneladas por ano, sendo 50% destinados para o processamento de derivados.

Os resíduos sólidos das vinícolas (60%), representadas na Figura 3, destacam-se as sementes, que correspondem a aproximadamente 160 mil toneladas [39–43], despertando grande interesse científico. Além disso, configura-se como um resíduo agroindustrial de baixo valor agregado que pode gerar gases poluentes com sua decomposição, se descartado de forma incorreta no meio ambiente ou submetidos a tratamentos convencionais, como a incineração e aterro, aumentando a poluição e o desperdício de recursos com alta aplicabilidade [37,44,45].

Figura 3 – Representação dos resíduos provenientes da obtenção dos derivados da uva *Vitis vinifera* da indústria para extração da biomassa residual da semente de uva.

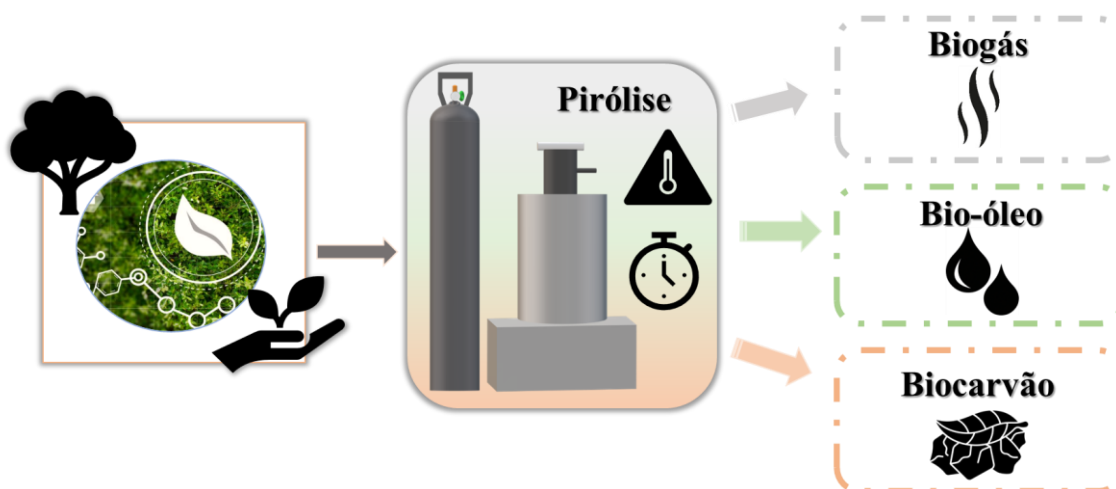


Fonte: Autoria própria.

A semente de uva é considerada uma biomassa lignocelulósica, rica em lignina (49%), além de ter em sua composição celulose (7%), hemicelulose (27%) e extrativos (8,8%) [42]. Devido a essa composição, esse resíduo apresenta grande potencial para gerar produtos de interesse científico e comercial, como bioadsorventes, bioenergia, recuperação de compostos fenólicos, entre outros [46–48].

A valorização dos resíduos visa uma aplicação potencial na área industrial, seja para produção de biocombustíveis ou de insumos químicos, várias tecnologias são estudadas para a transformação dessa matéria orgânica em produtos de alto valor agregado [45]. Entre esses processos, destaca-se a pirólise, representado na Figura 4, que consiste em uma modificação da estrutura da biomassa em função da temperatura e do tempo, na ausência parcial ou total de oxigênio [49].

Figura 4 – Representação gráfica da formação dos derivados da biomassa através da pirólise.



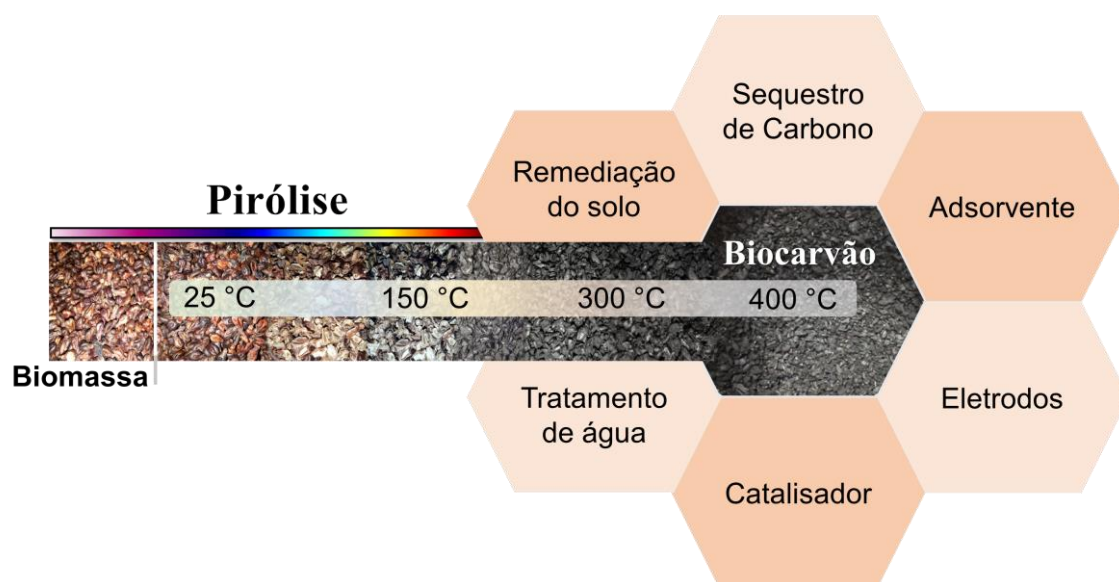
Fonte: Autoria própria.

Um dos produtos da termodegradação é o biogás, produto gasoso, que consiste em uma mistura de gases como CH_4 , CO , H_2 , entre outros, além de hidrocarbonetos leves e compostos altamente voláteis [50,51]. O produto líquido, ou vapores condensáveis produzidos, é conhecido como bio-óleo, que engloba uma mistura complexa de compostos orgânicos de diferentes classes [50]. Já o biocarvão, material investigado nesse trabalho, é o produto sólido da pirólise.

1.1. Biocarvão e suas aplicações

O biocarvão, conhecido também como *biochar*, é um sólido poroso, rico em carbono com presença de grupos funcionais, como carboxílicos, carbonílicos, hidroxilas, entre outros [52]. Esse sólido carbonáceo possui características da estrutura proveniente da degradação dos componentes da biomassa, relacionada com os grupos funcionais remanescentes, além de características estruturais proveniente da formação gráfica e porosa [37]. Suas propriedades como alta área superficial, porosidade, presença de estruturas aromáticas, influenciam em suas diversas aplicações, descritas na Figura 5 [52,53].

Figura 5 – Representação das diversas aplicações do biocarvão.



Fonte: Autoria própria.

O processo de degradação térmica ocorre por meio de diversas reações químicas, envolvendo etapas de despolimerização, descarboxilação, desidratação, entre outras, que rompem as ligações químicas na estrutura dos componentes da biomassa e formam ligações intermoleculares e intramoleculares para estruturação do biocarvão [52].

Zou e colaboradores (2022) [54] relataram que a estrutura do biocarvão é proveniente das reações que ocorrem durante a pirólise, que envolve a diminuição do grau de polimerização da celulose e da hemicelulose. Inicialmente, formam-se oligossacarídeos, além de intermediários de grande importância, como o levoglucosana, que podem sofrer reações como desidratação, descarboxilação, aromatização e condensação, formando assim parte do biocarvão. Já as reações que ocorrem na lignina geram radicais provenientes das ligações β -O-4 que capturam os prótons das ligações fracas de C-H ou O-H da lignina, levando à formação de compostos como a vanilina ou o 2-metoxi-4-metilfenol, enquanto ligações éter são quebradas, formando compostos fenólicos.

A semente de uva gera um biocarvão com teor de cinzas considerável, entre 7,0 e 26,5%, sendo influenciado pela composição da biomassa e das condições de pirólise [55]. Um biocarvão com essas características possui um grande potencial para aplicações em adsorção [18,54,56]. Além disso, é relatado pela literatura que a lignina presente na biomassa apresenta uma composição favorável para produção de carvão ativado, um dos adsorventes mais estudados para remediação de amostras ambientais [57].

As rotas de adsorção que são relatadas, em geral, dependem da química superficial do adsorvente, da natureza dos poluentes orgânicos e das condições do meio. Entre elas, as que mais se aplicam na adsorção de compostos poluentes são: (a) acúmulo das moléculas nos poros do biocarvão, por interação eletrostática (atração ou repulsão entre a superfície iônica do adsorvente e as moléculas orgânicas ionizáveis); (b) por ligações intermoleculares entre o hidrogênio e outros átomos de acordo com a eletronegatividade; (c) por interações de hidrogênio a partir de grupos

funcionais de oxigênio que se ligam com o hidrogênio; (d) adsorção em superfícies hidrofóbicas, visando a interação com poluentes orgânicos hidrofóbicos, envolvendo mecanismo que correlaciona tanto a atração quanto a distribuição eletrostática e adsorção por interações do tipo $\pi-\pi$ devido a presença de estruturas aromáticas presentes no biocarvão [57].

De acordo com Abhishek e colaboradores (2022) [58] o biocarvão pode ser definido como um bioadsorvente, com propriedades que influenciam na adsorção não só de metais pesados, mas também compostos orgânicos, como pesticidas, fármacos e corantes. A Tabela 1 apresenta estudos da literatura para as aplicações de biocarvão para adsorção e suas principais características.

Tabela 1 – Aplicações de diferentes biocarvões.

Biomassa	Temperatura de pirólise	Aplicação	Analito	Ref
Resíduo de uva	500 °C	Adsorção	Chumbo	[56]
Resíduo de uva	350 – 700 °C	Adsorção	Cimoxanil	[59]
Esterco	> 700 °C	Adsorção	Fosfato	[60]
Galhos	450 °C	Adsorção	Cádmio	[61]
Palhas de arroz	500 °C	Adsorção	Fitocromo	[62]
Resíduos de madeira	400 – 800 °C	Adsorção Fotocatalisador	Alaranjado de metila	[63]
<i>Tenobrio molitor</i>	500 °C	Adsorção	Pesticidas Neonicotinóides	[64]
Aguapé	400 e 600 °C	Adsorção	Malation	[65]

Diante de suas características altamente atrativas para adsorção e remoção de compostos contaminantes, o material carbonáceo proveniente

da pirólise da biomassa tem sido de grande interesse científico para sua aplicação eletroquímica como material de eletrodo [66–68].

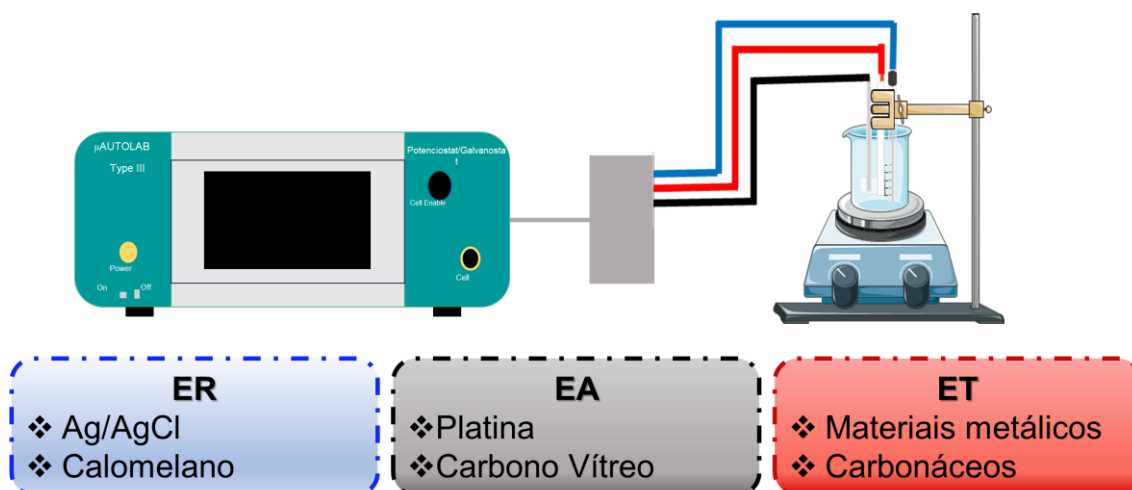
Como por exemplo, no trabalho desenvolvido por Silva e colaboradores (2024) [69] foi descrito o desenvolvimento de um sensor eletroquímico de pasta de carbono modificado com biocarvão da casca da vagem da moringa visando a determinação simultânea, seletiva e sensível, de carbendazim (CBZ) e carbaril (CBR) em amostras aquosas, obtendo recuperações entre 87,0 e 111,0%. O eletrodo apresentou alta eficiência quando comparado ao eletrodo não modificado, alcançando respostas analíticas superiores aos métodos comumente aplicados, com limite de detecção de $0,12 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o CBZ e $10,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o CBR, demonstrando a importância e potencialidade da aplicação de biocarvão como modificante de sensores eletroquímicos.

1.2. Métodos eletroanalíticos

Os métodos eletroanalíticos são baseados em reações de oxirredução que ocorrem em um potencial elétrico específico que depende das espécies eletroativas envolvidas no processo [70]. As técnicas podem ser classificadas como potenciométrica, condutimétrica, eletrogravimétrica, coulométrica, voltamétrica, amperométrica e de redissolução. Os métodos eletroanalíticos destacam-se devido à sua alta sensibilidade e especificidade, além de apresentarem ampla faixa linear, flexibilidade no tipo de amostra e possibilidade de monitoramento em tempo real [71,72].

As técnicas voltamétricas são vastamente aplicadas para determinação de espécies químicas de diferentes naturezas, sejam elas orgânicas ou inorgânicas em diversas amostras. São técnicas que utilizam a relação entre a corrente medida e potencial aplicado, fornecendo uma curva voltamétrica que permite a identificação e quantificação dos analitos estudados [72]. Os sistemas eletroquímicos utilizados são geralmente compostos de três eletrodos, como o representado na Figura 6.

Figura 6 – Representação de um sistema eletroquímico de três eletrodos, indicando o Potenciostato/Galvanostato e a cela eletroquímica contendo os eletrodos (ER) – eletrodo de referência, (EA) – eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo e (ET) – eletrodo de trabalho.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 6 descreve o sistema eletroquímico contendo os três eletrodos utilizados para a realização das análises voltamétricas. O eletrodo de referência (ER) possui um potencial estável e reproduzível em função do par redox envolvido em sua composição, controlando o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. O eletrodo auxiliar (EA) desempenha um papel fundamental na eletroquímica, fornecendo uma via para a passagem de corrente elétrica, garantindo que a corrente produzida no sistema não interfira no eletrodo de referência. Já o eletrodo de trabalho (ET), consiste no eletrodo onde ocorre a troca de elétrons com o analito, o qual pode ter sua superfície ou composição modificada por diversos materiais, como por exemplo pelo biocarvão, visando a melhora na seletividade e detectabilidade dos analitos a serem estudados [73].

A inserção de materiais visando a modificação da composição e/ou a superfície do eletrodo de trabalho acarreta na melhora da resposta analítica, permitindo maior seletividade às espécies eletroativas de interesse [15,74]. Manasa e colaboradores [75] relataram a importância da modificação do eletrodo de pasta de carbono (EPC), com o objetivo de aprimorar a

estabilidade operacional, a sensibilidade e a seletividade de uma análise voltamétrica, ressaltando a facilidade na preparação, renovação rápida da superfície e resposta estável.

A modificação dos eletrodos de trabalho culmina em vantagens, principalmente para o monitoramento e controle de espécies contaminantes [15]. Esses estudos indicam que a inserção de um material funcionalizado e com uma estrutura porosa e aromática, aumenta não só a sensibilidade do sensor desenvolvido, mas também reduz o valor de potencial em que ocorre a oxidação, implicando em menor gasto energético durante o processo [75].

Singh e colaboradores (2023) [76] relataram o desenvolvimento de um sensor eletroquímico modificado com o compósito de Ni-SnO₂ para a determinação de ácido ascórbico em suor humano. Foi evidenciado que o eletrodo apresentou uma elevada sensibilidade ao analito e um limite de detecção na ordem de 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$, indicando assim que a modificação do eletrodo apresenta grande potencial para determinação da espécie em amostras de suor humano, que apresentaram valores dentro da faixa proposta pela literatura.

Sant' Anna e colaboradores (2020) [77] relataram o desenvolvimento de um sensor eletroquímico a base de biocarvão de aguapé e óxido de grafeno reduzido para a detecção de carbendazim (CBZ) em amostras de suco de laranja integral, folhas de alface, água potável e água residual. Foi evidenciado que o sensor proposto apresentou recuperações que variaram de 77,7% a 122,0% e desempenho analítico superior ao eletrodo sem modificação, além de obter um limite de detecção de 2,3 nmol L^{-1} .

Diante da possibilidade de se obter sensores eletroquímicos de fácil preparo e menor custo associado, o uso do biocarvão como modificante possui grande potencial, uma vez que apresenta uma estrutura interna porosa e com superfície funcionalizada, evidenciando a versatilidade desse material carbonáceo na adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos. A Tabela 2 apresenta alguns trabalhos relatados na literatura que demonstraram a eficiência do uso de biocarvão na eletroanalítica.

Tabela 2 – Aplicações de eletrodos modificados com biocarvão.

Biomassa	Temperatura de pirólise	Analito	Técnica	LD	Ref
Aguapé	400 °C	Carbendazim	VPD	2,90 nmol L ⁻¹	[77]
Aguapé	400 – 600 °C	Paraquat	VRAdPD	0,02 µmol L ⁻¹	[78]
Gengibre	700 – 950 °C	Catecol	VC	4,00 nmol L ⁻¹	[79]
		Hidroquinona	VPD	2,00 nmol L ⁻¹	
Casca de Amendoim	400 – 700 °C	Cr (III)	VC	-	[80]
		Cr (IV)	VL		
Sabugo de milho	-	Dibutilftalato	VPD	2,60 nmol L ⁻¹	[81]
Mamona	400 °C	Ác Cafeico	VC	30,9 nmol L ⁻¹	[82]
Borra de café	300 – 700 °C	Pb (II)	VRAdPD	4,50 nmol L ⁻¹	[83]
Mamona	400 °C	Metil paration	VC	39,0 nmol L ⁻¹	[84]
Vagem de moringa	400 °C	Carbendazim	VPD	0,12 µmol L ⁻¹	[85]
		Carbaril		10,4 µmol L ⁻¹	
Lodo	400 – 800 °C	Corantes azo	VC	-	[86]
			VL		

VPD = voltametria de pulso diferencial; VC = voltametria cíclica; VL = voltametria linear; VRAdPD = voltametria de redissolução adsorptiva de pulso diferencial.

Diante dos resultados demonstrados na Tabela 2, da modificação de eletrodos com biocarvão proveniente da pirólise de diversas biomassas, é demonstrada a relevância dos estudos da aplicação de resíduos com diferentes propriedades para determinação de espécies orgânicas e inorgânicas em diversas amostras.

1.3. Agrotóxico

Os agrotóxicos são uma classe de substâncias ou misturas que têm como objetivo promover a prevenção e o controle de pragas ou qualquer situação que desfavoreça a produção, o armazenamento ou comercialização de produtos agrícolas, desempenhando um papel crucial na manutenção e no desenvolvimento da produção agrícola global [87,88]. Com o avanço industrial, crescimento populacional e o desenvolvimento da agricultura intensiva, a demanda por produtos agroindustriais aumentou de forma significativa, principalmente os alimentos, acentuando o uso de agrotóxicos que impulsionam a produção, sendo anualmente utilizada uma média de 2 milhões de toneladas de pesticidas no mundo [89].

Essas substâncias podem ser classificadas de acordo com a sua composição química e são divididas em organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretróides [90–92]. Dentre as categorias de pesticidas, é importante ressaltar a ampla utilização dos organofosforados, devido à sua eficiência geral na aplicação agrícola [89]. No entanto, destaca-se que esses compostos são considerados altamente tóxicos, principalmente para os seres humanos, representando uma preocupação em termos de segurança e revelando a necessidade de monitoramento [13,93,94].

1.3.1 Fenamifós

O FNP-etoxi[3-metil-4-(metilsufanil)fenoxi]fosforil(propam-2-il)amina é um fosforamidato derivado do 4-metilsufanil-m-cresol, um nematicida que apresenta um modo de ação sistemático e por contato, além de apresentar um grande efeito residual. Por mais que não seja classificado como composto persistente, devido à sua degradação ocorrer em uma faixa de 4 – 8 semanas, a depender do meio, os subprodutos de sua degradação

podem ser tão tóxicos e persistentes quanto o FNP [95]. Este composto apresenta alta solubilidade em água ($1,32 \text{ mmol L}^{-1}$), facilitando assim a contaminação de águas superficiais por escoamento, pela infiltração no solo ou até mesmo pelo descarte de resíduos agrícolas em efluentes [96]. A Tabela 3 apresenta algumas das características e propriedades do analito em estudo.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do fenamifós.

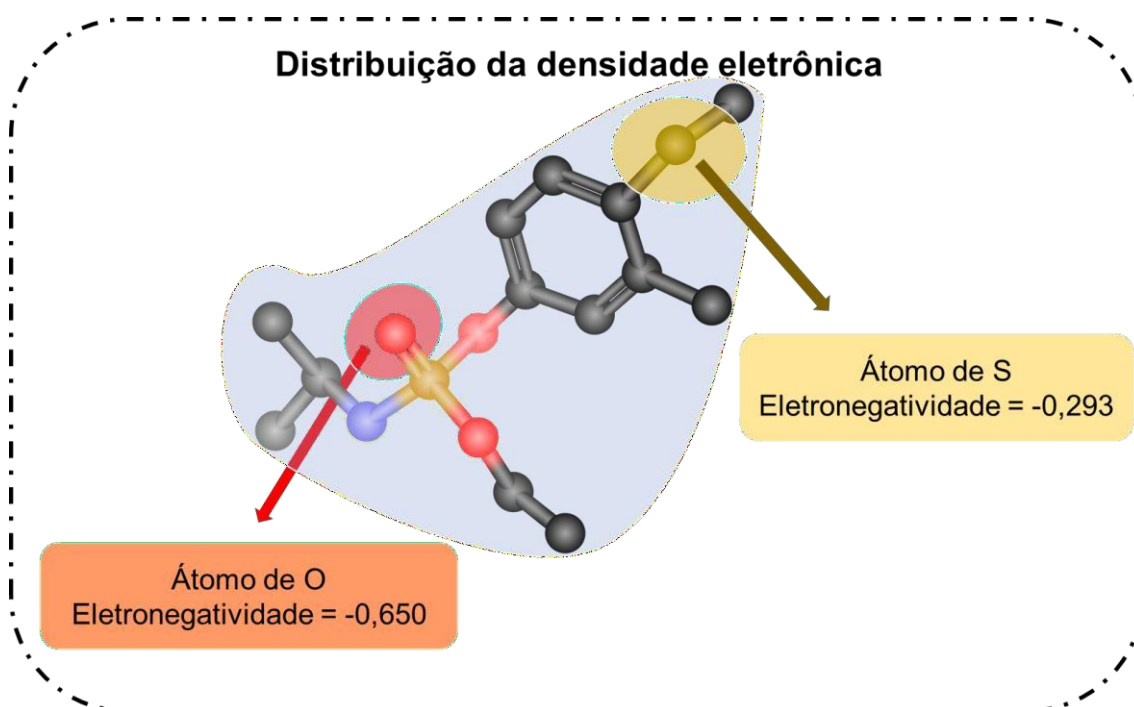
Características	
Fórmula molecular	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{PS}$
Massa molar	$303,36 \text{ g mol}^{-1}$
Composição	C (51,47%), H (7,31%), N (4,62%), O (15,82%), P (10,21%), S (10,57%)
Área de superfície polar topologica	47,56
pKa	10,54
Coeficiente de partição (logP)	3,31

Fonte: Chemicalize - Instant Cheminformatics Solutions.

Estudos foram realizados com o objetivo de compreender o mecanismo de reatividade do fenamifós, que o torna tão tóxico para as pragas (espécie alvo), mas também, para outras espécies, como mamíferos, peixes e aves. É relatado que em presença de compostos organofosforados, tal como fenamifós, ocorre a inibição da enzima acetilcolinesterase, impedindo-a de realizar a hidrólise da acetilcolina. Á vista disso, ocorre uma síndrome colinérgica, que se manifesta por sintomas como convulsões, ritmo cardíaco irregular, vômitos e perda de controle sobre os movimentos involuntários, podendo evoluir para uma parada cardiorrespiratória, resultando em óbito. Essa inibição ocorre em uma região específica da enzima, onde o pesticida forma uma ligação covalente com um aminoácido, comprometendo a capacidade da enzima em regular a transmissão dos impulsos nervosos [19].

De acordo com um estudo quântico realizado por Costa (2022), representado na Figura 7, é indicado que as áreas com maior densidade eletrônica consistem nos átomos de oxigênio (grupo fosfato) e enxofre, sendo a diferença entre os valores de eletronegatividade, consideravelmente alta, devido a presença de uma dupla ligação no átomo de oxigênio em questão [97]. Essas propriedades apresentadas pelo composto, corroboram a capacidade da interação do fósforo, que possui uma baixa densidade eletrônica (positivo) com compostos com alta densidade eletrônica, como grupos oxigenados, presentes no meio reacional, principalmente os advindos da enzima afetada.

Figura 7 – Representação da distribuição de densidade eletrônica do fenamifós em função da eletronegatividade de seus átomos – (O) átomo vermelho, (C) átomo preto, (S) átomo cobre, (N) átomo roxo, (P) – átomo amarelo.

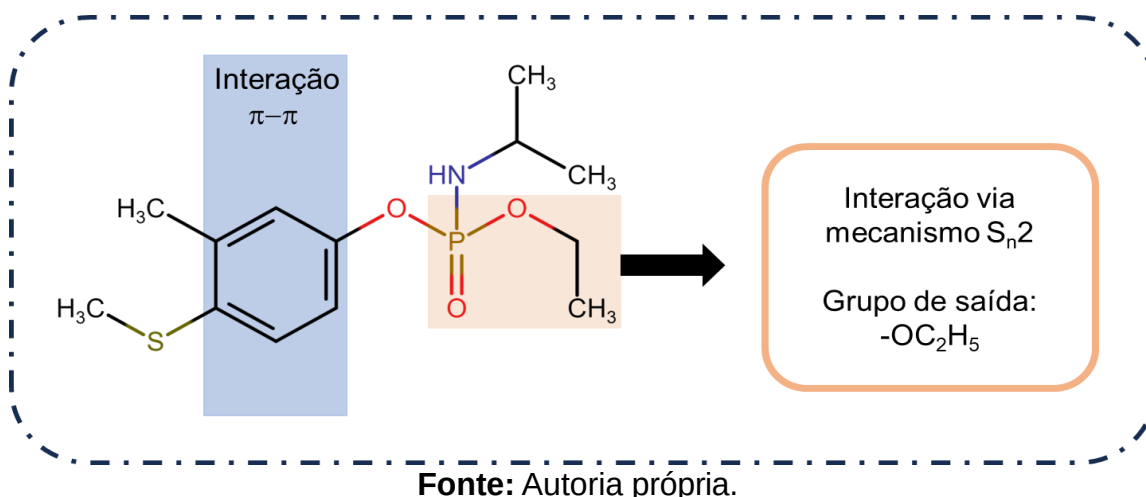


Fonte: Autoria própria. Adaptado de Costa (2022) [97].

Diante desse cenário, a necessidade de serem desenvolvidos métodos analíticos para a detecção deste composto em baixas concentrações é reforçada, destacando-se o uso de técnicas cromatográficas [98,99] e eletroquímicas [100–102]. O fenamifós, como

apresentado na Figura 8, pode apresentar dois sítios importantes de interação, favorecendo assim a determinação desse composto pelas técnicas apresentadas, seja ela por adsorção ou por detecção eletroanalítica.

Figura 8 – Representação dos principais sítio interativos do fenamifós.



A literatura relata o uso de técnicas cromatográficas para análise de FNP, como cromatografia gasosa e cromatografia líquida, que apresentam vantagens, dentre as quais destaca-se a possibilidade da análise de diferentes compostos em uma mesma amostra com uma separação analítica eficiente [103,104]. Em contrapartida, apresenta como desvantagens o alto custo, a necessidade de pré- tratamento da amostra, dentre outras [104].

Diante desse cenário, é constante a busca por métodos que apresentem baixo custo, rapidez, alta sensibilidade, seletividade e análise direta do analito, dentre outras vantagens. Sendo assim, as técnicas eletroquímicas vêm se destacando devido à boa sensibilidade e precisão, portabilidade, que facilita a realização de análises *in loco*, baixo custo, pequeno volume de amostra e economia de tempo na análise[13,91,102].

Lima e colaboradores [95] propuseram a determinação simultânea de bentazona e fenamifós por meio da voltametria de onda quadrada, empregando um eletrodo de diamante dopado com boro. O método

desenvolvido apresentou limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para o FNP, quando analisado individualmente, iguais à 1,50 e 4,98 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Ao realizar a detecção simultânea, apresentou valores para LD e LQ de 3,00 e 9,90 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Além disso, o valor de recuperação de 109,2% foi alcançado para a determinação de FNP em águas naturais.

