



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

YSLAINE ANDRADE DE ALMEIDA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÕES A PARTIR
DO COCO VERDE (*COCOS NUCIFERA L.*) PARA
POTENCIALIDADE ELETROANALÍTICA**

***SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIOCHARS FROM
GREEN COCONUT (*COCOS NUCIFERA L.*) FOR
ELECTROANALYTICAL POTENTIAL***

São Cristóvão-SE
Dezembro/2025





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

YSLAINE ANDRADE DE ALMEIDA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÕES A PARTIR
DO COCO VERDE (*COCOS NUCIFERA L.*) PARA
POTENCIALIDADE ELETROANALÍTICA**

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

Orientador: Prof.^a Dr.^a Iara de Fatima Gimenez
Coorientador: Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda

***SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIOCHARS FROM
GREEN COCONUT (*COCOS NUCIFERA L.*) FOR
ELECTROANALYTICAL POTENTIAL***

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





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



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de
Yslaine Andrade de Almeida apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe
em 16/12/2025

Fatima G. Gimenez

Prof.^a Dr.^a Iara de Fatima Gimenez
Departamento de Química - UFS

Eliana M. Sussuchi

Prof.^a Dr.^a Eliana Midori Sussuchi
Departamento de Química - UFS

Victor Hugo V. Sarmiento

Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento
Departamento de Química do Campus de Itabaiana - UFS

Euler Araujo dos Santos

Prof. Dr. Euler Araujo dos Santos
O Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - UFS

Marcos Fábio Farias Souza

Prof. Dr. Marcos Fábio Farias Souza
Departamento de Engenharia Química - UFS



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

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SIBIUFS
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

A447s Almeida, Yslaine Andrade de
Síntese e caracterização de biocarvões a partir do coco verde (*Cocos nucifera* L.) para potencialidade eletroanalítica / Yslaine Andrade de Almeida ; orientadora lara de Fátima Gimenez. – São Cristóvão, SE, 2025.
220 f. ; il.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, 2025.

1. Química. 2. Biocarvão. 3. Coco. 4. Resíduos agrícolas. 5. Sensores eletroquímicos. 6. Metais pesados – Detecção. I. Gimenez, lara de Fátima, orient. II. Título.

CDU 54:548



RESUMO

O crescimento da agroindústria tem intensificado a geração de resíduos lignocelulósicos, cujo descarte inadequado representa um desafio ambiental e econômico, ao mesmo tempo em que evidencia a necessidade de estratégias sustentáveis para sua valorização. Nesse contexto, a conversão desses resíduos em materiais funcionais surge como uma alternativa promissora. Diante dessa problemática, esta pesquisa propôs o aproveitamento sustentável de resíduos agroindustriais por meio do uso do mesocarpo do coco verde para a produção de biocarvões via pirólise e ativação química, com o objetivo de desenvolver materiais carbonáceos de alta porosidade e condutividade elétrica aplicáveis em sensores eletroquímicos. Foram avaliados diferentes métodos de ativação (pré e pós-pirólise) com ácido fosfórico e hidróxido de potássio, resultando em estruturas porosas e estáveis. A caracterização morfológica e estrutural dos materiais envolveu análises elementares, FT-IR, TG, EDX, XPS, MEV/EDS, TEM/EDS e adsorção de N₂, com tratamento estatístico via Análise de Componentes Principais. Os biocarvões sintetizados apresentaram elevada estabilidade térmica, modificações significativas na estrutura lignocelulósica e propriedades de adsorção diretamente relacionadas à área superficial e à distribuição de poros, evidenciando seu potencial como plataformas funcionais. Os biocarvões produzidos foram aplicados na modificação de eletrodos (EPCM) para detecção de metais pesados e contaminantes emergentes como hormônios. No primeiro caso, o EPCM modificado com biocarvão ativado com ácido ortofosfórico (H₃PO₄) demonstrou excelente desempenho na detecção simultânea de Cd²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺ por voltametria de pulso diferencial, apresentando sensibilidades de 42,75 µA L µmol⁻¹ (Cd²⁺), 38,96 µA L µmol⁻¹ (Pb²⁺) e 8,07 µA L µmol⁻¹ (Hg²⁺), além de baixos limites de detecção, especialmente para Cd²⁺ (1,4 nmol L⁻¹). O sensor exibiu seletividade e reprodutibilidade satisfatórias, com recuperações entre 89% e 106% em amostras reais (esgoto, água da torneira e cosméticos), confirmando sua viabilidade prática, baixo custo e sustentabilidade. Em uma segunda aplicação, o biocarvão ativado com hidróxido de potássio (KOH) foi funcionalizado com nanopartículas bimetálicas Au@Pd, originando o eletrodo CMB500-Au@Pd, empregado na determinação do hormônio sintético 17α-etinilestradiol (EE2). O sensor apresentou resposta linear entre 0,05 e 5,0 µmol L⁻¹ (R² = 0,9993), limite de detecção de 2,53 nmol L⁻¹ e limite de quantificação de 8,43 nmol L⁻¹, aproximadamente 2.000 vezes inferiores aos obtidos por HPLC. Os testes de reprodutibilidade mostraram RSD intra-dia de 5,77% e inter-dia de 8,14%. Estudos de seletividade indicaram interferência relevante apenas para compostos estruturalmente semelhantes (17β-estradiol e ácido ascórbico), enquanto ureia, NaCl e cafeína apresentaram efeitos desprezíveis. O método foi validado com sucesso em amostras reais e simuladas (água subterrânea, leite materno artificial, urina sintética, solução salina e comprimido anticoncepcional), com recuperações entre 58,20% e 133,65%. Assim, o conjunto dos resultados demonstra o elevado potencial dos biocarvões derivados de coco verde como materiais funcionais para sensores eletroquímicos sustentáveis. Os eletrodos desenvolvidos combinaram alta sensibilidade, seletividade e estabilidade, configurando-se como alternativas econômicas e ambientalmente responsáveis para o monitoramento de metais tóxicos e contaminantes hormonais em diferentes matrizes.

Palavras-chave: Coco Verde, Biocarvão Ativado, Sensor Eletroquímico Ambientalmente Amigável, Detecção de Metais Pesados, 17α-etinilestradiol (EE2).

ABSTRACT

The growth of the agro-industry has intensified the generation of lignocellulosic waste, whose improper disposal represents an environmental and economic challenge, while also highlighting the need for sustainable strategies for its valorization. In this context, the conversion of this waste into functional materials emerges as a promising alternative. Given this problem, this research proposed the sustainable use of agro-industrial waste using green coconut mesocarp to produce biochars via pyrolysis and chemical activation, with the aim of developing carbonaceous materials with high porosity and electrical conductivity applicable in electrochemical sensors. Different activation methods (pre- and post-pyrolysis) using phosphoric acid and potassium hydroxide were evaluated, resulting in porous and thermally stable structures. Morphological and structural characterizations were performed using elemental analysis, FT-IR, TG, EDX, XPS, SEM/EDS, TEM/EDS, and N₂ adsorption, with statistical processing through Principal Component Analysis. The synthesized biochars exhibited high thermal stability, significant modifications in lignocellulosic structure, and adsorption properties directly related to surface area and pore distribution, highlighting their potential as functional platforms. The produced biochars were applied to modify electrodes for the detection of heavy metals and emerging contaminants. In the first application, the electrode modified with activated biochar with orthophosphoric acid showed excellent performance in the simultaneous detection of Cd²⁺, Pb²⁺, and Hg²⁺ by differential pulse voltammetry, with sensitivities of 42.75 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ (Cd²⁺), 38.96 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ (Pb²⁺), and 8.07 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ (Hg²⁺), as well as very low detection limits, particularly for Cd²⁺ (1,4 nmol L⁻¹). The sensor showed satisfactory selectivity and reproducibility, with recovery values between 89% and 106% in real samples (sewage, tap water, and cosmetics), confirming its practical feasibility, low cost, and sustainable nature. In a second application, the activated biochar with potassium hydroxide was functionalized with bimetallic Au@Pd nanoparticles, yielding the CMB500-Au@Pd electrode, which was used for the determination of the synthetic hormone 17 α -ethinylestradiol (EE2). The sensor displayed a linear response in the range of 0.05-5.0 μM ($R^2 = 0.9993$), a detection limit of 2.53 nmol L⁻¹, and a quantification limit of 8.43 nmol L⁻¹, approximately 2,000 times lower than those obtained by HPLC. Reproducibility tests showed intra-day and inter-day RSDs of 5.77% and 8.14%, respectively. Selectivity studies indicated significant interference only for structurally related compounds (17 β -estradiol and ascorbic acid), while urea, NaCl, and caffeine produced negligible effects. The method was successfully validated in real and simulated samples (groundwater, artificial breast milk, synthetic urine, saline solution, and contraceptive tablets), with recoveries ranging from 58.20% to 133.65%. Overall, the results prove the high potential of biochars derived from green coconut mesocarp as functional materials for sustainable electrochemical sensors. The developed electrodes combine high sensitivity, selectivity, and stability, representing cost-effective and environmentally responsible alternatives for monitoring toxic metals and hormonal contaminants in diverse matrices.

Keywords: Green Coconut, Activated Biochar, Eco-friendly Electrochemical Sensor, Heavy Metal Detection, 17 α -ethinylestradiol (EE2).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1. <i>Resíduos Agroindustriais</i>	11
1.1.1. Composição Química dos Resíduos Lignocelulósicos	15
1.2. <i>Processos de Conversão da Biomassa: Pirólise</i>	20
1.3. <i>Biocarvão Proveniente de Biomassa.....</i>	21
1.3.1. Biocarvão ativado	24
1.4. <i>Técnicas Eletroquímicas</i>	25
1.5. <i>Sensores Eletroquímicos e Eletrodos Quimicamente Modificados</i>	27
1.6. <i>Espécies de Interesse Avaliadas</i>	31
1.6.1. Íons metálicos: Cádmio (II), Chumbo (II) e Mercúrio (II)	31
1.6.2. Composto orgânico: 17 α -etinilestradiol.....	32
2. OBJETIVOS	35
2.1. <i>Geral</i>	35
2.2. <i>Específicos.....</i>	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1. <i>Reagentes e Equipamentos</i>	36
3.2. <i>Metodologia.....</i>	38
3.2.1. Pré-tratamento Físico da Biomassa.....	38
3.2.2. Pirólise	39
3.2.3. Biocarvão Proveniente da Biomassa	39
3.2.3.1. Metodologia de ativação pré-pirólise	40
3.2.3.2. Metodologia de ativação pós-pirólise.....	41
3.3. <i>Rendimento Gravimétrico dos Biocarvões</i>	42
3.4. <i>Caracterização da Biomassa e dos Biocarvões</i>	43
3.5. <i>Técnicas de Caracterização.....</i>	43
3.5.1. Difratometria de Raios X (DRX).....	43
3.5.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	43
3.5.3. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	43
3.5.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	43
3.5.5. Espectrômetro de Fotoelétrons por Raios X (XPS)	44
3.5.6. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	44
3.5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
3.5.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	45
3.5.9. Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	45
3.6. <i>Síntese das Nanopartículas Au@Pd e Incorporação nos Biocarvões Ativados</i>	45
3.7. <i>Preparação dos Eletrodos de Pasta de Carbono</i>	46
3.7.1. Construção dos Eletrodos	46
3.7.2. Preparo das Soluções Eletrolíticas	47

3.7.3. Preparo das Soluções Estoque dos Íons Metálicos e do hormônio.....	48
3.8. <i>Caracterização Voltamétrica Dos Eletrodos Modificados</i>	48
3.9. <i>Avaliação Voltamétrica dos Eletrodos modificados na Pré-concentração dos íons de Pb(II), Cd(II) e Hg(II)</i>	48
3.10. <i>Avaliação Voltamétrica dos Eletrodos modificados na Pré-concentração dos íons de 17α-etinilestradiol (EE2)</i>	50
3.10.1. Determinação da Quantidade de Analito Adsorvidos no EPCM ...	50
3.10.2. Otimização dos Parâmetros	50
3.10.3. Desempenho Analítico dos Métodos Propostos	51
3.10.4. Repetibilidade e Reprodutibilidade	52
3.10.6. Amostra Real	53
3.10.6.1. Metais.....	53
3.10.6.2. Hormônio.....	54
3.10.6.3. Análise Cromatográfica	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1. Capítulo I: Obtenção e Caracterização Física, Química e Morfológica dos Biocarvões do Mesocarpo do Coco Verde	56
4.1.15. Rendimento Gravimétrico dos Biocarvões.....	57
4.1.25. Caracterização da Biomassa e dos Biocarvões a partir do mesocarpo do coco verde.....	58
4.1.35. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	60
4.1.45. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	65
4.1.55. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	71
4.1.65. Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	80
4.1.75. Conclusões Parciais do Capítulo I	92
4.2. Capítulo II: Determinação de Metais	94
4.2.15. Pré-concentração de Íons Cádmio(II), Chumbo(II) e Mercúrio(II) .	95
4.2.25. Caracterização do eletrodo CMA300.....	96
4.2.35. Estimativa da Quantidade de Íons Metálicos Pré-concentrados sobre CMA300.....	100
4.2.45. Otimização dos Parâmetros Analíticos	107
4.2.4.1. Composição da Pasta de Carbono	107
4.2.4.4. Tempo de pré-concentração.....	115
4.2.4.5. Otimização dos Parâmetros Instrumentais	116
4.2.55. Desempenho Analítico do Método Proposto	121
4.2.5.1. Curva Analítica Simultânea e Individual	121
4.2.5.2. Repetibilidade intra e inter-dia	127
4.2.5.3. Estudo de espécies concomitantes	129
4.2.65. Conclusões Parciais do Capítulo II	134
4.3. Capítulo III: Determinação de Hormônio	135

4.3.1	Seleção do biocarvão mais eficiente para detecção de 17 α -etinilestradiol (EE2).....	136
4.3.2	Modificação do grupo de biocarvão com NPs metálicas (CMBX-Au@Pd).....	137
4.3.3.	Comportamento eletroquímico dos biocarvões modificados com NPs metálicas (CMBX-Au@Pd) para detecção de EE2	145
4.3.4.	Caracterização do eletrodo CMB500-Au@Pd	147
4.3.5.	Estimativa da Quantidade de EE2 Pré-concentrados sobre CMB500-Au@Pd	152
4.3.6.	Otimização do eletrodo CMB500-Au@Pd	155
4.3.7.	Parâmetros Analíticos.....	156
4.3.7.1.	Composição da Pasta de Carbono	156
4.3.7.2.	Eletrólito de Suporte	157
4.3.7.3.	Tempo de pré-concentração.....	159
4.3.8.	Parâmetros Instrumentais.....	160
4.3.9.	Desempenho Analítico do Método Proposto	164
4.3.9.1.	Curva Analítica	164
4.3.10.	Repetibilidade intra e inter-dia	165
4.3.11.	Estudo de espécies concomitantes	167
4.3.12.	Determinação em Amostra Real.....	168
4.3.15.	Conclusões Parciais do Capítulo III	172
5.	CONCLUSÃO GERAL	173
6.	PRODUÇÕES CIENTÍFICAS	174
7.	REFERÊNCIAS	177
8.	APÊNDICES.....	198

*“Nada na vida deve ser temido, somente compreendido. Agora é hora de
compreender mais para temer menos”
(Marie Curie)*

AGRADECIMENTOS

Nada foi tão árduo quanto o tempo e a dedicação investidos nesta fase da minha vida. Agradeço primeiramente a Deus, pela ajuda em diversos momentos em que apenas Ele podia me ouvir. Agradeço à minha família: ao meu pai, Luiz Almeida, e em especial à minha mãe, Geralda Andrade, que esteve sempre ao meu lado; à minha irmã, Dayane Andrade, ao meu cunhado, Alex Barroso, e ao meu sobrinho, Gustavo Almeida, que sempre demonstraram orgulho por esta conquista. Sou grata também a toda a minha família materna, que sempre se preocupou e torceu pela minha trajetória.

Agradeço ao meu noivo, Diego Fonseca, que foi a minha força e o meu maior incentivador, aquele que moveu e ainda move montanhas para que todos os meus sonhos se realizem. Eu te amo muito além desta vida. Estendo minha gratidão a toda a família Almeida Fonseca, que se tornou também a minha família, acolhendo-me com imenso carinho em todos os momentos. Agradeço, em especial, à minha sogra, Zélia, à Vovó Elza e aos meus tios Sol, Almir, Hosana, Ari e Verônica por todas as orações.

Agradeço profundamente à minha orientadora, Prof.^a Dra. Iara Gimenez, e ao meu coorientador, Prof. Dr. Giancarlo Salazar, por toda a orientação, paciência e confiança ao longo desta caminhada. A dedicação e o incentivo constante de ambos foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho e para o meu crescimento pessoal e acadêmico, que eu seja, um dia, uma parte do que vocês são.

Agradeço também à minha amiga e parceira de pesquisa, Liliane, por todos os momentos de troca, aprendizado e, principalmente, pelas “zueiras PCdísticas” que nos acompanharam desde o meu mestrado. Sua colaboração foi fundamental em muitas etapas deste estudo e tornou o ambiente de trabalho mais leve e divertido. Agradeço ao meu amigo de graduação e de vida, Mateus Carneiro, que esteve comigo durante diversos momentos, que mesmo de longe torce por mim junto com sua família. Às minhas queridas “arrombadinhas”, Honnara e Yasmine, deixo meu carinho e gratidão, vocês são muito especiais para mim, nunca se esqueçam disso. Agradeço também a Marcos Quirino, que trouxe alegria e leveza para uma etapa crucial da pesquisa e se tornou um amigo querido.

Agradeço aos meus colegas/amigos dos laboratórios QUIBIOM e o LAMF, em especial a Tauan, Henrique, Elenilson, Jéssica, Jander, Hérciles, Sebastian, e aos professores Prof.^a Dra. Ledjane Barreto e Prof. Dr. Euler Araujo pela ajuda, pela companhia, pelas risadas e pelos cafés gourmet com inglês que tornaram os dias exaustivos muito mais agradáveis. Agradeço também ao LEN, laboratório que me acolheu como uma verdadeira família, em especial à Prof.^a Dra. Katlin Ivon, pelo apoio e incentivo constantes. Sou igualmente grata a todos que compõe o LAC pelo acolhimento e pela disponibilidade da planta de pirólise, em especial à Prof.^a Dra. Lisiane Freitas, pela atenção e colaboração. Agradeço ainda ao LNCT pela disponibilidade dos equipamentos e em especial à Prof.^a Dra. Eliana Midori, pelo suporte técnico e científico.

Por fim, expresso minha gratidão à Universidade Federal de Sergipe, pelo acolhimento e pelas oportunidades ao longo desses onze anos de formação acadêmica, que englobam a graduação, o mestrado e agora o doutorado. Agradeço também à FAPITEC pelo fomento e apoio financeiro, fundamentais para a realização desta pesquisa.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIB –	Associação Brasileira das Indústrias de Biomassa
AEASE –	Associação de Engenheiros Agrônomos de Sergipe
ANOVA –	Análise de Variância
BA –	Biocarvão Ativado
BET –	<i>Método Brunauer, Emmet e Teller</i>
B-R –	<i>Britton-Robinson</i>
CCEE –	Câmara de Comercialização de Energia Elétrica
CLQM-UFS –	Laboratórios de Química Multiusuários da Universidade Federal de Sergipe
CMNANO-UFS	Centro Multiusuário de Nanotecnologia da Universidade Federal de Sergipe
CNPEM –	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
CONAMA –	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAD –	<i>Diode Array Detector</i>
DFT –	<i>Density Functional Theory</i>
DR –	<i>Dubinin-Radushkevich</i>
DRX –	Difração de Raios X
EDS (EDX) –	Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X
EMBRAPA –	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPC –	Eletrodo de Pasta de Carbono
EPCM –	Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado
EQMS –	Eletrodos Quimicamente Modificados
FAOSTAT –	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
FT-IR–	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês: <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GC-MS –	Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas
HER –	Reação de Evolução de Hidrogênio
HPLC –	Cromatografia Líquida de Alta Performance (do inglês: <i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
IBGE –	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
I_{pa} –	Intensidade de Pico Anódico
IUPAC –	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>

LAC –	Laboratório de Análises Cromatográficas
LC-MS/MS –	Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em tandem
LMDCEM-UFS	Laboratórios Multiusuário do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe
LNNano –	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
MEV –	Microscopia Eletrônica de Varredura
NPs –	Nanopartículas
NUPEG –	Núcleo de Petróleo E Gás
ODS –	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
OMS –	Organização Mundial da Saúde
PCA –	Análise de Componentes Principais (do inglês: <i>Principal Component Analysis</i>)
PPO –	Pseudo-Primeira Ordem
PSO –	Pseudo-Segunda Ordem
REA –	Reação de Evolução de Oxigênio
SAED –	<i>Selected area (electron) diffraction</i>
SEBRAE –	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
SPR –	banda de Ressonância Plasmônica de Superfície (do inglês: <i>Surface Plasmon Resonance</i>)
TAPPI	<i>Technical Association of The Pulp and Paper Industry, 1997</i>
TG –	Análise Termogravimétrica
UFS –	Universidade Federal de Sergipe
VC –	Voltametria Cíclica
VPD –	Voltametria de Pulso Diferencial
$W_{1/2}$ –	Largura Meia Altura
XPS –	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (do inglês: <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRF –	Espectroscopia de Fluorescência de raios X

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Cartograma do Estado de Sergipe com os valores (em mil reais) da produção de coco verde.	13
Figura 2 – Partes morfológicas vegetais do coco verde.	14
Figura 3 – Ilustração esquemática da composição lignocelulósica presente na parede celular vegetal.	15
Figura 4 – Estrutura química de uma unidade de repetição da celulose presente na parede celular vegetal.	17
Figura 5 – Representação esquemática das fibrilas e microfibrilas de celulose na parede celular vegetal.	18
Figura 6 – Estrutura química de uma unidade de repetição de um dos tipos de hemicelulose, a Xilana, presente na parede celular vegetal.	18
Figura 7 – Estrutura química da lignina presente na parede celular vegetal. ...	19
Figura 8 – Fluxograma geral dos processos de conversão da biomassa.	20
Figura 9 – Ilustração esquemática dos principais mecanismos envolvidos na adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos em biocarvões.	22
Figura 10 – Ilustração esquemática dos principais eletrodos envolvidos em um sistema eletroquímico.	26
Figura 11 – Representação da aplicação de potencial na voltametria cíclica, mostrando varreduras em formato linear e escada (VC) e seu voltamograma cíclico típico. Aplicação de potencial na voltametria de pulso diferencial (VPD), com pulsos sobrepostos a uma rampa crescente e a resposta voltamétrica analítica obtida.	27
Figura 12 – Representação química da estrutura molecular do 17 β -estradiol (E2) e 17 α -etinilestradiol (EE2) em suas formas ionizadas.	33
Figura 13 – Fluxograma das metodologias adotadas na presente Tese.	36
Figura 14 – Imagens da biomassa após cada etapa do pré-tratamento físico, e após a pirólise.	38
Figura 15 – Sistema de pirólise utilizado no estudo.	39
Figura 16 – Esquema de ativação da biomassa de coco verde pré-pirólise.	40
Figura 17 – Esquema de ativação da biomassa de coco verde pós-pirólise. ...	41
Figura 18 – Metodologia de produção dos eletrodos propostos (A,B).	47
Figura 19 – Representação esquemática do método <i>ex situ</i> de redissolução ou <i>stripping</i>	49
Figura 20 – Rendimento gravimétrico dos biocarvões com/sem ativação a partir do mesocarpo de coco verde após o processo de pirólise (A) e após o processo de neutralização para os biocarvões ativados (B).	57
Figura 21 – Espectro de FT-IR da biomassa de coco verde após o pré-tratamento físico.	60
Figura 22 – Espectros de FT-IR dos biocarvões do coco verde sem ativação pós-pirólise (A) e ativados com H ₃ PO ₄ e KOH pré-pirólise (B).	62
Figura 23 – Espectros de FT-IR dos biocarvões do coco verde, pré-pirólise, ativados com H ₃ PO ₄ (A) e KOH (B).	63

Figura 24 – Espectros de FT-IR dos biocarvões do coco verde, pós-pirólise, ativados com H_3PO_4 (A) e KOH (B).....	64
Figura 25 – Curvas de TG da biomassa do coco verde após o pré-tratamento físico e dos biocarvões do coco verde sem ativação pós-pirólise, em diferentes temperaturas (A), seguido da sua primeira derivada (B).....	66
Figura 26 – Curvas de TG dos biocarvões da biomassa do coco verde, pré-pirólise, ativados com H_3PO_4 (A) e sua primeira derivada (B) e ativados com KOH (C) e sua primeira derivada (D).	68
Figura 27 – Curvas de TG dos biocarvões a partir da biomassa do coco verde, pós-pirólise, ativados com H_3PO_4 (A) e sua primeira derivada (B) e ativados com KOH (C) e sua primeira derivada (D).	69
Figura 28 – Micrografias obtidas por MEV da biomassa do coco verde após o pré-tratamento físico com diferentes ampliações.	72
Figura 29 – Micrografias obtidas dos biocarvões da biomassa do coco verde detectados por MEV em duas ampliações.	73
Figura 30 – Micrografias dos biocarvões ativado com H_3PO_4 (A e B) e KOH (C e D) pré-pirólise detectado por MEV em duas ampliações.	74
Figura 31 – Micrografias dos biocarvões da biomassa do coco verde ativados com H_3PO_4 pré-pirólise em duas ampliações.....	75
Figura 32 – Micrografias dos biocarvões da biomassa do coco verde ativados com KOH pré-pirólise em duas ampliações.	76
Figura 33 – Micrografias dos biocarvões da biomassa do coco verde ativados com H_3PO_4 pós-pirólise em duas ampliações.	78
Figura 34 – Micrografias dos biocarvões da biomassa do coco verde ativados com KOH pós-pirólise em duas ampliações.....	79
Figura 35 – Isoterma de adsorção (verde) e dessorção (preto) de N_2 para o mesocarpo do coco verde após o pré-tratamento físico (A) e a distribuição de volumes de poros pelo método DFT (B).....	80
Figura 36 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para os biocarvões a partir da biomassa do coco verde pós-pirólise (A) e a distribuição de volumes de poros pelo método DFT (B).....	81
Figura 37 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para biocarvões a partir da biomassa do coco verde, pré-pirólise, ativados com H_3PO_4 (A) e a distribuição de volumes de poros pelo método DFT (B).....	84
Figura 38 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para biocarvões a partir da biomassa do coco verde, pré-pirólise, ativados com KOH (A) e a distribuição de volumes de poros pelo método DFT (B).....	85
Figura 39 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para biocarvões a partir da biomassa do coco verde, pós-pirólise, ativados com H_3PO_4 (A) e a distribuição de volumes de poros pelo método DFT (B).....	86
Figura 40 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para biocarvões a partir da biomassa do coco verde, pós-pirólise, ativados com KOH (A) e a distribuição de volumes de poros pelo método DFT (B).....	87
Figura 41 – Gráfico dos PC1 e PC2 com a ordenação (pontos pretos) e os vetores (linhas pretas) dos biocarvões.....	91
Figura 42 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão acetato pH 5,0 com os EPC e CMA300, com e sem pré-concentração em solução contendo	

- Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto. Condições: potencial de $-1,0 \text{ V}$ por 120 s, $(v) = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta_{EP}) = 100 \text{ mV}$ e $(t) = 25 \text{ ms}$; 95
- Figura 43** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão acetato pH 5,0 com o EPC e os biocarvões, com pré-concentração em solução contendo Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Intensidades de corrente de pico anódico obtidas para os biocarvões que apresentaram sinais faradaicos (B). Condições: potencial de $-1,0 \text{ V}$ por 120 s, $(v) = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta_{EP}) = 100 \text{ mV}$ e $(t) = 25 \text{ ms}$; 96
- Figura 44** – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ e $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl), e os gráficos dos I_{pa} e I_{pc} em função da $v^{1/2}$ em variadas velocidades de varredura para o EPC (A) e CMA300 (B). Condições: $(v) = 10\text{--}300 \text{ mV s}^{-1}$; 97
- Figura 45** – Diagramas de Nyquist obtidos para EPC e CMA300 em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ e $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl), sob condição de potencial de circuito aberto. Condições: varredura de frequência de 100 kHz a 0,1 Hz e amplitude de 10 mV. 99
- Figura 46** – Curva de I_{pa} versus o tempo (s) relacionando a integração da curva com a área do sinal faradaico sombreada em amarelo sob o pico de corrente (A). Estudo da adsorção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando Q em função do tempo de pré-concentração (B). Variação da quantidade aparente de íons metálicos em função do tempo (C). Condições: potencial de $-1,0 \text{ V}$ por 120 s, $(v) = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta_{EP}) = 100 \text{ mV}$ e $(t) = 25 \text{ ms}$; 101
- Figura 47** – Estudo cinético de adsorção do CMA300 em relação aos íons metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} detectados de forma simultânea. 104
- Figura 48** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão acetato ($\mu = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,0, variando tempo de permanência na célula eletroquímica de leitura de 0-1080 min, após a pré concentração em eletrólito de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0 contendo Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Variação da intensidade de corrente de pico anódico. As microscopias por transmissão foram obtidas após pré-concentração de metais pesados na superfície do eletrodo (C e D). Condições: potencial de $-1,0 \text{ V}$ por 120 s, $(v) = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta_{EP}) = 100 \text{ mV}$ e $(t) = 25 \text{ ms}$; 106
- Figura 49** – Voltamogramas de pulso diferencial variando o teor de modificante obtidos em tampão acetato pH 5,0, com pré-concentração na mesma solução contendo Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Variação da intensidade de corrente de pico anódico (B). Relação entre a intensidade de corrente de pico em função da largura à meia altura para cada analito (C). Condições: potencial de $-1,0 \text{ V}$ por 120 s, $(v) = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta_{EP}) = 100 \text{ mV}$ e $(t) = 25 \text{ ms}$; 108
- Figura 50** – Voltamogramas de pulso diferencial variando o eletrólito suporte obtidos em concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0, com pré-concentração em tampão acetato pH 5,0 contendo Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Variação da intensidade de corrente de pico anódico (B). Relação entre a intensidade de corrente de pico

em função da largura à meia altura para cada analito (C). Condições: potencial de $-1,0$ V por 120 s, $(v) = 50$ mV s⁻¹, $(\Delta_{EP}) = 100$ mV e $(t) = 25$ ms; 109

Figura 51 – Voltamogramas de pulso diferencial variando o pH do tampão acetato ($\mu = 0,2$ mol L⁻¹) como eletrólito suporte, com pré-concentração em tampão acetato pH 5,0 contendo Cd²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺ $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Variação da intensidade de corrente de pico anódico (B). Condições: potencial de $-1,0$ V por 120 s, $(v) = 50$ mV s⁻¹, $(\Delta_{EP}) = 100$ mV e $(t) = 25$ ms; 110

Figura 52 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão acetato ($\mu = 0,2$ mol L⁻¹) em concentração de 0,1 mol L⁻¹ pH 4,0, variando o eletrólito de pré-concentração, ambos numa concentração de 0,1 mol L⁻¹ e pH 5,0, contendo Cd²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺ $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Variação da intensidade de corrente de pico anódico (B). Relação entre a intensidade de corrente de pico em função da largura à meia altura para cada analito (C). Condições: potencial de $-1,0$ V por 120 s, $(v) = 50$ mV s⁻¹, $(\Delta_{EP}) = 100$ mV e $(t) = 25$ ms;..... 111

Figura 53 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão acetato ($\mu = 0,2$ mol L⁻¹) em concentração de 0,1 mol L⁻¹ pH 4,0, variando o eletrólito de pré-concentração ambos a 0,1 mol L⁻¹ e pH 5,0 contendo Cd²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺ $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Variação da intensidade de corrente de pico anódico (B). Condições: potencial de $-1,0$ V por 120 s, $(v) = 50$ mV s⁻¹, $(\Delta_{EP}) = 100$ mV e $(t) = 25$ ms;..... 113

Figura 54 – Distribuição de espécies de Cd(II) (A), Pb(II) (B) e Hg(II) (C) em função do pH, com concentração inicial $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, de acordo com o software Visual MINTEQ versão 4.0 em matriz de água. 114

Figura 55 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão acetato ($\mu = 0,2$ mol L⁻¹) em concentração de 0,1 mol L⁻¹ pH 4,0, variando o tempo de pré concentração 30s-30min em eletrólito de pré-concentração 0,1 mol L⁻¹ pH 5,0 contendo Cd²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺ $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Variação da intensidade de corrente de pico anódico (B). Relação entre a intensidade de corrente de pico em função da largura à meia altura para cada analito (C). Condições: potencial de $-1,0$ V por 120 s, $(v) = 50$ mV s⁻¹, $(\Delta_{EP}) = 100$ mV e $(t) = 25$ ms; 115

Figura 56 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão acetato ($\mu = 0,2$ mol L⁻¹) em concentração de 0,1 mol L⁻¹ pH 4,0, variando a amplitude de pulso em eletrólito de pré-concentração 0,1 mol L⁻¹ pH 5,0 contendo Cd²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺ $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Variação da intensidade de corrente de pico anódico (B). Relação entre a intensidade de corrente de pico em função da largura à meia altura para cada analito (C). Condições: potencial de $-1,0$ V por 120 s, $(v) = 50$ mV s⁻¹, $(\Delta_{EP}) = 10-150$ mV e $(t) = 25$ ms;..... 117

Figura 57 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão acetato ($\mu = 0,2$ mol L⁻¹) em concentração de 0,1 mol L⁻¹ pH 4,0, variando o tempo de pulso em eletrólito de pré-concentração 0,1 mol L⁻¹ pH 5,0 contendo Cd²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺ $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Variação da intensidade de corrente de pico anódico (B). Relação entre a

intensidade de corrente de pico em função da largura à meia altura para cada analito (C). Condições: potencial de $-1,0$ V por 120 s, $(\nu) = 50$ mV s⁻¹, $(\Delta_{EP}) = 100$ mV e $(t) = 10,2 - 100$ ms;..... 118

Figura 58 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão acetato ($\mu = 0,2$ mol L⁻¹) em concentração de $0,1$ mol L⁻¹ pH 4,0, variando a velocidade de varredura em eletrólito de pré-concentração $0,1$ mol L⁻¹ pH 5,0 contendo Cd²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺ $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Variação da intensidade de corrente de pico anódico (B). Relação entre a intensidade de corrente de pico em função da largura à meia altura para cada analito (C). Condições: potencial de $-1,0$ V por 120 s, $(\nu) = 5,3 - 50$ mV s⁻¹, $(\Delta_{EP}) = 100$ mV e $(t) = 25$ ms;..... 119

Figura 59 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para os íons Cd²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺ inicialmente e após o os parâmetros otimizados (A). Variação da intensidade de corrente de pico anódico (B). 121

Figura 60 – Voltamogramas de pulso diferencial simultâneos obtidos sob condições otimizadas em tampão acetato ($\mu = 0,2$ mol L⁻¹) em concentração de $0,1$ mol L⁻¹ pH 4,0, e eletrólito de pré-concentração em tampão acetato $0,1$ mol L⁻¹ pH 5,0 contendo variações da concentração de Cd²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A), Inserido: Ampliação dos voltamogramas obtidos para o Cd²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺. Variação da intensidade de corrente de pico anódico sob diferentes concentrações de Cd²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺ ($0,1 - 50$ μ mol L⁻¹) (B). Correlação linear entre a corrente de pico anódico e a concentração de Cd²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺ na faixa de $0,1 - 5$ μ mol L⁻¹ (C). Condições: potencial de $-1,0$ V por 120 s, $(\nu) = 30$ mV s⁻¹, $(\Delta_{EP}) = 100$ mV e $(t) = 25$ ms;..... 122

Figura 61 – Voltamogramas de pulso diferencial individuais obtidos sob condições otimizadas em tampão acetato ($\mu = 0,2$ mol L⁻¹) em concentração de $0,1$ mol L⁻¹ pH 4,0, e eletrólito de pré-concentração em tampão acetato $0,1$ mol L⁻¹ pH 5,0 contendo variações da concentração de Cd²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺ respectivamente, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Correlação linear entre a corrente de pico anódico e a concentração de Cd²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺ na faixa de $0,1 - 5$ μ mol L⁻¹ (B). Condições: potencial de $-1,0$ V por 120 s, $(\nu) = 30$ mV s⁻¹, $(\Delta_{EP}) = 100$ mV e $(t) = 25$ ms; 123

Figura 62 – Variações das correntes de pico anódicos para 5 μ mol L⁻¹ de Cd²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺ utilizando o eletrodo modificado CMA300, dos estudos de repetibilidade intra-dia (A) e inter-dia (B). Condições: potencial de $-1,0$ V por 120 s, $(\nu) = 30$ mV s⁻¹, $(\Delta_{EP}) = 100$ mV e $(t) = 25$ ms; 128

Figura 63 – Variações das correntes de pico anódicos para 5 μ mol L⁻¹ de Cd²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺ em função das substâncias concomitantes nas concentrações de 5×10^{-7} mol L⁻¹ (A) 5×10^{-6} mol L⁻¹ (B) e 5×10^{-5} mol L⁻¹ (C). Condições: potencial de $-1,0$ V por 120 s, $(\nu) = 30$ mV s⁻¹, $(\Delta_{EP}) = 100$ mV e $(t) = 25$ ms; 129

Figura 64 – Correlação linear entre a corrente de pico anódico e a concentração de Cd²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺ na faixa de $0,1 - 5$ μ mol L⁻¹ em tintura capilar (A), esgoto bruto (B), água de torneira (C), cacau 100% (D), batom (E) e água de lagoa. 132

Figura 65 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão PBS pH 7,4 com o EPC e os biocarvões, com pré-concentração *in situ* em solução contendo

- EE2 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante (A). Intensidade de corrente de pico anódico (I_{pa}) obtidos para os (B). Condições: Teor de modificante: 15%, (v) = 20 mV s^{-1} , (ΔE_P) = 100 mV e (t) = 10 ms 136
- Figura 66** – Esquema do mecanismo proposto para a detecção eletroquímica do 17α -etinilestradiol (EE2) em eletrodo de biocarvão ativado (CMB400), destacando a adsorção do analito por interações π - π com domínios grafíticos e a transferência de carga favorecida pela elevada porosidade e condutividade do material..... 137
- Figura 67** – Espectros de absorção UV-Vis dos materiais CMB300, CMB400, CMB500 e CMB600 modificados com NPs Au@Pd, comparados com a amostra contendo apenas Au@Pd, Au e Pd isoladas (A). Difrátogramas de raios X do mesocarpo de coco verde (CM), BA com KOH (CMB) e biocarvões funcionalizados com nanopartículas de Au@Pd (B). Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de biocarvões ativados com KOH incorporados com nanopartículas de Au@Pd, registradas com aumento de 500x (C). 137
- Figura 68** – Imagens de MEV dos biocarvões ativados com KOH em diferentes temperaturas de pirólise e incorporados com nanopartículas metálicas ($100x$) com mapeamento elementar correspondente via EDS. 141
- Figura 69** – Imagens TEM de nanopartículas bimetálicas de Au@Pd suportadas em biocarvão do coco verde ativado por KOH preparado em diferentes temperaturas de pirólise: CMB300-Au@Pd, CMB400-Au@Pd, CMB500-Au@Pd e CMB600-Au@Pd em diversas ampliações. 142
- Figura 70** – Imagens TEM de amostras de nanopartículas de Au@Pd suportadas em BA a 500°C com ampliações de $20.000x$ (A), $40.000x$ (B), $30.000x$ (C), $50.000x$ (D), $80.000x$ (E), $100.000x$ (F e G). Padrão de difração de elétrons (SAED) selecionado mostrando os anéis de difração característicos da estrutura cristalina cúbica de face centrada (FCC) do Au@Pd, com planos interplanares identificados (H). 143
- Figura 71** – Histograma de distribuição granulométrica de nanopartículas de Au@Pd suportadas em BA a 500°C , obtido a partir de imagem de TEM (ampliação: $80.000x$, Figura 70). A análise foi realizada medindo 406 partículas utilizando o software Fiji (ImageJ). A curva vermelha representa um ajuste gaussiano à distribuição granulométrica. 145
- Figura 72** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão PBS pH 7,4 com o EPC, comparativo entre os biocarvões com/sem NPs, com pré-concentração *in situ* em solução contendo EE2 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante(A). Condições: (v) = 20 mV s^{-1} , (ΔE_P) = 100 mV e (t) = 10 ms . Diagramas de Nyquist obtidos para o EPC e os eletrodos modificados com as nanopartículas em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ e $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl), sob condição de potencial de circuito aberto (B). Condições: varredura de frequência de 100 kHz a $0,1 \text{ Hz}$ e amplitude de 10 mV . Inserção: circuito elétrico equivalente. 146
- Figura 73** – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ e $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl), e os gráficos dos I_{pa} e I_{pc} em função da $v^{1/2}$ em variadas velocidades de varredura para o EPC (A) e CMB500-Au@Pd (B). Condições: (v) = 10 - 300 mV s^{-1} 148

- Figura 74** – Diagramas de Nyquist obtidos para EPC e CMB500-Au@Pd em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ e $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl), sob condição de potencial de circuito aberto (A). Condições: varredura de frequência de 100 kHz a 0,1 Hz e amplitude de 10 mV. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução em tampão PBS pH 7,4 contendo EE2 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ obtidos para estudo de velocidade de varredura (B) e Gráfico do $\log I_{pa}$ vs. $\log v$ (C). Condições: (v) = $10\text{--}150 \text{ mV s}^{-1}$ 150
- Figura 75** – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução em tampão PBS pH 7,4 do eletrodo modificado com ouro (CMB500-Au), paládio (CMB500-Pd) em comparativo ao eletrodo composto por Au@Pd (CMB500-Au@Pd) (A). **Inserido:** Ampliação dos voltamogramas evidenciando as regiões de oxidações e reduções das nanopartículas (B). Condições: (v) = 100 mV s^{-1} 151
- Figura 76** – Estudo da adsorção de EE2 ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão fosfato 0,1 M (pH 6,0). Variação da quantidade aparente de EE2 na superfície do eletrodo em função do tempo (A). Condições: (v) = 20 mV s^{-1} , (ΔE_P) = 100 mV e (t) = 10 ms. Análise cinética da adsorção de EE2 em CMB500-Au@Pd usando modelos linearizados (B-F). Ajuste cinético não linear (G). 152
- Figura 77** – Representação esquemática das metodologias de análise *ex situ* (A) e *in situ* (B). Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão PBS pH 7,4 com o EPC e o comparativo entre as metodologias *ex situ* e *in situ* para a detecção de EE2, com pré-concentração em solução contendo EE2 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante (C). Condições: (v) = 20 mV s^{-1} , (ΔE_P) = 100 mV e (t) = 10 ms. 156
- Figura 78** – Voltamogramas de pulso diferencial variando o teor de modificante obtidos em tampão em tampão PBS pH 7,4, com pré-concentração na mesma solução contendo EE2 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante em circuito aberto (A). Relação entre a intensidade de corrente de pico em função da largura à meia altura (B). Condições: (v) = 20 mV s^{-1} , (ΔE_P) = 100 mV e (t) = 10 ms. 156
- Figura 79** – Voltamogramas de pulso diferencial variando a solução eletrolítica (A) e o pH do tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (C) como eletrólito suporte e de pré-concentração, ambos contendo EE2 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos sob agitação constante em circuito aberto. Relação entre a intensidade de corrente de pico e a largura à meia altura correspondentes (B e D). Condições experimentais: (v) = 20 mV s^{-1} , (ΔE_P) = 100 mV e (t) = 10 ms. 158
- Figura 80** – Distribuição das espécies ionizadas do 17α -etinilestradiol (EE2) em função do pH, disponível em <<https://chemicalize.com>>. 159
- Figura 81** – Voltamogramas de pulso diferencial variando o tempo de pré-concentração em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0, contendo EE2 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante em circuito aberto (A). Relação entre a intensidade de corrente de pico em função da largura à meia altura (B). Condições: (v) = 20 mV s^{-1} , (ΔE_P) = 100 mV e (t) = 10 ms. 160
- Figura 82** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,0) contendo EE2 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, após pré-concentração de 5 minutos sob agitação constante em circuito aberto, variando (A) a amplitude de pulso, (C) o tempo de pulso e (E) a velocidade de varredura. As relações entre

a intensidade de corrente de pico e a largura à meia altura correspondentes são apresentadas em (B), (D) e (F), respectivamente. Condições: (v) = 5-50 mV s ⁻¹ , (ΔE_P) = 10-150 mV e (t) = 5-100 ms.	161
Figura 83 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para detecção de EE2 utilizando o eletrodo CMB500-Au@Pd antes e depois da otimização dos parâmetros.	163
Figura 84 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos sob condições otimizadas em tampão fosfato na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ pH 6,0 contendo variações da concentração de EE2, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Correlação linear entre a corrente de pico anódico e a concentração de EE2 na faixa de 0,05 – 5,0 µmol L ⁻¹ (B). Condições: (v) = 50 mV s ⁻¹ , (ΔE_P) = 100 mV e (t) = 10 ms.	164
Figura 85 – Variações das correntes de pico anódicos para 5 µmol L ⁻¹ EE2 utilizando o eletrodo modificado CMB500 Au@Pd, dos estudos de repetibilidade intra-dia (A) e inter-dia (B). Condições: (v) = 50 mV s ⁻¹ , (ΔE_P) = 100 mV e (t) = 10 ms.	166
Figura 86 – Correlação linear entre a corrente de pico anódico e a concentração de EE2 na faixa de 0,05 – 5,0 µmol L ⁻¹ em água subterrânea (A), água de torneira (B), leite materno sintético (C), soro fisiológico (D) e urina sintética (E).	169
Figura 87 – Cromatogramas obtidos na presença de EE2 em diferentes faixas de concentração (A) e correlação linear entre a área do pico e a concentração de EE2 na faixa de 10,0 – 45,0 µmol L ⁻¹ (B).	171

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química de biomassas lignocelulósicas.	16
Tabela 2 – Exemplos de aplicações de biocarvões.	23
Tabela 3 – Lista de reagentes.	37
Tabela 4 – Lista de equipamentos.	37
Tabela 5 – Biocarvões resultantes do coco verde sem ativação.	40
Tabela 6 – Biocarvões resultantes do coco verde ativados antes da pirólise. .	41
Tabela 7 – Amostras de biocarvão ativadas pós-pirólise.	42
Tabela 8 – Percentual relativo das análises imediatas e de composição química.	58
Tabela 9 – Teor de lignina para diferentes partes do coco verde.	59
Tabela 10 – Variações de perda de massa dos biocarvões proveniente da biomassa do coco verde.	67
Tabela 11 – Variações de perda de massa dos biocarvões da biomassa do coco verde ativados pré-pirólise com H ₃ PO ₄ e KOH.	69
Tabela 12 – Variações de perda de massa dos biocarvões da biomassa do coco verde ativados pós-pirólise com H ₃ PO ₄ e KOH.	70
Tabela 13 – Características da superfície dos biocarvões a partir da biomassa do coco verde após o processo de pirólise.	82
Tabela 14 – Características da superfície dos biocarvões a partir da biomassa do coco verde ativados.	88
Tabela 15 – Valores obtidos para ΔE_p a para relação entre I_{pa} e I_{pc}	97

Tabela 16 – Os parâmetros do circuito equivalente do eletrodo CMA300 e EPC.	99
Tabela 17 – Modelos cinéticos usados para análise do estudo de adsorção.	103
Tabela 18 – Parâmetros cinéticos obtidos nos modelos avaliados.	105
Tabela 19 – Condições estudadas para otimização dos parâmetros analíticos.	120
Tabela 20 – Comparativo entre os desempenhos analíticos simultâneos e individuais para o sensor CMA300 para determinação dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} .	124
Tabela 21 – Comparação entre diferentes eletrodos modificados para a determinação simultânea e individual de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} .	126
Tabela 22 – Estudo de seletividade do eletrodo modificado com biocarvão do coco verde CMA300 para determinação dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} .	130
Tabela 23 – Valores de recuperação obtidos para detecção simultânea de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} em diferentes matrizes ($n = 6$).	133
Tabela 24 – Composição elementar das amostras de biocarvão modificadas com Au e Pd (valores em massa%)	140
Tabela 25 – Os parâmetros do circuito equivalente dos eletrodos.	147
Tabela 26 – Valores obtidos de ΔE_p a relação entre I_{pa} e I_{pc} .	148
Tabela 27 – Parâmetros cinéticos obtidos nos modelos avaliados para CMB500-Au@Pd frente a EE2.	154
Tabela 28 – Condições estudadas para otimização dos parâmetros analíticos e instrumentais.	163
Tabela 29 – Comparação entre diferentes eletrodos modificados para a determinação de EE2.	165
Tabela 30 – Estudo de seletividade do eletrodo modificado com biocarvão do coco verde CMB500 Au@Pd para determinação de EE2.	167
Tabela 31 – Valores de recuperação obtidos para detecção de EE2 em diferentes matrizes ($n=5$).	170

1. INTRODUÇÃO

A atenção atraída pelos biocarvões deve-se às suas propriedades singulares, como alta área superficial específica, elevada porosidade e excelente condutividade elétrica. Essas características tornam os biocarvões amplamente aplicáveis em armazenamento de energia, separação de solventes e óleo/água, além de usos em biotecnologia e sensores eletroquímicos [1–3]. Nos últimos anos, o interesse por rotas de síntese sustentáveis levou ao desenvolvimento de diferentes métodos verdes para a produção de biocarvões com características micro e mesoporosas. Estes são principalmente obtidos por processos de carbonização hidrotérmica ou pirólise de biomassas naturais [1,4–7].

Diferentes tipos de biomassa apresentam um elevado potencial para produzir biocarvão com características relevantes em termos de porosidade, arquitetura microestrutural e natureza química [8–11]. Com isso em mente, no Estado de Sergipe, Brasil, diversos resíduos agroindustriais e domésticos são gerados em grande escala sem uma destinação sustentável adequada [12]. Dentre as principais biomassas geradas em Sergipe, destacam-se o coco verde (*Cocos nucifera* L, foco desta tese), o bagaço da cana-de-açúcar, a laranja, o milho, a mandioca, a semente de mangaba, a goiaba e a acerola [13,14].

A ativação química do biocarvão constitui uma etapa essencial para o aprimoramento de suas propriedades físico-químicas, promovendo o desenvolvimento de superfícies mais porosas e com maior área específica [15,16]. Esse processo favorece a incorporação de grupos funcionais e heteroátomos (como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio), os quais podem ser introduzidos antes ou após a carbonização via pirólise, resultando em um material de baixo custo e elevado potencial para aplicações industriais [17–20]. Ademais, visando aperfeiçoar suas características estruturais e ampliar o desempenho em dispositivos eletroquímicos, o biocarvão pode ser modificado com nanopartículas metálicas ou bimetálicas (por exemplo, Au@Pd), conferindo-lhe propriedades catalíticas e eletrônicas sinérgicas que elevam sua sensibilidade e seletividade em aplicações eletroanalíticas [21].

Essa abordagem permite o desenvolvimento de sensores altamente eficientes e de baixo custo, capazes de detectar contaminantes em níveis traço. Entre os principais desafios ambientais, a contaminação por metais pesados [22], especialmente cádmio (Cd^{2+}), chumbo (Pb^{2+}) e mercúrio (Hg^{2+}), constitui um problema crítico, pois continua a representar grave risco ambiental e à saúde pública, devido à persistência, toxicidade e bioacumulação desses elementos [23,24]. Métodos convencionais de detecção, como AAS (Espectrometria de Absorção Atômica) e ICP-MS (Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado), embora precisos, são custosos e exigem infraestrutura laboratorial avançada (Liu et al., 2023; Sohn et al., 2024; Xu et al., 2023).

Paralelamente, contaminantes emergentes, como o hormônio sintético 17 α -etinilestradiol (EE2), amplamente utilizado em contraceptivos e reconhecido como disruptor endócrino de alta persistência e potencial de bioacumulação [25], têm despertado grande preocupação. Mesmo em concentrações traço, o EE2 pode causar sérios efeitos fisiológicos em organismos aquáticos e humanos, sendo considerado um poluente prioritário [26,27]. Apesar da alta sensibilidade das técnicas convencionais de análise deste tipo de compostos, como a cromatografia líquida de alta eficiência e a espectrometria de massa, seus custos e complexidade operacional limitam aplicações de rotina.

Nesse cenário, os métodos eletroquímicos surgem como alternativas altamente promissoras, uma vez que combinam simplicidade operacional, baixo custo, rapidez analítica e excelente sensibilidade na detecção de diversos analitos [28]. Esses métodos permitem o monitoramento em tempo real e podem ser facilmente miniaturizados e integrados a dispositivos portáteis, o que os torna especialmente adequados para aplicações ambientais e industriais. Além disso, a estrutura porosa e funcionalizada do biocarvão favorece a dispersão uniforme de espécies eletroativas e a transferência eficiente de carga, ampliando o desempenho desses sensores em análises eletroanalíticas avançadas [5–7].

Diante desse panorama, esta tese propõe o aproveitamento sustentável do mesocarpo do coco verde, um resíduo lignocelulósico abundante no Estado de Sergipe, para a síntese de biocarvões obtidos por pirólise e ativação química. Estes materiais foram aplicados como plataformas condutoras em sensores de pasta de carbono voltados à detecção de metais pesados (Cd²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺) e do contaminante emergente 17 α -etinilestradiol (EE2). Foram desenvolvidos e comparados biocarvões sem ativação, e biocarvões ativados antes e após a pirólise, os quais foram caracterizados quanto à sua estrutura, composição química e morfologia, permitindo estabelecer correlações entre suas propriedades e o desempenho eletroanalítico. Essa investigação visa não apenas compreender o impacto das diferentes rotas de ativação nas características do material, mas também propor um caminho inovador e sustentável para a produção de sensores de alto desempenho a partir de resíduos renováveis. Assim, o trabalho busca contribuir para o avanço de tecnologias verdes, fortalecendo o conceito de economia circular e oferecendo soluções eficazes para o monitoramento descentralizado de poluentes em sistemas ambientais e biológicos complexos.

1.1. Resíduos Agroindustriais

Os resíduos agroindustriais podem ser reaproveitados para diversas aplicações economicamente viáveis [29–34]. Diversos autores afirmam que a maioria dos resíduos agroindustriais pode ter um valor significativo, desde que receba uma destinação adequada. Esses rejeitos podem ser classificados como orgânicos e inorgânicos, com base no tipo de setor em que foram gerados. Os

resíduos de fonte orgânica são provenientes de dejetos de criações de animais, de culturas agrícolas como café, banana, coco verde, milho, soja, entre outros, e de indústrias como as de laticínios e abatedouros. Já os resíduos de fonte inorgânica, são gerados a partir de insumos de agrotóxicos, fertilizantes, farmacêuticos, lixo doméstico e rural [30,31,35–37].

O Brasil é um dos produtores de maior destaque mundial na área agrícola, pois seus produtos são exportados para diversos países com alto valor comercial como os Estados Unidos, China e Índia por exemplo. Essa notável posição na produção global acarreta algumas implicações, notadamente no que diz respeito à geração dos resíduos [32].

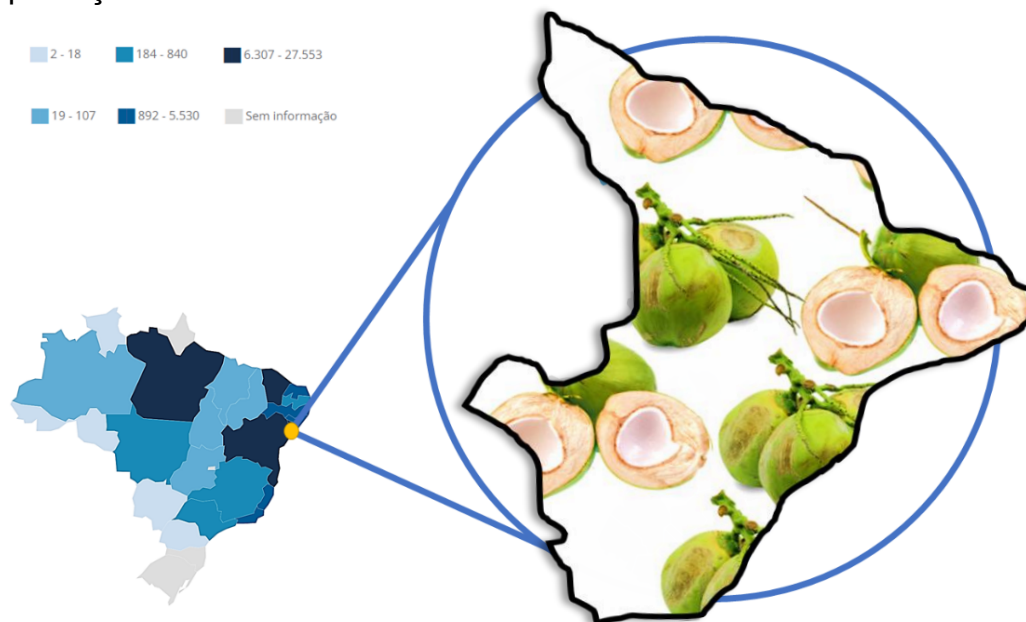
Fibras vegetais naturais, extraídas de várias partes da planta, são categorizadas como orgânicas e naturais. Entre essas fibras, o coco se destaca por ser um fruto proveniente do coqueiro, cujo nome científico é o *Cocos nucifera Linn*, uma das árvores mais abundantes do mundo. O coqueiro é considerado um tipo de palmeira da família das Arecaceae (Palmae) e com uma subfamília chamada Cocoidae [38–41]. O coco verde possui diversas variedades como coqueiro-anão, coco-da-baía, coqueiro-da-índia, coco verde e coco-da-praia, sendo composto pelo fruto, raiz, caule e folha [11,39,41–44].

Acredita-se que o coqueiro tem sua origem no sudeste asiático, em ilhas localizadas entre os oceanos Pacífico e Índico, sendo disseminado para quase todos os continentes, destacando-se a América Latina, África, Ásia e algumas regiões do Pacífico [39,45–47]. Essa afirmação pode ser evidenciada após o descobrimento do Cabo de Boa Esperança na África do Sul, pois segundo um estudo realizado por Schuiling e Harries em 1994, o coqueiro foi inserido na ilha de Madagascar depois de Cristo e posteriormente levado para as Américas e quase todas as outras regiões tropicais [45]. O coqueiro chegou no Brasil em 1553, provavelmente no estado da Bahia trazido pelos navegantes portugueses e originários das ilhas de Cabo Verde [48,49]. Naturalmente, o coqueiro não obteve problema de desenvolvimento e reprodução no Brasil por ser uma planta tropical e praticamente todo litoral brasileiro apresenta produção de coco, de três variedades distintas: coqueiro anão, coqueiro gigante e coqueiro híbrido [44,49].

Segundo a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAOSTAT), em escala mundial, o Brasil ocupou a quarta posição entre os países com as maiores produções de coco verde em 2023, totalizando aproximadamente 2,9 milhões de toneladas. Esse posicionamento o coloca atrás apenas da Índia, Filipinas e Indonésia, seguindo a ordem decrescente de colocação. No Brasil, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em 2024 [50], com base no censo agropecuário e da produção agrícola municipal, podemos destacar o Estado de Sergipe entre os 6 principais produtores de coco verde nacional, exibindo o sexto lugar, acumulando uma produção de cerca de aproximadamente 155 mil frutos. O maior produtor no

Estado é o município de Neópolis, conforme apresentado na Figura 1 com o cartograma do Estado de Sergipe sendo destacado entre os estados brasileiros [51].

Figura 1 – Cartograma do Estado de Sergipe com os valores (em mil reais) da produção de coco verde.



Fonte: Adaptada de IBGE, 2024 [50].

Em relação ao Estado de Sergipe, a produção de coco verde gera algumas consequências como resíduos agrícolas e domésticos, pois não se aproveita 100% do fruto. O descarte dessa grande quantidade de resíduos é frequente em regiões litorâneas do Brasil, como no Estado de Sergipe. Dados do IBGE, referentes ao censo de 2020, contêm informações acerca das principais produções agrícolas entre lavoura permanente e temporária no estado de Sergipe.

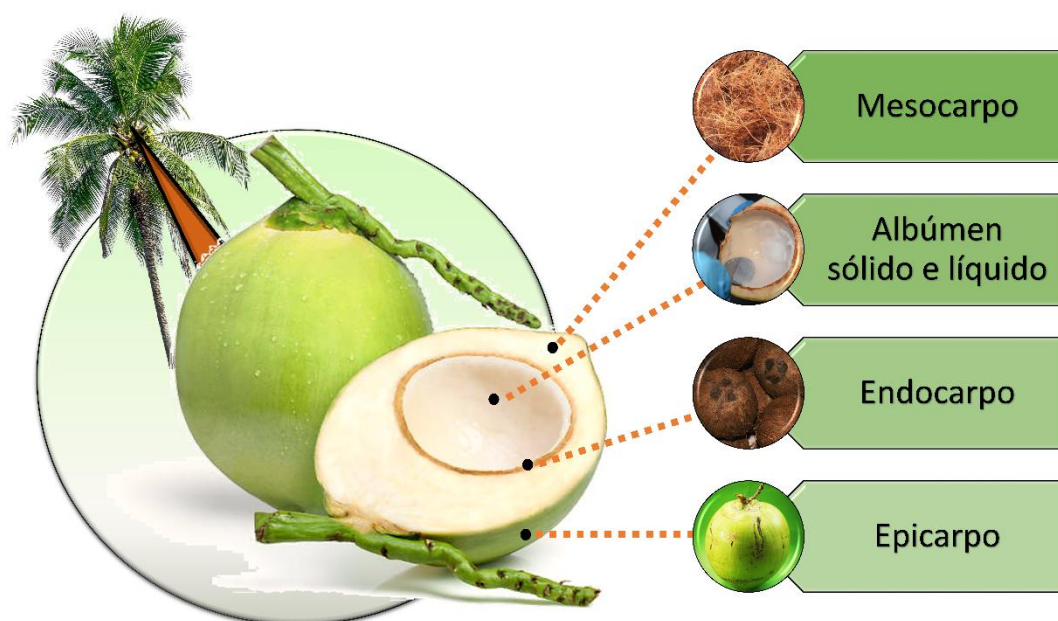
Dentre as biomassas que podem ser geradas dessas produções, podemos destacar o coco verde, goiaba, laranja, acerola, mangaba, cana-de-açúcar e mandioca, respectivamente, para essas lavouras. Por outro lado, em relação aos outros estados do Brasil, essas lavouras juntas correspondem a cerca de 94% da produção total do estado [12]. Léo *et al.* [52], afirmaram que no Brasil possui dez registros de genótipos de coqueiros e entre eles seis são do grupo anão, três do grupo híbrido e um do grupo alto, todos desenvolvidos pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) [52].

Em 2019 foi realizado um evento pela Associação de Engenheiros Agrônomos de Sergipe (AEASE), Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE) e EMBRAPA de Tabuleiros Costeiros, abordaram a situação significativa dos comerciantes de coco verde no Estado

de Sergipe, que geram aproximadamente 190 toneladas de resíduos semanalmente. Essa produção resulta em uma utilização efetiva do fruto em torno de 15%, enquanto que o restante consiste principalmente em resíduos da casca [13,14].

Os coqueiros dão frutos considerados grandes e de uma só semente, cujo fruto é dividido em cinco partes como apresentado pela representação da Figura 2. O fruto é dividido em epicarpo, mesocarpo, endocarpo, albúmen líquido e albúmen sólido. A camada externa e fina é o epicarpo, com cerca de 0,1 mm de espessura. A camada espessa com um tecido fibroso, geralmente chamada de casca ou bulbo, é o mesocarpo com cerca de 1 a 5 cm de espessura. Há, além destas, uma camada lignificada e dura chamada de endocarpo com cerca de 3 a 6 mm de espessura [53,54].

Figura 2 – Partes morfológicas vegetais do coco verde.



Fonte: Autoria própria.

As últimas camadas são formadas pelos albumens sólido e líquido. A camada sólida, o albúmen sólido, é formada por uma parte carnuda, branca e com aspecto leitoso variando em cerca de 0,8 a 2,0 cm de espessura [52]. A camada líquida, chamada popularmente de água de coco, é envolta por uma cavidade oca e grande contendo um líquido opalescente, cujo peso varia entre 21 e 449 gramas. Todas essas especificações das camadas são fatores variantes, dependendo principalmente do tipo, espécie, fatores ambientais, desenvolvimento do fruto, manejo, clima e região do país [32,39,52,53].

Conforme apresentado na Figura 2, o mesocarpo é espesso e composto por uma parte fibrosa com frações curtas e longas. Apresenta uma elevada elasticidade e possui uma resistência alta em relação a variações climáticas e

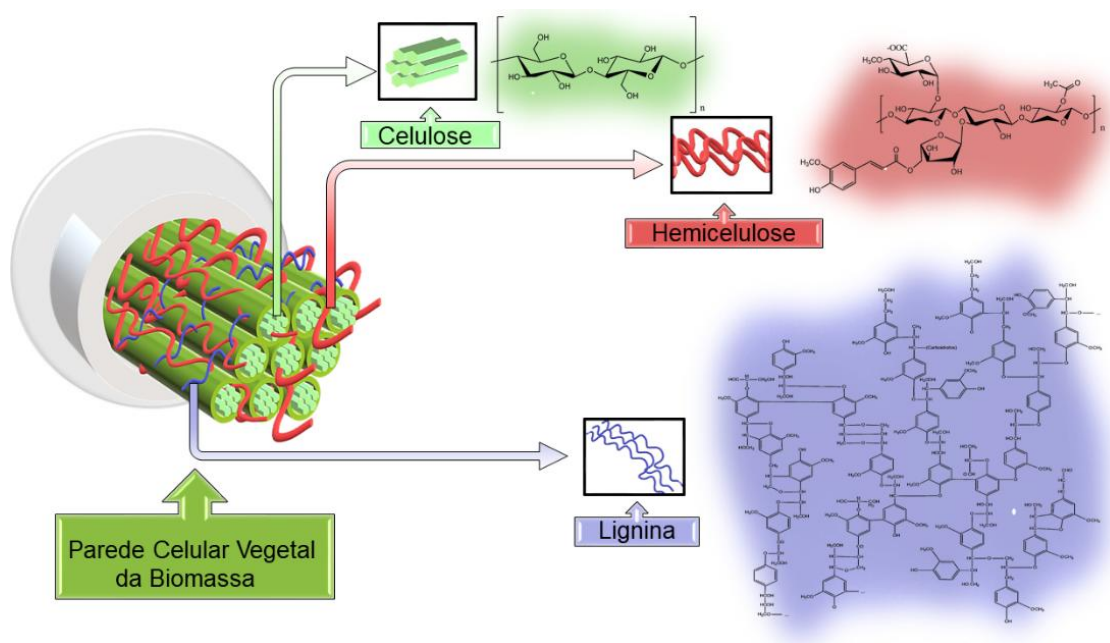
umidade [54,55]. Além disso, representa cerca de 57% m/m de todo o coco verde, é bastante rígido, sendo uma das partes mais difíceis de entrar em decomposição e, devido a isso, é estritamente necessário pensar numa reutilização [11,56].

Diversos produtos podem ser obtidos do coco verde, uma vez que é considerado uma das frutas mais versáteis e nutritivas. Entre os mais comuns, destacam-se a água de coco, encontrada dentro do coco verde e rica em eletrólitos, vitaminas e minerais; o leite de coco, obtido ao misturar água quente com a polpa do coco ralada e seguido de filtração; o óleo de coco, extraído da polpa do coco e com diversas aplicações; o coco ralado, que consiste na polpa seca e ralada; a farinha de coco, obtida a partir da polpa seca e moída, sendo uma opção sem glúten e com baixo teor de carboidratos; o açúcar de coco, produzido a partir da seiva das flores do coqueiro; e o carvão ativado de coco, obtido pela queima da casca do coco em altas temperaturas [49,54–57].

1.1.1. Composição Química dos Resíduos Lignocelulósicos

Os resíduos lignocelulósicos são compostos quimicamente complexos provenientes de matéria orgânica [58,59]. Esses materiais contêm lignocelulose, que consiste em uma mistura complexa de celulose, hemicelulose e lignina como representado pela Figura 3.

Figura 3 – Ilustração esquemática da composição lignocelulósica presente na parede celular vegetal.



Fonte: Autoria própria.

Além dessas substâncias, os resíduos lignocelulósicos também podem conter pectina, amido, proteínas, lipídios e ácidos orgânicos, que podem afetar

a composição química dos resíduos [59,60]. A composição química dos resíduos lignocelulósicos varia significativamente de acordo com a espécie vegetal de origem. Cada espécie possui uma proporção diferente de celulose, hemicelulose e lignina, bem como diferentes teores de outras substâncias como extrativos, minerais e resinas [61].

A idade, localização geográfica, clima e métodos de colheita e processamento também podem influenciar a composição química dos resíduos lignocelulósicos [59,62,63]. Por exemplo, a idade da árvore pode afetar a proporção de lignina em relação à celulose e hemicelulose [63,64]. A localização geográfica e as condições climáticas podem afetar a proporção de extrativos e minerais nos resíduos. Além disso, diferentes partes da mesma planta também apresentam composições químicas diferentes, como o endocarpo e o mesocarpo do coco [56]. Na Tabela 1 estão apresentadas as diferenças entre as composições químicas de biomassas lignocelulósicas.

Tabela 1 – Composição química de biomassas lignocelulósicas.

Biomassa	Celulose (% m/m)	Hemicelulose (% m/m)	Lignina (% m/m)	Referência
Mesocarpo do coco	43,06	13,16	45,44	[65]
Endocarpo do coco	42,91	16,76	30,95	[44]
Bagaço de cana-de-açúcar	38,30	20,10	29,00	[66]
Capim elefante	69,10	27,40	20,90	[67]
Pupunha	47,29	12,29	12,72	[18]
Palha de arroz	32,00	35,70	22,30	[68]
Espiga de milho	45,01	33,12	13,81	[69]

Fonte: Autoria própria.

A estrutura de uma célula vegetal pode ser formada basicamente por membrana plasmática, lamela média e parede vegetal [70]. Nas plantas, essa parede celular é formada por uma rede de fibras e fibrilas que fornecem um tipo de suporte estrutural e mecânico, protegendo contra possíveis patógenos, além de prevenir a desidratação celular [71,72]. A parede celular é subdividida em parede primária e secundária. Durante o crescimento celular, a parede primária é depositada, e deve ser estável e flexível o suficiente para permitir a expansão das células sem rompê-las devido à pressão de turgor. A parede celular secundária é formada dentro da parede primária quando o crescimento celular cessa, é mais densa e menos hidratada do que a parede primária, sendo composta principalmente da celulose e hemicelulose, muitas vezes impregnada com lignina [73].

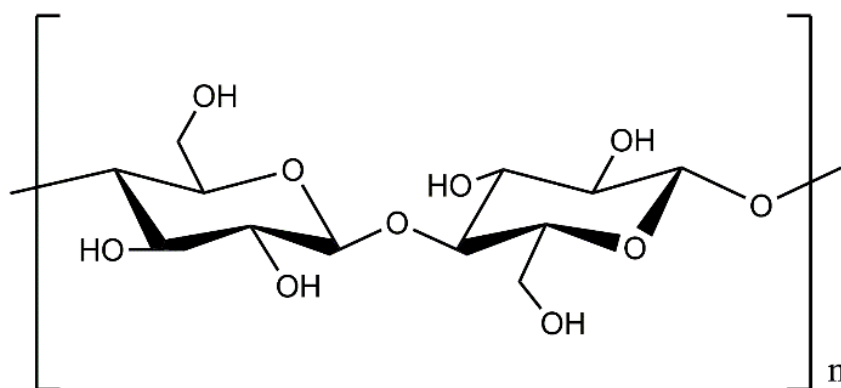
Essa parede celular possui uma estrutura complexa e resistente onde se encontra a maior parte da estrutura geral lignocelulósica [61]. A interação entre

a celulose, a hemicelulose e a lignina é crucial para a estabilidade e integridade da parede celular das plantas, e é um fator determinante na resistência desses materiais à degradação [39,71,72].

As cadeias químicas dos principais compostos que fazem parte do complexo lignocelulósico é formado por longas cadeias de celulose interligadas por ligações de hidrogênio com moléculas de hemicelulose entrelaçadas. Isso aumenta a complexidade da estrutura, conferindo rigidez e resistência às paredes celulares protegidas pela lignina, um polímero aromático altamente resistente à degradação [71–74].

A celulose é um polímero de glicose que é encontrado em todas as plantas e é uma das moléculas mais abundantes na natureza [63]. A sua importância está na capacidade de formar a principal estrutura nas paredes celulares das plantas, conferindo rigidez e resistência [71,75]. É um polímero linear composto por unidades de glicose ligadas através de ligações β (1 \rightarrow 4), formando longas cadeias com milhares de unidades de repetição, conforme a estrutura química representada pela Figura 4 [76].

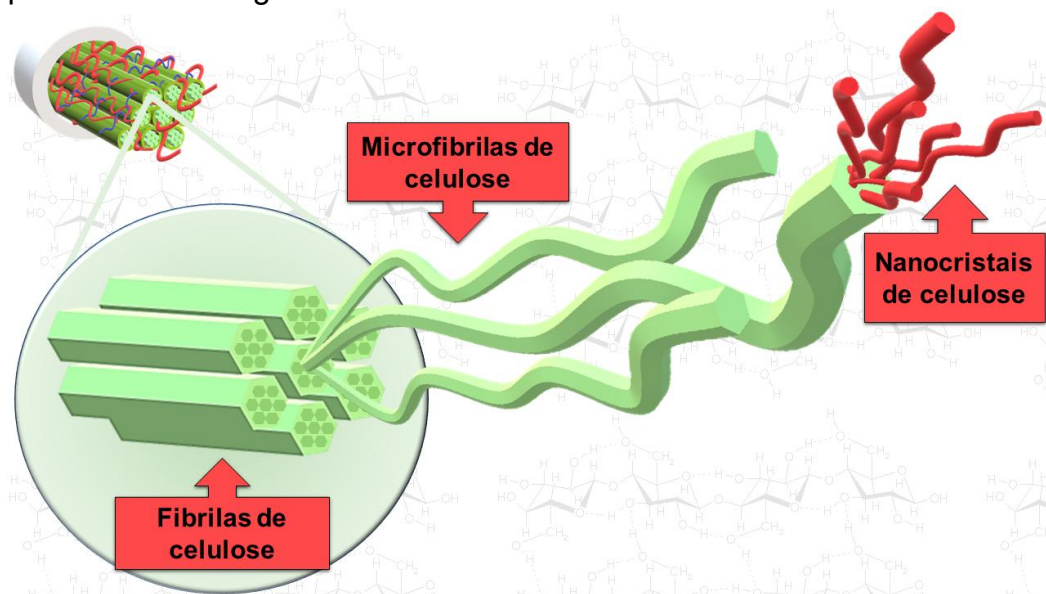
Figura 4 – Estrutura química de uma unidade de repetição da celulose presente na parede celular vegetal.



Fonte: Autoria própria.

A celulose é uma molécula altamente funcional, rica em grupos hidroxilas, permitindo a formação de ligações de hidrogênio intra/intermoleculares. Sua forma cristalina mais comum em plantas é a celulose I β , onde cadeias alinhadas paralelamente formam microfibrilas, conferindo força e estabilidade às paredes celulares das plantas [71]. A cristalinidade e a estrutura das microfibrilas dependem de fatores como tipo de biomassa, idade e pré-tratamento como representado pela Figura 5. A celulose é crucial para as plantas e é amplamente utilizada em produtos como papel, tecidos, biocombustíveis e materiais de construção, sendo parte de uma indústria global multibilionária [77–79]. O estudo da estrutura e função da celulose é, portanto, de grande importância para a compreensão dos processos biológicos e para o desenvolvimento de novas tecnologias sustentáveis [80].

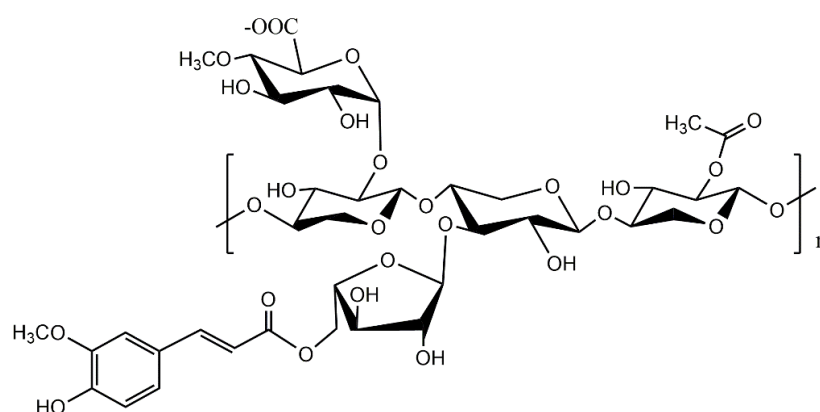
Figura 5 – Representação esquemática das fibrilas e microfibrilas de celulose na parede celular vegetal.



Fonte: Autoria própria.

A hemicelulose é um grupo diversificado de polissacarídeos amorfos nas paredes celulares das plantas, composto por heteropolímeros de hexoses (D-glicose, D-galactose, D-manose), pentoses (D-xilose, L-arabinose) e ácidos urônicos (D-glicurônico, D-galacturônico, metilgalacturônico). Classificada com base nos principais resíduos de açúcar, as hemiceluloses incluem xilanas, mananas e xiloglicanas [81–83]. A estrutura molecular da xilana está representada na Figura 6.

Figura 6 – Estrutura química de uma unidade de repetição de um dos tipos de hemicelulose, a Xilana, presente na parede celular vegetal.



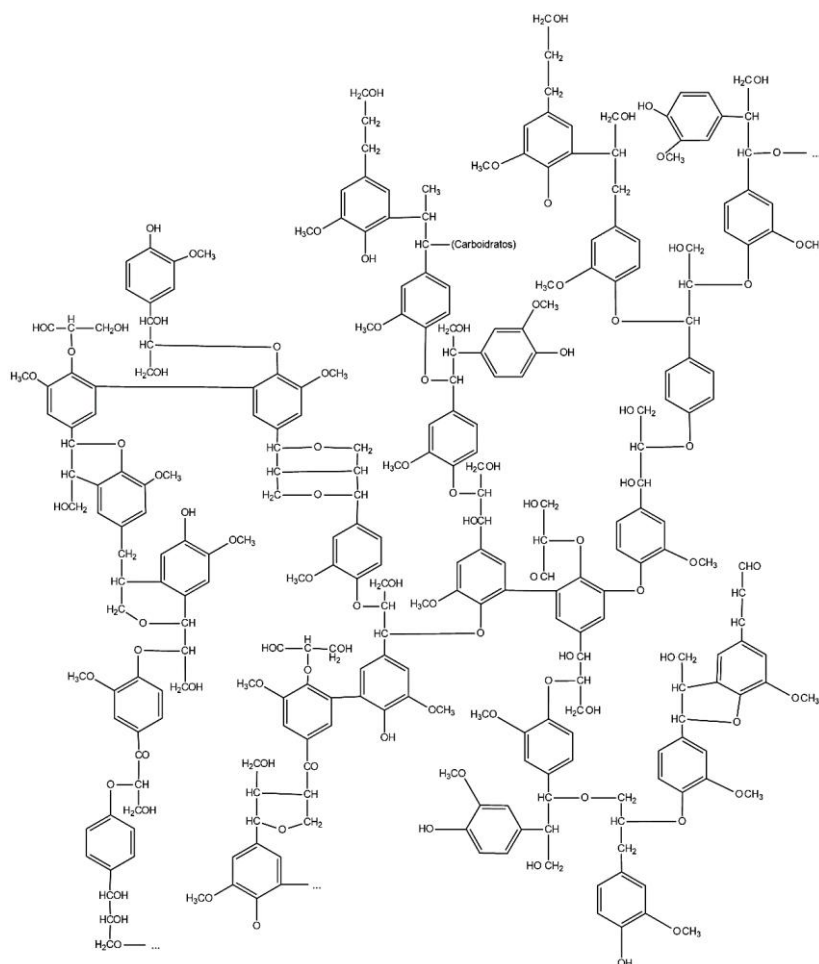
Fonte: Autoria própria.

A xilana, importante em fibras de coco, é composta por resíduos de xilose ligados por glicosídicas β (1→4) e possui múltiplas cadeias laterais. É um componente significativo, especialmente na casca do coco, o que a torna ideal para processos enzimáticos ou químicos visando a produção de biocombustíveis e produtos químicos renováveis [81,82,84]. Mananas e xiloglicanas, também

unidas por ligações β (1 \rightarrow 4), têm subfamílias como mananas lineares e galactomananas, e apresentam cadeias centrais de manose ou glicose-manose [85]. O xiloglicano tem um esqueleto de D-glicose, onde 75% dos resíduos se ligam a D-xilose, L-arabinose e D-galactose, formando cadeias laterais [86].

A Figura 7 esquematiza a estrutura molecular da lignina. A lignina é composta principalmente por três unidades de fenilpropano, álcool coniferílico, álcool p-coumarílico e álcool sinapílico que juntos formam um composto amorfo e aromático [59,61,86,87]. Essas unidades são estabilizadas por ligações covalentes e a macromolécula é formada principalmente por ligações cruzadas do tipo β -O-4, com ligações α -O-4 e éter ocasionalmente presentes entre os grupos aromáticos [88,89].

Figura 7 – Estrutura química da lignina presente na parede celular vegetal.



Fonte: Autoria própria.

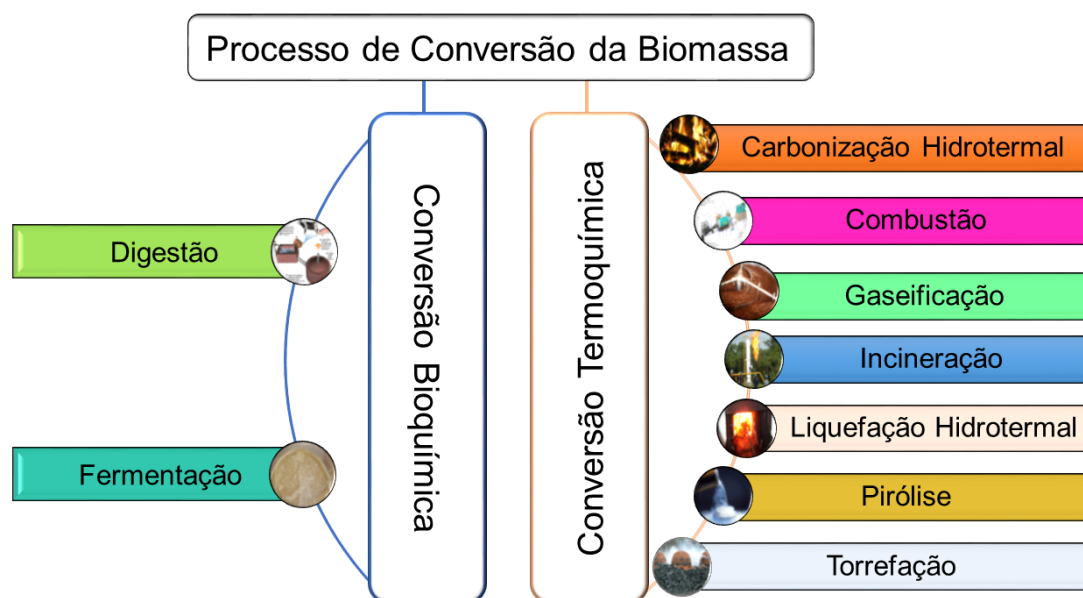
Ela confere rigidez, proteção contra microrganismos e impermeabilidade às paredes celulares das plantas, unindo celulose, hemicelulose e outros componentes [87,90,91]. Sua estrutura varia conforme a biomassa, com a reatividade dependendo dos grupos funcionais disponíveis. O grau de reticulação aumenta com o número de grupos metoxi. A estrutura da lignina varia

dependendo da biomassa lignocelulósica, apresentando diferentes proporções e constituintes [89].

1.2. Processos de Conversão da Biomassa: Pirólise

Existem duas tecnologias principais para converter biomassa residual: em produtos como a conversão biológica (bioquímica) e a conversão termoquímica [92–97]. Essas tecnologias avançadas transformam resíduos, que podem ser agroindustriais e domésticos, em recursos renováveis [83]. Como ilustrado na Figura 8, no contexto dos processos bioquímicos, como a digestão e a fermentação, a conversão da biomassa faz uso de microrganismos vivos, como bactérias e enzimas, para degradar a biomassa em moléculas menores, como açúcares simples e ácidos orgânicos. O objetivo desse método é produzir biocombustíveis líquidos, como o bioetanol, e biogás, que podem ser usados para produzir eletricidade e calor [93,94,97].

Figura 8 – Fluxograma geral dos processos de conversão da biomassa.



Fonte: Autoria própria.

Os processos de conversão termoquímica diferem dos processos bioquímicos, pois usam calor para degradar a biomassa em produtos de baixo peso molecular por meio de uma série de reações físico-químicas em um ambiente que pode ser totalmente controlado [93,94,97]. Esses processos incluem combustão, pirólise, torrefação, gaseificação, incineração, liquefação hidrotérmica e carbonização hidrotérmica [92–97].

Embora os processos termoquímicos necessitem de calor externo pelo menos no início do processo, eles são comparativamente fáceis de controlar. Adicionalmente, são geralmente mais rápidos e eficientes do que os processos bioquímicos, mas podem ser mais caros devido à necessidade de equipamentos sofisticados e operações mais complexas [94]. Entre os processos de conversão

apresentados, a conversão termoquímica por pirólise será abordada em maior profundidade.

A pirólise é a decomposição térmica de matérias-primas, como a biomassa lignocelulósica em uma atmosfera inerte e pobre em oxigênio, sem agentes oxidantes, em temperaturas entre 300°C e 600°C ou superiores [94,97]. Ela pode ser classificada em três tipos: rápida, lenta e instantânea [97]. Na pirólise rápida, a temperatura varia entre 400°C e 700°C, com taxa de aquecimento de 10-200 °C/s. Na pirólise lenta, a temperatura está entre 300°C e 500°C, com taxa de aquecimento de 0,1-1°C/s [83,93]. Já a pirólise instantânea ocorre a temperaturas de 800-1000°C, com taxa de aquecimento superior a 1000°C/s [97].

Os produtos da pirólise dependem de fatores como tipo de biomassa, tamanho das partículas, temperatura, pressão, taxa de aquecimento e tempo de residência. O pré-tratamento da biomassa, como secagem e redução do tamanho das partículas, é essencial para melhores resultados [93,94,97]. A secagem, por exemplo, deve reduzir o teor de umidade da biomassa para abaixo de 40% antes da pirólise, a fim de economizar energia [83].

A pirólise gera produtos sólidos, líquidos e gasosos, como bio-óleo, biocarvão e gás de síntese (CH_4 , H_2 , CO ou CO_2) [83]. O bio-óleo é uma substância líquida, viscosa e energética, que contém compostos como alcanos, hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, cetonas, e pode ser utilizado como alternativa ao petróleo bruto, além de permitir a extração de produtos químicos valiosos [92–97]. O biocarvão, rico em carbono, é utilizado como corretivo do solo e agente adsorvente para remoção de poluentes em filtração de água, devido à sua capacidade de adsorção e troca catiônica.

A reação de pirólise ocorre em três etapas: início da pirólise, decomposição sólida e desvolatilização do carvão [93,94,97]. No início, ocorrem rearranjos internos e formação de pequenas quantidades de água, CO , CO_2 e biocarvão abaixo de 300°C. A decomposição sólida, principal etapa, envolve repolimerização de monômeros e formação de bio-óleo secundário em temperaturas baixas a moderadas. Na desvolatilização, há quebra adicional de ligações C-C, C-H e C-O, resultando em hidrocarbonetos, hidrogênio, CO , CO_2 e biocarvão [83].

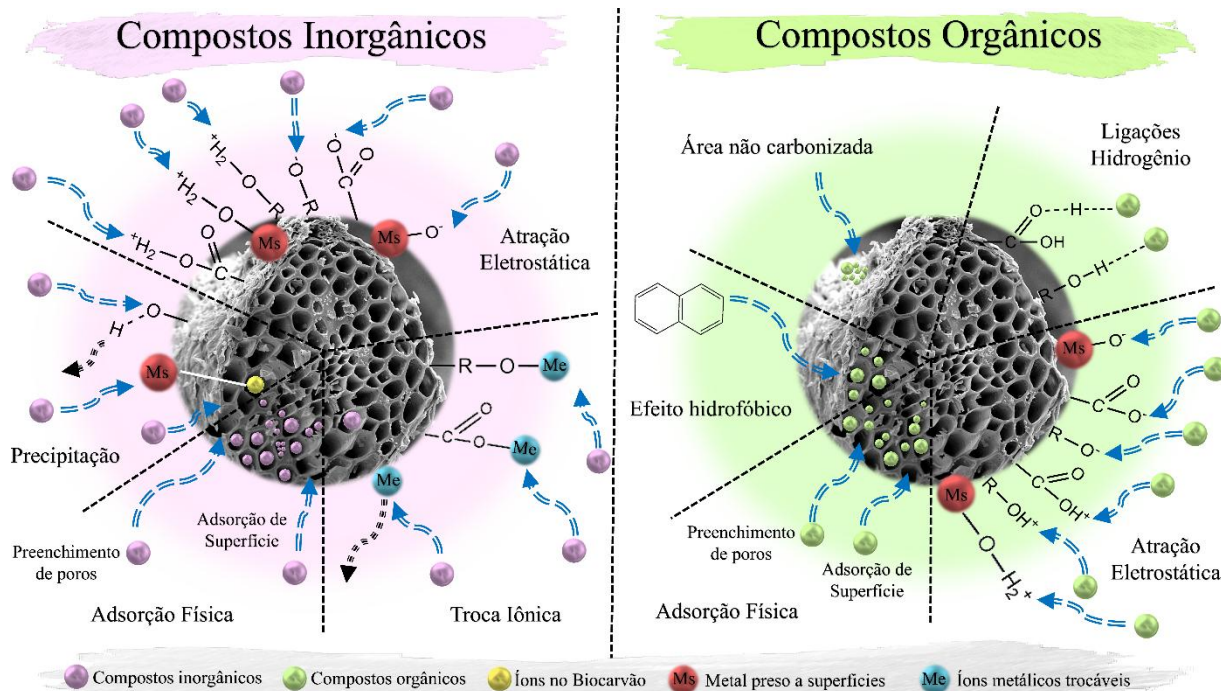
1.3. Biocarvão Proveniente de Biomassa

O biocarvão, material rico em carbono, pode ser obtido através da pirólise de biomassa, seja de origem animal ou vegetal. A utilização comum da palavra em inglês "biochar" decorre da combinação das palavras "biomass" (biomassa) e "charcoal" (carvão), por isso essa denominação ser um sinônimo muito utilizado na literatura, ressaltando que nessa tese a denominação usada foi biocarvão [92–97].

A pesquisa sobre o uso de biomassa pirolisada começou com a análise dos solos amazônicos chamados de "Terra Preta de Índios" (TPI), conhecidos por sua alta fertilidade e capacidade de troca catiônica. A TPI é rica em matéria orgânica com nutrientes como nitrogênio, fósforo, cálcio e potássio. Desde os anos 2000, pesquisas buscam reproduzir materiais semelhantes à TPI, resultando na criação do biocarvão [95–97].

O biocarvão é composto predominantemente de carbono, com pequenas frações de minerais, e suas características químicas e físicas variam conforme a biomassa utilizada e os parâmetros do processo de pirólise [92–97]. A estrutura do biocarvão depende das proporções de celulose, hemicelulose e lignina na biomassa, influenciando sua morfologia, porosidade e funcionalidade de superfície, que podem ser ajustadas por tratamentos físicos e químicos [98]. A Figura 9, apresenta uma ilustração das diversas possibilidades de interação entre o biocarvão e outras espécies químicas, dependendo do tipo e natureza orgânica ou inorgânica do composto.

Figura 9 – Ilustração esquemática dos principais mecanismos envolvidos na adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos em biocarvões.



Fonte: Autoria própria.

O biocarvão se apresenta na forma de um pó extremamente fino, predominantemente de cor preta e possui uma grande quantidade de poros [95]. Essa porosidade facilita o processo de adsorção trazendo uma capacidade adsorptiva alta [99,100]. Devido a essa capacidade adsorptiva que deve-se não somente pela porosidade, mas também à possibilidade de interação com compostos orgânicos e inorgânicos, consequência da presença de grupos funcionais na sua superfície [99,100].

De acordo com a Figura 9, o biocarvão pode interagir com outras espécies químicas por meio de diferentes mecanismos [101]. Para cátions de metais pesados, as interações incluem troca iônica, precipitação/co-precipitação, atração/repulsão eletrostática e complexação. Em biocarvões com alta alcalinidade, pode ocorrer precipitação superficial de hidróxidos, fosfatos e carbonatos devido à adsorção de cátions metálicos [99,101]. Devido a isso, o biocarvão apresenta um papel promissor como suporte para diversas aplicações como resumido na Tabela 2.

Para compostos orgânicos, o biocarvão captura através de ligação hidrogênio, preenchimento de microporos, atração/repulsão eletrostática, interação hidrofóbica e forças de van der Waals [101]. Grupos funcionais como carbonila, carboxila, hidroxila e amino são os principais sítios de adsorção, sendo mais abundantes em biocarvões produzidos a partir de biomassa lignocelulósica e em temperaturas de pirólise mais baixas [98,99,102,103].

Tabela 2 – Exemplos de aplicações de biocarvões.

Descrição do estudo	Aplicação	Refer.
Biocarvão de casca de arroz utilizado na síntese de composto com atividade fotocatalítica e fototérmica para remoção da bactéria <i>Escherichia coli</i> .	Catálise	[104]
Biocarvão à base de lodo combinado com sulfetos de níquel para desenvolvimento de sensor eletroquímico não enzimático para detecção de glicose.	Sensores eletroquímicos	[105]
Biocarvão de sementes de lichia ativado com CO ₂ avaliado como material para eletrodos de supercapacitores, com foco no armazenamento de carga	Supercapacitores	[106]
Biofertilizante obtido de biocarvão de madeira de bétula combinado com rizobactérias promotoras de crescimento tolerantes a metais, utilizado para melhorar o desenvolvimento de <i>Brassica napus</i> L. e mitigar os efeitos tóxicos do cobre	Biofertilizantes	[107]

Fonte: Autoria própria.

A ativação do biocarvão, usando agentes químicos ácidos ou básicos [98], pode aumentar a capacidade de adsorção ao modificar a superfície, adicionar

novos grupos funcionais e alterar morfologia, porosidade e área superficial [99,101], tornando o biocarvão promissor para diversas aplicações.

1.3.1. Biocarvão ativado

O biocarvão ativado (BA) é uma forma de carbono que não possui propriedades grafíticas, é amplamente utilizado como adsorvente, capaz de remover impurezas em fases gasosas e líquidas [108]. As propriedades que mais influenciam a eficácia do carbono ativado na remoção de impurezas são representadas pela química superficial e porosidade. A principal diferença entre carbono ativado e BA é basicamente a matéria prima original para fornecer o carbono final [108,109].

Como relatado no final da seção anterior, o uso de biocarvão pode ser melhorado utilizando metodologias de ativação para que suas características físico-químicas sejam progressivamente melhoradas, a fim de ser ter um biocarvão com maiores concentrações de grupos funcionais na superfície. [98,99,102,103]. Nos últimos anos, tem havido um aumento gradual no uso de biomassas lignocelulósicas para a produção de BA.

Isso se deve à demanda por soluções para os resíduos gerados a partir dessas biomassas, que são fontes renováveis, como cascas de coco, bagaço de cana, resíduos de pneus e biomassa agrícola [108]. Existem diversos métodos de produção o de BA e, entre eles, o mais utilizado é a ativação química que geralmente utilizam alguns precursores como ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4), cloreto de zinco (ZnCl_2), hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), dióxido de carbono (CO_2) e carbonatação ($\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$) [108,110].

Outros métodos de ativação também são utilizados como o físico, biológico e hidrotérmico [108,109,111]. A ativação química é a mais empregada devido a seu menor custo de energia, tempo de pirólise e maior rendimento de produtos [108]. Entre os ativadores mais comuns destacam-se o H_3PO_4 e o KOH , que são os agentes de ativação química mais utilizados devido à sua capacidade de produzir poros de diâmetros e volumes totais maiores [108,110].

A ativação com H_3PO_4 , classificado como um ácido moderado (ou semiforte) e amplamente empregado devido à sua disponibilidade e baixo custo, ocorre predominantemente por reações de desidratação e esterificação dos grupos hidroxila presentes nos constituintes lignocelulósicos da biomassa, podendo ser representada de forma simplificada por $\text{R}-\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{R}-\text{O}-\text{PO}_3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Essas reações favorecem a formação de ligações cruzadas fosfatadas, contribuem para a estabilização da matriz carbonácea durante a pirólise e promovem a geração de uma estrutura porosa mais homogênea, com predominância de micro e mesoporos. A incorporação de grupos fosfatados e oxigenados aumenta a polaridade da superfície do biocarvão e sua afinidade por

espécies iônicas, favorecendo processos de adsorção e pré-concentração, particularmente relevantes para aplicações eletroquímicas e sensoriais [112].

Em contraste, a ativação com KOH, uma base forte, envolve reações redox intensas entre o agente ativante e a matriz carbonácea durante a pirólise, resultando na formação de potássio metálico, gases e carbonatos, conforme descrito pela reação global simplificada ($6 \text{ KOH} + 2\text{C} \rightarrow 2\text{K} + 3 \text{H}_2 + 2 \text{K}_2\text{CO}_3$). Esses processos promovem a abertura e interconexão de poros, o aumento significativo da área superficial e a geração de defeitos estruturais associados a domínios aromáticos conjugados, os quais contribuem para o aumento da conectividade elétrica e da condutividade do biocarvão, característica essencial para sua aplicação como material modificador de eletrodos em sensores eletroquímicos [113].

Além disso, a ativação química influencia não apenas a textura e a estabilidade térmica dos biocarvões, mas também sua condutividade elétrica e o comportamento de polarização na interface eletrodo–solução. Em materiais carbonáceos, a condução elétrica está associada à presença de domínios aromáticos conjugados (carbono sp^2) e à conectividade entre esses domínios, enquanto defeitos estruturais e a introdução de espécies químicas podem atuar como facilitadores da transferência eletrônica.

Nesse contexto, a ativação com KOH, por promover maior desordem estrutural e a formação de caminhos condutores, tende a favorecer a conectividade elétrica do material, ao passo que a ativação com H_3PO_4 contribui para o enriquecimento da superfície com grupos funcionais capazes de intensificar a polarização interfacial e a interação com os analitos. A combinação desses efeitos resulta em eletrodos com transferência de carga mais eficiente, refletindo-se em maior sensibilidade, seletividade e desempenho eletroquímico, o que torna os biocarvões ativados materiais particularmente promissores para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos eficientes e de baixo custo.

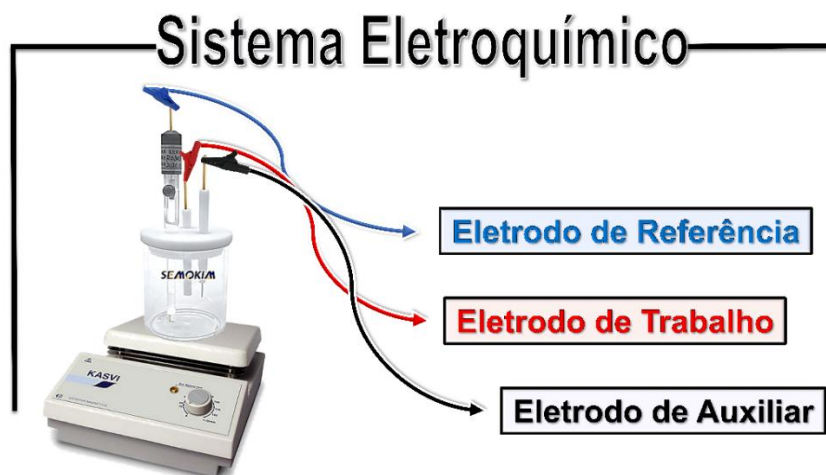
1.4. Técnicas Eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas representam um conjunto de métodos analíticos que exploram as interações entre condutores eletrônicos e iônicos, permitindo o estudo e controle de reações químicas, especialmente as redox, que envolvem transferência de elétrons entre substâncias [114]. Essas técnicas são fundamentais em áreas como físico-química, química analítica e eletroanalítica, sendo amplamente utilizadas para detectar e quantificar espécies químicas, analisar propriedades de materiais e monitorar processos industriais. A medição de correntes elétricas e potenciais em sistemas eletroquímicos é a base desses métodos, que oferecem alta sensibilidade e precisão [115].

Os sistemas eletroquímicos podem ser configurados com dois ou três eletrodos. A configuração mais comum utiliza três eletrodos: o de trabalho, o de

referência e o auxiliar. O eletrodo de trabalho é onde ocorrem as reações redox (catódico e anódico), enquanto o de referência mantém um potencial constante na eletroneutralidade, garantindo a estabilidade do sistema. O eletrodo auxiliar, por sua vez, facilita a passagem da corrente elétrica, minimizando interferências no eletrodo de referência [114–117]. Essa configuração está evidenciada na Figura 10.

Figura 10 – Ilustração esquemática dos principais eletrodos envolvidos em um sistema eletroquímico.



Fonte: Autoria própria.

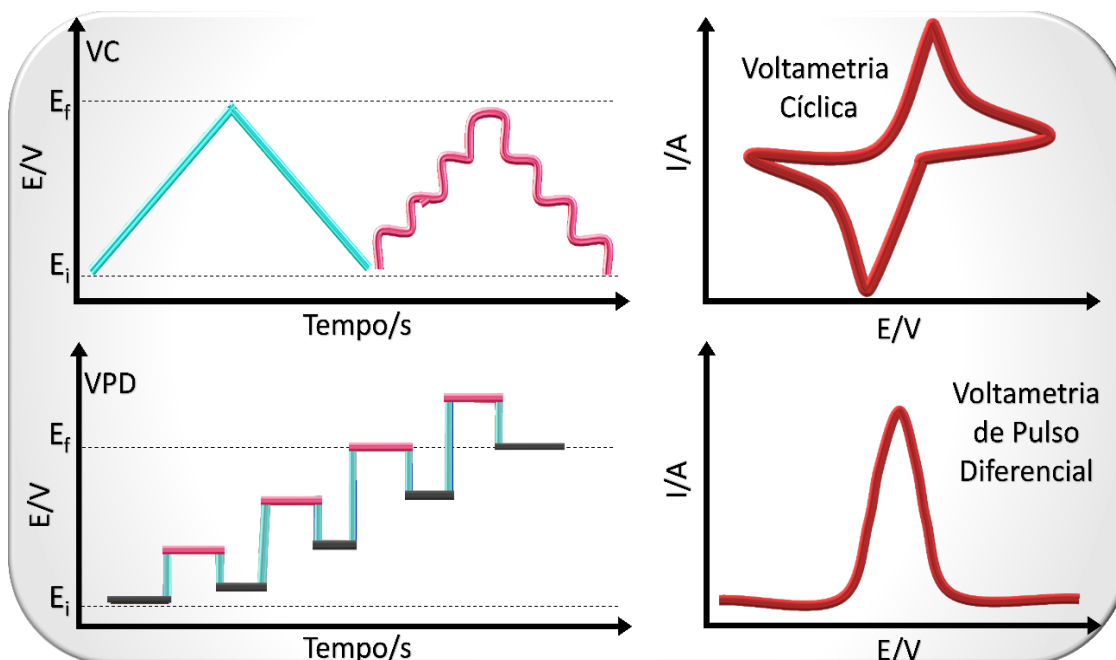
As respostas eletroanalíticas são baseadas em medidas de propriedades elétricas dos analitos em solução, como corrente (I_p), potencial (E) e condutividade elétrica. Entre os métodos mais comuns estão os não interfaciais como a condutometria e os interfaciais como a voltametria e potenciometria [116]. Esses métodos oferecem vantagens significativas, como alta seletividade e especificidade, sensibilidade aprimorada com baixos limites de detecção, e baixo custo instrumental comparado a outras técnicas analíticas como absorção atômica, cromatografia líquida ou gasosa.[114,117]

A voltametria é uma das técnicas mais utilizadas, baseando-se nas reações que ocorrem na interface entre o eletrodo de trabalho e a solução eletrolítica. Dentre as variações dessa técnica, a voltametria cíclica (VC) e a voltametria de pulso diferencial (VPD) são as mais destacadas. A VC é amplamente empregada para estudos qualitativos, fornecendo informações sobre o comportamento redox das espécies. Já a VPD é ideal para quantificar espécies em baixas concentrações, devido à sua alta sensibilidade e capacidade de minimizar correntes capacitivas, o que resulta em sinais analíticos mais precisos.

A diferença entre a aplicação do potencial e o voltamograma resultantes dos sinais estão evidenciados na Figura 11. Esses sinais são caracterizados pela intensidade da corrente, que está diretamente ligada à quantidade de analito

presente na superfície do eletrodo, o que possibilita a quantificação de espécies químicas [114–117]. Para melhorar a precisão e sensibilidade dos métodos voltamétricos podemos utilizar a redissolução ou *stripping*. Esse método faz uso de duas etapas principais, inicialmente o analito é concentrado na superfície do eletrodo, e depois, é feita a medição por meio de uma varredura de potencial, geralmente usando técnicas de pulso (VPD). Esses métodos podem ser aplicados de três maneiras diferentes, dependendo do tipo de reação química envolvida entre eletrodo/analito de interesse [114,117].

Figura 11 – Representação da aplicação de potencial na voltametria cíclica, mostrando varreduras em formato linear e escada (VC) e seu voltamograma cíclico típico. Aplicação de potencial na voltametria de pulso diferencial (VPD), com pulsos sobrepostos a uma rampa crescente e a resposta voltamétrica analítica obtida.



Fonte: Autoria própria.

Na redissolução anódica, um potencial negativo é aplicado para reduzir e concentrar o analito no eletrodo. Em seguida, um potencial positivo é usado para oxidar as espécies concentradas, gerando o sinal analítico. Já na redissolução catódica, um potencial positivo é aplicado primeiro, oxidando e concentrando o analito. Depois, um potencial negativo é usado para reduzir as espécies, permitindo sua detecção. Por fim, na redissolução adsortiva, o analito é concentrado no eletrodo de forma espontânea, sem a necessidade de aplicar um potencial. A medição pode ser feita com potenciais positivos ou negativos, dependendo do analito [114,116,117].

1.5. Sensores Eletroquímicos e Eletrodos Quimicamente Modificados

Quando montamos a célula eletroquímica, percebemos o quanto cada eletrodo desempenha um papel fundamental no processo de determinação nas medidas voltamétricas. Um dos principais componentes de importância eletroquímica é desempenhado pelo eletrodo de trabalho. Esse componente também pode ser comumente encontrado com nomeações diferentes como detector em alguns estudos na literatura. Esse eletrodo pode ser classificado como um sensor eletroquímico quando utilizado para medir a concentração de uma espécie química em uma amostra [114,117].

Assim como toda ferramenta utilizada no meio científico, ocorre também o surgimento de limitações (baixa sensibilidade e seletividade), podendo ser consideradas desvantajosas para aplicações em determinadas matrizes. Para driblar essa situação e melhorar seu desempenho, é comum modificar a superfície do eletrodo de trabalho com agentes químicos específicos. Esses dispositivos acabam recebendo o nome de Eletrodos Quimicamente Modificados (EQMs).

A modificação química da superfície do eletrodo permite a detecção de espécies de interesse com maior precisão, mesmo em matrizes complexas, tornando os EQMs ferramentas poderosas para análises mais promissoras da química analítica moderna, com aplicações que vão desde o monitoramento ambiental até o diagnóstico médico. Esses dispositivos são capazes de detectar e quantificar espécies químicas com alta sensibilidade e seletividade, tornando-se ferramentas indispensáveis em diversos campos científicos e industriais.

Um exemplo relevante da aplicação de EQMs encontra-se na área farmacêutica, onde esses dispositivos têm sido empregados na detecção e quantificação de hormônios, como o 17β -estradiol (E2) e o dienogeste (DGN), presentes em contraceptivos orais e terapias de reposição hormonal. Nesse contexto, foi recentemente reportado um método eletroanalítico simples e eficiente para a determinação simultânea desses hormônios, baseado no uso de eletrodos de carbono vítreo e de diamante dopado com boro [118]. Embora o método apresente ampla faixa linear, bons limites de quantificação e resultados comparáveis aos obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), sua aplicação ainda depende de substratos eletrodos comerciais de custo elevado e de processos de fabricação mais complexos, além de não explorar estratégias sustentáveis ou o uso de materiais de origem renovável [118].

No cenário do monitoramento ambiental, os sensores eletroquímicos modificados têm se destacado como ferramentas essenciais para a detecção de poluentes em matrizes complexas, como água e solo. Um estudo inovador explorou o uso de MBenes, materiais bidimensionais derivados de borretos metálicos, para a detecção eletroquímica de íons de metais pesados. A pesquisa demonstrou que o MBene de molibdênio apresenta uma estrutura única e propriedades eletroquímicas excepcionais, permitindo a detecção simultânea

desses íons com alta sensibilidade e seletividade. Esses avanços não apenas ampliam o entendimento sobre a síntese e aplicação de EQM, mas também abrem novas perspectivas para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos de alto desempenho, capazes de contribuir significativamente para a segurança ambiental e a proteção da saúde pública [23].

Os EQMs que utilizam carbonos derivados de biomassa e ativados quimicamente já se mostram como uma alternativa viável para aprimorar a detecção de substâncias de interesse analítico. Esses materiais, provenientes de fontes sustentáveis, combinam baixo custo e eficiência, tornando-os atrativos para aplicações em sensores eletroquímicos. No entanto, a incorporação de nanopartículas metálicas a esses EQMs representa uma abordagem ainda mais inovadora e eficiente, elevando o desempenho dos dispositivos [119]. As nanopartículas metálicas conferem alta sensibilidade, seletividade e estabilidade, melhorando significativamente a detecção de espécies químicas em baixas concentrações [120]. Essa combinação entre carbonos ativados e nanopartículas metálicas abre novas perspectivas para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos de alto desempenho, capazes de atender às demandas de áreas como monitoramento ambiental, diagnóstico clínico e controle de qualidade.

Um exemplo que ilustra a importância desses avanços como uma nova perspectiva foi abordado no estudo de Lin *et al.* [121] onde foi desenvolvido um eletrodo dendrítico composto por ouro, paládio e prata, que demonstrou excelente atividade eletroquímica na detecção de furaltadona. Esse eletrodo superou o desempenho de outros contendo apenas Pd/Ag ou Au/Ag, exibindo alta sensibilidade, ampla faixa dinâmica e um baixo limite de detecção (LD). A combinação das propriedades catalíticas do paládio, a condutividade do ouro e a estrutura dendrítica oca resultou em um material com eficiência eletroquímica superior, destacando-se como uma ferramenta promissora para o desenvolvimento de sensores de alto desempenho.

Apesar dos avanços, desafios ainda persistem, como a necessidade de melhorar a estabilidade e a reprodutibilidade dos sensores. Além disso, a integração desses dispositivos em plataformas portáteis e de baixo custo é essencial para ampliar seu acesso e impacto social. A colaboração entre químicos, engenheiros e profissionais da saúde será fundamental para superar essas barreiras e maximizar o potencial dos sensores eletroquímicos e EQM, trazendo uma solução com menor custo para detecção dessas substâncias.

As modificações em eletrodos para projetar sensores eletroquímicos sensíveis, sustentáveis e de baixo custo tem sido impulsionado pelo uso de biocarvão como material eletroativo, especialmente quando combinado com nanopartículas metálicas. Esse biocarvão, obtido a partir de resíduos de biomassa, apresenta características como área superficial melhorada,

porosidade e grupos funcionais oxigenados que favorecem a adsorção e a pré-concentração de analitos, sendo uma alternativa promissora na fabricação de sensores, além de ser uma possibilidade para remediação da biomassa utilizada para fornecer o biocarvão.

Kalinke *et al.* [101] demonstraram a eficácia de um eletrodo modificado com BA, derivado da torta de mamona, na detecção sensível do ácido cafeico. O tratamento químico com HNO_3 aumentou significativamente os grupos funcionais oxigenados na superfície do material, resultando em melhor desempenho analítico e sensibilidade elevada, evidenciando o potencial do biocarvão como plataforma sustentável em dispositivos eletroquímicos.

Já Zou *et al.* [122] desenvolveram um sensor ratiométrico para a detecção de Pb^{2+} utilizando um compósito de BA com nanoclusters de bismuto (BiNCs@AB). A estrutura porosa do biocarvão, associada à condutividade e à função de referência interna dos BiNCs, resultou em um sensor altamente sensível, com LD na faixa de nanogramas por litro, e excelente reprodutibilidade, mesmo na presença de interferentes. Do mesmo modo, Wang *et al.* [123] utilizaram nanopartículas de ouro ancoradas em biocarvão derivado de gengibre branco para a detecção simultânea de hidroquinona e catecol. A presença das nanopartículas metálicas conferiu ao material eletroquímico uma estrutura altamente porosa e condutiva, possibilitando baixíssimos limites de detecção e boa aplicabilidade em amostras reais de água, reforçando o papel das nanopartículas na melhoria do desempenho eletroanalítico de materiais baseados em biocarvão.

Além das aplicações em sensores, nanopartículas metálicas em matrizes de biocarvão têm se mostrado altamente eficazes em processos catalíticos, como a eletrólise da água. Zhou *et al.* [124] relataram a síntese de nanopartículas de cobalto encapsuladas em carbono derivado de biomassa que demonstraram excelente desempenho eletrocatalítico para a reação de evolução de oxigênio (OER) e de hidrogênio (HER). A uniformidade das nanopartículas e a alta área de superfície ativa contribuíram significativamente para melhorar a cinética das reações, tornando o material promissor para aplicações em sistemas de divisão de água.

Esse mesmo princípio foi explorado por Kalusulingam *et al.* [125], que desenvolveram eletrocatalisadores à base de biocarvão dopado com nitrogênio e nanopartículas bimetálicas de níquel e ferro, esses materiais foram aplicados na eletrólise de água do mar e da urina humana, demonstrando elevada eficiência e estabilidade em sistemas eletroquímicos alimentados por energia solar. A integração sinérgica entre o carbono grafitico dopado e as nanopartículas metálicas garantiu a condução eletrônica eficaz e atividade catalítica duradoura.

Por fim, Neeli e Ramsurn [126] investigaram o mecanismo de formação de nanopartículas de ferro sobre suportes de biocarvão derivados de diferentes componentes da biomassa (lignina, celulose e hemicelulose), demonstrando que as propriedades físico-químicas da matriz carbonácea influenciam diretamente a morfologia e distribuição das nanopartículas metálicas. Esse estudo fornece estudos fundamentais sobre o papel do biocarvão não apenas como suporte inerte, mas como agente ativo na nucleação e estabilização das nanopartículas metálicas.

Dessa forma, a combinação de biocarvão com nanopartículas metálicas representa uma estratégia poderosa para a construção de sensores e catalisadores eletroquímicos de alto desempenho. Os trabalhos discutidos demonstram que essa abordagem não apenas melhora propriedades analíticas e catalíticas, mas também favorece o desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis e economicamente viáveis para aplicações ambientais, energéticas e biomédicas [126–130].

1.6. Espécies de Interesse Avaliadas

Com base no que foi apresentado no tópico anterior, é possível ainda investigar e avaliar de espécies químicas de interesse, como metais pesados (cádmio-Cd, chumbo-Pb e mercúrio-Hg) e hormônios (17 α -etinilestradiol), evidenciado em estudos recentes o quanto ainda é crucial para a saúde humana e o meio ambiente a determinação e quantificação dessas espécies [131–135]. Essas substâncias, mesmo em baixas concentrações, podem causar impactos significativos, desde desequilíbrios hormonais até toxicidade crônica. O desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis e precisos para sua detecção tem sido foco de pesquisas recentes, visando suavizar riscos e garantir a segurança ambiental e sanitária [132,133].

1.6.1. Íons metálicos: Cádmio (II), Chumbo (II) e Mercúrio (II)

Metais pesados como cádmio, chumbo e mercúrio são conhecidos por causar sérios danos à saúde humana e ao meio ambiente. Sua presença no ambiente tem se tornado uma preocupação cada vez maior, especialmente devido às atividades humanas que contribuem para o aumento da contaminação [131–135]. O cádmio, por exemplo, é um metal altamente tóxico que não traz nenhum benefício conhecido para os seres vivos. Ele é liberado no meio ambiente principalmente por atividades industriais, como mineração e fabricação de baterias [136–140]. De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), o cádmio é considerado cancerígeno, e sua exposição prolongada pode levar a problemas de saúde graves [134,139].

O cádmio é especialmente perigoso porque pode permanecer no corpo humano por décadas, acumulando-se principalmente nos rins e no fígado. A OMS estabelece um limite máximo de 0,005 mg/L de cádmio na água potável

[134,139]. Quando esse limite é ultrapassado, o risco de intoxicação aumenta, podendo causar hipertensão, doenças no fígado, pulmões e rins, além de afetar o desenvolvimento fisiológico. A exposição prolongada ao cádmio também está ligada a um maior risco de câncer [141–144].

O chumbo, por sua vez, é outro metal pesado que não se decompõe naturalmente e se acumula no meio ambiente e nos organismos vivos. A exposição humana ao chumbo ocorre principalmente por meio da ingestão de poeira, alimentos e água contaminados. A OMS recomenda que o nível de chumbo na água potável não ultrapasse 0,01 mg/L [134,139]. Concentrações acima desse limite podem afetar quase todos os órgãos do corpo, com danos especialmente graves ao sistema nervoso. Crianças são as mais vulneráveis, pois o chumbo pode prejudicar o desenvolvimento neurológico, causando dificuldades de aprendizado e deficiências cognitivas. Além disso, o envenenamento por chumbo está associado a problemas no sangue e danos ao sistema nervoso [135,138,140,145].

O mercúrio, por fim, é um dos metais pesados mais perigosos, especialmente na forma de metilmercúrio, que é altamente tóxico. Ele é amplamente utilizado em equipamentos médicos, lâmpadas fluorescentes, baterias e na mineração de ouro. Quando liberado na água, o mercúrio pode ser transformado em metilmercúrio por microrganismos, acumulando-se na cadeia alimentar, principalmente em peixes e frutos do mar. A OMS alerta que não há nível seguro de exposição ao metilmercúrio, pois ele pode causar danos neurológicos graves, especialmente em fetos e crianças [134,138,139,145]. Sintomas como tremores, perda de memória e dificuldades motoras são comuns em casos de exposição ao mercúrio. Além disso, a exposição prolongada pode levar a doenças graves, como a síndrome de Minamata, causada pelo envenenamento por mercúrio [134–136,138].

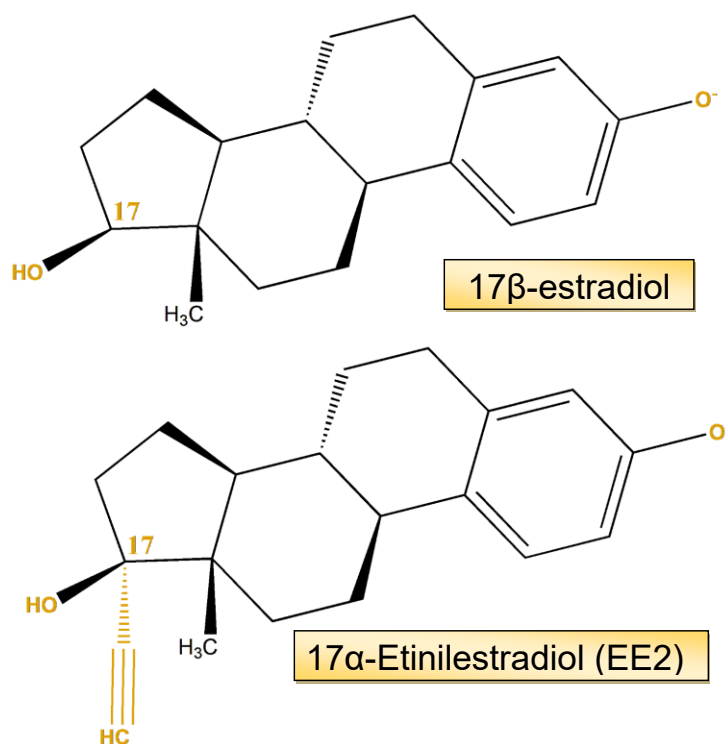
Diante dos riscos associados a esses metais pesados, é urgente desenvolver estratégias para reduzir sua presença no meio ambiente. Isso inclui o uso de tecnologias avançadas, como a nanobiotecnologia, para detectar e remover cádmio, chumbo e mercúrio, além de investir em pesquisas para encontrar terapias que minimizem seus efeitos tóxicos. Medidas de conscientização pública e redução da exposição a esses metais também são essenciais para proteger a saúde das pessoas e preservar o meio ambiente [131–135].

1.6.2. Composto orgânico: 17 α -etinilestradiol

O 17 α -etinilestradiol (EE2) é um composto estrogênico sintético empregado com frequência em formulações contraceptivas associadas a outros hormônios [146]. A inserção de um grupo etinil na posição 17 α da molécula do 17 β -estradiol (E2) confere ao derivado maior estabilidade química e resistência ao metabolismo hepático como exemplificado na representação estrutural da

(Figura 12) [147]. Essa modificação estrutural potencializa sua estabilidade e resistência à degradação hepática, além de conferir ao EE2 uma afinidade significativamente maior pelos receptores estrogênicos, resultando em uma atividade biológica mais intensa e duradoura quando comparada ao E2 natural [148].

Figura 12 – Representação química da estrutura molecular do 17 β -estradiol (E2) e 17 α -etinilestradiol (EE2) em suas formas ionizadas.



Fonte: Autoria própria.

O EE2 é amplamente utilizado em terapias hormonais e contraceptivos, tanto orais quanto injetáveis. Sua alta estabilidade química garante eficácia no organismo, mas também favorece sua persistência ambiental, já que parte do composto é excretada inalterada, alcançando corpos d'água [25,149–151]. Mesmo em concentrações muito baixas, o EE2 atua como disruptor endócrino, afetando a reprodução e o equilíbrio fisiológico de organismos aquáticos [152,153].

A detecção do EE2 requer métodos altamente sensíveis, como a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS/MS) e a cromatografia gasosa (GC-MS), que, embora precisos, são caros e demandam infraestrutura laboratorial complexa. Em resposta, técnicas eletroquímicas vêm se destacando como alternativas mais econômicas e sustentáveis, capazes de detectar o hormônio em níveis traço com boa precisão. O uso de eletrodos modificados com nanomateriais e polímeros condutores permite análises rápidas e de baixo custo, inclusive em campo [154].

Entre as inovações, o emprego de nanopartículas metálicas, especialmente de ouro (Au), prata (Ag), platina (Pt) e/ou paládio (Pd) tem aprimorado o desempenho desses sensores, graças à elevada área superficial, condutividade e propriedades catalíticas desses metais. O ouro e o paládio, em particular, destacam-se pela estabilidade e eficiência em reações redox, tornando-se uma opção promissora para sensores híbridos de alto desempenho voltados ao monitoramento de poluentes emergentes, como o EE2 [155–157].

Diversos estudos têm explorado o uso de nanopartículas metálicas para aprimorar sensores eletroquímicos voltados à detecção do hormônio 17 α -etinilestradiol (EE2). Gomes *et al.* desenvolveram um sensor com nanocabos Ag@C decorados com nanopartículas de prata, alcançando LD de 0,76 μ M e recuperação entre 93% e 101% em amostras reais [158]. Santos Fernandes *et al.* propuseram um eletrodo de carbono vítreo modificado com negro de fumo e PdNPs, obtendo LD de 81 nM e ampla faixa linear (0,5–119 μ M), com alta seletividade frente a interferentes [159]. Por outro lado, Oliveira *et al.* demonstraram que o uso de papel de carbono não modificado pode ser igualmente eficaz, atingindo LD de 0,1 nM e boa seletividade, reforçando o potencial de materiais simples e de baixo custo para o monitoramento ambiental de EE2 [129].

Portanto, os impactos ambientais e à saúde causados pela presença de EE2 em corpos hídricos, torna-se urgente o desenvolvimento de estratégias eficazes para sua detecção e remoção. Tecnologias avançadas, como sensores eletroquímicos baseados em nanomateriais, têm se mostrado promissoras para identificar concentrações ultrabaixas desse contaminante. Além disso, é fundamental investir em pesquisas que explorem métodos de degradação eficientes, como processos fotocatalíticos e biotecnológicos, capazes de eliminar o EE2 de forma segura. A conscientização pública sobre os riscos associados ao descarte inadequado de medicamentos e o fortalecimento de políticas de monitoramento ambiental são medidas essenciais para mitigar a exposição humana e preservar os ecossistemas aquáticos [25,146,149,151,152].

Essa tese, está alinhada aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) propostos pela Organização das Nações Unidas (ONU, 2015), destacando-se principalmente o ODS 12: Consumo e Produção Responsáveis, por promover o reaproveitamento sustentável de resíduos agroindustriais, como o mesocarpo do coco verde, para a produção de materiais de alto valor agregado. Também contribui para o ODS 9: Indústria, Inovação e Infraestrutura, ao desenvolver tecnologias verdes e de baixo custo aplicadas em sensores eletroquímicos para monitoramento ambiental. De forma complementar, relaciona-se ao ODS 6: Água Potável e Saneamento e ao ODS 3: Saúde e Bem-Estar, por propor soluções inovadoras voltadas à detecção de contaminantes tóxicos e emergentes, favorecendo a proteção ambiental e da saúde pública [160].

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

- Desenvolver e caracterizar biocarvões obtidos a partir de resíduos lignocelulósicos do mesocarpo do coco verde (*Cocos nucifera* L.), avaliando sua aplicabilidade eletroanalítica na detecção simultânea de espécies de interesse, como íons metálicos cádmio, chumbo e mercúrio e o hormônio 17 α -etinilestradiol.

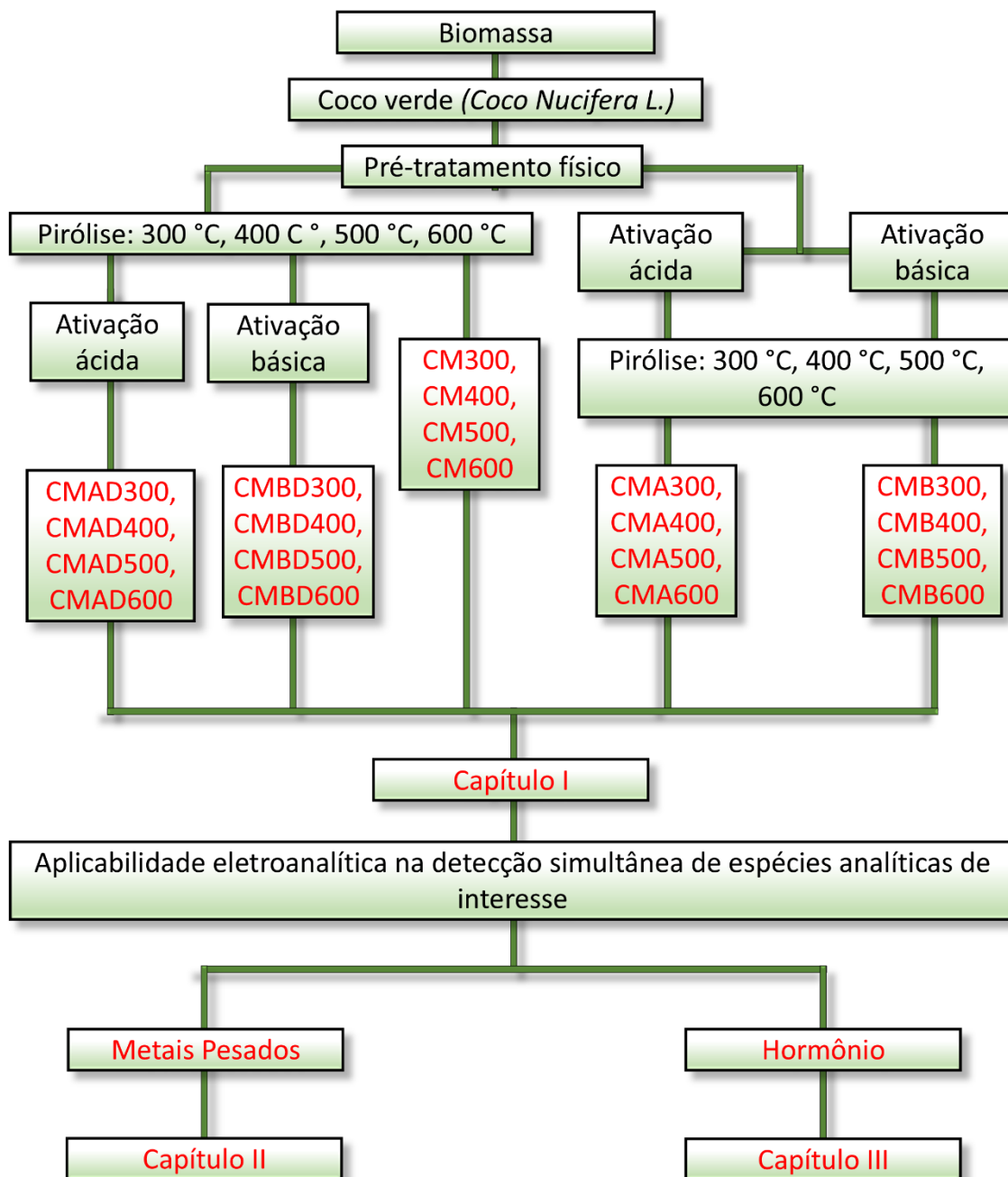
2.2. Específicos

- Caracterizar a biomassa oriunda do mesocarpo do coco verde quanto às suas propriedades físico-químicas e morfológicas antes da pirólise;
- Preparar biocarvões a partir do mesocarpo do coco verde com e sem ativação química, utilizando ácido fosfórico e hidróxido de potássio como agentes ativadores;
- Caracterizar individualmente todos os carbonos resultantes quanto às suas propriedades físico-químicas, estruturais e morfológicas;
- Verificar o efeito das ativações pré e pós-pirólise sobre as propriedades dos biocarvões preparados a partir do mesocarpo do coco verde;
- Identificar as semelhanças e diferenças entre os biocarvões com base em suas características texturais e de porosidade;
- Desenvolver eletrodos de pasta de carbono modificados com biocarvões obtidos em diferentes temperaturas de pirólise e por distintos métodos de ativação;
- Investigar o comportamento desses eletrodos na detecção eletroquímica simultânea dos íons metálicos cádmio, chumbo e mercúrio;
- Otimizar os eletrodos modificados com os biocarvões de melhor desempenho para a detecção simultânea de íons metálicos, validando sua aplicação em amostras reais e avaliando parâmetros analíticos e instrumentais.
- Averiguar o comportamento eletroquímico de sensores modificados com nanopartículas de paládio/ouro na detecção de 17 α -etinilestradiol.
- Otimizar os eletrodos modificados com nanopartículas de paládio/ouro para a detecção de 17 α -etinilestradiol, validando sua aplicação em amostras reais e estabelecendo as figuras de mérito analíticas e instrumentais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As metodologias iniciais utilizadas e escolhidas neste estudo estão resumidas e esquematizadas através do fluxograma apresentado na Figura 13.

Figura 13 – Fluxograma das metodologias adotadas na presente Tese.



Fonte: Autoria própria.

3.1. Reagentes e Equipamentos

Os reagentes e os equipamentos utilizados no presente trabalho estão contidos respectivamente na Tabela 3 e Tabela 4 .

Tabela 3 – Lista de reagentes.

Reagente	Fonte/Pureza
17 β -estradiol	Sigma Aldrich/ P.A
17 α -etinilestradiol	Sigma Aldrich/ P.A
Acetato de Cádmio Dihidratado	Sigma Aldrich/ P.A
Acetato de Chumbo Trihidratado	Sigma Aldrich/ P.A
Acetato de Mercúrio	Sigma Aldrich/ P.A
Acetato de Sódio (NaO ₂ C ₂ H ₃)	Sigma Aldrich/ P.A
Acetona (C ₃ H ₆ O)	Dinâmica/P.A
Ácido Acético (CH ₃ COOH)	Vetec/98%
Ácido Ascórbico (C ₆ H ₈ O ₆)	Dinâmica/P.A
Ácido Bórico (H ₃ BO ₃)	Neon/80%
Ácido o-Fosfórico (H ₃ PO ₄)	Synth/85%
Ácido Húmico (C ₃₀₈ H ₃₂₈ O ₉₀ N ₅)	Sigma Aldrich/ P.A
Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Cromoline/P.A
Álcool Isopropílico (C ₃ H ₈ O)	Synth/P.A
Cafeína (C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂)	Synth/P.A
Cloreto de Amônio (NH ₄ Cl)	Dinâmica/P.A
Cloreto de Potássio (KCl)	Sigma Aldrich/ P.A
Cloreto de Sódio (NaCl)	Sigma Aldrich/ P.A
Clorito de Sódio (NaClO ₂)	Neon/80%
Etanol (C ₂ H ₆ O)	Dinâmica/P.A
Ferricianeto de Potássio (K ₃ [Fe(CN) ₆])	Sigma Aldrich/ P.A
Ferrocianeto de Potássio (K ₄ [Fe(CN) ₆])	Sigma Aldrich/ P.A
Fosfato de Sódio Dibásico (Na ₂ HPO ₄)	Synth/P.A

Reagente	Fonte/Pureza
Fosfato de Sódio Monobásico (NaH ₂ PO ₄)	Synth/P.A
Hidróxido De Potássio (KOH)	Sigma Aldrich/P.A
Sulfato de Sódio (NaSO ₃)	Dinâmica/P.A
Ureia (CH ₄ N ₂ O)	Synth/P.A
Óleo Mineral	Nujol®
Grafite	Sigma Aldrich/P.A
Ácido Cloroáurico Trihidratado (HAuCl ₄ 3H ₂ O),	Sigma Aldrich/P.A
Cloreto de Paládio (PdCl ₂)	Sigma Aldrich/P.A
Borohidreto de Sódio (NaBH ₄)	Sigma Aldrich/P.A

Tabela 4 – Lista de equipamentos.

Equipamento	Marca e modelo
Banho termostático	Microquímica MQBTC99-20
Placa aquecedora	Kasvi K40-1820h
Potenciostato/Galvanostato	AUTOLAB Tipo III (PGSTAT M204)
Potenciostato/Galvanostato	AUTOLAB Tipo III PGSTAT 100N
Espectrofotômetro	Biospectro, SP-220
Estufa	SPLABOR SP-104/40
Estufa de circulação forçada	Marconi ML35
Liquidificador	Walita
Banho Ultrassônico	Elmasonic P

3.2. Metodologia

3.2.1. Pré-tratamento Físico da Biomassa

O pré-tratamento da biomassa foi conduzido com o objetivo de reduzir o tamanho das fibras do mesocarpo do coco verde, cuja elevada resistência mecânica e estrutura fibrosa dificultam a homogeneização do material antes da pirólise. A redução granulométrica é uma etapa fundamental para garantir maior uniformidade das partículas, favorecendo uma transferência de calor mais eficiente durante o processo termoquímico, o que resulta em uma conversão mais controlada e reprodutível da biomassa em material carbonáceo.

Os resíduos de coco verde utilizados neste estudo foram obtidos junto a comerciantes locais da cidade de Aracaju/SE. Inicialmente, apenas o mesocarpo do coco verde foi selecionado, separado manualmente das demais frações do fruto e submetido a um processo de trituração (faca) preliminar em fragmentos de menores dimensões, com o intuito de facilitar as etapas subsequentes de limpeza e secagem. Em seguida, o material foi lavado com água destilada (L/Kg) para a remoção de impurezas superficiais, como resíduos de solo, açúcares solúveis e materiais particulados aderidos.

Após a lavagem, a biomassa foi submetida à secagem em estufa de circulação de ar forçada, mantida a aproximadamente $\pm 60^{\circ}\text{C}$, por um período de 24 horas, visando à remoção da umidade residual e à prevenção de processos indesejáveis, como degradação microbológica ou variações no rendimento durante a pirólise. Posteriormente, o material seco foi triturado em liquidificador doméstico até a obtenção de uma granulometria mais homogênea, cujos aspectos visuais são mostrados na Figura 14.

Figura 14 – Imagens da biomassa após cada etapa do pré-tratamento físico, e após a pirólise.



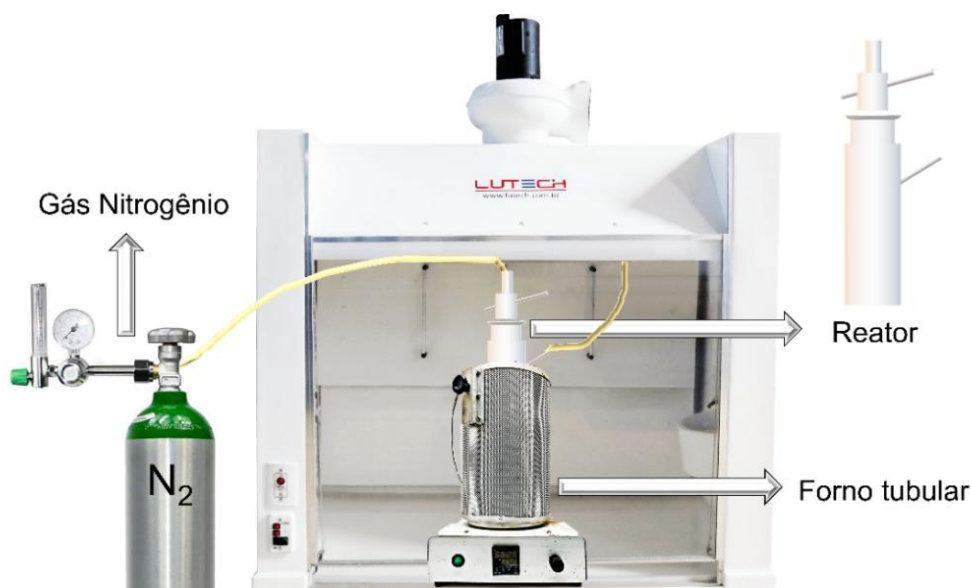
Fonte: Autoria própria.

A uniformização final das partículas foi realizada por meio de peneiramento, utilizando peneiras de 20 mesh, assegurando um tamanho de partícula adequado para os processos de pirólise e ativação química. Por fim, a biomassa pré-tratada foi armazenada em frascos de vidro hermeticamente fechados, a fim de evitar a reabsorção de umidade, sendo mantida em ambiente seco e protegido da incidência de luz, até sua utilização nas etapas experimentais subsequentes.

3.2.2. Pirólise

Para produzir os biocarvões provenientes da biomassa foram realizadas pirólises rápidas em reator de bancada no Laboratório de Análises Cromatográficas (LAC), localizado no Núcleo de Petróleo e Gás (NUPEG) da Universidade Federal de Sergipe (UFS), sob a coordenação da Profa. Dra. Lisiane dos Santos Freitas. O laboratório conta com um forno tubular elétrico e um reator de quartzo equipado com condensador (Figura 15).

Figura 15 – Sistema de pirólise utilizado no estudo.



Fonte: Autoria própria.

As condições de pirólise foram uniformizadas para todas as amostras, com temperaturas de 300, 400, 500 e 600°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, mantendo-se por 1 hora sob fluxo de nitrogênio de 50 mL por minuto, posteriormente deixado resfriar dentro do reator.

3.2.3. Biocarvão Proveniente da Biomassa

A síntese dos biocarvões foram divididas em duas metodologias de modos de ativação distintas: ativação pré-pirólise e ativação pós-pirólise. Dois agentes ativadores foram avaliados, um ácido (H_3PO_4) e um básico (KOH). A metodologia de ativação adotada foi adaptada de diversos estudos [10–13], vale destacar que a ativação do biocarvão pós pirólise era inédita até a presente data.

O procedimento de pirólise envolveu a adição, dentro do forno pirolítico, de cerca de 35 gramas da biomassa pré-tratada ou de 25 gramas das biomassas ativadas. Na Tabela 5 foram apresentadas as denominações para cada amostra com determinada temperatura de pirólise antes de qualquer tipo de procedimento.

Tabela 5 – Biocarvões resultantes do coco verde sem ativação.

Sigla	Amostra	Temperatura de pirólise (°C)
CM300	biocarvão do mesocarpo	300
CM400	biocarvão do mesocarpo	400
CM500	biocarvão do mesocarpo	500
CM600	biocarvão do mesocarpo	600

Os biocarvões resultantes do mesocarpo foram submetidos a lavagem com álcool isopropílico e tratamento ultrassônico por 1 hora em temperatura ambiente (25 °C), que foi seguida de filtração a vácuo e secagem a 80°C por 24 horas, para a retirada dos possíveis resíduos de bio-óleo e cinzas na sua superfície.

3.2.3.1. Metodologia de ativação pré-pirólise

O procedimento metodológico está esquematizado na Figura 16.

Figura 16 – Esquema de ativação da biomassa de coco verde pré-pirólise.



Fonte: Autoria própria.

• Ativação Química com Ácido o-fosfórico - H_3PO_4 (85%):

A biomassa foi ativada com H_3PO_4 com a razão mássica de ativação de 2:1 (massa de ativante: massa da biomassa) e seca em estufa a 105°C por 24 horas. Em seguida o material foi pirolizado e os biocarvões obtidos foram lavados

com água destilada à temperatura de 60°C até atingir pH próximo de 7,0 e filtrados. Em seguida, foram secos em estufa a 105°C por 24 horas.

- **Ativação Química com Hidróxido de Potássio - KOH:**

A biomassa foi ativada com KOH com a razão de ativação 0,5:1 (1g de ativante:2g de biomassa). Adicionou-se 1 mL de água destilada (concentração de 0,5 g mL⁻¹ de KOH) e secou-se em estufa à 105°C por 48 horas.

Em seguida o material foi pirolisado nas temperaturas descritas na Tabela 5. Após a pirólise, as amostras foram lavadas com água destilada aquecida a 60 °C, filtradas até que o filtrado atingisse pH próximo de 7,0 e, por fim, secas em estufa a 105 °C por 24 horas. As condições empregadas na estratégia de ativação da biomassa pré-pirólise, bem como a identificação das amostras, estão listadas na Tabela 6. Todas as amostras foram pirolisadas posteriormente com as condições apresentadas na seção 3.2.1.

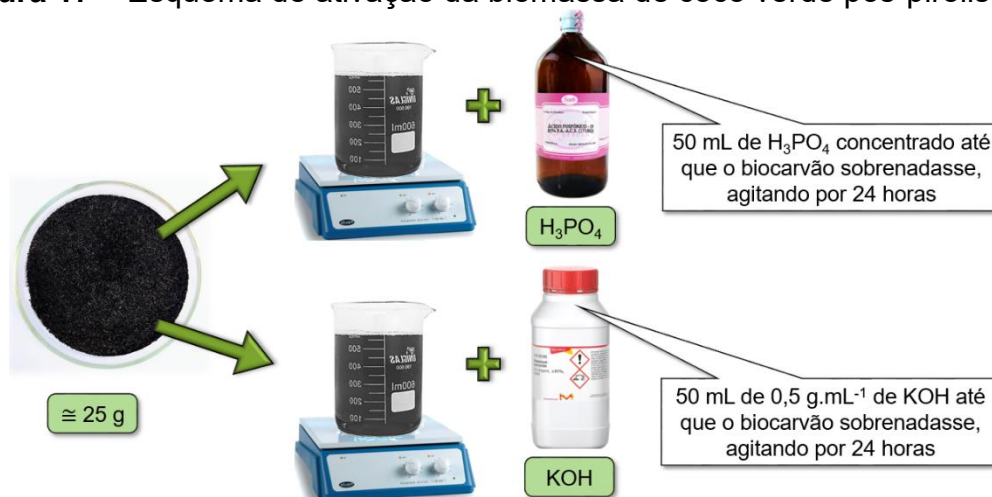
Tabela 6 – Biocarvões resultantes do coco verde ativados antes da pirólise.

Sigla	Amostra
CMA300	biocarvão do mesocarpo ativado com H ₃ PO ₄ pré-pirólise a 300°C
CMA400	biocarvão do mesocarpo ativado com H ₃ PO ₄ pré-pirólise a 400°C
CMA500	biocarvão do mesocarpo ativado com H ₃ PO ₄ pré-pirólise a 500°C
CMA600	biocarvão do mesocarpo ativado com H ₃ PO ₄ pré-pirólise a 600°C
CMB300	biocarvão do Mesocarpo ativado com KOH pré-pirólise a 300°C
CMB400	biocarvão do mesocarpo ativado com KOH pré-pirólise a 400°C
CMB500	biocarvão do mesocarpo ativado com KOH pré-pirólise a 500°C
CMB600	biocarvão do mesocarpo ativado com KOH pré-pirólise a 600°C

3.2.3.2. Metodologia de ativação pós-pirólise

Os procedimentos metodológicos estão esquematizados na Figura 17.

Figura 17 – Esquema de ativação da biomassa de coco verde pós-pirólise.



Fonte: Autoria própria.

- **Ativação Química com Ácido o-fosfórico - H_3PO_4 (85%):**

O biocarvão foi colocado em um béquer, adicionando-se H_3PO_4 até cobrir o sólido com a razão mássica de ativação de 2:1 (massa de ativante: massa do biocarvão), agitando-se a suspensão magneticamente por 24 horas. Após isto, o material foi lavado em água destilada à temperatura de 60 °C e filtrado até atingir um pH próximo de 7,0. Em seguida, foi colocado na estufa para secar por 24 horas a 105 °C.

- **Ativação Química com Hidróxido de Potássio - KOH 0,5 g mL^{-1} :**

O biocarvão foi colocado em um béquer, adicionando-se solução de KOH em uma concentração de 0,5 g mL^{-1} até cobrir o sólido 0,5:1 (1g de ativante:2g de biocarvão), agitando-se magneticamente a suspensão por 24 horas. Na sequência, o material foi lavado em água destilada à temperatura de 60 °C e filtrado até atingir o pH 7,0. Em seguida, foi colocado na estufa para secar por 24 horas à 105 °C. Os biocarvões resultantes sem ativação química foram submetidas a ativação pós-pirólise em condições detalhadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Amostras de biocarvão ativadas pós-pirólise.

Sigla	Amostra
CMAD300	biocarvão do mesocarpo ativado com H_3PO_4 pós-pirólise a 300°C
CMAD400	biocarvão do mesocarpo ativado com H_3PO_4 pós-pirólise a 400°C
CMAD500	biocarvão do mesocarpo ativado com H_3PO_4 pós-pirólise a 500°C
CMAD600	biocarvão do mesocarpo ativado com H_3PO_4 pós-pirólise a 600°C
CMBD300	biocarvão do mesocarpo ativado com KOH pós-pirólise a 300°C
CMBD400	biocarvão do mesocarpo ativado com KOH pós-pirólise a 400°C
CMBD500	biocarvão do mesocarpo ativado com KOH pós-pirólise a 500°C
CMBD600	biocarvão do mesocarpo ativado com KOH pós-pirólise a 600°C

3.3. Rendimento Gravimétrico dos Biocarvões

O rendimento gravimétrico (R_{gb}) do processo de síntese dos biocarvões sujeitos a ativação pré-pirólise a partir do mesocarpo foi calculado. Esse parâmetro (Equação 1) avaliou a razão mássica entre a massa final dos biocarvões e a massa inicial adicionada no forno de pirólise.

$$R_{gb} \% = \left(\frac{m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

R_{gb} é o rendimento gravimétrico do biocarvão (%);

m_f é a massa final do biocarvão pós-pirólise (g);

m_i é a massa inicial da biomassa (g);

3.4. Caracterização da Biomassa e dos Biocarvões

A Tabela A1, reúne as principais metodologias, para a determinação das propriedades imediatas da biomassa. O objetivo dessa compilação é facilitar a visualização e compreensão dos parâmetros avaliados, destacando suas respectivas funções e finalidades na caracterização.

3.5. Técnicas de Caracterização

3.5.1. Difratometria de Raios X (DRX)

Os graus de ordenamento das amostras que foram incorporadas com as nanopartículas foram caracterizados por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro SHIMADZU LabX modelo XRD-6000 com radiação monocromática CuK ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com tubo operacional de 40kV e corrente de 30 mA, variando 2θ de 5° a 60° , com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. As análises foram realizadas nos Laboratórios de Técnicas de Raios X (CLMDCEM-UFS) da Universidade Federal de Sergipe – Campus São Cristóvão.

3.5.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Os espectros de energia dispersiva de raios X (EDX) evidencia a composição elementar ao qual foram obtidos no estado sólido, com amostras acondicionadas em porta amostras específicos vedados com filme de polipropileno. As análises foram realizadas em espectrômetro EDX da marca Shimadzu, com parâmetros ajustados conforme a natureza da amostra de nanopartículas. As medidas foram realizadas nos Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM-UFS) da Universidade Federal de Sergipe – Campus São Cristóvão.

3.5.3. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram obtidos a partir de amostras em solução, utilizando cubetas de quartzo de 1000 μL com caminho óptico de 1 cm, com o objetivo de identificar a formação das nanopartículas metálicas por meio da banda de plasmon de superfície. As análises foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis da marca Shimadzu, modelo UV-1800. As medições foram realizadas nos Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM-UFS) da Universidade Federal de Sergipe – Campus São Cristóvão.

3.5.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos no estado sólido, a partir de amostras dispersas em pastilhas de KBr com concentrações estabelecidas entre a amostra e o precursor, na região entre 4000 e 400 cm^{-1} utilizando um espectrômetro de infravermelho por transformada de

Fourier (FT-IR – do inglês: Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) de marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21. As análises foram realizadas nos Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM-UFS) da Universidade Federal de Sergipe – *Campus* São Cristóvão.