Gevaerd e colaboradores [102] detectaram o FNP por voltametria de pulso diferencial (VPD) em amostras de tomate, empregando um eletrodo serigrafado modificado com óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente. O método apresentou valores de LD e LQ de 0,067 e 0,22 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Além disso, apresentou recuperações variando de 82 a 102% em amostras de tomate.

Na busca por novas metodologias e materiais que apresentem propriedades físico-químicas que favoreçam a interação entre eletrodos e analitos, o uso de biocarvão obtidos de biomassas residuais, se apresenta como um material de alta disponibilidade de matéria-prima, baixo custo de preparo e alto apelo ambiental, devido a reutilização de um resíduo que pode ser prejudicial ao meio ambiente [105–107].

Apesar de apresentar características apropriadas para utilização do biocarvão proveniente das biomassas lignocelulósica como modificante de eletrodos, como alta área superficial, porosidade, capacidade adsortiva, entre outros, ainda não há relatado na literatura do uso de biocarvão para a determinação eletroquímica do FNP. Considerando essa situação, o objetivo deste estudo é propor o desenvolvimento de um sensor eletroquímico sensível e seletivo para determinação do fenamifós. Para isso, será utilizado um eletrodo de pasta de carbono (EPC) modificado com biocarvão derivado das sementes de uva (E-bSU), este será aplicado para facilitar o monitoramento ambiental, em baixas concentrações, avaliando o comportamento do eletrodo em águas superficiais e amostras de suco de uva.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver um sensor eletroquímico de fácil preparo, alta sensibilidade e seletividade, baseado em pasta de carbono modificada com o biocarvão proveniente da pirólise da semente de uva, visando a detecção de fenamifós em matrizes ambientais e alimentícia.

2.2. Objetivos Específicos

- Obter o biocarvão proveniente da biomassa de semente de uva;
- Estudar as propriedades químicas, morfológicas e espectroscópicas do biocarvão e da biomassa precursora;
- Obter eletrodos de pasta de carbono modificado com biocarvão da semente de uva (E-bSU) e caracterizá-los eletroquimicamente;
- Avaliar o desempenho do E-bSU comparado ao eletrodo de pasta de carbono não modificado, para a determinação de fenamifós (FNP) por técnicas voltamétricas;
- Otimizar a metodologia de análise, avaliando o efeito do meio (eletrólito suporte, pH, tempo de pré-concentração e teor de modificante) e dos parâmetros da técnica de voltametria de pulso diferencial (amplitude e tempo de pulso e velocidade de varredura) utilizando o eletrodo modificado;
- Validar a eficiência do E-bSU por meio da construção da curva analítica, por ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade e análises na presença de espécies concomitantes;
- Avaliar o desempenho do sensor desenvolvido para a detecção de fenamifós em amostras de suco de uva, água do rio e água potável;
- Comparar a eficiência e sensibilidade do método eletroquímico desenvolvido com um método cromatográfico relatado pela literatura na detectabilidade do analito proposto.

3 METODOLOGIA

3.1. Materiais e métodos

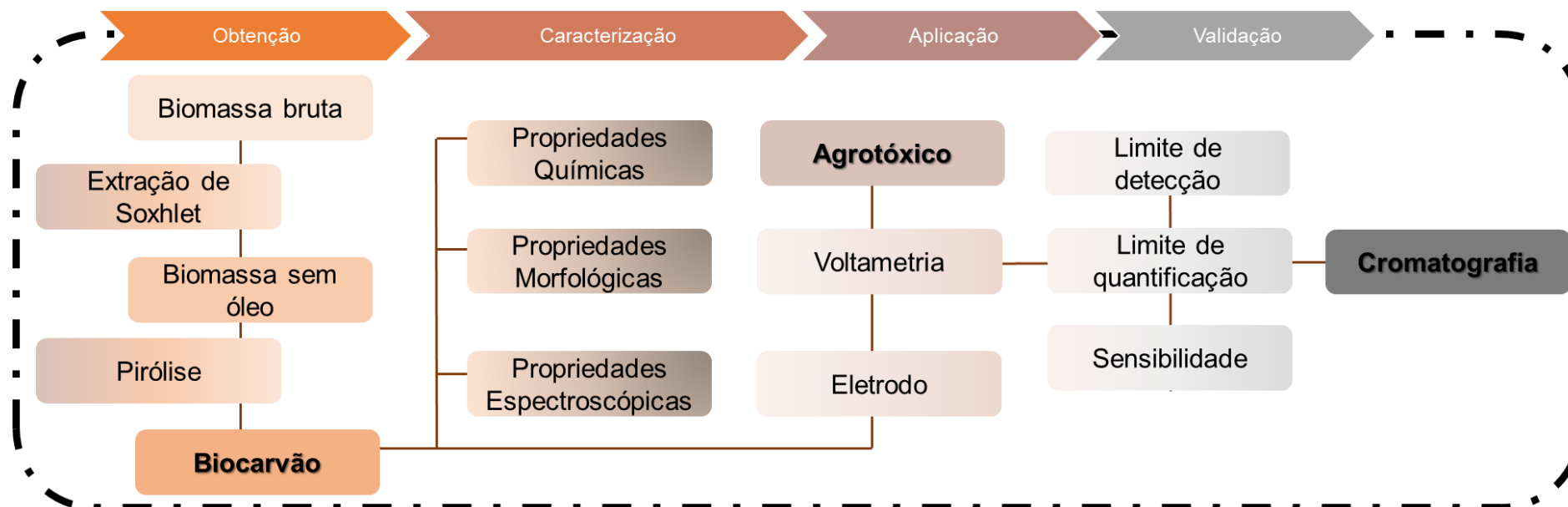
A Tabela 4 apresenta os reagentes utilizados no presente trabalho, além das fórmulas moleculares, os fabricantes e a pureza de cada reagente, como indicados nas suas especificações.

Tabela 4 – Reagentes utilizados e suas procedências.

Reagente	Fórmula molecular	Fabricante	Pureza
Acetonitrila (Grau HPLC)	CH ₃ CN	J.T.Barker	99,9%
Ácido acético	CH ₃ COOH	Dinâmica	99,7%
Ácido bórico	H ₃ BO ₃	Reagen	99,9%
Ácido clorídrico	HCl	Vetec	32,0%
Ácido orto-fosfórico	H ₃ PO ₄	Synth	85,0%
Água ultrapura	H ₂ O	Milli-Q	-
Brometo de potássio	KBr	Merck	99,5%
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	Vetec	99,5%
Fenamifós	C ₁₃ H ₂₂ NO ₃ PS	Sigma-Aldrich	98,0%
Ferricianeto de potássio	K ₃ [Fe(CN) ₆]	J.T.Barker	99,5%
Ferrocianeto de potássio trihidratado	K ₄ [Fe(CN) ₆].3 H ₂ O	Carlos Erba	99,0%
Fosfato de sódio dibásico	NaH ₂ PO ₄	Neon	98,0%
Fosfato de sódio monobásico	NaHPO ₄	Neon	98,0%
Grafite em pó	C	Sigma-Aldrich	99,9%
Hexano	C ₆ H ₁₄	Dinâmica	98,5%
Hidróxido de sódio	NaOH	IMPEX	99,0%
Óleo mineral	-	Nujol	100,0%

A Figura 9 apresenta um fluxograma dos estudos realizados nesse trabalho, os quais envolvem a obtenção do biocarvão através da pirólise, seguido da aplicação deste como modificante de EPC para determinação de fenamifós em meio aquoso por voltametria de pulso diferencial (VPD). As metodologias empregadas no desenvolvimento do trabalho estão descritas ao longo dessa seção.

Figura 9 – Fluxograma da metodologia desenvolvida.



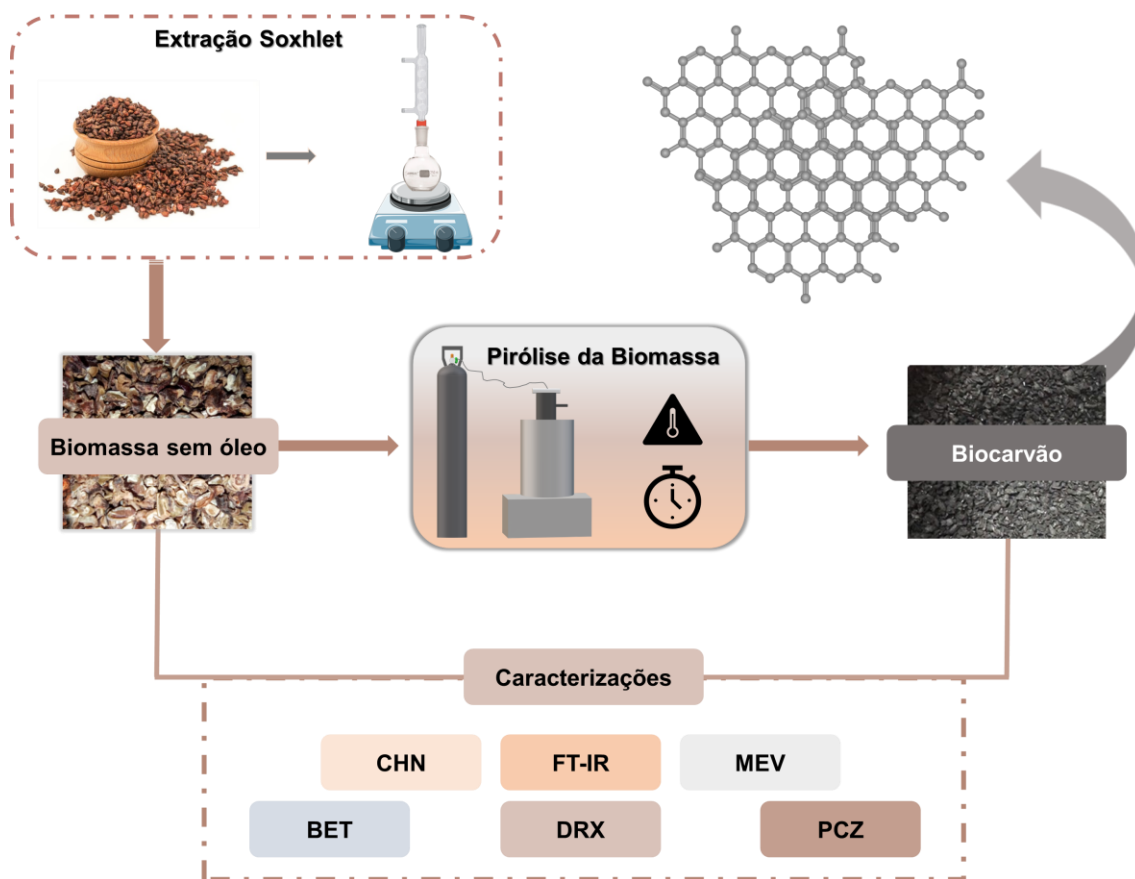
Fonte: Autoria própria.

3.2. Obtenção e Caracterização do biocarvão

A semente de uva utilizada nesse trabalho de dissertação foi coletada na Vinícola Rio Sol, localizada no Vale do São Francisco, em Pernambuco. As sementes foram separadas dos resíduos presentes como cascas, talos e algumas impurezas, lavadas com água destilada e secas à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse procedimento, as sementes foram trituradas em um moinho de facas, localizado no laboratório METABIO, no Departamento de Química (DQI) da Universidade Federal de Sergipe (UFS). Em seguida, as amostras foram submetidas a um sistema de refluxo do tipo Soxhlet e utilizado hexano como solvente, durante 6 horas para a extração da fração de óleo presente nas sementes de uva [108–110].

A biomassa, sem óleo, foi submetida ao processo de pirólise a uma temperatura de 400 °C, com um tempo de residência de 60 minutos, visando a produção do biocarvão. Essa termodegradação foi realizada em reator de pirólise de aço inoxidável, com diâmetro interno de 5,3 cm, diâmetro externo de 6,6 cm e comprimento de 30 cm, em um fluxo de gás nitrogênio de 5 mL min⁻¹ para manter a atmosfera inerte dentro do reator. A fração sólida da pirólise foi coletada e lavada com diclorometano para remoção de bio-óleo residual impregnado na superfície do biocarvão e em seguida lavada com água destilada. As amostras de biocarvão foram secas em estufa a 100 °C por 4 horas e armazenadas para caracterizações e aplicações posteriores, conforme apresentadas na Figura 10.

Figura 10 – Fluxograma da metodologia aplicada na obtenção do biocarvão.



Fonte: Autoria própria.

As caracterizações realizadas para a determinação das propriedades químicas, morfológicas e espectroscópicas foram: Análise elementar (CHN); Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR); Microscopia eletrônica de varredura (MEV); Adsorção e dessorção de N₂; Difratometria de raios X (DRX); e Ponto de carga zero (PCZ).

3.2.1 Análise Elementar

A análise de CHN foi realizada no Laboratório de Petróleo e Energia da Biomassa (PEB), localizado no Núcleo de Competências em Petróleo, Gás e Biocombustíveis (NUPEG). Para quantificação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes na biomassa e biocarvão, além de obter o teor de oxigênio por diferença, foi utilizado o equipamento LECO CHN628 operando com hélio (99,99%) e oxigênio (99,99%) e com temperatura do

forno a 950 °C e temperatura de pós-combustão a 850 °C. A calibração do equipamento foi realizada com padrão de EDTA, usando a faixa de massa entre 10 e 200 mg.

3.2.2 *Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)*

A análise de Espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi realizada no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) da UFS. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos para as amostras de biomassa e biocarvão na região entre 4000 e 400 cm^{-1} , numa resolução de 4 cm^{-1} e 32 scan, a partir de um espectrofotômetro IRPrestige-21 da Shimadzu, utilizando o brometo de potássio (KBr) como agente dispersante.

3.2.3 *Microscopia Eletrônica de Varredura*

A análise morfológica da biomassa e do biocarvão foi realizada em um microscópio da marca TESCAN, modelo VEJA LMS, com feixe de tensão de 20 keV, localizado nas dependências do Centro de Desenvolvimento Tecnológico (CDTec/UFS). A fim de obter uma melhor resolução nas imagens obtidas, as amostras foram metalizadas com prata, em uma metalizadora Cressington do fabricante Kurt J. Lesker 108.

3.2.4 *Adsorção e dessorção de nitrogênio*

As análises de adsorção e dessorção de nitrogênio foram realizadas usando um equipamento da marca NOVO, modelo 1200e, localizado no CLQM. As isotermas foram determinadas na faixa de pressão (P/P_0) entre 0,05 e 0,99. As áreas superficiais foram obtidas pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller) na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,05 e 0,3. Características da porosidade como diâmetro e volume do poro foram determinadas pelo método B.J.H. (Barrett-Joyner-Halenda) e obtidas através da adsorção de nitrogênio na pressão de 0,99.

3.2.5 Difractometria de raios X

A análise de Difractometria de Raios X foi realizada no Laboratório de Técnicas de Raios X localizado no Complexo Laboratorial Multiusuário do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (LMDCEM), em um equipamento da Shimadzu LabX XRD-6000 equipado com um tubo de cobre operado a 40,0 kV e 40,0 mA. Os difratogramas foram obtidos a partir de uma radiação $\text{CuK}\alpha$ com passo de $0,02^\circ$, com a velocidade de 5° min^{-1} na faixa de 5 a 90° .

3.2.6 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PCZ) foi determinado através do método dos onze pontos. Para isso, foram adicionados 20,0 mg do biocarvão em 20,00 mL de solução aquosa com o pH previamente ajustado com solução de HCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ou NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e os recipientes foram mantidos sob agitação a 150 rpm durante 24 horas. Após o tempo de contato, o pH final foi aferido com o auxílio de um pHmetro modelo PHOX P1000.

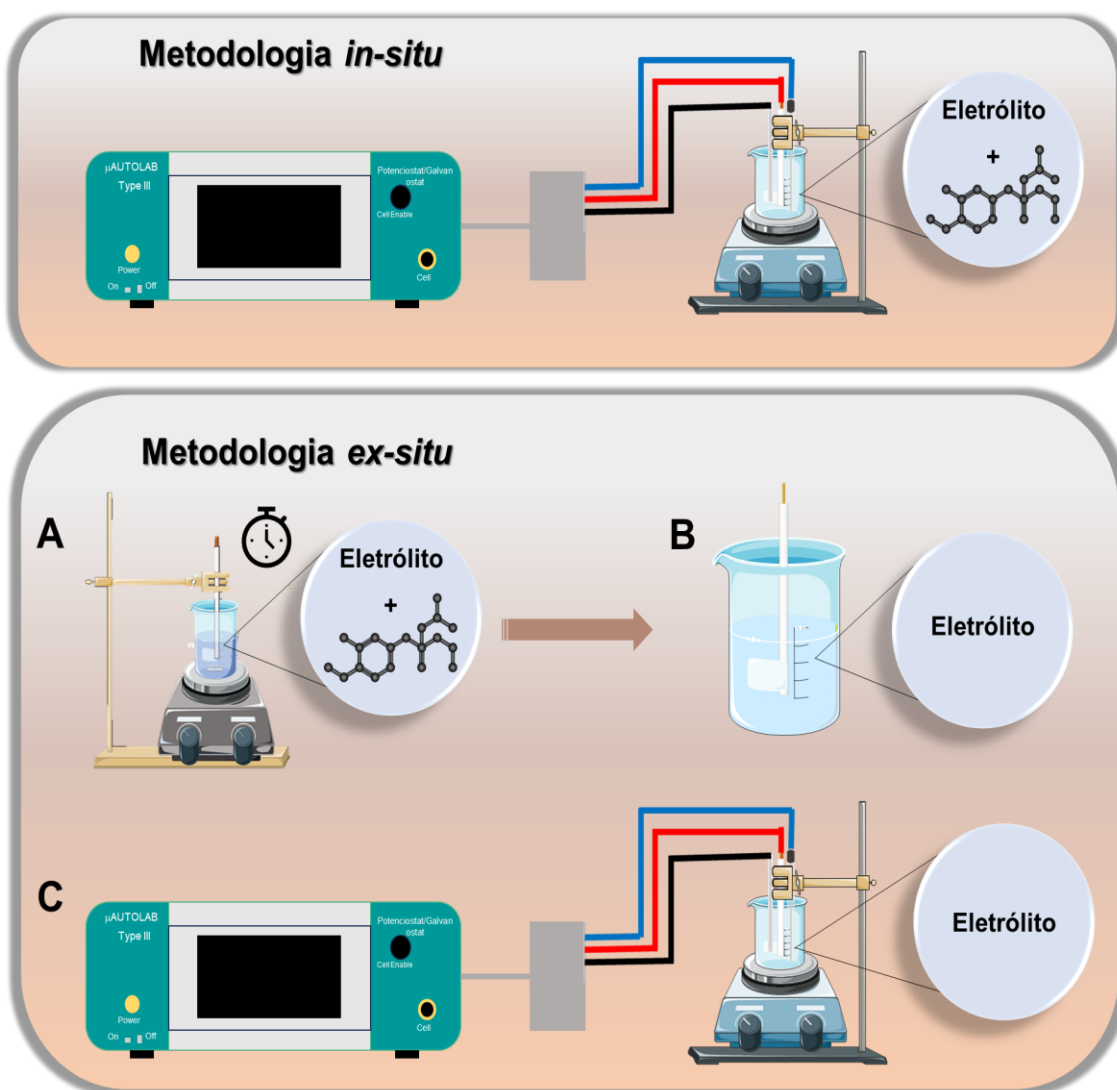
3.3. Método Voltamétrico

As análises eletroquímicas foram realizadas no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT), localizado no NUPEG, utilizando-se um potenciostato/galvanostato da marca da Metrohm AutoLab modelo Autolab 100 e monitoradas pelo *software* NOVA 2.1.6, o qual foi utilizado no tratamento e coleta de dados. Os ensaios para estudo eletroquímico do sistema desenvolvido apresentaram duas metodologias de análise (*in-situ* e *ex-situ*), indicadas na Figura 11.

A metodologia *in-situ*, aplicada nos ensaios de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica, foi realizada em um sistema único. Deste modo, a etapa de concentração do analito na superfície do eletrodo e varredura voltamétrica foram realizadas em uma mesma célula eletroquímica, contendo três eletrodos imersos em 10,00 mL do eletrólito suporte, onde o eletrodo de referência (ER) é composto de prata/cloreto de prata ($\text{Ag/AgCl/KCl } 3,00 \text{ mol L}^{-1}$), o eletrodo auxiliar (EA) um fio de platina e o eletrodo de trabalho (ET) é o eletrodo de pasta de carbono (EPC) ou

eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão da semente de uva (E-bSU).

Figura 11 – Representação das metodologias de análise aplicadas na técnica voltamétrica para caracterizações por voltametria cíclica e análise por voltametria de pulso diferencial.



Fonte: Autoria própria.

A metodologia *ex-situ*, aplicada nos ensaios de voltametria de pulso diferencial e nas otimizações dos parâmetros de análise, foi realizada em três etapas: **a)** O eletrodo de trabalho (ET) foi submetido à uma célula eletroquímica contendo apenas o eletrólito suporte e o analito estudado,

para a pré- concentração da espécie em sua superfície, por um determinado tempo sob agitação; **b)** em seguida, a superfície do eletrodo de trabalho foi cuidadosamente mergulhada em uma célula eletroquímica contendo o eletrólito suporte; **c)** o ET foi imerso na célula eletroquímica contendo o EA e o ER, similar à metodologia *in-situ* para a oxidação da espécie eletroativa que encontrava-se na superfície do eletrodo de trabalho.

3.3.1 *Preparo de soluções do meio eletrolítico*

Para o preparo da solução Ferri/Ferro, em um balão de 100 mL foram solubilizados 0,03 g de ferricianeto de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$), 0,04 g de ferrocianeto de potássio trihidratado ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$) e 7,45 g de cloreto de potássio (KCl), e o volume da solução foi ajustado com água ultrapura até o menisco.

O preparo da solução tampão Britton-Robinson (B-R) se deu em um balão de 100,00 mL onde foram solubilizados 0,93 g de ácido bórico e diluídos 0,87 mL de ácido acético e 1,00 mL de ácido orto-fosfórico, e o volume foi completado com água ultrapura.

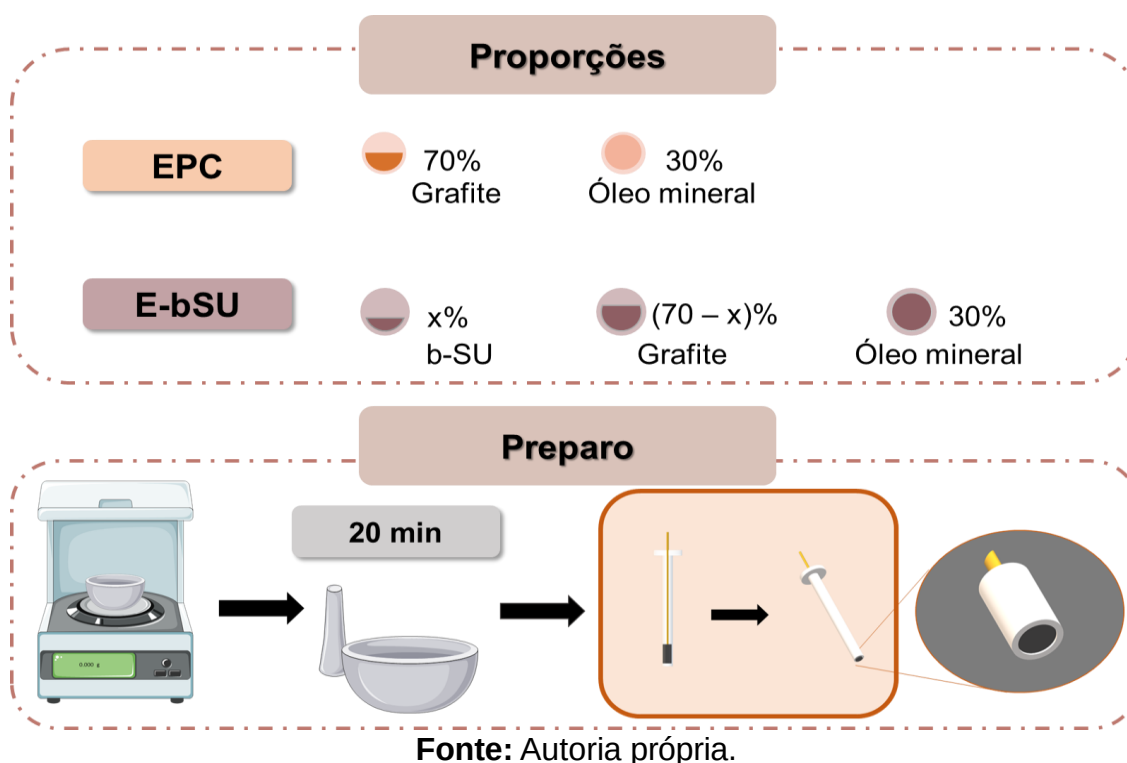
Para o preparo da solução tampão fosfato, em um balão de 250 mL foram solubilizados 3,55 g de fosfato de sódio dibásico e 6,00 g de fosfato de sódio monobásico em água ultrapura. O ajuste do pH das soluções tampões, foi feito com soluções de ácido clorídrico ($2,00 \text{ mol L}^{-1}$) e hidróxido de sódio ($2,00 \text{ mol L}^{-1}$).

3.3.2 *Preparo dos eletrodos*

O preparo dos eletrodos se iniciou com a pesagem das massas correspondentes dos componentes (grafite e óleo mineral), seguida da maceração durante 20 minutos, com o auxílio de pistilo e almofariz de ágata, obtendo uma pasta homogeneizada. De forma análoga, o eletrodo de pasta de carbono modificado com o biocarvão da semente de uva (E-bSU) foi obtido a partir da substituição parcial da massa de grafite por biocarvão, de acordo com a proporção de modificação desejada.

Os eletrodos foram empacotados em um tubo de polipropileno de 0,48 cm de diâmetro e área transversal de 0,18 cm², introduzindo um cilindro de cobre de 0,30 cm de diâmetro para estabelecimento do contato elétrico. O preparo do eletrodo de pasta de carbono sem modificação (EPC) e com modificante (E-bSU) foi representado na Figura 12. À cada medida realizada a superfície do eletrodo foi renovada de forma mecânica, em uma folha de papel de filtro, visando a remoção de deposições no eletrodo que pudessem interferir nas análises.

Figura 12 – Representação do processo de preparação dos eletrodos.



3.3.3 Caracterização eletroquímica do eletrodo

As análises de voltametria cíclica (*in-situ*), para o estudo da área efetiva dos eletrodos, foram realizadas com a variação das velocidades de varredura no intervalo de 10 a 300 mV s⁻¹ na presença de 1,00 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} em 1,00 mol L⁻¹ de KCl. Para os cálculos, foi utilizada a equação de Randles-Ševčík (Equação 1), considerando o coeficiente de difusão igual à 7,60 x 10⁻⁶ cm² s⁻¹ e apenas um elétron envolvido na reação redox das espécies presentes no meio.

$$I_{pa} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} \times AC \times \sqrt{Dv}$$

Equação 1

Onde:

I_{pa} é a corrente do pico anódico (A)

n é o número de elétrons envolvidos na reação de oxirredução

A é a área efetiva do eletrodo (cm^2)

D é o coeficiente de difusão das espécies eletroativas ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

v é a velocidade de varredura (V s^{-1})

As análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (*in-situ*) foram realizadas na presença de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl, sob condição de potencial de circuito fechado (0,26 V), em frequência de 100 kHz a 0,1 Hz, com amplitude de 10 mV, com polarização do eletrodo em condição de pico potencial. Para as análises foram usados os eletrodos com e sem modificação, para efeito comparativo na avaliação da resistência à transferência de carga.

3.3.4 Caracterização eletroquímica na presença do fenamifós

O comportamento eletroquímico na presença do fenamifós foi realizado com o objetivo de compreender o processo de oxidação do fenamifós com o eletrodo modificado, seja ele adsorptivo, difusional ou misto. As análises foram realizadas por voltametria cíclica, aplicando a metodologia *in-situ*, em tampão B-R (Britton-Robinson), pH = 6,00, na presença de $10,00 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ do FNP, com variação da velocidade de varredura no intervalo de 5 a 150 mV s^{-1} [111].

Previamente, os eletrodos de trabalho foram submetidos a uma etapa de pré-tratamento, a partir da aplicação de um potencial de +1,15 V (vs. Ag/AgCl) durante 30 segundos para a eliminação de sinais eletroquímicos interferentes (Apêndice 1). O efeito da modificação do eletrodo foi avaliado utilizando um eletrodo de pasta de carbono sem

modificação e um eletrodo modificado com 15% de biocarvão da semente de uva [85]. Essa análise foi realizada por meio da técnica de voltametria de pulso diferencial, aplicando a metodologia *ex-situ*, utilizando tampão B-R em pH = 6,00 como eletrólito suporte.

3.3.5 Detecção eletroquímica do FNP empregando E-bSU

Otimizações foram realizadas nos parâmetros do meio eletrolítico e da técnica de VPD, com o intuito de melhorar a seletividade e a sensibilidade do E-bSU na determinação do FNP. Os parâmetros iniciais utilizados na voltametria de pulso diferencial foram ajustados com base em estudos anteriores realizados pelo Grupo de Pesquisa em Sensores Eletroquímicos e nano(Materiais) (SEnM) [77], os quais foram adaptados de maneira análoga às informações obtidas no trabalho de Gevaerd e colaboradores [102] que descreveram o desenvolvimento de um dispositivo utilizando nanomateriais de carbono para a detecção do fenamifós. As condições e os parâmetros iniciais de análise e as variações realizadas durante o processo de otimização dos parâmetros de análise estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Condições utilizadas e parâmetros estudados para análise do fenamifós com o eletrodo de pasta de carbono com modificação.

Condições	Iniciais	Variações
Eletrólito suporte	Tampão B-R	Tampão B-R e Fosfato
pH*	6	4 a 8
Tempo de pré-concentração	3 minutos	1 a 30 min
Teor de modificante	15%	5 a 30%
Amplitude de Pulso	40 mV	10 a 100 mV
Tempo de Pulso	10 ms	5 a 80 ms
Velocidade de Varredura	20 mV s ⁻¹	3 a 20 mV s ⁻¹

*Limitado pela capacidade tamponante do tampão fosfato.

Os ensaios para a determinação do melhor eletrólito suporte e a avaliação do efeito do pH do meio de varredura e de pré-concentração, foram realizados com o eletrodo de trabalho modificado a 15%, submetido a 3 minutos de pré-concentração na célula eletroquímica contendo 5,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ do fenamifós.

A avaliação do efeito do tempo de acumulação na determinação do FNP, foram realizada a partir da construção de curvas de saturação em dois níveis diferentes de concentração do analito. O nível mais baixo de concentração envolveu a presença de 1,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ do analito, enquanto no nível mais alto utilizou-se 5,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$, e o eletrodo foi submetido a diferentes tempos de acumulação (3, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos).

Nas otimizações dos parâmetros da técnica (amplitude e tempo de pulso e velocidade de varredura), além das intensidades de corrente, foram avaliados os valores de largura à meia altura dos picos anódicos ($w_{1/2}$), os quais afetam a sensibilidade e seletividade do eletrodo na detecção do analito estudado.

Para a construção da curva analítica, o E-bSU foi submetido à presença do fenamifós em diferentes concentrações no intervalo de 5,00 nmol L^{-1} a 5,70 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Sendo avaliada a faixa linear de análise, visando a detecção do analito em concentrações abaixo ou igual ao valor máximo permitido pela legislação vigente (0,05 mg kg^{-1} / 0,16 $\mu\text{mol L}^{-1}$).

A partir da equação da reta, foi obtida a seletividade do método pela inclinação da reta e foi possível calcular o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) a partir das equações 2 e 3:

$$LD = \frac{3,3 \times S_b}{b} \quad \text{Equação 2}$$

$$LQ = \frac{10 \times S_b}{b} \quad \text{Equação 3}$$

Onde,

Sb é o desvio padrão entre as análises dos brancos ($n = 3$);

b é a inclinação da equação da reta obtida para a curva analítica.

3.3.6 Estudo da interferência de espécies concomitantes

O estudo de seletividade do eletrodo foi realizado avaliando o comportamento do sinal analítico do fenamifós ($1,00 \mu\text{mol L}^{-1}$) na presença de 10 espécies concomitantes, distribuídos entre 4 compostos orgânicos e 6 compostos inorgânicos, indicados na Tabela 6, em três concentrações diferentes ($0,1$; $1,0$ e $10 \mu\text{mol L}^{-1}$).

Tabela 6 – Espécies concomitantes estudadas para avaliar a influência desses compostos na detecção do fenamifós.

Compostos	
Espécies Orgânicas	
Bisfenol	Glicose
Fenol	Diuron
Espécies Inorgânicas	
Carbonato de Sódio	Brometo de Potássio
Sulfato de Magnésio	Acetato de Sódio
Nitrato de Alumínio	Cloreto de Cálcio

3.4. Detecção do fenamifós em amostras complexas

A amostra de água potável foi coletada no laboratório nas dependências da Universidade Federal de Sergipe. A amostra do rio foi obtida com um produtor rural no município de Tobias Barreto, Sergipe (11° 15' 03.5" S 38° 23' 12.7" W). A amostra do suco de uva e maçã integral da marca Natural ne foi adquirida em um supermercado local.

As amostras foram analisadas de forma direta, sem a necessidade de um pré-tratamento. A análise das amostras de água foi realizada de forma direta, apenas com a dissolução dos sais do tampão fosfato e ajuste do pH para 8,00, para composição da cela de pré-concentração. Foram realizadas adições de alíquotas do padrão analítico e as curvas de recuperação foram obtidas. A análise da amostra de suco de uva e maçã foi realizada a partir da fortificação da amostra com o padrão analítico, seguida da adição de alíquotas da amostra fortificada à cela de pré-concentração composta com eletrólito suporte (tampão B R em pH 8,00) e as curvas de recuperação foram obtidas.

3.5. Análise Cromatográfica

As análises de cromatografia líquida foram realizadas em um equipamento HPLC Prominence da Shimadzu acoplado ao detector de DAD, para comparar a sensibilidade da técnica eletroanalítica desenvolvida com a técnica cromatográfica já consolidada e validada pela literatura. Foi utilizada uma coluna Phenomenex Gemini C18 com partículas de 5,0 μm (150,0 x 4,6 mm). As fases móveis utilizadas foram Água ultrapura (Fase A) e Acetonitrila (Fase B). O gradiente de análise foi adaptado de Nasraoui e colaboradores (2022) [6], iniciando com 20% de B por 1 minuto, de 20 a 60% de B até 10 minutos, permanecendo em 60% de B por 2 minutos, seguido do decréscimo de 60 a 20% de B em 1 minuto, e permanecendo em 20% de B por 2 minutos. O fluxo de fase móvel foi de 1,5 mL min^{-1} , com volume de injeção de 30 μL . O comprimento de onda utilizado para estudo do fenamifós foi de 250 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do biocarvão

Os resultados obtidos através da análise elementar da biomassa e do biocarvão produzido pela pirólise da semente de uva (Tabela 6), indicam valores próximos aos encontrados na literatura [18,42,55] para a biomassa precursora, assim como o biocarvão.

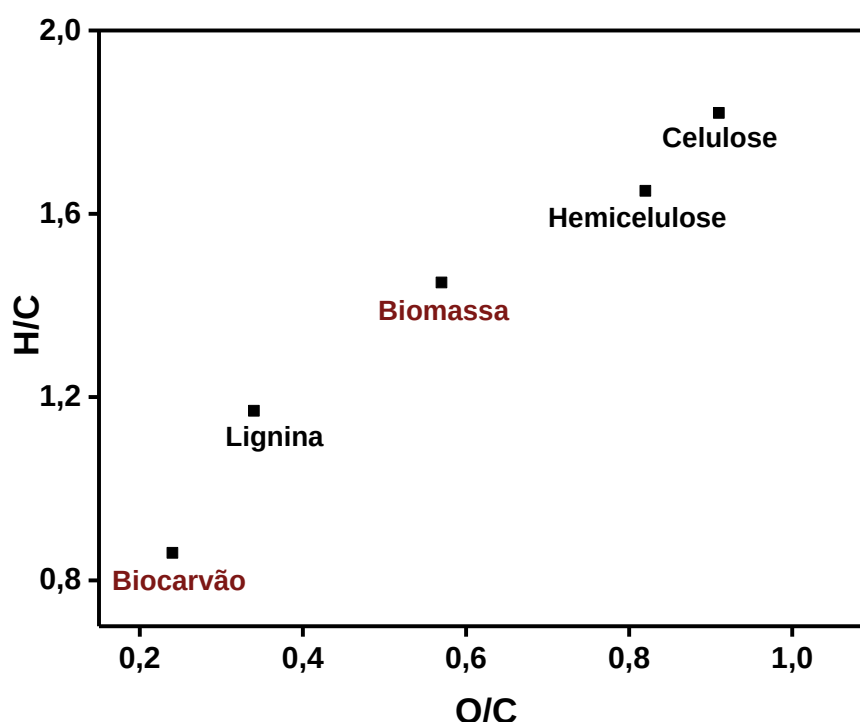
Tabela 6 – Percentual dos componentes elementares da semente de uva e do biocarvão obtido a 400 °C.

Elemento	Biomassa (este trab.)	Biomassa (lit.)	Biocarvão (este trab.)	Biocarvão (lit.)
%C	51,70	51,91	70,30	65,68
%H	6,25	6,27	5,05	4,92
%N	2,05	2,30	1,42	2,06
%O	39,05	32,41	23,24	16,24
Razões molares				
H/C	1,45	1,45	0,86	0,90
O/C	0,57	0,47	0,24	0,19

Os dados na Tabela 6 indicam um aumento na quantidade de carbono presente no biocarvão em comparação à biomassa precursora, além de reduções nos teores de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. Esse comportamento, pode ser justificado pela diminuição de grupos funcionais presentes após a degradação térmica da semente de uva, levando à diminuição de H, N e O ligados ao carbono, sugerindo a formação de uma estrutura carbonácea com a presença de estruturas aromáticas e ligações insaturadas [32,105,112].

A redução dos valores das razões H/C e O/C após a pirólise, indica a formação de uma estrutura similar à estrutura gráfica, devido a presença de estruturas aromáticas, além da proximidade da estrutura formada com a da lignina, sendo justificada pela temperatura de pirólise empregada, a qual favorece uma maior degradação da hemicelulose e da celulose [105,112]. A análise elementar da biomassa evidenciou um comportamento intermediário quando comparado com as componentes individuais da biomassa [113], demonstrado no diagrama de Van Krevelen (Figura 13). Isto indica a presença de grupos funcionais oxigenados em sua estrutura, além de uma estrutura aromática, já que é relatado na literatura que a biomassa da semente de uva, apresenta composição rica em lignina e hemicelulose [42].

Figura 13 – Diagrama de Van Krevelen obtido a partir das relações O/C em função da relação H/C para a biomassa, o biocarvão e componentes principais da biomassa comercial.

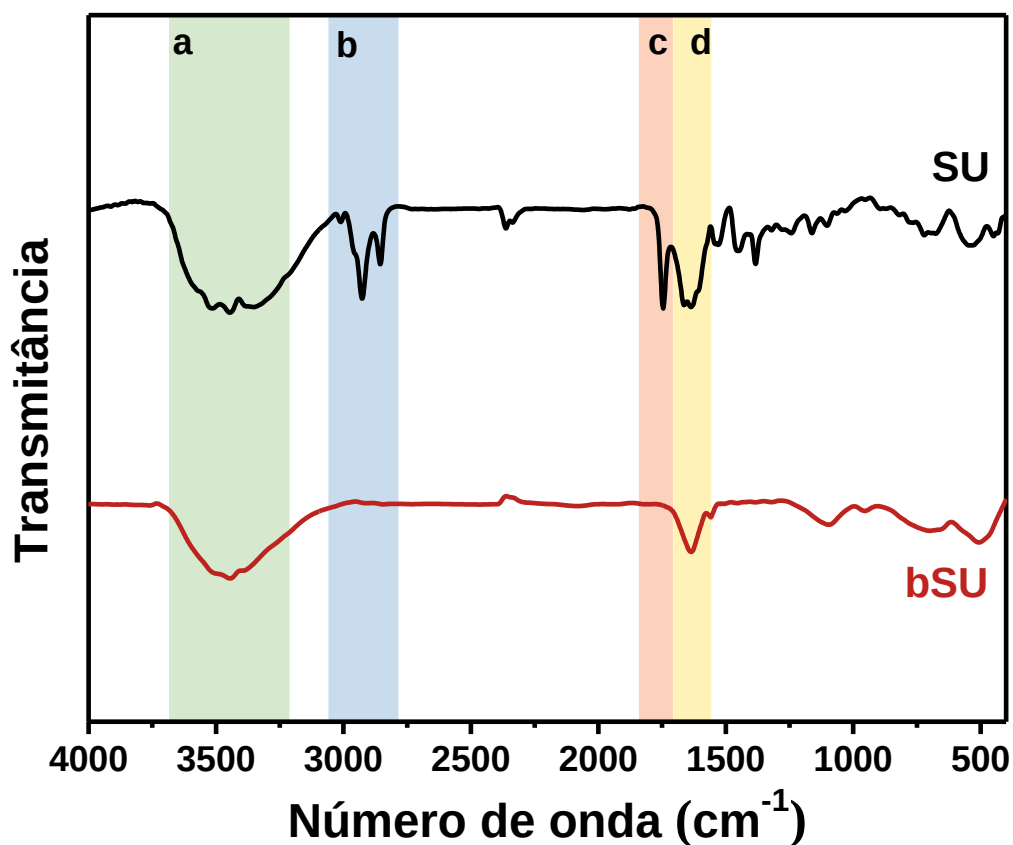


Em adição, após o processo de pirólise foi observado que o biocarvão apresentou degradação dos componentes principais, principalmente da celulose e da hemicelulose, dada a redução dos teores de hidrogênio e oxigênio quando comparado aos outros componentes elementares,

indicando assim a presença de ligações insaturadas, principalmente dos anéis aromáticos provenientes da lignina, e da redução dos grupos oxigenados presentes na hemicelulose e celulose [32].

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma das técnicas de análise química que fornecem informações complementares para compreensão da composição química do biocarvão e da biomassa da semente de uva. A Figura 14 exibe os espectros de absorção na região do infravermelho da biomassa (SU) e do biocarvão (bSU).

Figura 14 – Espectros de absorção na região do infravermelho da biomassa (SU) e do biocarvão obtido a 400 °C (bSU).



Nos espectros é possível observar a presença de uma banda larga na região indicada como faixa a (3600–3200 cm⁻¹), representando a banda de estiramento da ligação O-H, indicando a presença de grupos fenólicos e/ou de álcoois responsáveis pelas interações de ligações de hidrogênios intramoleculares nas componentes da biomassa. Bandas de estiramento

referentes às ligações C-H de alkenos e alcanos, estão indicadas na faixa a de 3100 - 2800 cm^{-1} . O estiramento na faixa c em aproximadamente 1700 cm^{-1} pode estar associado à presença de ligações C=O provenientes da hemicelulose e/ou das ligações intermoleculares entre lignina e hemicelulose. Na faixa d, propõe-se a presença do estiramento característico da ligação C=C presente em compostos aromáticos presentes na lignina. As representações das estruturas das componentes das biomassas ilustrando as ligações definidas encontram-se no Apêndice 2. A Tabela 7 apresenta as principais bandas obtidas no FTIR das amostras.

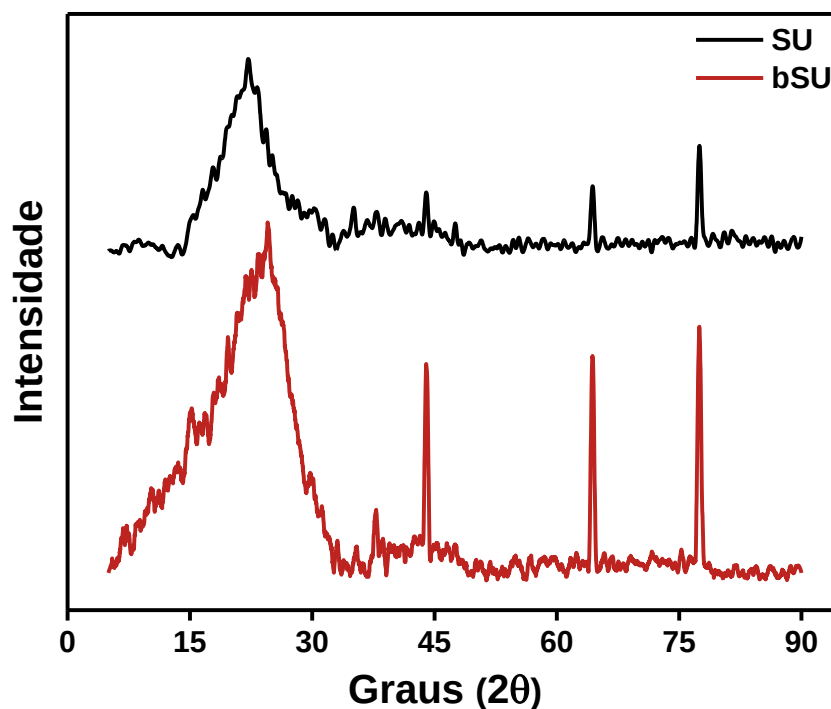
Tabela 7 – Principais estiramentos encontrados na análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para as amostras da biomassa de semente de uva e seu biocarvão derivado.

Estiramentos	Número de onda
O-H (fenol)	3600 – 3200 cm^{-1}
C-H (sp_3)	3100 – 2800 cm^{-1}
C=O (cetonas, ácidos, estéres...)	1700 cm^{-1}
C=C (aromáticos)	1625 cm^{-1}

O espectro de FTIR para o bSU apresenta menor quantidade de estiramentos e deformações quando comparado ao da SU, devido à perda de grupos funcionais após a degradação térmica da biomassa, como indicado através da análise elementar [114]. É observada a presença bandas semelhantes às que estão presentes no espectro da semente de uva, como a referente à hidroxila de álcool ou de fenóis (faixa A) e a da banda referente ao estiramento da ligação C=C característica da presença de compostos aromáticos (faixa D) [33]. A ausência de uma banda na faixa B sugere a formação das possíveis estruturas aromáticas e/ou com ligações insaturadas, conforme apontado pela relação H/C da análise elementar. Ademais, a ausência de uma banda na faixa C é possivelmente explicada a partir da degradação da hemicelulose.

A Figura 15 apresenta os padrões de difração de raios X para o biocarvão e biomassa.

Figura 15 – Difratoograma da biomassa (SU) e do biocarvão obtido a 400 °C (bSU).



A difratometria de raios X é amplamente utilizada para avaliar as fases cristalinas de um material de maneira qualitativa. A análise do difratograma do biocarvão (bSU), apresentado na Figura 15, indicou um aumento significativo na intensidade dos picos das fases cristalinas, podendo estar relacionados a minerais ou até mesmo a compostos aromáticos [115]. Esse resultado sugere a presença de compostos inorgânicos após a redução do teor de compostos orgânicos, ocasionada durante o processo de pirólise. Ambas as amostras apresentaram um halo, característicos de carbono amorfo, na região entre 15 e 30° que se refere ao plano 002 de estruturas gráficas e materiais carbonáceos [115]. Além disso, principalmente no DRX da biomassa, foi observado um pico de uma fase cristalina em 20° que se refere a cristalinidade da celulose, que geralmente apresenta uma estrutura semicristalina com regiões cristalinas dispersas em uma matriz amorfa [32,116].

A análise das propriedades texturais dos materiais através de adsorção e dessorção de nitrogênio, resultou nos dados apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Propriedades texturais da biomassa (SU) e do biocarvão obtido a 400 °C (bSU) antes e após processo manual de moagem.

Parâmetros	SU	bSU	bSU*
Área Superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	24,63	24,82	81,07
Volume de Poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,021	0,019	0,062
Diâmetro de Poro (Å)	18,14	18,14	18,09

bSU* = Biocarvão obtido a 400 °C (bSU) após processo manual de moagem.

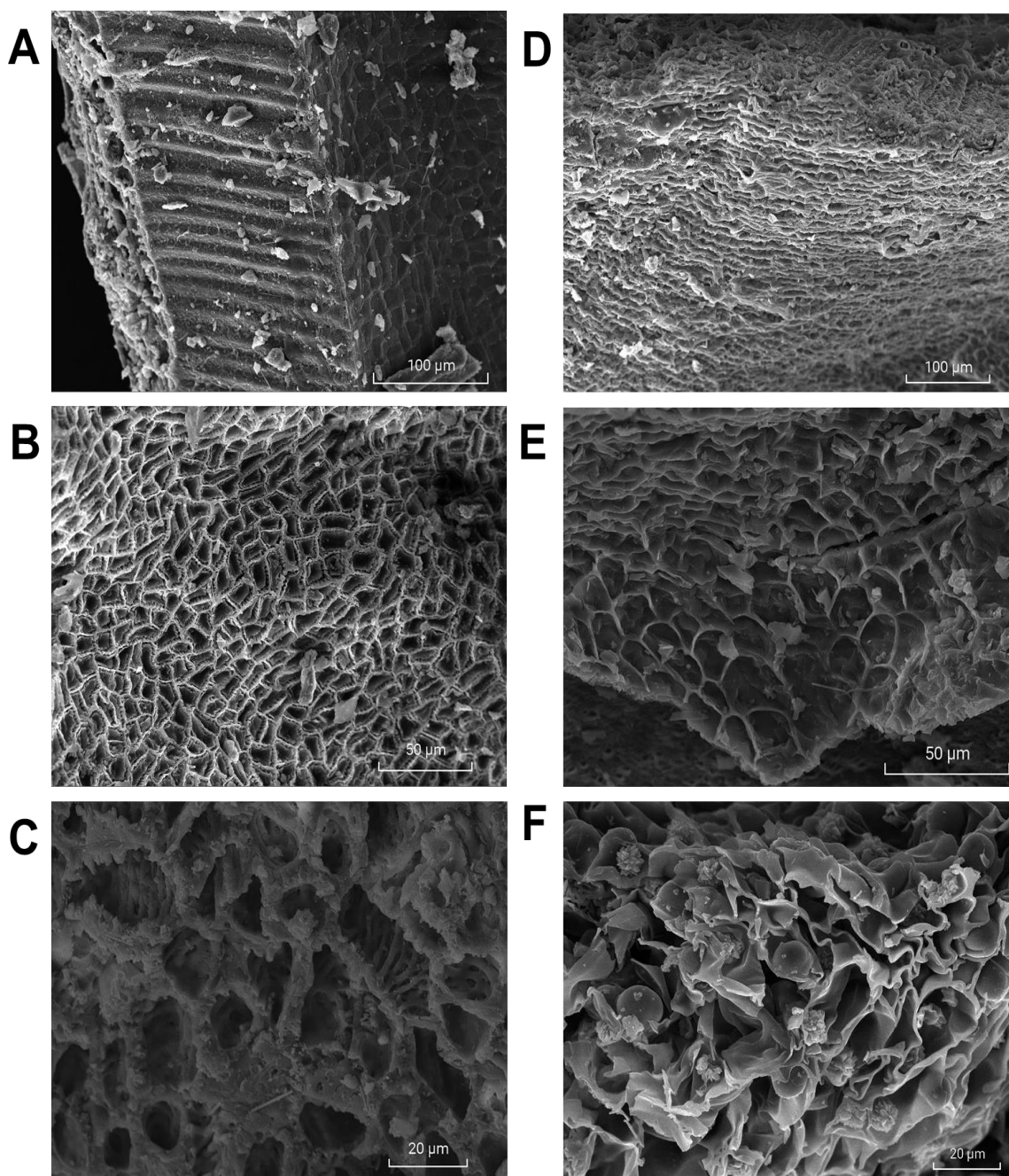
Os resultados demonstram que tanto a semente de uva quanto o biocarvão possuem uma estrutura microporosa, como definido pela IUPAC [117]. É importante notar que apenas a termodegradação da biomassa não gerou uma diferença significativa na área superficial ou no volume de poros do biocarvão quando comparado ao seu precursor. Essas informações foram relevantes para entender que o processo de pirólise pode ou não afetar a morfologia do material, uma vez que as propriedades de adsorção e dessorção de gases são altamente influenciadas pela estrutura porosa do sólido [56].

No entanto, após o processo de pirólise, o biocarvão foi submetido a um processo físico de lavagem com solvente orgânico para remoção de resquícios de bio-óleo impregnados na sua superfície, seguido de uma maceração durante 20 minutos, tempo este semelhante ao de preparo do eletrodo (aplicação do biocarvão). A partir disso, foi observado um aumento significativo na área superficial e no volume dos poros do biocarvão obtido, sendo condizente com a literatura que indica que um carvão proveniente da pirólise preparado a partir de resíduos em temperaturas acima de 400 °C pode apresentar áreas superficiais na faixa de 78–90 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [118]. O aumento dessa área superficial pode influenciar a interação do analito com o biocarvão, devido ao aumento da área de contato entre eles, facilitando a

aplicação proposta.

A Figura 16 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras da semente de uva moída e do biocarvão produzido, nas magnitudes de 700, 1500 e 3000 vezes.

Figura 16 – Micrografias da biomassa (A - C) e do biocarvão (D - F) obtido a 400 °C em magnitudes de 700, 1500 e 3000 vezes em diferentes regiões.

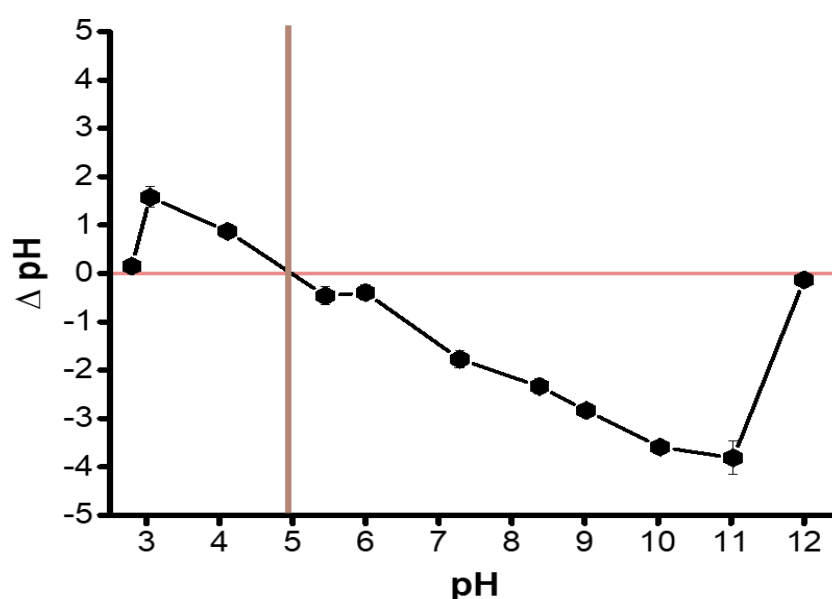


A partir das micrografias da biomassa, é perceptível uma superfície menos rugosa e com baixa presença de poros (Figura 16 A). Além disso, é possível notar a existência de cavidades capilares e uma estrutura que está relacionada com os feixes vasculares da biomassa (Figura 16 B,C) [119]. As micrografias obtidas para o biocarvão, indicam uma superfície que apresenta formações de cavidades mais evidentes em sua estrutura morfológica (Figura 16 D). Sugere-se que a pirólise causou a modificação da biomassa, resultando em uma superfície desorganizada, com uma maior presença de cavidades e com uma maior desestruturação (Figura 16 E,F) [120].

Essas características são provenientes da degradação térmica durante o processo de pirólise, que causa a quebra de ligações químicas e a volatilização de componentes orgânicos, resultando na formação de uma estrutura deteriorada no biocarvão [112]. Essa informação é importante para compreender a morfologia das amostras, uma vez que a presença de poros é uma característica relevante para aplicações em adsorção, catalisadores e eletrodos.

A Figura 17 apresenta os dados obtidos para a análise do ponto de carga zero do biocarvão, para compreender o comportamento da distribuição de cargas na superfície em função do pH do meio [121].

Figura 17 – Análise de Ponto de Carga Zero do biocarvão obtido a 400 °C.



Com base na análise do ponto de carga zero (PCZ), apresentada na Figura 17 verificou-se que o biocarvão possui um PCZ de 4,97. Isso significa que, em condições em que o valor de pH do meio está acima do PCZ, o biocarvão apresenta uma estrutura carregada negativamente, indicando a possibilidade de troca catiônica, enquanto em pH abaixo do PCZ o biocarvão apresenta uma estrutura carregada positivamente, indicando possibilidade de troca aniônica. Essas informações são importantes para compreender como o biocarvão pode interagir com outras substâncias em diferentes condições de pH e como essas interações podem afetar sua aplicação. Diante do resultado obtido, pode-se inferir que a superfície do biocarvão favorece interações π - π devido as estruturas aromáticas formadas durante o processo de pirólise, e interações intermoleculares a partir de mecanismos reacionais de substituição nucleofílica com a estrutura do FNP [122].