3.5.5. Espectrômetro de Fotoelétrons por Raios X (XPS)

A caracterização química de superfície dos biocarvões foi realizada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy). As análises dos elementos C, O e P foram obtidas utilizando um sistema Specs XPS/UPS equipado com um analisador Phoibos 150, detector CMOS 2D e fonte de Al K α (1486,71 eV). Todas as medições foram conduzidas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), pertencente ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

3.5.6. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

O comportamento térmico da biomassa após o pré-tratamento físico, bem como a escolha das temperaturas de pirólise para fornecer os biocarvões e posteriormente seguir com as metodologias de ativação e de seus biocarvões resultantes foram avaliados por análises termogravimétricas (TG) utilizando-se um equipamento da NETZSCH STA modelo 449 F1 Jupiter. As análises termogravimétricas foram realizadas com massas de cada amostra em torno de 10 mg, na faixa de temperaturas de 25 a 1000 °C e com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio. As análises foram realizadas nos Laboratórios de Análises Térmicas (LMDCEM-UFS) da Universidade Federal de Sergipe – *Campus* São Cristóvão.

3.5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características morfológicas e microestruturas das amostras da biomassa após o pré-tratamento físico, metodologia de ativação da biomassa e dos biocarvões resultantes foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio modelo JEOL (JSM-6510LV), com operação entre 10 kV e 20 kV.

As amostras foram recobertas com ouro para melhor contraste das imagens usando uma Metalizadora/Evaporadora da Kurt J. Lesker Company (180) localizada no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia – LCNT no Núcleo de Competência em Petróleo e Gás de Sergipe – NUPEG da Universidade Federal de Sergipe – UFS. As análises foram realizadas no Centro Multiusuário de Nanotecnologia da UFS (CMNano) da Universidade Federal de Sergipe – *Campus* São Cristóvão. Para as amostras do mesocarpo que foram ativadas com KOH e H₃PO₄, foram realizados uma varredura na Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) a fim de se obter dados que comprovasse essa ativação.

3.5.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As características morfológicas e microestruturais das nanopartículas Au@Pd suportadas no grupo de biocarvões escolhidos, foram determinadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando um microscópio modelo JEOL JEM-1400Plus, operando a 120 kV. As amostras foram devidamente preparadas para análise em TEM, visando garantir contraste e resolução adequados para a visualização da distribuição e do tamanho das nanopartículas metálicas sobre a matriz carbonácea dispersando as soluções em grids de cobre recobertos por formvar.

As análises foram realizadas no Centro Multiusuário de Nanotecnologia (CMNano) da Universidade Federal de Sergipe (UFS) – *Campus* São Cristóvão. Para complementar a caracterização, foi realizada a medida de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) com o objetivo de identificar a presença dos elementos ouro (Au) e paládio (Pd), bem como verificar a incorporação de resíduos inorgânicos provenientes do processo de ativação química com KOH.

3.5.9. Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

As isotermas de todas as amostras foram medidas por adsorção de nitrogênio, usando um aparelho de marca NOVA, modelo 1200 no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Materiais Cerâmicos (LMDCEM-UFS) da Universidade Federal de Sergipe – *Campus* São Cristóvão. Antes da análise, procedeu-se à pesagem de cerca de 0,3 g. Em seguida, realizou-se a degaseificação, submetendo-as a vácuo a 100 °C (biomassa pré-tratada fisicamente) e 150 °C (biocarvões), respectivamente, durante 2 horas.

As áreas superficiais das amostras foram calculadas a partir do método Brunauer, Emmett e Teller (BET) [161], os volumes de microporos foram calculados a partir do modelo Dubinin-Radushkevich (DR) [162] e as distribuições dos tamanhos e diâmetro de poros foram calculados a partir do modelo Density Functional Theory (DFT) [163].

Foi realizada uma análise quimiométrica de exploração dos dados, utilizando a técnica de Análise de Componentes Principais (PCA), para identificar padrões nos dados e possíveis agrupamentos entre as amostras ativadas. Essa análise teve como objetivo correlacionar semelhanças e diferenças observadas entre elas. O software utilizado para essa análise foi o PAST® versão 4.03.

3.6. Síntese das Nanopartículas Au@Pd e Incorporação nos Biocarvões Ativados

Foram utilizados $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 , NaBH_4 e água ultrapura. Ambas as soluções foram preparadas na concentração de 0,5 mmol L^{-1} cada. Para a incorporação dos metais, foi utilizada a técnica de redução química assistida por agente redutor forte, promovendo a deposição das nanopartículas diretamente

sobre o suporte carbonáceo. Inicialmente, 1 g de biocarvão foi disperso em 100 mL da solução de cátions metálicos (50 mL de Au^{3+} + 50 mL de Pd^{2+}) sob agitação magnética constante.

Em seguida, foi adicionado NaBH_4 0,1 mol L^{-1} (50 mL), gota a gota, sob agitação vigorosa, para promover a redução simultânea dos íons metálicos e a formação das nanopartículas. A cor escura intensa do material e a ausência de coloração características dos cátions na solução indicaram a completa deposição sobre o suporte. A proporção molar dos metais foi mantida em 1:1, com base nos volumes e concentrações iguais das soluções de HAuCl_4 e PdCl_2 utilizadas. Essa proporção favorece a formação de estruturas organizadas do tipo núcleo-casca (Au@Pd), em que o ouro tende a formar o núcleo devido à sua menor energia de redução, sendo recoberto por uma camada de paládio.

A carga metálica final incorporada aos biocarvões foi de aproximadamente 0,75% em peso, considerando a massa total de metais adicionados. Esta carga foi considerada adequada para garantir uma boa dispersão das nanopartículas e exposição dos sítios ativos sem que houvesse uma barreira entre os sítios ativos do próprio biocarvão. Após o término da reação, o material foi separado por filtração, lavado com água ultrapura até neutralidade e seco em estufa a 60 °C por 12 horas. O nanocompósito final foi armazenado em dessecador até posterior uso.

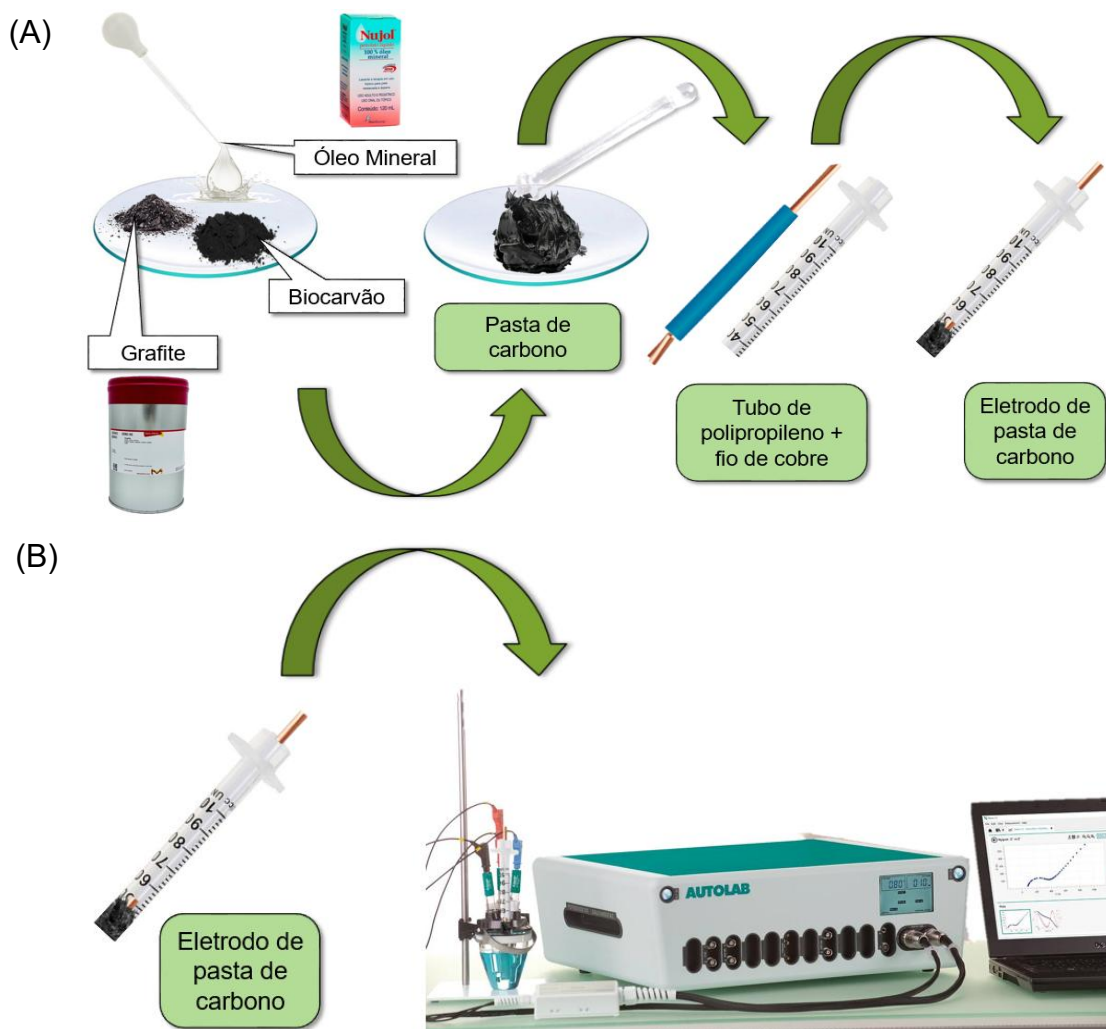
3.7. Preparação dos Eletrodos de Pasta de Carbono

3.7.1. Construção dos Eletrodos

O eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM) foi preparado pela combinação de óleo mineral com pó de grafite e um modificador à base de biocarvão, em proporções específicas para cada estudo. Para os experimentos com metais, a composição utilizada foi: 30% (m/m) de óleo mineral, 50% (m/m) de grafite e 20% (m/m) de biocarvão obtido por pirólise a determinada temperatura. Já para os estudos com o hormônio, a formulação foi ajustada para 30% (m/m) de óleo mineral, 55% (m/m) de grafite e 15% (m/m) de biocarvão.

Para criar o EPC (eletrodo de pasta de carbono sem modificação), foram utilizados pó de grafite (70% (m/m)) e óleo mineral (30% (m/m)). Usando um pilão e almofariz de vidro, os componentes foram homogeneizados manualmente durante 5 minutos, conforme ilustrado na Figura 18. O compósito final foi compactado em um suporte de eletrodo feito de um tubo de polipropileno com diâmetro interno de 4,8 mm (área geométrica de 0,18 cm^2), que incluía uma haste de cobre que servia tanto como agente de compressão da pasta quanto como contato elétrico do eletrodo de trabalho.

Figura 18 – Metodologia de produção dos eletrodos propostos (A,B).



Fonte: Autoria própria.

3.7.2. Preparo das Soluções Eletrolíticas

As soluções eletrolíticas usadas nas fases de pré-concentração e leitura voltamétrica do analitos foram preparadas utilizando água ultrapura, ajustadas para o pH desejado adicionando soluções de HCl 2,00 mol L⁻¹ e/ou NaOH 2,00 mol L⁻¹, ao qual estão reunidas abaixo:

- Tampão acetato (0,1 mol L⁻¹): 1,044 mL de CH₃COOH e 2,605 g de NaO₂C₂H₃ em 500 mL de água ultrapura;
- Tampão acetato (0,1 mol L⁻¹; $\mu = 0,2$ mol L⁻¹): 1,044 mL de CH₃COOH, 2,605 g de NaO₂C₂H₃, 1,168 g de NaCl para correção da força iônica em 500 mL de água ultrapura;
- Tampão fosfato (0,1 mol L⁻¹): 1,19 g de NaH₂PO₄ e 0,01 g de Na₂HPO₄ em 100 mL de água ultrapura;
- Tampão fosfato salina (PBS) (0,1 mol L⁻¹): 8,00 g de NaCl, 0,20 g de KCl, 1,44 g de Na₂HPO₄ e 0,24 g de NaH₂PO₄ dissolvidos em 1.000 mL de água ultrapura

- Tampão B-R (Britton-Robinson) ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$): dissolução de 0,6183 g de H_3BO_3 , diluição de 0,571 mL de CH_3COOH e 0,521 mL de H_3PO_4 em 100 mL de água ultrapura;
- Sulfato de Sódio: dissolução de 1,42 g de NaSO_3 em 100 mL de água ultrapura;
- Ferrocianeto de potássio/Ferricianeto de potássio: 0,0329 g de ferricianeto de potássio, 0,0422 g de ferrocianeto de potássio e 7,4552 g de KCl foram dissolvidos em 100 mL de água ultrapura.

3.7.3. Preparo das Soluções Estoque dos Íons Metálicos e do hormônio.

Soluções estoque de acetato de chumbo trihidratado, acetato de cádmio dihidratado, e acetato de mercúrio foram preparadas numa concentração de $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, enquanto para o hormônio 17α -etinilestradiol foi preparada na concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Para soluções com menores valores de concentração, a solução estoque foi diluída para a preparação das demais.

3.8. Caracterização Voltamétrica Dos Eletrodos Modificados

Os voltamogramas adsortivos de redissolução anódica no modo pulso diferencial foram determinados utilizando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB Tipo III (PGSTAT 100N), monitorado através do software NOVA 2.1.7[®] para os metais e NOVA 2.1.8[®] para o hormônio para aquisição de dados e controle experimental. As medições voltamétricas foram realizadas em uma célula eletroquímica de vidro de 10 mL a 25°C , com um sistema de configuração de três eletrodos: um eletrodo de trabalho EPC e EPCM-biocarvão, um eletrodo de referência de Ag/AgCl com KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e um eletrodo auxiliar ou contra eletrodo de fio de platina.

Para determinar a área efetiva tanto do EPC quanto do EPCM de maior pico de intensidade de corrente anódica previamente analisadas, foi utilizado uma solução de cloreto de potássio ($1,00 \text{ mol L}^{-1}$) contendo $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de ferricianeto/ferrocianeto de potássio ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$). A técnica utilizada foi voltametria cíclica aplicada com velocidades de varredura de 10, 20, 50, 100, 200 e 300 mV s^{-1} . Também com a mesma solução, realizou-se análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em condições de potencial de circuito aberto numa faixa de frequência de 100 kHz a 0,1 Hz e amplitude de 10 mV.

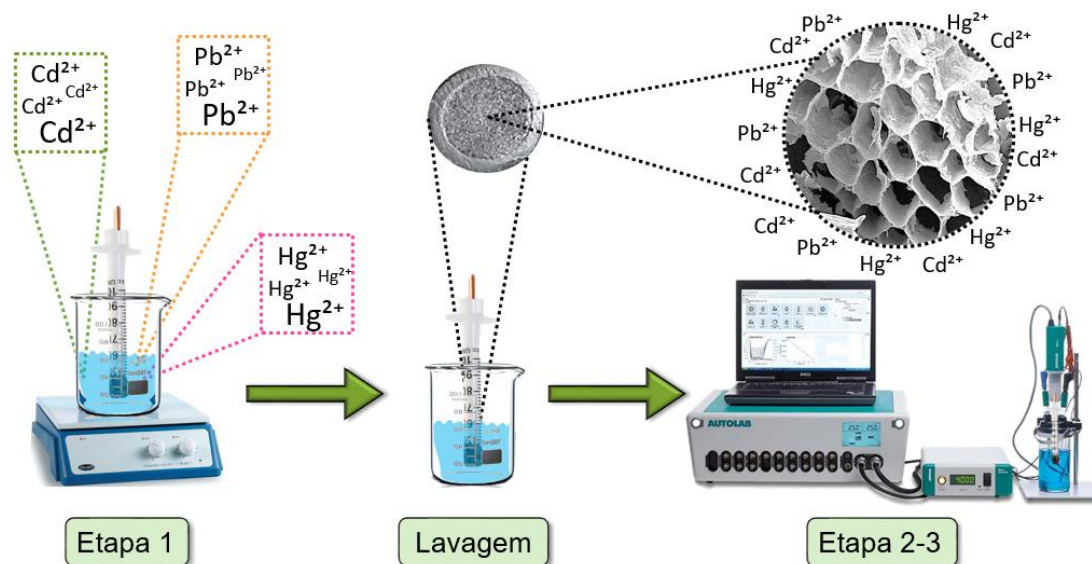
3.9. Avaliação Voltamétrica dos Eletrodos modificados na Pré-concentração dos íons de Pb(II), Cd(II) e Hg(II)

A potencialidade eletroanalítica dos eletrodos modificados para pré-concentrar íons de Pb(II), Cd(II) e Hg(II) foi avaliada através do método de voltametria adsortiva de redissolução anódica no modo pulso diferencial (VPD).

O procedimento analítico incluiu três etapas principais, seguindo a metodologia *ex-situ* exemplificada na Figura 19:

- (I) Pré-concentração: os íons metálicos ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) foram acumulados na superfície do eletrodo em uma solução de tampão acetato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 5,0, em potencial de circuito aberto e sob agitação controlada, durante 5 minutos e posteriormente foi conduzido a uma lavagem superficial;
- (II) Redução dos íons pré-concentrados: após a pré-concentração, o eletrodo foi retirado, lavado suavemente e inserido em uma célula eletroquímica contendo 10 mL de solução tampão de acetato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 5,0. Um potencial de $-1,0 \text{ V}$ foi aplicado por 120 segundos para reduzir eletroquimicamente os íons adsorvidos na superfície do eletrodo;
- (III) Redissolução: as medições de VPD foram realizadas aplicando-se uma varredura de potencial no sentido anódico com velocidade de varredura (v) = 50 mV s^{-1} , amplitude de pulso (ΔE_P) = 100 mV e tempo de pulso (t) = 25 ms seguido da renovação da superfície: a superfície do eletrodo foi renovada pressionando levemente um papel de filtro contra a extremidade do tubo, removendo assim parte da pasta de carbono que esteve em contato com a solução de análise.

Figura 19 – Representação esquemática do método *ex situ* de redissolução ou *stripping*.



Fonte: Autoria própria.

Em eletroquímica, a metodologia *in situ* consiste na realização das etapas de pré-concentração e leitura eletroquímica na mesma célula, utilizando a mesma solução, permitindo o acompanhamento direto do processo na interface eletrodo/solução. Por outro lado, a abordagem *ex situ* emprega células e soluções distintas, nas quais a pré-concentração do analito ocorre

separadamente da etapa de leitura, possibilitando maior controle experimental e avaliação isolada de cada etapa do processo.

3.10. Avaliação Voltamétrica dos Eletrodos modificados na Pré-concentração dos íons de 17 α -etinilestradiol (EE2)

A potencialidade eletroanalítica dos eletrodos modificados para a pré-concentração de íons de 17 α -etinilestradiol foi avaliada por voltametria em modo pulso diferencial (VPD). O procedimento analítico foi realizado em uma única célula eletroquímica e incluiu três etapas principais:

- (I) Pré-concentração: os íons de 17 α -etinilestradiol (1×10^{-5} mol L⁻¹) foram acumulados na superfície do eletrodo em solução tampão fosfato salina 0,10 mol L⁻¹ (pH 7,4), sob agitação controlada e em potencial de circuito aberto, durante 5 minutos;
- (II) Redissolução: sem remoção do eletrodo, foi realizado a varredura anódica no modo VPD ($v = 20$ mV s⁻¹, $\Delta EP = 100$ mV, $t = 10$ ms);
- (III) Renovação da superfície: o eletrodo foi regenerado pressionando-se levemente papel de filtro contra sua extremidade, promovendo a remoção da camada superficial da pasta de carbono exposta à análise.

3.10.1. Determinação da Quantidade de Analito Adsorvidos no EPCM

Para determinar a quantidade de íons metálicos adsorvidos na superfície do melhor eletrodo, foram realizadas medições utilizando voltametria de pulso diferencial a uma taxa de varredura de 50,0 mV s⁻¹. A pré-concentração foi inicialmente efetuada em uma solução de CH₃COOH/NaO₂C₂H₃ 0,10 mol L⁻¹ (pH 5,0). Os íons Cd²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺ foram introduzidos separadamente em concentrações de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Já para o hormônio, foi utilizado uma taxa de varredura de 20 mV s⁻¹, a pré-concentração foi em PBS 0,10 mol L⁻¹ (pH 7,4), e os íons de 17 α -etinilestradiol foram introduzidos separadamente em concentrações de 1×10^{-5} mol L⁻¹.

A determinação foi realizada variando-se o tempo de pré-concentração dos analitos, entre 30 segundos e 30 minutos para os íons metálicos, e entre 0 segundo e 20 minutos para o hormônio, com o objetivo de investigar a máxima capacidade de adsorção do biocarvão e determinar o tempo necessário para o equilíbrio de cada sistema. Utilizando os dados da carga obtidos pela área sob os picos de corrente e a quantidade de íons adsorvidos na superfície do eletrodo, foi possível analisar o comportamento cinético e os mecanismos de adsorção dos analito de interesse no biocarvão.

3.10.2. Otimização dos Parâmetros

Após o processo de identificação da potencialidade eletroquímica dos biocarvões, buscou-se otimizar os parâmetros analíticos utilizado o eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão que obteve a maior intensidade de

corrente de pico anódico (sinal faradaico) (I_{pa}) em relação a largura meia altura do pico ($W_{1/2}$). Os principais parâmetros utilizados para essa avaliação foram: composição da pasta modificada com o biocarvão; solução de pré-concentração; solução de leitura (eletrólito suporte) e método instrumental. Para esse estudo, foi utilizada a voltametria de redissolução adsortiva por pulso diferencial, com os parâmetros de varredura de potencial no sentido anódico, com a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , amplitude de pulso de 100 mV e tempo de pulso 25 ms para os íons metálicos. Já para o hormônio foram utilizados a velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , amplitude de pulso de 100 mV e tempo de pulso 10 ms .

Para otimização do teor de modificante na composição da pasta de carbono, o eletrodo foi ajustado com diferentes proporções de 0 a 30% (m/m) (0, 5, 10, 15, 20, 25, e 30 %) de biocarvão, fixado a quantidade de óleo mineral (30% (m/m)) e por consequência variando a quantidade de grafite (70, 65, 60, 55, 50, 45, e 40 %).

Para avaliar as soluções eletrolíticas (eletrólito suporte e solução de pré-concentração) envolvidas, foram testados quatro eletrólitos, sulfato de potássio, tampão B-R (*Britton-Robinson*), tampão fosfato e tampão acetato com/sem correção da força iônica ($\mu = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) fixando a concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,0). Após essa avaliação, foi realizada a variação do pH para o eletrólito suporte e para solução de pré concentração. Para avaliar os comportamentos dos sinais analíticos de interesse, foi examinado o tempo de pré-concentração *ex-situ* variando entre 30 s e 30 min para os metais e 0 s e 20 min para o hormônio.

Os parâmetros instrumentais voltamétricos foram ajustados incluindo a velocidade de varredura, amplitude do pulso e o tempo de pulso. As velocidades de varredura foram variadas de 10 a 50 mV s^{-1} (10, 20, 30, 40, e 50 mV s^{-1}). A amplitude do pulso foi ajustada entre 10 e 150 mV (em intervalos de 10, 25, 50, 75, 100, e 150 mV), enquanto o tempo de pulso variou de 10 a 100 ms (em valores de 10, 2, 25, 50, 2, 75, e 100 ms).

3.10.3. Desempenho Analítico dos Métodos Propostos

Após a otimização dos parâmetros analíticos e instrumentais do eletrodo, foram realizados estudos para verificação da região de resposta linear do eletrodo em relação aos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} , com um intervalo de concentração de $1,0 \times 10^{-7}$ a $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. A pré-concentração dos íons metálicos foi realizada em tampão acetato pH 4,0, por 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto. Já para ao analito EE2, foi utilizado a faixa de concentração de $5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ até $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0 por 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto.

Em ambos os casos, as medidas voltamétricas foram realizadas em triplicata para cada intervalo de concentração e a partir dos parâmetros analíticos, foram

calculados os valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), além da determinação da sensibilidade do método pela inclinação da curva analítica.

3.10.4. Repetibilidade e Reprodutibilidade

O estudo da repetibilidade do método intra e inter-dia foi realizado na presença simultânea de $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} , utilizando metodologia *ex-situ* e eletrodo modificado sob condições de análise otimizadas. Para a repetibilidade intra-dia, foram realizadas dez medições voltamétricas ($n=10$) com um único eletrodo renovando a superfície após cada etapa de pré-concentração. A reprodutibilidade inter-dia foi avaliada com uma medida de cada um dos seis eletrodos preparados em dias diferentes (0, 7, 15, 29, 72 e 100 dias).

Para o hormônio, o teste de repetibilidade intra-dia baseou-se em 12 medidas consecutivas ($n=12$) em solução de $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de EE2. O ensaio foi conduzido em três abordagens distintas para avaliar diferentes fontes de variabilidade: (I) Troca do operador e do equipamento, utilizando um potenciostato/galvanostato modelo AUTOLAB Tipo III (PGSTAT M204); (II) Manutenção do mesmo operador e do equipamento original; e (II) Nova síntese completa do material eletrocatalítico, mantendo o operador e equipamento de análise inicial. Para o estudo de reprodutibilidade inter-dia, foram preparados seis eletrodos diferentes em dias distintos (0, 7, 12, 37, 52 e 60 dias). As medições foram realizadas em triplicata para cada eletrodo, utilizando as mesmas condições operacionais do estudo intra-dia.

3.10.5. Estudo de espécies concomitantes

As determinações voltamétricas foram realizadas utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado, operando sob condições previamente otimizadas, com o objetivo de avaliar a seletividade e a eficiência do sistema analítico na presença de possíveis interferentes. Os experimentos foram conduzidos utilizando soluções contendo $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ dos analitos de interesse: íons metálicos (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+}) e o hormônio EE2. A seletividade do método foi investigada por meio da adição individual de espécies potencialmente interferentes às soluções de pré-concentração dos analitos, simulando diferentes condições de matriz. As concentrações utilizadas para os interferentes foram nas proporções 1:1, 1:10 e 10:1 (analito: concomitante), de modo a simular diferentes cenários, desde concentrações equivalentes até excesso de interferente. As análises foram realizadas sob as condições previamente otimizadas.

As espécies concomitantes foram selecionadas com base na composição típica de amostras ambientais e biológicas, incluindo cátions inorgânicos (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+}) para os metais estudados e compostos orgânicos e inorgânicos de alta ocorrência (17 β -estradiol, ácido ascórbico, ácido húmico, ureia, cafeína e cloreto de sódio). As análises foram realizadas de forma individual para cada interferente, permitindo avaliar a influência de cada espécie

na resposta eletroquímica do sistema, tanto para os metais quanto para o hormônio.

3.10.6. Amostra Real

3.10.6.1. Metais

As metodologias foram adaptadas de estudos anteriores e ajustadas para as diferentes matrizes ($n=6$), consistindo basicamente entre a digestão ácida [141,164–174] e a adição direta das amostras reais. As amostras de tinta capilar e batom, adquiridas de um comerciante local e de um site de cosméticos chinês, respectivamente, foram preparadas pesando-se aproximadamente 200 mg de cada em béqueres de 50 mL. A essas amostras, foram adicionados 5 mL de HNO_3 concentrado e 2 mL de H_2O_2 .

No caso do cacau 100% em pó, foram pesados 1g de amostra, que também recebeu a adição de 18 mL de HNO_3 concentrado e 7 mL de H_2O_2 . Em ambos os casos, as amostras foram mantidas sob aquecimento constante a 100°C por aproximadamente 2 horas para promover a digestão da matéria orgânica. Após o processo de digestão, a mistura resultante foi diluída para 100 mL utilizando a solução de pré-concentração otimizada. Para a leitura na célula de pré-concentração, foram adicionados uma proporção 1:20 (solução resultante da digestão: tampão otimizado) à célula de pré-concentração de 10 mL.

A amostra de esgoto bruto, água de torneira e água de lagoa foram coletadas em frascos limpos de polietileno e armazenada a 4°C até a análise, ambas localizadas respectivamente na estação de tratamento de efluentes da Universidade Federal de Sergipe ($10^\circ55'33''\text{S } 37^\circ06'11''\text{W}$), laboratório de pesquisa na mesma localização e na Lagoa dos Tambaquis localizada no município de Estância, no estado de Sergipe ($11^\circ18'29''\text{S } 37^\circ18'00''\text{W}$). Inicialmente foi realizada uma filtração utilizando filtros de membrana de $0,45\ \mu\text{m}$ para remover sólidos em suspensão, garantindo a pureza da amostra e posteriormente foram submetidas a dissolução de sais do tampão acetato e ajustado pH para 7,00 para a composição da célula de pré-concentração.

Para as seis matrizes, foram adicionadas 7 concentrações diferentes com base nos limites máximos permitidos de cada um dos analitos, seguindo os padrões do processo de otimização. Por fim, a quantificação dos analitos foi realizada pelo método de adição padrão. A recuperação de cada analito foi então calculada com base na relação entre a concentração adicionada e a concentração recuperada, determinada por meio da extrapolação da curva de adição de padrão. Em ambos os casos, se aplicáveis, os resultados obtidos foram então comparados com os limites estabelecidos pela legislação brasileira, conforme determinado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) [175–178].

3.10.6.2. Hormônio

As metodologias foram adaptadas de estudos prévios, com ajustes específicos para cada matriz analisada ($n = 6$). As amostras de água de torneira e água subterrânea foram coletadas em frascos de polietileno devidamente limpos e armazenadas sob refrigeração (4°C) até o momento da análise.

A amostra de água de torneira foi coletada em um laboratório da Universidade Federal de Sergipe ($10^{\circ}55'33''\text{S}$ $37^{\circ}06'11''\text{W}$), enquanto a amostra de água subterrânea foi obtida de um poço artesiano localizado no município de São Cristóvão, Sergipe ($10^{\circ}57'49.0''\text{S}$ $37^{\circ}14'56.9''\text{W}$), já o soro fisiológico foi adquirido em um comerciante local. Ambas as amostras foram submetidas à filtração com membrana de $0,45\ \mu\text{m}$ para remoção de partículas em suspensão. Em seguida, os extratos foram preparados com a dissolução dos sais do tampão fosfato e ajuste do pH para 6,00, adequando-se às condições da célula eletroquímica de pré-concentração otimizadas.

As amostras sintéticas de urina foram preparadas conforme procedimento descrito na literatura, onde cerca de 0,06 g de cloreto de cálcio, 0,08 g de cloreto de potássio, 0,07 g de fosfato de potássio dihidratado, 0,15 g de cloreto de sódio, 0,11 g de sulfato de sódio, 0,05 g de cloreto de amônio, e 1,25 g de ureia. A amostra de leite materno sintético foi adquirida de um comerciante local. A urina foi então enriquecida com EE2 em diferentes concentrações, considerando que aproximadamente 50% do EE2 administrado é excretado na forma inalterada, além do volume médio de urina excretado pelo doador [128]. Já para o leite materno sintético, a quantidade de hormônio encontrado é mínima, porém foi adotado o mesmo procedimento anterior. Posteriormente, as amostras foram filtradas em membrana de $0,45\ \mu\text{m}$, e alíquotas foram diretamente transferidas para a célula eletroquímica para análise na proporção 1:9.

A amostra da pílula anticoncepcional foi preparada triturando-se dez comprimidos (0,8228 g) em almofariz com pistilo, transferindo o material para um tubo de 15 mL, seguido da adição de 3 mL de etanol. A mistura foi submetida à ultrassonicação por 10 minutos, centrifugada a 4000 rpm por 10 minutos e, posteriormente, o sobrenadante foi filtrado em membrana de $0,45\ \mu\text{m}$. O filtrado foi então transferido para um balão volumétrico de 10 mL, completando-se o volume com etanol.

Para todas as matrizes, foram preparadas amostras com cinco diferentes concentrações do analito, definidas com base nos limites máximos permitidos pela legislação, e de acordo com os parâmetros estabelecidos na etapa de otimização do método. A quantificação do EE2 foi realizada empregando o método de adição padrão, minimizando possíveis efeitos de matriz. A recuperação foi calculada pela razão entre a concentração adicionada e a concentração recuperada, determinada por meio da extrapolação da curva analítica.

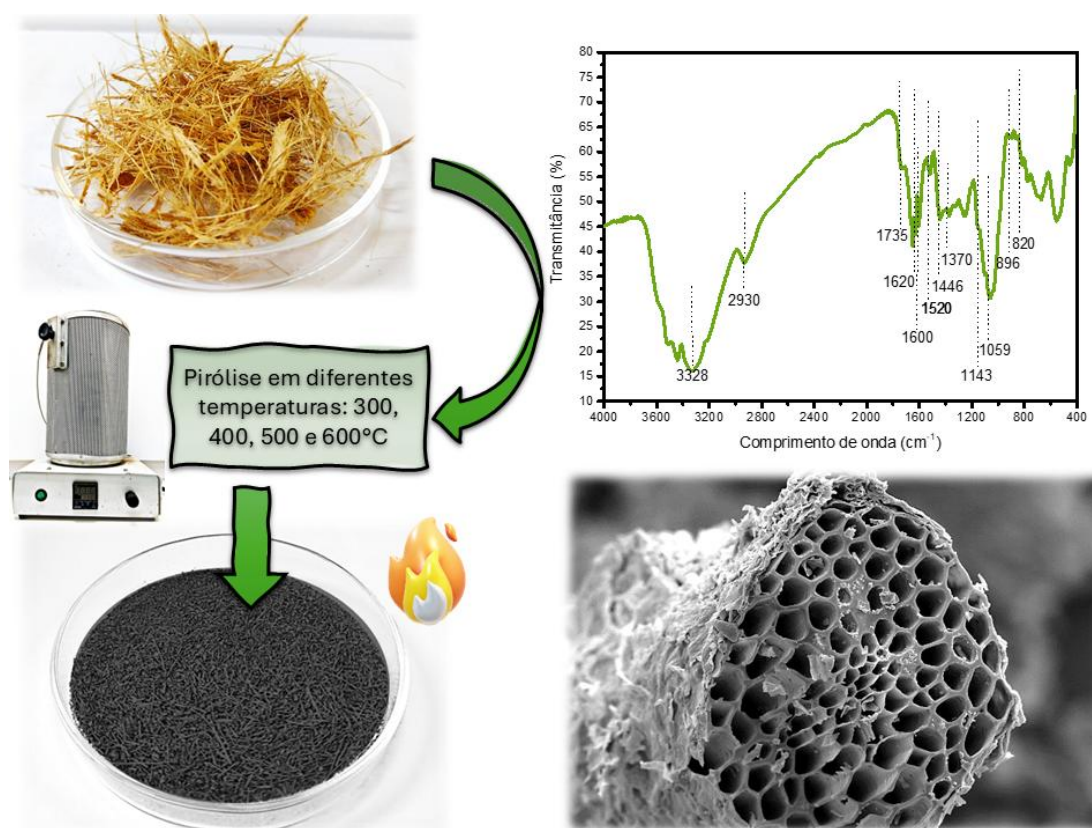
3.10.6.3. Análise Cromatográfica

A análise cromatográfica foi realizada em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (modelo LC-20AD HPLC “High Performance Liquid Chromatography”) acoplado ao detector DAD (*modelo SPD-M20A – “Diode Array Detector”*), da marca Shimadzu, utilizando uma metodologia já validada na literatura [179]. Foi utilizada uma coluna Phenomenex Gemini C18 (150 x 4,6 mm) com partículas de 5,0 μm , submetida a uma temperatura de 40 °C. A separação foi realizada em modo Isocrático utilizando uma proporção de 45:55 de acetonitrila e solução de ácido acético 1% em água ultrapura (Milli-Q) com tempo de análise de 10 minutos. O fluxo da fase móvel foi de 0,8 mL min⁻¹, com volume de injeção de 20 μL . O comprimento de onda utilizado para o processamento dos dados obtidos foi em 220 nm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Capítulo I: Obtenção e Caracterização Física, Química e Morfológica dos Biocarvões do Mesocarpo do Coco Verde.

Capítulo I

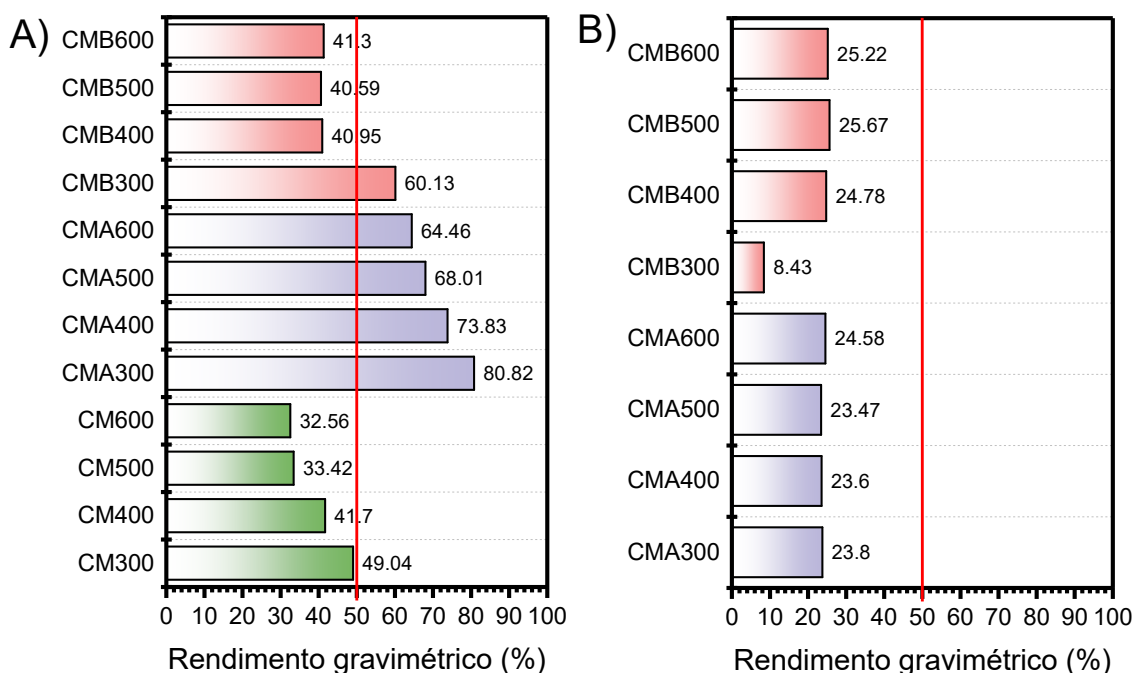


Este capítulo trata do processo de obtenção de biocarvões provenientes de resíduos de coco verde, com e sem ativação química. Em ambos os casos, foi realizada a sua caracterização detalhada, abrangendo análises físicas, químicas e morfológicas da biomassa do coco verde e dos biocarvões resultantes. São discutidos aspectos como estrutura porosa, área superficial específica, distribuição do tamanho de poros, composição química e morfologia, com o objetivo de otimizar as propriedades dos materiais para aplicações em eletrodos e outras tecnologias sustentáveis.

4.1.15. *Rendimento Gravimétrico dos Biocarvões*

Para uma avaliação apropriada dos rendimentos, os biocarvões foram separados por metodologias e seus resultados podem ser apresentados inicialmente na Figura 20A. Pode-se observar que tanto a temperatura quanto o agente de ativação química influenciaram o rendimento final dos biocarvões, notando-se que o aumento da temperatura de pirólise proporcionou um menor rendimento. Essa tendência a redução pode ser devido ao elevado teor de material volátil, que é liberado à medida que aumenta a temperatura [180]. Outra mudança foi um aumento nos rendimentos, em comparação com os biocarvões da biomassa apenas com o pré-tratamento físico e sem ativação. A escolha do agente de ativação também proporcionou uma diferença significativa entre os rendimentos gravimétricos, sendo maior para os ativados com H_3PO_4 .

Figura 20 – Rendimento gravimétrico dos biocarvões com/sem ativação a partir do mesocarpo de coco verde após o processo de pirólise (A) e após o processo de neutralização para os biocarvões ativados (B).



Observa-se que a ativação com H_3PO_4 levou a um aumento no rendimento gravimétrico para todos os grupos, em comparação com o KOH na Figura 20A [68,180–184], o que pode ter resultado de como os diferentes agentes ativadores reagem com a biomassa no processo inicial de pirólise. O mecanismo de ativação por H_3PO_4 envolve a formação de ligações químicas entre as cadeias lignocelulósicas e éster de fosfato, criando uma camada de proteção na estrutura, que evita uma combustão excessiva do precursor, limitando a perda de material volátil durante o aquecimento [17,108,185]. No caso do KOH, ocorre uma significativa volatilização dos compostos orgânicos formados, devido à sua baixa temperatura de decomposição. Aparentemente,

isto se dá antes que as reações químicas envolvendo o agente ativador se tornem termodinamicamente viáveis em temperaturas mais elevadas, favorecendo rendimentos mais baixos [181–184].

Observa-se consistência nos rendimentos dentro dos grupos de biocarvões preparados com o mesmo agente e modo de ativação, mesmo em diferentes temperaturas após o processo de neutralização na Figura 20B. Ambas as ativações pré-pirólise apresentaram rendimentos semelhantes estatisticamente, exceto para a amostra CMB300, que teve um rendimento inferior devido à presença de partículas finas causada pelo excesso de bio-óleo. Isso prejudicou a lavagem e resultou em um rendimento menor em comparação com os demais biocarvões.

4.1.25. Caracterização da Biomassa e dos Biocarvões a partir do mesocarpo do coco verde

A caracterização química elementar ou imediata da biomassa é um conjunto de análises para determinar as propriedades energéticas e o potencial de fabricação de biocarvões rentáveis e favoráveis para indústria [108]. Assim, foram realizadas as principais análises imediatas, sendo teor de umidade, material volátil, cinzas, carbono fixo e material orgânico, em triplicata, cujos resultados são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Percentual relativo das análises imediatas e de composição química.

Teor de umidade (%)	9,94 ± 1,75
Teor de material volátil (%)	72,48 ± 0,32
Teor de cinzas (%)	5,75 ± 0,23
Teor de carbono fixo (%)	11,83 ± 0,27
Teor de material orgânico (%)	94,25 ± 0,23
Celulose (%)	21,16 ± 0,62
Hemicelulose (%)	17,30 ± 1,77
Lignina total (%)	6,76 ± 0,47
Teor de extraíveis (%)	43,36 ± 1,20

A quantidade de água presente na biomassa, representada como uma fração da massa total do precursor, é chamada de teor de umidade [186]. Esse parâmetro depende do tipo de armazenamento e está relacionado à degradação da biomassa lignocelulósica [187]. O mesocarpo, por ser composto majoritariamente por fibras (71%) [41,188], apresenta alto teor de umidade. No presente estudo, o valor obtido foi de 9,94%, dentro da faixa descrita na literatura (até 12%). Já o teor de cinzas, correspondente ao resíduo inorgânico resultante da queima da biomassa, depende da composição da biomassa e das condições de pirólise. O valor encontrado foi de 5,75%, em conformidade com estudos anteriores como por exemplo, Reis *et al.* [189] onde reportaram 7,3% para o

mesocarpo do coco verde. O material orgânico correspondeu a 94,25%, valor esperado considerando a origem e o tipo de solo da amostra [11,44,188–190].

O material volátil, que representa a fração perdida durante o aquecimento na ausência de ar após o ajuste do teor de umidade [191], consiste principalmente em hidrocarbonetos, compostos aromáticos, enxofre e CO₂. Seu teor depende da composição da biomassa e das condições de pirólise. O carbono fixo corresponde à fração de carbono remanescente nas cinzas após a incineração, sendo calculado pela diferença entre os teores de umidade, cinzas e voláteis [191]. Em geral, o teor de material volátil é inversamente proporcional ao de carbono fixo, influenciando a velocidade de combustão [11,192–194]. Neste estudo, o mesocarpo apresentou 72,48% de material volátil e 11,83% de carbono fixo, valores compatíveis com a faixa descrita para biomassas lignocelulósicas (63–82% e 11–26%, respectivamente) [192–194]. As análises de lignina, celulose, hemicelulose e extrativos seguiram as metodologias da Sluiter *et al.* 2008 [195] e de Pedrazzi *et al.* [196].

Os resíduos agroindustriais contêm quantidades significativas de compostos não lignocelulósicos, denominados extrativos, classificados segundo sua polaridade [197,198]. A extração desses compostos é realizada previamente à determinação de lignina, hemicelulose e celulose, evitando interferências nas análises. O teor de extrativos obtido foi de 43% ± 1, superior aos valores relatados na literatura [197–200]. Essa diferença pode ser explicada pela elevada concentração de extrativos no tecido parenquimático do mesocarpo, superior à das fibras [199–201]. O teor de lignina total obtido foi de aproximadamente 6% ± 1, inferiores aos valores encontrados em estudos prévios que envolviam diferentes partes do coco verde, conforme apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 – Teor de lignina para diferentes partes do coco verde.

Parte do coco verde	Teor de Lignina total (%)	Referência
Mesocarpo	45,00	[39]
Mesocarpo	41,00	[203]
Mesocarpo	37,20	[203]
Endocarpo	30,95	[44]
Epicarpo	26,04	[201]
Mesocarpo	25,02	[204]
Epicarpo	22,28	[44]
Mesocarpo e endocarpo ¹	22,00	[202]
Mesocarpo e epicarpo	19,47	[199]
Mesocarpo	6,76	Presente estudo
Mesocarpo e endocarpo ²	6,00	[202]

1: Parte do coco colhida aos 6 meses de idade; 2: Parte do coco colhida aos 3 meses de idade;

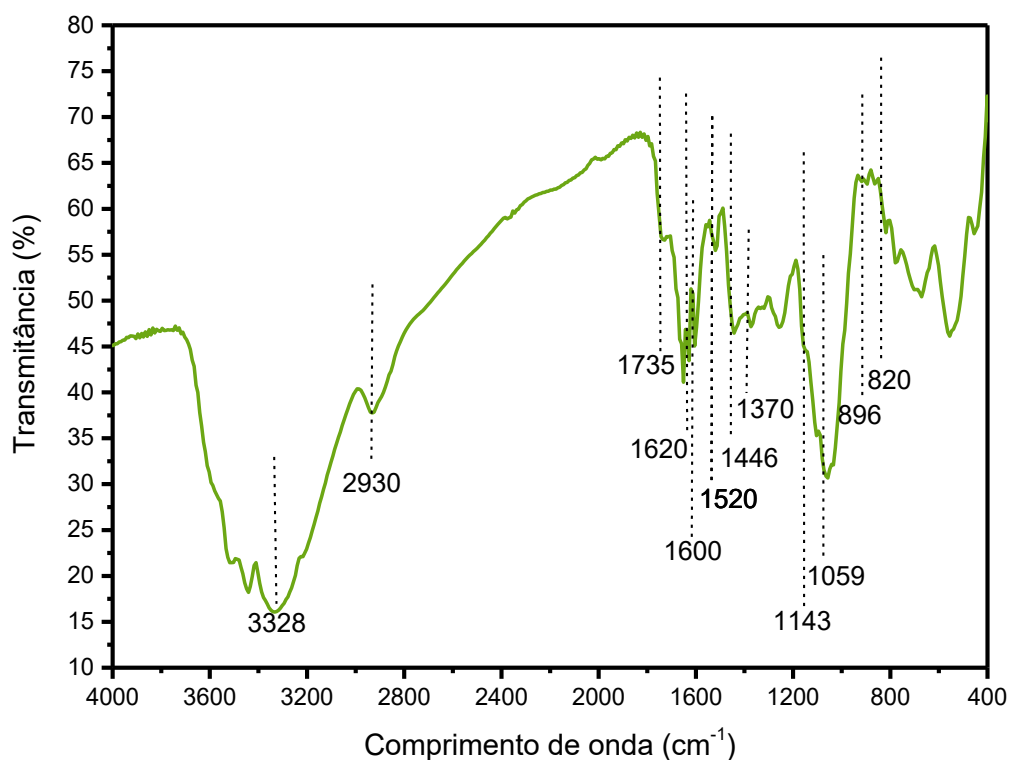
Sabe-se que a composição do coco verde varia de acordo com a variedade genética, espécie da planta, tipo de solo, condições de crescimento [199] e maturidade no momento da colheita, podendo ser a fonte das diferenças [202]. A maior quantidade de carbono presente na biomassa está na forma de carboidratos, dentre os quais a celulose e a hemicelulose. Os teores destes componentes foram de aproximadamente 21,16 e 17,30% respectivamente que juntos somam 38,46% e estão resumidos na Tabela 8.

Os valores obtidos estão de acordo com a maioria dos estudos encontrados na literatura, mesmo com a discrepância entre os teores de extraíveis e de lignina. Neste contexto, Romão *et al.* [201] identificaram teores significativos de carboidratos no epicarpo do coco verde, com aproximadamente 48,85% de celulose e 16,19% de hemicelulose, enquanto Costa *et al.* [205] descreveram valores mais próximos aos aqui obtidos, com cerca de 28,93% de celulose e uma quantidade menor de hemicelulose, aproximadamente 7,05%.

4.1.35. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Visando a identificação e caracterização dos principais grupos funcionais presentes no mesocarpo após o pré-tratamento físico, foram realizadas medidas de espectroscopia FT-IR (Figura 21).

Figura 21 – Espectro de FT-IR da biomassa de coco verde após o pré-tratamento físico.



A banda em aproximadamente 3328 cm^{-1} é associada a um alongamento dos grupos hidroxila (O-H) existentes na estrutura da celulose, hemicelulose e lignina [46,206–209]. A banda fraca relacionada com a deformação axial da ligação de metilenos em 2930 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento do grupo C-H [210]. A banda na região de 1735 cm^{-1} é atribuída ao estiramento não conjugado da carbonila C=O, particularmente os presentes na hemicelulose, bem como grupos carboxílicos na lignina.

Na região entre 1620 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} observa-se uma deformação axial da ligação C=C de anéis aromáticos isolados da lignina [46,207–209]. A banda em 1520 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento das ligações C–C e C–O, enquanto aquela em 1446 cm^{-1} refere-se ao alongamento das vibrações dos anéis aromáticos da celulose e hemicelulose. Em 1370 cm^{-1} , pode-se observar um dobramento das ligações C-H dos grupos aromáticos, enquanto a banda em 1143 cm^{-1} é atribuída a alongamentos das ligações entre Si–O, que indicam a presença de sílica no mesocarpo. Em aproximadamente 1059 cm^{-1} há uma banda atribuída aos alongamentos de C–O de álcoois primários em celulose, hemicelulose e lignina. Na região entre 896 e 820 cm^{-1} , as bandas de absorção podem ser atribuídas a característica das ligações glicosídicas aromáticas e a presença de unidades de precursores da lignina respectivamente [46,190,207–210].

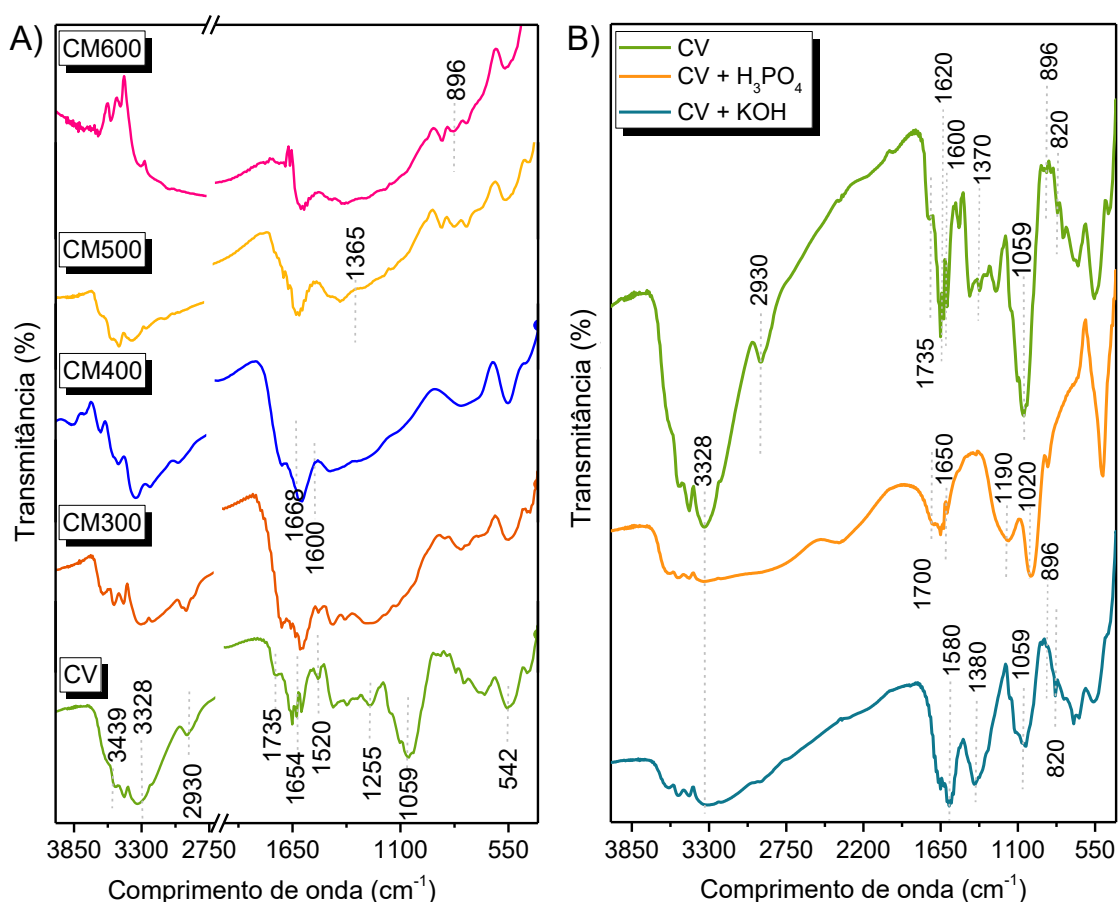
Os espectros FTIR dos biocarvões (Figura 22A) evidenciam a degradação dos componentes hemicelulose, celulose e lignina durante a pirólise [46,206–209]. Essas alterações são observadas devido à degradação desses grupos durante a pirólise [211–214]. Em 3328 cm^{-1} , as bandas correspondentes às vibrações dos grupos (O–H) diminuem com o aumento da temperatura de pirólise, devido à desidratação da biomassa [213,214]. De modo semelhante, é aproximadamente em 1600 cm^{-1} , na qual são observadas as deformações axiais da ligação (C=C), indicando que os biocarvões podem apresentar ligações duplas e grupos aromáticos [214].

A banda em 2930 cm^{-1} atribuída ao alongamento dos grupos (C–H) simétricos e assimétricos desapareceu para CM500 e CM600, possivelmente devido à eliminação de componentes voláteis [215]. A banda em 1059 cm^{-1} , relacionada ao alongamento de (C–O) de álcoois primários, também desaparece completamente já na primeira temperatura de pirólise (300 °C [46,206–209]. A pirólise do mesocarpo em diferentes temperaturas reduz a intensidade das bandas devido à condensação dos carbonos aromáticos, perda de grupos alifáticos e modificação dos grupos funcionais [215]. A eliminação de grupos funcionais pode ter um efeito negativo dependente da aplicação do suporte de carbono,[211,212] como agentes quelantes para adsorção e troca iônica [214,215].

Para melhorar a distribuição de grupos funcionais na superfície dos biocarvões, foram realizadas duas formas de ativação química (pré e pós-pirólise) tanto com H_3PO_4 quanto com KOH . A fim de avaliar se ambos promovem alterações químicas na biomassa mesmo antes da pirólise, foram obtidos espectros de FT-IR das misturas antes de tal tratamento (Figura 22B).

Observa-se na Figura 22B que a adição dos ativadores resultou em mudanças nos principais grupos funcionais presentes na biomassa. A banda relativa ao estiramento dos grupos hidroxila (O-H), em torno de 3328 cm^{-1} , foi significativamente reduzida após o processo de ativação tanto ácida quanto alcalina, indicando que a hidrofobicidade aumentou após a ativação devido à redução no teor de hidroxila e carboxila na superfície para as duas espécies [216,217]. A banda em 1735 cm^{-1} , presente na biomassa, também não foi mais observada após a adição dos ativadores, o que pode sugerir formação de derivados com ambos os ativadores, como ésteres e carboxilatos.

Figura 22 – Espectros de FT-IR dos biocarvões do coco verde sem ativação pós-pirólise (A) e ativados com H_3PO_4 e KOH pré-pirólise (B).



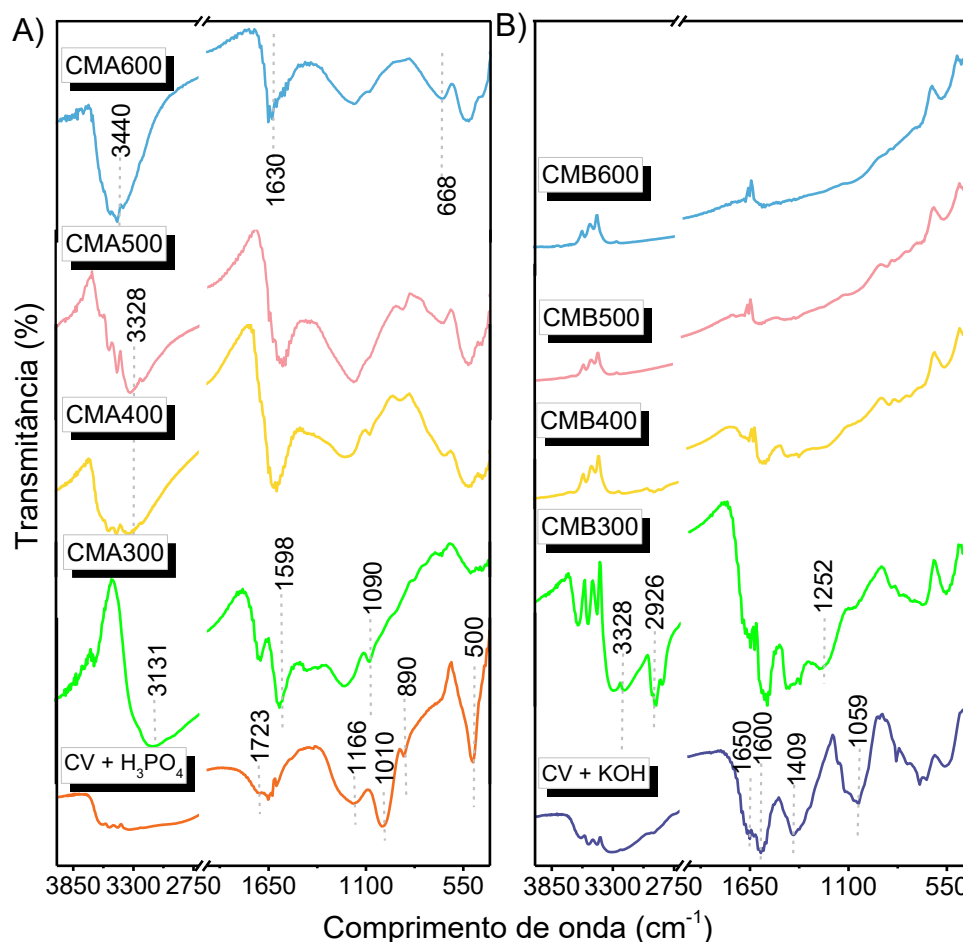
A banda em 2930 cm^{-1} , atribuída ao estiramento (C-H), diminuiu com o uso dos dois agentes químicos, principalmente para o H_3PO_4 [216,217]. Além disso, para a amostra ativada com H_3PO_4 , observou-se o desaparecimento da banda em torno de 1370 cm^{-1} , associada ao dobramento das ligações (C-H) dos

grupos aromáticos [217]. Isto pode ser atribuído à sobreposição com a banda ampla na faixa de $1000-1300\text{ cm}^{-1}$, centrada em torno de 1190 cm^{-1} , associada a compostos que contêm fósforo e fósforo-carbonáceos, envolvendo os modos de estiramento das ligações de hidrogênio ($\text{P}=\text{O}$) e os modos de estiramento ($\text{C}-\text{O}$) dos grupos ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$) e ($\text{P}=\text{OOH}$) [216–219].

A banda presente em 1020 cm^{-1} no espectro da amostra ativada com H_3PO_4 é característica do estiramento ($\text{C}-\text{O}$) em grupos carboxílicos e éteres. No caso do KOH , a principal modificação é o aparecimento do par de bandas em 1580 cm^{-1} e em 1380 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico de grupos carboxilatos COO^- , gerados pela formação do sal potássico dos ácidos carboxílicos.

Portanto, pode-se inferir que a adição dos agentes ativadores na biomassa não pirolisada promoveu alterações químicas que podem fazer com que os biocarvões resultantes tenham características diferentes daqueles ativados após a pirólise. Deste modo, após a pirólise da biomassa previamente ativada, foram obtidos biocarvões cujos espectros de FTIR são mostrados na Figura 23.

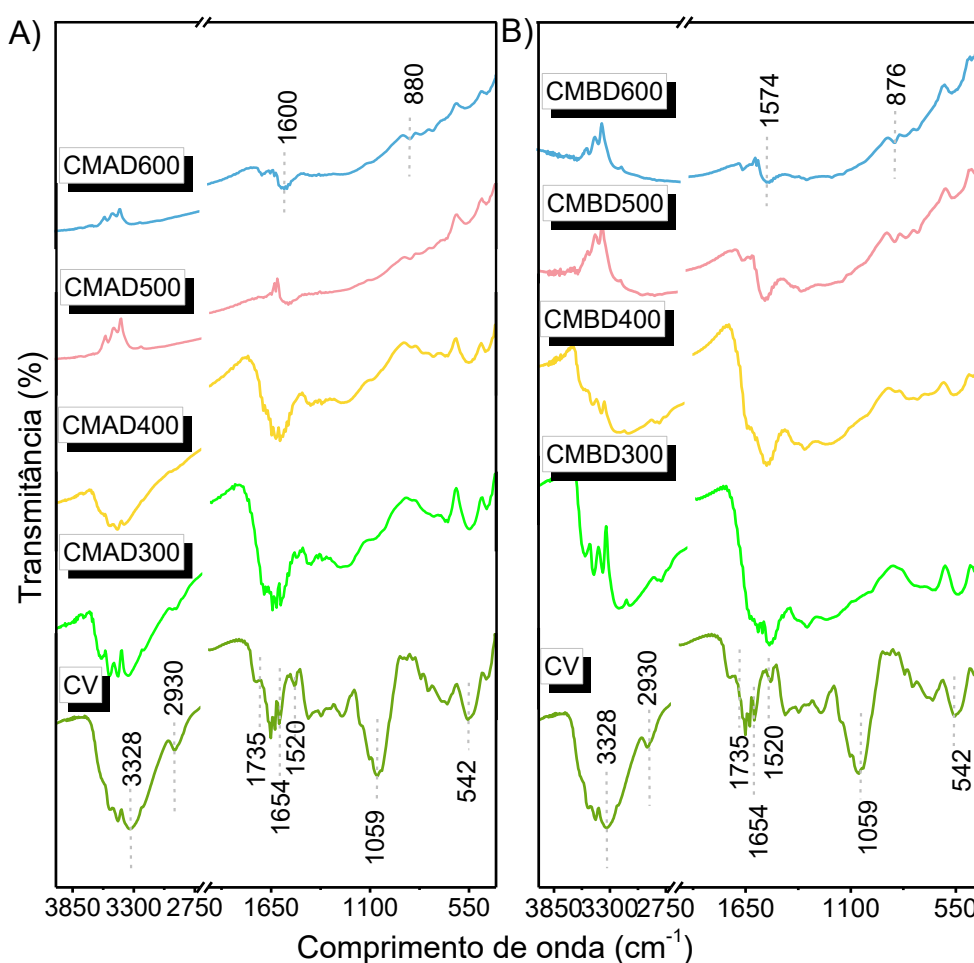
Figura 23 – Espectros de FT-IR dos biocarvões do coco verde, pré-pirólise, ativados com H_3PO_4 (A) e KOH (B).



De maneira geral, os espectros são compatíveis com a degradação dos principais componentes da biomassa evidenciados anteriormente na Figura 21 [46,206–209]. Para ativação ácida, na Figura 23A, a banda em torno de 3328 cm^{-1} atribuída ao estiramento de grupos (O–H) apresenta uma melhor definição conforme aumenta a temperatura, sugerindo a formação destes grupos funcionais. Houve uma intensificação na região em torno de 1600 cm^{-1} , com deslocamento da banda de 1598 para 1630 cm^{-1} conforme a temperatura aumentou de 300 para $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As bandas mais próximas a 1598 cm^{-1} sugerem a presença de ligações duplas e grupos aromáticos, enquanto que a banda em 1630 cm^{-1} em conjunto com a banda em 3440 cm^{-1} pode indicar a presença de água devido à formação de óxidos de fósforo higroscópicos na temperatura mais alta [46,190,207–209]. Outros grupos funcionais que permanecem mesmo após pirólise em temperaturas maiores, no caso da ativação ácida, são pertencentes à banda larga entre $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, que pode ser relacionado ao estiramento das ligações (P=O), (C–O) dos grupos (P–O–C) e (P=OOH) dos grupos contendo fósforo e fósforo-carbonáceos [216–219].

Figura 24 – Espectros de FT-IR dos biocarvões do coco verde, pós-pirólise, ativados com H_3PO_4 (A) e KOH (B).



No caso da ativação com KOH (Figura 23 B), percebe-se o desaparecimento das principais bandas conforme aumenta a temperatura de pirólise, sugerindo que o grau de decomposição do biocarvão, com eliminação de grupos funcionais, pode ser maior com este agente ativador [211–214]. Além disso, os principais grupos (O-H), (C=O) e (C-O), atribuídos nas regiões em respectivamente 3328, 1640 e 1059 cm^{-1} foram reduzidos durante o processo de ativação [220]. Por volta de 1600-1650 cm^{-1} , a vibração da estrutura do anel aromático (C=C) diminui à medida que a temperatura de pirólise aumenta.

Na ativação pós-pirólise, o biocarvão é tratado depois da pirólise da biomassa, sendo que os espectros FTIR de tais amostras são apresentados na Figura 21. Os espectros podem ser comparados com os da Figura 22, pois mostram o efeito de se ativar tais biocarvões pós-pirólise. De modo geral, os espectros se assemelham a aqueles dos biocarvões obtidos por pirólise sem ativador, na medida que mostram a diminuição das bandas de estiramentos OH e CH, bem como de estiramento C=O, revelando a decomposição de tais grupos funcionais. As bandas na região próxima a 1000-1100 cm^{-1} também são reduzidas, sem desaparecer completamente. O perfil geral indica a presença de ligações duplas e grupos aromáticos, bem como grupos funcionais oxigenados remanescentes. Por fim, a diferença principal entre os ativadores foi observada na amostra pirolisada a 500 °C com ácido, que atingiu já nesta temperatura uma redução de grupos funcionais que só foi atingida a 600 °C com a ativação básica.

4.1.45. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

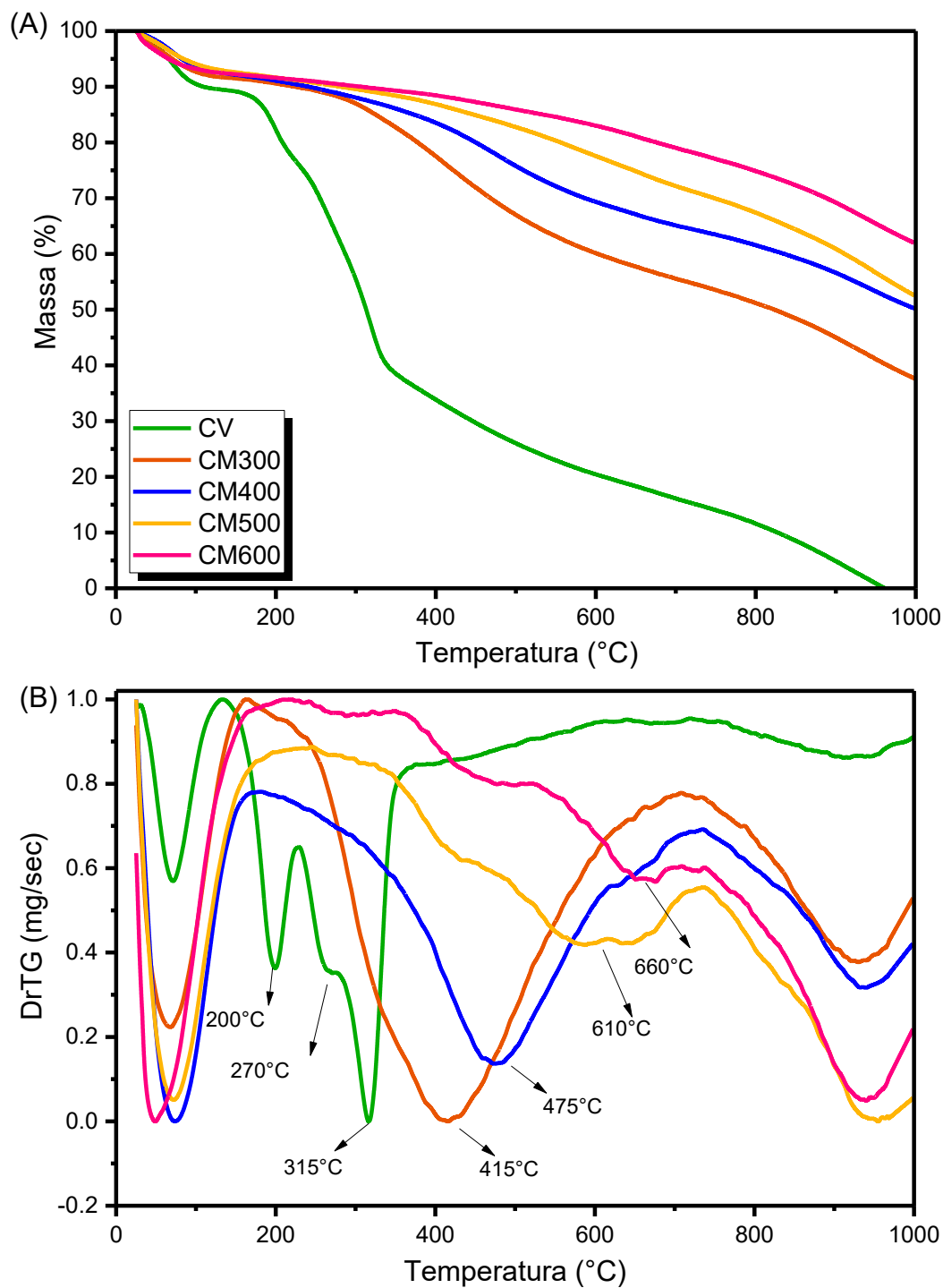
A curva de TG da biomassa (Figura 25A, em verde) mostra os diferentes processos de perda de massa envolvidas nos processos de degradação. O comportamento térmico de materiais lignocelulósicos é bem conhecido, [186,187,221,222] sendo que a hemicelulose possui uma decomposição em torno de 200-280 °C, enquanto que a celulose decompõe-se entre 240-360 °C, e pôr fim a lignina se degrada até temperaturas maiores, em torno de 280-900 °C [43,46,209,223]. Os cinco eventos encontrados que podem ser relacionados com as composições ditas anteriormente estão reunidos na Tabela A2.

O comportamento térmico, após o pré-tratamento físico do coco verde e pós-pirólise, exibe diferentes eventos de perda de massa, representados por três processos de degradação. Essas sequências de eventos são apresentadas na Figura 25AB, seguido das suas perdas de massa na Tabela 10.

Comparando as curvas termogravimétricas, pode-se observar que há um aumento na estabilidade térmica dos biocarvões frente à biomassa, o que está diretamente ligado à temperatura de pirólise e à perda de massa, ou seja, quanto maior a temperatura de pirólise mais estável termicamente é o biocarvão e menor é o percentual de perda de massa. Esse comportamento assemelha-se ao observado no estudo conduzido por Padilla *et al.* [224] acerca do potencial

energético da casca de coco para a produção de carvão vegetal através da pirólise.

Figura 25 – Curvas de TG da biomassa do coco verde após o pré-tratamento físico e dos biocarvões do coco verde sem ativação pós-pirólise, em diferentes temperaturas (A), seguido da sua primeira derivada (B).



Buscando examinar possíveis diferenças no comportamento térmico dos carbonos gerados a partir da pirólise, quando submetidos a dois diferentes

agentes de ativações químicas com H_3PO_4 e KOH , as amostras foram analisadas por meio de análise termogravimétrica. Os resultados de TG e DTG são apresentados na Figura 26AB. Pode-se constatar que ambos os agentes ativadores promoveram aumento da estabilidade térmica em comparação com a biomassa. Para destacar de forma mais precisa as particularidades individuais dos agentes ativadores, inicialmente, é possível observar que a ativação com H_3PO_4 em diferentes temperaturas de pirólise resultou em dois eventos principais distintos e demonstrados na Tabela 11.

Tabela 10 – Variações de perda de massa dos biocarvões proveniente da biomassa do coco verde.

Amostra	T_{2^a} Inicial ($^{\circ}\text{C}$)	I máxima ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT_{2^a} ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de massa (%)
CM300	160	415	160–710	36,18
CM400	170	475	170–730	27,63
CM500	240	610	240–720	19,64
CM600	240	660	240–740	13,62

T_{2^a} Inicial: Segunda temperatura inicial de perda de massa; ΔT_{2^a} : Variação da segunda temperatura de perda de massa; I máxima: Intensidade máxima de temperatura;

O primeiro evento, ocorrendo por volta de 100°C , pode ser atribuído à perda de água, que pode ser influenciada pela adição do H_3PO_4 , promovendo a quebra de suas ligações éter aril, resultando em várias transformações, incluindo o processo de desidratação. O segundo evento está relacionado à reação entre a lignina residual da decomposição térmica e o H_3PO_4 [225,226].

As amostras ativadas com KOH apresentaram comportamentos térmicos e eventos distintos (Figura 26CD), conforme apresentado na Tabela 11. O segundo evento pode ser atribuído às espécies intermediárias de potássio, como a presença de K_2CO_3 evidenciado pelo processo de interação da biomassa com o KOH em torno de 400 – 600°C bem como a deposição de grupos fenólicos possivelmente formados [216,220,227–229]. Analisando os dados dos carbonos ativados com H_3PO_4 e KOH pré-pirólise, observa-se que o início do segundo evento se desloca para temperaturas mais elevadas à medida que a temperatura de pirólise aumenta [230,231]. Os biocarvões ativados com ácido apresentaram uma maior estabilidade em relação à adição do agente alcalino [182, 200, 201]. Para esses últimos, as temperaturas de pirólises estão diretamente relacionadas com a temperatura inicial de decomposição térmica do segundo evento (Tabela 11).

Em comparação com as amostras não ativadas, a ativação com H_3PO_4 melhorou o comportamento térmico. Essa melhora foi semelhante à obtida com o uso de KOH , levando à determinação de uma ordem crescente de estabilidade térmica: CM300 (160°C) < CMB300 (170°C) < CM400 (170°C) < CM500 (240°C) < CM600 (240°C) < CMB400 (220°C) < CMB500 (240°C) < CMB600 (240°C).

240°C) < CMA300 (300°C) < CMA400 (440°C) < CMA500 (700°C) < CMA600 (770°C).

Figura 26 – Curvas de TG dos biocarvões da biomassa do coco verde, pré-pirólise, ativados com H_3PO_4 (A) e sua primeira derivada (B) e ativados com KOH (C) e sua primeira derivada (D).