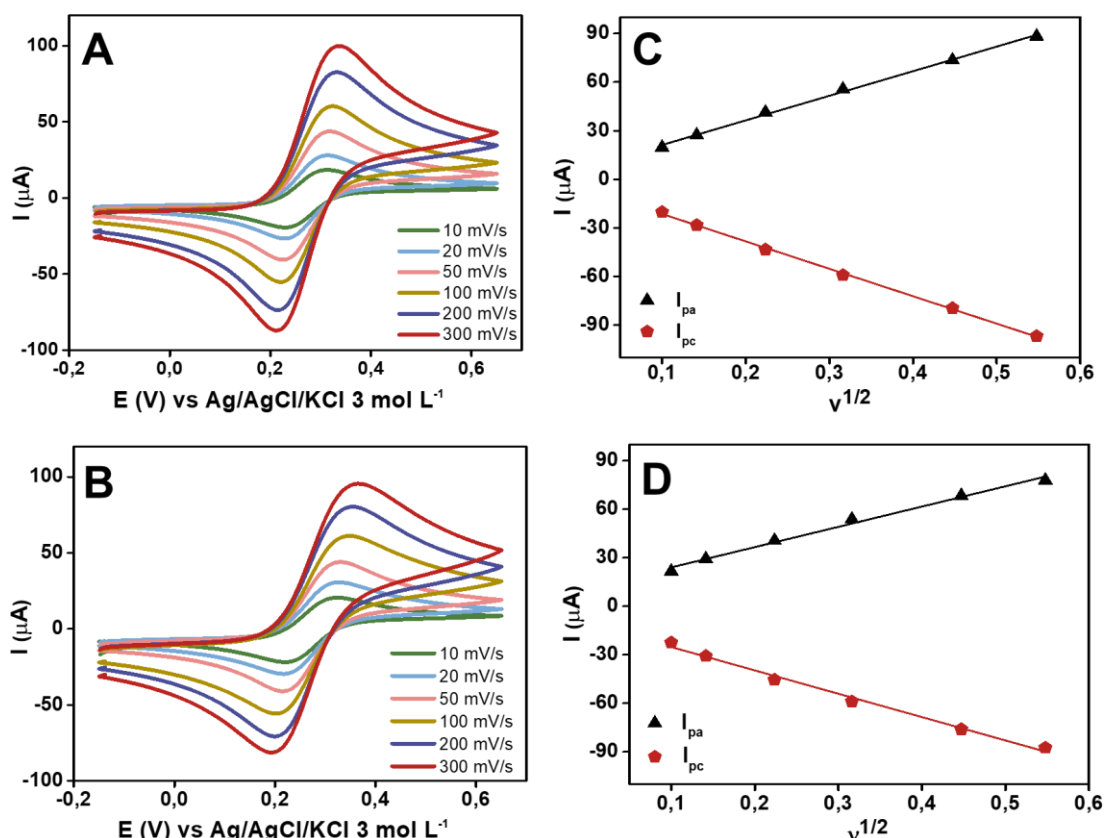
A estrutura que esse material apresenta, avaliada a partir das técnicas de caracterização, pode facilitar a interação do analito com a superfície do eletrodo, através de interações moleculares que facilitam a adsorção, que podem ser químicas ou físicas. Portanto, o biocarvão produzido pode ser uma alternativa promissora para a detecção de contaminantes em amostras ambientais e industriais, devido às suas propriedades físico-químicas e à sua capacidade de interação com compostos orgânicos e inorgânicos [123].

4.2. Estudos eletroquímicos

4.2.1. Caracterização dos eletrodos

Na Figura 18 estão apresentados os voltamogramas obtidos para o EPC (Figura 18a) e para o E-bSU (Figura 18b) em diferentes velocidades de varredura. A análise foi realizada na presença de solução contendo a sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$, aplicando a metodologia *in-situ* e os gráficos que correlacionam as intensidades de corrente (I_p) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) para o EPC (Figura 18c) e para o E-bSU (Figura 18d).

Figura 18 – Voltamogramas cíclicos em solução $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) obtidos para o EPC **(a)** e para o E-bSU (15% de bSU) **(b)** em diferentes velocidades de varredura (10 a 300 mV s^{-1}) aplicando metodologia *in-situ*. Gráficos de Intensidade de corrente vs. raiz quadrada da velocidade de varredura para **(c)** EPC e **(d)** E-bSU.



O objetivo dessa análise foi estudar propriedades como a área efetiva do eletrodo, o processo que controla o transporte de massa e a reversibilidade do sistema. Os voltamogramas apresentados demonstram que a variação da velocidade de varredura influencia significativamente nos potenciais de pico anódico e catódico, tanto para o eletrodo modificado quanto para o não modificado, sendo evidenciados deslocamentos nos valores de potencial em função da variação da velocidade de varredura.

Os gráficos apresentados na Figura 18c (R^2 I_{pa} = 0,9978; R^2 I_{pc} = 0,9990) e Figura 18d (R^2 I_{pa} = 0,9919; R^2 I_{pc} = 0,9922) indicam uma relação linear entre as intensidades de corrente e a raiz quadrada da velocidade de varredura.

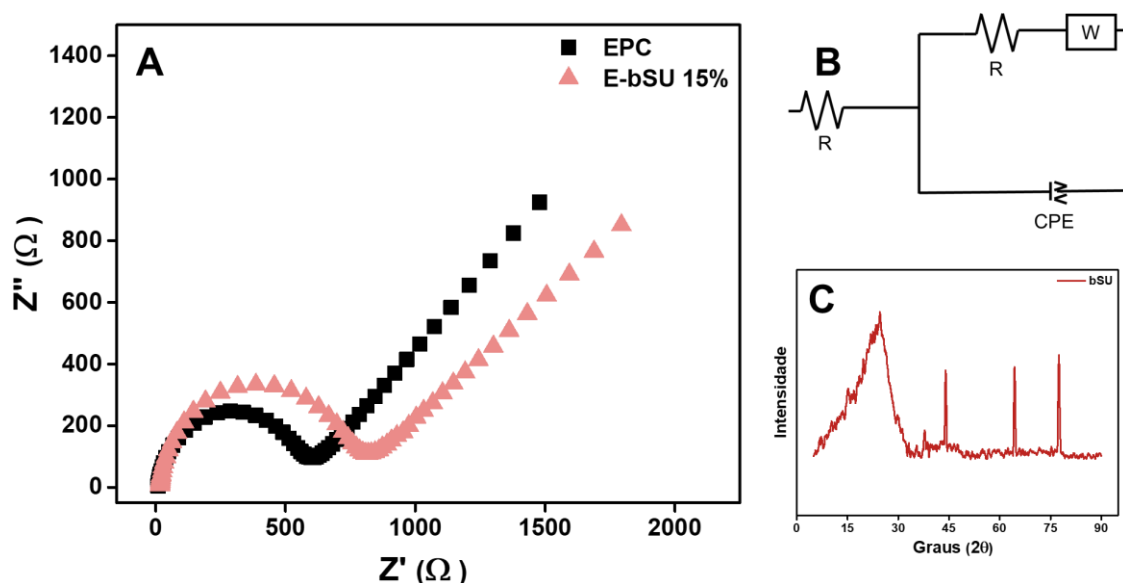
As relações lineares observadas nestes experimentos fornecem informações valiosas sobre o transporte de massa no sistema. Uma relação linear entre a corrente de pico anódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, indica que o transporte de massa é controlado por difusão [111]. Essa relação linear é baseada na equação de Randles-Ševčík ($I_{pa} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} \times AC \times \sqrt{Dv}$), que relaciona a corrente de pico de um processo eletroquímico com a velocidade de difusão dos íons na solução, a área e a taxa de variação do potencial do eletrodo [72].

A reversibilidade do sistema foi investigada por meio da análise da diferença entre os potenciais dos picos anódicos e catódicos, juntamente com a razão I_{pa}/I_{pc} , que foram obtidas a partir das curvas voltamétricas exibidas na Figura 18 e apresentados na Tabela presente no Apêndice 3. Os resultados obtidos sugerem que a transferência eletrônica para os eletrodos avaliados é característica de um sistema *quasi-reversível*, já que a diferença de potencial entre os picos anódico e catódico variou de 75,68 a 119,63 mV n^{-1} para o EPC e de 87,89 a 157,88 mV n^{-1} para o E-bSU, valores estes, acima do limite indicado para sistemas reversíveis ($\Delta E_p = 59,00$ mV). No entanto, a razão entre as correntes dos picos anódico e catódico variou entre 0,97 e 0,91 para o EPC e de 0,96 e 0,89 para o E-bSU, embora esses valores estejam abaixo do limite para um sistema reversível ($I_{pa}/I_{pc} = 1,00$), estão próximos do valor limite.

A Equação de Randles-Ševčík foi usada para calcular a área superficial efetiva média dos eletrodos, que resultou em 0,24 cm² para ambos os eletrodos. Essa área é maior do que a área geométrica transversal do eletrodo, que é de 0,18 cm², o que sugere uma maior área de interação entre o analito e a superfície do eletrodo. O E-bSU é obtido pela substituição parcial do grafite (altamente cristalino) por biocarvão da semente de uva (matriz amorfa com fases cristalinas), porém isto não afetou negativamente

a interação entre o eletrodo modificado e o analito estudado. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica utilizada para caracterizar as propriedades elétricas de uma interface eletroquímica e pode fornecer informações sobre processos eletroquímicos que ocorrem na interface, tais como transferência de carga de espécies químicas [124]. A Figura 19 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para o eletrodo sem e com modificação aplicando a metodologia *in-situ*, além de indicar o circuito aplicado para a análise dos semicírculos e a apresentação do DRX do biocarvão.

Figura 19 – (a) Diagramas de Nyquist obtidos para o EPC e para o E-bSU (15% de bSU) em solução Ferri/Ferro $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$, sob potencial de circuito fechado (0,26V), frequência de 100 kHz a 0,1 Hz e amplitude de 10 mV em metodologia *in-situ*, **(b)** circuito aplicado para obtenção da resistência e **(c)** DRX do biocarvão.



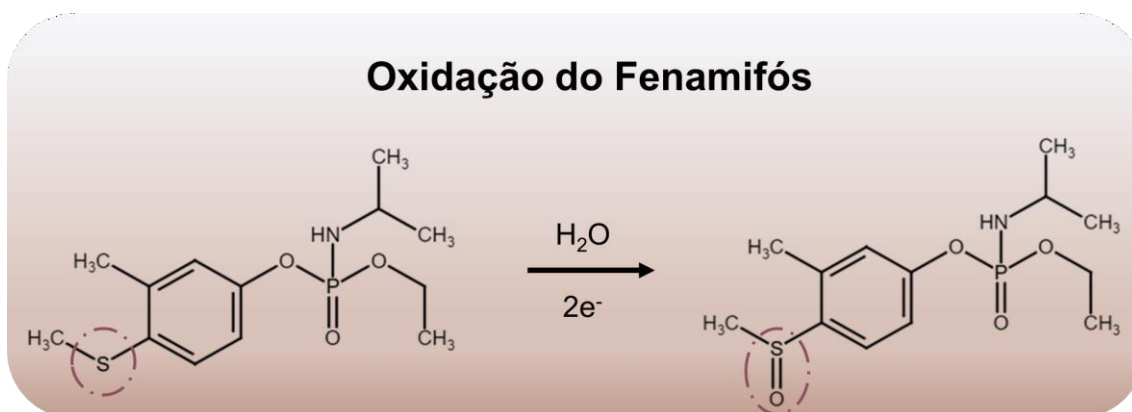
A partir da aplicação do circuito (Figura 19b) no ajuste dos semicírculos, foi possível calcular os valores da resistência à transferência de carga dos eletrodos estudados, indicando que a resistência é maior no eletrodo modificado com 15% de bSU (757Ω) quando comparado ao não modificado (571Ω). Esse comportamento se justifica pela substituição parcial de uma matriz totalmente cristalina (grafite) por uma matriz que

apesar de apresentar fases organizadas, como evidenciado pela análise de difratometria de raios X, indicada na Figura 19c, é constituída majoritariamente de carbono amorfo. Entretanto, o aumento da resistência à transferência de carga entre a solução eletrolítica e o eletrodo de trabalho não prejudicou a área efetiva de interação entre o eletrodo e a espécie eletroativa, como visto por meio das análises de voltametria cíclica.

4.2.2. Comportamento eletroquímico do FNP

O fenamifós é um éter de fosforamidato que apresenta um grupo SCH₃ em sua estrutura (Figura 20). Sendo assim, é relatado que a oxidação parcial do FNP pode ocorrer gerando a formação de sulfóxido, em um mecanismo catalítico através de um radical catiônico, envolvendo um par de elétron presente no átomo de enxofre [111].

Figura 20 – Reação proposta para oxidação do FNP.

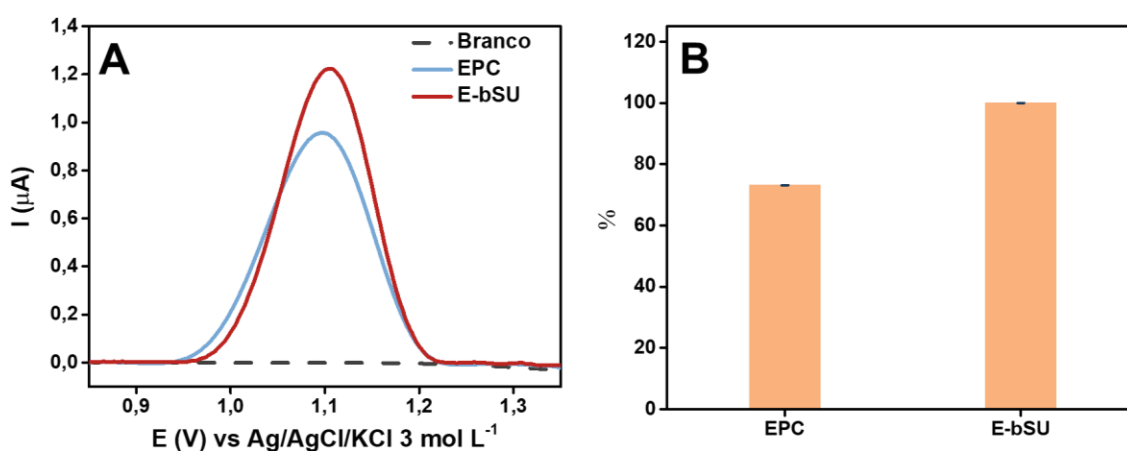


Fonte: Gevaerd *et al.* (2019).

O estudo quântico realizado por Costa (2022) revelou informações importantes a respeito da energia dos orbitais HOMO e LUMO do analito, indicando que o fenamifós é considerado uma espécie elétron-doadora, devido a sua maior capacidade de doar elétrons quando comparados com os outros compostos avaliados. Além disso, foi demonstrado que o fenamifós é mais propício à oxidação, já que essa reação envolve a remoção de elétrons do orbital HOMO [97].

O efeito da modificação do eletrodo foi avaliado em condições não otimizadas, utilizando o eletrodo sem modificação e o modificado com 15% de biocarvão na presença de FNP por voltametria de pulso diferencial (VPD), empregando a metodologia *ex-situ*, e foram expressos na Figura 21.

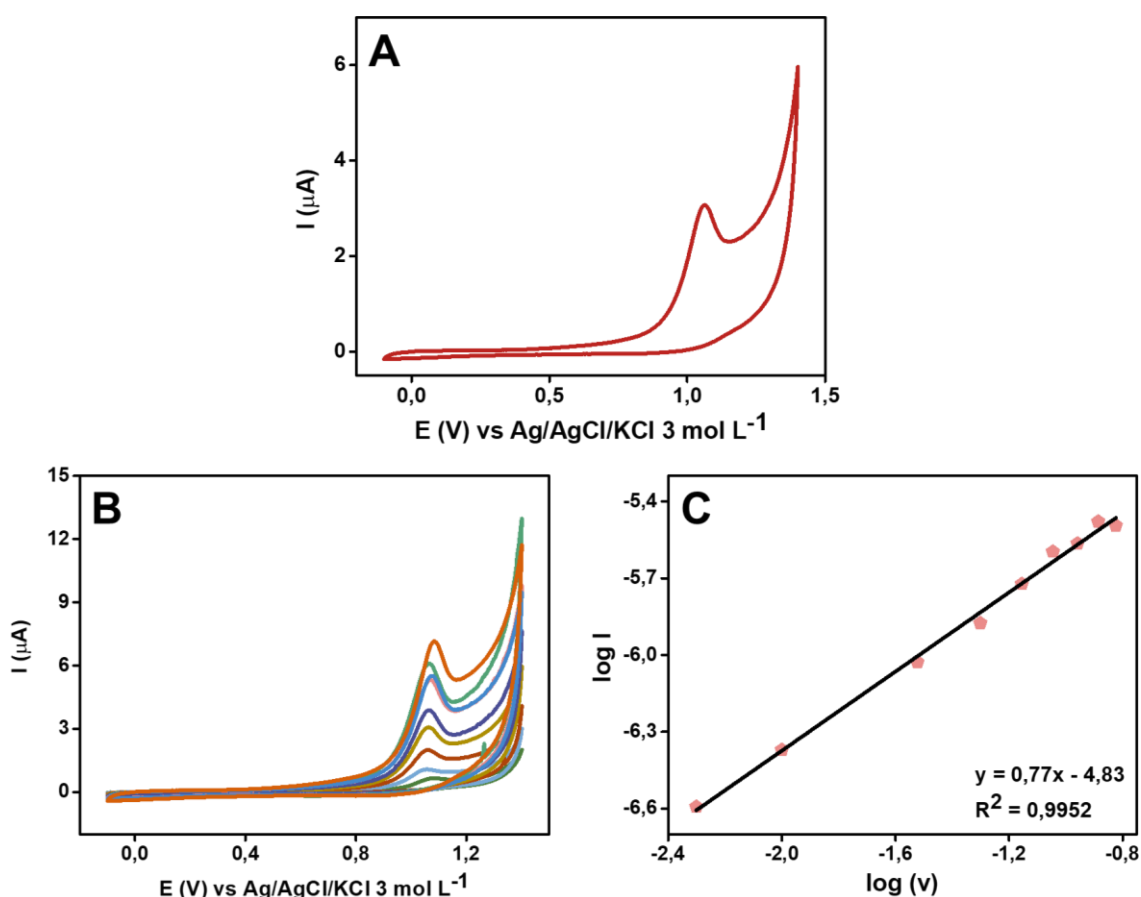
Figura 21 – (a) Voltamogramas de pulso diferencial e **(b)** Correlação entre as intensidades de corrente do EPC e o E-bSU (15% de biocarvão) na presença de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FNP, em tampão B-R, pH = 6,00, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, AP = 40 mV, $t = 10 \text{ ms}$, TPc = 3 min.



Os voltamogramas expressos na Figura 21a, indicam a presença de um pico de oxidação para o FNP em +1,11 V (vs. Ag/AgCl), como relatado na literatura [13,101]. Os resultados evidenciaram que o uso do eletrodo modificado em comparação ao EPC, ocasionou um aumento na intensidade da corrente obtida de aproximadamente 37%, como evidenciado na Figura 21b, demonstrando assim a potencialidade do eletrodo proposto para detecção do fenamifós. Pode-se inferir que mesmo tendo uma maior resistência à transferência de carga observada pela técnica de impedância eletroquímica, a interação entre o analito e a superfície do eletrodo modificado supera as limitações impostas por essa propriedade. Além disso, os grupos funcionais apresentados pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho do biocarvão, pode facilitar as ligações intermoleculares entre o fenamifós e a superfície do eletrodo, auxiliando na adsorção do analito ao sensor eletroquímico.

O estudo do comportamento voltamétrico do fenamifós foi realizado para avaliar a reversibilidade do processo oxidativo do fenamifós por voltametria cíclica, empregando a metodologia *in-situ* na presença do analito, além de compreender o efeito da variação da velocidade de varredura (5, 10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150 mV s^{-1}) nas intensidades de corrente obtidas. Os resultados desse estudo estão expressos na Figura 22.

Figura 22 – (a) Voltamograma cíclico empregando E-bSU (15% de biocarvão) na presença de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FNP, em tampão B-R, pH = 6,00, $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$; Voltamograma cíclicos para o FNP ($10,00 \mu\text{mol L}^{-1}$) obtidos para estudo de velocidade de varredura variando de 5 a 150 mV s^{-1} empregando E-bSU 15% em tampão B-R, pH = 6,00 e Gráfico do $\log I$ vs $\log v$.



Foi observado na Figura 22a que a oxidação do fenamifós ocorre de forma irreversível, devido a ausência de picos catódicos. Além disso, a voltametria cíclica foi utilizada para a avaliação da natureza do processo envolvido na reação de oxidação do fenamifós por meio da variação na velocidade de varredura. Gevaerd *et al.*, 2020 [102] realizaram um estudo por voltametria cíclica nas mesmas condições utilizadas nesse trabalho com o intuito de investigar o comportamento do fenamifós empregando um sensor impresso modificado com óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente, obtendo também um comportamento irreversível.

A inclinação da reta ($\alpha = 0,77$) obtida no gráfico do $\log I$ vs $\log v$ ($y = 0,77x - 4,83$), apresentada na Figura 22c, indica a natureza que rege o processo de oxidação do analito, sendo que para valores da inclinação próximos ou iguais a 0,50, o processo é governado por difusão, e para valores de inclinação próximos ou iguais a 1,00 é controlado por adsorção [111]. Além disso, valores entre esses limites podem indicar a presença de ambos os processos. Logo, o processo de oxidação do fenamifós sobre a superfície do eletrodo modificado com o biocarvão da semente de uva, apresentou uma inclinação de 0,77, sendo definido como um processo que é governado por ambos os efeitos, tanto adsorativo quanto difusional. Destaca-se, que as intensidades de corrente obtidas em ambos os casos são proporcionais à concentração do analito presente em solução dentro de uma faixa linear.

Diante disso, como a metodologia empregada para a determinação do fenamifós será a metodologia *ex-situ*, ou seja, a pré-concentração do analito e a medida voltamétrica ocorrem em células eletroquímicas diferentes, devido a aplicação de um potencial na superfície do eletrodo para remoção de sinais interferentes, ressalta-se que o sinal eletroquímico obtido nas análises será referente a quantidade de analito adsorvido na superfície do eletrodo modificado durante a etapa de pré-concentração.

4.2.3. Otimização dos parâmetros para detecção do FNP

Eletrólito suporte

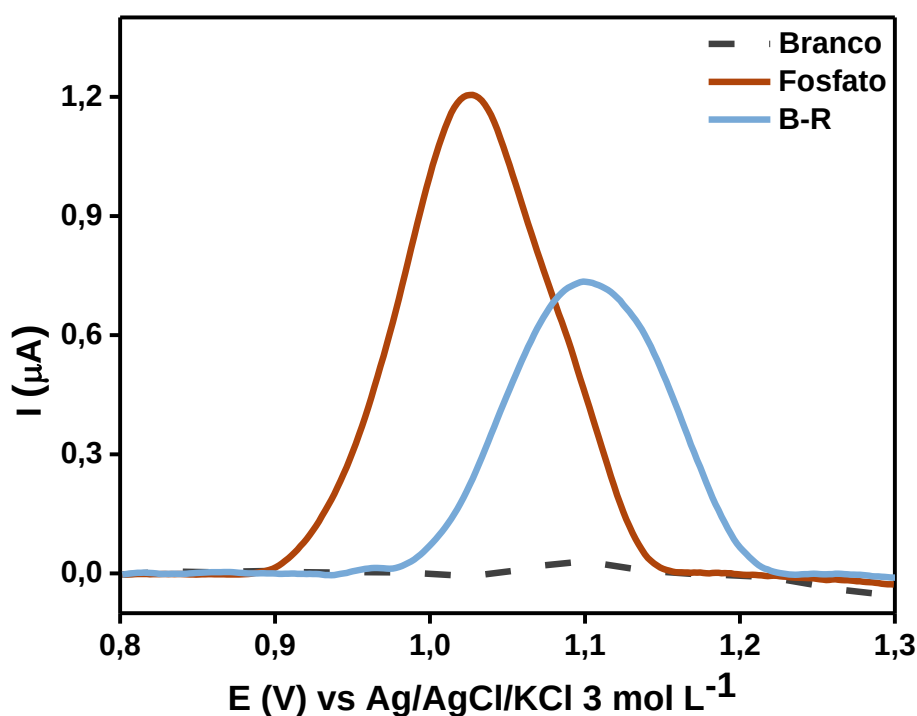
O eletrólito suporte em um sistema eletroquímico é considerado como uma substância que afeta a condutividade elétrica do meio, atribuindo propriedades como a manutenção da força iônica, e tratando-se de uma solução tamponante, como a utilizada nesse trabalho, também é útil para manutenção do pH do meio [55,125]. Visando essas propriedades foram estudados como eletrólito suporte, em ambas as celas eletroquímicas (medida e pré-concentração), os tampões fosfato e Britton-Robinson (B-R). As características dos eletrólitos estão descritas na Tabela 9.

Tabela 9 – Características químicas dos tampões utilizados como eletrólito suporte no pH = 6,00.

Característica	Tampão B-R			Tampão Fosfato
	Ácido Acético	Ácido Fosfórico	Ácido Bórico	Fosfato de sódio Mono e bibásico
pKa	4,75	pK _{a1} = 2,15 pK _{a2} = 7,10 pK _{a3} = 12,4	9,24	pK _{a2} = 7,10
Espécie majoritária	CH ₃ COO ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ BO ₃	H ₂ PO ₄ ⁻
Área de superfície polar topológica	40,1 Å ²	80,6 Å ²	60,7 Å ²	80,6 Å ²

A Figura 23 apresenta os dados obtidos na análise de eletrólito suporte variando o meio entre tampão Fosfato e B-R, ambos em pH = 6,00, empregando a metodologia *ex-situ*, com eletrodo modificado a 15%.

Figura 23 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FNP, para otimização do eletrólito suporte nas duas celas eletroquímicas da metodologia eletroquímica para detecção de FNP em $\text{pH} = 6,00$, com velocidade de varredura (v) = 20 mV s^{-1} , amplitude de pulso (AP) = 40 mV , tempo de pulso (t) = 10 ms , tempo de pré-concentração (TPc) = 3 min .



As análises voltamétricas (Figura 23), mostraram que o FNP em tampão fosfato apresentou melhor intensidade de corrente quando comparado com o seu comportamento em tampão B-R, tendo um aumento de 68,5%. Quando avaliadas as espécies existentes em ambos os tampões em $\text{pH} = 6,00$ e o comportamento do analito no meio, pode-se inferir que a presença de íons provenientes da dissociação do ácido acético (íon acetato) no tampão B-R influenciou negativamente na interação entre o analito e o eletrodo desenvolvido. Foi observado em trabalhos da literatura que utilizaram como eletrólito suporte o tampão B-R, que a partir do $\text{pH} = 5,00$ (pH do meio superior ao pK_a do ácido acético), há uma redução significativa do sinal eletroquímico do fenamifós [13,126,127].

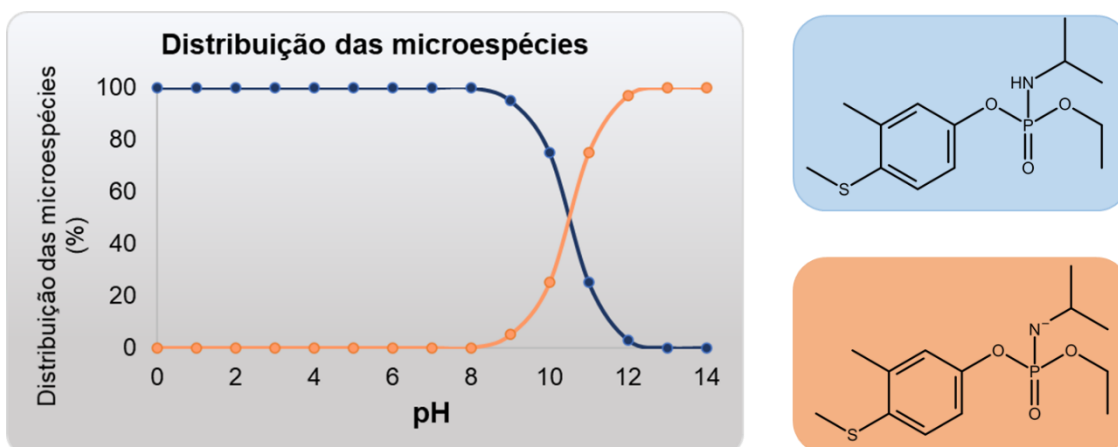
Propõe-se então que, o íon acetato tem a possibilidade de interagir com o analito, devido a elétrons disponíveis no grupo COO^- (em ressonância) que favorecem interações intermoleculares do tipo dipolo induzido ou do tipo $\pi-\pi$.

Além disso, pode-se sugerir que, em comparação ao fenamifós, o íon acetato apresenta uma menor área superficial polar topológica (soma da superfície de todos os átomos ou moléculas polares, principalmente oxigênio e nitrogênio, incluindo também seus átomos de hidrogênio ligados), o que pode favorecer o acúmulo de agrupamentos dessas moléculas na área efetiva do eletrodo, impedindo estericamente a interação entre a superfície do eletrodo e o analito. Diante disso, a condição para o eletrólito suporte definida como o meio mais favorável para acumulação do analito na superfície do eletrodo é o tampão fosfato, sendo utilizado para as análises seguintes.

Efeito do pH

O efeito do pH foi estudado para cada sistema individualmente nas celas de medida e pré-concentração do analito na superfície do eletrodo modificado, buscando identificar os pH ideais para oxidação e para adsorção do analito na superfície do eletrodo. A otimização do meio de pré-concentração do analito afetará a espécie do fenamifós presente em solução, assim como as cargas presentes na superfície do eletrodo, provenientes do biocarvão. Diante disso, a Figura 24 apresenta o gráfico da distribuição das espécies do fenamifós em função do pH e do pK_a do composto que é igual a 10,54.

Figura 24 – Distribuição das espécies do fenamifós em função do pH, sendo a espécie em azul o fenamifós neutro e a espécie em laranja a espécie desprotonada..

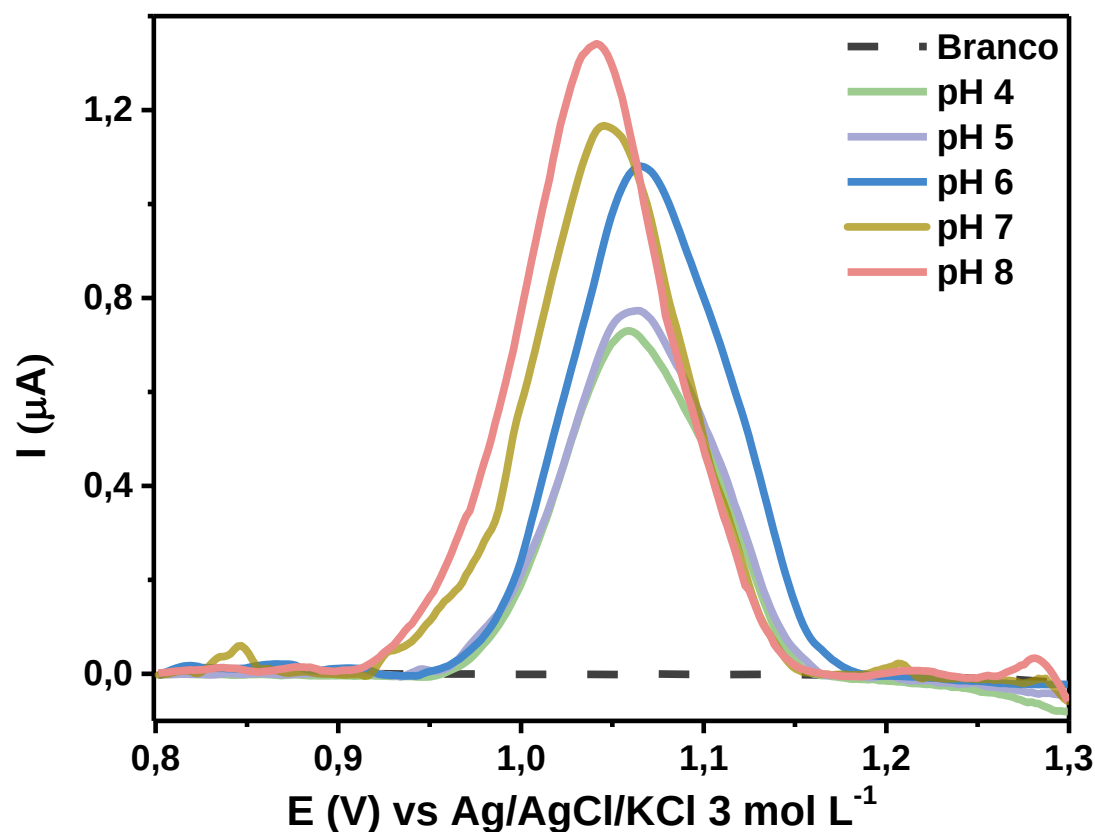


Fonte: Chemicalize - Instant Cheminformatics Solutions.

A distribuição das espécies de FNP (Figura 24), indica que a espécie majoritária do fenamifós presente no meio, independente do pH na faixa de 4 a 8, é a espécie neutra. Além disso, pode-se dizer que além da interação intermolecular do tipo dipolo induzido, devido a diferença de eletronegatividade entre o oxigênio e o fósforo da ligação O=P, como demonstrado no estudo quântico de Costa (2022), o FNP também pode apresentar interações do tipo π , devido a presença do anel benzênico (ligações entre elétrons π em ressonância) da sua estrutura [97].

A Figura 25 apresenta os voltamogramas obtidos através da análise de pH da cela de acumulação do analito, em tampão fosfato, com variação de pH (4,00 – 8,00), e mantendo o pH da cela de varredura em um pH fixo igual a 6,00 (condição inicial), aplicando a metodologia *ex-situ*, com eletrodo modificado com 15% de bSU.

Figura 25 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na presença de $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FNP em tampão fosfato para otimização do pH para a cela de pré-concentração nas condições de pH da cela de varredura = 6,00; (v) = 20 mV.s^{-1} , (AP) = 40 mV, (t) = 10 ms, (TPc) = 3 min.



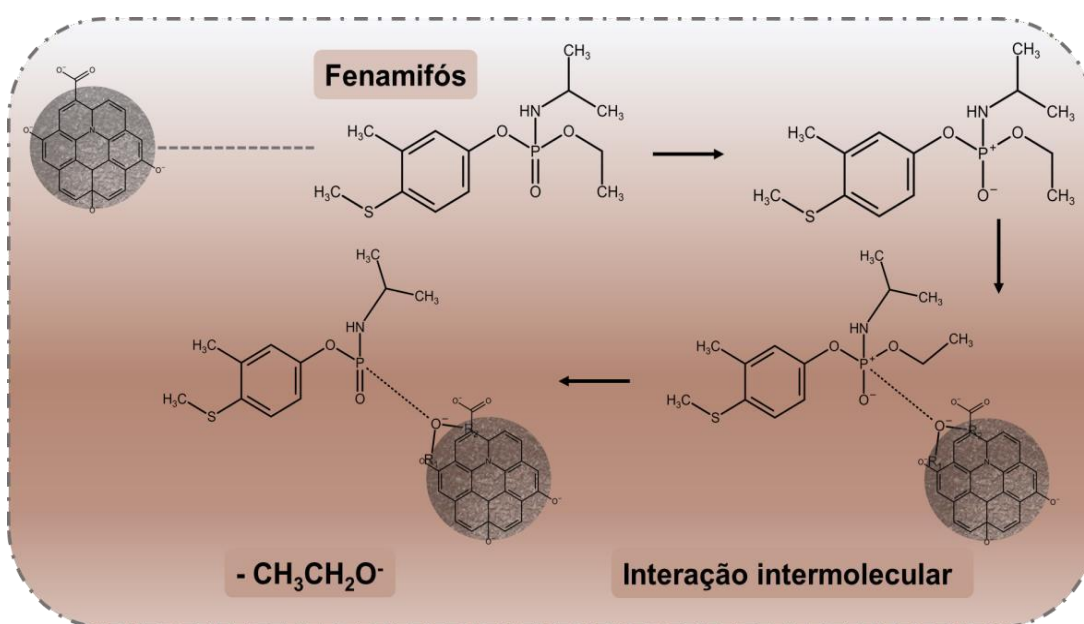
Esse ensaio indicou em que pH ocorreu a melhor interação adsorptiva entre a superfície do biocarvão e o FNP. À vista disso, vale ressaltar que em $\text{pH} = 8,00$, a superfície do biocarvão encontra-se carregada negativamente, como indicado no ensaio de PCZ (4,97).

Avaliando a estrutura do biocarvão e a espécie do analito presente no meio em $\text{pH} = 8,00$, pode-se inferir que a superfície do eletrodo carregada negativamente em contato com o analito nesse pH, fornece um meio que favorece a polarização das moléculas do analito.

Tal ocorrência auxilia as interações intermoleculares entre os grupos oxigenados ricos em elétrons presentes no biocarvão com o fósforo do analito, facilitando a adsorção física e química do analito no eletrodo, além da possibilidade da existência de interações secundárias do tipo $\pi-\pi$ [102].

A Figura 26 apresenta uma proposta de mecanismo de interação entre o fenamifós e os grupos do biocarvão desprotonados, adaptados de estudos que descrevem a interação do nematicida em estudo com a enzima acetilcolinesterase [19].

Figura 26 – Representação de mecanismo proposto para interação intermolecular adsortiva do fenamifós pela superfície funcionalizada do biocarvão.

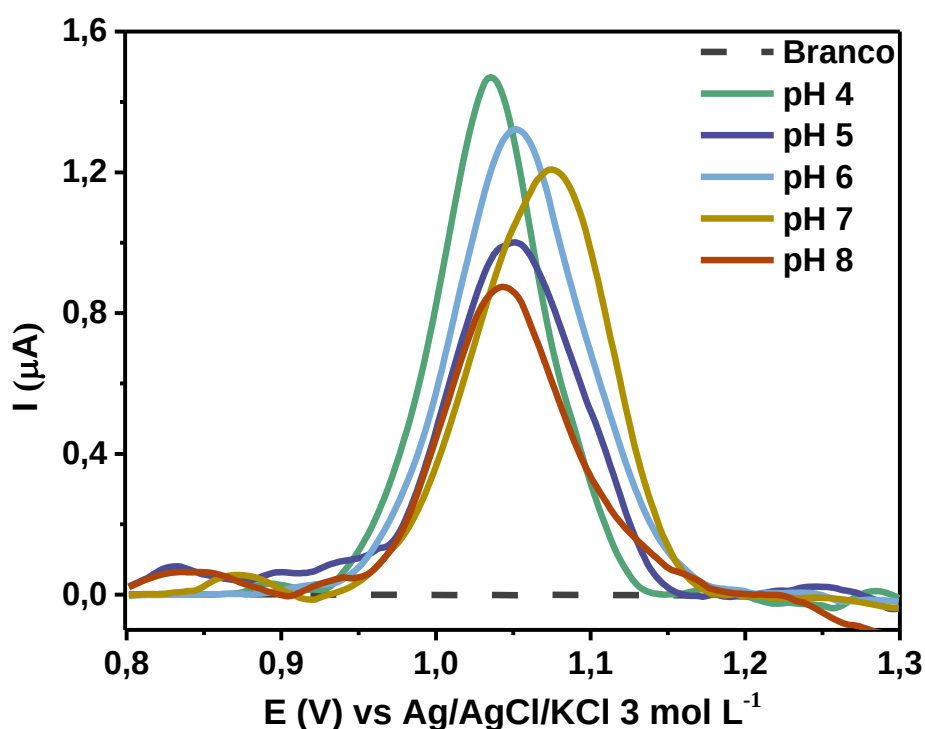


Fonte: Autoria própria.

O mecanismo proposto na Figura 26 indica a aproximação das moléculas do fenamifós pela difusão na dupla camada elétrica da cela eletroquímica com a superfície carregada negativamente devido a presença do modificante rico em elétrons (biocarvão), ocasionando a polarização da ligação P=O do FNP, facilitando assim a interação intermolecular entre o analito com os grupos oxigenados na superfície do biocarvão, mantendo assim a molécula do analito adsorvida na superfície do eletrodo modificado, auxiliando na detecção do FNP no meio proposto.

A Figura 27 apresenta os voltamogramas obtidos através da análise de pH da cela de varredura, em tampão fosfato, com variação de pH (4,00 – 8,00), e mantendo o pH da cela de pré-concentração em pH = 8,00 (condição otimizada), aplicando a metodologia *ex-situ*, com eletrodo modificado a 15%.

Figura 27 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na presença de $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FNP em tampão fosfato para otimização do pH para a cela de varredura nas condições de pH da cela de pré-concentração = 8,00; $(v) = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $(AP) = 40 \text{ mV}$, $(t) = 10 \text{ ms}$, $(TPc) = 3 \text{ min}$.

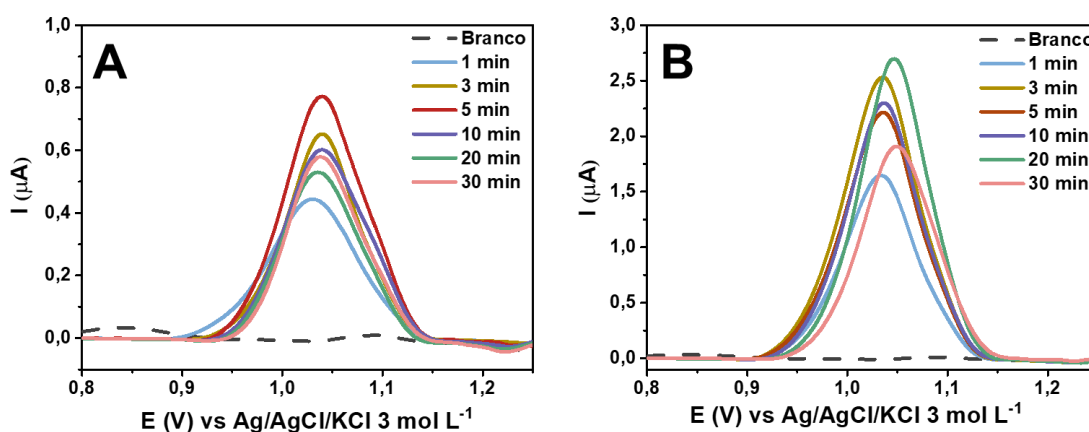


O ensaio realizado indicou que o pH da oxidação eletroquímica que apresentou o melhor sinal de corrente foi no pH = 4,00. É relatado pela literatura que a reação de oxidação do fenamifós é mais efetiva em valores de pH mais ácidos [100,126]. Além disso, o processo de transferência de dois elétrons, envolvido na reação de oxidação do FNP, pode ser facilitado pela presença de grupos vizinhos aos sítios ativos ricos em elétrons que auxiliam na estabilidade do enxofre, grupos tais estão presentes tanto na estrutura do biocarvão, quanto na estrutura do próprio analito.

Curva de Saturação

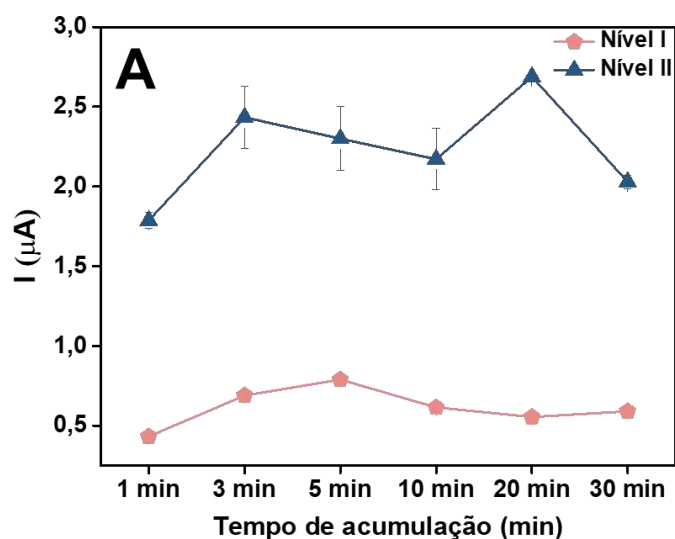
Neste estudo, foram avaliados dois níveis de concentração do FNP ($1,00$ e $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$), para determinar a influência da concentração e do tempo de pré-concentração do analito no sinal analítico. A Figura 28 apresenta os voltamogramas obtidos para o ensaio da curva de saturação.

Figura 28 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de FNP para otimização do tempo de pré-concentração em **(a)** $1,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ e em **(b)** $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão fosfato, com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $AP = 40 \text{ mV}$, $t = 10 \text{ ms}$.



Os resultados das análises voltamétricas (Figura 28a) indicam que a intensidade máxima de corrente na concentração de $1,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ é alcançada em 5 minutos. Já nas análises na faixa de concentração de $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 28b), é observado que a maior intensidade de corrente ocorre em 20 minutos. Diante disso, os dados obtidos foram avaliados por análises estatísticas (ANOVA – $p = 0,05$) para definir se existia uma diferença estatística significativa que justifique o uso de um tempo de pré-concentração de 20 min na influência do sinal eletroquímico do eletrodo. A Figura 29 apresenta um gráfico de dispersão representado pelas intensidades de corrente em função do tempo de pré-concentração em ambas as concentrações e as informações referentes ao teste estatístico aplicado.

Figura 29 – (a) Gráfico das intensidades de corrente em função do tempo de pré-concentração do analito na superfície do eletrodo, e **(b)** ANOVA realizada para análises estatísticas dos dados obtidos no ensaio, para avaliar a variância dos resultados obtidos.



B

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
5 min	3	6.8986E-06	2.3E-06	4.02E-14
20 min	3	7.5889E-06	2.53E-06	7.51E-14

ANOVA

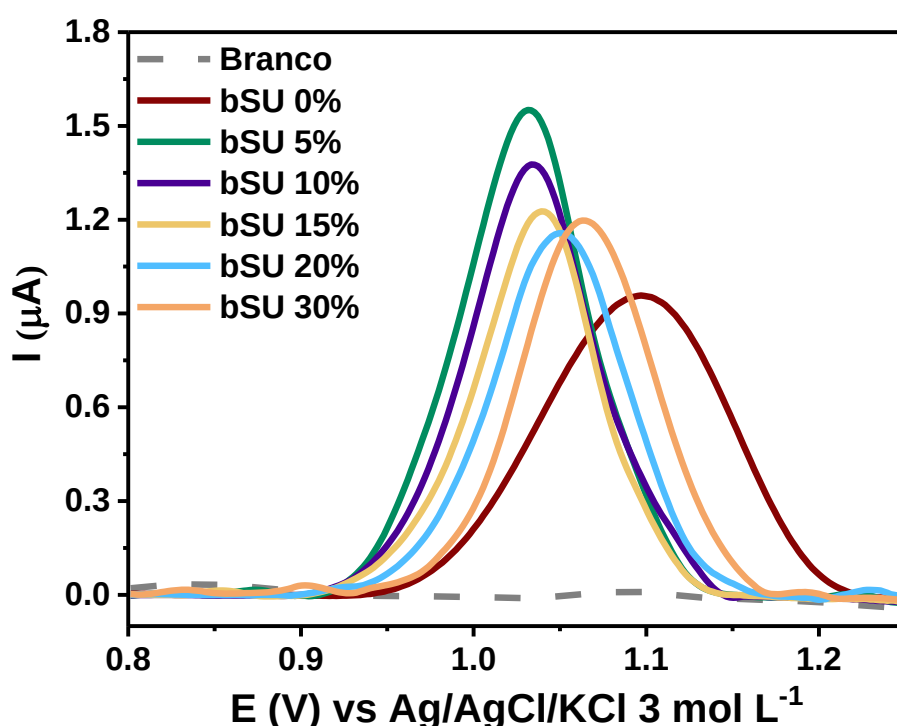
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	7.942E-14	1	7.94E-14	1.377812	0.305593	7.70864742
Dentro dos grupos	2.306E-13	4	5.76E-14			
Total	3.1E-13	5				

Ao avaliar os valores de desvio padrão e a análise estatística realizada, em um intervalo de confiança de 95%, observou-se que não há diferença entre os resultados obtidos nos tempos de 5 e 20 minutos como apresentado na Figura 29b. Vale ressaltar que é importante para o trabalho a minimização do tempo de análise, visto que isso possibilita o aumento da frequência analítica do método, portanto, o tempo de pré-concentração escolhido para o fenamifós na superfície do eletrodo modificado foi de 5 minutos. Além disso, visando uma percepção mais efetiva dos efeitos das otimizações dos parâmetros, foi escolhida a concentração mais alta para otimização das demais condições.

Efeito do teor de modificante

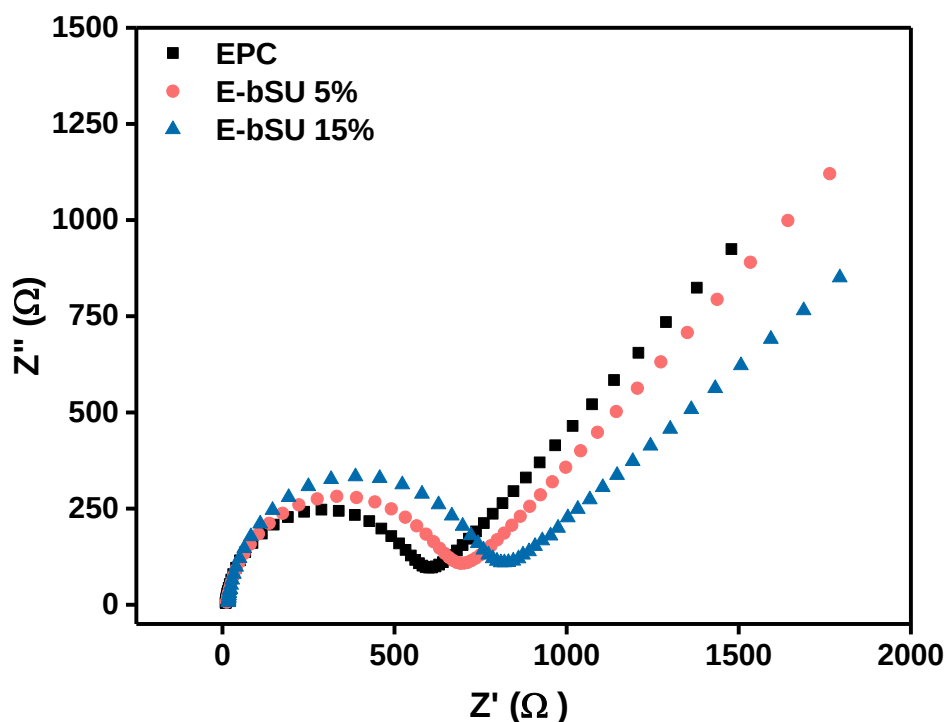
O teor do modificante na composição do eletrodo também foi avaliado, variando entre 5 e 30%. A Figura 30 apresenta os voltamogramas da otimização do teor de biocarvão no eletrodo para detecção de FNP.

Figura 30 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FNP para otimização do teor de modificante do eletrodo em tampão fosfato, com $(v) = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $(AP) = 40 \text{ mV}$, $(t) = 10 \text{ ms}$, $(TPC) = 5 \text{ min}$.



A partir dos dados, foi observado que utilizando uma modificação de 5% foi obtida uma maior intensidade de corrente, ou seja, uma pequena quantidade do modificante foi suficiente para que houvesse uma melhor interação do eletrodo com o FNP. A Figura 31 apresenta o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica realizado com os eletrodos modificados a 15% (condição inicial) e 5% (condição otimizada) para avaliar qual o efeito da redução do teor de modificante na resistência à transferência de carga.

Figura 31 – Análise de impedância eletroquímica em solução Ferri/Ferro $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$, sob potencial de circuito fechado ($0,26\text{V}$), frequência de 100 kHz a $0,1 \text{ Hz}$ e amplitude de 10 mV em metodologia *in-situ*, dos eletrodos sem modificação e com modificação nas condições de 15% (condição inicial) e 5% (condição otimizada) na composição do eletrodo de pasta de carbono.

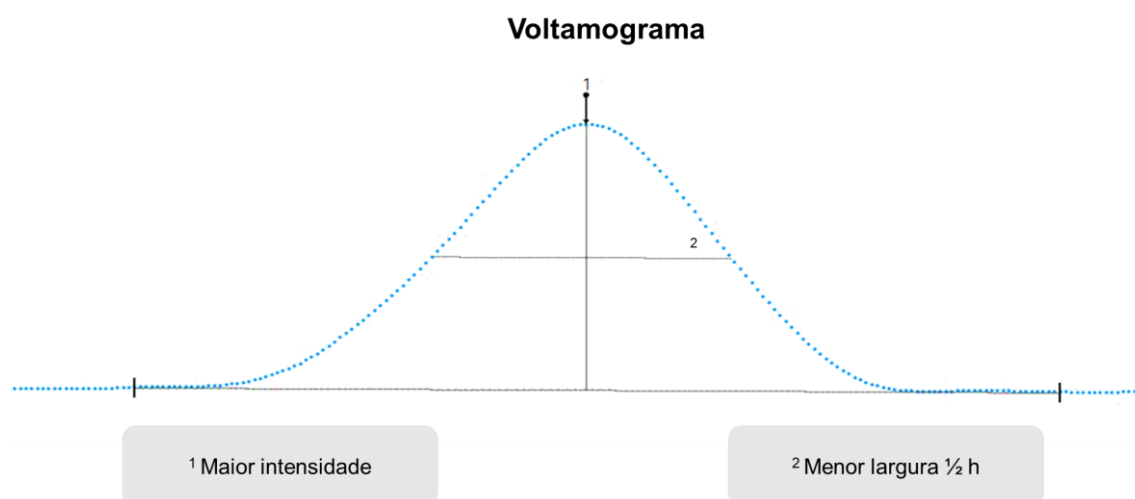


Os resultados obtidos mostraram que a diminuição do sinal eletroquímico com o aumento do teor de modificante é justificado pelo aumento da resistência à transferência de elétrons, com a substituição parcial do grafite pelo biocarvão, uma matriz não condutora. Neste sentido, os resultados obtidos com o eletrodo modificado com 5% de bSU são favoráveis, pois assim como a modificação do eletrodo melhora a sua interação com o analito, não se faz necessário o uso de um elevado teor de modificante na composição para obter uma maior intensidade de corrente. Logo, o teor de bSU escolhido para a realização dos próximos experimentos foi o de 5%.

Efeito dos parâmetros da técnica

Para avaliar o efeito dos parâmetros da técnica na determinação do fenamifós empregando o E-bSU, foram variadas a amplitude e o tempo de pulso, e a velocidade de varredura utilizada nas análises. Visando entender o efeito desses parâmetros, além da intensidade da corrente de pico, foi monitorada a largura à meia altura do pico, como indicado na Figura 32, a qual está relacionada com a influência da corrente capacitiva. Assim ela é capaz de afetar a seletividade do eletrodo na determinação do analito, já que quanto menor o valor da corrente capacitiva, maior é a seletividade do método desenvolvido.

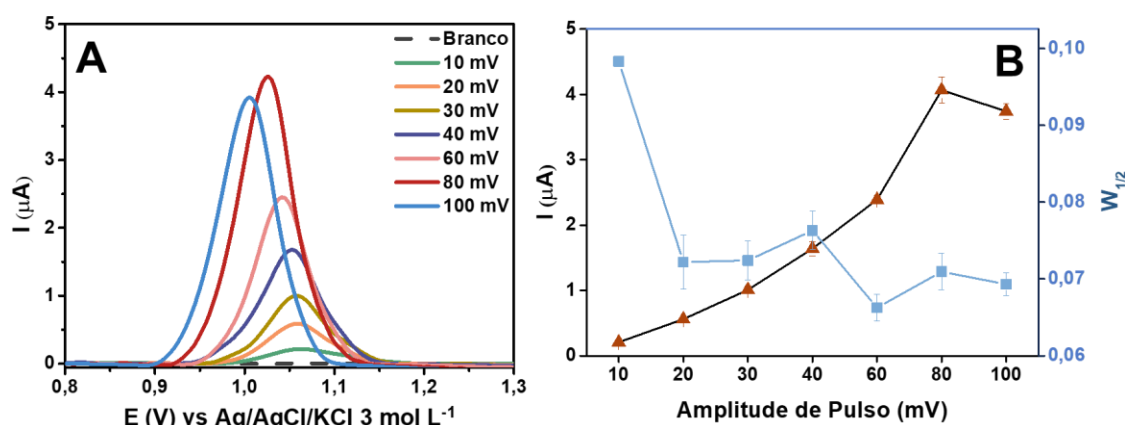
Figura 32 – Representação da avaliação dos parâmetros (intensidade e largura meia altura) para a escolha das melhores condições da técnica para a detecção do fenamifós.



A amplitude de pulso é a diferença entre os potenciais inicial e final e desempenha um papel importante na sensibilidade da técnica. Porém, é importante notar que a corrente pode se tornar não linear em relação à concentração do analito em altas amplitudes de pulso, já que pode ocorrer o alargamento do pico, influenciando então na sobreposição do sinal analítico de interesse e de possíveis interferentes [72]. Com isso, é crucial selecionar a amplitude de pulso adequada para cada aplicação específica,

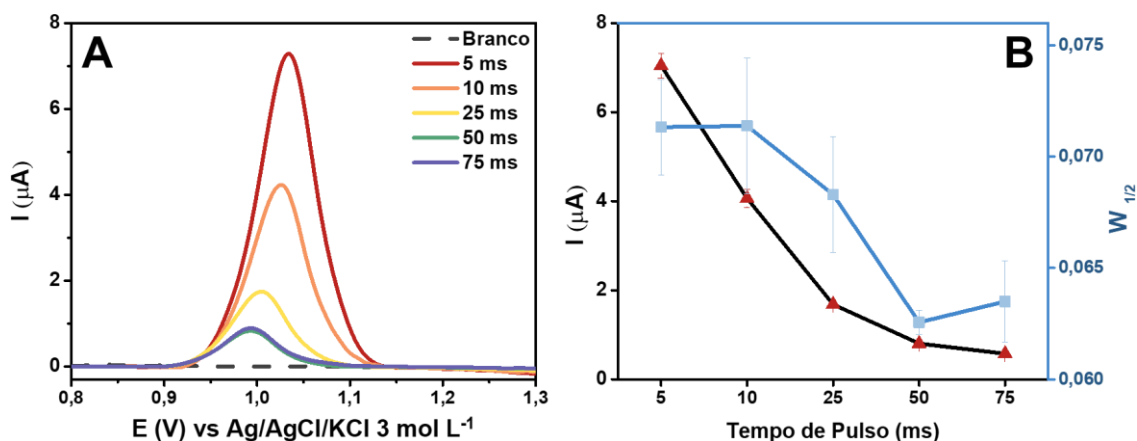
a fim de melhorar a sensibilidade e garantir uma resposta linear e precisa. Visando isso, a amplitude de pulso foi variada entre 10 e 100 mV, e o resultado foi expresso na Figura 33.