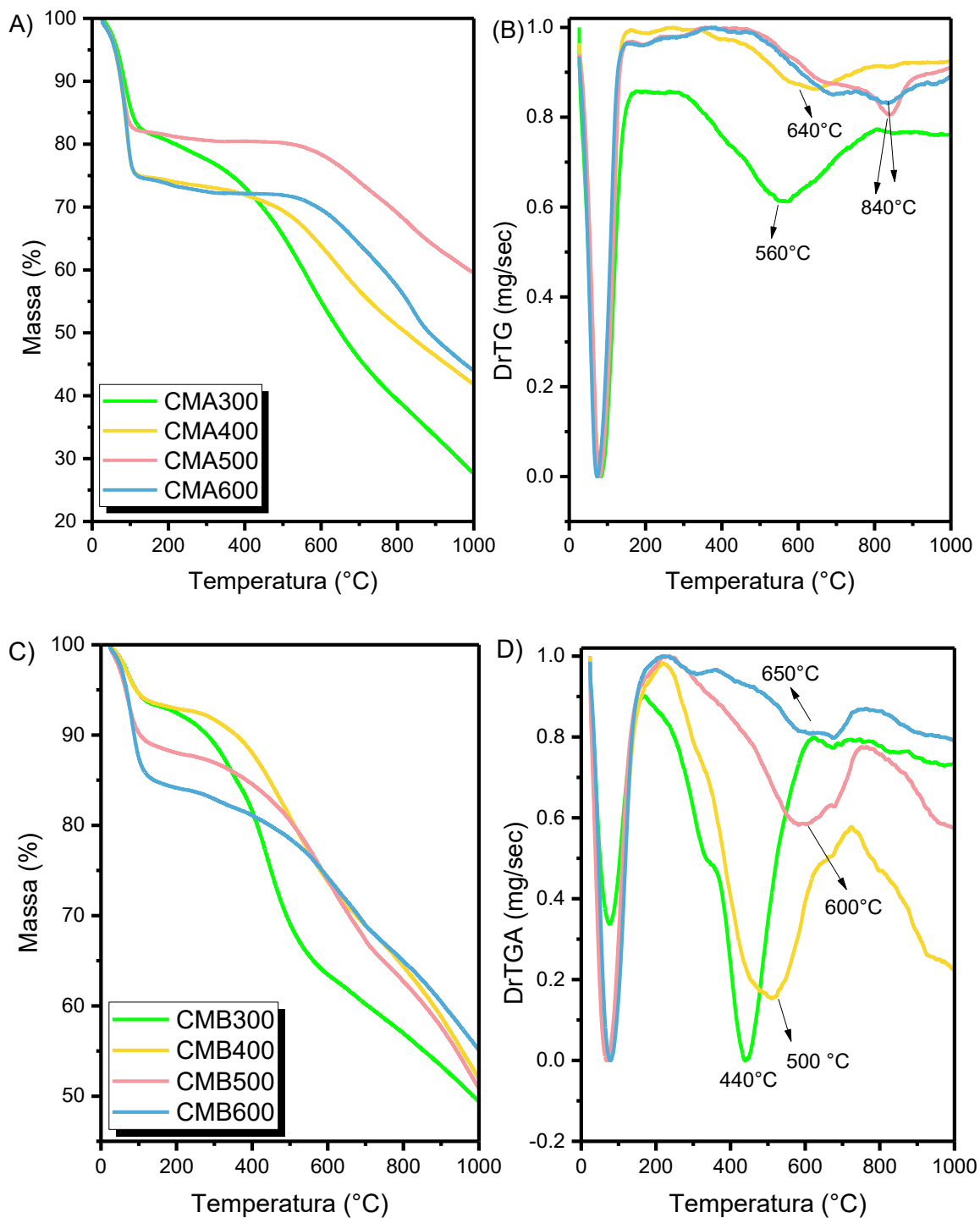


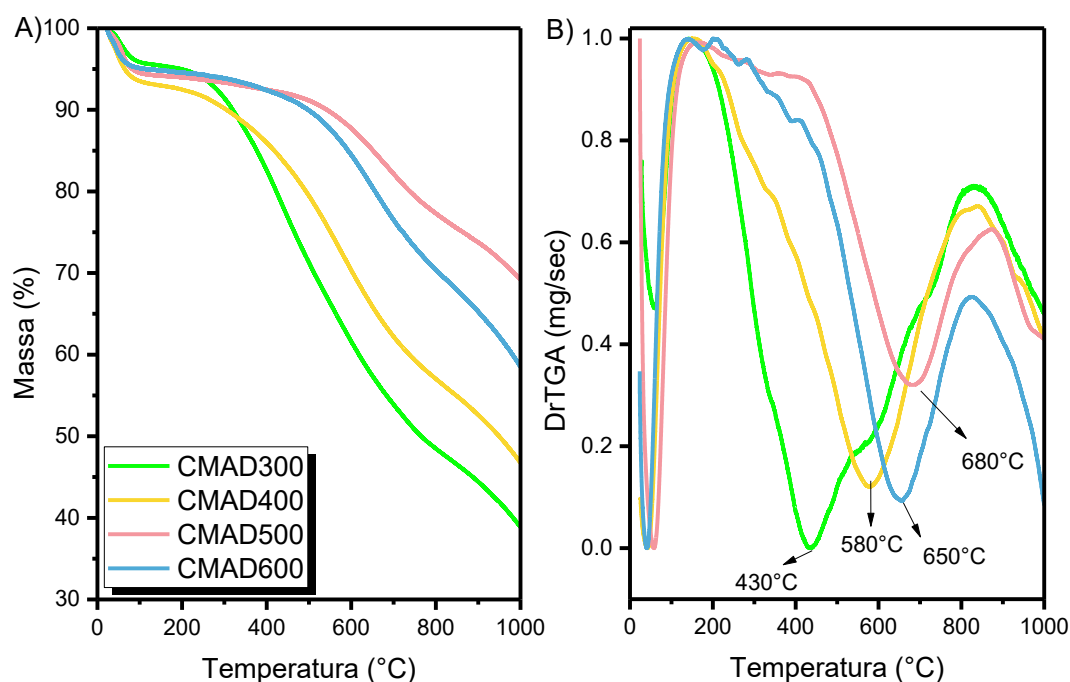
Tabela 11 – Variações de perda de massa dos biocarvões da biomassa do coco verde ativados pré-pirólise com H_3PO_4 e KOH .

Amostra	$T_{2^{\text{a}} \text{ Inicial}} (^{\circ}\text{C})$	$I_{\text{máxima}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta T_{2^{\text{a}}} (^{\circ}\text{C})$	Perda de massa (%)
CMA300	300	560	300–800	38,26
CMA400	440	640	440–800	19,96
CMA500	700	840	700–930	11,59
CMA600	770	840	770–900	10,46
CMB300	170	440	170–630	30,44
CMB400	220	500	220–730	25,18
CMB500	240	600	240–750	22,83
CMB600	240	650	240–750	16,91

$T_{2^{\text{a}} \text{ Inicial}}$: Segunda temperatura inicial de perda de massa; $\Delta T_{2^{\text{a}}}$: Variação da segunda temperatura de perda de massa; $I_{\text{máxima}}$: Intensidade máxima de temperatura;

Para as amostras referentes à ativação pós-pirólise com ambos os agentes, as curvas TG e DTG são mostradas na Figura 27 e os dados reunidos na Tabela 12. Analisando as curvas DTG relativas a ambas ativações, o primeiro evento em torno de 100°C está associado à liberação de compostos de menor massa molecular, principalmente relacionados à evaporação da água devido à desidratação [11,12,179, 202, 203].

Figura 27 – Curvas de TG dos biocarvões a partir da biomassa do coco verde, pós-pirólise, ativados com H_3PO_4 (A) e sua primeira derivada (B) e ativados com KOH (C) e sua primeira derivada (D).



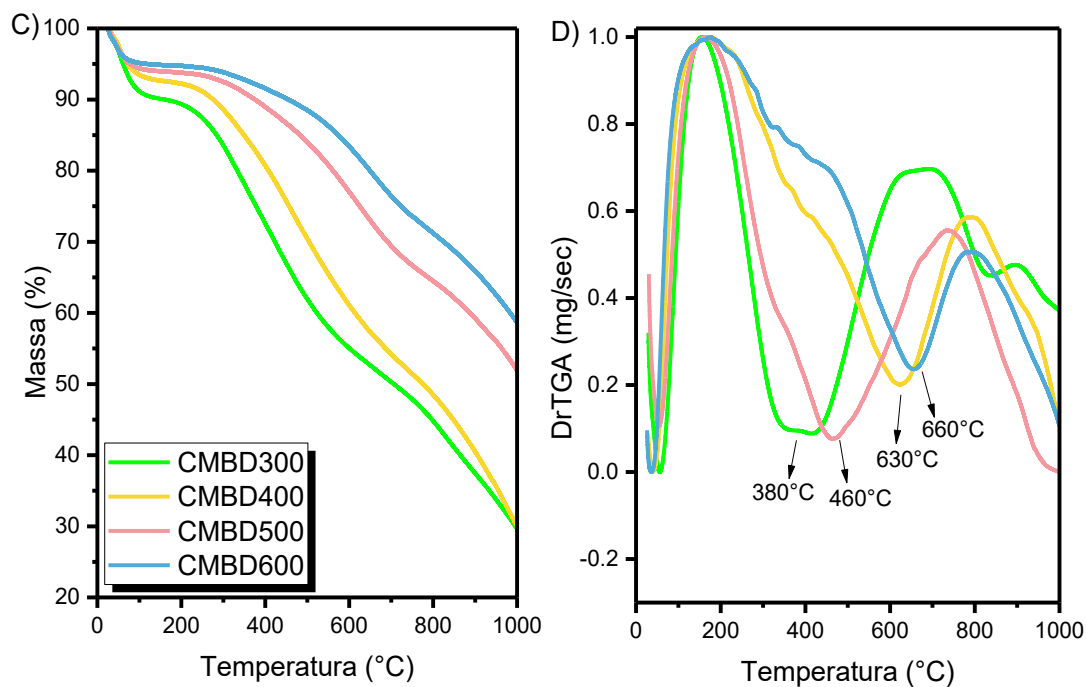


Tabela 12 – Variações de perda de massa dos biocarvões da biomassa do coco verde ativados pós-pirólise com H_3PO_4 e KOH .

Amostra	$T_{2^a \text{ Inicial}}$ (°C)	$I_{\text{máxima}}$ (°C)	ΔT_{2^a} (°C)	Perda de massa (%)
CMAD300	150	430	150–830	48,11
CMAD400	155	580	155–830	37,19
CMAD500	400	680	400–875	17,81
CMAD600	410	650	410–825	23,04
CMBD300	155	380	155–675	38,60
CMBD400	170	460	170–785	43,05
CMBD500	165	630	165–740	26,72
CMBD600	170	660	170–800	23,60

$T_{2^a \text{ Inicial}}$: Segunda temperatura inicial de perda de massa; ΔT_{2^a} : Variação da segunda temperatura de perda de massa; $I_{\text{máxima}}$: Intensidade máxima de temperatura;

Ao comparar os dois modos de ativação, observa-se que a ativação com H_3PO_4 promoveu maior estabilidade térmica nos biocarvões ativados pré-pirólise. Além disso, as temperaturas iniciais de degradação desses materiais foram aproximadamente duas vezes superiores às obtidas para os biocarvões ativados pós-pirólise, como no caso do CMA300, cuja $T_{2^a \text{ Inicial}}$ ocorre a 300 °C, enquanto no CMAD300 ocorre em torno de 150 °C. As curvas apresentam perdas de massa com percentuais mais elevados quando ativadas pós-pirólise. No caso do KOH , as $T_{2^a \text{ Inicial}}$ são semelhantes em ambos os modos. No entanto, a ativação pré-pirólise proporciona temperaturas de decomposição um pouco mais elevadas e, conseqüentemente, maior estabilidade térmica.

A ativação pós-pirólise resultou em um percentual de perda de massa mais significativo para todos os biocarvões correspondentes às suas respectivas temperaturas em relação ao grupo pré-pirólise. Com base nos resultados apresentados, pode-se propor a seguinte ordem crescente de estabilidade térmica: CMAD300 (150°C) < CMAD400 (155°C) < CMBD300 (155°C) < CM300 (160°C) < CMBD500 (165°C) < CMBD400 (170°C) < CMBD600 (170°C) < CMB300 (170°C) < CM400 (170°C) < CMB400 (220°C) < CM500 (240°C) < CM600 (240°C) < CMB500 (240°C) < CMB600 (240°C) < CMA300 (300°C) < CMAD500 (400°C) < CMAD600 (410 °C) < CMA400 (440°C) < CMA500 (700°C) < CMA600 (770°C).

A revisão da literatura sobre a modificação direta do biocarvão pós-pirólise revela uma escassez de abordagens utilizando análise termogravimétrica. Embora alguns estudos [236–240] destaquem diferenças significativas em outros aspectos de caracterização e aplicações ao ativar o biocarvão após a pirólise, nenhum desses estudos menciona a metodologia analisada aqui.

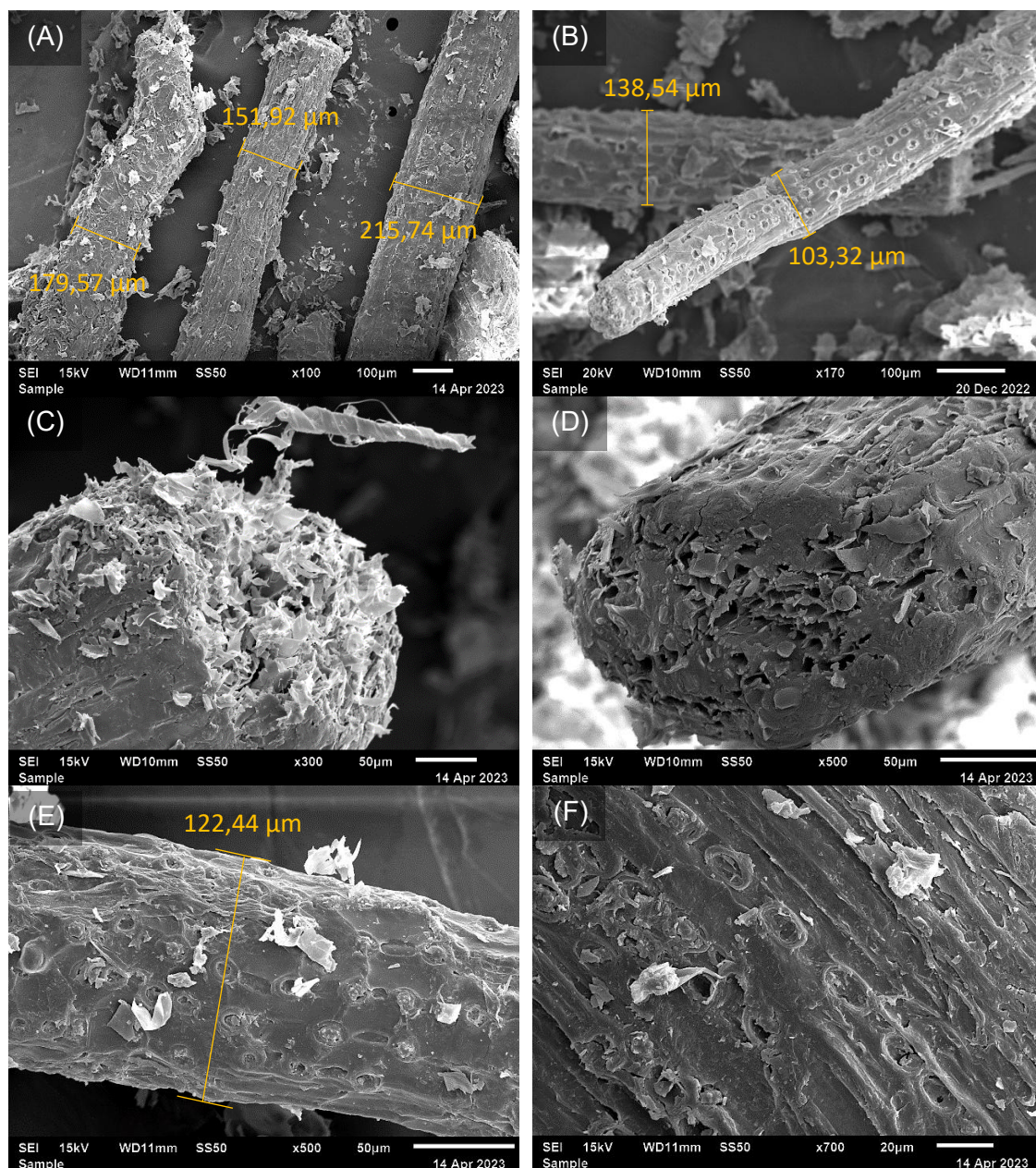
4.1.55. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 28 mostra as micrografias obtidas por MEV do mesocarpo após o pré-tratamento físico. O pré-tratamento físico propiciou uma espécie de "corte" das fibras do mesocarpo, deixando aparentes as fibras (Figura 28B) [241]. Essa exposição da celulose, mesmo que não seja resultado da pirólise em si, pode contribuir para um aumento na adesão entre as fibras e os agentes de ativação [198]. Adicionalmente, constata-se que as fibras do mesocarpo exibiram uma estrutura externa irregular [190,242]. É importante ressaltar também uma baixa porosidade no mesocarpo, com poros parcialmente obstruídos [20].

Lomelí-Ramírez *et al.* [190], estudaram diversas amostras de fibras de coco, revelando uma variação considerável nos tamanhos, com diâmetros entre 50 e 240 µm. Aqui, constatou-se uma média de diâmetro de 157,92 µm. A semelhança reforça a representatividade das fibras de coco neste estudo, confirmando com outros trabalhos na literatura [11,208,243].

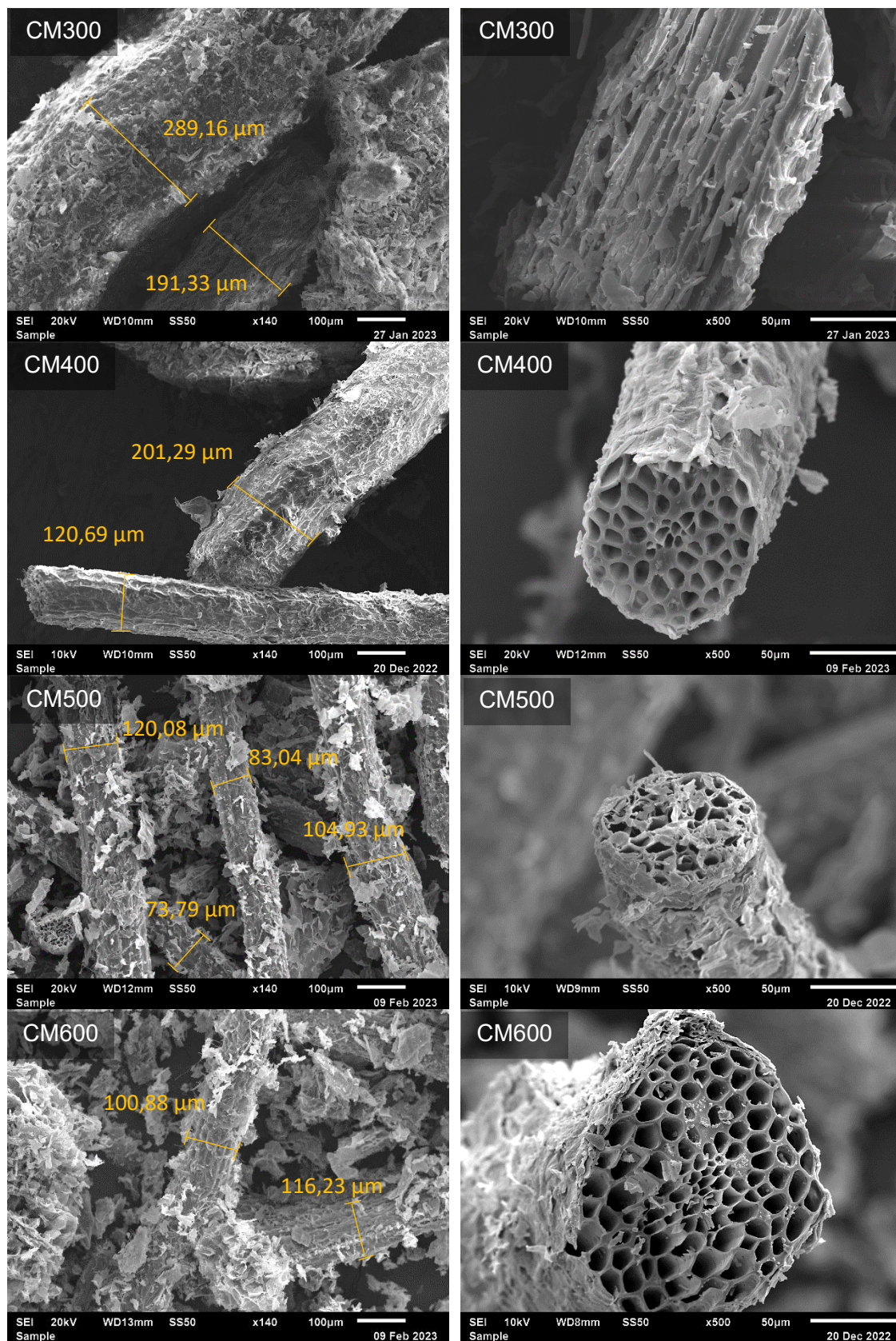
As micrografias dos biocarvões estão reunidas e apresentadas na Figura 29. Mesmo após o tratamento térmico, os carbonos resultantes apresentaram uma similaridade morfológica com a biomassa, porém com desobstrução dos poros. [11,190,208,243]. Em temperaturas mais baixas, a morfologia da biomassa tende a ser preservada. No entanto, à medida que a temperatura de pirólise aumenta, ocorrem alterações na estrutura da biomassa [244,245]. Isso resulta na quebra das paredes celulares e na volatilização de compostos orgânicos e consequentemente liberação de gases que leva à formação de porosidade, promovendo a expansão dos poros e a criação de novos poros na matriz da biomassa. Essas transformações resultam em uma estrutura carbonácea com uma considerável porosidade.

Figura 28 – Micrografias obtidas por MEV da biomassa do coco verde após o pré-tratamento físico com diferentes ampliações.



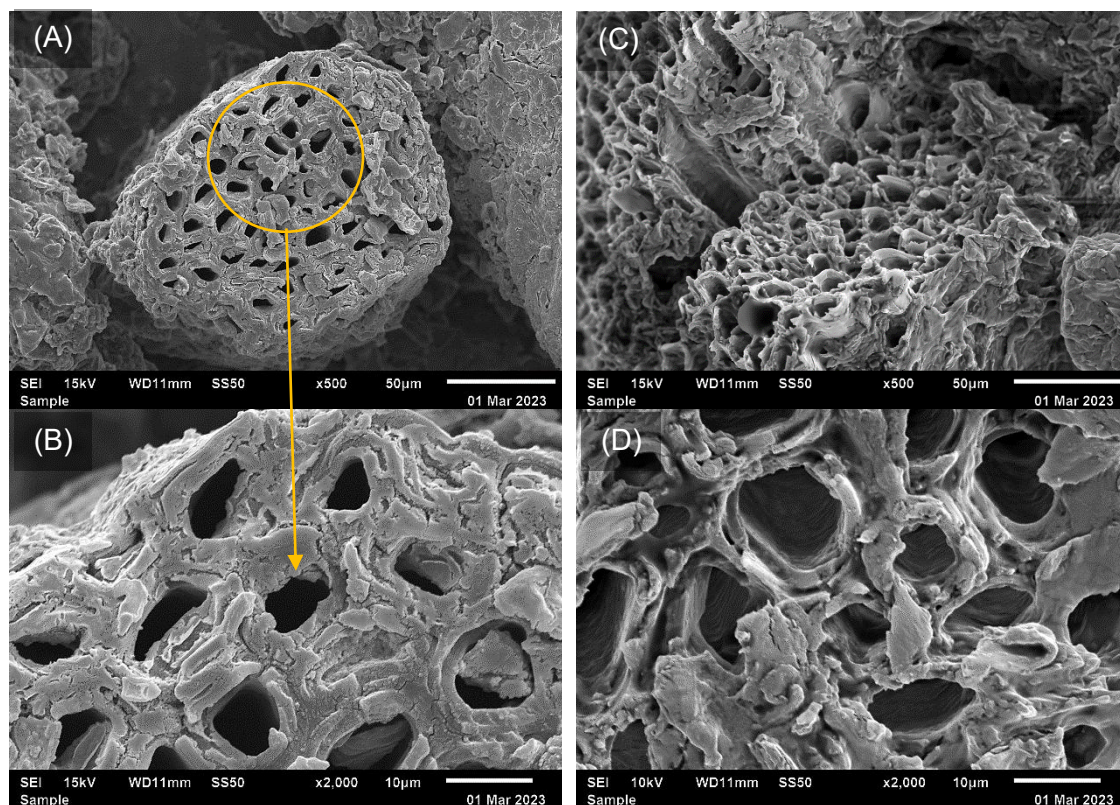
Nas amostras obtidas em temperaturas mais altas, como em CM600, foi constatada uma desobstrução mais significativa dos poros, além de uma estrutura mais quebradiça [243,246–248]. Essa porosidade pode ser considerada uma característica vantajosa para a aplicação de um agente modificador ou de ativação [198], caso sejam capturados por adsorção química ou física

Figura 29 – Micrografias obtidas dos biocarvões da biomassa do coco verde detectados por MEV em duas ampliações.



A morfologia aparente das ativações com H_3PO_4 e KOH antes da pirólise, estão apresentadas na Figura 30. A ativação com H_3PO_4 criou uma porosidade mais acentuada quando comparada com a biomassa [108,235,249]. Por outro lado, a ativação com KOH revela uma morfologia com poros de tamanhos variados, incluindo poros maiores e macroporos [250].

Figura 30 – Micrografias dos biocarvões ativado com H_3PO_4 (A e B) e KOH (C e D) pré-pirólise detectado por MEV em duas ampliações.



Adicionalmente, as amostras foram analisadas por espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS– do inglês: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) (Figura A1) para identificação e quantificação elementar de carbono, oxigênio, fósforo e potássio. Conforme mostrado nos espectros (Figura A2), o mesocarpo sem tratamento apresentou predominância de carbono (33,99 massa%) e oxigênio (63,55 massa%), com menores teores de fósforo (0,64 massa%) e potássio (1,83 massa%). A elevação dos teores de C e O é atribuída à ausência de detecção de elementos leves como N, S e H pela técnica. Com a adição de H_3PO_4 (Figura A1B), observou-se redistribuição homogênea dos elementos e expressivo aumento no teor de fósforo (25,91 massa%), acompanhado de redução no carbono (12,86 massa%) e formação de uma camada superficial de fosfato (“pele de fosfato”). Já com a adição de KOH (Figura A1C), houve distribuição uniforme dos elementos e redução das proporções de carbono (24,00 massa%), oxigênio (44,99 massa%) e fósforo (0,20 massa%) em relação à biomassa original [17,20,206,248,251].

Após o procedimento de ativação com H_3PO_4 e KOH pré-pirólise, os resultados morfológicos desses biocarvões são apresentados na Figura 31 e Figura 32 respectivamente para H_3PO_4 e KOH.

Figura 31 – Micrografias dos biocarvões da biomassa do coco verde ativados com H_3PO_4 pré-pirólise em duas ampliações.

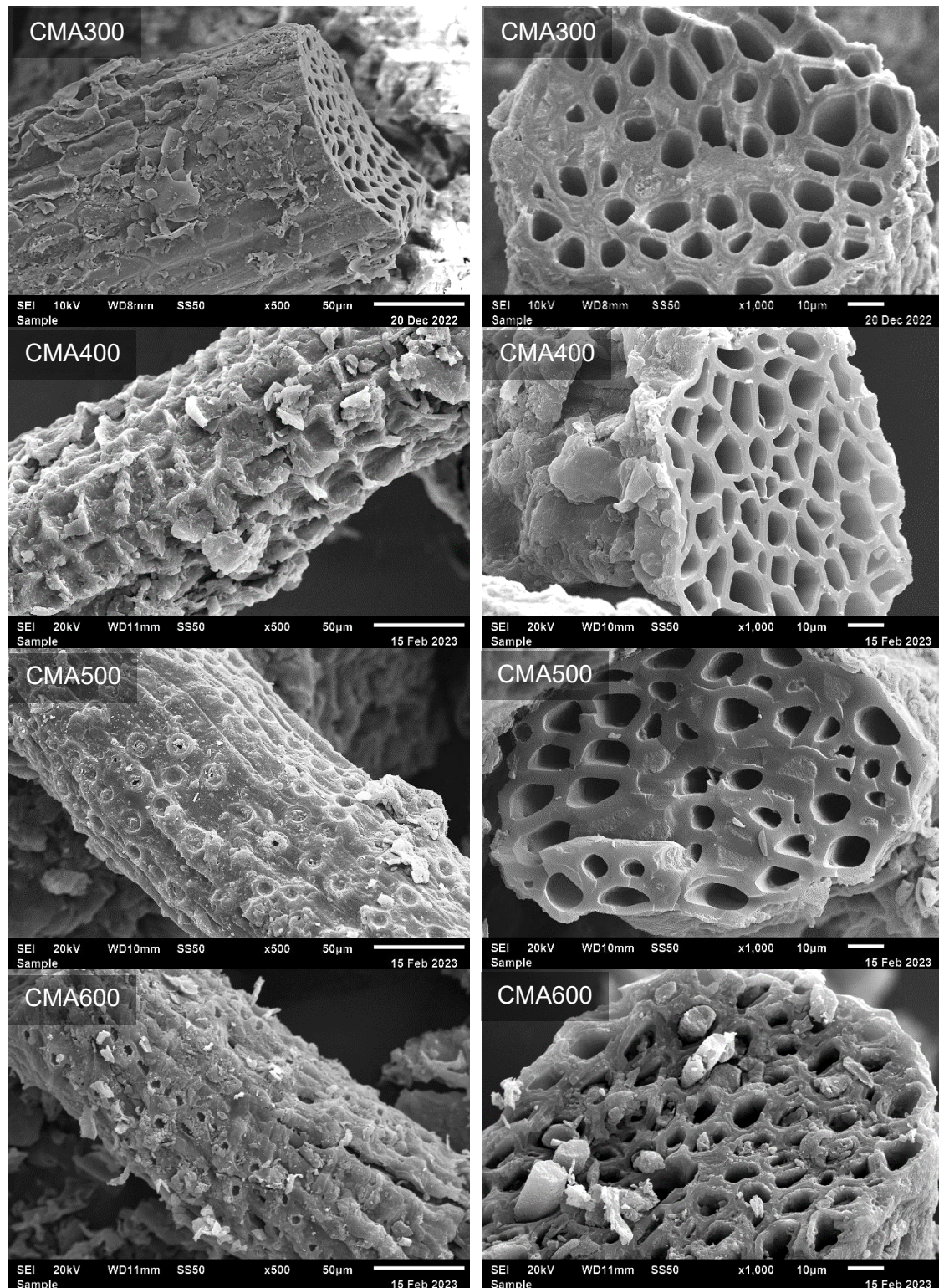
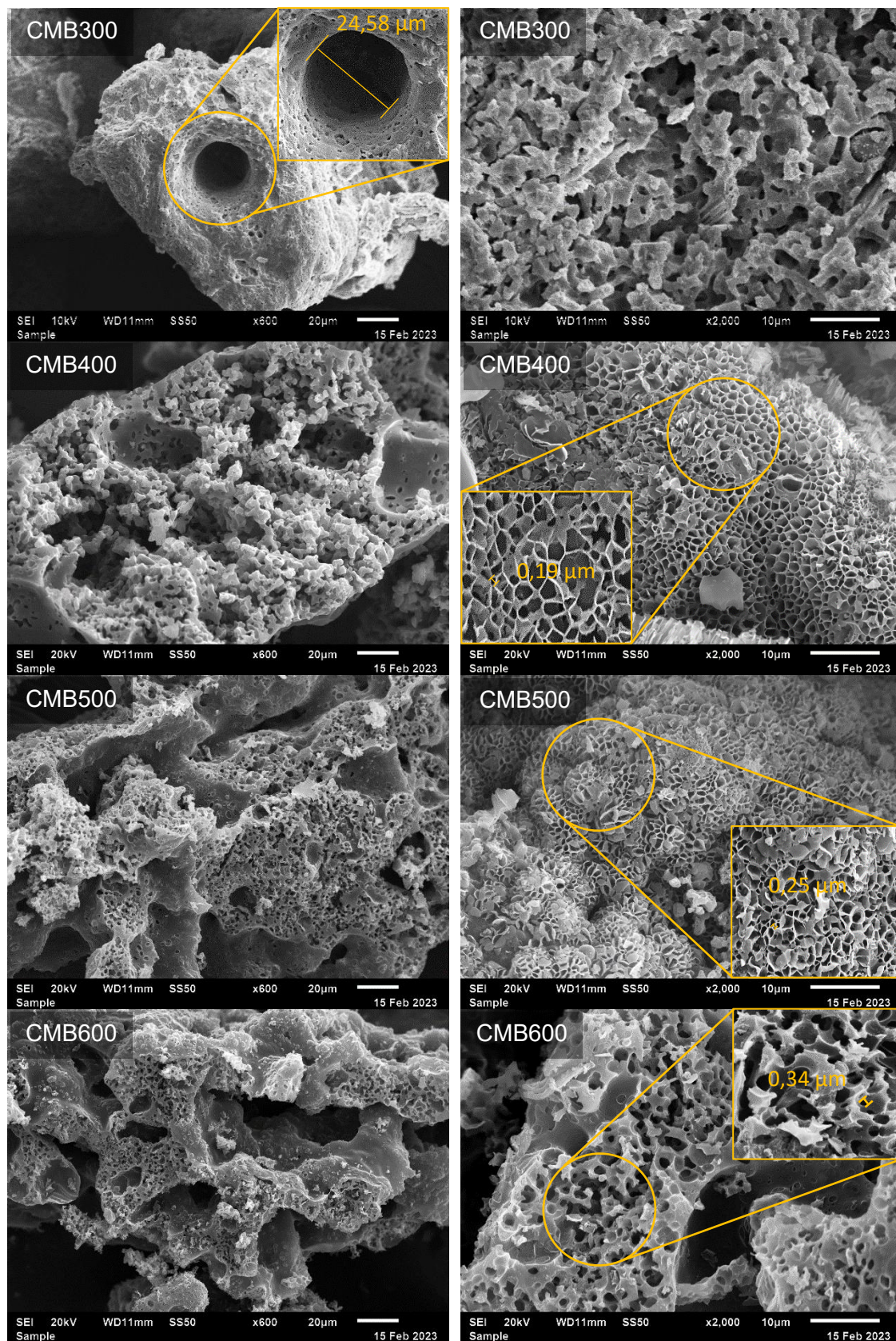


Figura 32 – Micrografias dos biocarvões da biomassa do coco verde ativados com KOH pré-pirólise em duas ampliações.



Os biocarvões obtidos através da ativação com H_3PO_4 pré-pirólise apresentam uma morfologia com uma textura escamosa [241] e uma superfície áspera ou rugosa ao longo das fibras [252]. Observou-se a abertura dos poros, que ocorre a partir da primeira temperatura de pirólise em CMA300 e, em CMA600, os poros estão menos obstruídos, mas começam a deteriorar-se e a há deformação da estrutura a essa temperatura.

No tratamento com KOH pré-pirólise, observou-se uma redução das estruturas acentuadas presentes no mesocarpo, [17,110,253] que está relacionada à formação de poros e mudanças estruturais [222, 224]. A porosidade aparente mostra-se significativamente mais pronunciada no modo de ativação pré-pirólise, possivelmente em decorrência da remoção de compostos voláteis do precursor durante essa etapa, favorecendo o desenvolvimento de uma estrutura mais aberta e acessível [255]. Além disso, a 400°C, as fibras assemelham-se a um favo de mel, composto por poros mais bem desenvolvidos. Esses poros são classificados como macroporos apresentando canais de conexão para microporos internos na superfície dos biocarvões [17,19,113,250].

Para verificar possíveis diferenças na morfologia dos biocarvões pós-pirólise em relação aos outros grupos de amostras, foram realizadas por MEV. Os resultados dessas análises estão apresentados nas Figura 33 e Figura 34 respectivamente para ativação com H_3PO_4 e KOH. Pode-se perceber que há uma preservação da morfologia nos biocarvões ativados com H_3PO_4 pós-pirólise, mantendo as aberturas e desobstruções dos poros das fibrilas de celulose em todas as temperaturas estudadas de acordo com outros estudos já evidenciados [234]. Entretanto, a 500°C e 600°C, a estrutura começa a se deteriorar, o que é diferente do observado quando foram ativados pré-pirólise, que se concentrou apenas na última temperatura [108,235,249,255].

A preservação da estrutura primária das fibras do mesocarpo, tornando-as mais aparentes, difere completamente da morfologia obtida quando realizamos a ativação com KOH pré-pirólise. Nesse caso, as fibras não formaram uma estrutura porosa tipo esponja como no pré-pirólise, prevalecendo apenas semelhanças com a morfologia primária da biomassa pré-tratada [113,234,254,256,257].

Quando se examina a influência dos agentes ativadores na morfologia, é crucial considerar as reações químicas, que têm o efeito de remover seletivamente uma considerável quantidade de hemicelulose e pequenas porções limitadas de lignina. Esse processo pós-pirólise, por sua vez, expõe mais a celulose, mantendo, entretanto, a integridade estrutural das fibras provenientes do mesocarpo do coco verde [258–261]. Esses resultados evidenciam alterações na distribuição e concentração dos elementos após a adição de H_3PO_4 e KOH na biomassa pré-pirólise, e reforçam a possível influência do processo de ativação química

Figura 33 – Micrografias dos biocarvões da biomassa do coco verde ativados com H_3PO_4 pós-pirólise em duas ampliações.

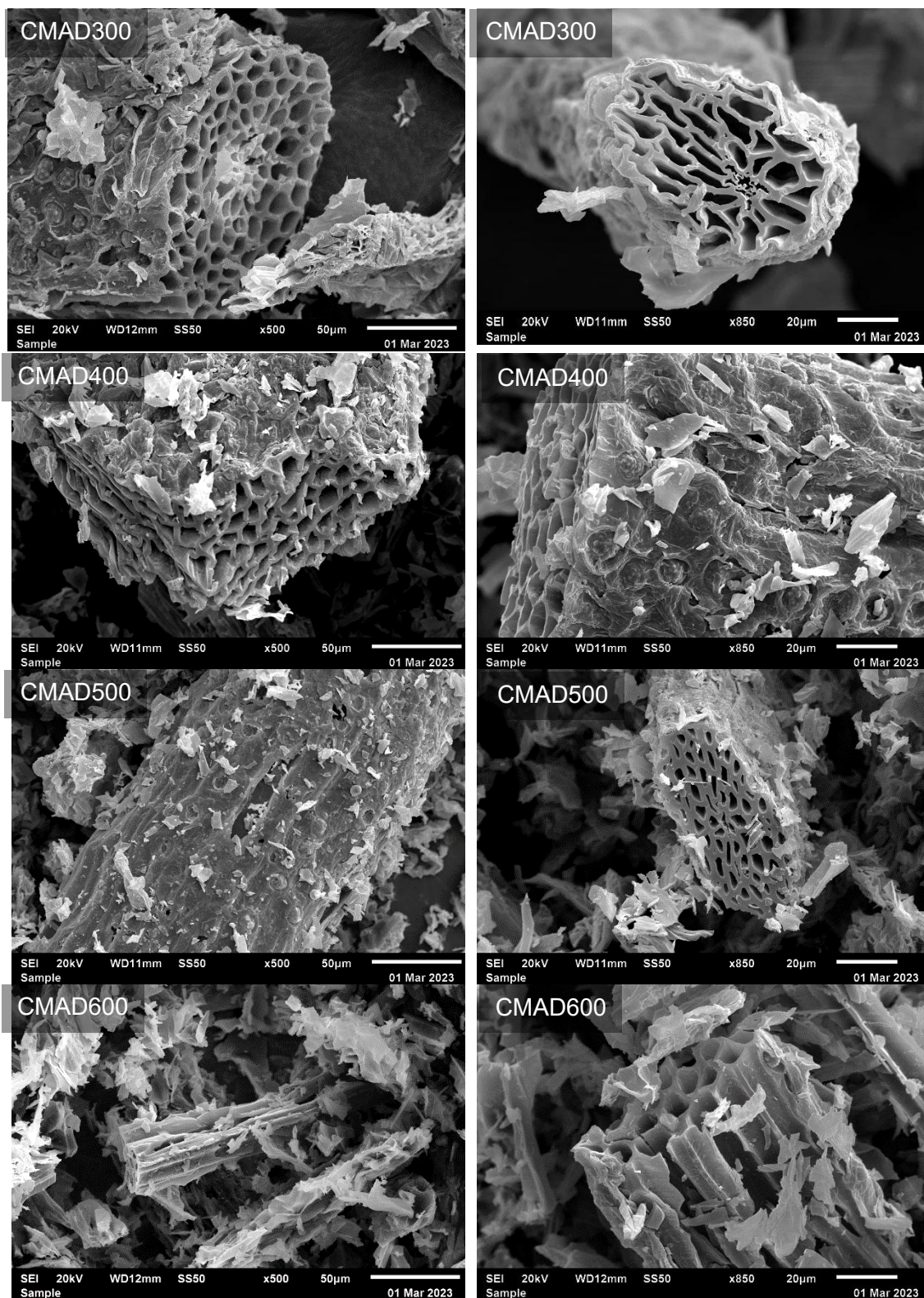
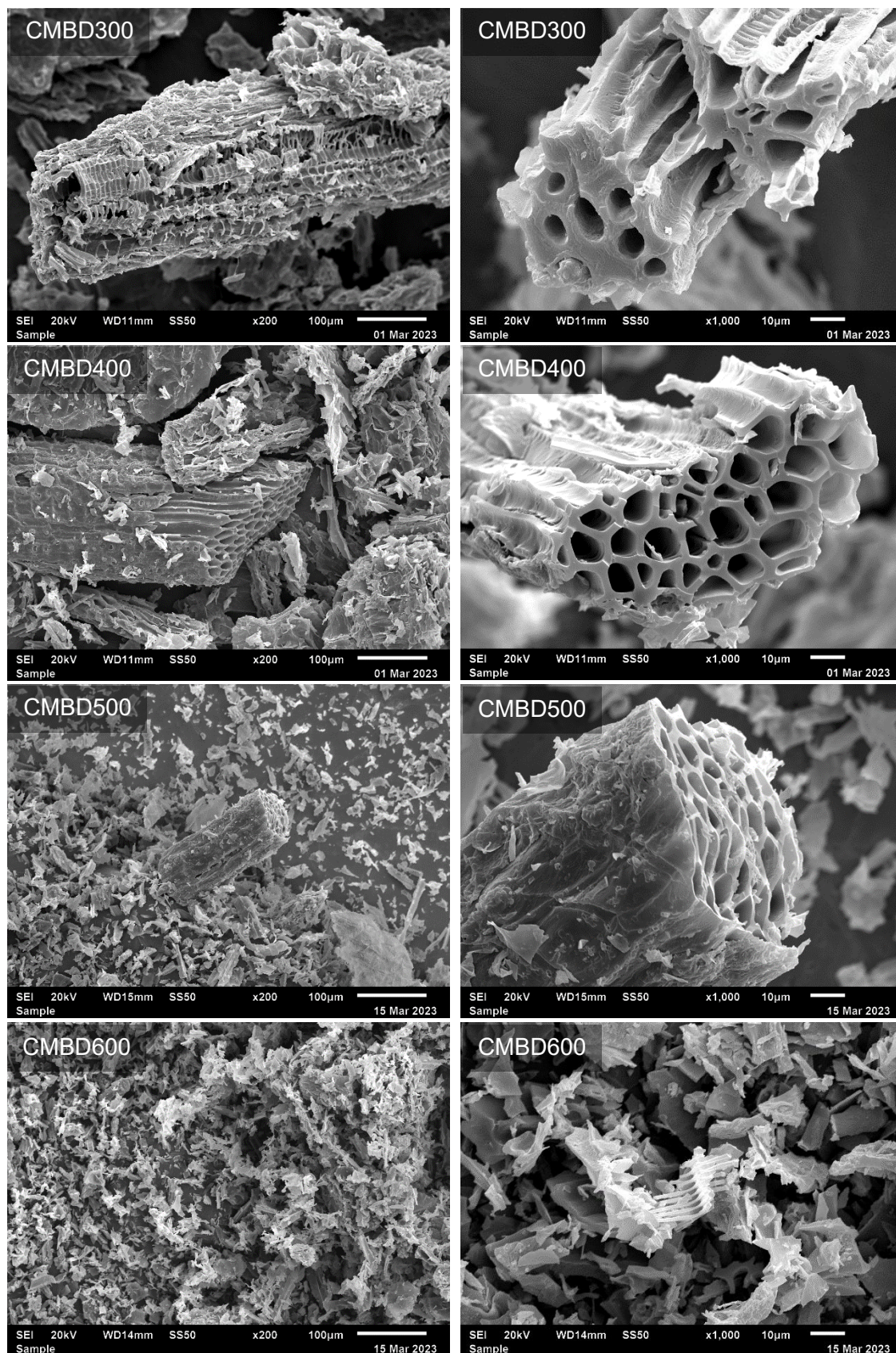


Figura 34 – Micrografias dos biocarvões da biomassa do coco verde ativados com KOH pós-pirólise em duas ampliações.

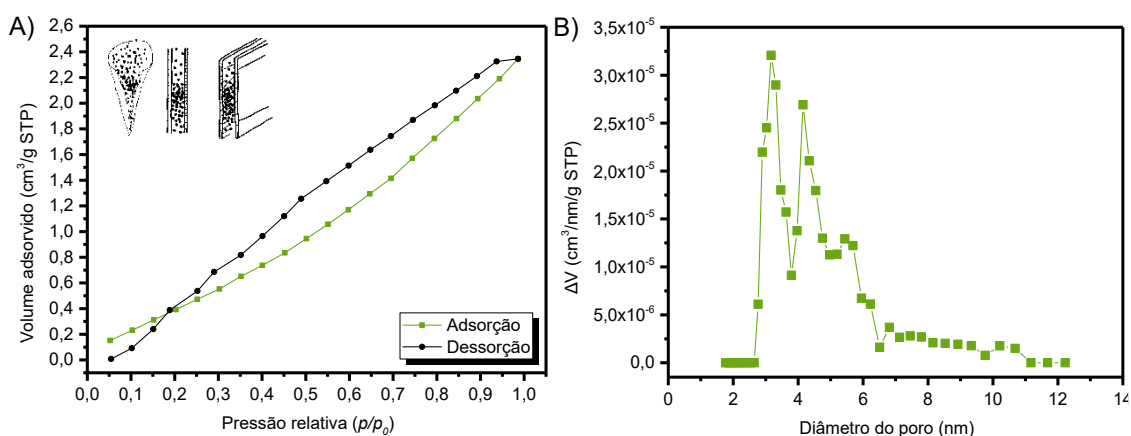


As análises por MEV mostraram que a ativação pós-pirólise com H_3PO_4 preserva melhor a morfologia das fibras do mesocarpo, embora haja deterioração a partir de $500\text{ }^\circ\text{C}$. Já com KOH, a estrutura manteve apenas semelhanças com a biomassa pré-tratada, sem formar poros tipo esponja. Essas diferenças refletem a ação seletiva dos ativadores sobre hemicelulose e lignina, expondo mais a celulose e influenciando diretamente a arquitetura porosa dos biocarvões.

4.1.65. Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

A Figura 35 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção obtidas para o mesocarpo do coco verde após o pré-tratamento físico. Observa-se que uma fração pequena do volume de nitrogênio (N_2) foi adsorvida em todo processo de adsorção e dessorção. Como resultado, durante a etapa de dessorção, há uma diminuição ainda mais sutil na quantidade de N_2 adsorvido pela diminuição de pressão relativa, indicada pela queda no eixo vertical no gráfico (A) em aproximadamente $p/p_0 = 0,2$ [262]. Há também baixa afinidade do N_2 com a biomassa. A queda de eixo formando um cruzamento e simulando uma igualdade entre as duas isotermas, foi relatado também no estudo realizado por Zhang *et al.* [262]. Mesmo com essa particularidade, as isotermas se encaixam bem no tipo IV(a) com a presença de histerese segundo a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) [263].

Figura 35 – Isoterma de adsorção (verde) e dessorção (preto) de N_2 para o mesocarpo do coco verde após o pré-tratamento físico (A) e a distribuição de volumes de poros pelo método DFT (B).



Para esse tipo de isoterma, as características apresentadas refletem a presença de mesoporos em toda região durante alta e baixa pressão, apresentando um laço de histerese, que pode conter um ponto de inflexão [263–266]. A área superficial obtida para o mesocarpo foi de $0,6560\text{ m}^2/\text{g}$ e o volume de poros $0,003458\text{ cm}^3/\text{g}$. Conforme o gráfico da distribuição da poros (Figura 35B), o diâmetro médio de poros foi de cerca de $3,169\text{ nm}$, representado pela maior intensidade na variação de volume nesse ponto. Portanto, o mesocarpo é

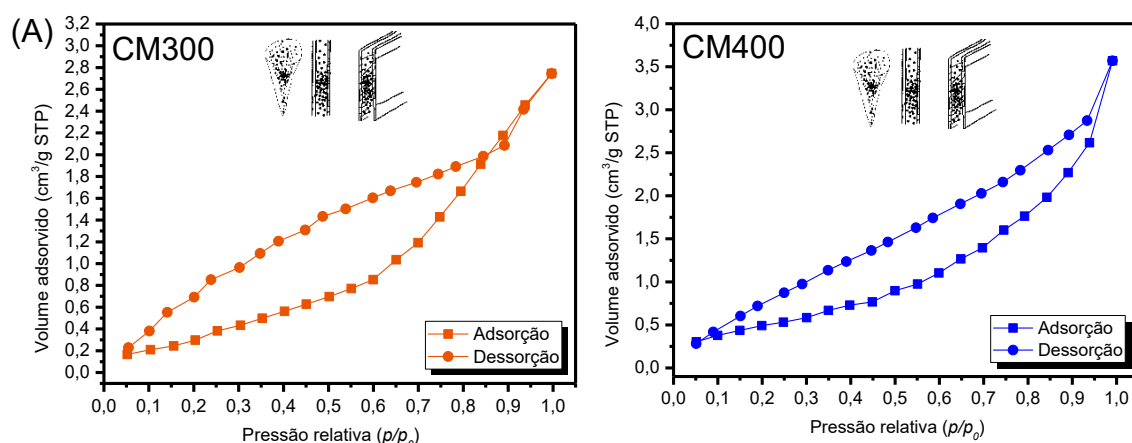
considerado um material mesoporoso com diâmetro médio entre 2-50 nm. Esse conjunto de informações estão de acordo com outros estudos relatando áreas superficiais entre 0,6142 [267], 5,766 [210] e 13,3 [265] m²/g.

Com base no laço largo de histerese, pode-se propor o possível formato do poro relacionando com o processo de adsorção do N₂. Quando $p/p_0 < 0,8$ ocorreu um aumento gradual e lento da curva, comportamento comum para enchimento dos poros da monocamada para camadas multimoleculares em histereses do tipo H3. Esse tipo de histerese geralmente apresenta uma relação entre agregados de partículas que podem formar uma espécie de fenda e consequentemente poros em formato de cones, cilindros ou placas paralelas com tamanhos entre 2–50 nm, confirmando a natureza mesoporosa [268].

Danso-Boateng *et al.* [269] estudaram adsorventes derivados da carbonização hidrotermal de resíduos de biomassa, incluindo o endocarpo da casca do coco verde, evidenciando uma área superficial de 0,710 m²/g e volume de poros de 0,003 cm³/g. Esses resultados não são incomuns, como indicado por estudos subsequentes como o de Widiatmoko *et al.* [266] que descreveram endocarpos de coco verde com uma área superficial de 2,9 m²/g e volume de poros 0,008 cm³/g. A baixa área superficial pode ser contornada por meio da pirólise, além de considerar também uma ativação química [263–266].

A Figura 36 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção (A) obtidas para os biocarvões a partir do mesocarpo do coco verde pós-pirólise e a distribuição de volumes de poros pelo método DFT a partir dessas isotermas (B). A Tabela 13 em seguida, apresenta um resumo das características de texturais.

Figura 36 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para os biocarvões a partir da biomassa do coco verde pós-pirólise (A) e a distribuição de volumes de poros pelo método DFT (B).



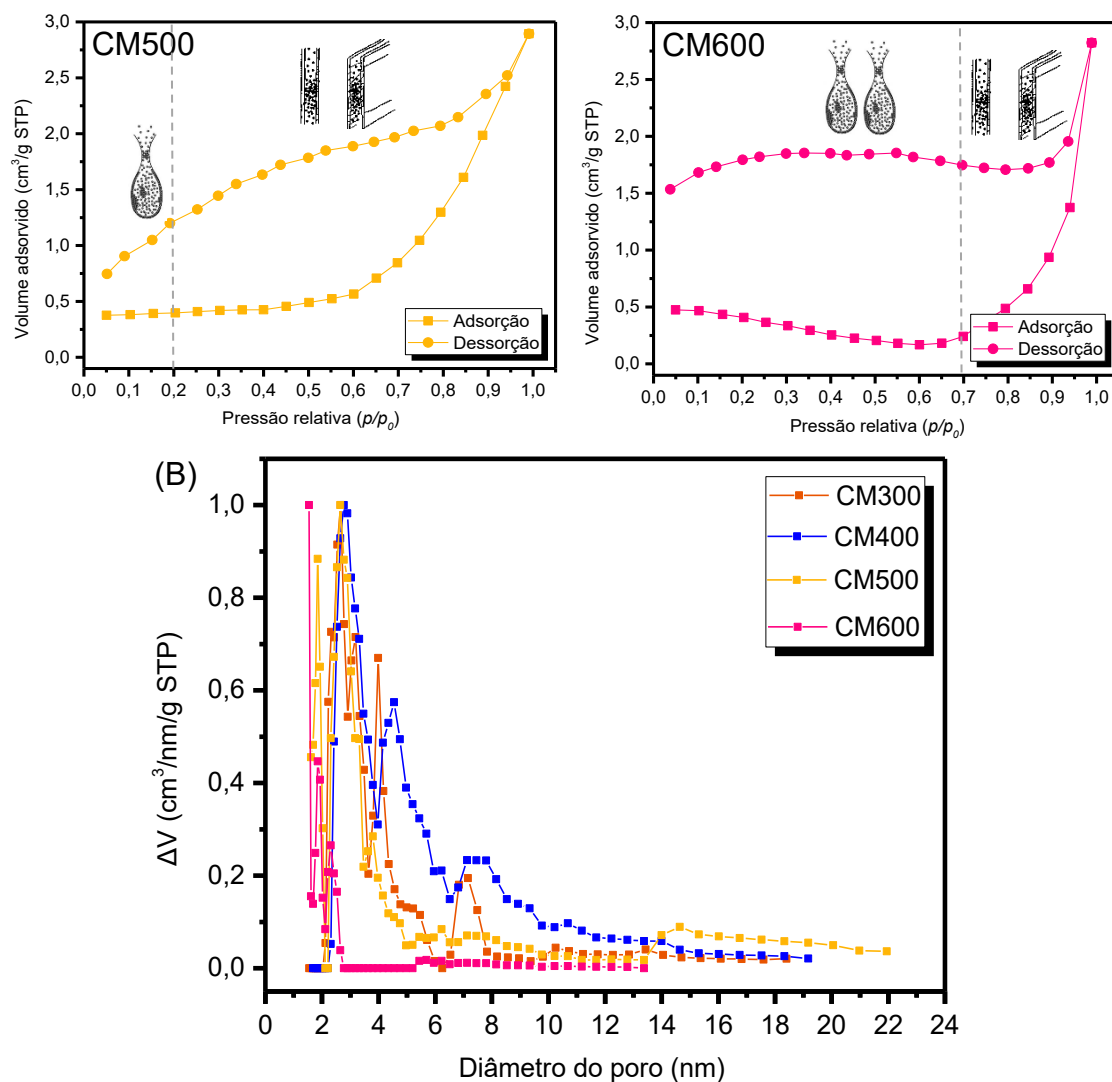


Tabela 13 – Características da superfície dos biocarvões a partir da biomassa do coco verde após o processo de pirólise.

Amostra	Área superficial (m²/g)	Volume de poros (cm³/g)	Diâmetro de poros (nm)
Coco verde	0,656	0,003458	3,169
CM300	0,319	0,002038	2,769
CM400	0,727	0,002469	2,769
CM500	0,504	0,001791	2,647
CM600	0,416	0,001261	1,543

Comparados à biomassa do coco verde, há um pequeno aumento na quantidade de volume de N₂ adsorvido para todos os carbonos. Porém, o aumento da temperatura de pirólise não levou ao aumento da área superficial e o volume de poros em relação à biomassa pré-tratada fisicamente. Por exemplo, apenas uma temperatura obteve um pequeno aumento na área superficial, a temperatura de 400 °C, saindo de 0,656 m²/g da biomassa pré-tratada para

0,727 m²/g em CM400, mas a relação com o volume de poros foi inversamente proporcional.

Para as demais amostras houve uma diminuição na área superficial com o aumento da temperatura de pirólise, acompanhado por uma diminuição de volume de poros e diâmetro de poros a partir de 400 °C. A diminuição de volume de poros pode ser explicada pelas isotermas resultantes e suas respectivas histereses [270]. Para todos os carbonos, a isoterma que melhor se encaixou foi a isoterma de adsorção do tipo IV(a) com a presença de um laço de histerese do tipo H3 apenas para CM300, CM400 e CM500 segundo a classificação da IUPAC [263].

Consequentemente apenas esses carbonos possuem uma estrutura mesoporosa com poros em formato de cones, cilindros e placas paralelas, corroborando com o diâmetro de poros de cerca de 2,769 nm para ambos [263–266]. No caso da CM600, observou-se um comportamento diferente das demais amostras, visto que sua histerese transita de H3 para H2. Essa alteração na histerese reflete em mudanças significativas na porosidade, resultando tanto na redução do volume de poros (0,001791 cm³/g em CM300 para 0,001261 cm³/g em CM600), quanto ao diâmetro de poros (2,647 nm em CM300 para 1,543 nm em CM600).

Essa variação é influenciada pela dificuldade observada na etapa de dessorção, atribuída ao bloqueio de poros com extremidades estreitas que retardam a liberação do N₂ adsorvido. Como consequência, ocorre redução tanto no volume quanto no diâmetro dos poros com o aumento da temperatura de pirólise. Esse comportamento é característico da formação de poros do tipo *ink-bottle*, conhecidos em português como poros em formato de “tinteiro”, nos quais uma cavidade ampla é conectada a uma garganta estreita, justificando a histerese e a resistência à dessorção

Além disso, a natureza desse biocarvão (CM600), sai de mesoporoso como os anteriores, para microporoso segundo a IUPAC (< 2 nm) [268]. Na amostra CM600, devido a obstrução dos poros, a curva de histerese não apresenta um encontro com o início da adsorção, devido ao processo de expansão e contração do adsorvente confirmando uma estrutura de poros consideradas complexas, principalmente influenciado pelo formato de poros de tinteiros [262,264,270–272].

A Figura 37, Figura 38, Figura 39, e a Figura 40 apresentam respectivamente os resultados das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para os biocarvões, a partir do mesocarpo do coco verde, pré/pós-pirólise ativados com H₃PO₄ e KOH. Em seguida, na Tabela 14 estão apresentadas todas as características de textura dos biocarvões a partir do mesocarpo do coco verde ativados. Com base na Tabela 14, o processo de ativação foi eficiente em

relação a suas características estruturais tanto para o modo de ativação pré-pirólise, quanto para a ativação diretamente no biocarvão. Pode-se verificar essa correlação nos resultados para todas as amostras que obtiveram valores de área superficial e volume de poros superiores e diâmetro de poros inferior para alguns dos carbonos obtidos. Isso demonstra que há diferença nos processos de modo de ativação, no agente ativador e na temperatura de pirólise.

Figura 37 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para biocarvões a partir da biomassa do coco verde, pré-pirólise, ativados com H_3PO_4 (A) e a distribuição de volumes de poros pelo método DFT (B).

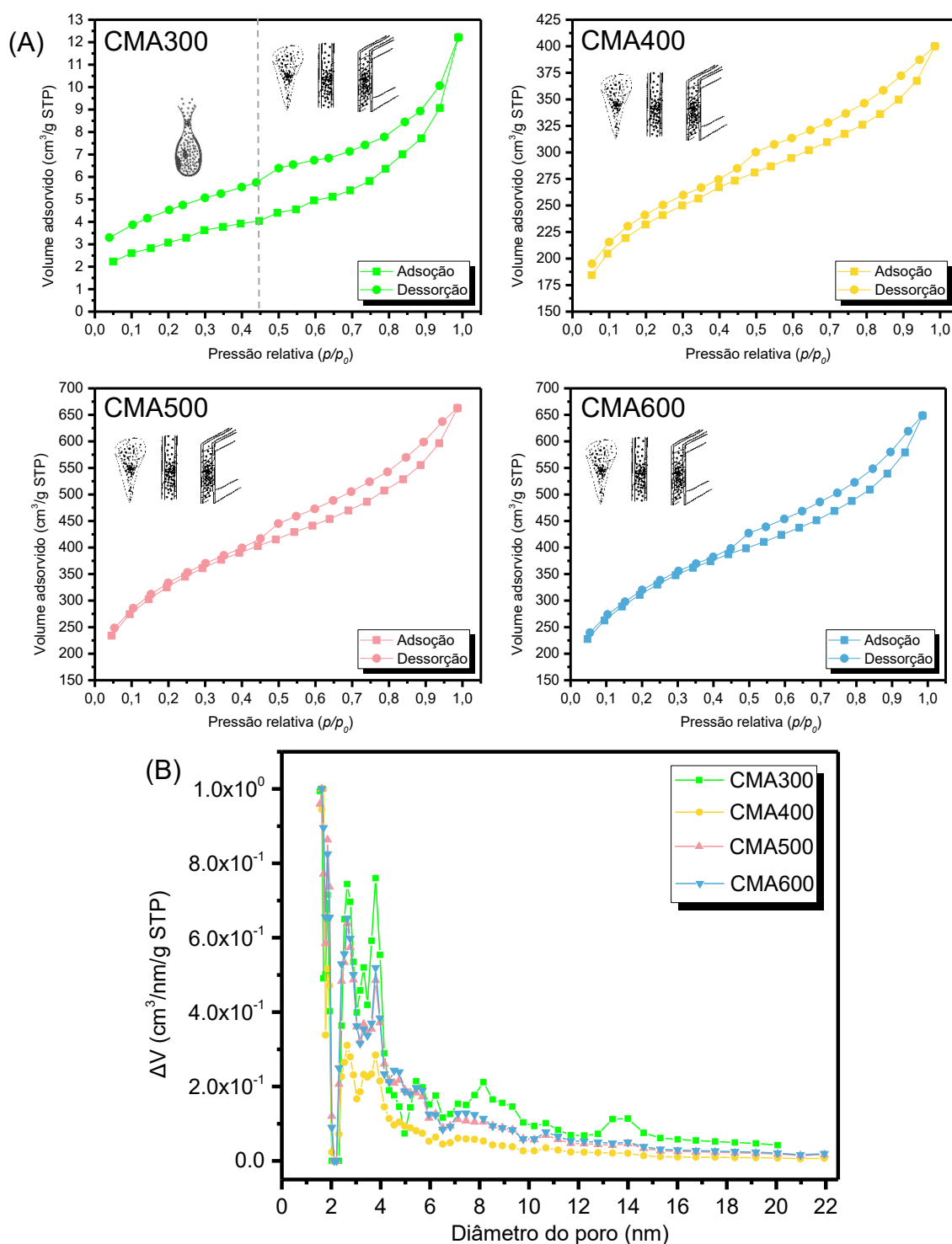


Figura 38 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para biocarvões a partir da biomassa do coco verde, pré-pirólise, ativados com KOH (A) e a distribuição de volumes de poros pelo método DFT (B).

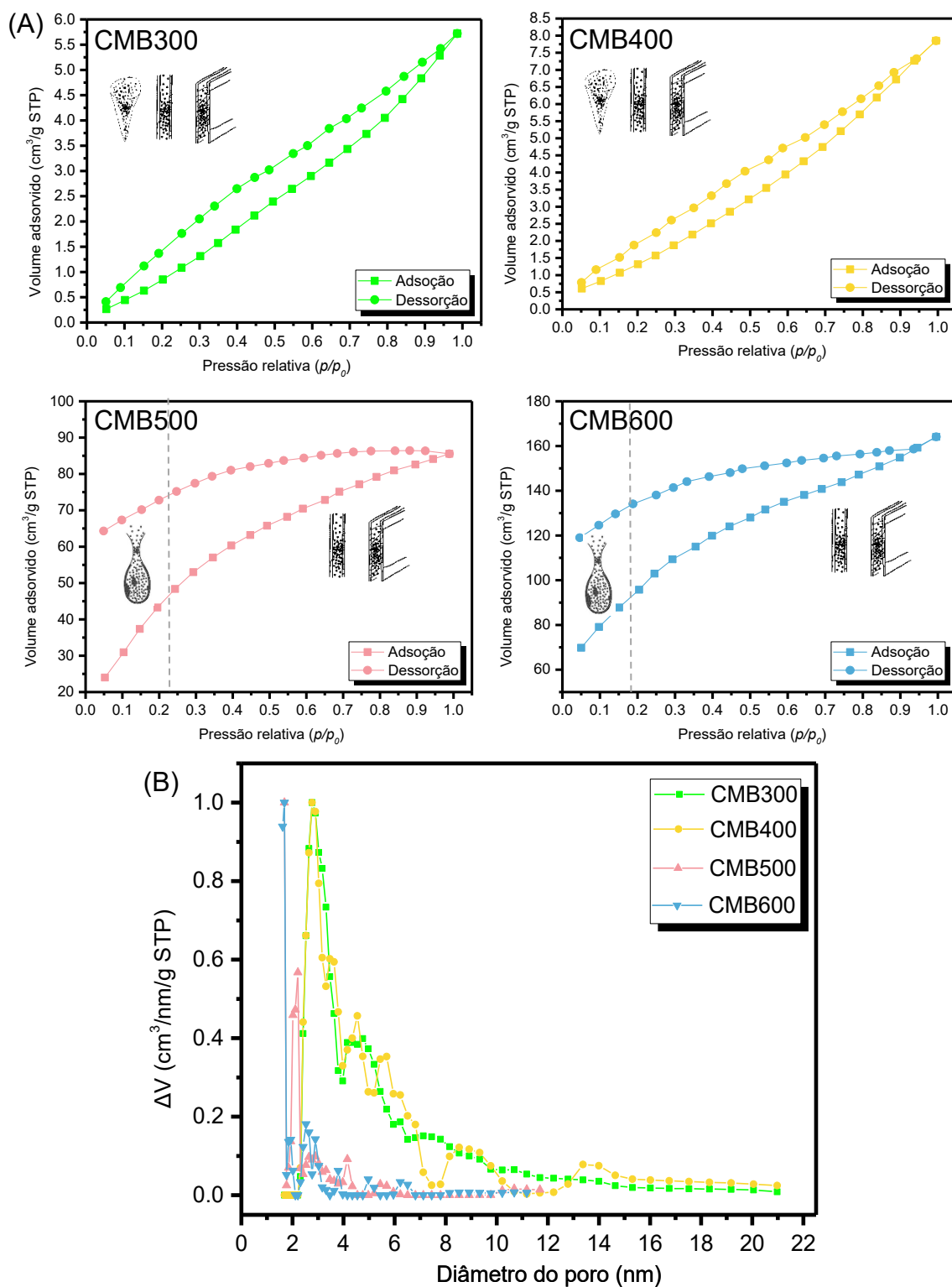


Figura 39 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para biocarvões a partir da biomassa do coco verde, pós-pirólise, ativados com H_3PO_4 (A) e a distribuição de volumes de poros pelo método DFT (B).

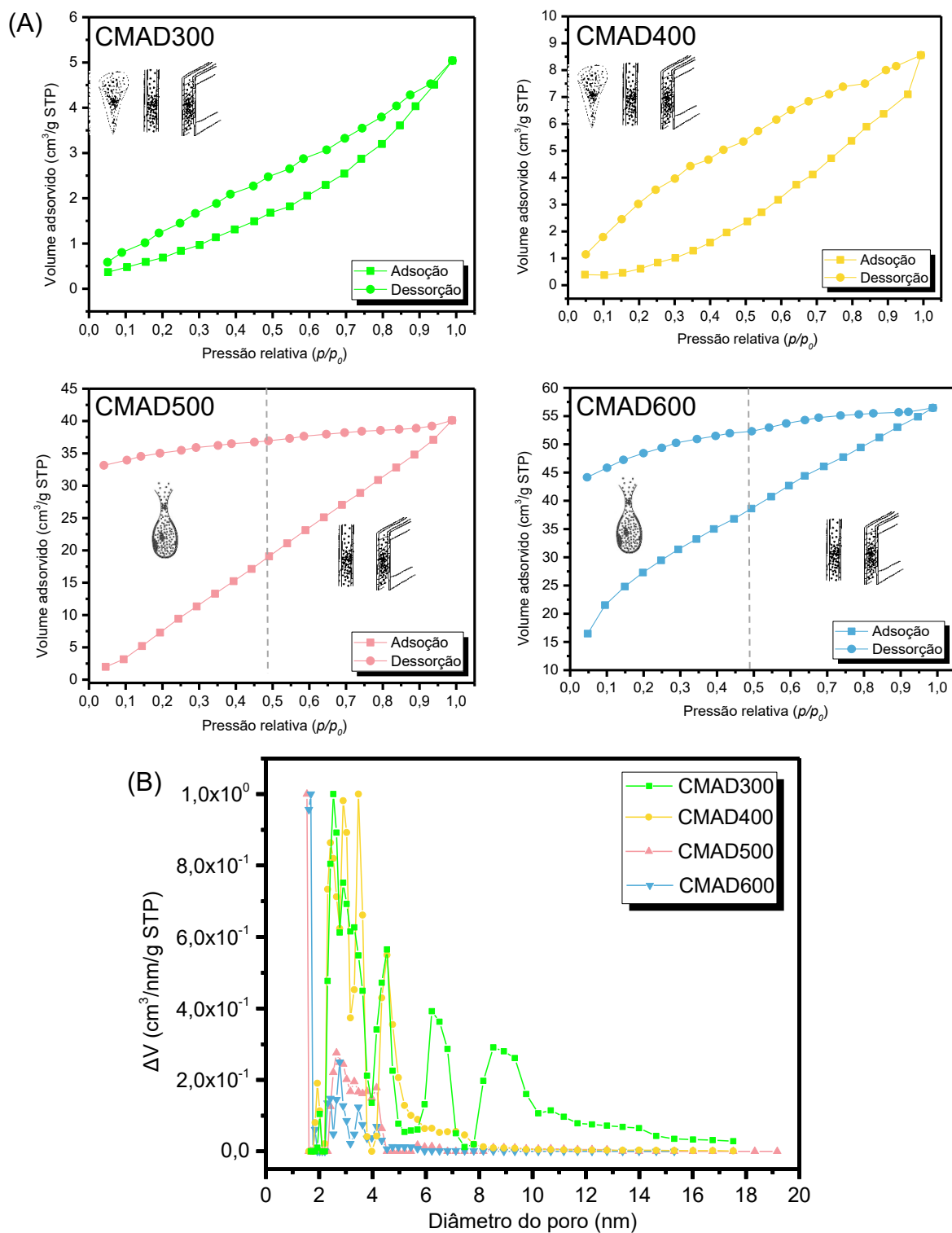


Figura 40 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para biocarvões a partir da biomassa do coco verde, pós-pirólise, ativados com KOH (A) e a distribuição de volumes de poros pelo método DFT (B).

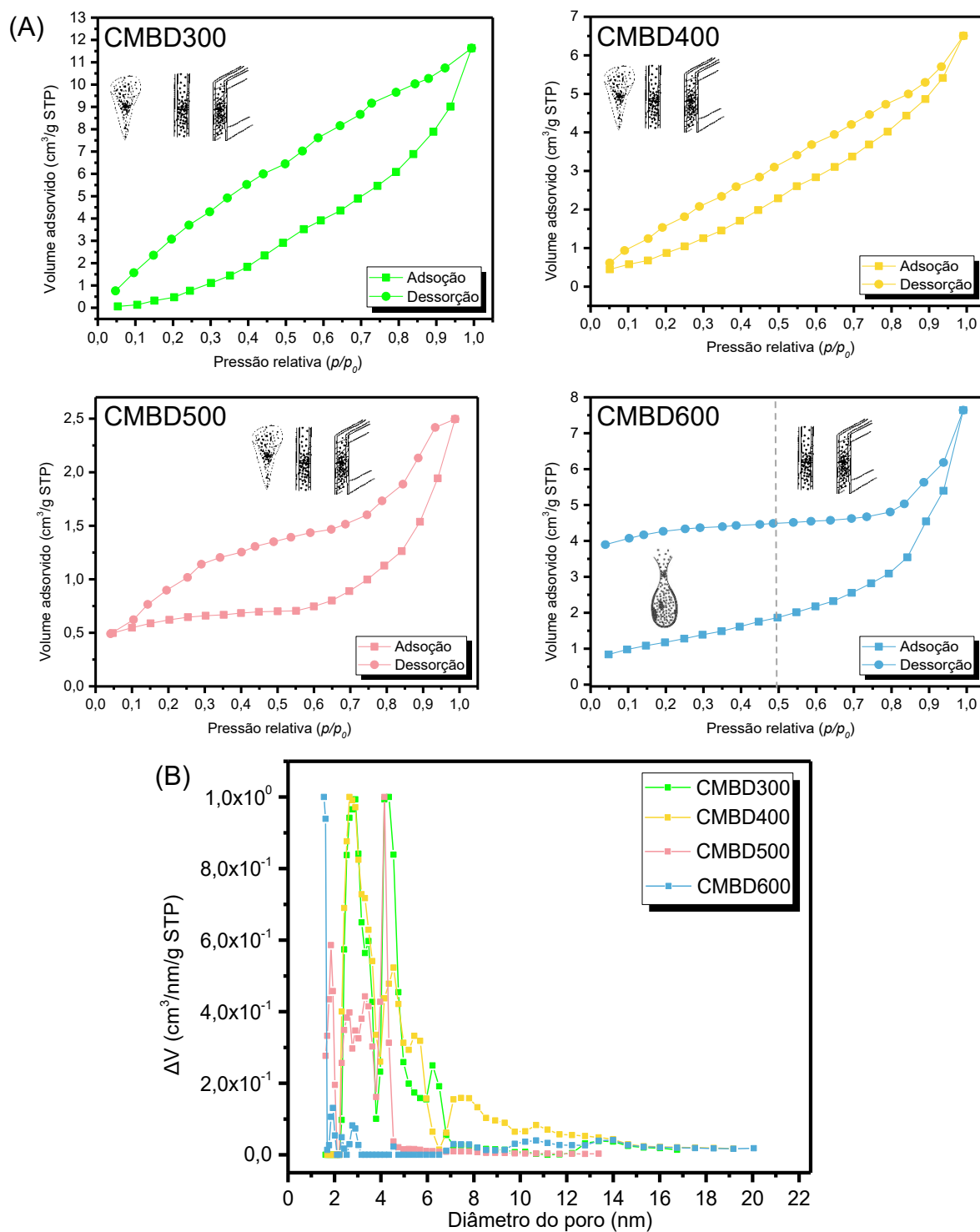


Tabela 14 – Características da superfície dos biocarvões a partir da biomassa do coco verde ativados.