Figura 33 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FNP com $(v) = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $(t) = 10 \text{ ms}$, $(\text{TPc}) = 5 \text{ min}$ **(a)** em diferentes amplitudes de pulso empregando a metodologia *ex-situ* e **(b)** Correlação entre as intensidades de corrente e a largura da meia altura do pico de oxidação em função do aumento da amplitude de pulso.



Pelos resultados obtidos, observou-se um aumento na intensidade de corrente até a amplitude de 80 mV, seguido de um sutil decréscimo em 100 mV. Nota-se que ao aumentar a amplitude de pulso, ocorre uma diminuição na largura à meia altura do pico de oxidação como indicado na Figura 32b, acarretando o aumento da seletividade do eletrodo para determinação do analito em função do aumento da amplitude de pulso. Sendo assim, foi selecionada como condição ótima, a amplitude de pulso de 80 mV, pois concilia o aumento da corrente e a diminuição da largura à meia altura do pico de oxidação. Outro parâmetro que influencia na seletividade da técnica é o tempo de pulso, que consiste no tempo durante o qual uma determinada voltagem é aplicada ao eletrodo de trabalho para medir a corrente gerada no sistema. O tempo de pulso foi variado entre 5 e 75 ms, e o resultado está expresso na Figura 34.

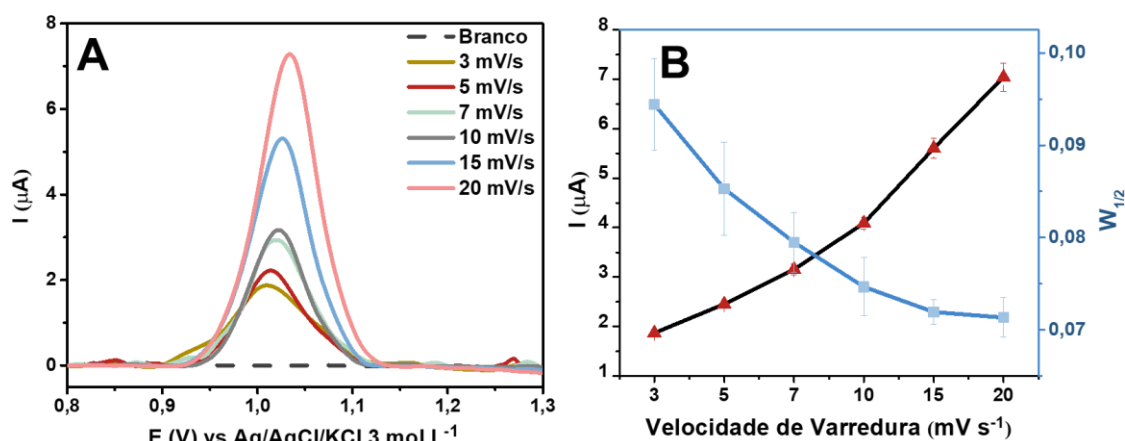
Figura 34 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FNP com $(v) = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $(AP) = 80 \text{ mV}$, $(TPC) = 5 \text{ min}$; **(a)** em diferentes tempos de pulso empregando a metodologia *ex-situ*; e **(b)** Correlação entre as intensidades de corrente e a largura à meia altura do pico de oxidação em função do aumento do tempo de pulso.



A análise dos dados presentes na Figura 33 indica que com o aumento do tempo de pulso há uma redução da intensidade da corrente do pico de oxidação. Mesmo que também ocorra uma diminuição na largura à meia altura dos picos, a diferença entre as intensidades de corrente é significativamente alta, como demonstrado na Figura 33b. Por isso, levando em consideração os critérios estabelecidos, foi optado pelo tempo de pulso de 5 ms como condição ótima.

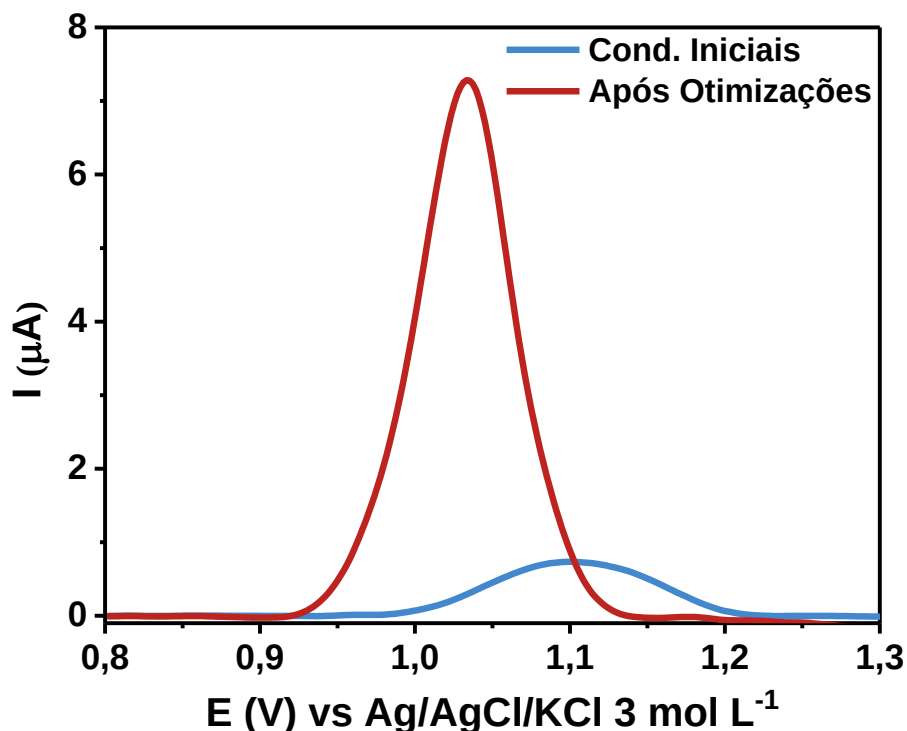
A velocidade de varredura, a qual representa a taxa de variação do potencial aplicado em um determinado tempo, também foi avaliada variando de 3 a 20 mV s^{-1} . Os dados obtidos estão expressos na Figura 35.

Figura 35 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FNP com $(AP) = 80 \text{ mV}$, $(t) = 5 \text{ ms}$, $(TPc) = 5 \text{ min}$ **(a)** em diferentes velocidades de varredura empregando a metodologia *ex-situ*; **(b)** Correlação entre as intensidades de corrente e a largura da meia altura do pico de oxidação em função do aumento da velocidade de varredura.



É observado que com o aumento da velocidade de varredura empregada ocorre também a diminuição da largura à meia altura do sinal analítico, como evidenciado na Figura 34b, tendo como condição ótima a velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Vale ressaltar, que acima da faixa da velocidade de varredura estudada, pode ocorrer maior interferência da corrente capacitiva que, diferente da corrente faradaica, não se relaciona com a concentração da espécie eletroativa, sendo desfavorável para o estudo proposto [72].

A otimização do sistema, bem como o uso de um eletrodo modificado com o biocarvão da semente de uva, apresenta potencial aplicação na detecção sensível e seletiva do analito proposto. O efeito das otimizações, tanto no aumento de corrente quanto em seletividade, foi apresentado na Figura 36.

Figura 36 – Efeito das otimizações dos parâmetros na detecção do FNP.

Após as otimizações, foi observado que o potencial em que ocorre a oxidação do FNP deslocou para valores menos positivos (+1,03 V vs. Ag/AgCl). Além disso, a largura à meia altura do pico de oxidação, após as otimizações, também foi reduzida, melhorando assim a seletividade do eletrodo desenvolvido. Vale ressaltar também o aumento da intensidade da corrente em aproximadamente 6 vezes quando comparada com a análise realizada nas condições iniciais, sendo indicadas na Tabela 10.

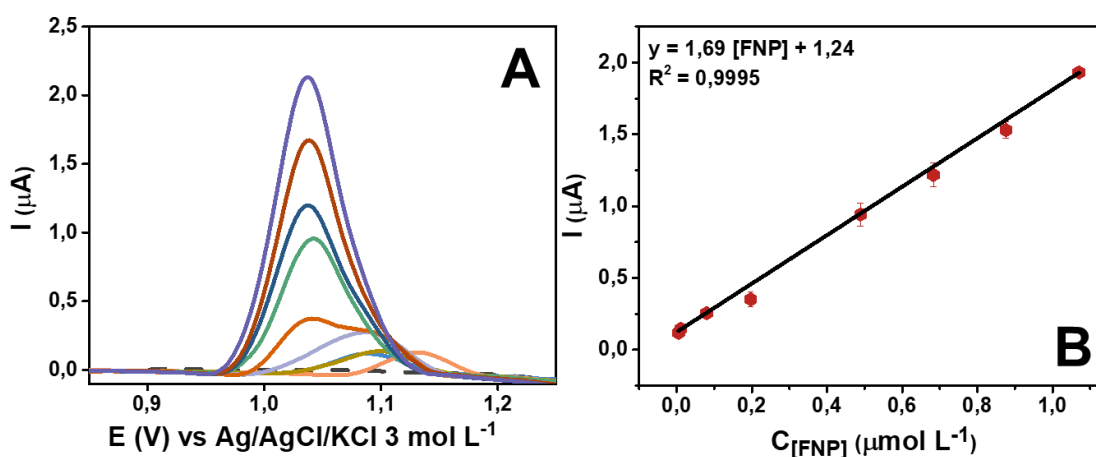
Tabela 10 – Parâmetros otimizados para a determinação de fenamifós.

Parâmetros	Condições Iniciais	Condições Otimizadas
Eletrólito suporte	Tampão B-R	Tampão fosfato
pH de acumulação	6,00	8,00
pH de oxidação	6,00	4,00
Tempo de acumulação	3 minutos	5 minutos
Teor de modificante	15%	5%
Amplitude de pulso	40 mV	80 mV
Tempo de pulso	10 ms	5 ms
Velocidade de varredura	20 mV s ⁻¹	20 mV s ⁻¹

4.2.4. Validação do método

A validação do método desenvolvido foi realizada, inicialmente, avaliando a linearidade da concentração do fenamifós em função da intensidade de corrente obtida na curva analítica, empregando o E-bSU modificado com 5% do biocarvão, sob condições de análise otimizadas. A Figura 37 apresenta os voltamogramas obtidos para a faixa linear de trabalho e a curva analítica (Figura 37b), bem como a equação da regressão linear e o coeficiente de correlação linear (R^2) obtido.

Figura 37 – (a) Voltamogramas de Pulso Diferencial obtidos para a faixa linear de trabalho e **(b)** curva analítica nas condições ótimas indicadas para o E-bSU (5% de bSU), em tampão fosfato, com $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, $AP = 80 \text{ mV}$, $t = 5 \text{ ms}$, $TPc = 5 \text{ min}$.



A construção da curva analítica foi realizada no intervalo de concentração de $5,00 \text{ nmol L}^{-1}$ a $5,70 \mu\text{mol L}^{-1}$. De acordo com os resultados obtidos, foi possível notar a presença de duas regiões lineares, onde a primeira se encontrava na faixa de $5,00 \text{ nmol L}^{-1}$ a $1,10 \mu\text{mol L}^{-1}$ e a segunda de $1,00$ a $5,70 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Apêndice 4). O fenamifós em concentrações acima de $0,16 \mu\text{mol L}^{-1}$ em amostras ambientais, encontra-se acima do limite máximo de resíduos definido pela legislação. Assim, a curva analítica considerada ideal para trabalhar com o analito é a faixa linear de $5,00 \text{ nmol L}^{-1}$ a $1,10 \mu\text{mol L}^{-1}$. Avaliando os dados obtidos através da curva analítica, foi possível calcular os limites de detecção e quantificação através das

fórmulas apresentadas na metodologia (seção 3.3.5). Diante disso, as figuras de mérito analítico estão descritas na Tabela 11.

Tabela 11 – Figuras de mérito analítico obtidas na metodologia desenvolvida.

Figuras de mérito	Valores
Faixa linear	0,005 – 1,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$
Limite de Detecção	0,3 nmol L^{-1}
Limite de Quantificação	0,9 nmol L^{-1}
Sensibilidade	1,69 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$

Comparando as figuras de mérito obtidas nesse trabalho com outros relatados na literatura para a detecção do fenamifós com diferentes eletrodos de trabalho, descrito na Tabela 12, pode-se observar que o eletrodo modificado com biocarvão da semente de uva apresentou uma extensa faixa linear de trabalho, variando de concentrações de 0,005 – 1,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Os valores de LD e LQ obtidos foram menores quando comparados com outros trabalhos presentes na literatura, os quais também demandam um maior custo e/ou apresentam maior dificuldade de preparo, envolvendo muitas etapas, demonstrando assim a eficiência da aplicação do eletrodo modificado com biocarvão da semente de uva para determinação de fenamifós.

Tabela 12 – Comparação entre as figuras de mérito obtidas para determinação de fenamifós empregando E-bSU e os eletrodos de trabalho relatados na literatura.

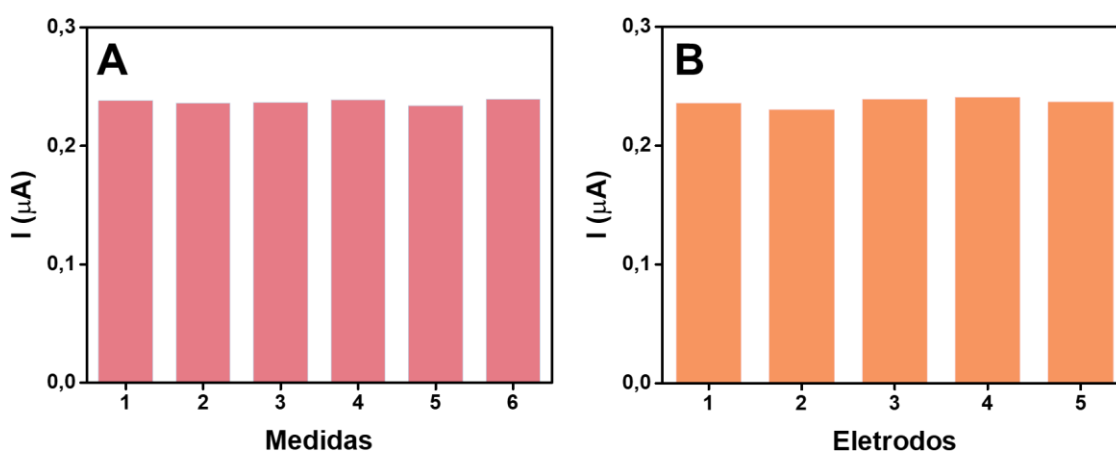
Eletrodos	Técnica	F.L ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ref*
E-bSU	VPD	0,005 – 1,100	0,0003	*
ERGO-SPE	VL	25,0 – 750,0	7,9	[102]
ERGO-SPE	VOQ	0,25 – 25,00	0,067	[102]
Au@MOF-235@g-C ₃ N ₄	VPD	0,01 – 16,40	0,007	[13]
rGO/Cu/CuO-Ag/GCE	VPD	0,03 – 30,00	0,003	[126]
GCE	VOQ	0,50 – 25,00	0,1	[100]
DDB	VOQ	4,95 – 36,7	4,1	[127]
DDB	VOQ	4,95 – 69,0	1,5	[128]
Sm ₂ Sn ₂ O ₇ – LIG/GCE	Amperometria VC	0,01–16,2	0,008	[129]

F.L = Faixa linear; **LD** = Limite de Detecção; ***E-bSU** = este trabalho; **ERGO-SPE** = Eletrodo Impresso modificado com óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente; **Au@MOF-235@g-C₃N₄** = eletrodo de polímero impresso molecularmente em estrutura metal-orgânica/ouro estabilizado em nitreto de carbono grafite; **rGO/Cu/CuO-Ag/GCE** = Eletrodo modificado com Óxido de grafeno reduzido decorado em nanocompósito Cu/CuO-Ag, **Sm₂Sn₂O₇–LIG/GCE** = Eletrodo modificado com grafeno induzido por laser decorado em estanato de samário; **GCE** = Eletrodo de Carbono Vítreo; **DDB** = Eletrodo de Diamante Dopado com Boro; **VPD** = voltametria de pulso diferencial, **VL** = Voltametria Linear; **VOQ** = Voltametria de Onda Quadrada.

Karimi-Maleh e colaboradores (2021) [101] desenvolveram um eletrodo impresso baseado em core-shell de $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MOF-74}$ que apresenta um menor limite de detecção e uma faixa linear em menores concentrações em comparação com o eletrodo desenvolvido nesse trabalho. Porém, ressalta-se a necessidade de um preparo mais elaborado do modificante, como sínteses de core-shell, que aumentam o custo energético e com reagentes para o preparo. Sendo assim, o eletrodo modificado com biocarvão apresenta uma rota sintética mais simples e viável com ótimas figuras de mérito quando comparado a outros eletrodos.

O estudo de repetibilidade *intra-* e *inter-day* do método, foi realizado para o eletrodo modificado com biocarvão da semente de uva (E-bSU), sob condições otimizadas de análise na presença de 5 nmol L^{-1} de FNP em metodologia *ex-situ*. A avaliação da repetibilidade *intra-day*, apresentada na Figura 38a, foi realizada por meio de 6 medidas voltamétricas obtidas utilizando um único eletrodo e o valor de desvio padrão relativo obtido foi de 0,84%. A avaliação da repetibilidade *inter-day*, apresentada na Figura 38b, foi feita a partir de uma medida realizada com cada um dos 5 eletrodos preparados em dias diferentes (0,14, 40, 70, 100 dias), onde o valor de desvio padrão relativo foi de 1,69%.

Figura 38 – Intensidades de corrente obtidas para os ensaios de repetibilidade *intra-day* (a) e *inter-day* (b) do sinal analítico do FNP.



Diante dos resultados obtidos, o eletrodo desenvolvido apresenta ótima repetibilidade *intra-* e *inter-day* mesmo após 100 dias, evidenciando a potencialidade do sensor proposto e a aplicabilidade do biocarvão da semente de uva como modificante de eletrodo para a determinação seletiva do fenamifós em amostras complexas, por apresentar valores de desvio padrão abaixo de 10%.

4.2.5. *Influência de espécie concomitantes*

Para os estudos de seletividade do eletrodo, foi avaliado o comportamento do sinal analítico do fenamifós ($1,00 \mu\text{mol L}^{-1}$) na presença de 10 espécies concomitantes, em 3 concentrações diferentes. Os resultados estão dispostos na Tabela 13.

Tabela 13 – Estudo de seletividade do eletrodo modificado com biocarvão da semente de uva a 5% para determinação de fenamifós.

Compostos	Seletividade		
	Níveis de concentração (Concomitante:FNP)		
	0,1:1,0	1,0:1,0	10:1,0
Bisfenol	101,3%	108,5%	90,37%
Fenol	99,30%	102,3%	93,26%
Glicose	98,72%	95,26%	93,24%
Diuron	94,78%	95,25%	94,29%
Na ₂ CO ₃	95,28%	100,7%	106,1%
MgSO ₄	100,3%	93,72%	101,0%
Al(NO ₃) ₃	101,6%	97,24%	104,6%
KBr	102,3%	101,7%	104,5%
Na(CH ₃ COO)	102,3%	95,73%	67,38%
CaCl ₂	100,6%	95,72%	97,91%

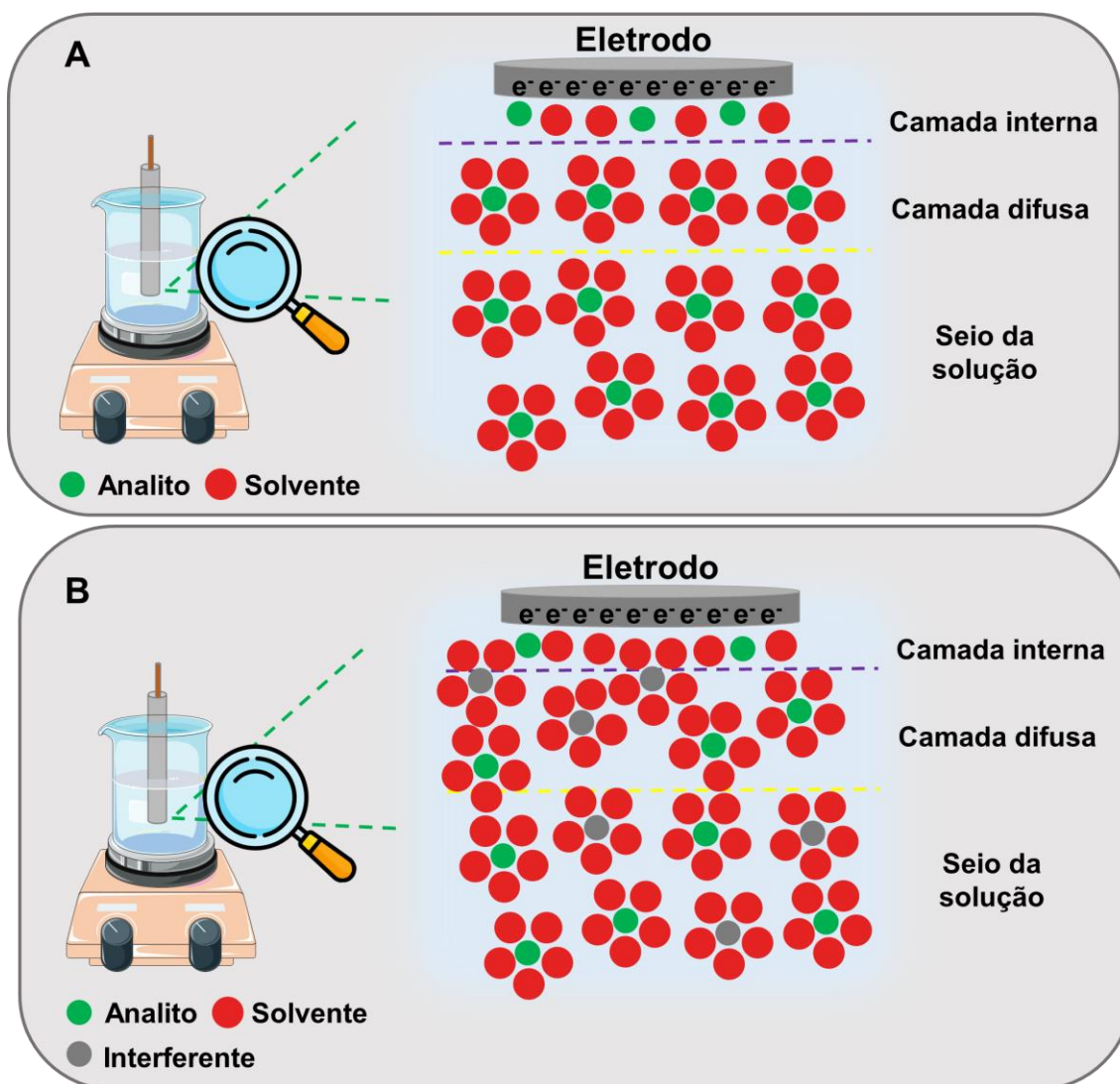
Foi possível notar que o eletrodo apresenta uma alta seletividade, sendo que apenas um dos compostos apresentou interferência maior que 10% no nível de maior concentração, o acetato de sódio. Esse resultado pode contribuir para o entendimento da interação entre os íons acetato presente no meio com o analito, os quais dificultam a interação do FNP com o eletrodo, como foi demonstrado no estudo de eletrólito suporte.

O íon acetato (CH_3COO^-) é estabilizado pela ressonância eletrônica, o que favorece ainda mais a interação intermolecular com o fósforo do FNP após a aproximação dessa densidade eletrônica, gerando a polarização da ligação $\text{P}=\text{O}$ no analito, diminuindo a disponibilidade do mesmo para adsorção na superfície do eletrodo desenvolvido [19].

Além disso, outra possibilidade é que a presença desse íon no meio, o qual apresenta uma menor área superficial topológica, pode gerar o seu acúmulo nos sítios ativos do eletrodo, dificultando a interação do analito com a superfície do sensor, diminuindo assim a detectabilidade do fenamifós, na presença de íons acetatos com concentração superior ao do composto alvo.

A Figura 39 indica uma representação da interface do eletrodo na presença do analito sem (Fig. 39a) e com interferência de íons (Fig.39b). Essa reestruturação na camada próxima a superfície do eletrodo que está em contato com o eletrólito suporte é dependente da carga elétrica, visando a manter a neutralidade elétrica do sistema. A dupla camada elétrica formada apresenta uma região (camada interna) que não permite a mobilidade das moléculas do solvente, fornecendo uma adsorção direta na superfície do eletrodo, podendo ser interações químicas ou físicas [130].

Figura 39 – Representação da dupla camada elétrica na presença do analito **(a)** sem e **(b)** com interferência de compostos concomitantes.



Fonte: Adaptado de Silva (2023) [69].

A segunda região conhecida como cama externa (difusa), apresenta as moléculas dos analitos solvatadas e uma maior mobilidade, possibilitando a atração dos analitos pelo eletrodo através de interações de longo alcance [69,130]. Esse comportamento, pode ter sido afetado pela presença dos íons acetatos, pela possibilidade desse íon, que possui uma menor área superficial topológica polar, apresentar uma melhor mobilidade na camada externa da dupla camada elétrica se acumulando entre as duas camadas. Assim, dificultando a interação a longo alcance do analito com o eletrodo, reduzindo assim a quantidade de moléculas do analito a serem adsorvidas

na superfície do eletrodo e a resposta analítica.

4.2.6. Detecção do FNP em amostras complexas

O eletrodo modificado com 5% de biocarvão (E-bSU) foi aplicado com êxito para análise das amostras de água da torneira (Apêndice 5), água do rio (Apêndice 6) e suco de uva (Apêndice 7) fortificadas com o fenamifós, em três níveis de concentração, expressos na Tabela 14.

Tabela 14 – Estudo de adição e recuperação do fenamifós nas amostras analisadas.

Amostras	Cadd (nmol L ⁻¹)	Cobt (nmol L ⁻¹)	Recuperação (%)
Água potável	5,96	6,35	106,58 ± 2,32
	7,45	7,81	104,98 ± 4,78
	9,90	10,00	101,19 ± 3,41
Água do rio	5,96	5,99	100,39 ± 1,05
	6,46	6,44	99,75 ± 3,67
	7,44	8,09	108,67 ± 0,53
Suco de uva	5,96	6,09	102,12 ± 3,39
	7,44	8,17	109,86 ± 3,44
	9,90	10,60	107,52 ± 0,53

Cadd – concentração adicionada; **Cobt** – concentração obtida.

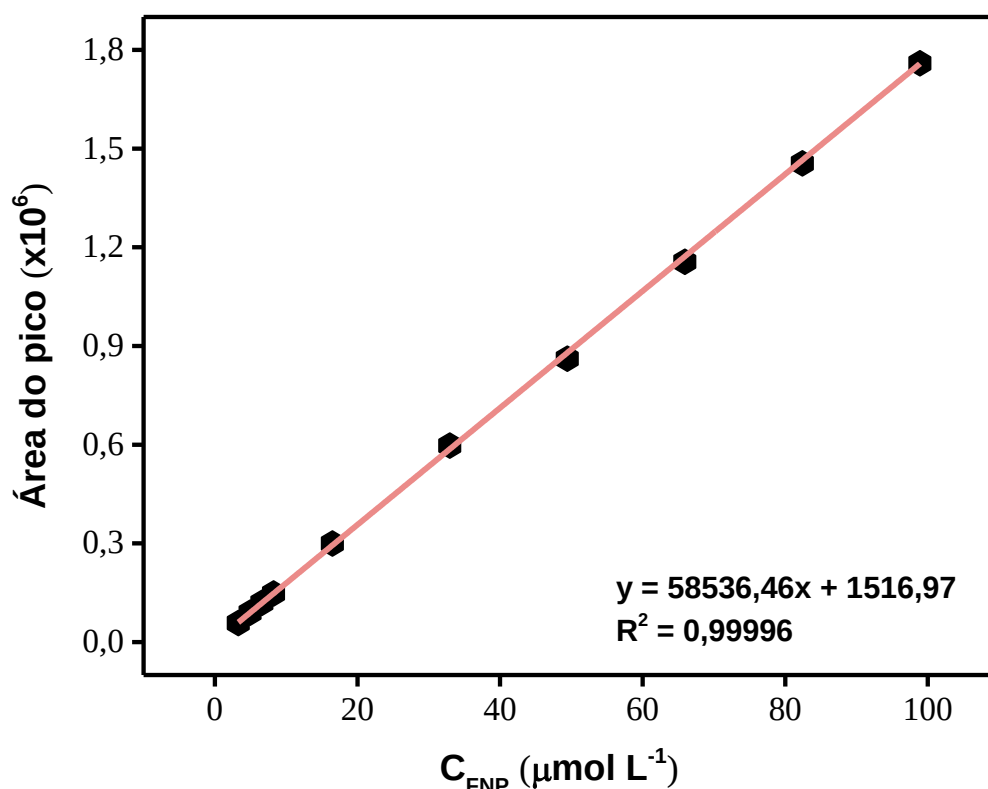
As recuperações observadas através da extrapolação das retas resultaram em valores entre 99,75 – 109,86%, indicando assim a eficiência

do sensor desenvolvido para a detecção do analito proposto, em amostras que não necessitaram de um pré-tratamento, reforçando as informações observadas acerca da seletividade e sensibilidade do método desenvolvido.

4.3. Análise Cromatográfica

As análises cromatográficas foram realizadas com o intuito de comparar a sensibilidade de um método já consolidado e validado pela literatura [6], com os resultados obtidos pelo método eletroanalítico desenvolvido. Para tal, foi obtida uma curva analítica e calculados os limites de detecção e quantificação, para efeito comparativo. A Figura 39 apresenta a curva analítica e a equação da reta obtida pela regressão linear da área do pico cromatográfico em função da concentração do analito.

Figura 39 – Faixa linear e regressão para análise cromatográfica do fenamifós.



A faixa linear de trabalho obtida foi entre 3,30 – 99,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e os limites de detecção e quantificação obtidos foram de 1,67 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e

5,05 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Os LD e LQ observados são superiores aos valores de concentração de FNP que foram empregados para a recuperação nas amostras analisadas pelo método eletroquímico, evidenciando assim a maior sensibilidade da técnica eletroquímica para análise direta do analito presente nas amostras. Além disso, os valores de LD e LQ do método cromatográfico são superiores ao valor de limite máximo residual da legislação ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ / $0,16 \mu\text{mol L}^{-1}$), indicando que o método cromatográfico, quando comparado ao método eletroquímico desenvolvido, apresenta menor sensibilidade e menor aplicabilidade.

5 CONCLUSÕES

O biocarvão proveniente da biomassa da semente de uva apresentou propriedades químicas e morfológicas apropriadas para potencial aplicação como eletrodo, visando a determinação de fenamifós. As caracterizações realizadas evidenciaram que o b-SU é um material rico em carbono, com a presença de poros e cavidades em sua superfície, além de apresentar alguns grupos funcionais oxigenados que atuam favorecendo a interação do analito com o eletrodo proposto.

O eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão da semente de uva apresentou um desempenho acima do eletrodo sem modificação, indicando que há potencialidade para aplicação do E-bSU na determinação do analito. Além disso, a otimização dos parâmetros do meio de análise e da técnica resultou num aumento do sinal analítico em 6 vezes, evidenciando a importância das otimizações realizadas.

A validação da eficiência do E-bSU foi comprovada a partir da curva analítica, apresentando uma faixa linear ideal de trabalho e obtendo LD e LQ que demonstram a eficiência do eletrodo desenvolvido, quando comparados com outros trabalhos da literatura. Foi observado que o eletrodo proposto apresentou ótima repetibilidade *intra-* e *inter-day* e seletividade na determinação do FNP.

Ao comparar as figuras de mérito do método eletroquímico e cromatográfico aplicado, foi observado que o método eletroquímico apresentou melhor sensibilidade, seletividade e maior eficiência para análise do fenamifós nas condições avaliadas nesse trabalho.

O sensor eletroquímico apresentou um ótimo desempenho para detecção de fenamifós em amostras de suco de uva, água do rio e água da torneira, ressaltando que não houve necessidade de nenhum pré-tratamento das amostras antes da realização dos experimentos. As amostras de água apresentaram facilidade de análise, permitindo que o meio de pré-concentração do analito fosse composto de amostra, indicando potencial para aplicação direta, necessitando apenas de uma avaliação de pH para aplicar o sensor desenvolvido na condição otimizada.

6 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

- Propor, a partir de estudos teóricos, as possíveis interações que possam ocorrer na superfície do eletrodo;
- Avaliar o efeito da ativação química no biocarvão da semente de uva na modificação do eletrodo para quantificação de fenamifós.

7 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

ARTIGOS PUBLICADOS

1. Silva, Jonatas de Oliveira S.; Granja, Honnara S.; Santos, José Felipe; Freitas, Lisiane S.; Sussuchi, Eliana M. ***Biochar and hydrochar in the development and application of electrochemical devices in the sensing and degradation of target compounds: A mini-review of the recent contributions of 2020-2023.*** *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2024**, 35(1),1-18.
2. Silva, Jonatas de Oliveira S.; Santos, José Felipe; Granja, Honnara S.; Wandson S. Almeida; Loeser, Thiago F. L.; Freitas, Lisiane S.; Bergamini, Márcio F.; Marcolino-Junior, Luiz H.; Sussuchi, Eliana M. ***Simultaneous determination of carbendazim and carbaryl pesticides in water bodies samples using a new voltammetric sensor based on Moringa oleifera biochar.*** *Chemosphere*. **2024**, 347,140707.

MANUSCRITOS EM PREPARAÇÃO

1. Granja, Honnara S.; Silva, Jonatas de Oliveira S.; Bispo, Diego F.; Sussuchi, Eliana M.; Freitas, Lisiane S. ***Electrochemical sensor based on Vitis vinífera grape seed biochar for selective and sensitive determination of fenamiphos.***
2. Granja, Honnara S.; Bispo, Diego F.; Freitas, Lisiane S. ***Sequential solid-liquid extraction methodology for determination os organic compounds in bio-oil.***

8 REFERÊNCIAS

- [1] P.J. Landrigan, R. Fuller, N.J.R. Acosta, O. Adeyi, R. Arnold, N. (Nil) Basu, A.B. Baldé, R. Bertollini, S. Bose-O'Reilly, J.I. Boufford, P.N. Breyse, T. Chiles, C. Mahidol, A.M. Coll-Seck, M.L. Cropper, J. Fobil, V. Fuster, M. Greenstone, A. Haines, D. Hanrahan, D. Hunter, M. Khare, A. Krupnick, B. Lanphear, B. Lohani, K. Martin, K. V Mathiasen, M.A. McTeer, C.J.L. Murray, J.D. Ndahimananjara, F. Perera, J. Potočník, A.S. Preker, J. Ramesh, J. Rockström, C. Salinas, L.D. Samson, K. Sandilya, P.D. Sly, K.R. Smith, A. Steiner, R.B. Stewart, W.A. Suk, O.C.P. van Schayck, G.N. Yadama, K. Yumkella, M. Zhong, The Lancet Commission on pollution and health, *The Lancet* 391 (2018) 462–512. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(17\)32345-0](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(17)32345-0).
- [2] F. Maggi, F.H.M. Tang, A.J. Black, G.B. Marks, A. McBratney, The pesticide health risk index - An application to the world's countries, *Science of The Total Environment* 801 (2021) 149731. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149731>.
- [3] S.C. Hess, Agrotóxicos no Brasil: panorama dos produtos entre 2019 e 2022, 2022.
- [4] P. Huang, W. Wu, M. Li, Z. Li, L. Pan, T. Ahamad, S.M. Alshehri, Y. Bando, Y. Yamauchi, X. Xu, Metal-organic framework-based nanoarchitectonics: A promising material platform for electrochemical detection of organophosphorus pesticides, *Coord Chem Rev* 501 (2024) 215534. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215534>.
- [5] M.C.O. Souza, J.C. Cruz, C.A. Cesila, N. Gonzalez, B.A. Rocha, J.A. Adeyemi, M. Nadal, J.L. Domingo, F. Barbosa, Recent trends in pesticides in crops: A critical review of the duality of risks-benefits and the Brazilian legislation issue, *Environ Res* 228 (2023) 115811. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115811>.
- [6] C. Nasraoui, N. Jaoued-Grayaa, L. Vanoye, Y. Chevalier, S. Hbaieb, Development of molecularly imprinted polymer for the selective recognition of the weakly interacting fenamiphos molecule, *Eur Polym J* 177 (2022) 111441. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111441>.
- [7] E. Nur Çenet, Z. Aydin, M. Keleş, M. Bayrakci, A highly sensitive fluorescent sensor for fenamiphos detection in vegetable samples and living cells based-on an enzyme free system, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 284 (2023) 121798. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121798>.
- [8] H.T. G. Barboza, X. P. R. do Nascimento, O. F. Silva, A. G. Soares, J. B. N. DaCosta, Organophosphorus Compounds and their Role in Agriculture, *Revista Virtual de Química* 10 (2018) 172–193. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180015>.
- [9] Ministério da Saúde, Instrução Normativa - IN No 145, DE 29 DE ABRIL DE 2022, 2022.
- [10] P. Clausing, L. Luig, J. Uhhahn, W. Beushausen, Agrotóxicos da Bayer e BASF: dois pesos e duas medidas, *Fundação Rosa Luxemburgo Brasil e Paraguai* (2021).
- [11] N.C.P. de Albuquerque, D.B. Carrão, M.D. Habenschus, F.S. Fonseca, R. Moreira da Silva, N.P. Lopes, B.A. Rocha, F. Barbosa Júnior, A.R.M. de Oliveira, Risk assessment of the chiral pesticide fenamiphos in a human model: Cytochrome P450 phenotyping and inhibition studies, *Food and Chemical Toxicology* 146 (2020) 111826.

- <https://doi.org/10.1016/j.fct.2020.111826>.
- [12] R.M. Carvalho, DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS UTILIZANDO DISPOSITIVO MICROFLUÍDICO E TÉCNICAS DE DETECÇÃO ELETROQUÍMICAS, Dissertação de Mestrado, Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2021.
 - [13] M. Mehmandoust, N. Erk, M. Naser, M. Soylak, Molecularly imprinted polymer film loaded on the metal–organic framework with improved performance using stabilized gold-doped graphite carbon nitride nanosheets for the single-step detection of Fenamiphos, *Food Chem* 404 (2023) 134627. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134627>.
 - [14] R. Kumar Mishra, D. Jaya Prasanna Kumar, A. Narula, S. Minnat Chistie, S. Ullhas Naik, Production and beneficial impact of biochar for environmental application: A review on types of feedstocks, chemical compositions, operating parameters, techno-economic study, and life cycle assessment, *Fuel* 343 (2023) 127968. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127968>.
 - [15] J. Silva, H. Granja, J. dos Santos, L. Freitas, E. Sussuchi, Biochar and Hydrochar in the Development and Application of Electrochemical Devices in the Sensing and Degradation of Target Compounds: A Mini-Review of the Recent Contributions of 2020-2023, *J Braz Chem Soc* (2024). <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20230143>.
 - [16] S. Rawat, C.-T. Wang, C.-H. Lay, S. Hotha, T. Bhaskar, Sustainable biochar for advanced electrochemical/energy storage applications, *J Energy Storage* 63 (2023) 107115. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107115>.
 - [17] M.Z. Rahman, T. Edvinsson, P. Kwong, Biochar for electrochemical applications, *Curr Opin Green Sustain Chem* 23 (2020) 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.04.007>.
 - [18] A.F. Ferreira, J.P. Ribau, M. Costa, A decision support method for biochars characterization from carbonization of grape pomace, *Biomass Bioenergy* 145 (2021) 105946. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105946>.
 - [19] T.C. Pietralonga, S.Q.B. Gonçalves, T.C.C. França, A. da S. Gonçalves, ESTUDO COMPUTACIONAL DE REATIVADORES DA ACETILCOLINESTERASE INIBIDA PELO PESTICIDA AGRÍCOLA FENAMIFÓS, *Revista Ifes Ciência* 1 (2015) 51–64. <https://doi.org/10.36524/ric.v1i2.306>.
 - [20] M. Mujtaba, L. Fernandes Fraceto, M. Fazeli, S. Mukherjee, S.M. Savassa, G. Araujo de Medeiros, A. do Espírito Santo Pereira, S.D. Mancini, J. Lipponen, F. Vilaplana, Lignocellulosic biomass from agricultural waste to the circular economy: a review with focus on biofuels, biocomposites and bioplastics, *J Clean Prod* 402 (2023) 136815. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136815>.
 - [21] S. Fawzy, A.I. Osman, J. Doran, D.W. Rooney, Strategies for mitigation of climate change: a review, *Environ Chem Lett* 18 (2020) 2069–2094. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01059-w>.
 - [22] J. González-Arias, M.E. Sánchez, J. Cara-Jiménez, F.M. Baena-Moreno, Z. Zhang, Hydrothermal carbonization of biomass and waste: A review, *Environ Chem Lett* 20 (2022) 211–221. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01311-x>.
 - [23] T. Raj, K. Chandrasekhar, A. Naresh Kumar, S.-H. Kim, Lignocellulosic

- biomass as renewable feedstock for biodegradable and recyclable plastics production: A sustainable approach, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 158 (2022) 112130. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112130>.
- [24] M. Jayakumar, G.T. Gindaba, K.B. Gebeyehu, S. Periyasamy, A. Jabesa, G. Baskar, B.I. John, A. Pugazhendhi, Bioethanol production from agricultural residues as lignocellulosic biomass feedstock's waste valorization approach: A comprehensive review, *Science of The Total Environment* 879 (2023) 163158. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163158>.
- [25] P. Shen, Q. Tang, X. Chen, Z. Li, Nanocrystalline cellulose extracted from bast fibers: Preparation, characterization, and application, *Carbohydr Polym* 290 (2022) 119462. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119462>.
- [26] V.A. Barbash, O. V. Yashchenko, Preparation and application of nanocellulose from non-wood plants to improve the quality of paper and cardboard, *Appl Nanosci* 10 (2020) 2705–2716. <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01242-8>.
- [27] H. Ma, Z. Cheng, X. Li, B. Li, Y. Fu, J. Jiang, Advances and challenges of cellulose functional materials in sensors, *Journal of Bioresources and Bioproducts* 8 (2023) 15–32. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2022.11.001>.
- [28] E. Mahlamäki, I. Schlapp-Hackl, M. Rissanen, M. Hummel, M. Mäkelä, Discriminating the viscoelastic properties of cellulose textile fibers for recycling, *Resour Conserv Recycl* 193 (2023) 106984. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.106984>.
- [29] L. Sallustio, A.L. Harfouche, L. Salvati, M. Marchetti, P. Corona, Evaluating the potential of marginal lands available for sustainable cellulosic biofuel production in Italy, *Socioecon Plann Sci* 82 (2022) 101309. <https://doi.org/10.1016/j.seps.2022.101309>.
- [30] G. Gadaleta, S. De Gisi, Z.K. Chong, J. Heerenklage, M. Notarnicola, K. Kuchta, L. Cafiero, M. Oliviero, A. Sorrentino, C. Picuno, Degradation of thermoplastic cellulose acetate-based bioplastics by full-scale experimentation of industrial anaerobic digestion and composting, *Chemical Engineering Journal* 462 (2023) 142301. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142301>.
- [31] W. Deng, Y. Feng, J. Fu, H. Guo, Y. Guo, B. Han, Z. Jiang, L. Kong, C. Li, H. Liu, P.T.T. Nguyen, P. Ren, F. Wang, S. Wang, Y. Wang, Y. Wang, S.S. Wong, K. Yan, N. Yan, X. Yang, Y. Zhang, Z. Zhang, X. Zeng, H. Zhou, Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into chemicals and fuels, *Green Energy & Environment* 8 (2023) 10–114. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.07.003>.
- [32] L. dos S. Freitas, R.M. Santos, D.F. Bispo, T.B. Massa, T.V. Barros, L.C. Filho, A. Wisniewski Jr., A.D. Gondim, A.M. de M. Araújo, R. de O. Lima, J.H.M. Luna, J.J. Marques, A.L.D. Ramos, J.K. Schneider, T. Schena, L.C. Krause, T.R. Bjerk, E.B. Caramão, A.R. dos S. Gois, S. da C.A. Cerqueira, W.R. da Silva, I.S.C. Carregosa, J.M. Santos, J.A. Melo, *Energia da Biomassa: termoconversão e seus produtos*, Brazil Publishing, 2020. <https://doi.org/10.31012/978-65-5861-079-3>.
- [33] S. Zhong, B. Zhang, C. Liu, A. Shujaa aldeen, S. Mwenya, H. Zhang, A minireview on catalytic fast co-pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil upgrading via enhancing monocyclic aromatics, *J Anal Appl Pyrolysis* 164 (2022) 105544. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105544>.

- [34] W.D.H. Schneider, A.J.P. Dillon, M. Camassola, Lignin nanoparticles enter the scene: A promising versatile green tool for multiple applications, *Biotechnol Adv* 47 (2021) 107685. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2020.107685>.
- [35] Y. Zhang, S. Ni, X. Wang, W. Zhang, L. Lagerquist, M. Qin, S. Willför, C. Xu, P. Fatehi, Ultrafast adsorption of heavy metal ions onto functionalized lignin-based hybrid magnetic nanoparticles, *Chemical Engineering Journal* 372 (2019) 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.111>.
- [36] P. Figueiredo, K. Lintinen, J.T. Hirvonen, M.A. Kostianinen, H.A. Santos, Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications, *Prog Mater Sci* 93 (2018) 233–269. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.12.001>.
- [37] M. Sun, Q. Wang, H. Di, A review of lignocellulosic biomass-based shape-stable composite phase change materials, *J Energy Storage* 73 (2023) 109114. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109114>.
- [38] U.A. Camargo, *Cultivares - Uva para processamento*, Embrapa (2021).
- [39] Q. Jin, S.F. O'Keefe, A.C. Stewart, A.P. Neilson, Y.-T. Kim, H. Huang, Techno-economic analysis of a grape pomace biorefinery: Production of seed oil, polyphenols, and biochar, *Food and Bioproducts Processing* 127 (2021) 139–151. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2021.02.002>.
- [40] Y. Chen, J. Wen, Z. Deng, X. Pan, X. Xie, C. Peng, Effective utilization of food wastes: Bioactivity of grape seed extraction and its application in food industry, *J Funct Foods* 73 (2020) 104113. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2020.104113>.
- [41] S. Foshati, F. Nouripour, E. Sadeghi, R. Amani, The effect of grape (*Vitis vinifera*) seed extract supplementation on flow-mediated dilation, blood pressure, and heart rate: A systematic review and meta-analysis of controlled trials with duration- and dose-response analysis, *Pharmacol Res* 175 (2022) 105905. <https://doi.org/10.1016/j.phrs.2021.105905>.
- [42] E. Madadian, J. Rahimi, M. Mohebbi, D.S.A. Simakov, Grape pomace as an energy source for the food industry: A thermochemical and kinetic analysis, *Food and Bioproducts Processing* 132 (2022) 177–187. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2022.01.006>.
- [43] O. Sanahuja-Parejo, A. Veses, M.V. Navarro, J.M. López, R. Murillo, M.S. Callén, T. García, Catalytic co-pyrolysis of grape seeds and waste tyres for the production of drop-in biofuels, *Energy Convers Manag* 171 (2018) 1202–1212. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.053>.
- [44] M.E.B. Carvalho, *Avaliação do potencial energético da biomassa disposta em lixões do semiárido cearense*, Monografia, Universidade Federal do Ceará, 2021.
- [45] V.K. Vaithyanathan, B. Goyette, R. Rajagopal, A critical review of the transformation of biomass into commodity chemicals: Prominence of pretreatments, *Environmental Challenges* 11 (2023) 100700. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2023.100700>.
- [46] G. Sandner, V. Stadlbauer, N. Sadova, C. Neuhauser, B. Schwarzingler, L. Karlsberger, K. Hangweirer, K. Antensteiner, A. Stallinger, T. Aumiller, J. Weghuber, Grape seed extract improves intestinal barrier integrity and performance: Evidence from in vitro, *Caenorhabditis elegans* and *Drosophila melanogaster* experiments and a study with growing broilers, *Food Biosci* 52 (2023) 102483. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2023.102483>.

- [47] J.H. El Achkar, T. Lendormi, Z. Hobaika, D. Salameh, N. Louka, R.G. Maroun, J.-L. Lanoisellé, Anaerobic digestion of nine varieties of grape pomace: Correlation between biochemical composition and methane production, *Biomass Bioenergy* 107 (2017) 335–344. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.10.030>.
- [48] J.H. El Achkar, T. Lendormi, D. Salameh, N. Louka, R.G. Maroun, J.-L. Lanoisellé, Z. Hobaika, Anaerobic digestion of grape pomace: Effect of the hydraulic retention time on process performance and fibers degradability, *Waste Management* 71 (2018) 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.005>.
- [49] A. Shafizadeh, H. Rastegari, H. Shahbeik, H. Mobli, J. Pan, W. Peng, G. Li, M. Tabatabaei, M. Aghbashlo, A critical review of the use of nanomaterials in the biomass pyrolysis process, *J Clean Prod* 400 (2023) 136705. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136705>.
- [50] H. Liu, G. Xu, G. Li, Autocatalytic sludge pyrolysis by biochar derived from pharmaceutical sludge for biogas upgrading, *Energy* 229 (2021) 120802. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120802>.
- [51] J. Luo, R. Ma, J. Lin, S. Sun, G. Gong, J. Sun, Y. Chen, N. Ma, Review of microwave pyrolysis of sludge to produce high quality biogas: Multi-perspectives process optimization and critical issues proposal, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 173 (2023) 113107. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113107>.
- [52] F. Amalina, A. Syukor Abd Razak, S. Krishnan, H. Sulaiman, A.W. Zularisam, M. Nasrullah, Advanced techniques in the production of biochar from lignocellulosic biomass and environmental applications, *Cleaner Materials* 6 (2022) 100137. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100137>.
- [53] A. Tomczyk, Z. Sokołowska, P. Boguta, Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects, *Rev Environ Sci Biotechnol* 19 (2020) 191–215. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>.
- [54] R. Zou, M. Qian, C. Wang, W. Mateo, Y. Wang, L. Dai, X. Lin, Y. Zhao, E. Huo, L. Wang, X. Zhang, X. Kong, R. Ruan, H. Lei, Biochar: From by-products of agro-industrial lignocellulosic waste to tailored carbon-based catalysts for biomass thermochemical conversions, *Chemical Engineering Journal* 441 (2022) 135972. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135972>.
- [55] C. del Pozo, F. Rego, N. Puy, J. Bartrolí, E. Fàbregas, Y. Yang, A. V. Bridgwater, The effect of reactor scale on biochars and pyrolysis liquids from slow pyrolysis of coffee silverskin, grape pomace and olive mill waste, in auger reactors, *Waste Management* 148 (2022) 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.05.023>.
- [56] Q. Jin, Z. Wang, Y. Feng, Y.-T. Kim, A.C. Stewart, S.F. O'Keefe, A.P. Neilson, Z. He, H. Huang, Grape pomace and its secondary waste management: Biochar production for a broad range of lead (Pb) removal from water, *Environ Res* 186 (2020) 109442. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109442>.
- [57] M. Mergbi, M.G. Galloni, D. Aboagye, E. Elimian, P. Su, B.M. Ikram, W. Nabgan, J. Bedia, H. Ben Amor, S. Contreras, F. Medina, R. Djellabi, Valorization of lignocellulosic biomass into sustainable materials for adsorption and photocatalytic applications in water and air remediation, *Environmental Science and Pollution Research* 30 (2023) 74544–74574.

- <https://doi.org/10.1007/s11356-023-27484-2>.
- [58] K. Abhishek, A. Shrivastava, V. Vimal, A.K. Gupta, S.K. Bhujbal, J.K. Biswas, L. Singh, P. Ghosh, A. Pandey, P. Sharma, M. Kumar, Biochar application for greenhouse gas mitigation, contaminants immobilization and soil fertility enhancement: A state-of-the-art review, *Science of The Total Environment* 853 (2022) 158562. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158562>.
- [59] J.-Y. Yoon, J.E. Kim, H.J. Song, K. Bin Oh, J.W. Jo, Y.-H. Yang, S.H. Lee, G. Kang, H.J. Kim, Y.-K. Choi, Assessment of adsorptive behaviors and properties of grape pomace-derived biochar as adsorbent for removal of cymoxanil pesticide, *Environ Technol Innov* 21 (2021) 101242. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101242>.
- [60] Z. Xu, C. Zhang, C. Zhang, Z. Chen, Quantitative evaluation on phosphate adsorption by modified biochar: a meta-analysis, *Process Safety and Environmental Protection* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.06.063>.
- [61] S. El-Tohory, W. Zeng, J. Huang, M.G. Moussa, L. Dong, A. Mohamed, O. Khalifa, M.H. Saleem, M. Zhran, M.A. Salama, J. Wu, Effect of intercropping and biochar application on cadmium removal capacity by corchorus olitorius and zea mays, *Environ Technol Innov* 29 (2023) 103033. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103033>.
- [62] Y. Wang, J. Luo, J. Qin, Y. Huang, T. Ke, Y. Luo, M. Yang, Efficient removal of phytochrome using rice straw-derived biochar: Adsorption performance, mechanisms, and practical applications, *Bioresour Technol* 376 (2023) 128918. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128918>.
- [63] H. Guo, X. Qin, S. Cheng, B. Xing, D. Jiang, W. Meng, H. Xia, Production of high-quality pyrolysis product by microwave–assisted catalytic pyrolysis of wood waste and application of biochar, *Arabian Journal of Chemistry* 16 (2023) 104961. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104961>.
- [64] Y. Shi, S. Wang, M. Xu, X. Yan, J. Huang, H. Wang, Removal of neonicotinoid pesticides by adsorption on modified *Tenebrio molitor* frass biochar: Kinetics and mechanism, *Sep Purif Technol* 297 (2022) 121506. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121506>.
- [65] Y. Liu, X. Ji, Z. Gao, Y. Wang, Y. Zhu, Y. Zhang, Y. Zhang, H. Sun, W. Li, J. Duan, Adsorption characteristics and removal mechanism of malathion in water by high and low temperature calcium–modified water hyacinth–based biochar, *J Clean Prod* 411 (2023) 137258. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137258>.
- [66] Y. Xia, D. Lu, Y. Qi, H. Chen, Y. Zhao, Y. Bai, L. Zhu, N. Geng, C. Xu, E. Hua, Removal of nitrate from agricultural runoff in biochar electrode based biofilm reactor: Performance and enhancement mechanisms, *Chemosphere* 301 (2022) 134744. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134744>.
- [67] S. Xie, M. Li, Y. Liao, Q. Qin, S. Sun, Y. Tan, In-situ preparation of biochar-loaded particle electrode and its application in the electrochemical degradation of 4-chlorophenol in wastewater, *Chemosphere* 273 (2021) 128506. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128506>.
- [68] M. Naveenkumar, K. Senthilkumar, Microbial fuel cell for harvesting bio-energy from tannery effluent using metal mixed biochar electrodes, *Biomass Bioenergy* 149 (2021) 106082.

- <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106082>.
- [69] J. de O.S. Silva, Sensores eletroquímicos baseados em biocarvão de moringa para a determinação simultânea de carbamatos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, 2023.
- [70] T.D. Pollard, J.J. Ong, A. Goyanes, M. Orlu, S. Gaisford, M. Elbadawi, A.W. Basit, Electrochemical biosensors: a nexus for precision medicine, *Drug Discov Today* 26 (2021) 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2020.10.021>.
- [71] R. Bogdanowicz, M. Jönsson-Niedziółka, E. Vereshchagina, A. Dettlaff, S. Boonkaew, M. Pierpaoli, P. Wittendorp, S. Jain, F. Tyholdt, J. Thomas, P. Wojcik, Microfluidic devices for photo-and spectroelectrochemical applications, *Curr Opin Electrochem* 36 (2022) 101138. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101138>.
- [72] N.R. Stradiotto, H. Yamanaka, M.V.B. Zanoni, M. del P.T. Sotomayor, Métodos Eletroanalíticos: Conceitos, experimentos e aplicações, Cultura Acadêmica, São Paulo, 2021.
- [73] L.M. Aleixo, Voltametria: conceitos e técnicas, *Revista Chemkeys* (2018) 1–21. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i3.9609>.
- [74] M. Douglas S. Monteiro, J.C. dos Santos Júnior, E. Midori Sussuchi, Electrochemistry: Modified Electrodes and their Potentialities, *Revista Virtual de Química* 12 (2020) 1145–1160. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200092>.
- [75] G. Manasa, R.J. Mascarenhas, A.K. Bhakta, Z. Mekhalif, Nano-graphene-platelet/Brilliant-green composite coated carbon paste electrode interface for electrocatalytic oxidation of flavanone Hesperidin, *Microchemical Journal* 160 (2021) 105768. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105768>.
- [76] A. Singh, A. Sharma, S. Arya, Electrochemical sensing of ascorbic acid (AA) from human sweat using Ni–SnO₂ modified wearable electrode, *Inorg Chem Commun* 152 (2023) 110718. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110718>.
- [77] M.V.S. Sant’Anna, S.W.M.M. Carvalho, A. Gevaerd, J.O.S. Silva, E. Santos, I.S.C. Carregosa, A. Wisniewski, L.H. Marcolino-Junior, M.F. Bergamini, E.M. Sussuchi, Electrochemical sensor based on biochar and reduced graphene oxide nanocomposite for carbendazim determination, *Talanta* 220 (2020) 121334. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121334>.
- [78] M.V.S. Sant’Anna, J. de O.S. Silva, A. Gevaerd, L.S. Lima, M.D.S. Monteiro, I.S.C. Carregosa, A. Wisniewski, L.H. Marcolino-Junior, M.F. Bergamini, E.M. Sussuchi, Selective carbonaceous-based (nano)composite sensors for electrochemical determination of paraquat in food samples, *Food Chem* 373 (2022) 131521. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131521>.
- [79] J. Wang, J. Yang, P. Xu, H. Liu, L. Zhang, S. Zhang, L. Tian, Gold nanoparticles decorated biochar modified electrode for the high-performance simultaneous determination of hydroquinone and catechol, *Sens Actuators B Chem* 306 (2020) 127590. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127590>.
- [80] L. Liu, P. Sun, Y. Chen, X. Li, X. Zheng, Distinct chromium removal mechanisms by iron-modified biochar under varying pH: Role of iron and chromium speciation, *Chemosphere* 331 (2023) 138796. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138796>.