Amostra	Área superficial (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro de poros (nm)	Tipo de Estrutura			
				Natureza do poro	Isoterma	Histerese	Formato do Poro
CMA300	2,7890	0,009632	1,614	Micro/mesoporoso	IV(a)	H3	Frascos de tinta, cilindros, cones e placas paralelas
CMA400	117,7330	0,489900	1,688	Micro/mesoporoso	I(a)/IV(a)	H3/H4	Cilindros, cones e placas paralelas
CMA500	185,3230	0,748300	1,614	Micro/mesoporoso	I(a)/IV(a)	H3/H4	Cilindros, cones e placas paralelas
CMA600	186,8870	0,721200	1,614	Micro/mesoporoso	I(a)/IV(a)	H3/H4	Cilindros, cones e placas paralelas
CMB300	1,6020	0,005464	2,769	Mesoporoso	IV(a)	H3	Cilindros, cones e placas paralelas
CMB400	1,1580	0,007184	2,769	Mesoporoso	IV(a)	H3	Cilindros, cones e placas paralelas
CMB500	23,7700	0,123300	1,688	Micro/mesoporoso	II/IV(a)	H4	Frascos de tinta, cones e placas paralelas
CMB600	22,7440	0,226000	1,688	Micro/mesoporoso	II/IV(a)	H4	Frascos de tinta, cones e placas paralelas
CMAD300	1,1610	0,004059	1,265	Micro/mesoporoso	IV(a)	H3	Cilindros, cones e placas paralelas
CMAD400	1,5330	0,006870	3,468	Mesoporoso	IV(a)	H3	Cilindros, cones e placas paralelas
CMAD500	10,8850	0,047210	1,543	Micro/mesoporoso	II/IV(a)	H4	Frascos de tinta, cones e placas paralelas
CMAD600	16,0030	0,076590	1,688	Micro/mesoporoso	II/IV(a)	H4	Frascos de tinta, cones e placas paralelas
CMBD300	2,0570	0,008618	4,343	Mesoporoso	IV(a)	H3	Cilindros, cones e placas paralelas
CMBD400	1,3470	0,005161	2,647	Mesoporoso	IV(a)	H3	Cilindros, cones e placas paralelas
CMBD500	0,5330	0,001816	4,152	Mesoporoso	IV(a)	H3	Cilindros, cones e placas paralelas
CMBD600	1,4470	0,005289	1,543	Micro/mesoporoso	IV(a)	H2/H3	Frascos de tinta, cones e placas paralelas

Comparando os modos de ativação, primeiramente para as amostras de biomassa ativadas com H_3PO_4 e KOH pré-pirólise, houve um aumento substancial tanto na área superficial quanto no volume de poros para os carbonos ativados com H_3PO_4 chegando até $186,8870 \text{ m}^2/\text{g}$ para CMA600 e $0,748300 \text{ cm}^3/\text{g}$ para CMA500. Utilizando como agente ativador o KOH, apenas os carbonos CMB500 e CMB600 apresentaram valores superiores em relação as outras temperaturas de pirólise dentro desse grupo e aos carbonos que não foram ativados.

Os carbonos resultantes da ativação com H_3PO_4 pré-pirólise apresentaram uma dependência com a temperatura de pirólise, sendo que quanto maior a temperatura de pirólise, maior a área superficial e volume de poros [270]. As isotermas mostradas na Figura 37 para o H_3PO_4 , apresentaram características mistas de isotermas de adsorção dos tipos I(a) e IV(a) para todas as amostras exceto para CMA300, que apenas se assemelha ao tipo IV(a) [263].

Essas isotermas de caráter misto se devem a possíveis interações entre os adsorventes/adsorbatos em microporos estreitos de dimensões moleculares [272,273]. Os tipos de poros possivelmente estão associados a cilindros, cones e placas paralelas para CMA400-600 e para CMA300, além desses formatos, pode também conter a forma de frascos de tinteiros, devido ao não fechamento da curva de dessorção [262,264,270–272].

Para os carbonos resultantes da ativação com KOH, não houve uma dependência com a temperatura de pirólise, quando comparadas com os carbonos ativados por H_3PO_4 . Dentro desse mesmo grupo, os biocarvões CMB500 e CMB600 apresentaram área superficial e volume de poros superiores a CMB300 e CMB400. Segundo a IUPAC[263], as isotermas dos carbonos CMB300 e CMB400 apresentadas na Figura 38 se assemelham as do tipo IV (a), associadas a um material mesoporoso, conforme os valores de diâmetro de poros (2,7 nm) obtidos, confirmando essa natureza com a presença de histerese do tipo H3. Para CMB500 e CMB600 ocorre o aparecimento de uma combinação de isotermas de adsorção, podendo ser uma mistura do tipo II e IV(a). A curva de adsorção demonstra ser diretamente proporcional ao aumento de p/p_0 , e devido a isso percebemos que ocorre um aumento significativo na capacidade de adsorção e quando inicia o processo de dessorção, não ocorre a sobreposição e o encontro entre as duas isotermas [264,270,273–276].

A histerese para CMB500 e CMB600 apresentou analogia com a curva de adsorção do tipo H4 devido à natureza mesoporosa dessas amostras, com possíveis poros em formato de cilindros abertos nas duas extremidades, placas e tinteiro. Este último formato se dá pela presença de vários microporos (< 2 nm) que se unem como uma mistura de cilindros e esféricos já relatados em alguns estudos na literatura [264,270,273–276].

Com relação a ativação após a pirólise, pode-se observar que para as amostras ativadas com H_3PO_4 houve um aumento da área superficial e do volume de poros à medida que aumenta a temperatura de pirólise. Em relação ao diâmetro médio dos poros não houve uma tendência observada. Para o agente ativador básico também não houve nenhuma convergência entre os valores obtidos. Relacionando os resultados entre os dois modos de ativação, verifica-se que a ativação diretamente no biocarvão proporcionou valores inferiores a área superficial e volume de poros, tanto para o H_3PO_4 , quanto para o KOH, exceto para CMBD300 e CMBD400.

De acordo com as informações contidas na Tabela 20 e a classificação da IUPAC [263], as isotermas de CMAD300 e CMAD400 apresentadas na Figura 39, são de natureza mesoporosa ($> 2\text{nm}$) confirmada pela isoterma do tipo IV(a) e com a presença de histerese do tipo H3. Enquanto as isotermas para CMAD500 e CMAD600 são uma mistura entre duas isotermas, do tipo II e IV(a) devido a uma mistura entre micro e mesoporosidade, com histereses do tipo H4 (variando entre 1,5–20 nm). Essas isotermas se assemelham com as que foram obtidas em CMB500 e CMB600, a quais não ocorreram sobreposição e encontro entre as duas isotermas devido aos formatos complexos dos poros [268,270–276].

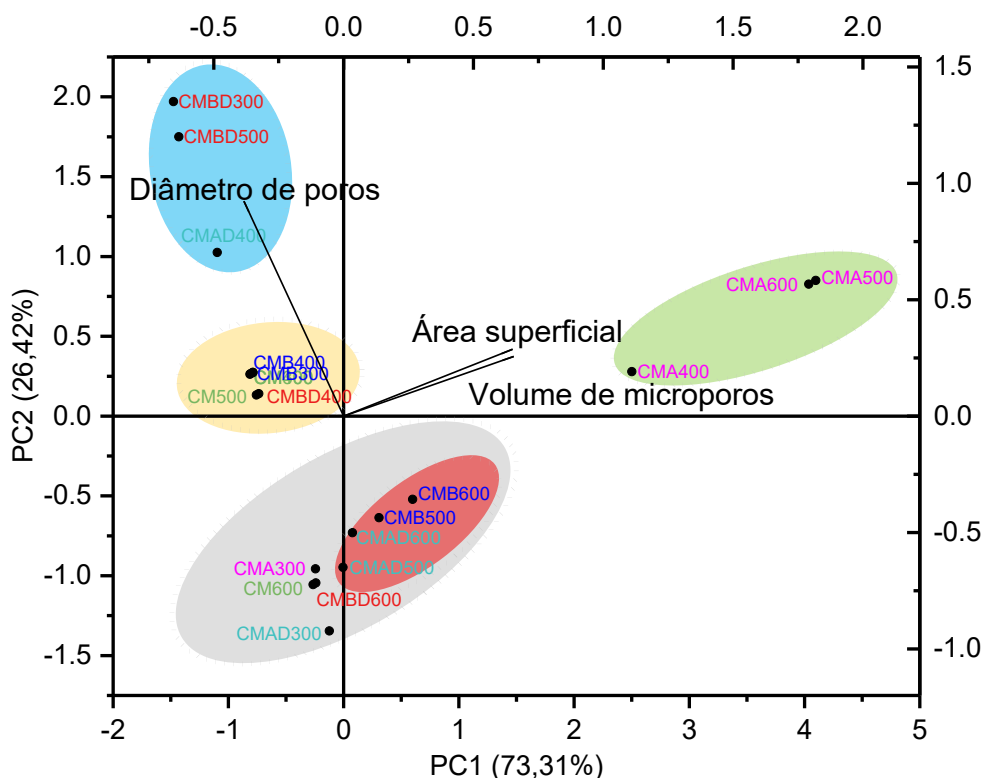
A Figura 40, contém apenas isotermas do tipo IV(a) para todas as amostras ativadas com KOH com histereses do tipo H3 e uma combinação entre H2 e H3 para CMBD600. Essa combinação ocorre devido a mudanças significativas na porosidade, como fica evidente comparando com CMBD500, que sai de 0,5330 para 1,4470 m^2/g e 0,001816 para 0,005289 cm^3/g para área superficial e volume de poros respectivamente, semelhante ao resultado obtido para CM600. Além disso pode-se evidenciar a mudança de apenas mesoporos em CMBD500 com 4,15 nm para presença também de microporos com 1,54 nm conforme a classificação internacional da IUPAC [258].

Para avaliar todas as variáveis (área superficial, volume e diâmetro de poros) em conjunto e de maneira abrangente, realizou-se uma PCA com os resultados obtidos para todos os carbonos estudados, estabelecendo correlações entre as variáveis. A Figura 41 apresenta o gráfico resultante dos componentes principais 1 e 2 (PC1 e PC2), onde os pontos pretos representam a ordenação dos biocarvões, e as linhas pretas no centro do gráfico representam os vetores de ordenação das variáveis.

Na PCA resultante os PC1 e PC2 explicaram 100% da variância total, com valores de PC1 em 73,31% e PC2 em 26,42%. O PC3 demonstrou pouca relevância nos dados, de aproximadamente 0,27%. Os *scores* do PC1 denotaram uma correlação positiva com a área superficial ($r = 0,650$) e volume de poros ($r = 0,655$) e negativamente com o diâmetro de poros ($r = -0,384$),

enquanto a PC2 correlacionou-se positivamente para as três variáveis, a área superficial ($r = 0,287$), o volume de poros ($r = 0,256$) e o diâmetro de poros ($r = 0,922$). Quanto maior os valores de r , maior a relevância da amostragem ou a variável apresenta mais representatividade.

Figura 41 – Gráfico dos PC1 e PC2 com a ordenação (pontos pretos) e os vetores (linhas pretas) dos biocarvões.



Com base no posicionamento das amostras nos quatro quadrantes do gráfico de PCA, observa-se que a área superficial, o volume de poros e o diâmetro médio de poros foram as variáveis mais representativas na discriminação dos biocarvões, apresentando tendências claras de agrupamento. De modo geral, é possível identificar cinco tendências principais de agrupamentos, sendo que alguns deles apresentam sobreposição parcial, refletindo a complexidade das relações entre os parâmetros texturais e as condições de preparo dos materiais.

No quadrante superior esquerdo, concentram-se as amostras associadas simultaneamente às maiores áreas superficiais e aos maiores volumes de poros. Esse agrupamento é majoritariamente composto por biocarvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde ativado pré-pirólise com H_3PO_4 , evidenciando a eficiência desse agente ativante na promoção de uma estrutura altamente porosa.

Ainda nessa região superior esquerda, observa-se a concentração das amostras que apresentaram os maiores diâmetros médios de poros, destacando-se os biocarvões ativados pós-pirólise com KOH e H_3PO_4 , especificamente CMBD300 e CMBD500. Esses materiais formam um subgrupo distinto dentro do agrupamento superior, indicando que o modo de ativação pós-pirólise favoreceu a ampliação do diâmetro dos poros, mesmo quando comparado a biocarvões com elevada área superficial.

Em contraste, o grupo localizado na região inferior central do gráfico apresentou, de maneira geral, os menores diâmetros médios de poros. Esse agrupamento caracteriza-se por uma maior heterogeneidade, reunindo biocarvões provenientes de diferentes fontes de carbono, além de variações tanto no tipo quanto no modo de ativação química, refletindo uma menor uniformidade estrutural.

Adicionalmente, as amostras distribuídas na região inferior direita do gráfico exibiram uma diversificação nos valores de área superficial, volume de poros e diâmetro de poros. Nesse conjunto, observou-se que os biocarvões apresentaram áreas superficiais e volumes de poros relativamente maiores quando comparados ao grupo oposto localizado na região inferior esquerda, porém com diâmetros de poros mais reduzidos. De forma resumida, os dois agrupamentos localizados na região inferior do gráfico indicam comportamentos contrastantes, nos quais o agrupamento de maior extensão apresenta menores diâmetros de poros, enquanto o agrupamento menor se associa a maiores áreas superficiais, evidenciando a influência combinada do agente ativante, do modo de ativação e da temperatura de pirólise sobre as propriedades texturais dos biocarvões.

4.1.75. Conclusões Parciais do Capítulo I

O pré-tratamento físico do mesocarpo do coco verde foi eficaz na preparação para a pirólise, facilitando as etapas subsequentes. A análise química imediata revelou características típicas de biomassa lignocelulósica, com baixo teor de umidade e fração de extraíveis destacada, indicando um potencial promissor para a produção de materiais carbonáceos. Foi observada uma redução significativa no teor de lignina, sugerindo variações marcantes na composição do material em comparação com estudos anteriores. As temperaturas de pirólise e os agentes de ativação química demonstraram influência nos rendimentos dos carbonos pirolisados, com diferentes efeitos dependendo do agente utilizado.

A análise por FT-IR revelou alterações nos grupos funcionais durante a pirólise, destacando a complexidade das interações entre ativação e carbonização. A comparação entre métodos de ativação mostrou diferenças

significativas na estabilidade térmica dos biocarvões, com vantagens notáveis para a ativação pré-pirólise. Foi verificada uma tendência de redução nas perdas de massa de todos os biocarvões com o aumento da temperatura de pirólise, indicando maior estabilidade térmica em temperaturas mais elevadas.

Diferenças morfológicas e estruturais entre os carbonos ativados antes e pós-pirólise foram evidentes, destacando a influência dos agentes ácidos e básicos na formação das estruturas. A análise de adsorção e dessorção revelou diferenças significativas entre os carbonos, com destaque para as características porosas dos carbonos provenientes do mesocarpo do coco verde ativados pré-pirólise com H_3PO_4 . Variáveis como área superficial, volume e diâmetro de poros foram determinantes na caracterização dos carbonos pirolisados, indicando a importância desses parâmetros na sua aplicabilidade, o que foi corroborado com auxílio da PCA.

Além disso, é importante ressaltar que, a depender do tipo de analito a ser estudado, caracterizações complementares poderão ser necessárias além das análises já realizadas. Técnicas adicionais, como difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), podem ser aplicadas para elucidar aspectos estruturais, morfológicos e químicos mais específicos dos materiais carbonáceos. A escolha dessas metodologias dependerá das propriedades alvo e das interações esperadas entre o analito e a matriz carbonácea, garantindo uma compreensão mais abrangente e precisa do desempenho dos materiais nas aplicações discutidas nos Capítulos II e III.

4.2. Capítulo II: Determinação de Metais.

Capítulo II

Chemosphere 389 (2025) 144707



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere



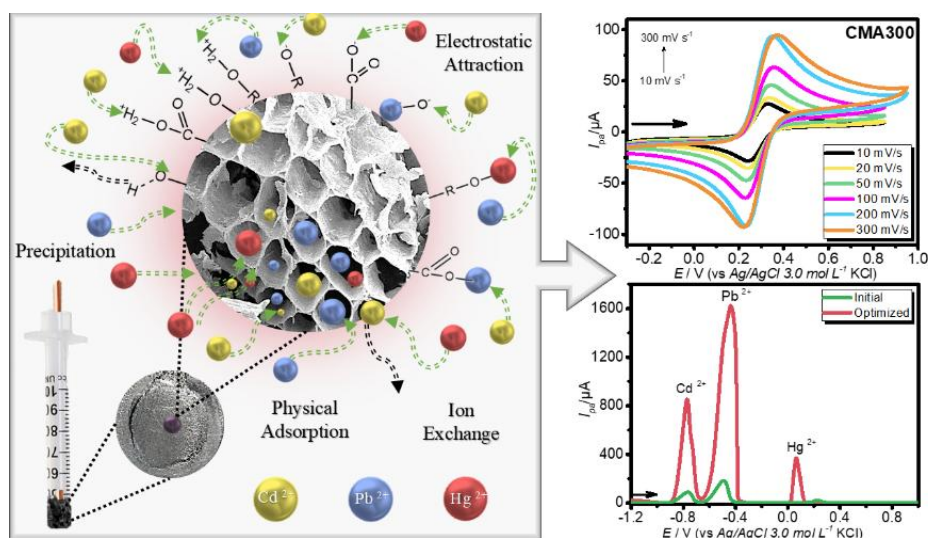
Sustainable sensor from coconut waste for sensitive and simultaneous detection of heavy metals

Yslaine Andrade de Almeida^{a,*}, Marcos Vinícius Quirino dos Santos^a,
Mércia Vieira da Silva Sant'anna^c, Katlin Ivon Barrios Eguiluz^{b,c}, Eliana Midori Sussuchi^a,
Giancarlo Richard Salazar-Banda^{b,c}, Iara de Fatima Gimenez^a

^a Federal University of Sergipe, Department of Chemical, Graduate Program in Chemistry, São Cristóvão, Sergipe, Brazil

^b Tiradentes University, Graduate Program in Process Engineering (PEP), Aracaju, Sergipe, Brazil

^c Institute of Technology and Research, Laboratory of Nanotechnology and Research, Aracaju, Sergipe, Brazil

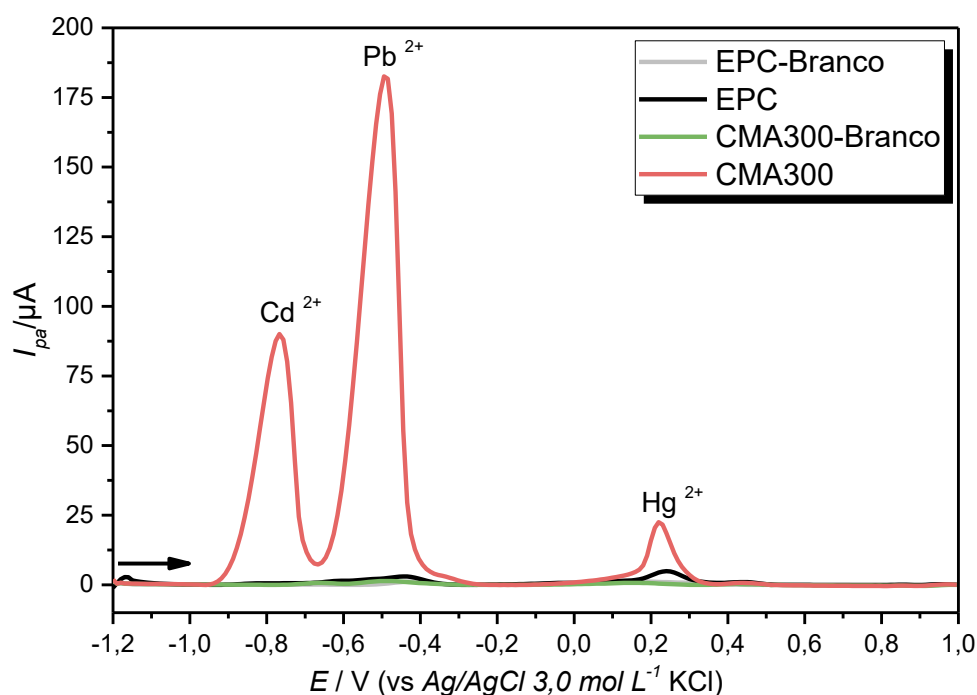


Este capítulo explora o uso de biocarvões, ativados ou não, para a detecção de íons de metais pesados como Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} em soluções aquosas. Com ênfase no biocarvão derivado do mesocarpo de coco verde, o estudo aborda a otimização de parâmetros analíticos para aprimorar a resposta eletroquímica, incluindo testes de desempenho (como curvas analíticas, repetibilidade e efeitos de interferentes) e validação em amostras reais. Os resultados demonstram o potencial do material como plataforma sustentável para o monitoramento ambiental e a detecção desses poluentes.

4.2.15. Pré-concentração de Íons Cádmio(II), Chumbo(II) e Mercúrio(II)

Inicialmente, realizou-se a pré-concentração dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} na superfície do eletrodo pelo método *ex-situ*, visando reduzir interferências de substâncias contaminantes. As medições por VPD foram conduzidas em solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ no intervalo de potencial de $-1,2$ a $1,0 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). A Figura 42 apresenta os voltamogramas EPC e do EPCM-biocarvão do mesocarpo do coco verde ativado com H_3PO_4 e pirolisado a 300°C (CMA300), comparando condições com e sem pré-concentração.

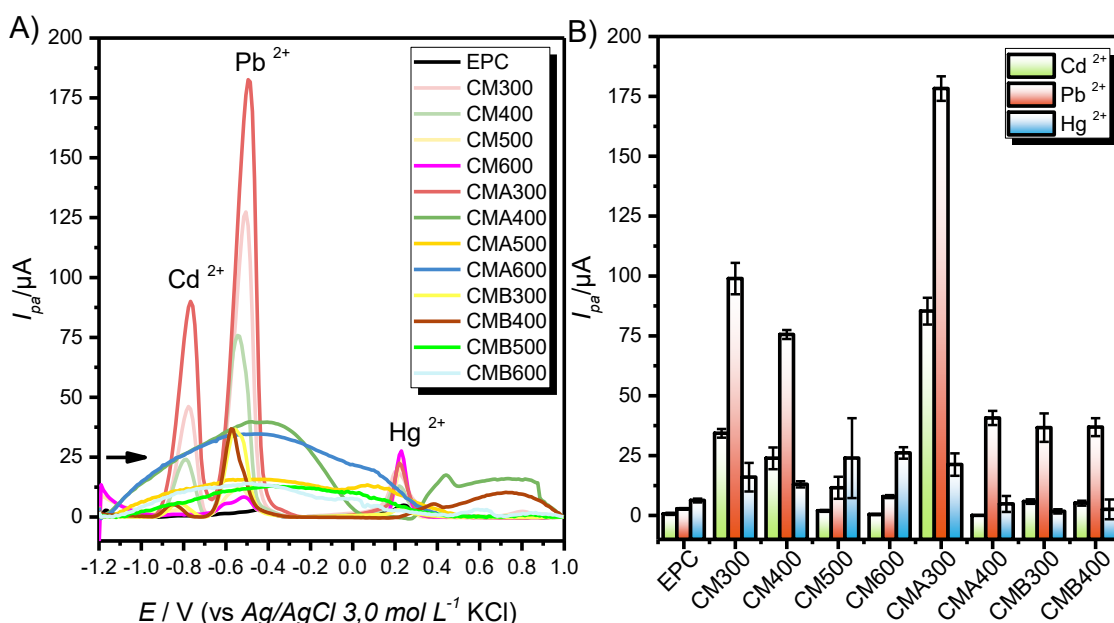
Figura 42 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão acetato pH 5,0 com os EPC e CMA300, com e sem pré-concentração em solução contendo Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto. Condições: potencial de $-1,0 \text{ V}$ por 120 s, $(v) = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta E_P) = 100 \text{ mV}$ e $(t) = 25 \text{ ms}$;



Observa-se que os eletrodos sem pré-concentração (EPC-branco e CMA300-branco) não exibiram sinais faradaicos relevantes. Após a pré-concentração, surgiram picos anódicos em $-0,77$, $-0,50$ e $+0,22 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), atribuídos às oxidações de Cd^0 , Pb^0 e Hg^0 , respectivamente. O eletrodo CMA300 apresentou intensidade de pico anódico (I_{pa}) cerca de 128 vezes maiores para Cd^{2+} , 71 vezes para Pb^{2+} e 3 vezes para Hg^{2+} em relação ao EPC, evidenciando sua superior capacidade de pré-concentração simultânea dos metais. A Figura 43 compara os diferentes biocarvões derivados do coco verde, ativados ou não, e pirolisados em temperaturas distintas. Entre eles, o CMA300 apresentou os

maiores valores de I_{pa} para os três metais, indicando melhor desempenho eletroquímico. Tal comportamento está associado à presença de grupos funcionais contendo fósforo [(P=O), (C–O), (P–O–C), (P=OOH)] identificados por FT-IR, que favorecem a adsorção e oxidação dos íons metálicos [216–219].

Figura 43 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão acetato pH 5,0 com o EPC e os biocarvões, com pré-concentração em solução contendo Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Intensidades de corrente de pico anódico obtidas para os biocarvões que apresentaram sinais faradaicos (B). Condições: potencial de – 1,0 V por 120 s, $(v) = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta E_P) = 100 \text{ mV}$ e $(t) = 25 \text{ ms}$;



Em ordem decrescente de resposta voltamétrica, para pelo menos dois dos íons metálicos avaliados, os biocarvões apresentaram o seguinte desempenho: $\text{CMA300} \gg \text{CM300} > \text{CM400} > \text{CMA400} \approx \text{CMB300} \approx \text{CMB400}$. Para os demais materiais, não foram observados picos bem definidos, em razão da sobreposição dos sinais e do aumento da largura à meia altura ($W_{1/2}$). Dessa forma, o CMA300 foi selecionado para os estudos subsequentes, por apresentar a resposta voltamétrica mais pronunciada e uma interação mais eficiente com os íons metálicos em solução.

4.2.25. Caracterização do eletrodo CMA300

Com base na seleção do EPCM mais eficaz, previamente estudado para a detecção simultânea de íons metálicos anteriormente, foi possível analisar a eletroatividade dos eletrodos. Para isso, considerou-se a média do aumento total das correntes dos picos anódicos (I_{pa}) e catódicos (I_{pc}) em função da raiz quadrada das velocidades de varredura investigadas ($v^{1/2}$). A Figura 44

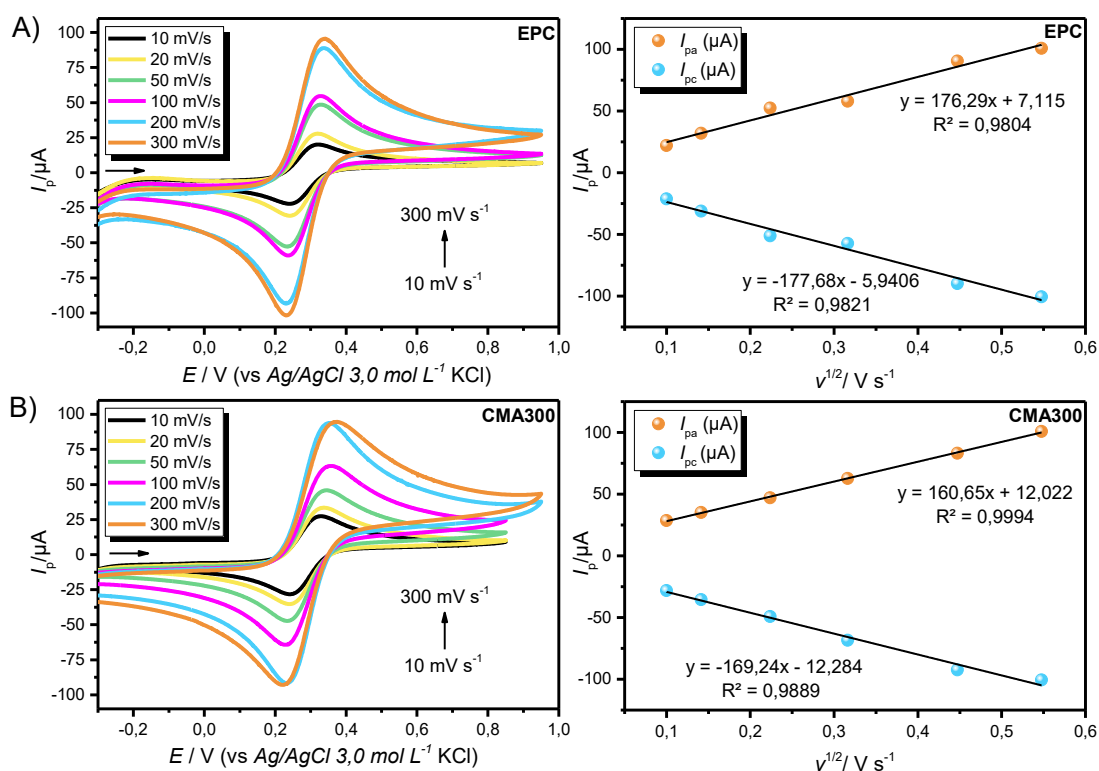
apresenta os perfis dos voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos EPC e CMA300 e a Tabela 15 apresentam as variações dos potenciais (ΔE_p) entre os picos de oxidação e de redução e também a relação entre I_{pa} e I_{pc} .

Tabela 15 – Valores obtidos para ΔE_p e para relação entre I_{pa} e I_{pc} .

EPC			CMA300		
v	ΔE_p	I_{pa} / I_{pc}	v	ΔE_p	I_{pa} / I_{pc}
10	73,70	1,02	10	82,24	1,01
20	79,04	1,03	20	89,72	0,99
50	89,72	1,04	50	102,54	0,98
100	86,51	1,03	100	117,50	0,91
200	100,40	1,02	200	119,63	0,90
300	104,67	1,02	300	115,67	1,02
Área Efetiva		0,280 cm ²	Área Efetiva		0,291 cm ²

ΔE_p corresponde a variação de potencial de pico em mV n^{-1} (n é o número de elétrons envolvidos na reação); I_{pa} e I_{pc} são as correntes de pico anódico e catódico em A respectivamente; v é a Velocidade de varredura em mV s^{-1} .

Figura 44 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ (1,00 mmol L^{-1} e 1,00 mol L^{-1} de KCl), e os gráficos dos I_{pa} e I_{pc} em função da $v^{1/2}$ em variadas velocidades de varredura para o EPC (A) e CMA300 (B). Condições: (v) = 10–300 mV s^{-1} ;

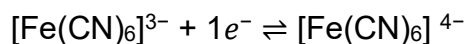


Na Figura 44, os picos de oxidação de Fe (II)/Fe (III) estão localizados em torno de +0,3 V(vs. Ag/AgCl), enquanto os picos de redução são encontrados em aproximadamente +0,2 V(vs. Ag/AgCl). O alargamento dos picos observado no eletrodo CMA300, em comparação ao EPC, está associado à maior contribuição da corrente capacitiva, decorrente de sua elevada área superficial e porosidade, que intensificam a formação da dupla camada elétrica. Embora os picos sejam mais largos, a relação linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura indica que o processo permanece controlado por difusão. Esse comportamento é típico de eletrodos carbonáceos porosos, nos quais a corrente capacitiva se soma à corrente faradaica, alterando o perfil voltamétrico sem comprometer o mecanismo eletroquímico.

Conforme os dados da Tabela 15 as ΔE_p variaram de 73,70 a 104,67 mV n^{-1} para o EPC e de 82,24 a 119,63 mV n^{-1} para o CMA300, aumentando com a velocidade de varredura e as razões entre os I_{pa} e I_{pc} ficaram entre 0,90 e 1,04. Esses resultados sugerem um processo de transferência eletrônica *quasi-reversível* ($\Delta E_p > 57$ mV n^{-1} e I_{pa} aumenta com $v^{1/2}$) nos eletrodos, como evidenciado pelo aumento da velocidade de varredura, que causa pequenos deslocamentos nos potenciais anódicos e catódicos, deslocando para valores mais positivos e negativos, respectivamente, em ambos os eletrodos [277–281].

Os gráficos da Figura 44B demonstraram uma relação linear (R^2 entre 0,999 e 0,980) entre as correntes de pico anódico e catódico e a raiz quadrada das velocidades de varredura. Esta linearidade indica que os processos eletroquímicos são controlados por difusão, conforme descrito pelas Equações 1 e 2, que representam a reação de oxidação-redução do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ com base na equação de Randles-Sevcik (Equação 2). Em eletroanalítica, eletrodos que exibem uma linearidade deste tipo são altamente valorizados, pois permitem o transporte de massa controlado por difusão de maneira espontânea a partir de um gradiente de concentração.

$$I_{pa} = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (\text{Equação 2})$$



- I_{pa} : corrente de pico anódica (μA)
- n : número de elétrons envolvidos na reação. ($n=1$)
- A : área efetiva do eletrodo (cm^2)
- D : coeficiente de difusão da espécie eletroativa ($7,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
- C : concentração da espécie eletroativa ($1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$)
- v : velocidade varredura (V s^{-1})

Com base nisso, foi aplicada a equação anterior para determinar a área efetiva dos eletrodos, sabendo que a área geométrica dos eletrodos foi padronizada em $0,180 \text{ cm}^2$. No entanto, a média da área efetiva encontrada foi

cerca de $0,280 \text{ cm}^2$ para o EPC e $0,291 \text{ cm}^2$ para o CMA300, ambas superiores à área geométrica. Esse aumento está relacionado às interações entre a superfície do eletrodo e a espécie eletroativa no meio, o que permite uma interação mais extensa entre o eletrodo e o analito [277–279]. Esse resultado sugere que o biocarvão do coco verde ativado com ácido melhora a interação com o analito, aumentando a área superficial efetiva do eletrodo e, conseqüentemente, melhorando o desempenho na detecção do analito e possivelmente potencial para detecção simultânea.

A fim de avaliar o comportamento relacionado a transferência de carga e resistência do eletrodo, foram realizados a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para os eletrodos CMA300 e EPC e seu resultado apresentado na Figura 45 e a Tabela 16 com os dados em seguida.

Figura 45 – Diagramas de Nyquist obtidos para EPC e CMA300 em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ e $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl), sob condição de potencial de circuito aberto. Condições: varredura de frequência de 100 kHz a $0,1 \text{ Hz}$ e amplitude de 10 mV .

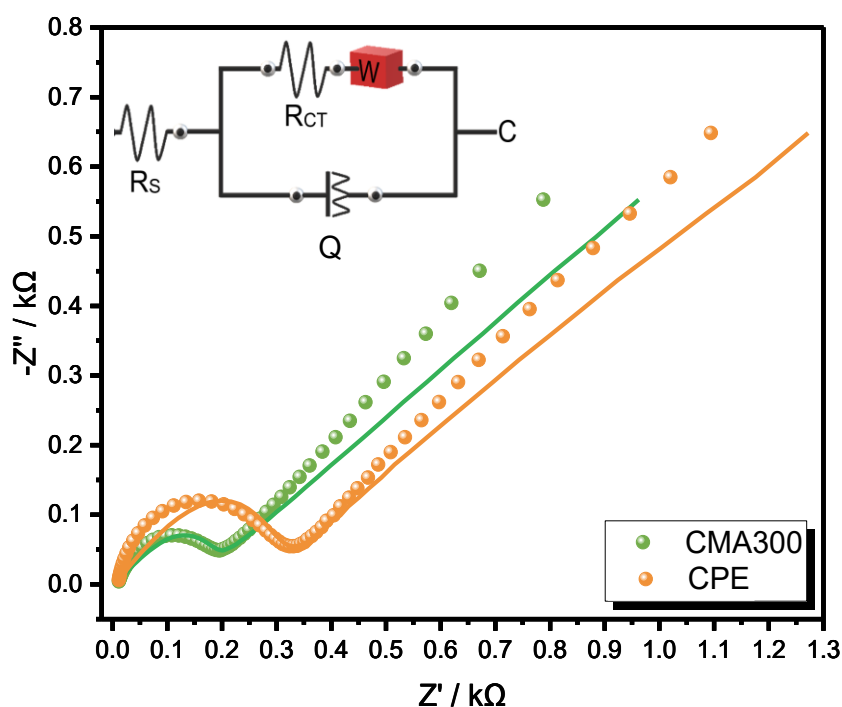


Tabela 16 – Os parâmetros do circuito equivalente do eletrodo CMA300 e EPC.

Amostra	$R_s (\Omega)$	$R_{ct} (\Omega)$	$Y_0 (\text{S.s}^n)$	n	$W (\text{S.s}^{1/2})$	χ^2
EPC	$9,831 \pm 2,422$	$298,3 \pm 0,874$	$1,31 \times 10^{-6} \pm 5,969$	$0,875 \pm 0,640$	$1,181 \times 10^{-3} \pm 1,294$	0,054707
CMA300	$9,835 \pm 1,554$	$185,97 \pm 0,824$	$8,73 \times 10^{-6} \pm 4,703$	$0,760 \pm 0,614$	$1,501 \times 10^{-3} \pm 0,840$	0,025786

± os erros foram expressos como desvio padrão relativos (%)

O eletrodo CMA300 apresentou uma resistência de transferência de carga ($R_{CT}=185,97 \Omega$) significativamente menor que o EPC ($R_{CT}=298,3 \Omega$), indicando maior eficiência na transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito. Esse comportamento é confirmado pelo menor semicírculo no diagrama de Nyquist na Figura 42, evidenciando melhor desempenho na pré-concentração dos íons metálicos. Além disso, o CMA300 mostrou maior pseudocapacitância ($Y_0=8,73 \times 10^{-6} \text{ S.s}^n$) em comparação ao EPC ($Y_0=1,31 \times 10^{-6} \text{ S.s}^n$), o que indica maior capacidade de armazenamento de carga superficial. Esse fator favorece a adsorção de íons e resulta em picos voltamétricos mais intensos e definidos, otimizando a sensibilidade analítica.

4.2.35. Estimativa da Quantidade de Íons Metálicos Pré-concentrados sobre CMA300

Com base nos dados das I_{pa} obtidos durante a otimização do tempo de pré-concentração dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} de forma simultânea na superfície do eletrodo, foi possível estimar a quantidade desses íons adsorvidos em sua superfície. A quantidade de carga (Q) em microcoulomb (μC) associada ao processo de oxidação foi determinada a partir dessas medições. Essa carga foi calculada com base na integração entre a relação entre a I_{pa} em microampère ($\mu\text{A} = \mu\text{C/s}$) e o tempo t em segundos (s), conforme apresentado na Equação 3.

$$Q = \int_0^t I_{pa} dt \quad (\text{Equação 3})$$

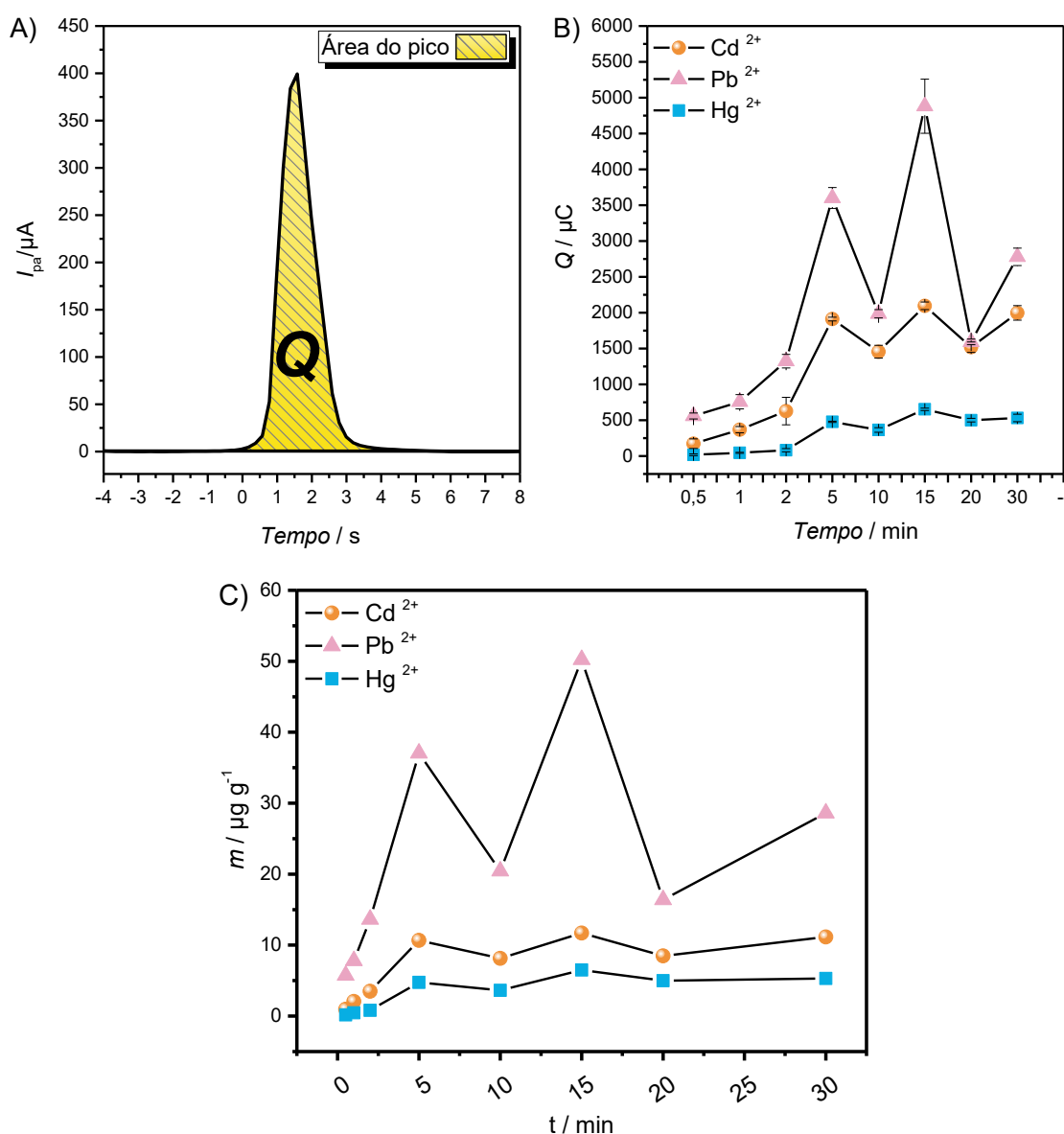
A carga transferida corresponde à área sob os picos dos sinais faradaicos nos voltamogramas, conforme ilustrado na Figura 46A, utilizando a v como parâmetro para determinar o tempo em (s). Assim, foi possível obter as quantidades de carga em função do tempo de pré-concentração para os íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} como mostrado na Figura 46B. Utilizando os valores obtidos da Q , podemos aplicar a Lei de Faraday (Equação 3), e assim obter a quantidade aparente de íons na superfície do eletrodo n_m em mol, onde n é o número de mols de elétrons (2 elétrons) e F é a constante de Faraday (96485,33289 C/mol de elétrons).

$$n_m = \frac{Q}{nF} \quad (\text{Equação 4})$$

Em seguida, a massa $m_{\text{íons}}$ dos íons adsorvidos na superfície do biocarvão foi calculada usando a Equação 5. A massa $m_{\text{íons}}$ foi calculada pela relação entre a massa da quantidade aparente de íons na superfície do eletrodo m (mg) e a massa de biocarvão $m_{\text{biocarvão}}$ (g) no eletrodo. A massa do biocarvão $m_{\text{biocarvão}}$ foi estimada com base na área do eletrodo calculada anteriormente ($0,291 \text{ cm}^2$ ou $2,91 \times 10^{-5} \text{ m}^2$) e a área superficial do CMA300 ($2,789 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

$$m_{\text{ions}} = m / m_{\text{biocarvão}} \quad (\text{Equação 5})$$

Figura 46 – Curva de I_{pa} versus o tempo (s) relacionando a integração da curva com a área do sinal faradaico sombreada em amarelo sob o pico de corrente (A). Estudo da adsorção dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando Q em função do tempo de pré-concentração (B). Variação da quantidade aparente de íons metálicos em função do tempo (C). Condições: potencial de $-1,0 \text{ V}$ por 120 s , $(v) = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta E_P) = 100 \text{ mV}$ e $(t) = 25 \text{ ms}$;



Com esses dados, foi possível relacionar a quantidade de adsorbato presentes na superfície do eletrodo ($\mu\text{g g}^{-1}$) com relação ao tempo de pré-concentração estudado (min) como apresentado na Figura 46C, vale ressaltar que esses dados são baseados na média de Q . A superfície do eletrodo

modificado com CMA300, ativado com ácido fosfórico e pirolisado a 300 °C, apresenta elevada densidade de grupos funcionais oxigenados, como carboxilas, hidroxilas e fosfatos, conforme evidenciado pelas análises de FT-IR. Esses grupos favorecem a interação com íons metálicos por meio de ligações iônicas, interações de Van der Waals e pontes de hidrogênio.

Sabe-se que o raio iônico é inversamente proporcional ao raio iônico hidratado, de modo que íons com maior raio hidratado interagem mais fortemente com moléculas de água e menos com a superfície adsorvente. Assim, íons com menor raio hidratado tendem a apresentar maior afinidade pelo biocarvão. Entre os metais avaliados, o Pb^{2+} possui o menor raio hidratado (4,01 Å) e maior carga, o que favorece sua interação com grupos fosfato do biocarvão, resultando em adsorção mais eficiente que os demais. A Figura 46C mostra que o Pb^{2+} é rapidamente adsorvido nos primeiros minutos, atingindo um máximo em 15 min, seguido de pequena redução, possivelmente devido à saturação dos sítios ativos ou competição com outros íons.

O Cd^{2+} (4,26 Å) apresenta aumento gradual da quantidade adsorvida, também com pico em torno de 15 min, indicando sua capacidade de competir com o Pb^{2+} após a ocupação inicial dos sítios preferenciais. Já o Hg^{2+} (4,30 Å) exibe menor adsorção inicial, mas mantém crescimento contínuo ao longo do tempo, sugerindo que ocupa sítios menos acessíveis ou liberados posteriormente. A ordem de afinidade observada foi $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$, comportamento consistente com o relatado por Kalinke *et al.* (2016) [282], e Baskaran e Abraão (2020) [142], que também observaram elevada adsorção de Pb^{2+} e Cd^{2+} em biocarvões derivados de resíduos agroindustrial. Outros estudos corroboram essa tendência [141,142,164,167,168,283–287], reforçando o potencial do CMA300 na adsorção seletiva de íons metálicos pesados.

Com base nos dados do gráfico da Figura 46C, foi possível verificar possíveis relações entre a quantidade adsorvida (íons metálicos) pelo tempo com interações cinéticas na superfície do eletrodo (adsorvente). Esses resultados foram analisados usando modelos cinéticos linear e não linear (Tabela 17) cujos resultados estão reunidos na Figura 47 e os dados na Tabela 18 para identificar correlações com parâmetros gerais dos processos de adsorção e compreender o mecanismo que os controla.

O coeficiente de determinação (R^2) foi adotado como critério para avaliar o ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais. Apesar da complexidade decorrente da competição entre os íons metálicos, a comparação entre os modelos linear e não linear revelou variações nos valores de R^2 e nas constantes cinéticas, permitindo identificar aquele que melhor descreve o processo de adsorção ($R^2 \geq 0,8$ sendo considerado um bom ajuste) [288–290].

Tabela 17 – Modelos cinéticos usados para análise do estudo de adsorção.

Modelo	Equação	Ref.
Pseudo-primeira ordem (PPO)	<p><u>Linear:</u> $\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2,303}$</p> <p><u>Não Linear:</u> $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$</p> <ul style="list-style-type: none"> • q_t: Quantidade de íons adsorvidos no tempo t (mg/g); • q_e: Quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio (mg/g); • k: Constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (1/min); • t: Tempo de adsorção (min). 	[169,170,289,290]
Pseudo-segunda ordem (PSO)	<p><u>Linear:</u> $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e}$</p> <p><u>Não Linear:</u> $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e^2 k_2 t}$</p> <ul style="list-style-type: none"> • q_t: Quantidade de íons adsorvidos no tempo t (mg/g); • q_e: Quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio (mg/g); • k: Constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (g/mg/min); • t: Tempo de adsorção (min). 	[169,170,289,290]
Difusão intrapartícula (DI)	<p><u>Linear e Não Linear:</u> $q_t = k_{dif} t^{0,5} + C$</p> <ul style="list-style-type: none"> • q_t: Quantidade de íons adsorvidos no tempo t (mg/g); • k_{dif}: Constante de taxa de difusão intrapartícula (mg/g/min^{0,5}); • C: Constante que reflete a espessura da camada limite (mg/g); • $t^{0,5}$: Raiz quadrada do tempo de adsorção (min^{0,5}). 	[170,290]
Elovich	<p><u>Linear e Não Linear:</u> $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$</p> <ul style="list-style-type: none"> • q_t: Quantidade de íons adsorvidos no tempo t; • α: Taxa inicial de adsorção (mg/g/min); • β: Constante de dessorção relacionada à cobertura superficial (g/mg). 	[170,290]

Figura 47 – Estudo cinético de adsorção do CMA300 em relação aos íons metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} detectados de forma simultânea.

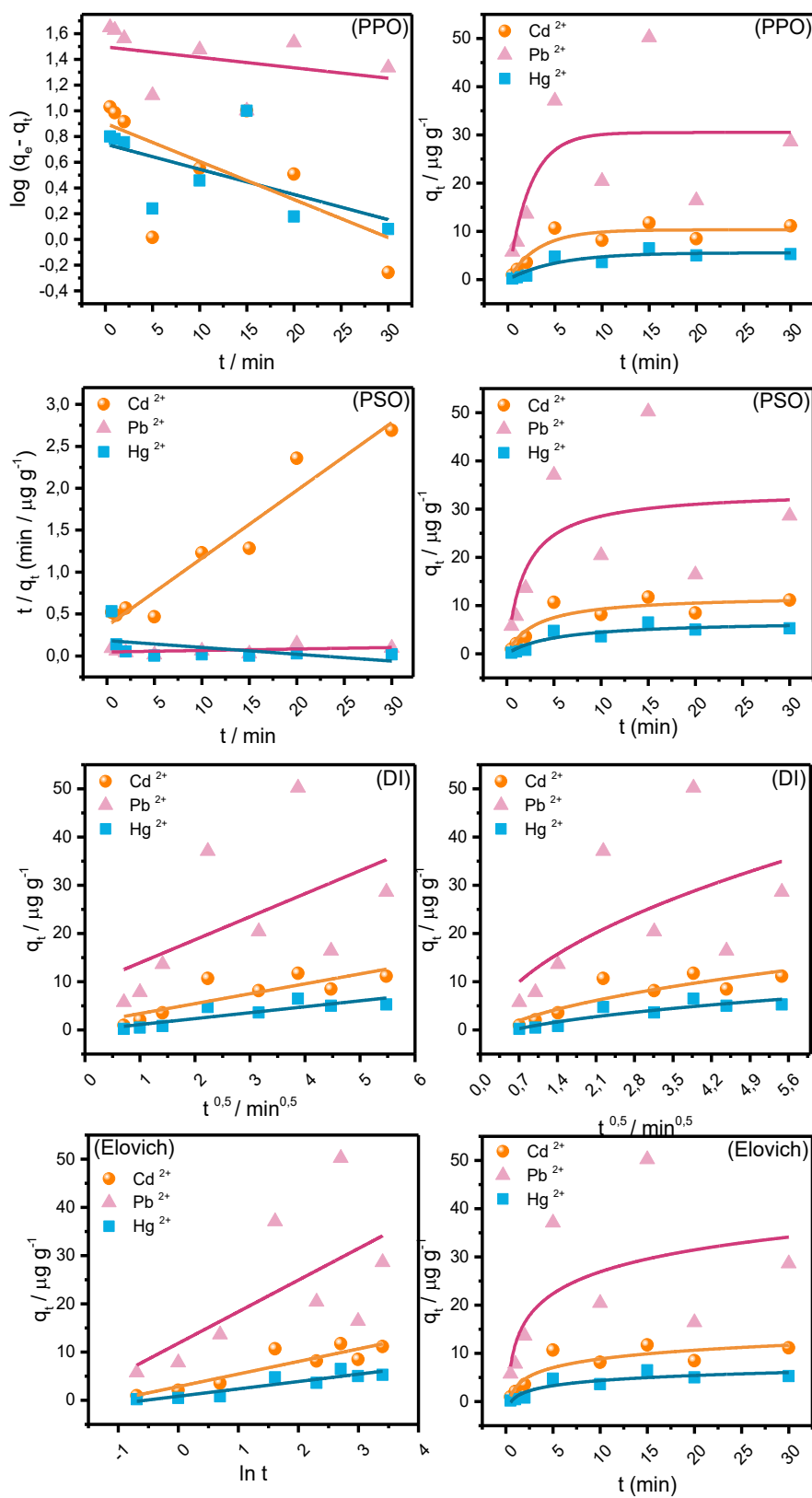


Tabela 18 – Parâmetros cinéticos obtidos nos modelos avaliados.

Íon metálico	Modelo	Linear		Não Linear	
		R ²	Constante	R ²	Constante
Cd ²⁺	PPO	0,5653	k ₁ : 0,0759	0,8611	k ₁ : 0,3088
Pb ²⁺	PPO	0,1115	k ₁ : 0,0127	0,5028	k ₁ : 0,4254
Hg ²⁺	PPO	0,7208	k ₁ : 0,0539	0,8582	k ₁ : 0,1894
Cd ²⁺	PSO	0,9363	k ₂ : 0,0205	0,8366	k ₂ : 0,0265
Pb ²⁺	PSO	0,1980	k ₂ : 0,0083	0,4615	k ₂ : 0,0155
Hg ²⁺	PSO	0,2297	k ₂ : 0,1289	0,8383	k ₂ : 0,0261
Cd ²⁺	DI	0,2941	k _{dif} : 4,7740	0,7625	k _{dif} : 6,8602
Pb ²⁺	DI	0,6889	k _{dif} : 2,0547	0,3548	k _{dif} : 16,6406
Hg ²⁺	DI	0,7392	k _{dif} : 1,2322	0,8015	k _{dif} : 4,0717
Cd ²⁺	Elovich	0,4081	α: 7,7623 β: 0,3839	0,8153	α: 17,8735 β: 0,1666
Pb ²⁺	Elovich	0,8153	α: 39,8244 β: 0,1526	0,4081	α: 91,6998 β: 0,0663
Hg ²⁺	Elovich	0,8340	α: 2,6492 β: 0,6558	0,8340	α: 6,0999 β: 0,2848

Os resultados obtidos para o íon Cd²⁺, por exemplo, mostram que o modelo de PSO apresentou um R² linear de 0,9363 e não linear de 0,8366, indicando um bom ajuste aos dados experimentais, especialmente na forma linear. Isso sugere que a taxa de adsorção do Cd²⁺ é bem descrita por esse modelo, refletindo uma forte interação entre os íons e a superfície de adsorção.

Para o Hg²⁺, tanto o modelo PPO quanto o Elovich mostraram bons ajustes com R² acima de 0,8 na forma não linear, demonstrando que esses modelos capturam bem o comportamento cinético desse metal, mesmo na presença de competição. No entanto, a adequação do modelo PSO para o Hg também é significativa, com um R² não linear de 0,83835, o que corrobora a relevância desse modelo em situações competitivas. O modelo PPO sugere que a taxa de adsorção segue uma cinética de primeira ordem, o que indica que a velocidade da reação é proporcional à concentração do Hg²⁺. Por outro lado, o modelo Elovich reflete a variação da taxa de adsorção com a quantidade de adsorvato na superfície, sendo adequado para processos com superfícies heterogêneas.

Já para o Pb²⁺, os modelos cinéticos apresentaram dificuldades em obter altos valores de R², especialmente no ajuste linear. Contudo, o modelo Elovich para Pb²⁺ apresentou um R² linear de 0,8153, o que é razoável considerando a complexidade do sistema. Esse modelo é frequentemente utilizado para

descrever a adsorção em superfícies heterogêneas, como a do CMA300, onde a taxa de adsorção pode diminuir ao longo do tempo em determinados momentos devido à redução do número de locais ativos disponíveis ou à interação entre as moléculas adsorvidas.

A dificuldade em obter um modelo cinético ideal para o Pb^{2+} , combinada com sua alta taxa de permanência na superfície do eletrodo ao longo do tempo, sugere que o processo de adsorção é mais complexo do que os modelos simples conseguem descrever. Devido a isso, para avaliar a presença dos analitos na superfície do eletrodo, realizou-se um estudo do tempo de permanência. Após a pré-concentração dos íons metálicos, o eletrodo foi lavado com água e inserido na solução de medida. O sensor foi então exposto à solução nos tempos de 0, 1, 5, 10, 15, 30 e 1080 minutos, sob agitação constante, antes de passar pela etapa de redução dos íons metálicos. Esse comportamento está apresentado na Figura 48A.

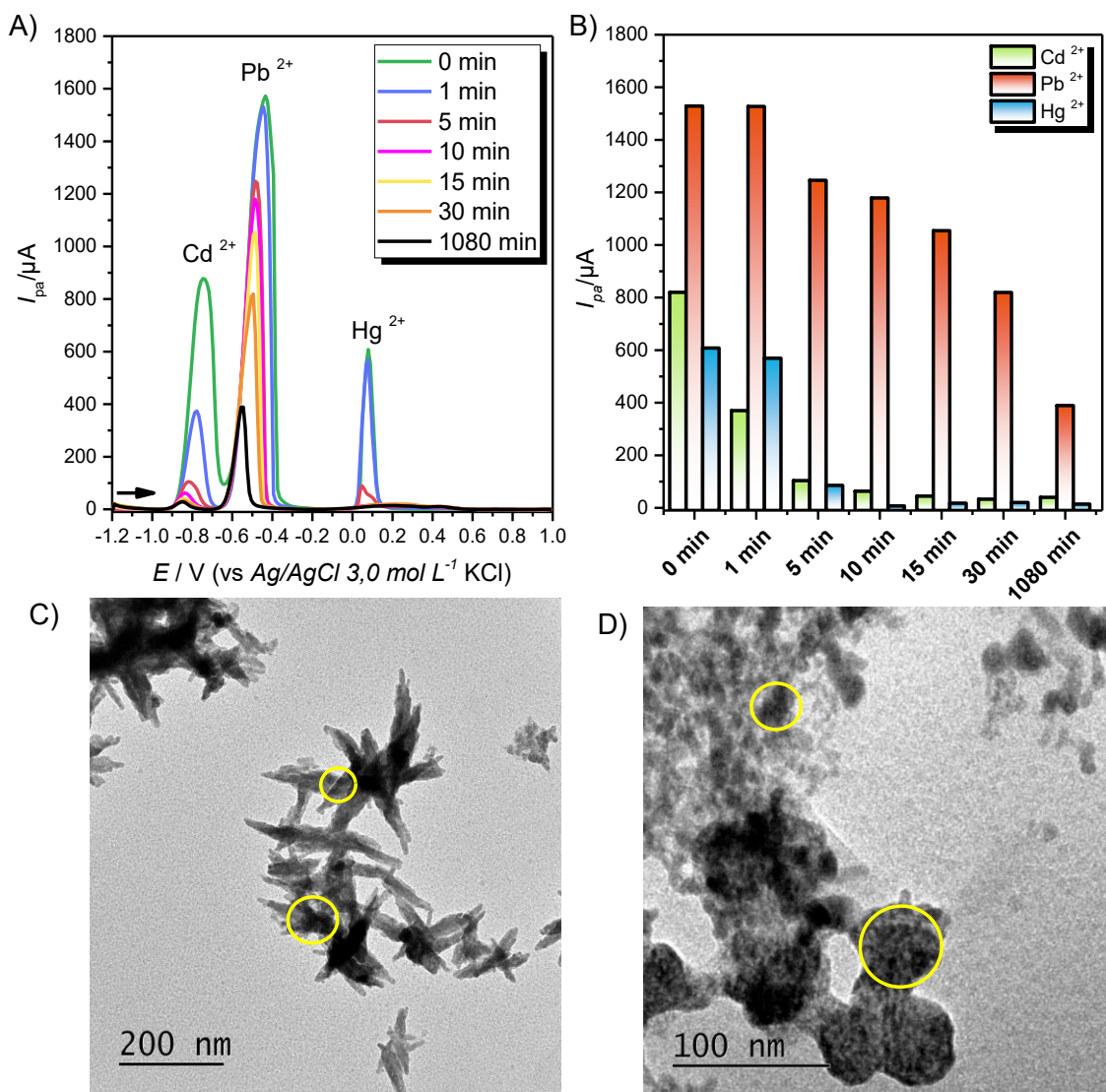
O tempo de permanência dos íons na superfície do eletrodo pode refletir adsorção multicamada, heterogeneidade superficial ou interações químicas intensas. Observou-se redução significativa da I_{pa} de Cd^{2+} e Hg^{2+} ao longo de 1080 minutos, sendo mais acentuada para Hg^{2+} nos primeiros 15 minutos. Já o Pb^{2+} manteve resposta expressiva, com queda de cerca de 30% em relação a 30 minutos, sugerindo possível saturação da superfície e comportamento não totalmente descrito pelos modelos cinéticos clássicos.

A leve diminuição da I_{pa} durante a dessorção de Pb^{2+} indica interações químicas moderadas, mas persistentes, tornando a descrição cinética por modelos simples desafiadora. A variação nos valores de R^2 e nas constantes cinéticas reforça a necessidade de múltiplos modelos para compreender a complexidade do processo de adsorção em sistemas competitivos como uma estrutura complexa de um biocarvão.

As micrografias por TEM (Figura 48C e Figura 48D) revelaram a preservação da morfologia fibrosa do biocarvão observada por MEV, com estruturas longas e finas. Regiões de maior contraste (círculos amarelos) indicaram a presença de metais confirmados por EDS (Figura 3A), com proporções em peso de Cu (67,9%), Pb (12,7%), C (10,0%), O (4,8%) e Cd (2,9%), sem detecção de Hg. Esses resultados corroboram a ordem de afinidade $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Hg}$ e evidenciam retenção eficiente dos analitos na matriz do biocarvão, em concordância com relatos prévios sobre materiais carbonáceos [291–293].

Figura 48 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão acetato ($\mu = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,0, variando tempo de permanência na célula eletroquímica de leitura de 0-1080 min, após a pré concentração em eletrólito de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0 contendo Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto

(A). Variação da intensidade de corrente de pico anódico. As microscopias por transmissão foram obtidas após pré-concentração de metais pesados na superfície do eletrodo (C e D). Condições: potencial de $-1,0$ V por 120 s, $(v) = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta E_P) = 100 \text{ mV}$ e $(t) = 25 \text{ ms}$;



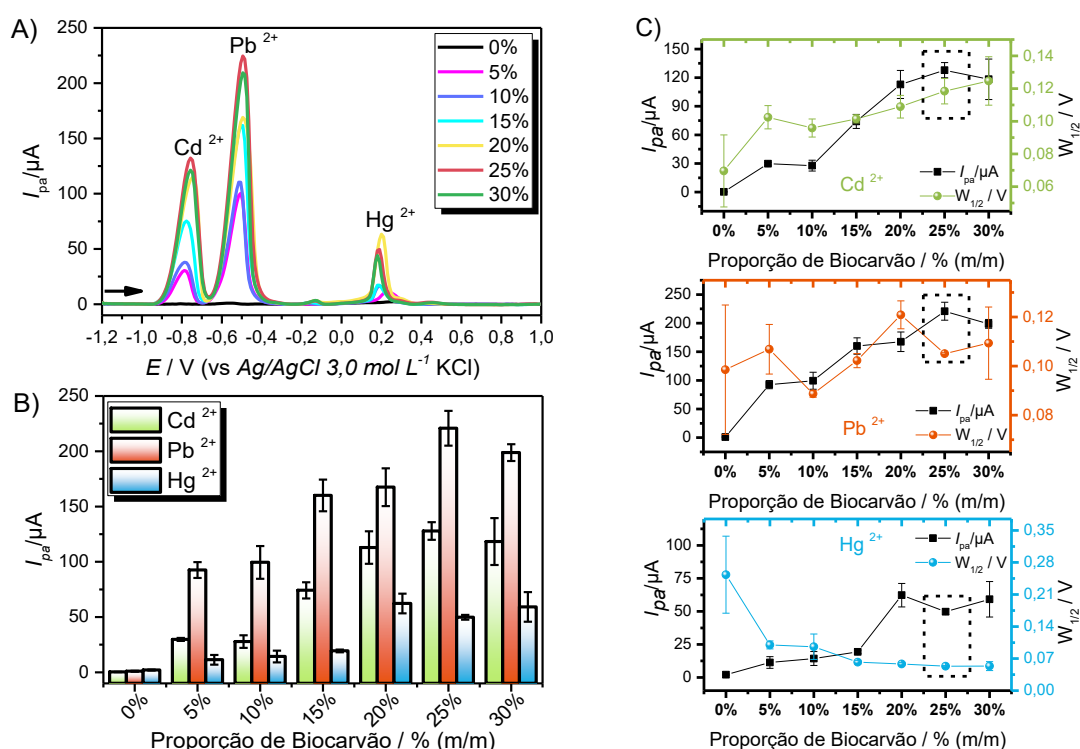
4.2.45. Otimização dos Parâmetros Analíticos

4.2.4.1. Composição da Pasta de Carbono

Com base nos resultados obtidos anteriormente, os parâmetros analíticos e químicos são considerados determinantes da intensidade dos picos anódicos relacionados aos analitos. A fração de modificante incorporada à pasta do eletrodo pode alterar significativamente a resposta eletroquímica, ao intensificar ou limitar as interações entre o modificante e o analito. A Figura 49A apresenta os voltamogramas obtidos por VPD, medidos em triplicata para cada variação do teor de modificante. A Figura 49B e Figura 49C exibem respectivamente a

variação de corrente de pico anódico para as diferentes proporções e a comparação das I_{pa} em função da $W_{1/2}$.

Figura 49 – Voltamogramas de pulso diferencial variando o teor de modificante obtidos em tampão acetato pH 5,0, com pré-concentração na mesma solução contendo Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Variação da intensidade de corrente de pico anódico (B). Relação entre a intensidade de corrente de pico em função da largura à meia altura para cada analito (C). Condições: potencial de $-1,0 \text{ V}$ por 120 s , $(v) = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta E_P) = 100 \text{ mV}$ e $(t) = 25 \text{ ms}$;



As diferentes proporções do modificante resultaram em variações nas I_{pa} e nos sinais faradaicos específicos para cada íon metálico, dependendo da proporção utilizada, assim como para o EPC. No EPC, a I_{pa} é menos pronunciada em comparação com aquelas contendo o modificador (CMA300). Isso sugere que a adição de qualquer proporção realizada nesse estudo influencia a pré-concentração dos íons metálicos, aumentando a sensibilidade do eletrodo, como evidenciado pelo aumento no sinal de corrente.

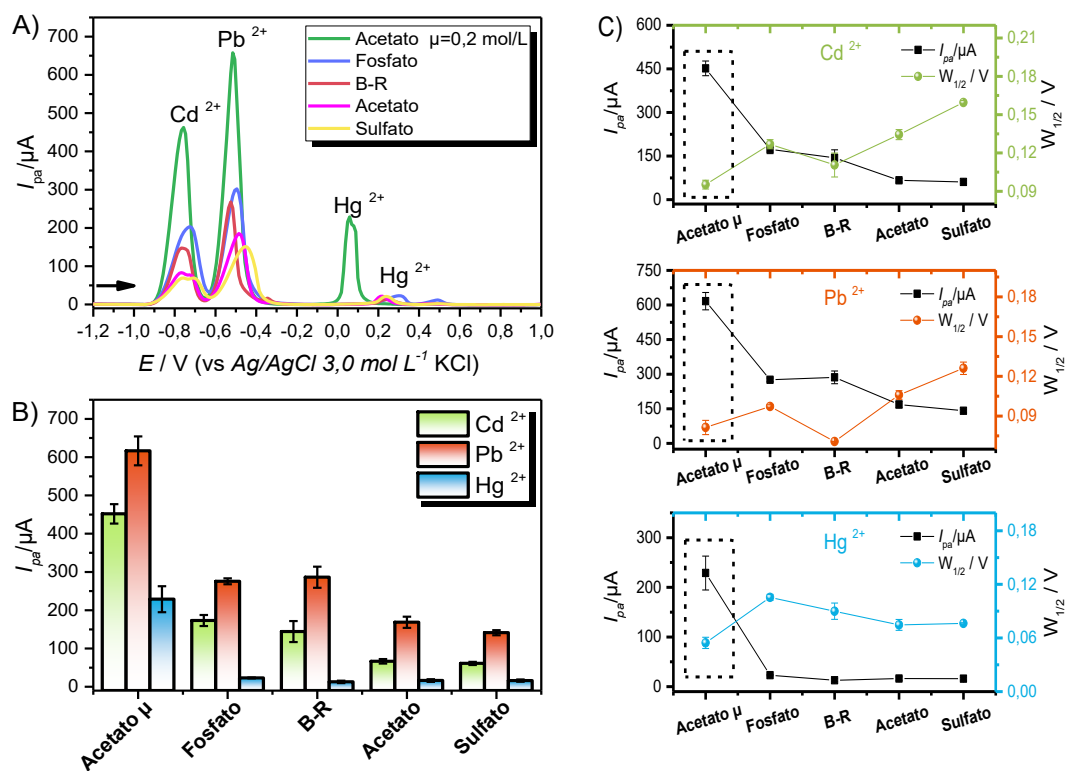
Esse aumento é evidenciado quando ocorre a proporção de biocarvão até 25% e, após esse ponto, há uma diminuição nos picos dos sinais faradaicos para Cd^{2+} e Pb^{2+} . No caso do Hg^{2+} , não houve diferença estatística significativa a partir de 20% de modificação. Esse diminuição, após determinada proporção, está associado ao aumento da resistência elétrica, devido à redução da quantidade de grafite na pasta de carbono, o que diminui a condutividade elétrica do eletrodo.

[282,294]. Além das I_{pa} apresentar resultados favoráveis para a proporção de 25%, as $W_{1/2}$ também foram menores para Cd^{2+} e Pb^{2+} . Valores menores de $W_{1/2}$ indicam uma melhor resolução dos picos, sem comprometer a seletividade da análise simultânea. Portanto, a proporção ideal de CMA300 como agente modificador para a produção dos eletrodos foi estabelecida em 25% (m/m).

4.2.4.2. Soluções Eletrolíticas: Eletrólito Suporte

A célula eletroquímica constitui o meio de análise, no qual o tempo de contato do eletrodo com a solução influencia diretamente a interação eletrodo–analito. Para a avaliação das soluções eletrolíticas que podem ser usadas como eletrólito suporte, foram testadas soluções de sulfato de sódio, tampão fosfato, tampão B-R, e tampão acetato com/sem correção da força iônica (μ). Todas as soluções foram preparadas com uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 5,0. Após a avaliação, a melhor solução foi submetida à variação de pH. Os resultados obtidos estão reunidos e podem ser visualizados na Figura 50.

Figura 50 – Voltamogramas de pulso diferencial variando o eletrólito suporte obtidos em concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0, com pré-concentração em tampão acetato pH 5,0 contendo Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Variação da intensidade de corrente de pico anódico (B). Relação entre a intensidade de corrente de pico em função da largura à meia altura para cada analito (C). Condições: potencial de $-1,0 \text{ V}$ por 120 s, $(v) = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta E_P) = 100 \text{ mV}$ e $(t) = 25 \text{ ms}$;

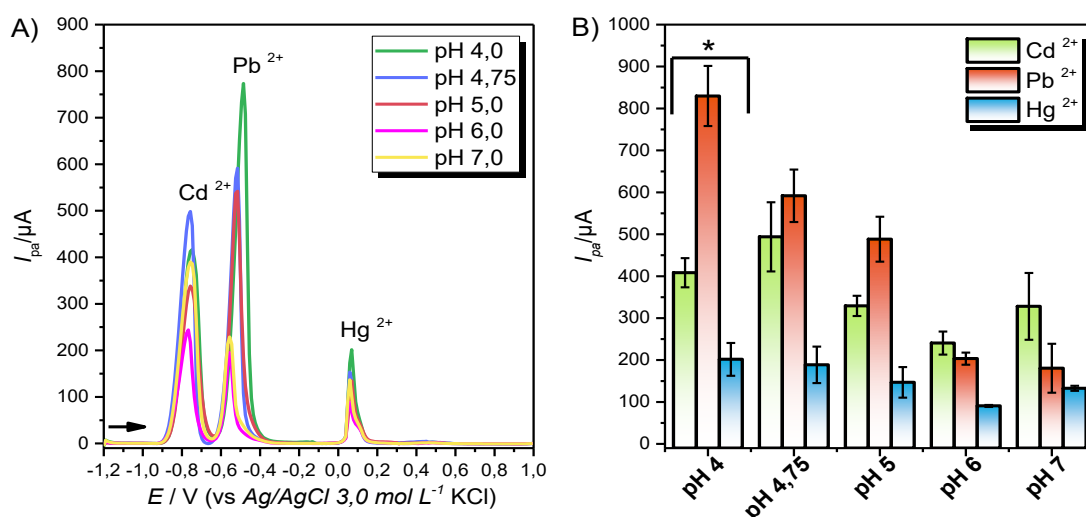


Identificou-se que algumas soluções apresentaram menores I_{pa} relacionados a todos os sinais faradaicos dos metais estudados, sendo o tampão acetato μ , aquele que promoveu uma maior I_{pa} e menores valores de $W_{1/2}$. Além disso, houve um leve deslocamento para potenciais menos positivos para os íons de cádmio e o chumbo, em comparação ao deslocamento dos íons de mercúrio que foram mais significativos, saindo de 0,25 V (vs. Ag/AgCl) para 0,05 V (vs. Ag/AgCl).

A adição do sal inerte NaCl para correção da força iônica (μ), resultou em um aumento significativo da I_{pa} para todos os metais, especialmente para Hg^{2+} . Esse efeito pode estar relacionado ao aumento da solubilidade dos compostos iônicos, ou maior perturbação da camada de solvatação, permitindo que os íons metálicos se aproximem mais facilmente do eletrodo devido à redução da repulsão entre os íons.

Assim, foi selecionado o tampão acetato μ em pH 5,0 como eletrólito de suporte. Em seguida, realizou-se a otimização do pH dessa solução em diferentes valores, considerando pK_a do sistema (4,75) cujo resultados estão apresentados na Figura 51.

Figura 51 – Voltamogramas de pulso diferencial variando o pH do tampão acetato ($\mu = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte, com pré-concentração em tampão acetato pH 5,0 contendo Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Variação da intensidade de corrente de pico anódico (B). Condições: potencial de $-1,0 \text{ V}$ por 120 s, $(v) = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta E_P) = 100 \text{ mV}$ e $(t) = 25 \text{ ms}$;



Os resultados demonstram que o pH da solução de leitura apresentou influência nas I_{pa} , evidenciando um aumento gradual conforme diminui o pH e se aproxima do pK_a 4,75 da solução. Para os íons Pb^{2+} e Hg^{2+} , há uma diminuição na variação da I_{pa} conforme aumenta os valores de pH até pH 6,0, e um leve

aumento em pH 7,0. Já para o Cd^{2+} , essa diminuição da I_{pa} inicia em pH 4,75 até pH 6,0. De modo geral, a interação eletrostática que acontece entre os íons metálicos e a superfície do biocarvão favorece em pHs mais baixos (mais ácidos) e a alta concentração de íons H^+ que pode causar a dissociação dos analitos da superfície do eletrodo sendo então favoravelmente melhor detectado [295]. Em pHs mais altos, a menor quantidade de íons H^+ compromete as etapas de redução e redissolução, prejudicando a resposta eletroquímica [296].

A maioria dos acetatos é solúvel em meio ácido, e devido a isso, quando o pH diminui ocorre um aumento na solubilidade de $\text{Cd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ e $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ no meio resultando em uma melhor resposta nas I_{pa} . Outra possibilidade para esse aumento é a redução da possibilidade de acontecer hidrólise em valores de pH mais ácidos [295–297].

Com base nos valores médios das I_{pa} , foi realizada uma análise de variância (ANOVA), seguida do teste de Tukey, a fim de identificar diferenças estatisticamente significativas entre os valores de pH, considerando um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$). Os resultados indicaram que a variação do pH influenciou significativamente a resposta eletroquímica para todos os íons metálicos avaliados. Para os íons Cd^{2+} e Hg^{2+} , foram observadas diferenças estatisticamente significativas principalmente nas comparações entre pH 4,0 e pH 6,0, bem como entre pH 4,75 e pH 6,0, evidenciando uma redução significativa da I_{pa} em meios menos ácidos. No caso do Pb^{2+} , a análise estatística revelou que as respostas obtidas em pH 4,75 e 5,0 não diferiram significativamente entre si, assim como aquelas observadas entre pH 6,0 e 7,0, indicando comportamentos semelhantes nessas faixas de pH.

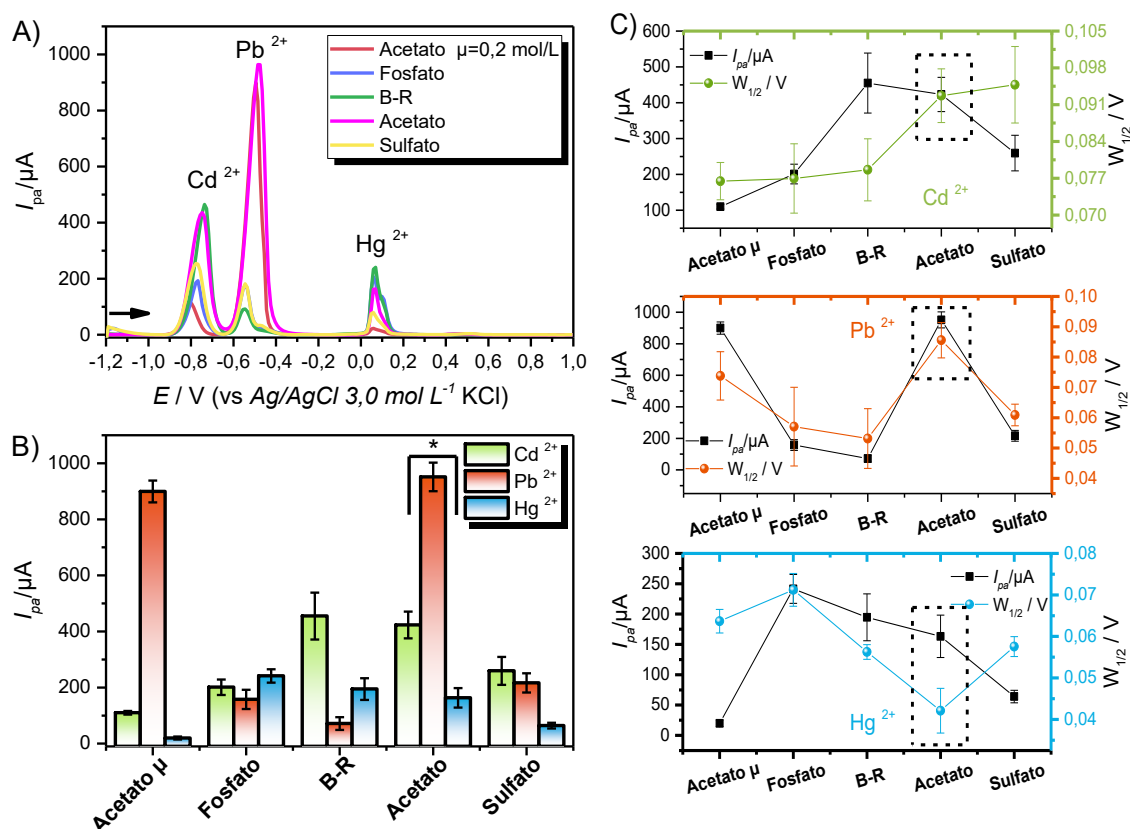
Conforme evidenciado no gráfico, o pH 4,0 apresentou as maiores correntes de pico, especialmente para o Pb^{2+} , com diferença estatisticamente significativa em relação aos demais valores de pH, conforme indicado pelo asterisco. Dessa forma, o tampão acetato (μ) com pH 4,0 foi selecionado como solução de leitura para as etapas subsequentes de otimização, por proporcionar melhor sensibilidade e desempenho analítico na detecção simultânea dos íons metálicos estudados.

4.2.4.3. Soluções Eletrolíticas: Solução de pré-concentração

Foi realizada uma avaliação das soluções eletrolíticas para uso como solução de pré-concentração com uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 5,0.

Figura 52 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão acetato ($\mu = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,0, variando o eletrólito de pré-concentração, ambos numa concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 5,0, contendo Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Variação da intensidade de corrente de pico anódico (B).

Relação entre a intensidade de corrente de pico em função da largura à meia altura para cada analito (C). Condições: potencial de $-1,0$ V por 120 s, $(v) = 50$ mV s^{-1} , $(\Delta E_P) = 100$ mV e $(t) = 25$ ms;



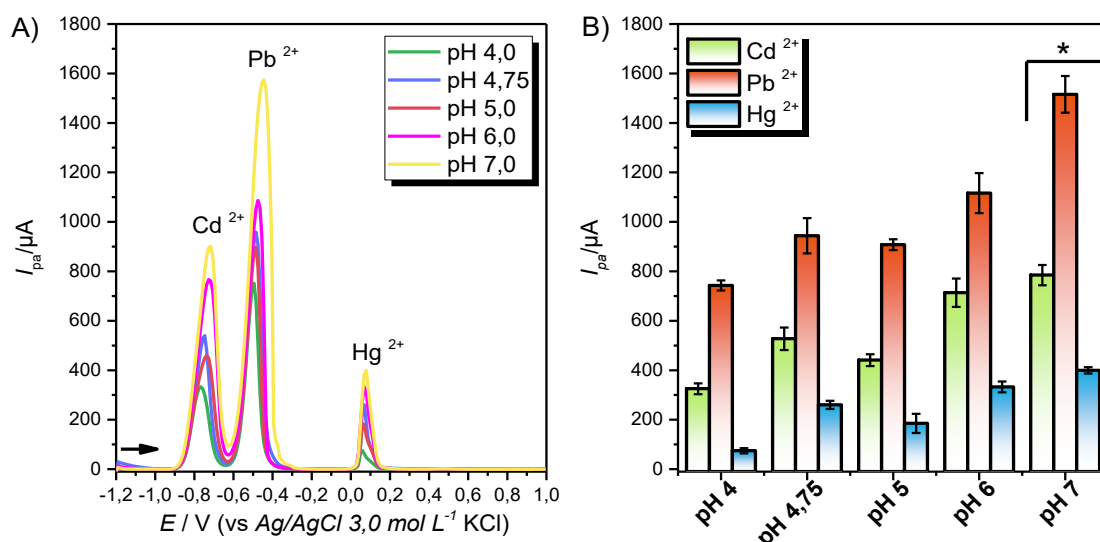
Os resultados apresentados na Figura 52 evidenciam um leve deslocamento dos potenciais de pico para valores menos positivos em algumas soluções tampão. Observou-se que os tampões de acetato, tanto com quanto sem correção da força iônica, proporcionaram os maiores valores de I_{pa} . Essa tendência é especialmente relevante para Pb^{2+} e Cd^{2+} , no caso do Cd^{2+} , os valores obtidos com o tampão acetato foram estatisticamente semelhantes aos observados no tampão B–R. Para o íon Hg^{2+} , a comparação entre os dois tampões de acetato mostrou que o sistema sem correção da força iônica apresentou os valores mais elevados de I_{pa} . As médias de corrente de pico foram submetidas à análise de variância (ANOVA), seguida do teste de Tukey, capaz de identificar diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) dentro de um intervalo de confiança de 95%.

Os resultados indicaram diferenças estatisticamente significativas nas I_{pa} de todos os íons metálicos estudados entre as diferentes soluções de pré-concentração. Com base nisso, o tampão acetato sem correção da força iônica apresentou os maiores valores de I_{pa} e uma melhora perceptível no sinal faradaico. Portanto, a condição otimizada foi o uso de tampão acetato com pH

5,0, sem correção da força iônica também relacionando a análise estatística representado pelo asterisco no gráfico.

A fim de investigar os diferentes comportamentos, o pH da solução de pré-concentração otimizada, também foi avaliado com base no pKa da solução (4,75). Os resultados detalhados podem ser encontrados na Figura 53. Assim como para a solução eletrolítica de leitura, aplicou-se a ANOVA com teste de Tukey, revelando diferenças estatisticamente significativas na I_{pa} para todos os íons metálicos em diferentes valores de pH.

Figura 53 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão acetato ($\mu = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,0, variando o eletrólito de pré-concentração ambos a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 5,0 contendo Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Variação da intensidade de corrente de pico anódico (B). Condições: potencial de $-1,0 \text{ V}$ por 120 s, $(v) = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta E_P) = 100 \text{ mV}$ e $(t) = 25 \text{ ms}$;



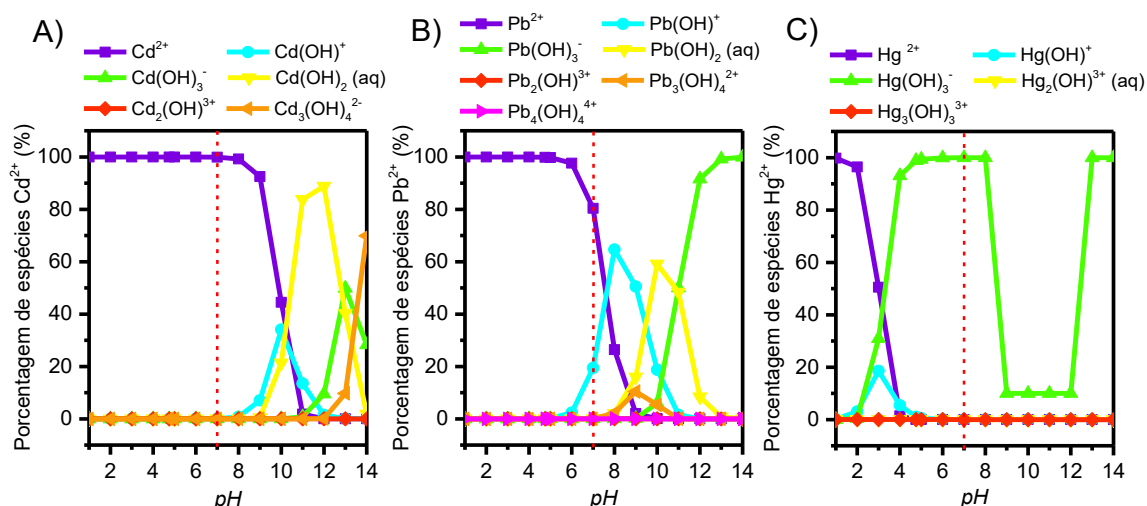
Para o cádmio, apenas as comparações entre pH 6,0 e 7,0 e entre 4,75 e 5,0 apresentaram semelhanças estatísticas, enquanto para o chumbo, isso ocorreu apenas entre pH 4,75 e 5,0. Com base nos voltamogramas e nas I_{pa} da Figura 53, observou-se que o pH 7,0 apresentou as maiores respostas para os três íons estudados. O aumento da I_{pa} com o pH pode estar relacionado à melhor interação entre os íons metálicos e os grupos funcionais contendo fósforo e fósforo-carbonáceos presentes na superfície do BA com H_3PO_4 [216–219]. Essas interações podem envolver forças iônicas, atração eletrostática, complexação e a presença de óxidos superficiais que se tornam mais evidentes com o aumento do pH [298,299].

Essa interpretação é corroborada pelos resultados de XPS, apresentados no Apêndice (Figura 4A), que confirmam a presença expressiva de espécies O–

P/P=O e C–P–O em CMA300, juntamente com elevado teor de carbono grafítico (C–C/C=C). Essa combinação indica alta condutividade elétrica e abundância de sítios reativos, favorecendo a interação com íons metálicos. A manutenção dessas funcionalidades oxigenadas e fosforadas em CMA300, aliada à estrutura grafítica estável, explica o desempenho superior observado nas respostas voltamétricas em pH neutro, em concordância com estudos anteriores [112,300–302].

Por outro lado, a diminuição da I_{pa} em valores de pH mais baixos decorre da competição entre os íons metálicos e os íons H^+ no meio [298,299,303,304]. Em valores de pH mais elevados, a redução da concentração de espécies livres deve-se à formação de hidróxidos metálicos, conforme ilustrado no diagrama de especiação gerado pelo software Visual MINTEQ (Figura 54).

Figura 54 – Distribuição de espécies de Cd(II) (A), Pb(II) (B) e Hg(II) (C) em função do pH, com concentração inicial $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, de acordo com o software Visual MINTEQ versão 4.0 em matriz de água.



Os parâmetros experimentais de pH, concentração metálica e força iônica foram inseridos no Visual MINTEQ para modelar a especiação dos metais entre pH 1,0 e 14,0, aplicando a equação de Davies para correção de atividade. O software previu as espécies termodinamicamente favorecidas à precipitação ou dissolução em meio aquoso. As linhas tracejadas em vermelho na Figura 54 indicam que o pH 7,0 apresentou as maiores I_{pa} , em concordância com a predominância de Cd^{2+} e Pb^{2+} até cerca de pH 8,0, antes da formação de hidróxidos metálicos [298,299]. Para o Hg, o comportamento é menos expressivo, pois o Hg^{2+} predomina apenas em meio ácido (pH 1,0–2,0) [303], e a formação de hidróxidos insolúveis em valores de pH mais altos reduz sua disponibilidade e a intensidade da I_{pa} (Figura 53).

A formação e a solubilidade das espécies iônicas são regidas pelo produto de solubilidade (K_{ps}) e pelas constantes de formação (K_f). Assim, o pH neutro (7,0) representa a condição ideal para a detecção simultânea de Cd^{2+} e Pb^{2+} , garantindo maior disponibilidade iônica e estabilidade do sistema, enquanto o Hg^{2+} ainda apresenta sinal significativo, embora limitado pela formação de hidróxidos [298,299,303,304].

4.2.4.4. Tempo de pré-concentração

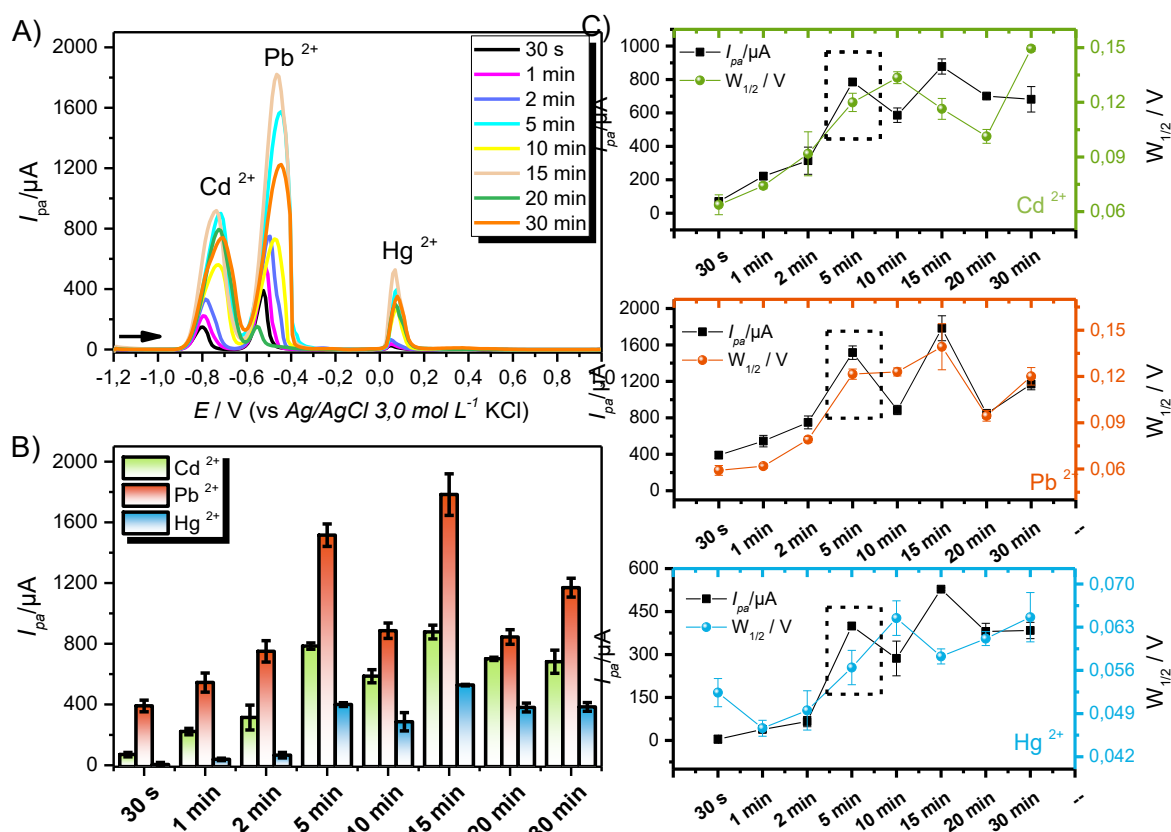
A última etapa de otimização dos parâmetros analíticos envolve o ajuste do tempo de pré-concentração dos íons metálicos na célula de pré-concentração. Essa análise avalia a influência do período de contato entre o eletrodo e a solução contendo o analito antes da leitura voltamétrica. Esse procedimento, característico da voltametria de redissolução por adsorção, aumenta a sensibilidade do método ao promover a retenção do analito na superfície do eletrodo, que posteriormente é detectado por meio da oxidação ou redução durante a varredura eletroquímica. Por meio de uma avaliação *ex-situ*, os resultados estão reunidos na Figura 55. Os voltamogramas na Figura 55A demonstram que, quanto maior o tempo de permanência do eletrodo na célula de pré-concentração, maiores são as I_{pa} em um tempo de até 5 minutos para os três metais estudados.

O tempo máximo de pré-concentração foi de 30 minutos, no entanto, após 5 minutos, houve um decréscimo na I_{pa} para os analitos estudados e um novo aumento em torno 15 e 30 minutos. Isso sugere que tempos superiores a 5 minutos podem saturar os sítios ativos com mais afinidade ao Pb^{2+} , voltando a uma resposta mais satisfatória em 15 e 30 minutos, indicando que ainda há sítios disponíveis para interação com os analitos. Esse comportamento pode estar relacionado à área superficial do CMA300 (2,7890 m²/g).

Apesar de o tempo de 15 minutos apresentar valores de I_{pa} semelhantes aos de 5 minutos, sua aplicação prática é limitada por exigir um período de pré-concentração prolongado. Além disso, a Figura 55C evidencia o alargamento do pico com o aumento do tempo de contato, indicando menor eficiência. Assim, o tempo de 5 minutos foi selecionado por oferecer melhor relação entre intensidade de sinal e tempo de análise, além de permitir a pré-concentração eficiente de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} na superfície do eletrodo, garantindo rapidez sem comprometer a qualidade dos resultados.

Figura 55 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão acetato ($\mu = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,0, variando o tempo de pré concentração 30s-30min em eletrólito de pré-concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0 contendo Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Variação da intensidade de corrente de pico

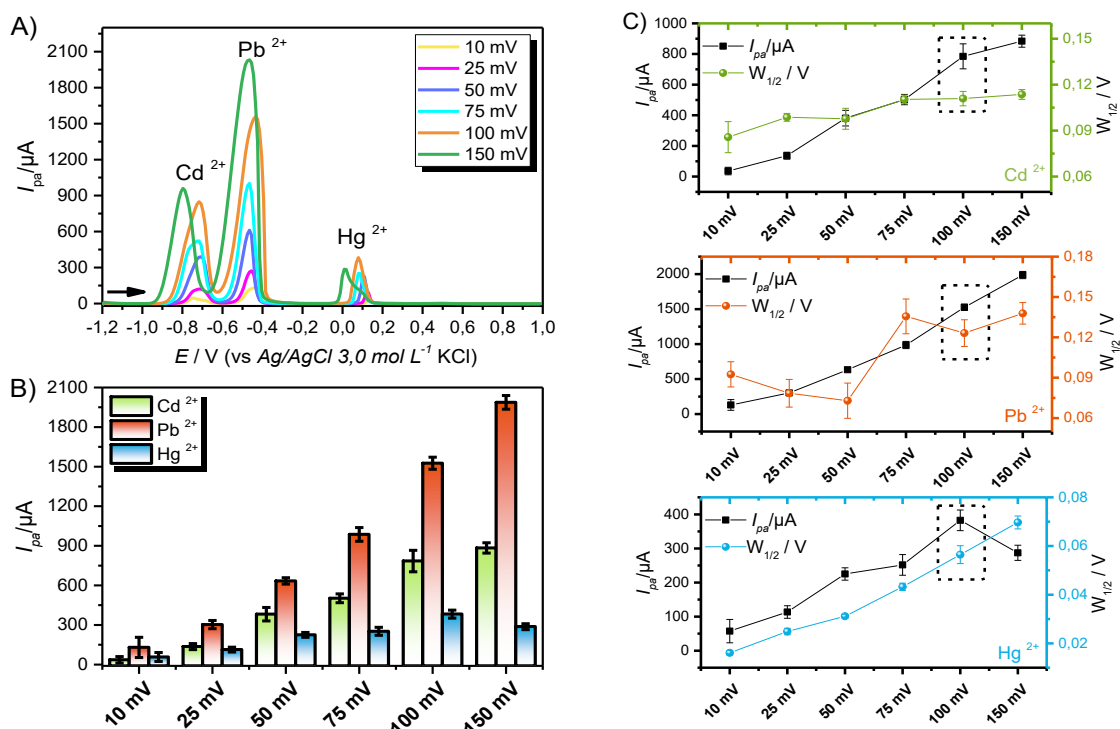
anódico (B). Relação entre a intensidade de corrente de pico em função da largura à meia altura para cada analito (C). Condições: potencial de $-1,0$ V por 120 s, $(v) = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta E_P) = 100 \text{ mV}$ e $(t) = 25 \text{ ms}$;



4.2.4.5. Otimização dos Parâmetros Instrumentais

Ao aplicar um potencial em uma análise eletroquímica, ocorre transferência de carga entre o analito e o eletrodo, gerando uma corrente proporcional à sua concentração [305]. Em VPD baseia na aplicação de pulsos de potencial de amplitude constante sobre uma rampa de potencial crescente, possibilitando elevada sensibilidade analítica. A amplitude de pulso influencia a intensidade e a resolução dos picos, podendo causar alargamento quando utilizada em valores elevados. O tempo de pulso afeta a contribuição das correntes faradaica e capacitiva, sendo que a medição diferencial minimiza o efeito capacitivo [306]. A velocidade de varredura, determinada pela frequência dos pulsos e pelo incremento de potencial, controla a intensidade do sinal e está relacionada à cinética de transferência de elétrons. Todas essas variáveis estão reunidas nas Figuras 56, 57 e 58.

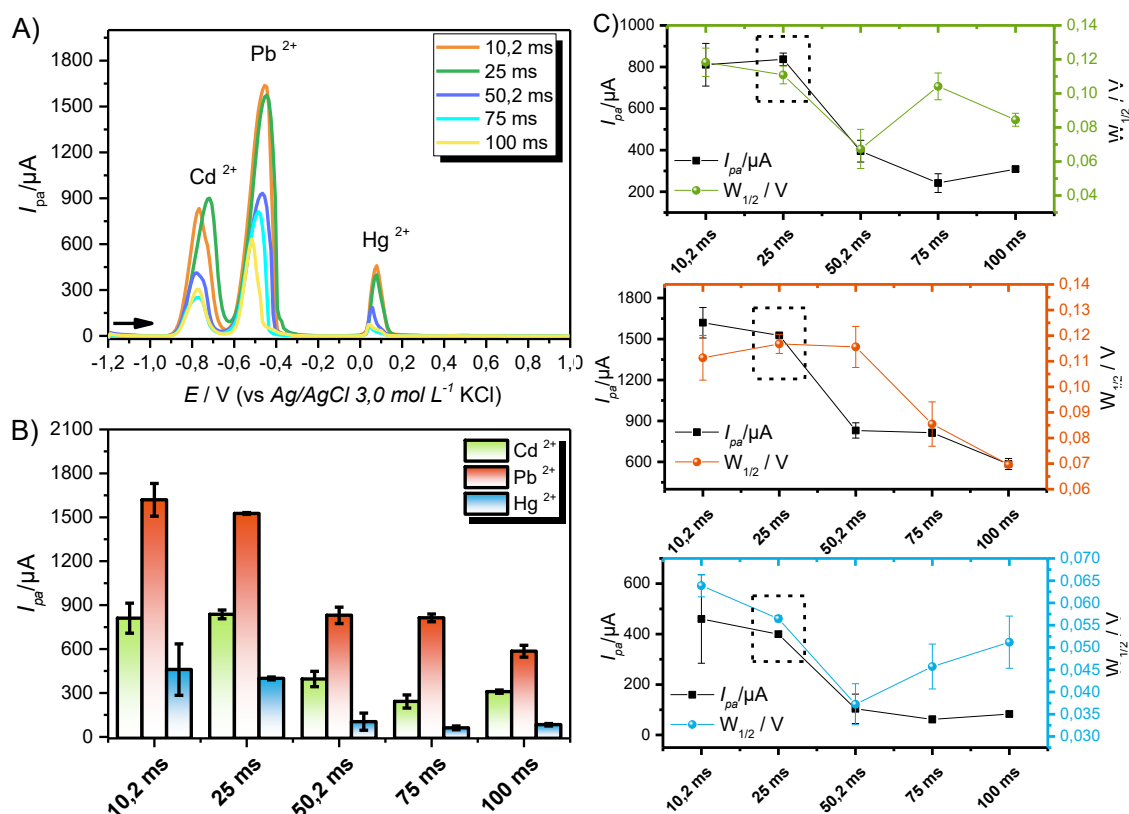
Figura 56 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão acetato ($\mu = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,0, variando a amplitude de pulso em eletrólito de pré-concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0 contendo Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Variação da intensidade de corrente de pico anódico (B). Relação entre a intensidade de corrente de pico em função da largura à meia altura para cada analito (C). Condições: potencial de $-1,0 \text{ V}$ por 120 s, $(v) = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta E_P) = 10\text{-}150 \text{ mV}$ e $(t) = 25 \text{ ms}$;



Observou-se que, com o aumento da amplitude de pulso, a I_{pa} aumentou significativamente, acompanhada pela $W_{1/2}$, até aproximadamente 100 mV para todos os metais, exceto para o Pb^{2+} . No caso do Pb^{2+} , a corrente continuou a aumentar até 150 mV, passando de uma média de 1526 para 1987 μA cerca de 24 % de aumento, enquanto o $W_{1/2}$ permaneceu semelhante ao observado em 100 mV. Com base nesses resultados, foi escolhida uma amplitude de pulso de 100 mV para as análises subsequentes, visando otimizar a resposta sem comprometer a resolução dos sinais faradaicos.

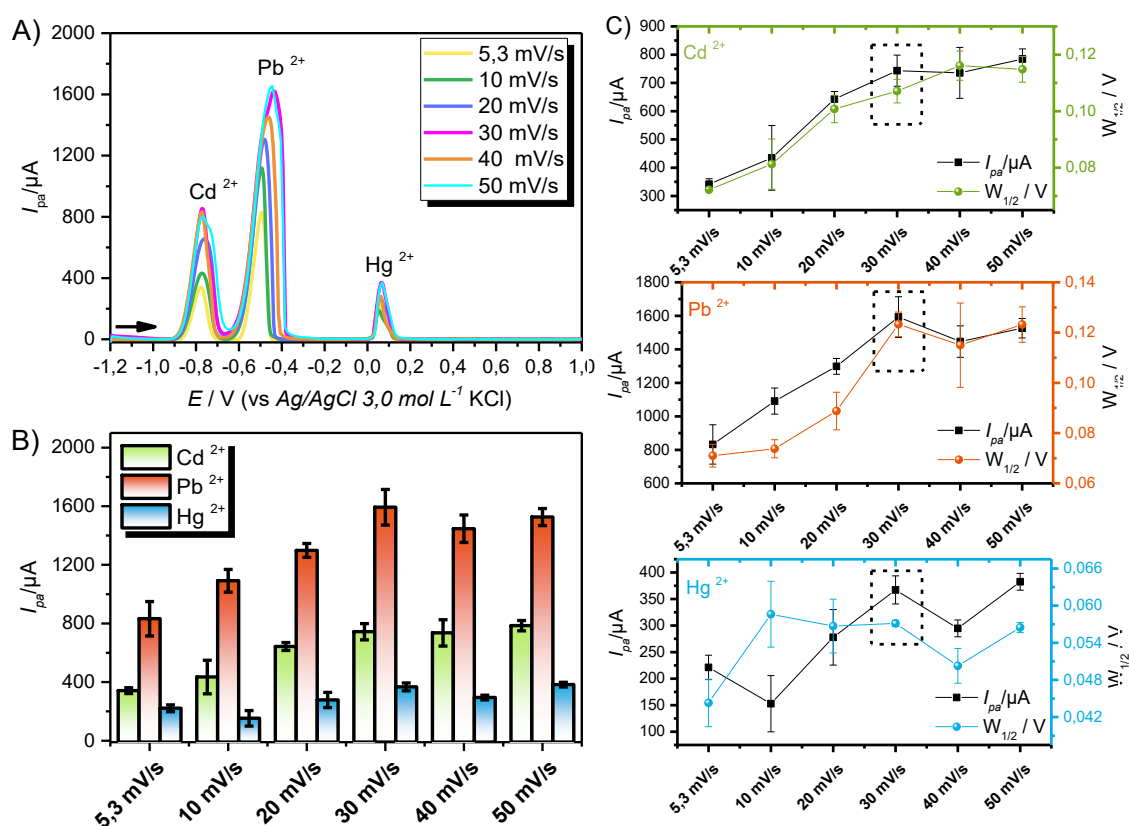
O intervalo de tempo foi otimizado para garantir melhor resolução temporal e reduzir interferências capacitivas, assegurando sinais precisos e representativos dos processos eletroquímicos na superfície do eletrodo (Figura 57).

Figura 57 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão acetato ($\mu = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,0, variando o tempo de pulso em eletrólito de pré-concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0 contendo Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Variação da intensidade de corrente de pico anódico (B). Relação entre a intensidade de corrente de pico em função da largura à meia altura para cada analito (C). Condições: potencial de $-1,0 \text{ V}$ por 120 s, $(v) = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta E_P) = 100 \text{ mV}$ e $(t) = 10,2 - 100 \text{ ms}$;



A variação do tempo de pulso mostrou relação inversa com a I_{pa} , indicando que tempos mais longos reduzem a I_{pa} . Tempos curtos, como 10,2 ms e 25 ms, proporcionaram maiores I_{pa} , enquanto em 50,2 ms observou-se queda acentuada na I_{pa} e aumento da $W_{1/2}$. Pulsos menores favorecem melhor relação sinal/ruído e maior sensibilidade, resultando em picos mais definidos e precisos. Assim, o tempo de 25 ms apresentou o melhor desempenho eletroanalítico, sendo adotado para as análises subsequentes. Por fim, para avaliar a influência da velocidade de varredura, foram realizados um estudo em diferentes taxas de variação de potencial em relação ao tempo e seus resultados estão apresentados Figura 58.

Figura 58 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão acetato ($\mu = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,0, variando a velocidade de varredura em eletrólito de pré-concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0 contendo Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Variação da intensidade de corrente de pico anódico (B). Relação entre a intensidade de corrente de pico em função da largura à meia altura para cada analito (C). Condições: potencial de $-1,0 \text{ V}$ por 120 s, $(v) = 5,3\text{--}50 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta E_P) = 100 \text{ mV}$ e $(t) = 25 \text{ ms}$;



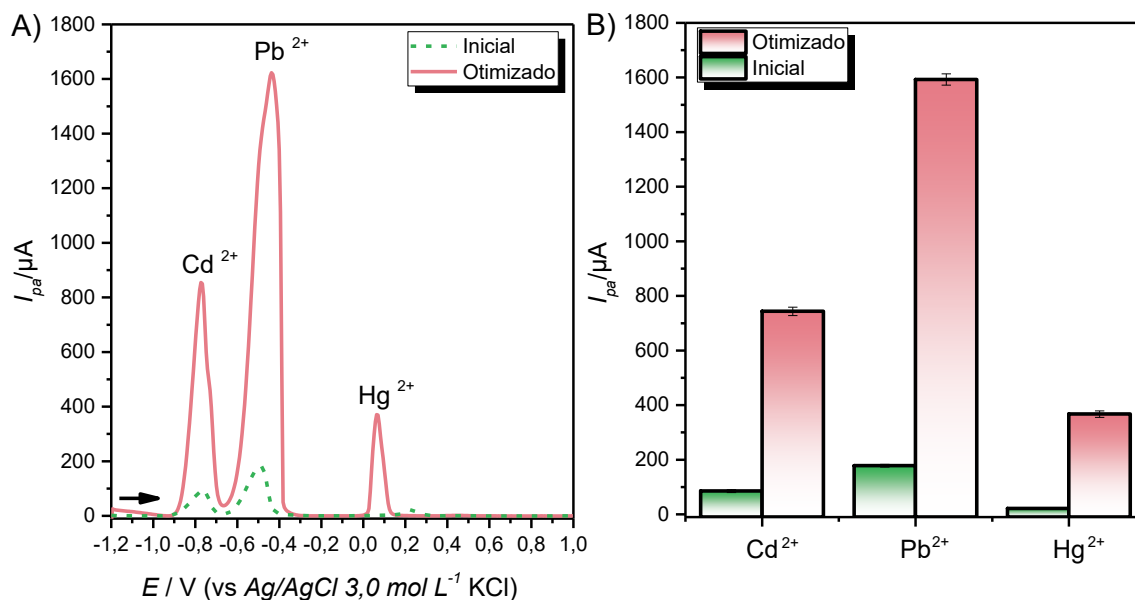
Na avaliação desse parâmetro instrumental, consideraram-se a largura, definição e intensidade dos picos faradaicos. Observou-se que a I_{pa} aumentou com a velocidade de varredura, porém acima de 30 mV s^{-1} o sinal estabilizou, sem ganhos adicionais na resolução. Velocidades muito altas reduzem o número de pontos no pico e podem comprometer a distinção entre espécies. Assim, a velocidade de 30 mV s^{-1} foi selecionada por oferecer boa estabilidade e definição dos sinais sem perda de resolução. Na Tabela 19 são apresentados os parâmetros analíticos e instrumentais que foram analisados e otimizados para esse estudo na detecção simultânea de íons metálicos e na Figura 59 são apresentados a comparação entre os voltamogramas antes e após o processo de otimização.

Tabela 19 – Condições estudadas para otimização dos parâmetros analíticos.

Parâmetro	Condição inicial	Variação estudada	Condição otimizada
Composição da Pasta de Carbono	20%	0 – 30%	25%
Eletrólito Suporte	Tampão acetato	Sulfato de potássio; Tampão B-R; Tampão fosfato; Tampão acetato com/sem correção da força iônica ($\mu = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$)	Tampão acetato com correção da força iônica ($\mu = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$)
pH eletrólito Suporte	5,0	4,0 – 8,0	4,0
Solução de pré-concentração	Tampão acetato	Sulfato de potássio; Tampão B-R; Tampão fosfato; Tampão acetato com/sem correção da força iônica ($\mu = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$)	Tampão acetato
pH solução de pré-concentração	5,0	4,0 – 8,0	7,0
Tempo de pré-concentração	5 min	30s – 30 min	5 min
Amplitude de pulso	100 mV	10 – 150 mV	100 mV
Tempo de pulso	25 ms	10 – 100 ms	25 ms
Velocidade de varredura	50 mV s ⁻¹	10 – 50 mV s ⁻¹	30 mV s ⁻¹

A partir da Figura 59 foi possível comparar as I_{pa} antes e depois das condições otimizadas, resultando em um aumento de aproximadamente 872% (de 88 para 855 μA), 785% (de 184 para 1628 μA) e 1400% (de 25 para 375 μA) na I_{pa} respectivamente para os íons de cádmio, chumbo e mercúrio, evidenciando uma resposta eficaz na detecção simultânea. Isso inicia a validação do método analítico desenvolvido, permitindo a aplicação do eletrodo de biocarvão CMA300 em amostras complexas.

Figura 59 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para os íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} inicialmente e após os parâmetros otimizados (A). Variação da intensidade de corrente de pico anódico (B).



4.2.55. Desempenho Analítico do Método Proposto

4.2.5.1. Curva Analítica Simultânea e Individual

Após a otimização das condições experimentais e instrumentais para a detecção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} , o método foi aplicado em análises simultâneas e individuais a fim de determinar a faixa linear de resposta do sensor proposto. As medidas voltamétricas simultâneas foram realizadas em concentrações de $1,0 \times 10^{-7} - 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para os três metais (Figura 60). Com base na curva analítica (Figura 60C), a faixa linear foi definida entre $1,0 \times 10^{-7} - 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} . As análises individuais, realizadas na mesma faixa de concentração, apresentaram comportamento semelhante, cujos voltamogramas (A) e curvas analíticas (B) estão reunidos na Figura 61.

Figura 60 – Voltamogramas de pulso diferencial simultâneos obtidos sob condições otimizadas em tampão acetato ($\mu = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,0, e eletrólito de pré-concentração em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0 contendo variações da concentração de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} , durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A), Inserido: Ampliação dos voltamogramas obtidos para o Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} . Variação da intensidade de corrente de pico anódico sob diferentes concentrações de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} ($0,1 - 50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) (B). Correlação linear entre a corrente de pico anódico e a concentração de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} na faixa de $0,1 - 5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (C). Condições: potencial de $-1,0 \text{ V}$ por 120 s , $(v) = 30 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta E_P) = 100 \text{ mV}$ e $(t) = 25 \text{ ms}$;

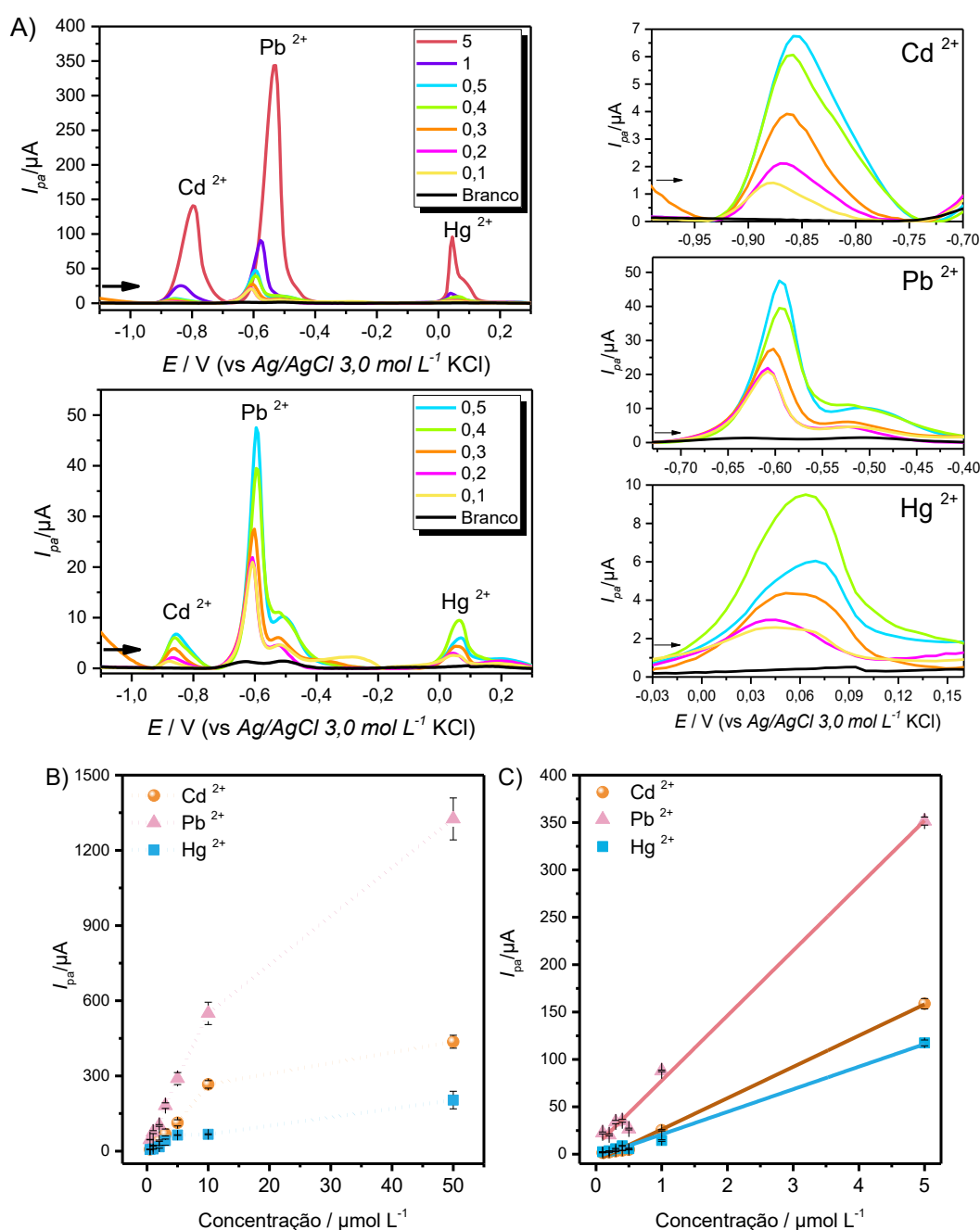
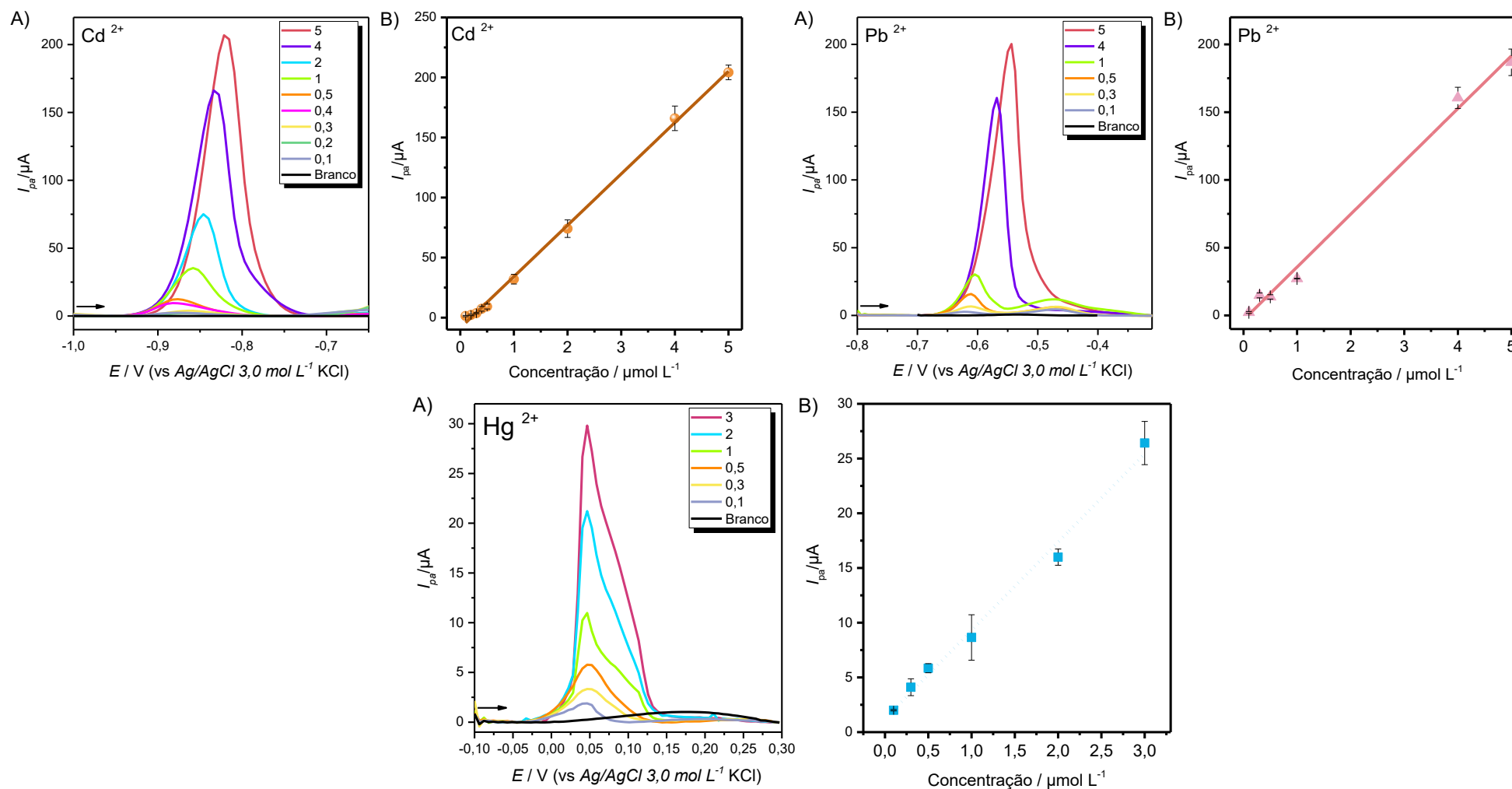


Figura 61 – Voltamogramas de pulso diferencial individuais obtidos sob condições otimizadas em tampão acetato ($\mu = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,0, e eletrólito de pré-concentração em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0 contendo variações da concentração de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} respectivamente, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Correlação linear entre a corrente de pico anódico e a concentração de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} na faixa de $0,1 - 5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (B). Condições: potencial de $-1,0 \text{ V}$ por 120 s , $(v) = 30 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta E_P) = 100 \text{ mV}$ e $(t) = 25 \text{ ms}$;



As curvas analíticas (Figura 61) apresentaram excelente linearidade entre a corrente de pico e a concentração dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} , com deslocamento dos potenciais de pico para valores mais positivos, atribuído à menor condutividade do eletrodo e à maior dificuldade do processo de oxidação. Para o cálculo dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), foi utilizado o desvio padrão (SD) das leituras da solução eletrolítica sem a presença dos analitos, na faixa de potencial correspondente à redução dos íons metálicos. Os cálculos seguiram as Equações 6 e 7, que relacionam LD e LQ à inclinação da reta, ou coeficiente angular (b), da curva analítica, representando o valor da sensibilidade do método.

$$LD = 3 \frac{SD}{b} \quad (\text{Equação 6})$$

$$LQ = 10 \frac{SD}{b} \quad (\text{Equação 7})$$

A reta resultante também foi utilizada para calcular o coeficiente de determinação (R^2), que confirmou a linearidade do método tanto para a detecção simultânea, quanto para a determinação individual de cada íon metálico em um significativo intervalo de resposta linear (LDR). As medições foram realizadas em triplicata ($n=3$), assegurando a reprodutibilidade dos resultados que estão reunidos na Tabela 20.

Tabela 20 – Comparativo entre os desempenhos analíticos simultâneos e individuais para o sensor CMA300 para determinação dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} .

Analito	Equação da regressão linear	R^2	Sensibilidade ($\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$)	LD	LQ
($\mu\text{mol L}^{-1}$)					
Simultânea (LDR 0,1 – 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$)					
Cd^{2+}	$I_{pa} = -6,5 + 32,90 \text{ Cd}^{2+}$	0,9979	32,90	0,0014	0,0047
Pb^{2+}	$I_{pa} = 12,49 + 67,99 \text{ Pb}^{2+}$	0,9986	67,99	0,0424	0,1413
Hg^{2+}	$I_{pa} = -2,82 + 23,80 \text{ Hg}^{2+}$	0,9934	23,80	0,0199	0,0664
Individual (LDR 0,1 – 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$)					
Cd^{2+}	$I_{pa} = -8,57 + 42,75 \text{ Cd}^{2+}$	0,9984	42,75	0,0011	0,0036
Pb^{2+}	$I_{pa} = 3,22 + 38,96 \text{ Pb}^{2+}$	0,9939	38,96	0,0112	0,0373
Hg^{2+}	$I_{pa} = 1,22 + 8,07 \text{ Hg}^{2+}$	0,9918	8,07	0,0319	0,1063

Na detecção simultânea, o Pb^{2+} demonstrou a maior sensibilidade (67,99 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$), seguido pelo Cd^{2+} com 32,90 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ e o Hg^{2+} com 23,80 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$. Esses resultados indicam que o sensor CMA300 responde mais

intensamente ao Pb^{2+} , já que maior sensibilidade implica uma corrente mais elevada para pequenas variações na concentração do analito, evidenciando sua maior capacidade de detecção em baixas concentrações. Esse comportamento está de acordo com sua maior retenção na superfície do eletrodo, confirmada pelas análises TEM-EDS (Figura 3A). O LD também segue essa tendência, com o Pb^{2+} apresentando o maior valor ($0,0424 \mu\text{mol L}^{-1}$), enquanto o Cd^{2+} teve o menor LD ($0,0014 \mu\text{mol L}^{-1}$), indicando que o sistema é mais sensível para detectar Cd^{2+} . Em contraste, os maiores LD e LQ para Hg^{2+} na detecção individual sugerem que o sistema é menos sensível ao Hg^{2+} , sendo necessário uma concentração mais elevada para garantir uma detecção e quantificação precisas.

Na detecção individual, observa-se um aumento na sensibilidade para o Cd^{2+} ($42,75 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$), enquanto a sensibilidade do Pb^{2+} ($38,96 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$) e Hg^{2+} ($8,07 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$) foi reduzida em comparação à detecção simultânea. Esse comportamento pode ser explicado pela ausência de interferência entre os metais na análise individual, especialmente para o Cd^{2+} , que se beneficiou de uma resposta mais acentuada.

Além disso, o LD e o LQ também melhoraram para o Cd^{2+} na análise individual (LD = $0,0011 \mu\text{mol}^{-1}$ e LQ = $0,0036 \mu\text{mol}^{-1}$), reforçando a maior precisão e sensibilidade da metodologia para esse metal. A Tabela 21 e apresenta uma comparação do desempenho analítico do sensor desenvolvido em relação a diversos sensores utilizados para a determinação dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} , conforme reportado na literatura.

A sensibilidade eletroquímica não depende apenas da quantidade de metal adsorvido na superfície do eletrodo, mas da eficiência das reações de oxidação e redução durante a etapa de redissolução. Embora o Pb^{2+} apresente maior teor superficial, conforme mostrado pela porcentagem atômica obtida por EDS, o Cd^{2+} demonstrou maior sensibilidade eletroquímica nas condições de detecção simultânea. Esse comportamento está associado a fatores cinéticos e termodinâmicos, como cinética redox mais favorável, melhor difusão e maior eficiência de transferência eletrônica do Cd^{2+} na interface sensor/solução. Além disso, competição por sítios ativos e interações metal-metal podem alterar a resposta voltamétrica, ampliando o sinal de certas espécies em relação à sua abundância superficial. Assim, a capacidade de adsorção e a resposta eletroquímica não são necessariamente proporcionais, pois envolvem mecanismos físico-químicos distintos.

Tabela 21 – Comparação entre diferentes eletrodos modificados para a determinação simultânea e individual de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} .

<i>Eletrodo</i>	<i>Analitos</i>	<i>LDR (mol L⁻¹)</i>	<i>LD (μmol L⁻¹)</i>	<i>Ref.,</i>
Simultâneos				
CMA300	Cd ²⁺	1,0 × 10 ⁻⁷ – 5,0 × 10 ⁻⁶	0,0014	*
	Pb ²⁺		0,0424	
	Hg ²⁺		0,0199	
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	Cd ²⁺	1,0 × 10 ⁻⁷ – 1,0 × 10 ⁻⁴	0,0561	[307]
	Pb ²⁺	1,0 × 10 ⁻⁷ – 8,0 × 10 ⁻⁵	0,0165	
	Hg ²⁺	1,0 × 10 ⁻⁷ – 1,0 × 10 ⁻⁴	0,0567	
TiO ₂ /CPE (1/5)	Pb ²⁺	2,0 × 10 ⁻⁶ – 8,0 × 10 ⁻⁶	0,00025	[308]
	Hg ²⁺	2,0 × 10 ⁻⁶ – 1,0 × 10 ⁻⁵	0,00822	
NFO@N-MWCNTs/CC	Cd ²⁺	4,4 × 10 ⁻⁷ – 6,7 × 10 ⁻⁷	0,00570	[309]
	Pb ²⁺	1,6 × 10 ⁻⁷ – 4,8 × 10 ⁻⁶	0,0340	
	Hg ²⁺	1,2 × 10 ⁻⁷ – 3,7 × 10 ⁻⁶	0,0430	
CCO@CNCs-2/GCE	Cd ²⁺	1,0 × 10 ⁻⁷ – 9,0 × 10 ⁻⁶	0,00113	[310]
	Pb ²⁺		0,00154	
Individual				
CMA300	Cd ²⁺	1,0 × 10 ⁻⁷ – 5,0 × 10 ⁻⁶	0,0011	*
	Pb ²⁺		0,0112	
	Hg ²⁺		0,0319	
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	Cd ²⁺	1,0 × 10 ⁻⁷ – 1,0 × 10 ⁻⁴	0,0204	[307]
	Pb ²⁺	1,0 × 10 ⁻⁸ – 1,0 × 10 ⁻⁴	0,0144	
	Hg ²⁺	1,0 × 10 ⁻⁷ – 1,0 × 10 ⁻⁴	0,0331	
TiO ₂ /CPE (1/5)	Pb ²⁺	3,0 × 10 ⁻⁷ – 2,0 × 10 ⁻⁶	0,0016	[308]
	Hg ²⁺	2,0 × 10 ⁻⁶ – 1,0 × 10 ⁻⁵	0,0152	
MSK-NPs@GRCPE	Cd ²⁺	5,0 × 10 ⁻¹¹ – 2,0 × 10 ⁻⁶	0,0054	[311]
NiWO ₄ /MWCNTs	Cd ²⁺	1,0 × 10 ⁻⁶ – 4,5 × 10 ⁻⁴	0,1200	[312]

*: Este trabalho; **$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$** : Eletrodo de carbono vítreo magnético com nanopartículas de Fe_3O_4 e uma camada de sílica; **TiO_2/CPE (1/5)**: Eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopartículas de titânio; **NFO@N-MWCNTs/CC**: Eletrodo compósito hierárquico de NiFe_2O_4 ancorado em nanotubos de carbono multicamadas dopados com nitrogênio em tecido de carbono; **CCO@CNCs-2/GCE**: Compósito poliédrico de cobalto/carbono dopado com nitrogênio derivado de ZIF-67 ligado a nanotubos de carbono de paredes múltiplas; **MSK-NPs@GRCPE**: Eletrodo de pasta de carbono reforçado com grafite modificado com nanopartículas de semente de manga; **NiWO₄/MWCNTs**: Compósito homogêneo de tungstato de níquel misturado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

O sensor CMA300 apresentou excelente desempenho eletroquímico na detecção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} , alcançando limites de detecção baixos ($0,0014 \mu\text{mol L}^{-1}$ para Cd^{2+}), superando sensores mais complexos, como o eletrodo de

carbono vítreo magnético com $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ [307] e o NiFe_2O_4 ancorado em nanotubos de carbono dopados com nitrogênio [309]. Embora os valores obtidos sejam superiores aos relatados para compósitos Co/N-ZIF-67 [310] e eletrodos com nanopartículas de titânio [308], esses materiais exigem síntese complexa e demorada, ao contrário do método simples e sustentável utilizado neste estudo.

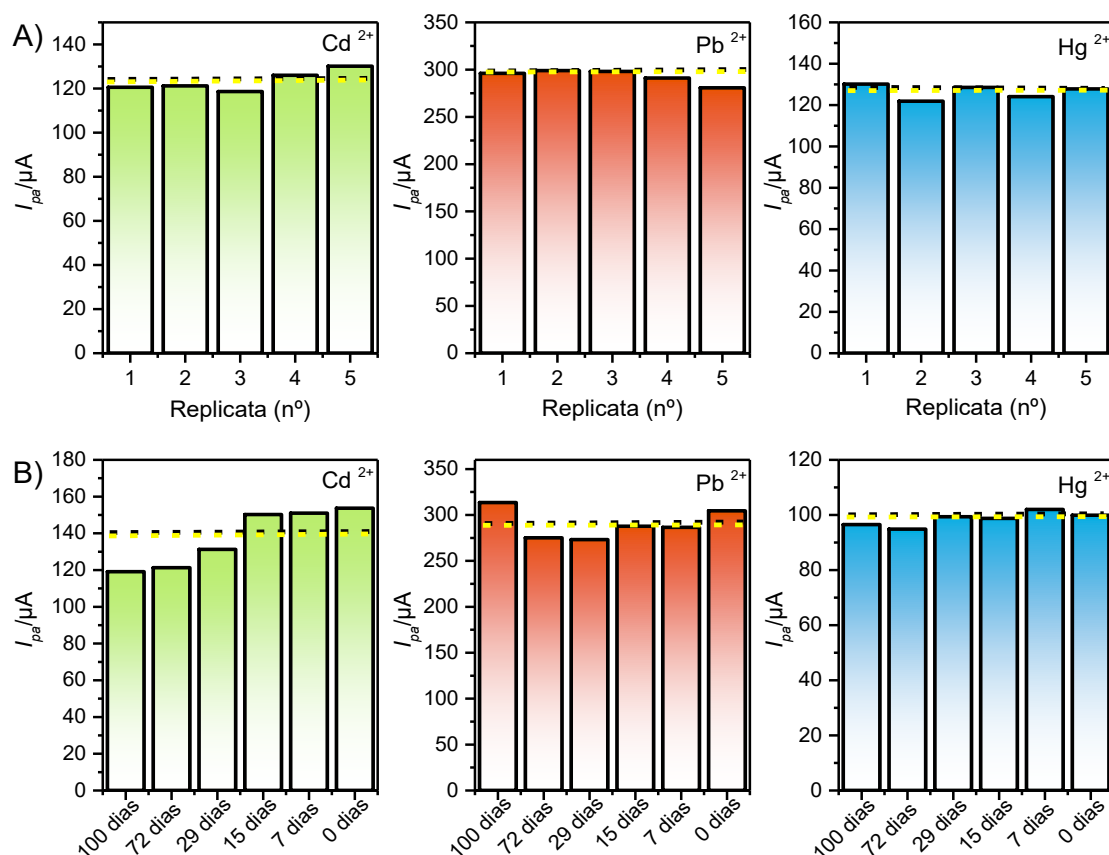
O CMA300 foi produzido de forma rápida, reprodutível e de baixo custo, destacando-se como alternativa viável para aplicações práticas que exigem eficiência e economia. As análises individuais também indicaram maior sensibilidade para Cd^{2+} , mostrando que o comportamento eletroquímico do sensor varia conforme o analito e as condições experimentais, o que reforça sua versatilidade e potencial para a detecção de metais pesados. Assim, o processo de preparo simplificado do CMA300, em comparação a eletrodos que demandam múltiplas etapas ou reagentes adicionais, não reduz a eficiência, mas melhora o desempenho. O material se destaca por sua sustentabilidade, baixo custo e excelente resposta analítica, configurando-se como uma alternativa econômica e eficiente a eletrodos comerciais, como o de carbono vítreo e o de diamante dopado com boro.

4.2.5.2. Repetibilidade intra e inter-dia

Para verificar a precisão do método, foram realizados testes de repetibilidade intra e inter-dia, assegurando a consistência analítica na determinação de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} (Figura 62).

Na Figura 62A foram analisados os resultados do estudo de repetibilidade intra-dia, reunindo as médias de todas as I_{pa} para Cd^{2+} ($121,20 \pm 4,45 \mu\text{A}$), Pb^{2+} ($296,04 \pm 7,46 \mu\text{A}$) e Hg^{2+} ($127,79 \pm 3,40 \mu\text{A}$) representadas pela linha tracejada. As I_{pa} se mantiveram estáveis, com variações dentro dos limites estabelecidos pelos critérios de aceitação do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), com base nos desvios padrões relativos (DPR) calculados de 3,67% para Cd^{2+} , 2,52% para Pb^{2+} e 2,66% para Hg^{2+} , o que é compatível com os critérios para repetibilidade. Segundo o INMETRO, os critérios de aceitação para repetibilidade estabelecidos com base para uma concentração de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ (0,001% de fração mássica, 10 ppm), o DPR máximo permitido é de 7,3%. Assim, os valores obtidos para os três analitos estão abaixo do limite permitido, indicando uma excelente repetibilidade analítica intra-dia para as concentrações de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} [313].

Figura 62 – Variações das correntes de pico anódicas para 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} utilizando o eletrodo modificado CMA300, dos estudos de repetibilidade intra-dia (A) e inter-dia (B). Condições: potencial de $-1,0$ V por 120 s, $(v) = 30 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta E_P) = 100 \text{ mV}$ e $(t) = 25 \text{ ms}$;



Já na Figura 62B referente ao estudo de repetibilidade inter-dia, foi obtido as médias de todas as I_{pa} para Cd^{2+} ($140,74 \pm 14,14 \mu\text{A}$), Pb^{2+} ($287,06 \pm 16,02 \mu\text{A}$) e Hg^{2+} ($99,05 \pm 2,54 \mu\text{A}$) também representadas pela linha tracejada. Os DPR para cada analito foram calculados, resultando em 10,05%, 5,58% e 2,57% respectivamente para Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} . Todos os valores de DPR estão abaixo do limite máximo permitido de 11% para concentrações de 10 ppm (0,001%), conforme os critérios de aceitação estabelecidos pelo INMETRO no Brasil [313].

Além disso, os resultados também estão em conformidade com os padrões internacionais, como as diretrizes da *Association of Official Analytical Collaboration* (AOAC), as recomendações da *Food and Drug Administration* (FDA) e os requisitos da *International Organization for Standardization* (ISO)/*International Electrotechnical Commission* (IEC) 17025, que geralmente aceitam valores de DPR abaixo de 15% para baixas concentrações [314–316].

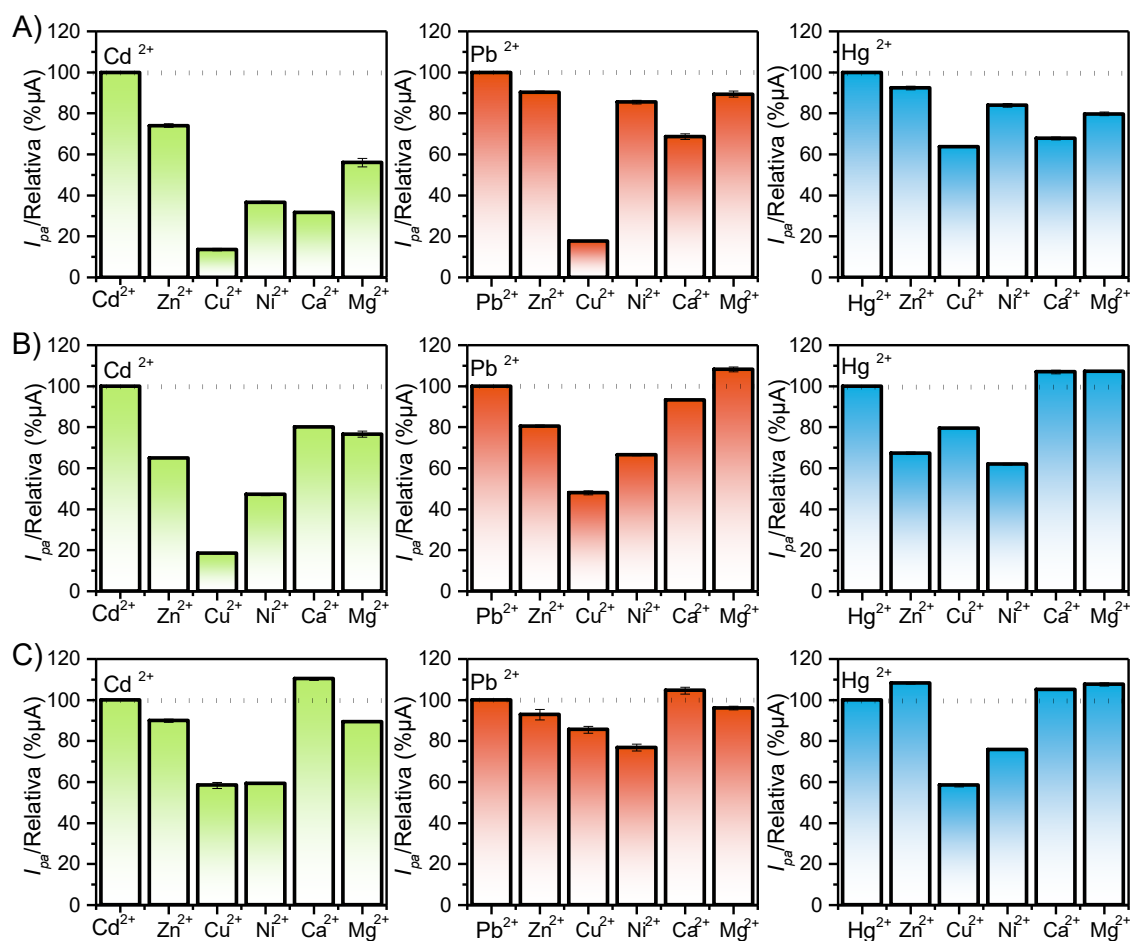
Esses resultados indicam que o método apresenta boa reprodutibilidade tanto no mesmo dia quanto em análises realizadas em dias diferentes,

reforçando a confiabilidade dos dados obtidos para a determinação dos íons metálicos.

4.2.5.3. Estudo de espécies concomitantes

Para os estudos de seletividade do CMA300, os comportamentos dos sinais analíticos dos metais foram avaliados na presença de várias espécies concomitantes. Cada espécie escolhida, além dos analitos, foi baseada nas diferentes matrizes selecionadas para compor as amostras reais desde produto de beleza até efluentes. Assim, foram testadas espécies com Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} adicionadas na solução de pré-concentração juntamente com os analitos com uma concentração fixa de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$, variando de 0,1, 1 e 10 vezes superior aos analitos (Figura 63).

Figura 63 – Variações das correntes de pico anódicos para $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} em função das substâncias concomitantes nas concentrações de $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (A) $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (B) e $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (C). Condições: potencial de $-1,0 \text{ V}$ por 120 s , $(v) = 30 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta E_P) = 100 \text{ mV}$ e $(t) = 25 \text{ ms}$;



Os resultados apresentados mostraram que houve interferências para todos as espécies testadas, sendo mais significativas (abaixo de 60%) nos sinais de determinação de cádmio para o maior nível de concentração contendo íons de Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Os íons de Cu^{2+} foram os que mais alteraram as correntes faradaicas do cádmio e do chumbo para a concentração 100 vezes maior ((Figura 63), devido ao potencial do Cu^{2+} (-0,2V (vs. Ag/AgCl)) deslocar ambos os analitos para potenciais mais positivos, ocorrendo uma sobreposição e consequentemente uma diminuição nas I_{pa} .

Já para o Ca^{2+} e Mg^{2+} demonstraram um comportamento interessante, em proporções menores não apenas interferem menos, mas em alguns casos, como na detecção de Hg^{2+} , até aumentam a resposta, sugerindo um possível efeito sinérgico.

Tabela 22 – Estudo de seletividade do eletrodo modificado com biocarvão do coco verde CMA300 para determinação dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} .

Analito	Espécies concomitantes				
	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CuSO_4	NiSO_4	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	$\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$
Concomitante:analito					
10:1					
Cd^{2+}	74,03 %	13,56 %	36,61 %	31,62 %	56,01 %
Pb^{2+}	90,34 %	17,73 %	85,48 %	68,58 %	89,35 %
Hg^{2+}	92,37 %	63,69 %	83,91 %	67,81 %	79,73 %
1:1					
Cd^{2+}	65,01 %	18,40 %	47,12 %	80,01 %	76,59 %
Pb^{2+}	80,41 %	48,01 %	66,39 %	93,23 %	108,25 %
Hg^{2+}	67,25 %	79,48 %	62,01 %	106,92 %	107,14 %
0,1:1					
Cd^{2+}	89,91 %	58,35 %	59,16 %	109,29 %	89,31 %
Pb^{2+}	92,86 %	85,51 %	76,75 %	104,56 %	96,05 %
Hg^{2+}	108,23 %	58,34 %	75,78 %	104,96 %	107,65 %

Eletrodos de pasta de carbono provenientes de biocarvões, apresentam estruturas carbonáceas com uma capacidade de interagir de diferentes maneiras como força iônicas, atração eletrostática e entre outros como já demonstrado anteriormente (4.2.35). Assim, de modo geral, possivelmente podemos relacionar essas interações com a diminuição dos analitos na presença das

espécies concomitantes através dos sinais voltamétricos. Deste modo, as espécies concomitantes podem ter influenciado no acúmulo dos íons metálicos na superfície do eletrodo durante a etapa de pré-concentração, competindo entre eles e os sítios ativos presentes no biocarvão [165].

Observou-se tanto a redução quanto o aumento acima de 100% nos sinais voltamétricos, atribuídos à maior força iônica do meio ou à semelhança química entre os íons interferentes e os analitos, que favorecem a difusão. Apesar dessas variações, o CMA300 manteve alta seletividade para os metais-alvo, demonstrando boa aplicabilidade em matrizes complexas. Para contornar possíveis interferências, aplicou-se o método de calibração interna com adição de padrão em concentração conhecida.

4.2.5.4. Determinação simultânea de metais pesados em amostra real

A matriz, por conter interferentes que podem mascarar ou alterar os sinais analíticos, influencia diretamente os resultados. O sensor desenvolvido foi aplicado na detecção simultânea de metais pesados em amostras complexas, como tintura capilar, esgoto bruto, água de torneira, cacau 100%, batom e água de lagoa, em diferentes concentrações Figura 64 .

As curvas analíticas obtidas apresentaram uma correlação linear cujo coeficiente de determinação apresentou uma média de $R^2 = 0,991$ e os valores calculados de recuperação estão reunidos na Tabela 23. Foi levando em consideração as concentrações na faixa de 10 ppb a 1 ppm (mg/kg) utilizadas na construção da curva de calibração com amostras reais, bem como os critérios de recuperação aceitáveis (60 a 115%) para essa faixa, definidos pela AOAC e descritos no pelo INMETRO [177]. Através da tabela, foi possível estabelecer uma relação entre o valor de concentração adicionado e o valor recuperado, sugerindo que as diferenças entre esses valores não são estatisticamente significativas, indicando concordância entre os dois conjuntos de valores dentro da margem de erro em um nível de confiança de 95%.

Na Tabela 23, os valores destacados em negrito correspondem àqueles que ficaram fora da faixa aceitável estabelecida pela AOAC. Esse comportamento pode ser atribuído ao efeito de matriz, causado pela presença de outros compostos nas amostras reais que podem interferir nos resultados mais satisfatórios nessa faixa de aceitação. Essas taxas de recuperação foram calculadas por extrapolação das curvas, revelando percentuais entre 55,98% e 142,57%. Esses resultados demonstram a aplicabilidade do método na determinação dos metais pesados estudados em amostras que não exigem etapas de pré-tratamento, como extração ou purificação, evidenciando a seletividade do método para os analitos avaliados.

Figura 64 – Correlação linear entre a corrente de pico anódico e a concentração de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} na faixa de $0,1 - 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tintura capilar (A), esgoto bruto (B), água de torneira (C), cacau 100% (D), batom (E) e água de lagoa (F).

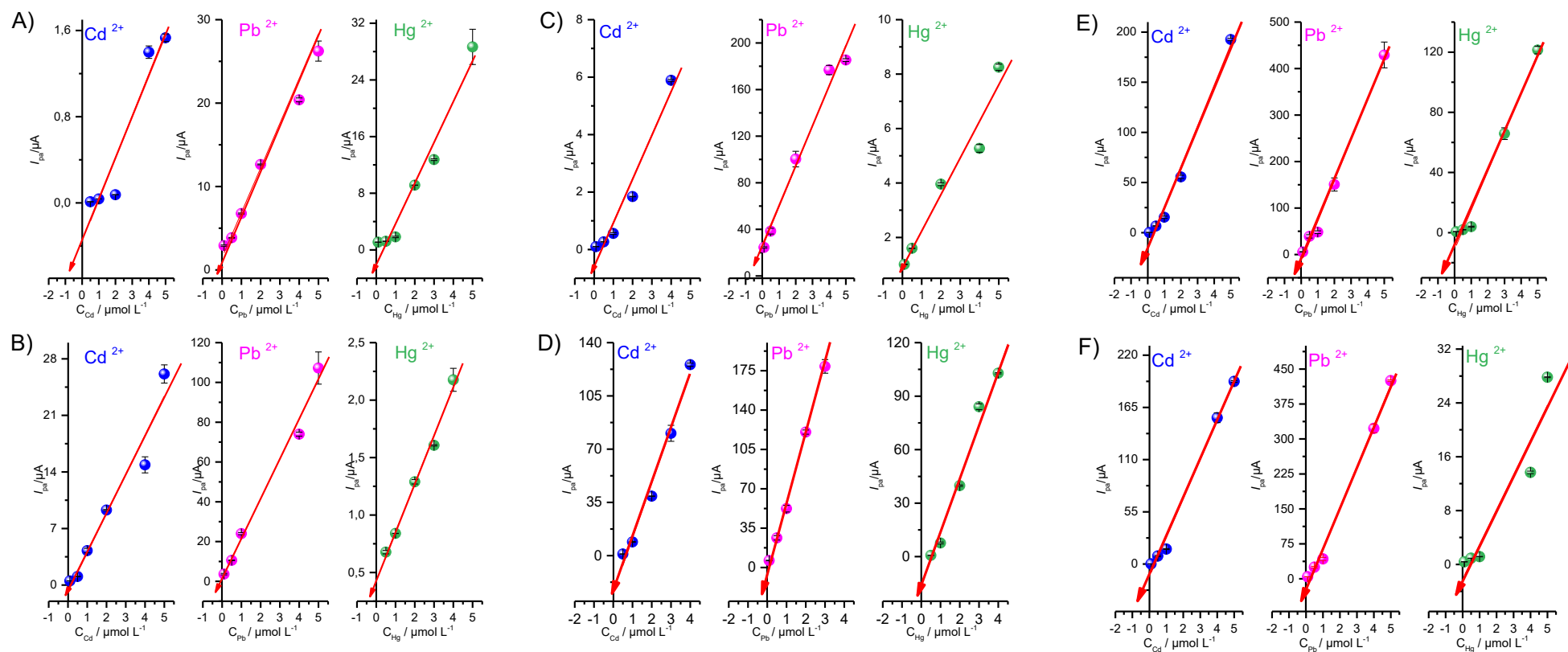


Tabela 23 – Valores de recuperação obtidos para detecção simultânea de Cd²⁺, Pb²⁺ e Hg²⁺ em diferentes matrizes (n = 6).

<i>Amostra</i>	<i>Analito</i>	$\frac{C1_{add}}{(\mu\text{mol L}^{-1})}$	$\frac{C1_{rec}}{(\mu\text{mol L}^{-1})}$	<i>Rec ± DPR (%)</i>	$\frac{C2_{add}}{(\mu\text{mol L}^{-1})}$	$\frac{C2_{rec}}{(\mu\text{mol L}^{-1})}$	<i>Rec ± DPR (%)</i>	$\frac{C3_{add}}{(\mu\text{mol L}^{-1})}$	$\frac{C3_{rec}}{(\mu\text{mol L}^{-1})}$	<i>Rec ± DPR (%)</i>
Tintura Capilar	Cd²⁺		1,02	101,92 ± 0,15		1,12	55,98 ± 0,07		4,88	97,55 ± 2,25
	Pb²⁺	1,02	0,97	97,08 ± 0,87	2,03	2,21	110,36 ± 0,40	5,01	5,07	101,34 ± 4,60
	Hg²⁺		0,66	66,46 ± 5,45		1,94	96,85 ± 0,18		5,34	106,76 ± 8,69
Esgoto Bruto	Cd²⁺		0,38	76,83 ± 0,55		1,05	104,55 ± 6,55		3,24	81,08 ± 6,72
	Pb²⁺	0,501	0,46	91,60 ± 1,38	1,004	1,13	112,77 ± 2,22	4,01	3,62	90,55 ± 1,35
	Hg²⁺		0,57	114,97 ± 2,23		0,96	96,24 ± 0,07		4,14	103,60 ± 4,59
Água de Torneira	Cd²⁺		0,56	111,66 ± 0,43		1,59	79,65 ± 0,31		4,25	106,25 ± 0,60
	Pb²⁺	0,503	0,40	80,31 ± 6,42	2,006	2,18	109,19 ± 6,68	4,03	4,38	109,62 ± 2,26
	Hg²⁺		0,51	102,58 ± 0,36		2,27	113,71 ± 1,31		3,26	81,41 ± 2,70
Cacau 100%	Cd²⁺		0,71	142,57 ± 4,55		1,74	86,96 ± 0,31		4,19	104,78 ± 0,80
	Pb²⁺	0,506	0,50	100,77 ± 7,29	2,004	1,99	99,66 ± 1,58	4,002	4,08	102,08 ± 0,23
	Hg²⁺		0,59	118,68 ± 0,14		1,88	94,09 ± 1,06		3,96	99,01 ± 0,34
Batom	Cd²⁺		0,55	110,02 ± 6,28		0,77	76,72 ± 7,47		5,13	102,64 ± 0,58
	Pb²⁺	0,513	0,63	126,45 ± 9,39	1,006	0,74	73,67 ± 6,12	5,04	5,08	101,50 ± 6,47
	Hg²⁺		0,50	100,64 ± 7,54		0,58	58,17 ± 8,22		5,10	101,98 ± 2,04
Água de lagoa	Cd²⁺		0,52	103,59 ± 8,43		0,70	69,74 ± 3,12		5,00	99,98 ± 0,49
	Pb²⁺	0,506	0,53	106,72 ± 7,76	1,01	0,74	73,58 ± 7,65	5,07	5,10	102,01 ± 0,38
	Hg²⁺		0,60	119,24 ± 1,44		0,64	64,28 ± 2,41		5,80	116,04 ± 0,21

C_{add}: Concentração adicionada; **C_{rec}**: Concentração recuperada; **Rec**: Recuperação relativa; **DPR**: Desvio padrão relativo.

4.2.65. Conclusões Parciais do Capítulo II

O sensor CMA300, desenvolvido a partir do mesocarpo do coco verde, oferece uma abordagem sustentável e ecologicamente correta para a detecção dos metais pesados estudados. Essa estratégia inovadora não apenas fornece um método funcional para a reutilização de resíduos agrícolas, mas também aborda preocupações ambientais ao dar um destino adequado a um subproduto comum. As propriedades únicas do mesocarpo, como sua alta área superficial e estrutura porosa, combinadas com uma técnica analítica robusta, permitiram o desenvolvimento de um sensor eletroquímico altamente sensível, seletivo e estável. O CMA300 demonstrou um desempenho analítico favorável, alcançando baixos limites de detecção e uma reprodutibilidade confiável, mesmo em matrizes complexas, como esgoto, cosméticos, cacau, água da torneira e água de lagoa.

Além disso, este estudo estabeleceu com sucesso uma análise cinética raramente relatada na literatura, investigando a concentração real dos metais na superfície do eletrodo durante o processo de "stripping" (remoção). Isso traz uma nova compreensão do comportamento eletroquímico dos analitos, fornecendo informações sobre os mecanismos de interação na interface do eletrodo, consolidando ainda mais a utilidade e a inovação do sensor CMA300 na detecção de metais pesados. O CMA300 é uma alternativa econômica e de fácil utilização, oferecendo desempenho similar ou superior ao de métodos convencionais, ao mesmo tempo em que é mais acessível. Este trabalho representa um avanço significativo na detecção de metais pesados, fornecendo uma solução prática, ecologicamente consciente e econômica para aplicações no mundo real.

Adicionalmente, o uso do mesocarpo do coco verde como matéria-prima para o sensor não apenas reduz o custo de produção, mas também promove a economia circular, ao transformar um resíduo agrícola em um produto de alto valor agregado. A técnica empregada no desenvolvimento do CMA300 pode ser adaptada para a detecção de outros poluentes, ampliando seu potencial de aplicação em áreas como monitoramento ambiental, controle de qualidade de alimentos e segurança industrial. A combinação de sustentabilidade, eficiência e baixo custo posiciona o CMA300 como uma ferramenta promissora para enfrentar os desafios globais relacionados à contaminação por metais pesados, contribuindo para a proteção da saúde humana e do meio ambiente.

4.3. Capítulo III: Determinação de Hormônio.

Capítulo III

Chemosphere 394 (2026) 144817



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere

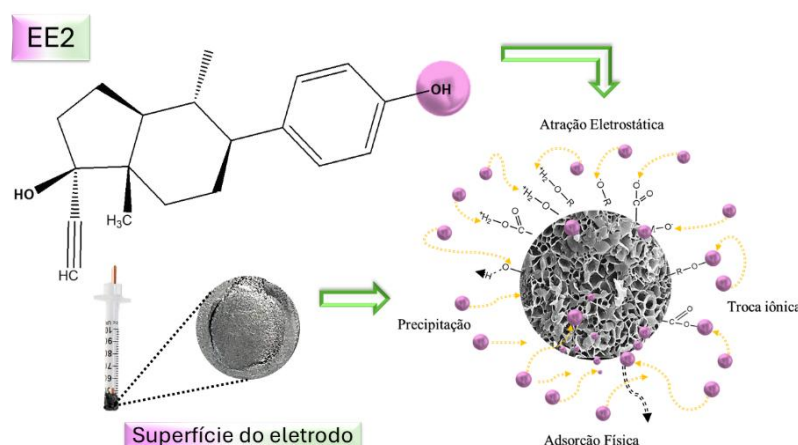
Waste-derived Au@Pd/activated biochar electrode for sensitive detection of 17 α -ethinylestradiol in water

Yslaine Andrade de Almeida^a, Marcos Vinícius Quirino dos Santos^a,
Honnara Santos Granja^a, Katlin Ivon Barrios Eguiluz^{b,c}, Eliana Midori Sussuchi^a,
Giancarlo Richard Salazar-Banda^{b,c}, Iara de Fatima Gimenez^a

^a Federal University of Sergipe, Department of Chemistry, Graduate Program in Chemistry, São Cristóvão, Sergipe, Brazil

^b Tiradentes University, Graduate Program in Process Engineering (PEP), Aracaju, Sergipe, Brazil

^c Institute of Technology and Research, Laboratory of Electrochemistry and Nanotechnology (LEN), Aracaju, Sergipe, Brazil

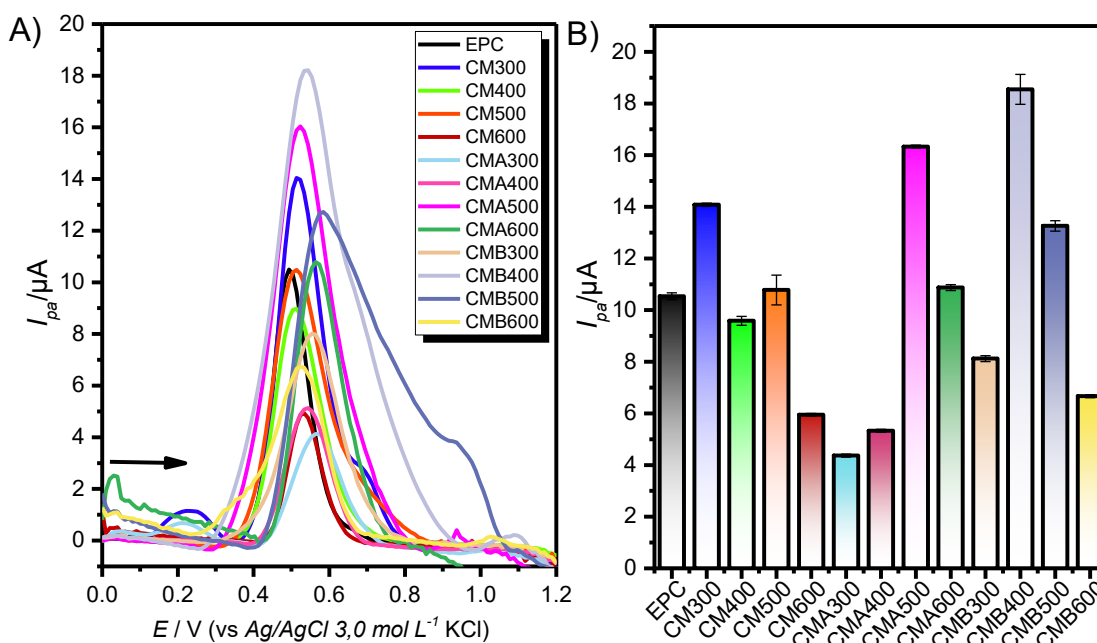


Este capítulo investiga eletrodos modificados com nanopartículas núcleo-casca de ouro-paládio (Au@Pd) para a detecção eletroquímica do 17 α -etinilestradiol (EE2) em diferentes matrizes aquosas. A incorporação dessas nanopartículas visa aprimorar a sensibilidade, seletividade e estabilidade da resposta eletroanalítica, favorecendo a quantificação de baixos níveis desse hormônio ambiental. O estudo contempla a otimização de parâmetros analíticos, como potencial de oxidação, tempo de acumulação (pré-concentração) e composição da superfície do eletrodo, bem como ensaios de desempenho (curvas analíticas, repetibilidade e avaliação de interferentes). A validação do método realizada em amostras reais destaca o potencial da plataforma eletroquímica modificada com Au@Pd como uma ferramenta promissora, sensível e acessível para o monitoramento de micropoluentes hormonais em contextos ambientais e sanitários.

4.3.1 Seleção do biocarvão mais eficiente para detecção de 17 α -etinilestradiol (EE2)

Foram realizados estudos comparativos entre diferentes biocarvões obtidos do mesocarpo do coco verde, ativados ou não, visando identificar o material mais eficaz na detecção voltamétrica do EE2. As análises por VPD, utilizando tampão PBS pH 7,4 com EE2 e seus resultados estão apresentados na Figura 65.

Figura 65 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão PBS pH 7,4 com o EPC e os biocarvões, com pré-concentração *in situ* em solução contendo EE2 $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, durante 5 minutos, sob agitação constante (A). Intensidade de corrente de pico anódico (I_{pa}) obtidos para os (B). Condições: Teor de modificante: 15%, (v) = 20 mV s⁻¹, (ΔE_P) = 100 mV e (t) = 10 ms.

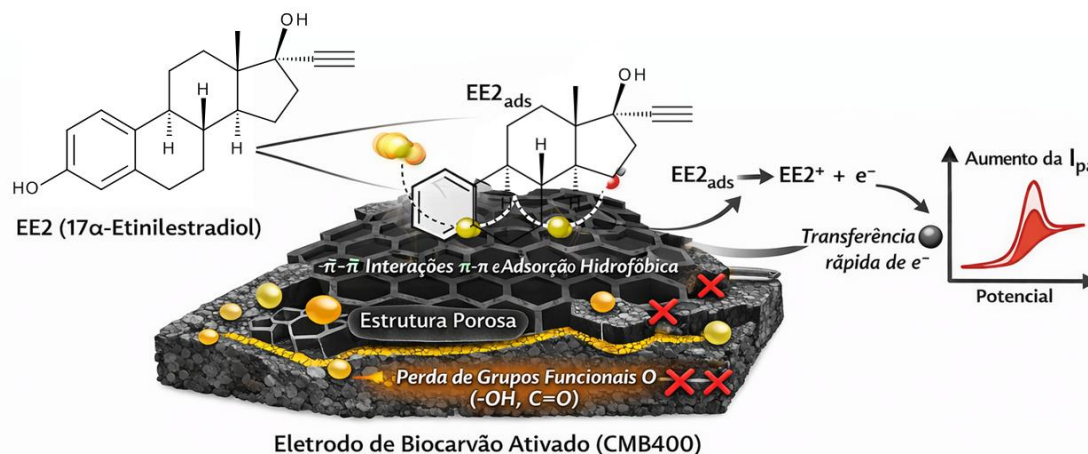


Com base nos voltamogramas obtidos, observou-se que todos os eletrodos apresentaram sinal relativo à presença de EE2 na sua superfície, evidenciando que todos os biocarvões apresentaram uma potencialidade para detecção dessa espécie hormonal. Porém, pensando em abordar apenas um grupo de eletrodo modificados para incorporação das nanopartículas (NPs) metálicas, foi escolhido aquele que obteve uma maior I_{pa} .

O BA quimicamente com KOH e pirolisado a 400 °C (CMB400) apresentou esse comportamento para o EE2, em comparação aos demais materiais testados. Esse desempenho pode estar relacionado às alterações estruturais promovidas por esse tratamento, a ativação alcalina, favorecendo o desenvolvimento de uma estrutura altamente porosa e uma superfície com maior grau de desordem morfológica. Esta propriedade foi evidenciada pelas micrografias com MEV (Figura 32 no capítulo I) o que contribui para o aumento

da área eletroativa e da condutividade do material. Uma possível proposta de mecanismo pode ser evidenciada na Figura 66.

Figura 66 – Esquema do mecanismo proposto para a detecção eletroquímica do 17 α -etinilestradiol (EE2) em eletrodo de biocarvão ativado (CMB400), destacando a adsorção do analito por interações π - π com domínios grafíticos e a transferência de carga favorecida pela elevada porosidade e condutividade do material.



Fonte: Autoria própria.

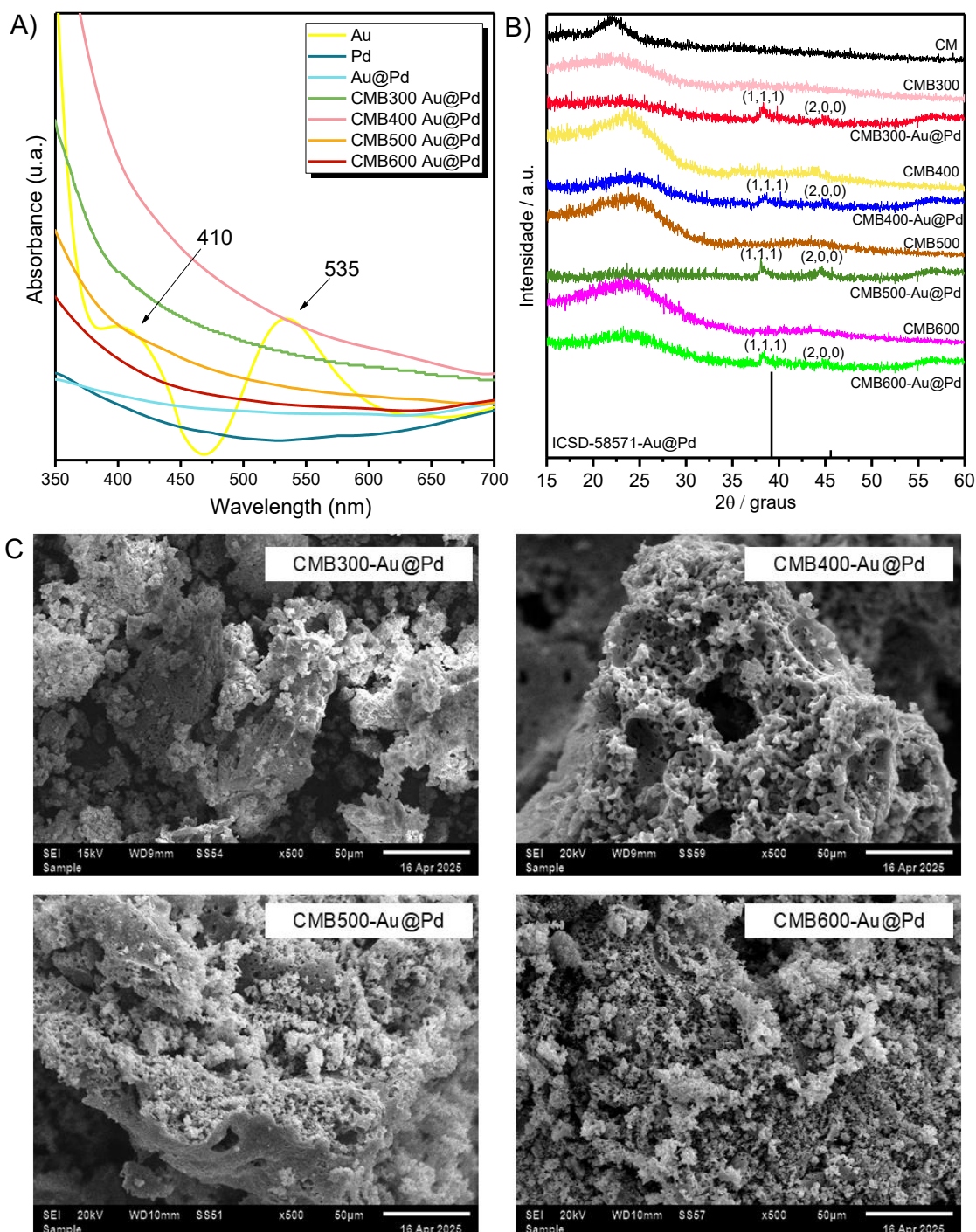
Além disso, a remoção de grupos funcionais oxigenados como (O-H), (C=O) e (C-O), conforme observado pela atenuação das bandas em 3328 e 1059 cm^{-1} , reduz a polaridade superficial e favorece a adsorção de compostos orgânicos apolares ou fracamente polares, como o EE2 [220]. O aumento da intensidade relativa das vibrações associadas aos anéis aromáticos (C=C) sugere maior carbonização e formação de domínios grafíticos, que favorecem a transferência de carga durante o processo redox. A redução de grupos funcionais oxigenados, aliada ao maior grau de grafitização, contribui para o comportamento eletroquímico superior observado no CMB400, justificando o aumento da I_{pa} e evidenciando sua eficácia.

4.3.2 Modificação do grupo de biocarvão com NPs metálicas (CMBX-Au@Pd)

Com base nos resultados anteriores, realizamos a incorporação das NPs metálicas de ouro (Au) e paládio (Pd) nos grupos de biocarvões ativados com KOH. Após a síntese dos biocarvões funcionalizados com as NPs Au@Pd, foi investigado se houve a presença dessas NPs no sobrenadante com o auxílio da Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-vis) após o tempo total de síntese, cujo resultado está apresentado Figura 67A.

Figura 67 – Espectros de absorção UV-Vis dos materiais CMB300, CMB400, CMB500 e CMB600 modificados com NPs Au@Pd, comparados com a amostra contendo apenas Au@Pd, Au e Pd isoladas (A). Difrátogramas de raios X do mesocarpo de coco verde (CM), BA com KOH (CMB) e biocarvões

funcionalizados com nanopartículas de Au@Pd (B). Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de biocarvões ativados com KOH incorporados com nanopartículas de Au@Pd, registradas com aumento de 500x (C).



No espectro obtido para as NPs de Au, observou-se claramente uma banda de ressonância plasmônica de superfície (SPR) centrada em aproximadamente 535 nm, atribuída às oscilações coletivas dos elétrons de condução na superfície das NPs de ouro, característica relacionada a diversos estudos na literatura [317,318]. Em contraste, as NPs de Pd isoladas não apresentaram banda SPR definida, o que é coerente com seu comportamento

óptico típico, já que o paládio possui uma resposta plasmônica fraca ou ausente na região visível, devido a processos de relaxação não-radiativa mais intensos.

Nas amostras contendo NPs Au@Pd, tanto isoladas quanto suportadas nos diferentes biocarvões, não foi observada a banda plasmônica característica do Au. Os espectros apresentaram perfis semelhantes aos das NPs de Pd puras, sem contribuição óptica evidente do ouro. Esse comportamento indica que a superfície das nanopartículas é majoritariamente composta por Pd, suprimindo a resposta plasmônica do núcleo de Au. Assim, é provável que as NPs apresentem morfologia do tipo *core-shell*, com núcleo de Au recoberto por uma casca de Pd, o que explica a ausência da banda SPR mesmo após a incorporação aos suportes de biocarvão, confirmando o predomínio do revestimento de Pd. Esses resultados estão em consonância com estudos prévios na literatura, que mostram que a deposição de uma camada de Pd sobre NPs de Au leva ao desaparecimento da banda SPR devido à blindagem óptica promovida pelo paládio [317–320].

Assim como no UV-vis foi analisado o sobrenadante para confirmar a presença das NPs, foram realizadas medidas de DRX das amostras com e sem a adição das NPs (Figura 67B). A amostra CM, referente ao mesocarpo do coco verde após o pré-tratamento físico, apresentou um perfil amorfo típico, com um halo difuso em torno de 23° (2θ) e ausência de picos definidos, comum em biomassas lignocelulósicas não carbonizadas. Após a ativação com KOH e a pirólise, houve uma reorganização estrutural da matriz carbonácea, mantendo caráter amorfo, porém com leve intensificação da banda entre 20 – 25° (2θ).

A incorporação das NPs Au@Pd nos biocarvões ativados resultou no surgimento de picos discretos em aproximadamente $39,9^\circ$ e $45,5^\circ$ (2θ), correspondentes aos planos (111) e (200) de uma fase cúbica de liga Au-Pd (ICSD-58571), ausentes nas amostras sem NPs, confirmando a deposição bem-sucedida dos metais mesmo numa concentração baixa de carga metálica (0,75%). A posição intermediária dos picos entre os valores típicos de Au⁰ e Pd⁰ (ICSD-52700 e ICSD-76148) podem sugerir a formação de uma liga metálica ou estrutura do tipo *core-shell* (Au@Pd), corroborada pela ausência da banda plasmônica de Au no UV-Vis, indicando recobrimento pelo Pd.

A presença das NPs foi confirmada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), que evidenciou a incorporação de Au e Pd em todas as amostras de biocarvão (Tabela 24). As concentrações dos metais variaram de acordo com a temperatura de pirólise, sendo que a amostra CMB500-Au@Pd apresentou os maiores teores de Au (0,132%) e Pd (0,024%). Já a CMB400-Au@Pd registrou os menores valores (Au: 0,076%; Pd: 0,008%), enquanto nas amostras CMB300-Au@Pd e CMB600-Au@Pd os teores voltaram a crescer, embora sem ultrapassar os níveis observados em CMB500-Au@Pd.

Esse comportamento pode ser atribuído as variações nos teores de Au e Pd e estão relacionados às mudanças estruturais do biocarvão com a

temperatura de pirólise. A 500 °C ocorre o equilíbrio entre porosidade e presença de sítios ativos, favorecendo maior ancoragem das NPs. Em temperaturas mais baixas, há menor área superficial, e em mais altas, perda de grupos funcionais e possível sinterização, resultando em menor incorporação metálica.

Tabela 24 – Composição elementar das amostras de biocarvão modificadas com Au e Pd (valores em massa%)

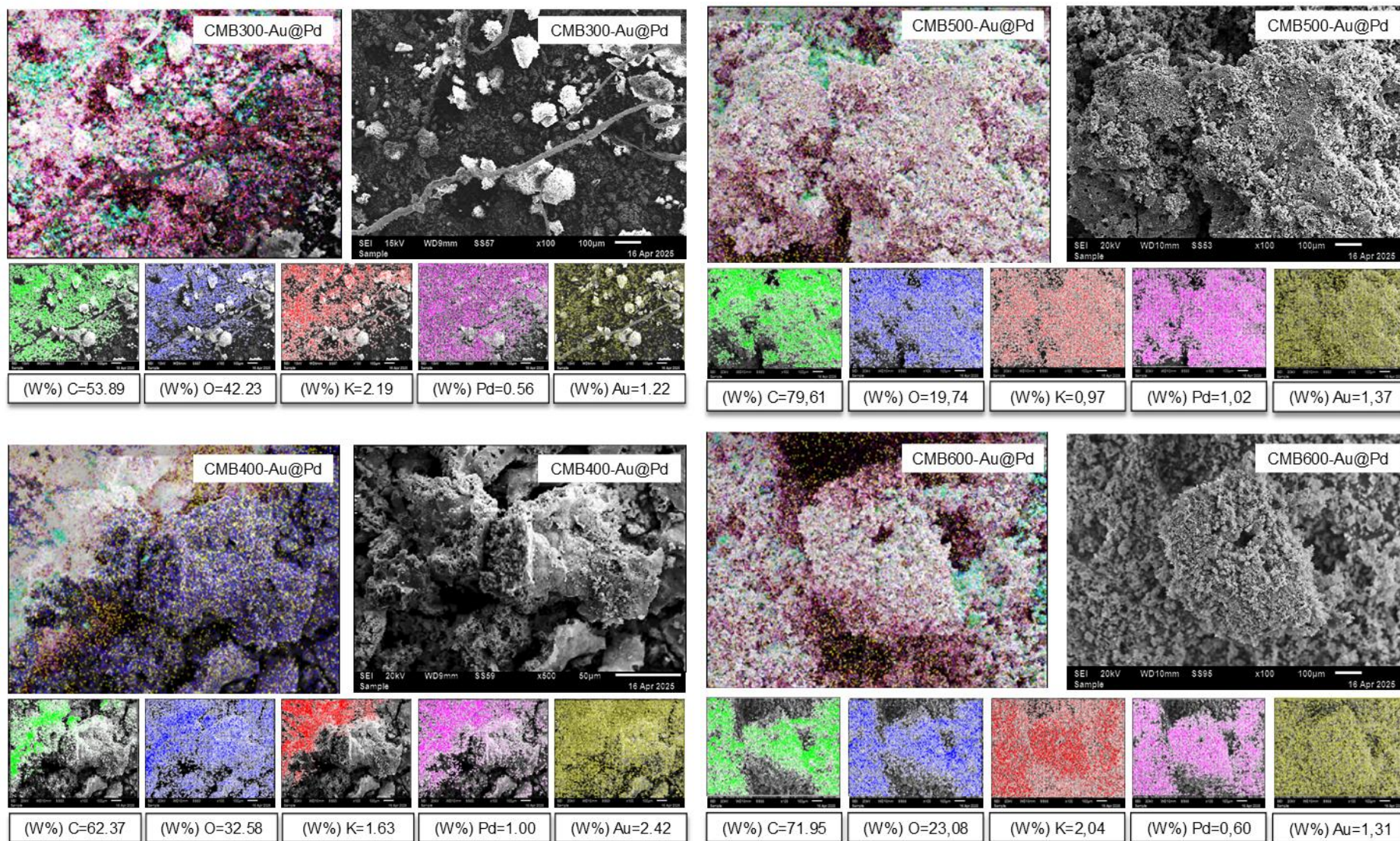
Amostra	C (%)	Au (%)	Pd (%)	Cl (%)	K (%)	Ca (%)
<i>CMB300-Au@Pd</i>	98,064	0,096	0,013	1,391	0,102	0,152
<i>CMB400-Au@Pd</i>	98,830	0,076	0,008	0,570	0,024	0,396
<i>CMB500-Au@Pd</i>	98,815	0,132	0,024	0,150	0,280	0,447
<i>CMB600-Au@Pd</i>	98,089	0,103	0,021	1,167	0,053	0,347

Além de Au e Pd, a análise EDX também identificou a presença de outros elementos como carbono (C), potássio (K), cloro (Cl) e cálcio (Ca). O carbono foi o elemento majoritário em todas as amostras, com teores superiores a 98%, o que confirma a predominância da matriz de biocarvão. A presença de potássio e cloro está associada ao processo de ativação com KOH, indicando a possível formação de resíduos como KCl. O cálcio, embora em menor proporção, pode estar relacionado a impurezas naturais da biomassa ou à própria ativação.

A variação nas concentrações de elementos como K, Cl e Ca entre as amostras podem modificar a composição superficial do biocarvão e, consequentemente, sua capacidade de ancorar as NPs. Pequenas quantidades desses elementos podem gerar defeitos e grupos ativos que favorecem a nucleação e a fixação de Au e Pd. No entanto, concentrações elevadas ou a presença de resíduos inorgânicos, como KCl ou carbonatos de cálcio, podem bloquear os poros e reduzir os sítios disponíveis, diminuindo a eficiência na formação e dispersão homogênea das NPs sobre a matriz carbonácea.

As imagens MEV (Figura 67C) dos biocarvões revelaram uma morfologia porosa e heterogênea, característica de materiais carbonáceos ativados e semelhantes aos biocarvões sem a presença das nanopartículas Au@Pd (Figura 32). Observa-se uma estrutura irregular com múltiplas cavidades e canais, resultantes do processo de ativação com KOH, que promove a formação de uma rede porosa. Comparando as amostras, nota-se que a morfologia variou ligeiramente em função das condições de síntese como a temperatura de ativação. A amostra CMB600-Au@Pd exibiu uma porosidade mais acentuada e uma distribuição aparentemente mais homogênea das nanopartículas metálicas, possivelmente devido à maior temperatura de tratamento. Em contraste, as amostras CMB300-Au@Pd e CM4B00-Au@Pd apresentaram poros menos uniformes e aglomerados de partículas, indicando que a temperatura de ativação influencia não apenas a estrutura do biocarvão, mas também a dispersão dos metais.

Figura 68 – Imagens de MEV dos biocarvões ativados com KOH em diferentes temperaturas de pirólise e incorporados com nanopartículas metálicas (100x) com mapeamento elemental correspondente via EDS.

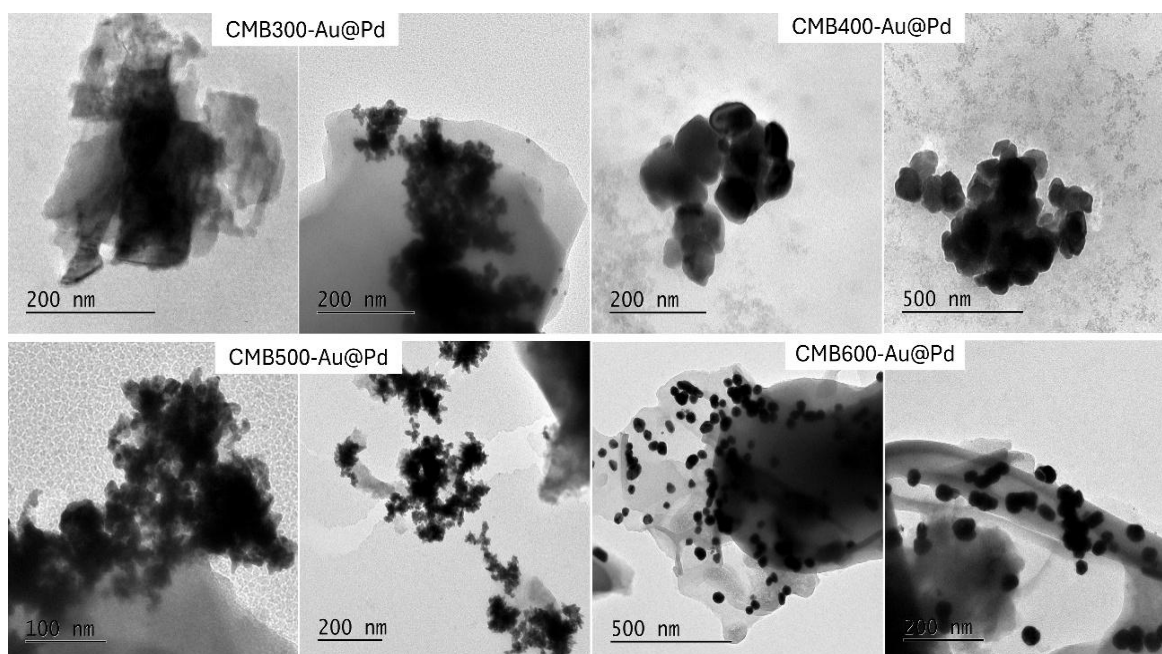


A comparação entre os dados de EDS (Figura 68) obtidos por MEV em comparação aos valores obtidos por EDX localizados na Tabela 24 revelaram diferenças importantes na composição elementar das amostras. Os teores de carbono medidos por MEV/EDS (53,89–79,61 massa%) são bem inferiores aos valores da tabela (acima de 98 massa%), o que pode ser explicado pela análise localizada do MEV, que avalia regiões específicas da superfície, possivelmente enriquecidas com impurezas ou metais.

Da mesma forma, os teores de Au (1,22–2,42 massa %) e Pd (0,56–1,02 massa %) foram significativamente maiores no MEV/EDS em comparação com a Tabela 24 (Au: até 0,132 massa %; Pd: até 0,024 massa %), indicando que esses metais estão concentrados na superfície, onde atuam como sítios ativos catalíticos. O potássio, resíduo do ativante KOH, também apresentou maior variação no MEV, reforçando a ideia de distribuição não homogênea. Essas diferenças mostraram que as análises EDS por MEV/EDS complementam os dados globais da Tabela 24, revelando a presença superficial e localizada dos metais.

A análise por TEM (Figura 69) mostrou que a temperatura de pirólise do biocarvão influencia a dispersão e morfologia das NPs Au@Pd. Em temperaturas baixas (CMB300 e CMB400), a matriz é menos porosa e as NPs se aglomeram irregularmente devido a sítios de ancoragem limitados [321]. Já a CMB500-Au@Pd apresenta rede porosa bem desenvolvida, dispersão uniforme, partículas esféricas menores e agregação reduzida, otimizando a área de superfície e acessibilidade aos poros [322].

Figura 69 – Imagens TEM de nanopartículas bimetálicas de Au@Pd suportadas em biocarvão do coco verde ativado por KOH preparado em diferentes temperaturas de pirólise: CMB300-Au@Pd, CMB400-Au@Pd, CMB500-Au@Pd e CMB600-Au@Pd em diversas ampliações.



Embora CMB600-Au@Pd também tenha apresentado boa dispersão, observou-se crescimento e coalescência das partículas esféricas, possivelmente decorrentes de sinterização em temperaturas mais elevadas. Portanto, optou-se por aprofundar a análise da morfologia do CMB500-Au@Pd (Figura 70), pois apresenta as características morfológicas mais favoráveis para aplicações catalíticas: nanopartículas de tamanhos menores, morfologia mais bem definida, elevada dispersão e uma estrutura de suporte adequada. Esse conjunto contribui para maior reatividade e estabilidade superficial [323–326].

Nessas diferentes ampliações, foi possível perceber uma boa dispersão das nanopartículas sobre a matriz carbonácea, com aglomerações moderadas e estrutura ramificada, indicando interação efetiva com o suporte. Na imagem de 80.000x e 100.000x (Figura 70E, F e G), as partículas metálicas apresentam morfologia esférica e tamanho nanométrico, evidenciando a formação de uma distribuição relativamente homogênea sobre o biocarvão sendo possível realizar um estudo sobre a distribuição do tamanho de partículas.

A distribuição do tamanho das partículas foi determinada com base na

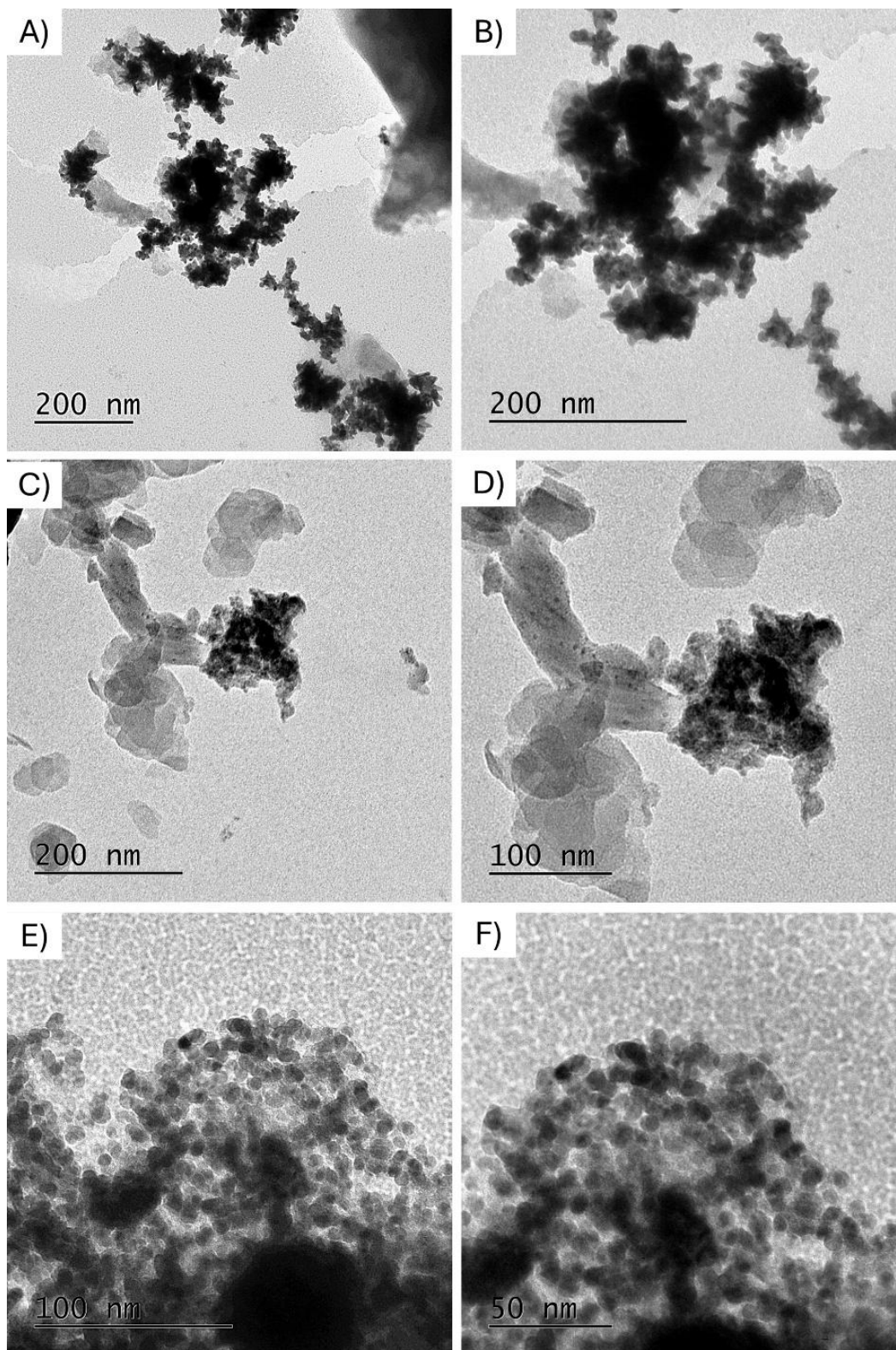
Figura 71E, utilizando o software Fiji (ImageJ) para contagem e medição manual de 406 nanopartículas de Au@Pd. O histograma mostra que os diâmetros estão concentrados principalmente na faixa de 6 a 10 nm, apresentando uma distribuição aproximadamente gaussiana, conforme indicado pela curva de ajuste vermelha. A predominância de partículas nessa faixa evidencia um processo de síntese bem controlado, com boa uniformidade no crescimento de nanopartículas suportadas em BA a 500 °C.

O padrão SAED (Figura 70H) apresenta anéis bem definidos correspondentes aos planos (111), ($\bar{1}\bar{1}1$), (002) e (022) de uma estrutura cúbica de face centrada (FCC), confirmando a natureza cristalina das nanopartículas de Au@Pd suportadas em BA por KOH a 500 °C onde foi utilizado o software CrysTBox para visualização cristalográfica e análise automatizada de difração de elétrons. Esses resultados são consistentes com os dados de DRX (Figura 67B), que mostraram picos de difração fracos em 39,9° e 45,5° (2 θ), atribuídos aos planos (111) e (200) das ligas Au-Pd (ICSD-58571).

Esses picos estavam ausentes nas amostras livres de NPs, confirmando a deposição bem-sucedida das nanopartículas no DRX. As posições intermediárias dos picos sugerem a formação de ligas ou uma estrutura núcleo-casca de Au@Pd, em concordância com os resultados de UV-Vis. Ambas as técnicas indicam que o suporte de carbono permanece amplamente amorfo, o que é benéfico para as propriedades da superfície.

Figura 70 – Imagens TEM de amostras de nanopartículas de Au@Pd suportadas em BA a 500 °C com ampliações de 20.000x (A), 40.000x (B), 30.000x (C), 50.000x (D), 80.000x (E), 100.000x (F e G). Padrão de difração de elétrons

(SAED) selecionado mostrando os anéis de difração característicos da estrutura cristalina cúbica de face centrada (FCC) do Au@Pd, com planos interplanares identificados (H).



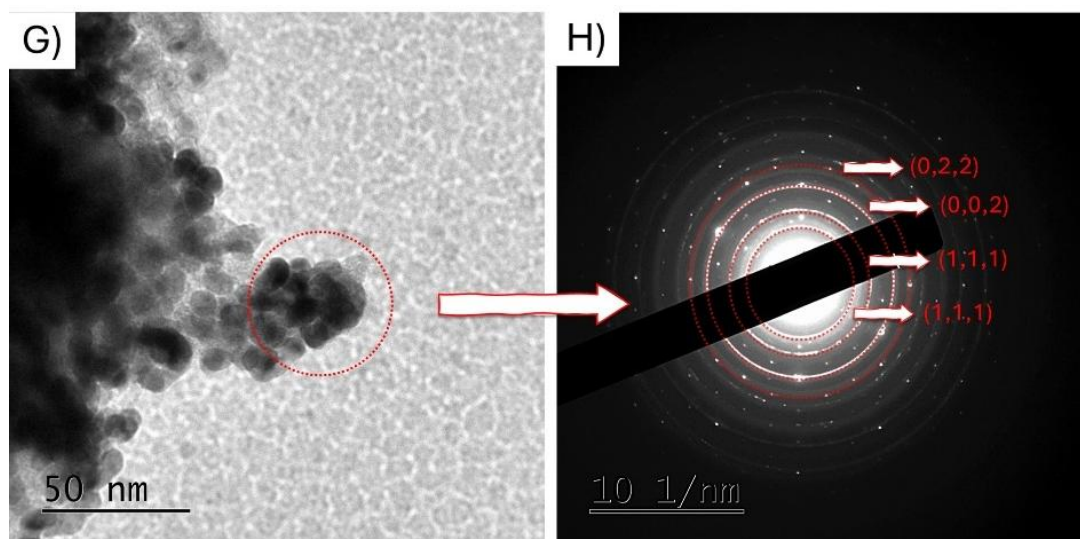
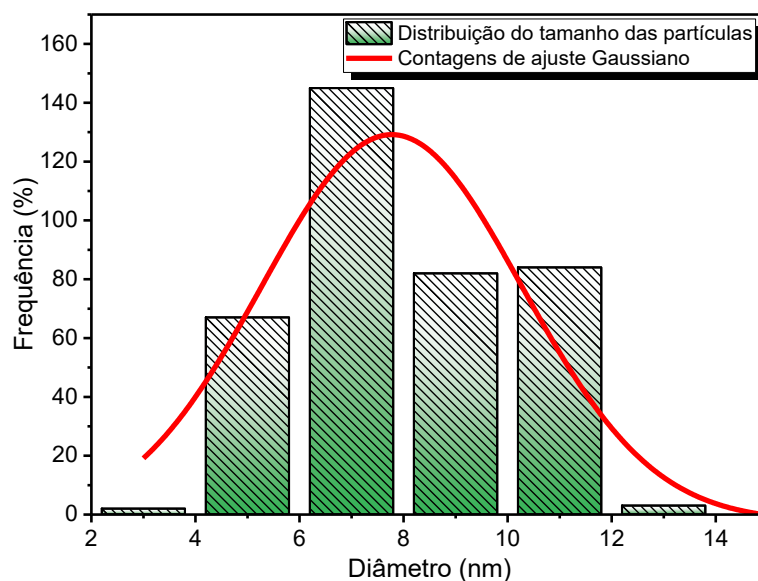


Figura 71 – Histograma de distribuição granulométrica de nanopartículas de Au@Pd suportadas em BA a 500 °C, obtido a partir de imagem de TEM (ampliação: 80.000×, Figura 70). A análise foi realizada medindo 406 partículas utilizando o software Fiji (ImageJ). A curva vermelha representa um ajuste gaussiano à distribuição granulométrica.



4.3.3. Comportamento eletroquímico dos biocarvões modificados com NPs metálicas (CMBX-Au@Pd) para detecção de EE2

Após o processo de incorporação das NPs, foram realizados testes eletroquímicos para evidenciar as diferenças de comportamento frente ao EE2, cujos resultados estão apresentados na Figura 72. A comparação entre os eletrodos modificados com NPs destaca o impacto da presença de EE2 na resposta eletroquímica (Figura 72A). Todos os eletrodos de CMBX-Au@Pd apresentaram um aumento pronunciado na corrente após a exposição ao analito, confirmando interações eletrocatalíticas favoráveis. Entre eles, o eletrodo

CMB500-Au@Pd-EE2 exibiu o maior aumento em I_{pa} , passando de 12,68 μA sem a adição das NPs (Figura 65A) para 28,74 μA , com um pico bem definido no potencial característico do EE2.

Apesar de apresentar uma $W_{1/2}$ ligeiramente maior do que o CMB600-Au@Pd-EE2, a maior densidade de corrente sugere uma maior densidade de sítios ativos e uma interação mais forte com o analito. Essas características são atribuídas à estrutura carbonácea otimizada obtida a 500°C. Esses resultados confirmam que a temperatura de ativação e pirólise desempenha um papel decisivo no desempenho dos eletrodos modificados, com 500°C emergindo como a condição mais adequada entre as estudadas.

Para avaliar as propriedades interfaciais, como o processo da transferência de carga e resistência dos eletrodos, realizou-se EIS para todos os eletrodos modificados com as nanopartículas e o EPC. Os resultados obtidos foram ajustados com base em um circuito equivalente representado por $R_s(R_{ct}||CPE)-W$, e estão apresentados na Figura 72B. A partir dos dados da Tabela 25, observa-se que a resistência da solução eletrolítica (R_s) apresentou valores relativamente baixos para todas as amostras analisadas indicando que a condutividade da solução foi eficiente e não representou um fator limitante na resposta eletroquímica dos sistemas.

Figura 72 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão PBS pH 7,4 com o EPC, comparativo entre os biocarvões com/sem NPs, com pré-concentração *in situ* em solução contendo EE2 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, durante 5 minutos, sob agitação constante(A). Condições: (v) = 20 mV s^{-1} , (ΔE_P) = 100 mV e (t) = 10 ms. Diagramas de Nyquist obtidos para o EPC e os eletrodos modificados com as nanopartículas em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ e $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl), sob condição de potencial de circuito aberto (B). Condições: varredura de frequência de 100 kHz a 0,1 Hz e amplitude de 10 mV. Inserção: circuito elétrico equivalente.

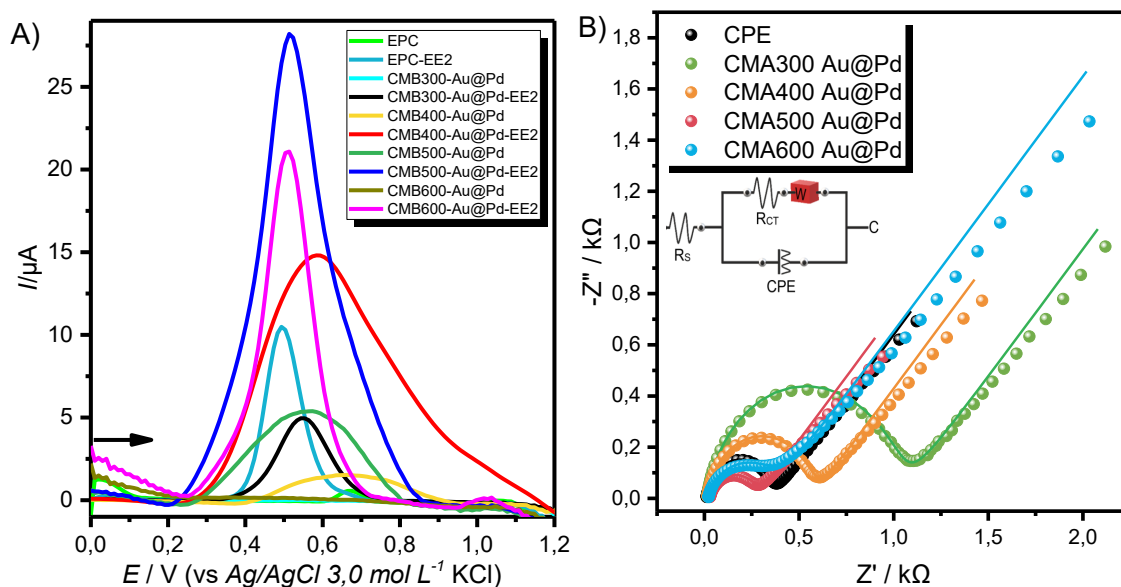


Tabela 25 – Os parâmetros do circuito equivalente dos eletrodos.

Amostra	EPC	CMB300- Au@Pd	CMB400- Au@Pd	CMB500- Au@Pd	CMB600- Au@Pd
$R_s (\Omega)$	11,302 $\pm 0,779$	14,369 $\pm 1,132$	15,827 $\pm 1,287$	26,728 $\pm 1,514$	19,591 $\pm 2,154$
$R_{CT} (\Omega)$	347 $\pm 0,335$	1015,8 $\pm 0,45$	558 $\pm 0,536$	252,16 $\pm 1,042$	352 $\pm 1,889$
$Y_0 (S.s^n)$	$1,27 \times 10^{-6}$ $\pm 2,175$	$8,32 \times 10^{-7}$ $\pm 2,397$	$8,12 \times 10^{-7}$ $\pm 3,478$	5, 21×10^{-6} $\pm 7,068$	$5,29 \times 10^{-6}$ $\pm 8,425$
n	0,8903 $\pm 0,233$	0,89517 $\pm 0,261$	0,89996 $\pm 0,371$	0,7759 $\pm 0,932$	0,78613 $\pm 1,091$
$W(S.s^{1/2})$	$1,22 \times 10^{-3}$ $\pm 0,549$	$8,49 \times 10^{-4}$ $\pm 1,151$	$1,044 \times 10^{-3}$ $\pm 1,088$	$5,33 \times 10^{-4}$ $\pm 1,374$	$1,42 \times 10^{-3}$ $\pm 1,24$
χ^2	0,008426	0,017932	0,024534	0,043803	0,087282

\pm os erros foram expressos como desvio padrão relativo (%).

O biocarvão modificado CMB500-Au@Pd apresentou o menor valor de resistência de transferência de carga ($R_{CT} = 252,16\Omega \pm 1,042\%$), indicando maior eficiência na condução eletrônica e melhor desempenho eletrocatalítico. Em contrapartida, o material CMB300-Au@Pd apresentou o maior valor de $R_{CT} = 1015,8\Omega \pm 0,45\%$, refletindo menor atividade catalítica. O parâmetro Y_0 , associado à capacitância da dupla camada, foi mais elevado para os materiais CMB500 e CMB600, sugerindo maior área eletroativa. O fator de homogeneidade n , com valores próximos de 1, indica comportamento quase ideal de capacitância distribuída para todos os materiais.

O parâmetro de Warburg (W) foi menor para o CMB500-Au@Pd, sugerindo melhor difusão de espécies eletroativas. Assim, o tratamento térmico a 500 °C proporcionou o melhor equilíbrio entre baixa resistência à transferência de carga e boa difusão de massa, tornando o CMB500-Au@Pd o material mais promissor entre os avaliados. Devido a isso, o eletrodo CMB500-Au@Pd foi escolhido para continuar os estudos posteriores, já que sua superfície funcionalizada com as NPs proporcionaram um melhor equilíbrio entre baixa resistência de transferência de carga, elevada capacitância da dupla camada e uma boa difusão de massa, sendo promissora para detecção em matrizes complexas.

4.3.4. Caracterização do eletrodo CMB500-Au@Pd

A eletroatividade do CMB500-Au@Pd foi avaliada considerando-se a média do aumento total das correntes dos picos anódicos (I_{pa}) e catódicos (I_{pc}) em função da raiz quadrada das velocidades de varredura investigadas ($v^{1/2}$). A Figura 73A apresenta os perfis dos voltamogramas cíclicos obtidos para os

eletrodos EPC e CMB500-Au@Pd e a Tabela 26 apresenta as variações dos potenciais (ΔE_p) entre os picos de oxidação e de redução e também a relação entre I_{pa} e I_{pc} .

Figura 73 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ (1,00 mmol L⁻¹ e 1,00 mol L⁻¹ de KCl), e os gráficos dos I_{pa} e I_{pc} em função da $v^{1/2}$ em variadas velocidades de varredura para o EPC (A) e CMB500-Au@Pd (B). Condições: (v) = 10-300 mV s⁻¹.

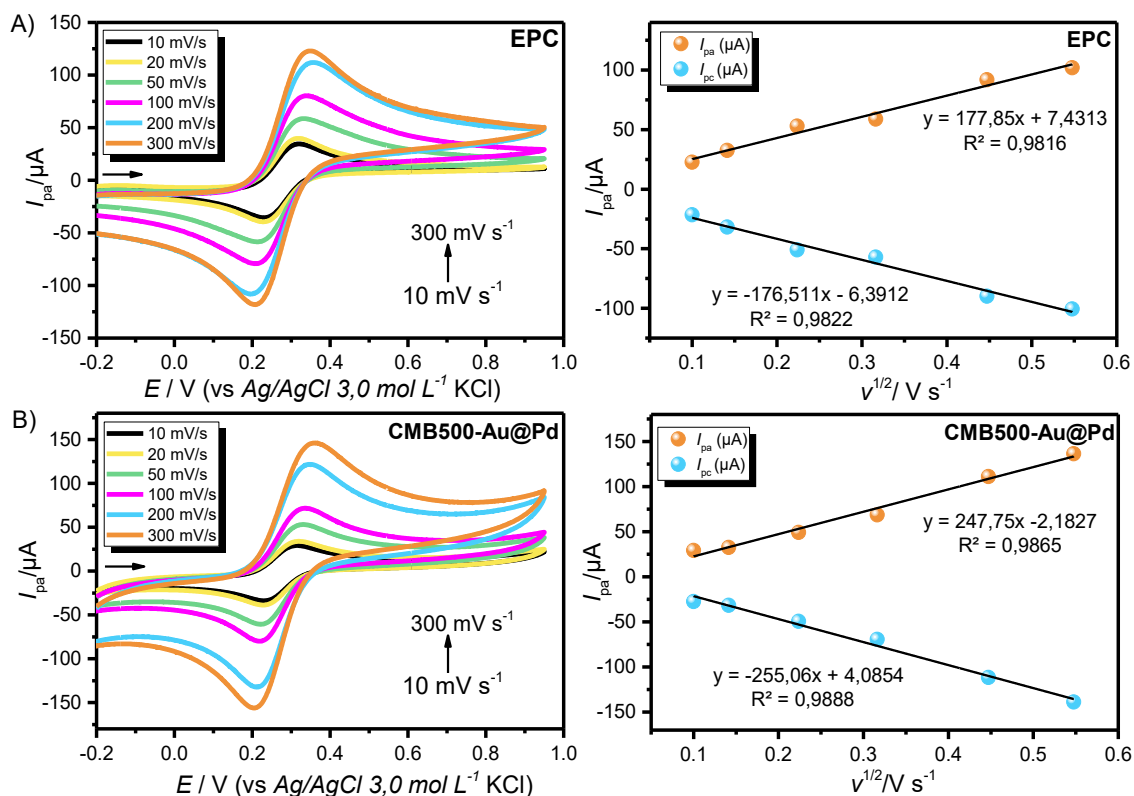


Tabela 26 – Valores obtidos de ΔE_p a relação entre I_{pa} e I_{pc} .

EPC			CMB500-Au@Pd		
v	ΔE_p	I_{pa} / I_{pc}	v	ΔE_p	I_{pa} / I_{pc}
10	81,17	1,02	10	74,77	1,06
20	84,38	1,03	20	82,24	1,04
50	89,72	1,04	50	92,93	1,00
100	86,51	1,03	100	100,41	0,99
200	146,33	1,02	200	118,56	0,99
300	127,10	1,02	300	129,25	0,98
Área Efetiva		0,295 cm²	Área Efetiva		0,326 cm²

ΔE_p corresponde a variação de potencial de pico em mV n⁻¹ (n é o número de elétrons envolvidos na reação); I_{pa} e I_{pc} são as correntes de pico anódico e catódico em A respectivamente; v é a Velocidade de varredura em mV s⁻¹.

Na Figura 73B, os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de biocarvão funcionalizado com as NPs CMB500-Au@Pd em solução contendo o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ aparecem por volta de +0,30 V (vs. Ag/AgCl) e +0,20 V (vs. Ag/AgCl), respectivamente ao potencial de oxidação e redução. Observa-se um alargamento dos picos com o aumento da velocidade de varredura, efeito associado à maior contribuição da corrente capacitiva. Os valores de ΔE_p variaram entre 74,77 e 129,25 mV n^{-1} e as razões I_{pa}/I_{pc} ficaram próximas da unidade (0,98–1,06), características de um processo *quasi-reversível* com deslocamento dos potenciais de pico proporcional à velocidade (o pico anódico se desloca para valores mais positivos, e o catódico, para mais negativos) [277–281].

A linearidade entre as correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($R^2 > 0,980$) sugere que os processos eletroquímicos são controlados por difusão (EPC e CMB500-Au@Pd). A área efetiva do eletrodo calculada pela equação de Randles-Sevcik foi de 0,326 cm^2 para o CMB500-Au@P, quase duas vezes superior à área geométrica (0,180 cm^2), indicando maior interação entre a superfície modificada do eletrodo modificado e a espécie eletroativa. Esses resultados destacam o desempenho aprimorado do CMB500-Au@Pd (0,326 cm^2) para aplicações eletroanalíticas em comparação ao EPC (0,295 cm^2).

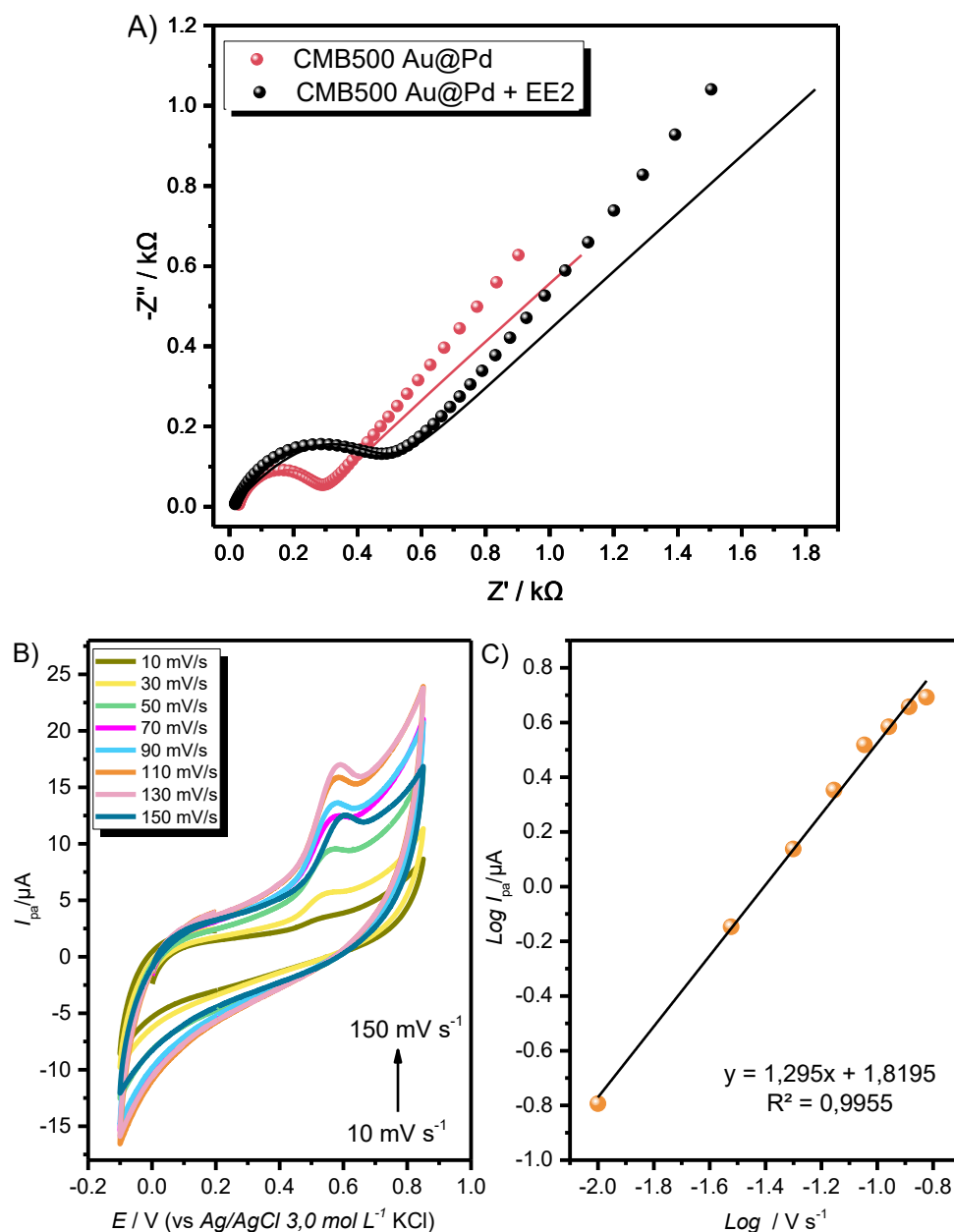
Conforme procedimento adotado nas seções anteriores, a EIS foi realizada para as diferentes amostras de biocarvão modificadas com nanopartículas de Au@Pd. Com base nos resultados, a amostra CMB500-Au@Pd foi selecionada para testes adicionais, a fim de avaliar o comportamento relacionado a transferência de carga e resistência do eletrodo antes e depois da exposição ao EE2; os resultados estão apresentados na Figura 74A. Observou-se um aumento expressivo na R_{CT} , que passou de $252,16 \Omega \pm 1,042\%$ (Tabela 25) para $474,0 \Omega \pm 2,548\%$, conforme indicado pelos ajustes do circuito equivalente.

Essa alteração foi acompanhada por uma variação perceptível no perfil do diagrama de Nyquist, com aumento no raio do semicírculo, típico da presença de uma barreira durante a transferência de elétrons. O incremento de R_{CT} é atribuído à possível adsorção de EE2 na superfície do eletrodo, que bloqueia sítios catalíticos disponíveis e dificulta a troca de carga entre o eletrólito e a superfície ativa.

O fator de homogeneidade (n) apresentou valores próximos de 1 tanto antes quanto após a interação com o EE2, indicando que o comportamento quase ideal de capacitância distribuída foi mantido. Embora haja uma pequena variação numérica (de 0,7759 para 0,699), os intervalos de incerteza se sobrepõem amplamente, demonstrando que não há diferença estatisticamente significativa entre as condições. Esses resultados confirmam que o composto teve uma interação eletroquímica eficiente com a superfície do eletrodo, demonstrando que o eletrodo CMB500-Au@Pd atua de forma eficaz como

sensor eletroquímico sensível ao EE2, com potencial aplicação em sistemas de monitoramento ambiental de micropoluentes.

Figura 74 – Diagramas de Nyquist obtidos para EPC e CMB500-Au@Pd em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ e $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl), sob condição de potencial de circuito aberto (A). Condições: varredura de frequência de 100 kHz a 0,1 Hz e amplitude de 10 mV. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução em tampão PBS pH 7,4 contendo EE2 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ obtidos para estudo de velocidade de varredura (B) e Gráfico do $\log I_{pa}$ vs. $\log v$ (C). Condições: (v) = 10–150 mV s^{-1} .



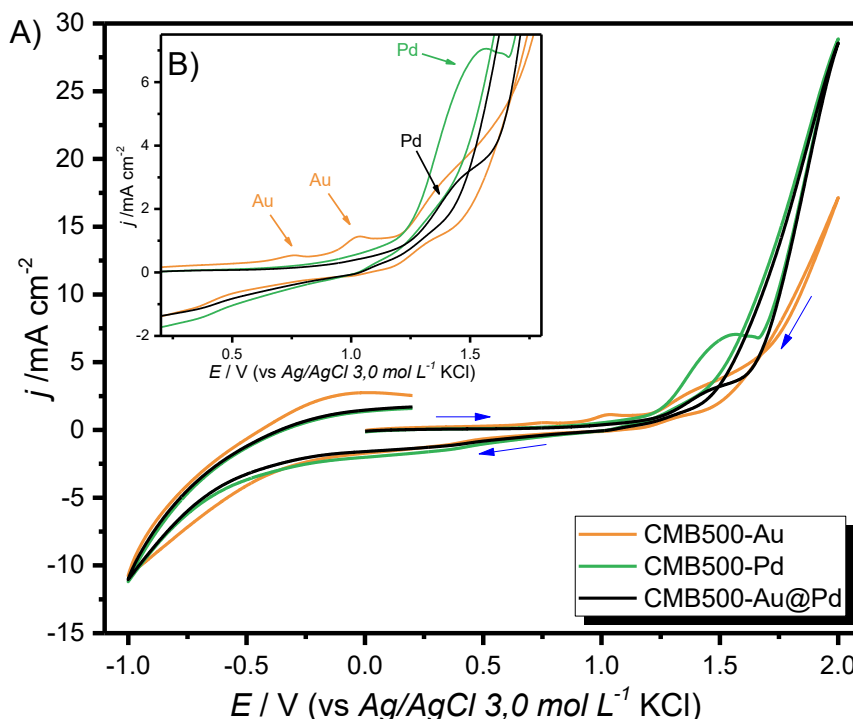
Também foi realizado o estudo do comportamento voltamétrico do EE2, com o objetivo de avaliar a reversibilidade do processo oxidativo por voltametria cíclica. Foram realizadas medições *in situ* na presença do analito sob as condições analíticas e instrumentais iniciais. os resultados encontram-se na

Figura 74B. Os voltamogramas não exibiram picos catódicos na varredura reversa, confirmando um processo de oxidação irreversível, no qual o EE2 não sofre redução ao potencial de retorno.

A relação entre $\log I_{pa}$ e $\log v$ (Figura 74C) apresentou correlação linear ($R^2 = 0,9955$) com inclinação de 1,295, indicando que a oxidação do EE2 é fortemente controlada por adsorção. Esse resultado evidencia a alta afinidade do EE2 pela superfície do eletrodo CMB500-Au@Pd, reforçando o caráter adsorptivo do processo e a elevada sensibilidade do sensor para detecção do analito em meio aquoso.

A fim de evidenciar a possível relação *core-shell* do eletrodo CMB500-Au@Pd, a Figura 75 apresenta as curvas realizadas por voltametria cíclica dos materiais CMB500-Au, CMB500-Pd e CMB500-Au@Pd utilizadas como base para investigar a natureza da arquitetura das nanopartículas para fins comparativos.

Figura 75 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução em tampão PBS pH 7,4 do eletrodo modificado com ouro (CMB500-Au), paládio (CMB500-Pd) em comparativo ao eletrodo composto por Au@Pd (CMB500-Au@Pd) (A). **Inserido:** Ampliação dos voltamogramas evidenciando as regiões de oxidações e reduções das nanopartículas (B). Condições: (v) = 100 mV s⁻¹.



Foi possível identificar picos relacionados às regiões catódicas e anódicas na comparação entre os eletrodos, mesmo com uma carga metálica de 0,75%. Na região anódica, observa-se um aumento na densidade de corrente, associado aos processos de oxidação dos metais presentes nos sistemas, evidenciado com clareza no gráfico inserido (Figura 75B). Ademais, verificou-se clara predominância de paládio na superfície do eletrodo CMB500-Au@Pd. Pois,

quando o material foi sintetizado apenas com nanopartículas de ouro (CMB500-Au), o voltamograma apresentou múltiplos picos de oxidação em torno de 0,75, 1,1 e 1,4 V(vs. Ag/AgCl), característicos das etapas de oxidação do ouro metálico.

Esses sinais estão completamente ausentes na curva correspondente ao eletrodo CMB500-Au@Pd. Por outro lado, seu perfil eletroquímico reproduz fielmente o do eletrodo sintetizado apenas com nanopartículas de paládio (CMB500-Pd), mostrando um único pico de oxidação bem definido em torno de 1,5 V(vs. Ag/AgCl), típico da oxidação de Pd para óxido de paládio. A ausência total de resposta eletroquímica atribuída ao ouro indica que esse metal não está acessível na superfície, o que sustenta fortemente a hipótese de uma arquitetura núcleo-casca, na qual o Au constitui o núcleo e o Pd forma a casca externa.

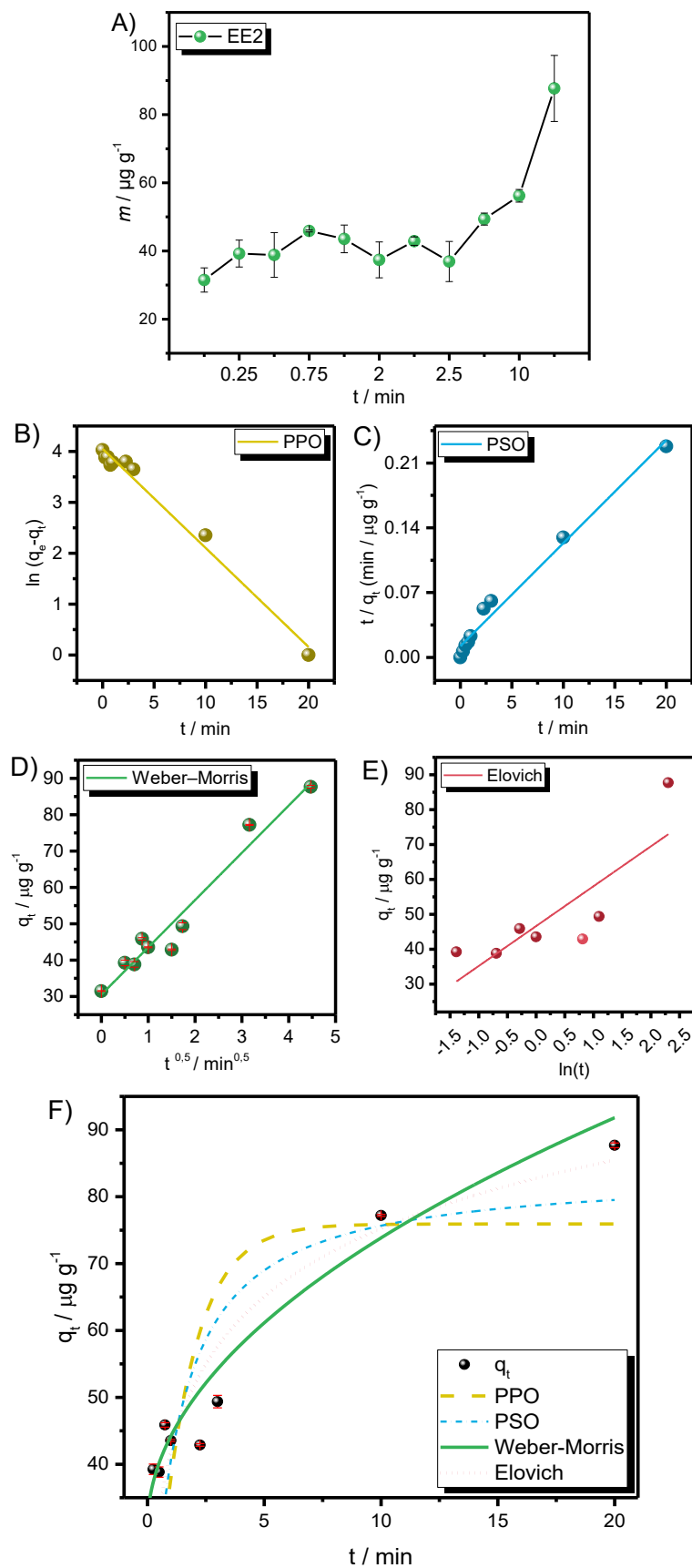
Ressalta-se que a carga metálica utilizada neste estudo está alinhada com valores reportados na literatura [130], a qual demonstra que a quantidade de metal incorporado impacta diretamente na intensidade do sinal voltamétrico associado. Assim, a menor carga metálica empregada resultou em uma resposta de menor intensidade, porém suficiente e adequada aos objetivos propostos. Esse fenômeno é consistente com os dados que foram obtidos por UV-VIS, previamente apresentados, nos quais apenas o comportamento do paládio foi identificado, em concordância com o pico de formação do paládio observado no voltamograma. Além disso, estudos de voltametria cíclica têm sido amplamente relatados na literatura para sistemas Au@Pd e Pd@Au, mostrando que o comportamento eletroquímico é dominado pelo metal da casca, enquanto o núcleo influencia sutilmente a estabilidade do óxido/metálico ou a densidade eletrônica da superfície [130,327–330].

4.3.5. Estimativa da Quantidade de EE2 Pré-concentrados sobre CMB500-Au@Pd

Assim como investigado no Capítulo II, a quantidade de analito relacionado as moléculas de EE2 na superfície do eletrodo também foi estimada a partir da Q conforme as Equações 3, 4 e 5. Seu resultado está evidenciado na Figura 76A. A quantidade de EE2 adsorvida na superfície do eletrodo aumentou gradualmente com o tempo de pré-concentração, atingindo um máximo em 20 minutos. Esse comportamento indica uma etapa inicial rápida, relacionada à ocupação de sítios de alta energia na superfície externa, seguida por uma fase mais lenta, controlada pela difusão do analito para microporos menos acessíveis. Vale ressaltar também que, mesmo em 0 min, há detecção imediata: tão logo o eletrodo foi imerso no eletrólito de suporte contendo o EE2, foi possível registrar um valor considerável de $31,48 \mu\text{g g}^{-1}$.

Figura 76 – Estudo da adsorção de EE2 ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão fosfato 0,1 M (pH 6,0). Variação da quantidade aparente de EE2 na superfície do eletrodo em função do tempo (A). Condições: $(v) = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $(\Delta_{EP}) = 100 \text{ mV}$ e

(t) = 10 ms. Análise cinética da adsorção de EE2 em CMB500–Au@Pd usando modelos linearizados (B-F). Ajuste cinético não linear (G).



O tamanho molecular do EE2 (aproximadamente 0,796 nm) é menor que o diâmetro médio dos poros do biocarvão (1,69 nm), permitindo assim livre acesso aos sítios ativos. Sua interação ocorre por adsorção física, via forças de Van der Waals, interações π - π e ligações de hidrogênio com grupos oxigenados, além de possível complexação nos sítios metálicos de Au@Pd. A presença dessas nanopartículas aumenta a ancoragem e a capacidade de pré-concentração do analito, confirmando o potencial do CMB500-Au@Pd como sensor sensível para contaminantes hormonais.

Com o objetivo de elucidar os mecanismos envolvidos na adsorção do etinilestradiol (EE2) pelo material CMB500-Au@Pd, foram avaliados diferentes modelos cinéticos por meio de ajustes linear e não linear (Tabela 17). Foram aplicados os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO), Weber-Morris (difusão intrapartícula) e Elovich. Os gráficos correspondentes, bem como os coeficientes de determinação (R^2) e as constantes cinéticas, estão apresentados nas Figura 76B-F e resumidos na Tabela 27, respectivamente.

Tabela 27 – Parâmetros cinéticos obtidos nos modelos avaliados para CMB500-Au@Pd frente a EE2.

Modelo	Linear		Não Linear	
	R^2	Constante	R^2	Constante
PPO	0,9849	k_1 : 0,194	-0,3631	k_1 : 0,6904
PSO	0,9821	k_2 : 0,011	-0,2904	k_2 : 0,0112
Weber-Morris	0,9579	k_{dif} : 12,996	0,9665	k_{dif} : 13,718
Elovich	0,6775	α : 673,68 β : 0,0874	-0,2365	α : 235,51 β : 0,0674

Os modelos de PPO e PSO apresentaram bom ajuste na forma linear (R^2 = 0,9849 e 0,9821, respectivamente), porém desempenho insatisfatório nos ajustes não lineares, indicando que não descrevem adequadamente o processo real de adsorção. Isso sugere que a adsorção do EE2 não ocorre apenas por interações rápidas ou puramente químicas, mas envolve etapas adicionais. O modelo de Elovich também não se ajustou bem (R^2 = 0,6775), descartando a hipótese de influência predominante da heterogeneidade superficial.

Entre os modelos avaliados, o de Weber–Morris foi o mais consistente, com bons ajustes linear (R^2 = 0,9579) e não linear (R^2 = 0,9665). Esses resultados indicam que a difusão intrapartícula é a principal etapa controladora da adsorção, reforçada pela alta constante de difusão (k_{dif} = 13,718) e pela adsorção imediata observada (31,48 $\mu\text{g g}^{-1}$ em 0 s), o que evidencia uma rápida fixação superficial seguida de difusão para os poros internos do material.

Na literatura, os estudos sobre a remoção e o comportamento do EE2 em processos físico-químicos concentram-se predominantemente em métodos convencionais de adsorção utilizando materiais porosos, como carvão ativado, argilas, grafeno e nanocompósitos [147,148,331–333]. Nesses estudos, a cinética da adsorção é geralmente avaliada a partir da concentração residual de EE2 em solução ao longo do tempo, aplicando modelos clássicos como os que foram aplicados nesse estudo. Contudo, tais modelos oferecem alcance limitado para elucidar os mecanismos moleculares envolvidos diretamente na interface sólido-líquido, principalmente em contextos eletroquímicos.

Embora existam diversas pesquisas em eletroquímica ambiental e sensores aplicados à detecção de hormônios, não foram encontrados estudos que avaliem a cinética de adsorção do EE2 em eletrodos com base na quantidade adsorvida ao longo do tempo. A literatura carece de trabalhos que utilizem a cobertura superficial ou massa adsorvida como parâmetro central para ajuste de modelos cinéticos. Essa lacuna motiva a proposta deste trabalho, que se diferencia ao investigar a adsorção de EE2 diretamente na superfície do eletrodo, quantificando-a em função do tempo e aplicando modelos cinéticos apropriados. Essa abordagem contribui para uma melhor compreensão dos processos interfaciais e para o desenvolvimento de técnicas mais eficientes de remoção e detecção de contaminantes endócrinos em sistemas eletroquímicos.

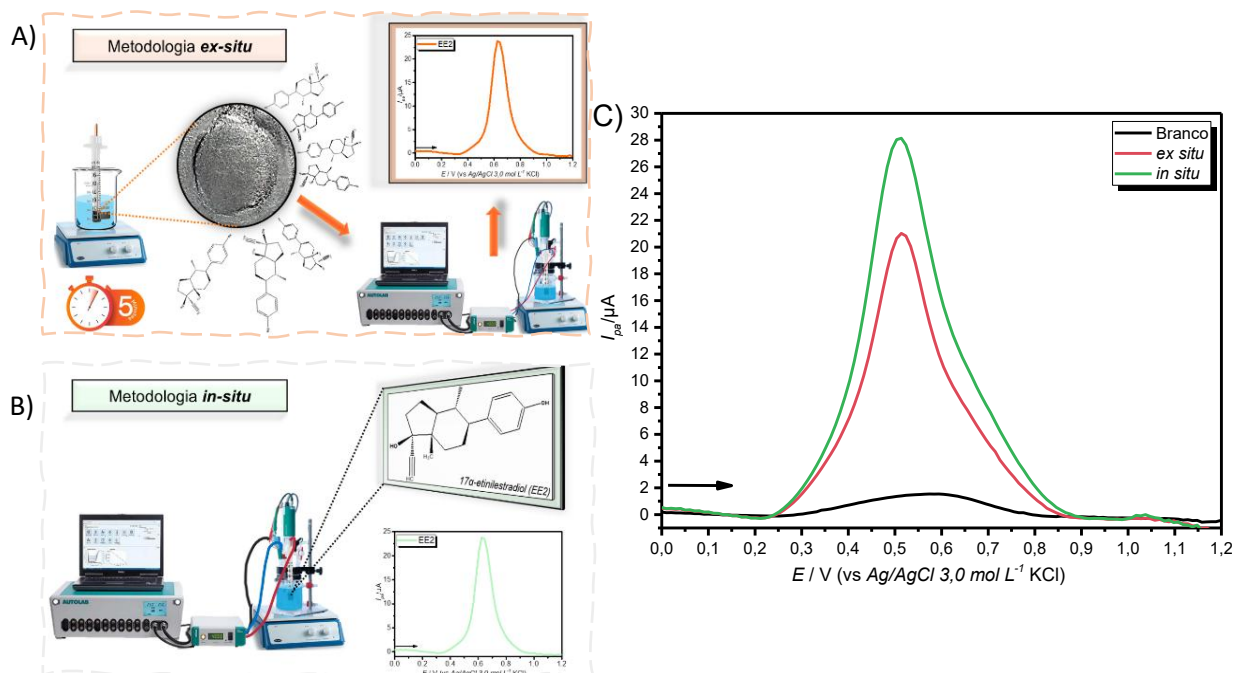
4.3.6. Otimização do eletrodo CMB500-Au@Pd

Antes da etapa de otimização, foram realizados testes comparativos entre as metodologias *ex situ* e *in situ* para avaliar a abordagem mais eficiente, utilizando o eletrodo modificado CMB500-Au@Pd. Na metodologia *ex situ*, a pré-concentração do EE2 ocorre separadamente em célula eletroquímica distinta; em seguida, o eletrodo é transferido para outra célula contendo apenas o eletrólito de suporte para a etapa de leitura.

Este procedimento foi utilizado nas análises por VPD e nas etapas iniciais de otimização. Já na metodologia *in situ*, a pré-concentração do analito e a medição eletroquímica ocorrem na mesma célula, permitindo análises diretas e sendo mais eficiente em relação as etapas de otimização. As metodologias estão esquematizadas na Figura 77AB, e os resultados correspondentes na Figura 77C.

Esse estudo inicial permitiu identificar as condições operacionais mais adequadas para o uso do sensor eletroquímico baseado no CMB500-Au@Pd. Os resultados indicaram que a análise *in situ* apresentou uma maior I_{pa} , em relação à metodologia *ex situ*. Esse desempenho superior pode estar relacionado a ajustes no potencial de deposição, ao tempo de pré-concentração e/ou à utilização de materiais modificadores da superfície eletroquímica, que favorecem, em tempo real, a adsorção do EE2 durante a etapa de medida.

Figura 77 – Representação esquemática das metodologias de análise *ex situ* (A) e *in situ* (B). Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão PBS pH 7,4 com o EPC e o comparativo entre as metodologias *ex situ* e *in situ* para a detecção de EE2, com pré-concentração em solução contendo EE2 $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, durante 5 minutos, sob agitação constante (C). Condições: (ν) = 20 mV s⁻¹, (ΔE_P) = 100 mV e (t) = 10 ms.



A vantagem dessa metodologia está não apenas na sensibilidade, mas também na praticidade, pois elimina etapas adicionais de preparo do eletrodo, otimização da célula de pré-concentração, reduz o tempo de análise e favorece a aplicação em ambientes que possivelmente não serão controlados, como corpos d'água e estações de tratamento. Dessa forma, os resultados obtidos corroboram a viabilidade da técnica *in situ* como alternativa mais eficiente para a detecção de EE2 em matrizes ambientais, razão pela qual ela foi adotada nas etapas subsequentes de otimização.

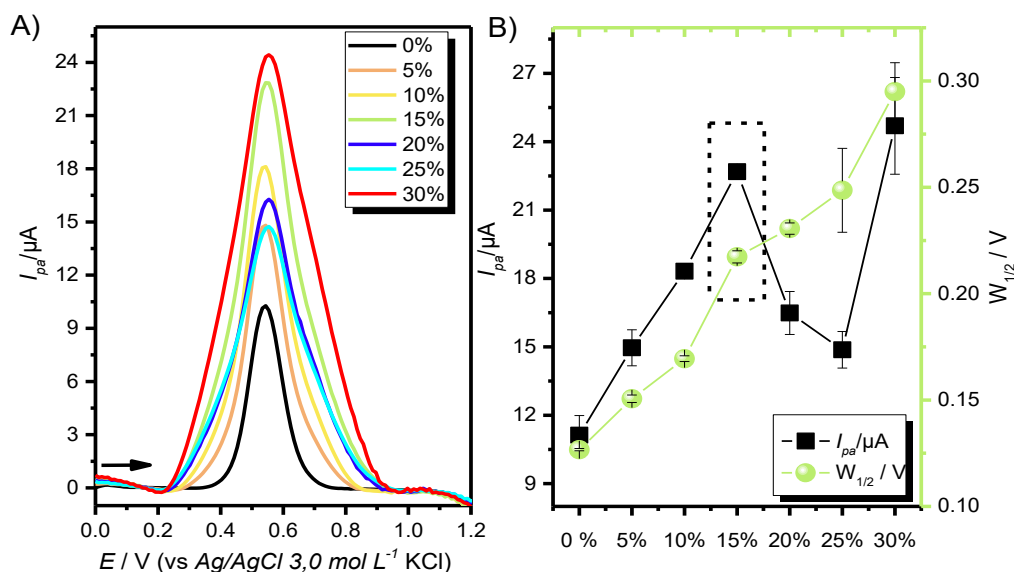
4.3.7. Parâmetros Analíticos

4.3.7.1. Composição da Pasta de Carbono

O teor do modificador foi ajustado pela variação da fração sólida da pasta de carbono, empregando o CMB500-Au@Pd como agente modificador. Os resultados dessas variações estão apresentados na Figura 78 que reúne os voltamogramas obtidos por VPD (A) e a comparação das I_{pa} em função da $W_{1/2}$ (B).

Figura 78 – Voltamogramas de pulso diferencial variando o teor de modificador obtidos em tampão em tampão PBS pH 7,4, com pré-concentração na mesma solução contendo EE2 $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, durante 5 minutos, sob agitação constante em circuito aberto (A). Relação entre a intensidade de corrente de pico

em função da largura à meia altura (B). Condições: (v) = 20 mV s⁻¹, (ΔE_P) = 100 mV e (t) = 10 ms.



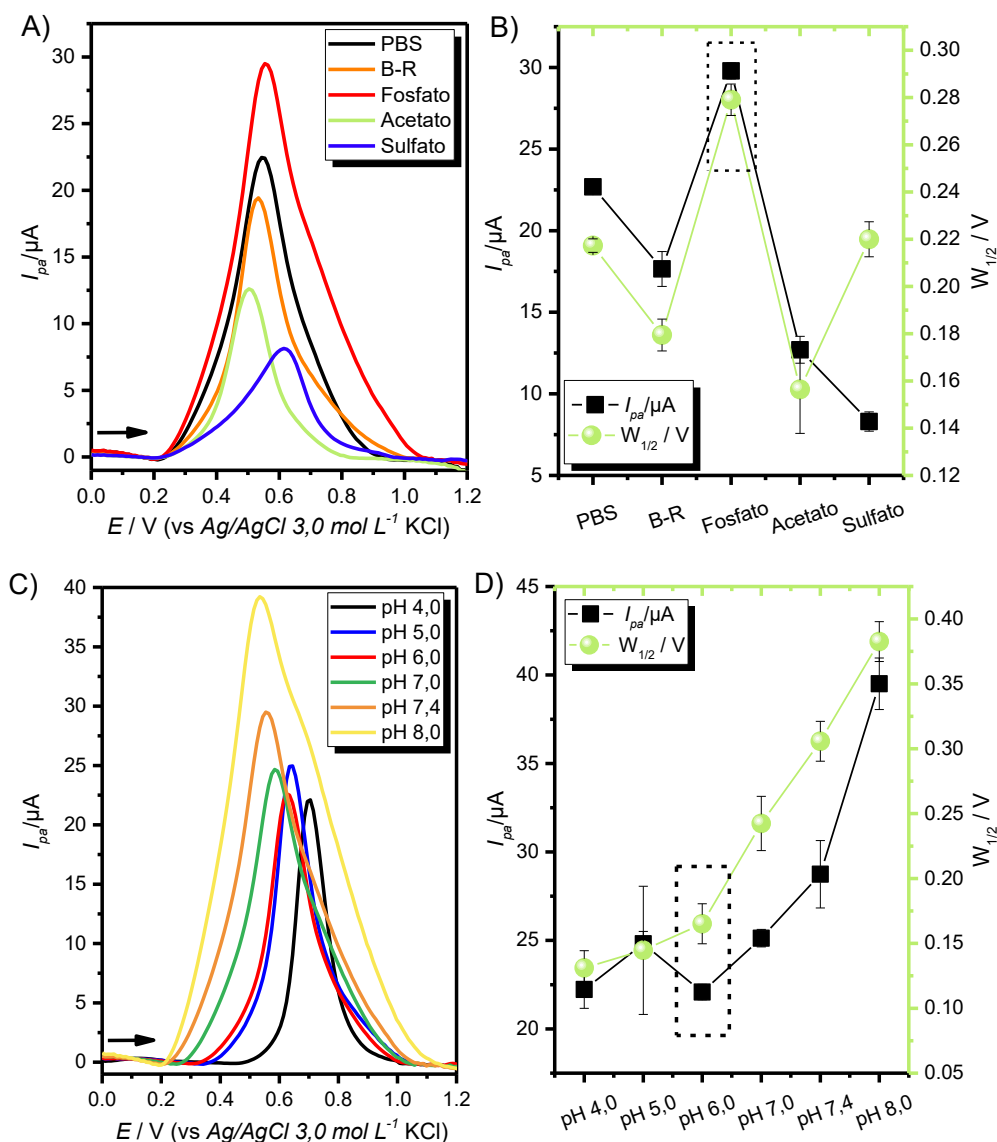
A adição do modificante à pasta de carbono influenciou significativamente a I_{pa} e a sensibilidade na detecção do EE2. Comparando-se as diferentes concentrações, observou-se um aumento concomitante da I_{pa} e da $W_{1/2}$ à medida que a proporção do modificante aumentou até 15%. Acima desse valor, a I_{pa} diminuiu enquanto a $W_{1/2}$ aumentou, voltando a apresentar um incremento apenas na concentração de 30%.

Embora o aumento da proporção de biocarvão modificado com nanopartículas metálicas possa favorecer a resposta eletroquímica, teores muito altos não necessariamente resultam em melhor desempenho e aumentam o custo do material. A proporção de 15% de modificante e 55% de grafite assegurou uma rede condutora eficiente, com baixa resistência e resposta estável, além de representar uma alternativa economicamente mais viável para a detecção voltamétrica de EE2. Portanto, proporção de 15% de modificante foi suficiente para melhorar o sinal sem comprometer o desempenho eletroquímico. Dessa forma, essa composição foi considerada ideal para a construção dos eletrodos voltamétricos voltados à detecção de EE2.

4.3.7.2. Eletrólito de Suporte

Para a avaliação da solução eletrolítica de suporte, que também é a mesma solução eletrolítica de pré-concentração, foram testadas soluções de tampão fosfato salina (PBS), tampão B-R, tampão fosfato, tampão acetato com correção da força iônica (μ) e sulfato de sódio. Todas as soluções foram preparadas com uma concentração de 0,1 mol L⁻¹ e pH 7,4. Após a avaliação da solução, a melhor solução foi submetida à variação de pH. Os resultados obtidos estão reunidos na Figura 79A-D.

Figura 79 – Voltamogramas de pulso diferencial variando a solução eletrolítica (A) e o pH do tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (C) como eletrólito suporte e de pré-concentração, ambos contendo EE2 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, durante 5 minutos sob agitação constante em circuito aberto. Relação entre a intensidade de corrente de pico e a largura à meia altura correspondentes (B e D). Condições experimentais: (v) = 20 mV s⁻¹, (ΔE_P) = 100 mV e (t) = 10 ms.

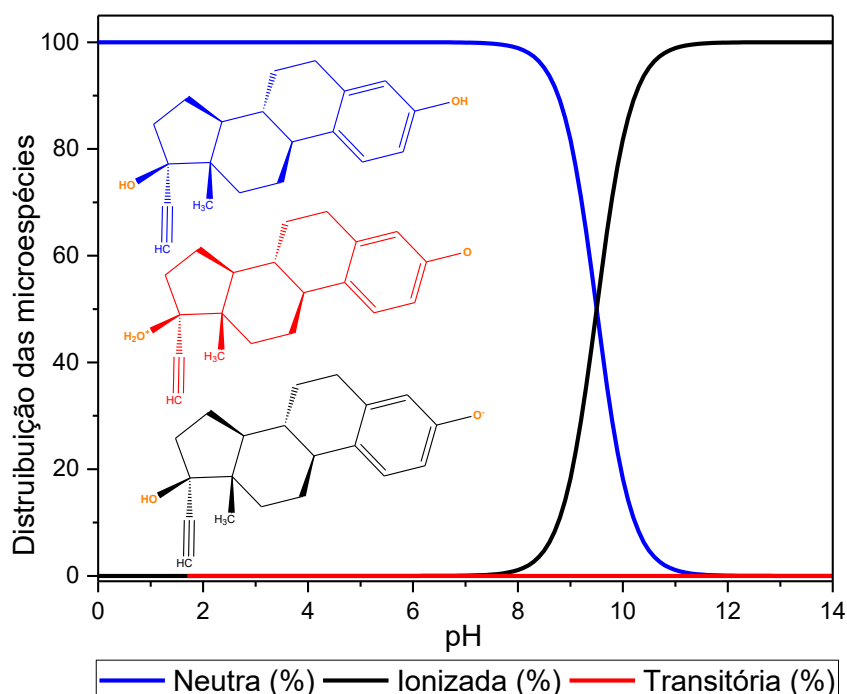


Observa-se que a I_{pa} foi maior no tampão fosfato, indicando melhor condutividade e interação do analito com a superfície do eletrodo (Figura 79A-B). Na Figura 79B, a relação entre I_{pa} e $W_{1/2}$ mostra que até o tampão acetato há uma tendência de aumento proporcional entre as duas variáveis, enquanto no tampão sulfato a resposta torna-se inversa, possivelmente devido a efeitos de adsorção ou menor mobilidade iônica. Assim, o tampão fosfato foi selecionado para as etapas seguintes de otimização analítica, por apresentar o melhor equilíbrio entre intensidade de corrente e definição do pico voltamétrico.

Já a otimização do pH da solução do meio da célula eletrolítica, foi com base no pK_a da solução (7,2) e os resultados estão reunidos na Figura 79C-D. Foi possível observar que a I_{pa} aumentou gradualmente com o aumento do pH, atingindo seu máximo em pH 8,0. No entanto, esse aumento foi acompanhado por um alargamento significativo da $W_{1/2}$ o que compromete a resolução dos sinais voltamétricos, além de ocorrer deslocamentos de potenciais. Considerando o equilíbrio entre sensibilidade, deslocamentos de potenciais e definição dos picos, o pH 6,0 foi selecionado como condição ideal para as análises. Nessa faixa, obteve-se uma resposta voltamétrica satisfatória, com boa intensidade de sinal e adequada resolução, sem prejuízos à seletividade analítica e o seu potencial padrão em torno de +0,6 V (vs. Ag/AgCl).

A escolha do pH 6,0 considerou a distribuição de microespécies do EE2 (Figura 80), uma vez que, nessa condição, a molécula encontra-se exclusivamente na forma neutra. Esta espécie tende a interagir mais fortemente com a superfície do eletrodo, característica ideal em eletroanalítica, favorecendo sua adsorção e resultando em maior resposta, sobretudo em matrizes complexas. Dessa forma, o pH 6,0 representa uma condição experimental robusta, promovendo maior reprodutibilidade, sensibilidade e seletividade na detecção eletroanalítica.

Figura 80 – Distribuição das espécies ionizadas do 17 α -etinilestradiol (EE2) em função do pH, disponível em <<https://chemicalize.com>>.

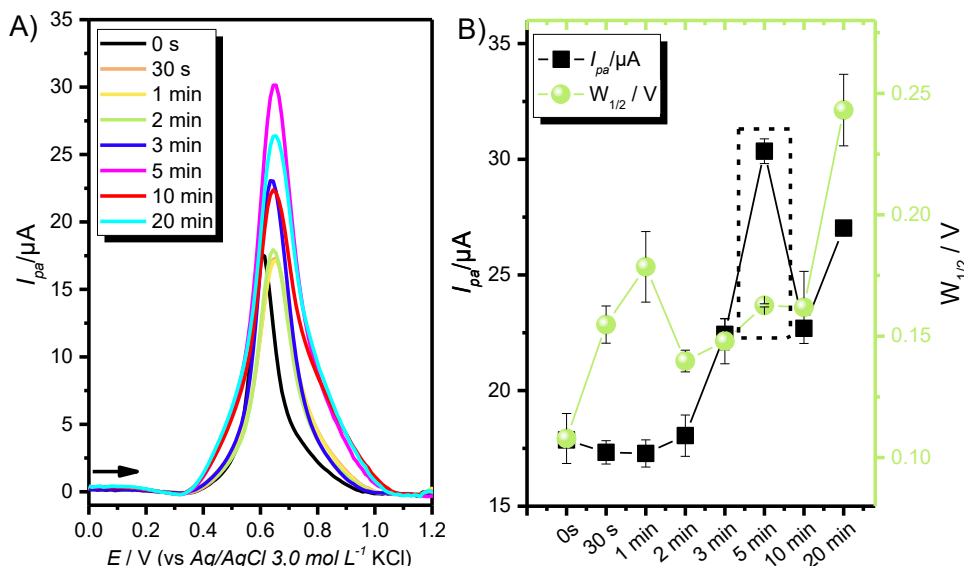


4.3.7.3. Tempo de pré-concentração

A etapa final de otimização do método analítico consistiu em estabelecer o tempo ideal de pré-concentração do EE2 na superfície do eletrodo. Para esta avaliação, foi realizado uma variação entre 30 s e 20 min, mantendo-se as

demais condições experimentais previamente estabelecidas otimizadas. Os resultados correspondentes estão apresentados na Figura 81.

Figura 81 – Voltamogramas de pulso diferencial variando o tempo de pré-concentração em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6,0, contendo EE2 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, durante 5 minutos, sob agitação constante em circuito aberto (A). Relação entre a intensidade de corrente de pico em função da largura à meia altura (B). Condições: (v) = 20 mV s⁻¹, (ΔE_P) = 100 mV e (t) = 10 ms.



Inicialmente, verificou-se que, tão logo o eletrodo entra em contato com a solução eletrolítica contendo o analito, já é possível registrar um sinal de corrente bastante aceitável (I_{pa} alto e $W_{1/2}$ reduzida), mesmo sem agitação da solução (0 s). Esse desempenho sugere interação rápida e eficaz do EE2 com a superfície ativa do eletrodo, o que pode ser significativo para o tipo de sensor proposto. Quanto ao tempo de permanência do eletrodo durante a pré-concentração (com início concomitante à agitação da solução a partir de 30 s), ocorre um aumento pouco significativo na I_{pa} até 2 min, seguido de um aumento mais pronunciado até 5 min.

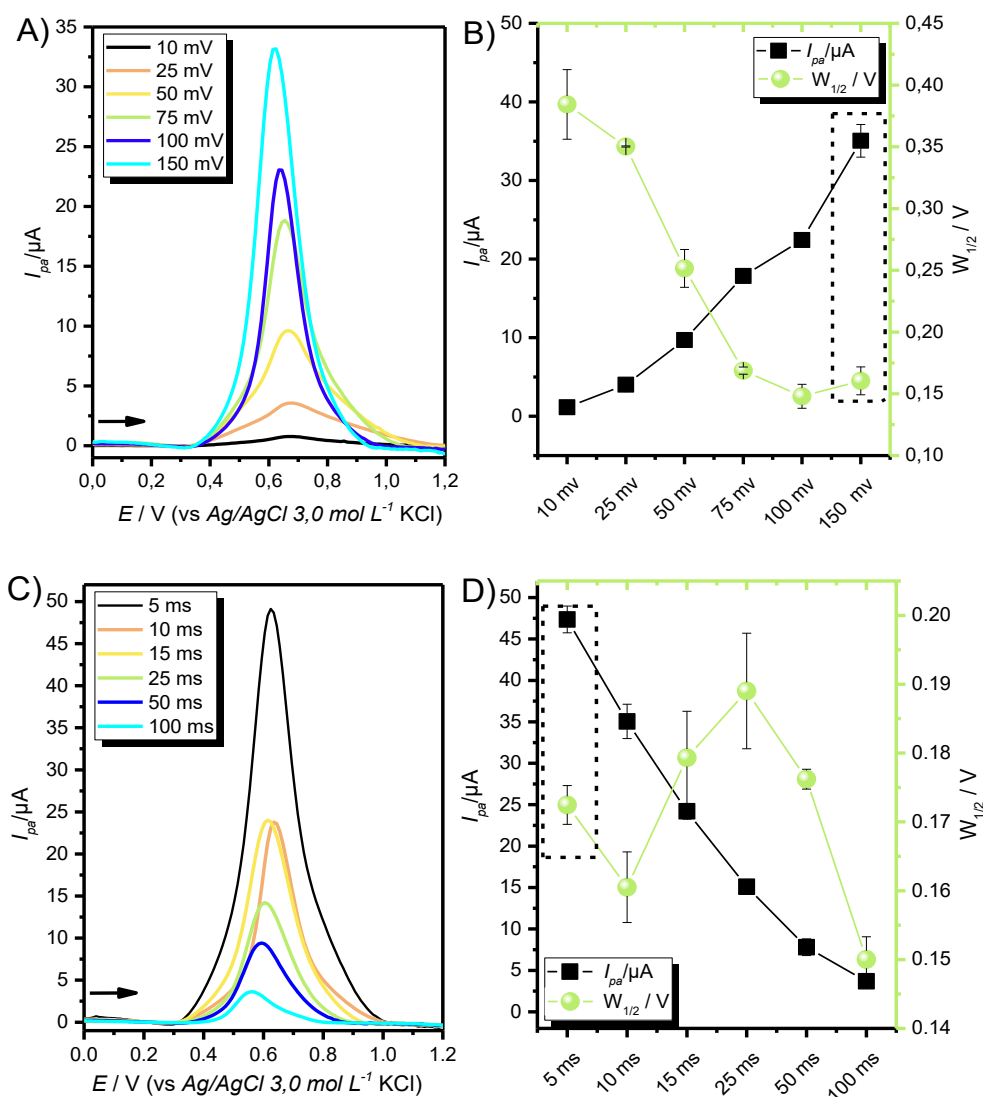
O tempo máximo de pré-concentração avaliado foi de 20 minutos. Observou-se que, após 5 minutos, ocorreu um decréscimo na I_{pa} , seguido de um novo aumento em 20 minutos. No entanto, tempos muito prolongados podem tornar inviável a aplicação em amostras reais, além de 20 minutos apresentar maior $W_{1/2}$, indicando menor definição voltamétrica. Assim, o tempo de 5 minutos foi selecionado por proporcionar melhor interação analítica e eficiência de pré-concentração do EE2 na superfície do eletrodo, possibilitando análises mais rápidas e reprodutíveis, sem comprometer a qualidade dos resultados.

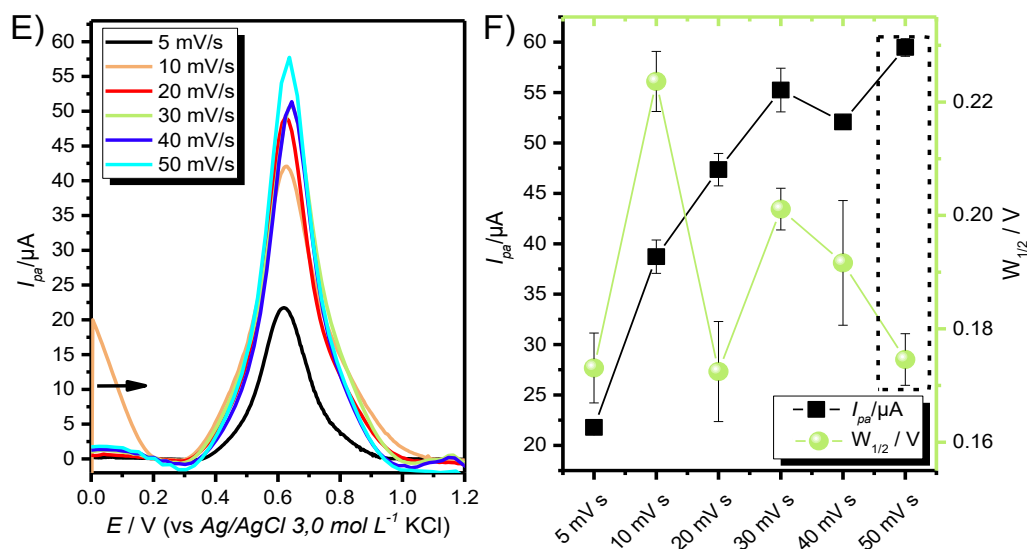
4.3.8. Parâmetros Instrumentais

Com os parâmetros analíticos otimizados, procedeu-se à otimização dos parâmetros instrumentais, ou da técnica, em função das maiores relações entre a I_{pa} e a $W_{1/2}$. Na Figura 82A-B estão apresentadas as respostas voltamétricas

para a variação da amplitude do pulso. A escolha de 150 mV como amplitude ótima baseou-se na avaliação dos voltamogramas de pulso diferencial e na relação desejável entre I_{pa} elevada e $W_{1/2}$ reduzida observada na Figura 82A. Embora a $W_{1/2}$ tenha sido ligeiramente menor em 100 mV, essa diferença não foi estatisticamente significativa em comparação com 150 mV.

Figura 82 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6,0) contendo EE2 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, após pré-concentração de 5 minutos sob agitação constante em circuito aberto, variando (A) a amplitude de pulso, (C) o tempo de pulso e (E) a velocidade de varredura. As relações entre a intensidade de corrente de pico e a largura à meia altura correspondentes são apresentadas em (B), (D) e (F), respectivamente. Condições: (v) = 5-50 mV s⁻¹, (ΔE_P) = 10-150 mV e (t) = 5-100 ms.





Por outro lado, a amplitude de 150 mV apresentou uma junção entre sensibilidade e resolução, com corrente de pico elevada e a menor $W_{1/2}$ (Figura 82B) entre as condições testadas sendo então a escolhida, pois proporciona um sinal mais definido e com boa intensidade, favorecendo resultados desejáveis em eletroanalítica.

Em relação ao tempo de pulso (Figura 82C-D), foi possível observar um padrão inversamente proporcional entre as I_{pa} e os tempos de pulso, onde à medida que aumenta o tempo de pulso ocorre uma diminuição na I_{pa} . Considerando que, em VPD, os menores tempos de pulso promovem uma melhor relação sinal/ruído e um aumento na sensibilidade da resposta eletroquímica, foi escolhido o tempo de 5 ms.

Finalmente, para avaliar a influência da velocidade de varredura nas I_{pa} , foram realizadas diferentes taxas de variações de potencial em relação aos tempos (Figura 82E-F), verificando que a I_{pa} aumentou com o incremento da velocidade de varredura, sendo que a partir de 20 mV s^{-1} o sistema apresentou uma tendência de estabilização, com variações menos expressivas tanto na intensidade do sinal quanto na $W_{1/2}$. No entanto, análises estatísticas (ANOVA e teste de Tukey $p < 0,05$) revelaram que a velocidade de 50 mV s^{-1} proporcionou uma combinação mais vantajosa entre sensibilidade e resolução de pico. Embora a I_{pa} em 50 mV s^{-1} seja levemente inferior à observada em 30 mV s^{-1} , essa diferença não foi estatisticamente significativa, ao passo que a melhora na definição do pico foi estatisticamente confirmada. Dessa forma, a escolha por 50 mV s^{-1} representa um ponto de equilíbrio ideal entre desempenho analítico e reprodutibilidade, justificando sua adoção como velocidade final para a otimização do eletrodo na detecção de EE2.

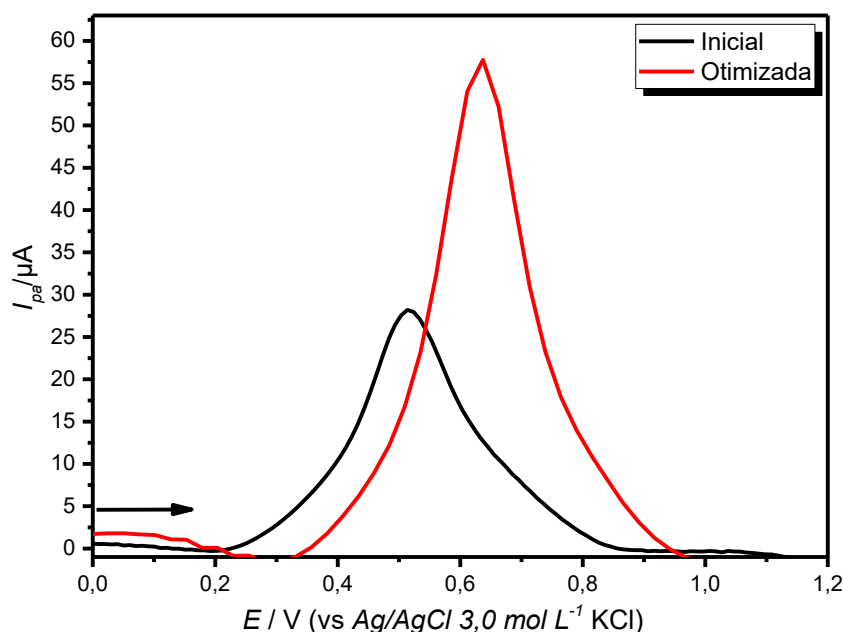
Na Tabela 28 estão resumidos os parâmetros analíticos e instrumentais que foram inicialmente utilizados e posteriormente otimizados e na Figura 83 são apresentados a comparação entre os voltamogramas antes e após o processo de otimização. A resposta eletroquímica do EE2, utilizando o eletrodo CMB500-

Au@Pd antes e após a otimização das condições experimentais, indicou um aumento significativo na I_{pa} e maior sensibilidade do sistema após a otimização. Além disso, a largura do pico foi reduzida de forma considerável, resultando em um sinal mais definido e com melhor resolução.

Tabela 28 – Condições estudadas para otimização dos parâmetros analíticos e instrumentais.

Parâmetro	Condição inicial	Variação estudada	Condição otimizada
Composição da pasta de carbono	15%	0 – 30%	15%
Eletrólito suporte e de pré-concentração	Tampão fosfato salina (PBS)	Tampão fosfato salina (PBS); Tampão B-R; Tampão fosfato; Tampão Acetato com correção da força iônica ($\mu = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) e Sulfato de sódio.	Tampão Fosfato
pH do eletrólito	7,4	4,0 – 8,0	6,0
Tempo de pré-concentração	5 min	0s – 20 min	5 min
Amplitude de pulso	100 mV	10 – 150 mV	150 mV
Tempo de pulso	10 ms	5 – 100 ms	5 ms
Velocidade de varredura	20 mV s^{-1}	10 – 50 mV s^{-1}	50 mV s^{-1}

Figura 83 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para detecção de EE2 utilizando o eletrodo CMB500-Au@Pd antes e depois da otimização dos parâmetros.



Além da melhora na intensidade e definição do pico, observou-se um deslocamento do potencial de oxidação do EE2 para valores mais positivos após

a otimização sem que houvesse um prejuízo na resposta eletroquímica. Pelo contrário, o aumento da corrente de pico e a redução da largura do sinal confirmam a eficácia da otimização, resultando em maior sensibilidade e precisão na detecção do EE2, com potencial aplicação em amostras reais.

4.3.9. Desempenho Analítico do Método Proposto

4.3.9.1. Curva Analítica

Após a otimização completa das condições de análise e dos parâmetros da técnica para a determinação de EE2 evidenciado anteriormente, o método proposto foi aplicado para construção da curva analítica, com faixa de concentração de 0,05 até 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em triplicata ($n=3$) para determinação de LD e LQ conforme descrito anteriormente nas Equações 6 e 7. Os voltamogramas (A) seguidos da curva analítica (B) estão reunidos na Figura 84. A Tabela 21 apresenta uma comparação do desempenho analítico do sensor desenvolvido em relação a diversos sensores utilizados para a determinação de EE2, conforme reportado na literatura.

Os resultados apresentados evidenciaram que a curva apresentou uma boa linearidade ($R^2=0,9993$) na faixa de concentração escolhida, apresentando uma tendência de aumento do sinal voltamétrico à medida que aumenta a concentração de EE2. O aumento linear nessa faixa de concentração resultou na equação $I_{pa} = 8,5859 + 6,8412 C_{EE2}$, e o LD e LQ obtidos para essa curva foram de 2,53 nmol L^{-1} e 8,43 nmol L^{-1} respectivamente.

Figura 84 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos sob condições otimizadas em tampão fosfato na concentração de 0,1 mol L^{-1} pH 6,0 contendo variações da concentração de EE2, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto (A). Correlação linear entre a corrente de pico anódico e a concentração de EE2 na faixa de 0,05 – 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (B). Condições: (v) = 50 mV s^{-1} , (ΔE_P) = 100 mV e (t) = 10 ms.

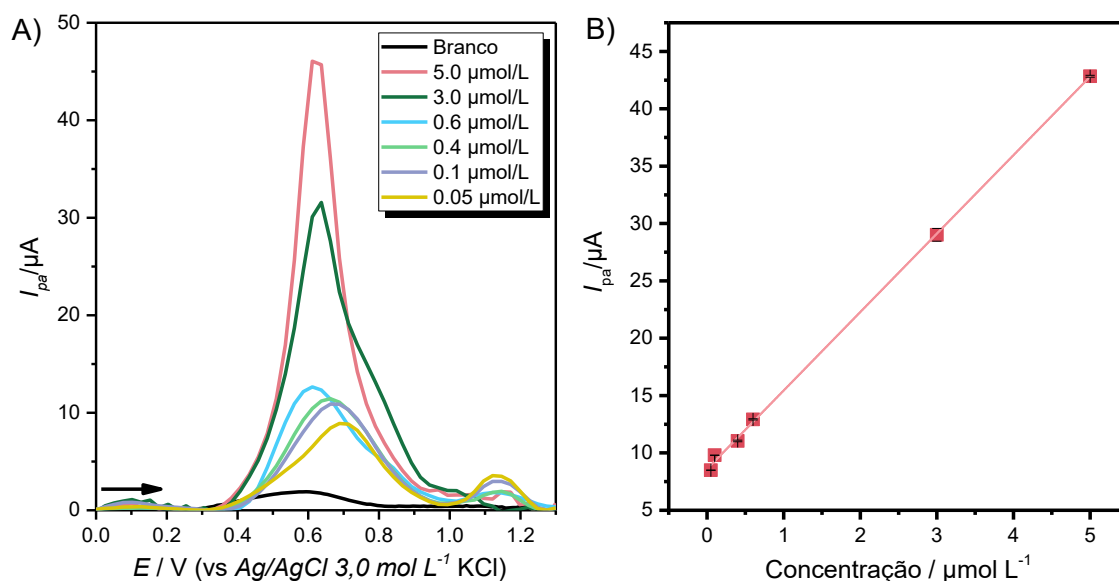


Tabela 29 – Comparação entre diferentes eletrodos modificados para a determinação de EE2.

Eletrodo	LDR (mol L ⁻¹)	LD (nmol L ⁻¹)	Referência
CMB500 Au@Pd	$5,0 \times 10^{-8} - 5,0 \times 10^{-6}$	2,53	*
(GC-NCB)- μ CPE	$5,0 \times 10^{-9} - 8,0 \times 10^{-7}$	1,40	[151]
GCE/CB/PdNPs	$5,0 \times 10^{-7} - 1,19 \times 10^{-4}$	81,00	[159]
ERGOAS15%	$4,0 \times 10^{-8} - 8,28 \times 10^{-6}$	6,79	[150]
Fe ₂ O ₃ -CNT/GCE	$5,0 \times 10^{-9} - 1,0 \times 10^{-7}$	4,4	[334]
(mag@MIP)-GQDs-FG-NF/SPE	$1,0 \times 10^{-8} - 8,5 \times 10^{-6}$	2,6	[335]
CP/AuNPs	$1,0 \times 10^{-7} - 6,0 \times 10^{-5}$	66	[129]

*: Este trabalho; **(GC-NCB)- μ CPE**: microssensor baseado no microeletrodo de cavidade de pasta de carbono modificado por nanopartículas de negro de fumo. **GCE/CB/PdNPs**: compósito a partir de negro de fumo com nanopartículas de paládio (PdNPs) aplicados num sensor modificando de carbono vítreo (GCE). **ERGOAS15%**: eletrodo modificado com óxido de grafeno reduzido. **Fe₂O₃-CNT/GCE**: eletrodo de carbono vítreo modificado com α -Fe₂O₃ Nanopartículas suportadas em nanotubos de carbono. **(mag@MIP)-GQDs-FG-NF/SPE**: eletrodo serigrafado modificado com grafeno funcionalizado, pontos quânticos de grafeno e nanopartículas magnéticas revestidas com polímeros molecularmente impressos. **CP/AuNPs**: eletrodo de papel de fibra de sem modificação com nanopartículas de ouro.

Comparando com outros sensores listados na Tabela 6, observa-se que o eletrodo CMB500 Au@Pd (este trabalho) apresenta uma faixa linear ampla ($5,0 \times 10^{-8} - 5,0 \times 10^{-6}$) e um dos menores limites de detecção ($2,70 \text{ nmol L}^{-1}$) entre os exemplos da Tabela 21, superando inclusive sensores baseados em materiais avançados como nanotubos de carbono (Fe₂O₃-CNT/GCE) e grafeno funcionalizado com quantum dots (mag@MIP-GQDs-FG-NF/SPE). Além do desempenho eletroanalítico, é relevante destacar que o uso de biocarvão proveniente de resíduos como o coco verde torna o desenvolvimento deste sensor ambientalmente sustentável, de baixo custo e alinhado aos princípios da química verde.

4.3.10. Repetibilidade intra e inter-dia

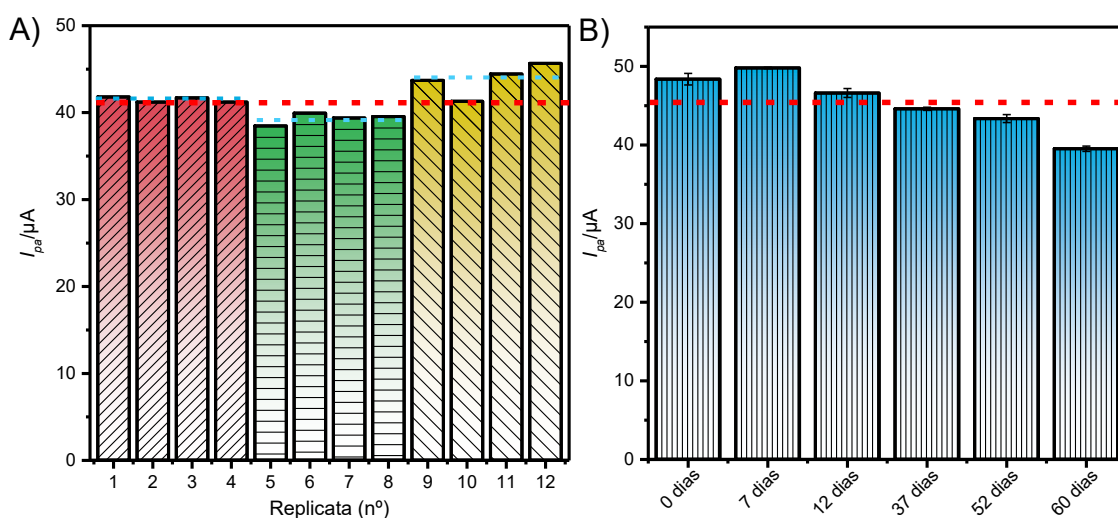
O desempenho analítico também pode ser reportado, para reforçar a precisão do método, realizando estudos de repetibilidade intra e inter-dia dos eletrodos frente ao analítico EE2, cujo resultados estão reunidos na Figura 62. A avaliação da repetibilidade intra-dia, apresentada na Figura 62A, foi realizada por meio de 12 medidas (n=12) voltamétricas utilizando diversas abordagens de repetibilidade que modo geral, a média foi cerca de $41,26 \pm 2,38 \text{ } \mu\text{A}$ (representada pela linha tracejada vermelha) e o valor do desvio padrão relativo (DPR) obtido foi de 5,77%.

Para o teste de repetibilidade intra-dia, é recomendado alterar tanto o modelo do potenciostato/galvanostato quanto o operador responsável pela

análise. Assim, foram realizados três procedimentos distintos: (I) troca do operador e uso de um potenciostato/galvanostato diferente (PGSTAT 100N), representado pelas colunas vermelhas; (II) manutenção do operador e do potenciostato original, representado pelas colunas verdes; e (III) realização de uma nova síntese do BA e da incorporação das nanopartículas metálicas, mantendo o operador e o mesmo potenciostato, representado pelas colunas amarelas.

Respectivamente, foram obtidos os seguintes valores médios, $41,26 \pm 0,34 \mu\text{A}$, $39,46 \pm 0,63 \mu\text{A}$ e $44,07 \pm 1,84 \mu\text{A}$ para os três procedimentos e seus valores de DPR foram de 0,82%, 1,59% e 4,17%. Esses valores estão em concordância com os critérios de aceitação de repetibilidade declarados pelo INMETRO com base no DPR máximo de 7,3% para uma concentração de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ (fração mássica de 0,001%, 10 ppm) tanto para os procedimentos de modo geral, quanto para os três procedimentos distintos [313].

Figura 85 – Variações das correntes de pico anódicas para $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ EE2 utilizando o eletrodo modificado CMB500 Au@Pd, dos estudos de repetibilidade intra-dia (A) e inter-dia (B). Condições: (v) = 50 mV s^{-1} , (ΔE_P) = 100 mV e (t) = 10 ms .



A avaliação da repetibilidade inter-dia apresentada na Figura 62B, foi realizada a partir de medidas realizadas em triplicata, com cada um dos 6 eletrodos preparados em dias diferentes (0, 7, 12, 37, 52 e 60 dias), onde o valor médio foi de $45,61 \pm 3,71 \mu\text{A}$ e o DPR de 8,14%, sendo o DPR abaixo do RSD máximo permitido de 11% para uma concentração de 10 ppm (0,001%) com base nos critérios de aceitação do INMETRO [313]. Os resultados estão em conformidade com os critérios estabelecidos pela AOAC (Association of Official Analytical Collaboration), pela FDA (Food and Drug Administration) e pela ISO/IEC 17025 (International Organization for Standardization/International Electrotechnical Commission), que recomendam valores de RSD inferiores a 15% para baixas concentrações [314–316].

Dessa forma, o método desenvolvido demonstra excelente reprodutibilidade, tanto intra quanto inter-dia, assegurando a confiabilidade dos dados obtidos para a determinação de íons EE2 em matrizes ambientais, representando uma importante contribuição para o monitoramento ambiental. Vale ressaltar que o RSD foi menor que o estabelecido, inclusive para uma reprodutibilidade da síntese proposta, que vai desde a ativação da biomassa, até a incorporação das nanopartículas.

4.3.11. Estudo de espécies concomitantes

A seletividade do método foi avaliada frente a possíveis interferentes presentes em matrizes ambientais e biológicas. Essas espécies foram adicionadas individualmente às soluções contendo EE2 nas proporções de 1:1, 1:10 e 10:1 (analito: concomitante), simulando desde cenários de concentrações similares até situações críticas de excesso de interferente, cujo resultados estão reunidos na Tabela 30.

Tabela 30 – Estudo de seletividade do eletrodo modificado com biocarvão do coco verde CMB500 Au@Pd para determinação de EE2.

Espécies concomitantes	Analito: concomitante		
	1:10	1:1	10:1
17β-estradiol	165,38	128,68	130,95
Ácido ascórbico	172,63	118,90	93,12
Ácido húmico	26,63	50,52	64,02
Ureia	104,79	101,64	89,62
Cafeína	85,78	77,06	89,11
Cloreto de Sódio	92,46	90,32	106,02

Observa-se que as maiores interferências ocorreram na presença de 17 β -estradiol e ácido ascórbico, principalmente na condição de 1:10, resultando em erros relativos de +65,38% e +72,63%, respectivamente, atribuíveis a grupos fenólicos eletroativos que sofrem oxirredução em potenciais semelhantes aos do EE2 e por consequência aumentam a I_{pa} . O ácido húmico, por outro lado, apresentou um comportamento diferente sendo um dos concomitantes com maior interferência no sinal do EE2, principalmente na proporção de 1:10, reduzindo a I_{pa} relativa (-73,37%). Isto sugere forte efeito de passivação da superfície eletroquímica, provavelmente devido à adsorção macromolecular e consequente passivação da superfície, um comportamento frequentemente relatado para matrizes ricas em matéria orgânica. Em contraste, a ureia e o cloreto de sódio induziram apenas pequenas variações (-10,38% a +6,03%), indicando robustez em condições salinas ou urinárias [336,337]. A cafeína causou desvios abaixo de -23%, indicando interferência baixa a moderada.

Essas observações estão de acordo com relatos anteriores. Um sensor GCE/CB/PdNPs apresentou interferência insignificante de ácido úrico, dopamina e progesterona, mesmo em excesso de 10 vezes [153]. Biossensores de nanofibras revestidas com lacase exibiram apenas reatividade cruzada modesta com estrona e 17β -estradiol ($\leq 19\%$) [152]. Da mesma forma, o sensor (mag@MIP)-GQDs-FG-NF/SPE de Santos et al. apresentou excelente seletividade, com erros relativos entre $-3,3\%$ e $+1,7\%$ na presença de metais pesados, ácido húmico, dopamina e ácido ascórbico [338]. De forma geral, o eletrodo mostra-se altamente seletivo para EE2, exceto frente a compostos estruturalmente semelhantes ou altamente redox ativos, como 17β -estradiol e ácido ascórbico. Contudo, esse comportamento é esperado e intrínseco a sensores voltamétricos, principalmente quando se trabalha com analitos hormonais de características fenólicas.

4.3.12. Determinação em Amostra Real

Antes de iniciar o estudo em diferentes matrizes, foi realizada uma investigação sobre a efetividade da curva analítica em uma amostra real sem adição de padrão. Para isso foi utilizado um comprimido anticoncepcional comercial, adquirido em um comerciante local, cujo rotulo apresenta o valor de 0,020 mg de EE2 em sua composição. Esse valor equivale a $6,746 \mu\text{mol L}^{-1}$, que com base na linearidade da curva analítica evidenciada anteriormente ($R^2=0,9993$), resultando na equação $I_{pa} = 8,5859 + 6,8412 C_{EE2}$.

A partir disso, as medições nas condições otimizadas foram realizadas em triplicata, obtendo uma média de $54,46 \pm 1,034 \mu\text{A}$ com um desvio padrão relativo de 1,90%, dentro da faixa aceitável. A partir da equação apresentada e substituindo a I_{pa} média foi obtido um valor de $6,706 \mu\text{mol L}^{-1}$, que se aproxima do real cerca de 99,41%. Portanto, ressaltando que a curva analítica obtida nesse estudo para uma amostra comercial com concentração conhecida, apresentou uma resposta eletroanalítica muito próximo da realidade, efetivando o método proposto.

Após esse estudo, realizou-se uma extensa busca sobre fluidos que pudessem acarretar possibilidades de conter o analito desse estudo. Desta forma, escolheram-se diversas matrizes como, água subterrânea e de torneira, leite materno sintético, soro fisiológico e urina sintética em níveis variados de concentração. A determinação foi efetivada pelo método de adição de padrão, os resultados estão reunidos na Figura 86 e os valores calculados de recuperação estão reunidos na Tabela 31.

As curvas analíticas apresentaram boa linearidade, com coeficiente de determinação médio satisfatório ($R^2=0,99$). As curvas de calibração para as amostras reais foram construídas utilizando concentrações de EE2 variando entre $0,055$ e $5,127 \mu\text{mol L}^{-1}$, e foram adotados os critérios de aceitabilidade definidos pelo INMETRO [177] e pela AOAC [315], que consideram faixas entre 60% e 115% como adequadas para recuperação.

Foi possível realizar uma comparação entre a concentração adicionada e a concentração recuperada, sugerindo que, na maioria dos casos, não houve diferença estatisticamente significativa entre esses valores, dentro da margem de erro com 95% de confiança. Os valores destacados correspondem àqueles que ficaram fora da faixa aceitável estabelecida, como observado em amostras de soro fisiológico (58,20% e 187,18%) e água de torneira em baixa concentração (133,65%), refletindo possíveis efeitos de matriz devido à presença de compostos interferentes.

Figura 86 – Correlação linear entre a corrente de pico anódico e a concentração de EE2 na faixa de 0,05 – 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em água subterrânea (A), água de torneira (B), leite materno sintético (C), soro fisiológico (D) e urina sintética (E).

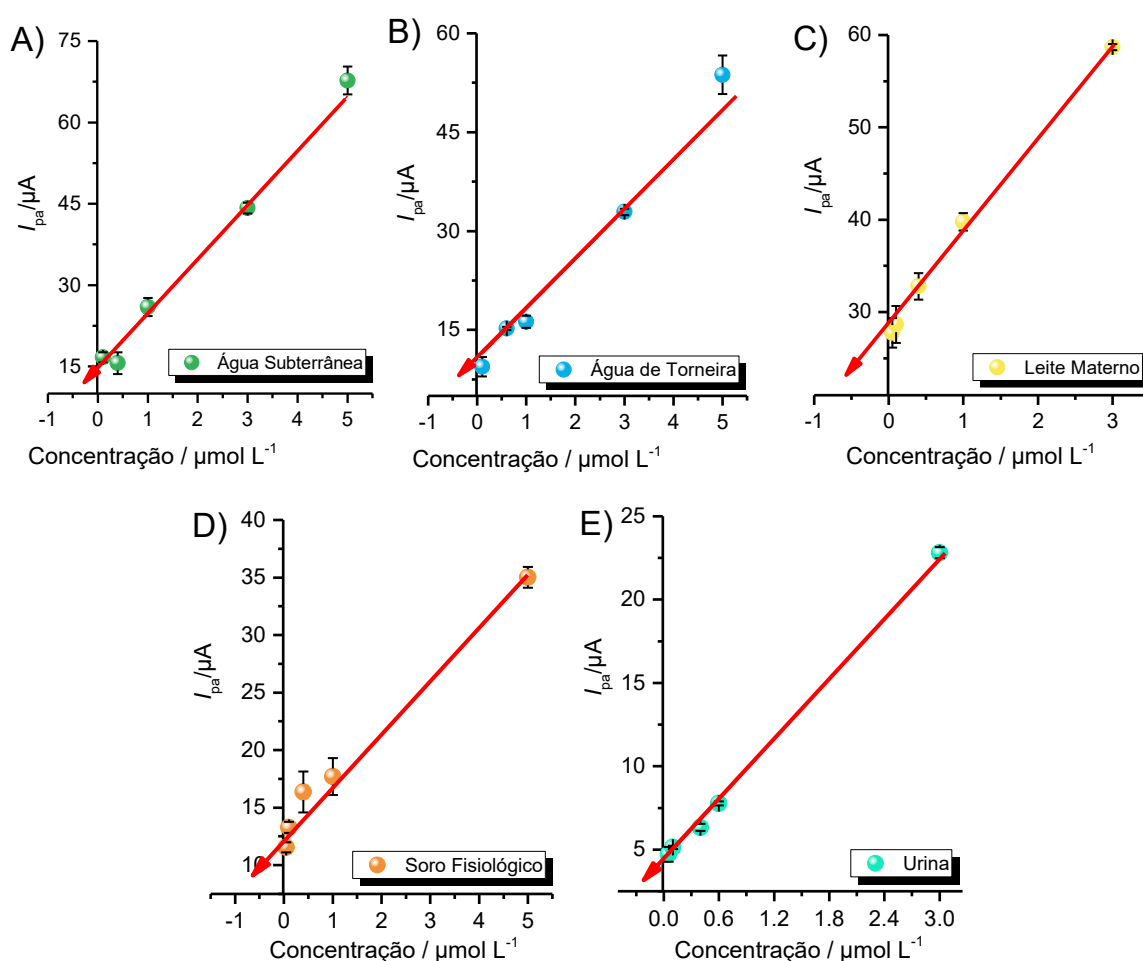


Tabela 31 – Valores de recuperação obtidos para detecção de EE2 em diferentes matrizes (n=5).

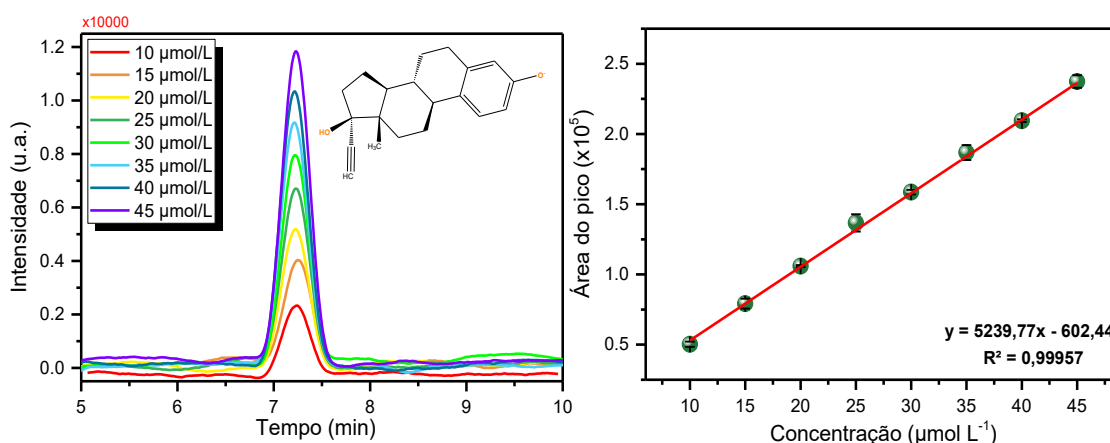
Amostra	Concentração adicionada	Concentração Recuperada	Rec \pm DPR (%)
Água de Torneira	0,126	0,168	133,65 \pm 0,056
	1,051	1,098	104,47 \pm 0,064
	3,013	2,925	97,10 \pm 0,023
	5,127	5,286	103,10 \pm 0,038
Água de Torneira	0,627	0,625	99,61 \pm 0,015
	1,051	0,755	71,80 \pm 0,056
	3,013	2,970	98,58 \pm 0,014
	5,127	5,730	111,75 \pm 0,054
Leite Materno Sintético	0,408	0,407	99,76 \pm 0,044
	1,051	1,105	105,16 \pm 0,024
	3,013	2,996	99,46 \pm 0,005
Soro Fisiológico	0,126	0,073	58,20 \pm 0,037
	0,408	0,763	187,18 \pm 0,108
	1,051	1,068	101,63 \pm 0,091
	5,127	4,962	96,77 \pm 0,025
Urina Sintética	0,055	0,063	114,30 \pm 0,094
	0,126	0,131	103,80 \pm 0,019
	0,408	0,330	80,94 \pm 0,034
	0,627	0,569	90,75 \pm 0,015
	3,013	3,063	101,68 \pm 0,015

As taxas de recuperação variaram entre 58,20% e 133,65%, demonstrando boa eficiência do método na detecção de EE2 em diferentes matrizes, incluindo ambientes mais desafiadores, como urina sintética e soro fisiológico. De modo geral, os resultados mostram que o método apresenta confiabilidade e seletividade adequadas, sendo aplicável para quantificação de EE2 em amostras ambientais e biológicas complexas.

4.3.13. Análise Cromatográfica

As análises cromatográficas foram realizadas para verificar a possível sensibilidade de um método já consolidado e validado pela literatura com objetivo de comparar com os resultados já obtidos anteriormente pelo método eletroanalítico proposto nesse estudo. Inicialmente foi realizado uma curva analítica e calculados os LD e LQ, para efeito comparativo, os cromatogramas e a curva analítica estão apresentados na Figura 87.

Figura 87 – Cromatogramas obtidos na presença de EE2 em diferentes faixas de concentração (A) e correlação linear entre a área do pico e a concentração de EE2 na faixa de 10,0 – 45,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (B).



Os LD e LQ obtidos foram de 5,14 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 17,14 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Esses valores são muito superiores aos valores obtidos pelo método eletroquímico de 2,53 nmol L^{-1} e 8,43 nmol L^{-1} respectivamente. Embora tenham sido utilizados valores semelhantes aos da curva eletroanalítica, não foi possível observar picos nos cromatogramas no tempo de retenção correspondente ao EE2, sendo necessária a análise em concentrações superiores à curva ($> 10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) para visualização.

Esses resultados evidenciam a maior sensibilidade do método proposto neste estudo, que se mostrou aproximadamente 1000 vezes mais sensível que a técnica cromatográfica. Além disso, trata-se de uma abordagem direta, sem a necessidade de preparo complexo das amostras, destacando-se ainda por sua simplicidade operacional, acessibilidade e menor custo.

4.3.15. Conclusões Parciais do Capítulo III

O sensor eletroquímico desenvolvido a partir de biocarvão do mesocarpo do coco verde, ativado e funcionalizado com nanopartículas de Au@Pd, apresentou excelente desempenho analítico na determinação do hormônio 17 α -etinilestradiol (EE2). A curva de calibração, obtida na faixa de 0,05 a 5,0 μ M, apresentou elevada linearidade ($R^2 = 0,9993$), com LD e LQ de 2,53 nM e 8,43 nM, respectivamente. Esses valores são cerca de 2.000 vezes menores do que os obtidos pelo método cromatográfico de referência (HPLC), que apresentou LD de 5,14 μ M e LQ de 17,14 μ M.

A aplicação do método em amostras reais confirmou sua precisão e tolerância a diferentes matrizes. Em um comprimido anticoncepcional comercial, a concentração determinada correspondeu a 99,41% do valor indicado no rótulo. Já nas análises de matrizes ambientais e biológicas, como água subterrânea, água da torneira, leite materno artificial, solução fisiológica e urina sintética, os percentuais de recuperação ficaram, em geral, dentro do intervalo de aceitação internacional (60 a 115%), variando entre 58,20 e 133,65%. Os valores de recuperação fora da faixa ocorreram principalmente em soluções salinas e no menor nível de concentração em água da torneira, refletindo efeitos de matriz.

O sensor também demonstrou alta seletividade para o EE2. As maiores interferências foram observadas apenas para compostos estruturalmente semelhantes ou fortemente redox-ativos, como o 17 β -estradiol e o ácido ascórbico. Em contrapartida, interferentes como ureia, cloreto de sódio e cafeína causaram variações mínimas na resposta eletroquímica.

De forma geral, os resultados comprovam a confiabilidade do método para a quantificação de EE2 em amostras ambientais e biológicas complexas. Além da alta sensibilidade e seletividade, o eletrodo CMB500-Au@Pd se destaca por utilizar um resíduo agroindustrial como fonte de carbono, oferecendo uma alternativa de baixo custo e ambientalmente sustentável. Assim, a abordagem eletroanalítica proposta supera a HPLC convencional em termos de sensibilidade, simplicidade operacional e aplicabilidade direta, configurando-se como uma ferramenta promissora para o monitoramento desse contaminante emergente.

5. CONCLUSÃO GERAL

Este trabalho comprovou a viabilidade do mesocarpo do coco verde como biomassa lignocelulósica adequada para a produção de biocarvões, após caracterização físico-química e morfológica prévia. A preparação dos biocarvões, com e sem ativação química utilizando ácido fosfórico e hidróxido de potássio, evidenciou que as condições de pirólise e o tipo de ativação exercem influência direta sobre as propriedades estruturais, texturais e térmicas dos materiais obtidos, destacando-se a ativação pré-pirólise com ácido fosfórico pela maior área superficial e porosidade.

As caracterizações físico-químicas, estruturais e morfológicas permitiram identificar diferenças e semelhanças entre os biocarvões, estabelecendo correlações claras entre área superficial, volume e diâmetro de poros, fundamentais para sua aplicação eletroquímica. Com base nesses resultados, eletrodos de pasta de carbono modificados foram desenvolvidos e avaliados, apresentando desempenho eficiente na detecção eletroquímica simultânea de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} . O sensor CMA300 mostrou elevada sensibilidade, seletividade e estabilidade, com aplicação bem-sucedida em amostras reais.

Adicionalmente, sensores modificados com biocarvões funcionalizados com nanopartículas de Au@Pd apresentaram excelente desempenho na detecção do hormônio 17α -etinilestradiol, com limites de detecção na faixa nanomolar, alta seletividade e resultados confiáveis em diferentes matrizes reais, superando o método cromatográfico de referência.

De forma geral, os objetivos propostos foram plenamente alcançados, demonstrando que a conversão do mesocarpo do coco verde em biocarvões e sensores eletroquímicos constitui uma alternativa sustentável, de baixo custo e altamente eficiente para o monitoramento de metais pesados e contaminantes emergentes como o hormônio 17α -etinilestradiol.

Os eletrodos desenvolvidos apresentam elevada viabilidade econômica, com custo estimado inferior a US\$ 1,00 por unidade e potencial valor de mercado entre US\$ 8 e US\$ 40, dependendo da funcionalização empregada, evidenciando ampla margem de rentabilidade e competitividade frente a sensores comerciais e métodos cromatográficos convencionais.

6. PRODUÇÕES CIENTÍFICAS

- **Artigo Publicado como primeiro autor (3):**

DE ALMEIDA, YSLAINE ANDRADE; DE FATIMA GIMENEZ, IARA ; BARRETO, LEDJANE SILVA ; PRUDENTE, ISIS NAYRA ROLEMBERG ; DOS SANTOS, HERICLES CAMPOS . Carbon-based materials from renewable sources: Challenges and perspectives with a focus on green coconut. JOURNAL OF CHEMICAL TECHNOLOGY AND BIOTECHNOLOGY, v. 1, p. 1-17, 2025.

DE ALMEIDA, YSLAINE ANDRADE; QUIRINO DOS SANTOS, MARCOS VINÍCIUS ; DA SILVA SANT'ANNA, MÉRCIA VIEIRA ; EGUILUZ, KATLIN IVON BARRIOS ; SUSSUCHI, ELIANA MIDORI ; SALAZAR-BANDA, GIANCARLO RICHARD ; GIMENEZ, IARA DE FATIMA . Sustainable sensor from coconut waste for sensitive and simultaneous detection of heavy metals. CHEMOSPHERE, v. 389, p. 144707, 2025.

DE ALMEIDA, YSLAINE ANDRADE; QUIRINO DOS SANTOS, MARCOS VINÍCIUS ; GRANJA, HONNARA SANTOS ; EGUILUZ, KATLIN IVON BARRIOS ; SUSSUCHI, ELIANA MIDORI ; SALAZAR-BANDA, GIANCARLO RICHARD ; GIMENEZ, IARA DE FATIMA. Waste-derived Au@Pd/Activated Biochar Electrode for Sensitive Detection of 17 α -Ethinylestradiol in Water. CHEMOSPHERE, v. 394, p. 144817, 2026.

- **Artigo Publicado em Cooperação (6):**

DOS SANTOS, GLADSTON L. ; S. BARROS, REBECA E. ; DE ALMEIDA, **YSLAINE A.** ; B. EGUILUZ, KATLIN I. ; SALAZAR-BANDA, GIANCARLO R. ; GIMENEZ, IARA F. . Bacterial Cellulose-Derived Biochar for Electrochemically Assisted Fenton Degradation of Methylene Blue. ACS Omega, v. 10, p. 26953-26963, 2025.

LORDELO NASCIMENTO, LUCIANA ; PITA, BRUNA LOUISE DE MOURA ; RODRIGUES, CÉSAR DE ALMEIDA ; DOS SANTOS, PAULO NATAN ALVES ; **ALMEIDA, YSLAINE ANDRADE DE** ; FERREIRA, LARISSA DA SILVEIRA ; DE OLIVEIRA, MAIRA LIMA ; DE ALMEIDA, LORENA SANTOS ; SOARES, CLEIDE MARIA FARIA ; DE SOUZA DIAS, FABIO ; FRICKS, ALINI TINOCO . From Waste to Biocatalyst: Cocoa Bean Shells as Immobilization Support and Substrate Source in Lipase-Catalyzed Hydrolysis. MOLECULES, v. 30, p. 3207, 2025.

RIVANDO DOS SANTOS, ELENILSON ; MARTINS, RAYNE NUNES DOS SANTOS ; **DE ALMEIDA, YSLAINE ANDRADE** ; CARNEIRO, CANDICE NÓBREGA ; PUMA, CARLOS AMERICO LECHUGA ; DA SILVA VIANA, RODRIGO ; GIMENEZ, IARA DE FÁTIMA . Preparation of Synthetic NiFe-Based LDH: Adsorption of Sodium Sulfadiazine from Aqueous Solution. ACS Omega, v. 10, p. 26188-26198, 2025.

PRUDENTE, ISIS NAYRA ROLEMBERG ; SANTOS, HERICLES CAMPOS DOS ; FONSECA, JANDER LOPES ; **DE ALMEIDA, YSLAINE ANDRADE** ; GIMENEZ, IARA DE FÁTIMA ; BARRETO, LEDJANE SILVA . Graphene family (GFMs), carbon nanotubes (CNTs) and carbon black (CB) on smart materials for civil construction: Self-cleaning, self-sensing and self-heating. JOURNAL OF BUILDING ENGINEERING, v. 95, p. 110175, 2024. Citações:29|9

MOTA, LILIANE OLIVEIRA ; ALMEIDA, **YSLAINE ANDRADE DE ; BISPO,** DIEGO FONSECA ; SOUZA, MARCOS FABIO FARIAS ; SANTOS, DOUGLAS COSTA ; SOBRINHO, RAIMUNDO ALVES LIMA ; GIMENEZ, IARA F. . Preparation of TEMPO-Oxidized Cellulose Hydrogels Modified with β -Cyclodextrin and κ -Carrageenan for Potential Adsorption Applications. ACS Omega, v. 10, p. 972-984, 2024. Citações:4

DE CARVALHO, LUANA CALIANDRA FREITAS ; **DE ALMEIDA, YSLAINE ANDRADE** ; DA SILVA MACHADO, EDNA ; RODRIGUES, NAILTON MARTINS ; DE FÁTIMA GIMENEZ, IARA . Polyphenol-mediated preparation of metal nanoparticles: experimental and theoretical study. CHEMICAL PAPERS, v. 77, p. 10.1007/s11696, 2023. 9.

- **Artigo em Cooperação em processo de submissão (3):**

Marcos V. Q. Santos, **Yslaine Andrade de Almeida**, Lisiane dos Santos Freitas, Valter Doria Rocha Neto, Silvânio Silvério Lopes da Costa, Giancarlo R. S. Banda, Eliana Midori Sussuchi. Bifunctional Electrocatalyst from Marsilea minuta Biochar for Sustainable Hydrogen and Oxygen Production

Tauan Chaves Araujo, **Yslaine Andrade de Almeida**, Iara de Fatima Gimenez. Evaluation of mixtures and conjugates of ZnS nanocrystals and bacterial cellulose nanowhiskers in ultraviolet radiation blocking for PVB films.

Elenilson Rivando dos Santos, Rayne Nunes dos Santos Martins, **Yslaine Andrade de Almeida**, Samuel Oliveira Santos, María Lucila Hernández-Macedo, Candice Nóbrega Carneiro, Iara de Fatima Gimenez. Antibacterial activity and characterization of [NiFe]-Layered Double Hydroxide with Silver Sulfadiazine.

- **Resumos publicados em anais de congressos:**

ALMEIDA, YSLAINE ANDRADE DE; BANDA, G. R. S. ; Gimenez, IF . Physicochemical Characterization of Green Coconut Mesocarp Biomass (Cocos nucifera L.): Promising Perspectives in Biocarbon Production, 2024. v. 1. no evento XV LASEAC - X ENQAmb 2024.

Organização de eventos, congressos, exposições e feiras:

DE ALMEIDA, YSLAINE ANDRADE. XV Encontro Estadual de Química - ENESQUIM. 2024. (Outro).

A. DE ALMEIDA, YSLAINE. Sustentabilidade, Inclusão Social e Inovação: Novos desafios da Química IX Escola de Química e I Workshop de Hidrogênio Verde. 2023. (Congresso).

Participação em Projetos de extensão:

EDUCAÇÃO VOCACIONAL PARA CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE CERÂMICAS (EVOCER) **2025 - Atual**

7. REFERÊNCIAS

- [1] Zhao, H.; Cheng, Y.; Liu, W.; Yang, L.; Zhang, B.; Wang, L. P.; Ji, G.; Xu, Z. J. Biomass-Derived Porous Carbon-Based Nanostructures for Microwave Absorption. *Nano-Micro Lett.* **2019**, 11 (1), 1–17.
- [2] Yin, A.; Xu, F.; Zhang, X. Fabrication of