- [81] Q. Zhou, M. Guo, S. Wu, D. Fornara, B. Sarkar, L. Sun, H. Wang, Electrochemical sensor based on corncob biochar layer supported chitosan-MIPs for determination of dibutyl phthalate (DBP), *Journal of Electroanalytical Chemistry* 897 (2021) 115549. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115549>.
- [82] C. Kalinke, A.P. Zanicoski-Moscardi, P.R. de Oliveira, A.S. Mangrich, L.H. Marcolino-Junior, M.F. Bergamini, Simple and low-cost sensor based on activated biochar for the stripping voltammetric detection of caffeic acid, *Microchemical Journal* 159 (2020) 105380. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105380>.
- [83] G.A. Oliveira, A. Gevaerd, A.S. Mangrich, L.H. Marcolino-Junior, M.F. Bergamini, Biochar obtained from spent coffee grounds: Evaluation of adsorption properties and its application in a voltammetric sensor for lead (II) ions, *Microchemical Journal* 165 (2021) 106114. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106114>.
- [84] P.R. de Oliveira, C. Kalinke, J.L. Gogola, A.S. Mangrich, L.H.M. Junior, M.F. Bergamini, The use of activated biochar for development of a sensitive electrochemical sensor for determination of methyl parathion, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 799 (2017) 602–608. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.06.020>.
- [85] J. de O.S. Silva, J.F. dos Santos, H.S. Granja, W.S. Almeida, T.F.L. Loeser, L.S. Freitas, M.F. Bergamini, L.H. Marcolino-Junior, E.M. Sussuchi, Simultaneous determination of carbendazim and carbaryl pesticides in water bodies samples using a new voltammetric sensor based on *Moringa oleifera* biochar, *Chemosphere* 347 (2024) 140707. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140707>.
- [86] C. Zhang, H. Li, X. Yang, X. Tan, C. Wan, X. Liu, Characterization of electrodes modified with sludge-derived biochar and its performance of electrocatalytic oxidation of azo dyes, *J Environ Manage* 324 (2022) 116445. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116445>.
- [87] L.O.P. de Souza, I.O.P. de Souza, J.P. de Souza, O USO DE PESTICIDAS: SAÚDE HUMANA, MEIO AMBIENTE E ASPECTOS TRIBUTÁRIOS, in: *Manejo de Pragas e Doenças - a Busca Por Formas Sustentáveis de Controle - Volume 2*, Editora Científica Digital, 2022: pp. 95–115. <https://doi.org/10.37885/220107198>.
- [88] M. Syafrudin, R.A. Kristanti, A. Yuniarto, T. Hadibarata, J. Rhee, W.A. Al-onazi, T.S. Algarni, A.H. Almarri, A.M. Al-Mohaimed, Pesticides in Drinking Water—A Review, *Int J Environ Res Public Health* 18 (2021) 468. <https://doi.org/10.3390/ijerph18020468>.
- [89] H. Mali, C. Shah, B.H. Raghunandan, A.S. Prajapati, D.H. Patel, U. Trivedi, R.B. Subramanian, Organophosphate pesticides an emerging environmental contaminant: Pollution, toxicity, bioremediation progress, and remaining challenges, *Journal of Environmental Sciences* 127 (2023) 234–250. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.04.023>.
- [90] A. Intisar, A. Ramzan, T. Sawaira, A.T. Kareem, N. Hussain, M.I. Din, M. Bilal, H.M.N. Iqbal, Occurrence, toxic effects, and mitigation of pesticides as emerging environmental pollutants using robust nanomaterials – A review, *Chemosphere* 293 (2022) 133538. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133538>.
- [91] G. Liang, Z. He, J. Zhen, H. Tian, L. Ai, L. Pan, W. Gong, Development of

- the screen-printed electrodes: A mini review on the application for pesticide detection, *Environ Technol Innov* 28 (2022) 102922. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102922>.
- [92] O.T. Ore, A.O. Adeola, A.A. Bayode, D.T. Adedipe, P.N. Nomngongo, Organophosphate pesticide residues in environmental and biological matrices: Occurrence, distribution and potential remedial approaches, *Environmental Chemistry and Ecotoxicology* 5 (2023) 9–23. <https://doi.org/10.1016/j.enceco.2022.10.004>.
- [93] L. Parra-Arroyo, R.B. González-González, C. Castillo-Zacarías, E.M. Melchor Martínez, J.E. Sosa-Hernández, M. Bilal, H.M.N. Iqbal, D. Barceló, R. Parra-Saldívar, Highly hazardous pesticides and related pollutants: Toxicological, regulatory, and analytical aspects, *Science of The Total Environment* 807 (2022) 151879. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151879>.
- [94] N.C.P. de Albuquerque, A.R.M. de Oliveira, L.M.G. Antunes, Estudos Enentiosseletivos de Metabolismo, Citotoxicidade e Genotoxicidade in Vitro Do Nematicida Fenamifós, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2019.
- [95] T. de S. Lima, L.C. De Oliveira, Determinação electromagnetically e estudo eletroquímico de bentazon e fenamifós utilizando eletrodos de diamante, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Paulo, 2017.
- [96] Y. Bai, Z. Wang, J.P. van der Hoek, Remediation potential of agricultural organic micropollutants in in-situ techniques: A review, *Ecol Inform* 68 (2022) 101517. <https://doi.org/10.1016/j.ecoinf.2021.101517>.
- [97] S.G. Costa, Estudo Químico- Quântico dos Pesticidas Organofosforados Fention, Fenamifós e Azametifós, Monografia, Universidade Federal do ABC, 2022.
- [98] T. Balkan, H. Karaağaçlı, Determination of 301 pesticide residues in tropical fruits imported to Turkey using LC–MS/MS and GC-MS, *Food Control* 147 (2023) 109576. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.109576>.
- [99] S. Ramezani, V. Mahdavi, H. Gordan, H. Rezadoost, G. Oliver Conti, A. Mousavi Khaneghah, Determination of multi-class pesticides residues of cow and human milk samples from Iran using UHPLC-MS/MS and GC-ECD: A probabilistic health risk assessment, *Environ Res* 208 (2022) 112730. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112730>.
- [100] B. Qader, M.G. Baron, I. Hussain, R.P. Johnson, J. Gonzalez-Rodriguez, Electrochemical determination of the organophosphate compound Fenamiphos and its main metabolite, Fenamiphos sulfoxide, *Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly* 150 (2019) 411–417. <https://doi.org/10.1007/s00706-018-2334-4>.
- [101] H. Karimi-Maleh, M.L. Yola, N. Atar, Y. Orooji, F. Karimi, P. Senthil Kumar, J. Rouhi, M. Baghayeri, A novel detection method for organophosphorus insecticide fenamiphos: Molecularly imprinted electrochemical sensor based on core-shell Co₃O₄@MOF-74 nanocomposite, *J Colloid Interface Sci* 592 (2021) 174–185. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.02.066>.
- [102] A. Gevaerd, E.Y. Watanabe, K. Fernandes, M.A.P. Papi, C.E. Banks, M.F. Bergamini, L.H. Marcolino-Junior, Electrochemically Reduced Graphene Oxide as Screen-printed Electrode Modifier for Fenamiphos Determination, *Electroanalysis* 32 (2020) 1689–1695.

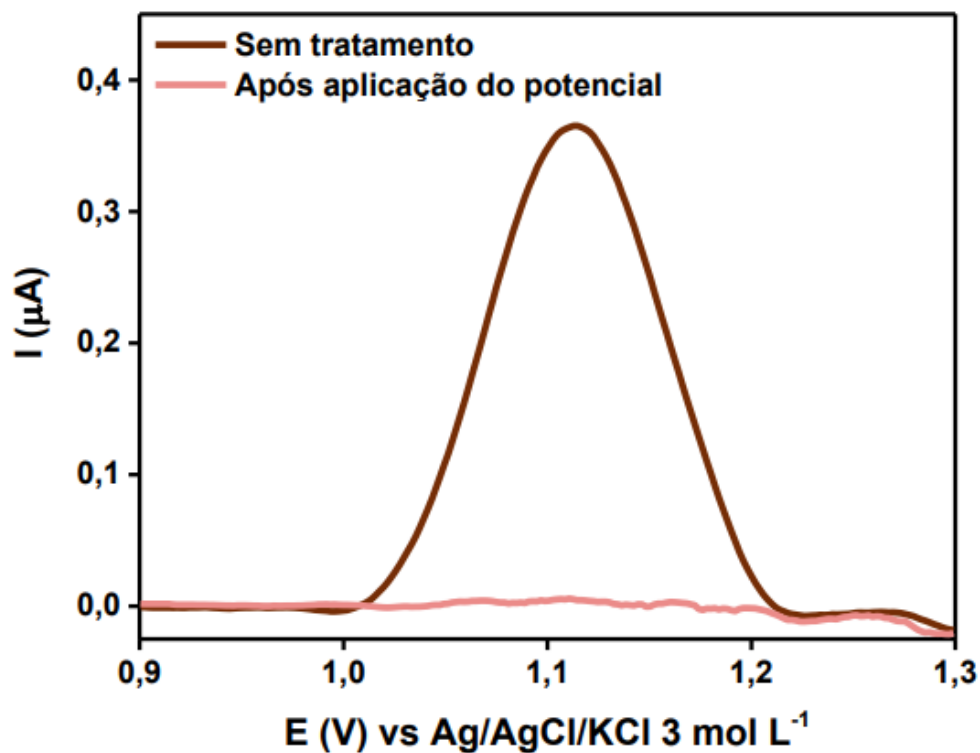
- <https://doi.org/10.1002/elan.201900699>.
- [103] M. Constantinou, D. Louca-Christodoulou, A. Agapiou, Method validation for the determination of 314 pesticide residues using tandem MS systems (GC–MS/MS and LC-MS/MS) in raisins: Focus on risk exposure assessment and respective processing factors in real samples (a pilot survey), *Food Chem* 360 (2021) 129964. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129964>.
 - [104] G.L. Nunes, R.M.B. Vidal, C. de A. Nobre, QuEChERS e MEFS: Técnicas de preparo de amostras para análise cromatográfica de resíduos de pesticidas em água e alimento, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Ceará, 2022.
 - [105] W. Xiang, X. Zhang, C. Cao, G. Quan, M. Wang, A.R. Zimmerman, B. Gao, Microwave-assisted pyrolysis derived biochar for volatile organic compounds treatment: Characteristics and adsorption performance, *Bioresour Technol* 355 (2022) 127274. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127274>.
 - [106] P. Ning, G. Yang, L. Hu, J. Sun, L. Shi, Y. Zhou, Z. Wang, J. Yang, Recent advances in the valorization of plant biomass, *Biotechnol Biofuels* 14 (2021) 102. <https://doi.org/10.1186/s13068-021-01949-3>.
 - [107] J.A. Okolie, E.I. Epelle, M.E. Tabat, U. Orivri, A.N. Amenaghawon, P.U. Okoye, B. Gunes, Waste biomass valorization for the production of biofuels and value-added products: A comprehensive review of thermochemical, biological and integrated processes, *Process Safety and Environmental Protection* 159 (2022) 323–344. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.12.049>.
 - [108] W. Wang, R. Sun, S. Ji, Q. Xia, Effects of κ-carrageenan on the emulsifying ability and encapsulation properties of pea protein isolate-grape seed oil emulsions, *Food Chem* 435 (2024) 137561. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.137561>.
 - [109] H. Hazar, H. Sevinc, Investigation of exhaust emissions and performance of a diesel engine fueled with preheated raw grape seed oil/propanol blends, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 188 (2023) 109378. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2023.109378>.
 - [110] M.R. Shiri-Shahsavari, S. Alijani, N. Parsamanesh, S.S. Nazari, S. Moazzen, A. Majnoui, N. Sadeghi, A. Rasouli, The effect of grape-seed oil on diabetes-related hyperglycemia, dyslipidemia, and inflammation in streptozotocin-induced diabetic rats, *Obes Med* 37 (2023) 100476. <https://doi.org/10.1016/j.obmed.2022.100476>.
 - [111] A. Gevaerd, Desenvolvimento de dispositivos baseados em (nano)materiais de carbono para a detecção eletroquímica de espécies de interesse, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2019.
 - [112] N.M. Zúñiga-Muro, A. Bonilla-Petriciolet, D.I. Mendoza-Castillo, H.E. Reynel-Ávila, C.J. Duran-Valle, H. Ghalla, L. Sellaoui, Recovery of grape waste for the preparation of adsorbents for water treatment: Mercury removal, *J Environ Chem Eng* 8 (2020) 103738. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103738>.
 - [113] P. Nimmanterdwong, B. Chalermsoinsuwan, P. Piumsomboon, Prediction of lignocellulosic biomass structural components from ultimate/proximate analysis, *Energy* 222 (2021) 119945. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.119945>.

- [114] A. Ibn Ferjani, M. Jeguirim, S. Jellali, L. Limousy, C. Courson, H. Akrouit, N. Thevenin, L. Ruidavets, A. Muller, S. Bennici, The use of exhausted grape marc to produce biofuels and biofertilizers: Effect of pyrolysis temperatures on biochars properties, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 107 (2019) 425–433. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.034>.
- [115] G.A. DE OLIVEIRA, AVALIAÇÃO DE BIOCHAR OBTIDO DA BORRA DE CAFÉ PARA A CONSTRUÇÃO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO PARA DETERMINAÇÃO DE CHUMBO, Dissertação de mestrado, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, 2020.
- [116] A. Kausar, S.T. Zohra, S. Ijaz, M. Iqbal, J. Iqbal, I. Bibi, S. Nouren, N. El Messaoudi, A. Nazir, Cellulose-based materials and their adsorptive removal efficiency for dyes: A review, *Int J Biol Macromol* 224 (2023) 1337–1355. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.10.220>.
- [117] E.A. Brescia, W.L. Vasconcelos, Revisão teórica da interconectividade de materiais porosos hierárquicos - caracterização por adsorção física, *The Journal of Engineering and Exact Sciences* 8 (2022). <https://doi.org/10.18540/jcecvl8iss1pp13502-01-15e>.
- [118] M.A. Zazycki, M. Godinho, D. Perondi, E.L. Foletto, G.C. Collazzo, G.L. Dotto, New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions, *J Clean Prod* 171 (2018) 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.007>.
- [119] D.N.G. Ngo, X.-Y. Chuang, C.-P. Huang, L.-C. Hua, C. Huang, Compositional characterization of nine agricultural waste biochars: The relations between alkaline metals and cation exchange capacity with ammonium adsorption capability, *J Environ Chem Eng* 11 (2023) 110003. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110003>.
- [120] J. Rodrigues Ferreira, A. Monroe, M. Melo, J.B. Santos da Silva, G. Cruz, ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO E MORFOLÓGICO DOS RESÍDUOS DA COLHEITA DE SOJA PARA A PRODUÇÃO DE ENERGIA LIMPA., in: *Proceedings of the XI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - CONEM 2022*, ABCM, 2022. <https://doi.org/10.26678/ABCM.CONEM2022.CON22-0205>.
- [121] D.V. Pérez, D.V.B. de Campos, P.C. Teixeira, Ponto de Carga Zero (PCZ), in: *Manual de Métodos de Análise de Solo*, 3^o Edição, Embrapa, Brasília, DF, 2017: pp. 249–254.
- [122] H. Fokoue, P. Pinheiro, C. Fraga, C. Sant’Anna, HÁ ALGO NOVO NO RECONHECIMENTO MOLECULAR APLICADO À QUÍMICA MEDICINAL?, *Quim Nova* (2020). <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170474>.
- [123] F. Amalina, A.S.A. Razak, S. Krishnan, A.W. Zularisam, M. Nasrullah, A comprehensive assessment of the method for producing biochar, its characterization, stability, and potential applications in regenerative economic sustainability – A review, *Cleaner Materials* 3 (2022) 100045. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100045>.
- [124] D.V. RIBEIRO, C.A.C. SOUZA, J.C.C. ABRANTES, Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete, *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais* 8 (2015) 529–546. <https://doi.org/10.1590/S1983-41952015000400007>.
- [125] S.M.L. Agostinho, R.F. V. Villamil, A. Agostinho Neto, H. Aranha, O

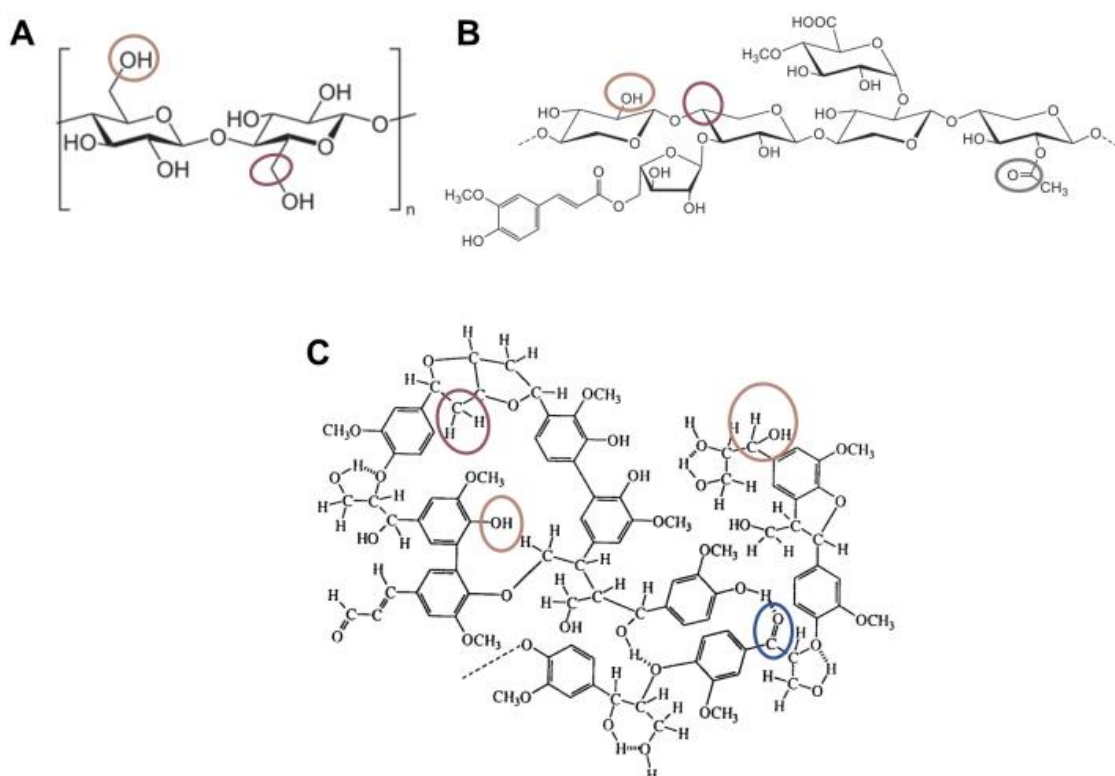
- eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo, *Quim Nova* 27 (2004) 813–817. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500022>.
- [126] P. Hashemi, N. Karimian, H. Khoshsafar, F. Arduini, M. Mesri, A. Afkhami, H. Bagheri, Reduced graphene oxide decorated on Cu/CuO-Ag nanocomposite as a high-performance material for the construction of a non-enzymatic sensor: Application to the determination of carbaryl and fenamiphos pesticides, *Materials Science and Engineering: C* 102 (2019) 764–772. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.05.010>.
- [127] T. Lima, H.T.D. Silva, G. Labuto, F.R. Simões, L. Codognoto, An Experimental Design for Simultaneous Determination of Carbendazim and Fenamiphos by Electrochemical Method, *Electroanalysis* 28 (2016) 817–822. <https://doi.org/10.1002/elan.201500568>.
- [128] L. Codognoto, T.S. Lima, F.R. Simões, H.D.T. Da Silva, E.M.A. Valle, D-optimal design for electrochemical simultaneous determination of bentazon and fenamiphos in natural waters, *Int J Environ Anal Chem* (2021) 1–14. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.2007241>.
- [129] A. Yamuna, N. Karikalan, J.-H. Na, T. Yoon Lee, Surface engineering of samarium stannate–polyimide via laser-assisted graphenization for enhanced electrochemical detection of fenamiphos, *Chemical Engineering Journal* 477 (2023) 146991. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146991>.
- [130] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, Wiley, 2006. <https://doi.org/10.1002/0471790303>.

9 APÊNDICE

Apêndice 1 – Efeito da aplicação do potencial de +1,15 V (vs. Ag/AgCl) durante 30 segundos para remoção de sinais interferentes.



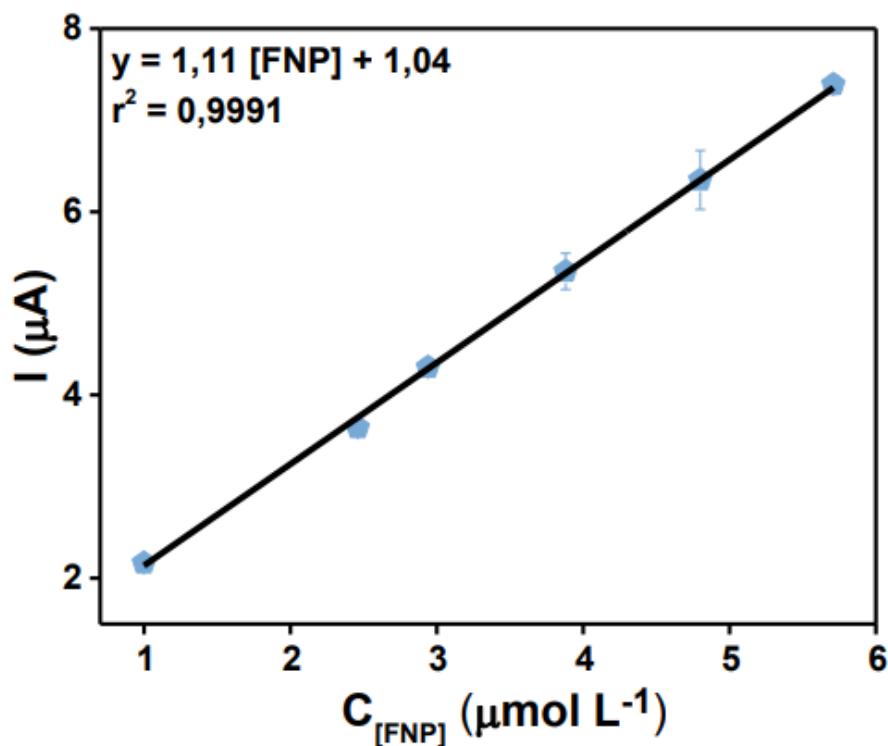
Apêndice 2 – Representações das estruturas químicas das três componentes da biomassa **(a)** celulose, **(b)** hemicelulose e **(c)** lignina.



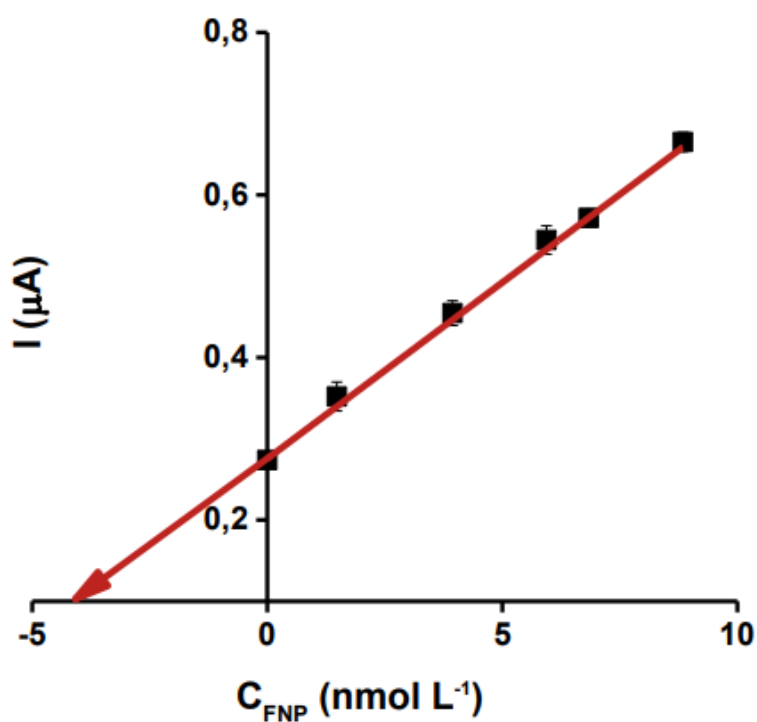
Apêndice 3 – Tabela dos valores obtidos para a diferença de potencial entre os picos anódicos e catódicos e a relação entre as intensidades das correntes para cada velocidade de varredura.

EPC			E-bSU	
v	ΔE_p	I_{pa}/I_{pc}	ΔE_p	I_{pa}/I_{pc}
10	75,68	0,97	87,89	0,96
20	77,31	0,96	91,96	0,95
50	85,45	0,95	105,79	0,92
100	93,59	0,94	123,70	0,91
200	104,98	0,92	142,41	0,90
300	119,63	0,91	157,88	0,88

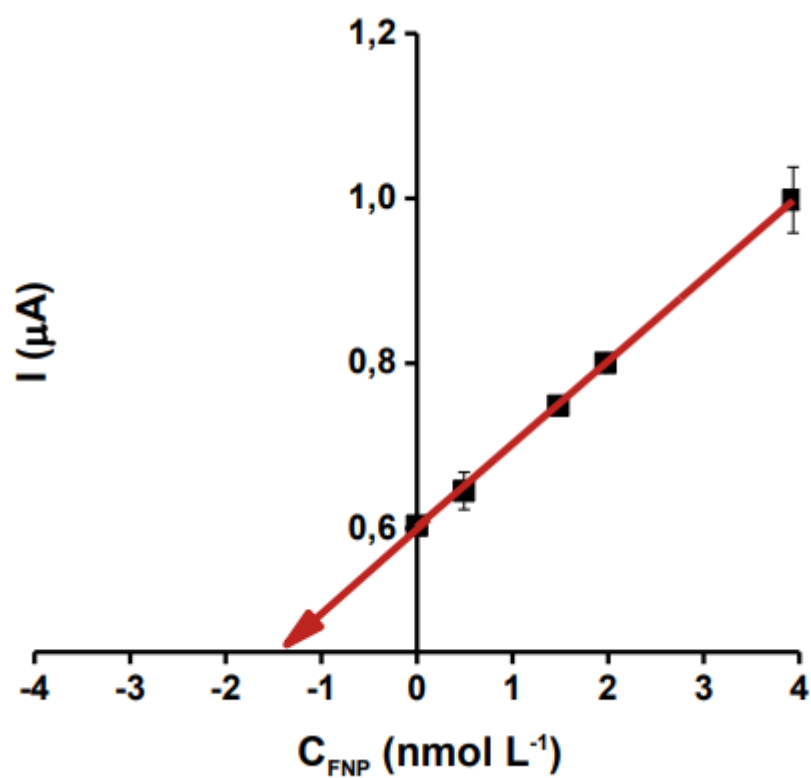
Apêndice 4 – Curva analítica da segunda faixa linear (1,00 a 5,70 $\mu\text{mol L}^{-1}$) obtida para o eletrodo modificado com biocarvão nas condições otimizadas indicadas para o E-bSU (5% de modificante), em tampão fosfato, com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, AP = 80 mV, $t = 5 \text{ ms}$ e TPc = 5 min.



Apêndice 5 – Curva de recuperação do fenamifós na matriz de água potável.



Apêndice 6 – Curva de recuperação do fenamifós na matriz de água do rio.



Apêndice 7 – Curva de recuperação do fenamifós na matriz de suco de uva.

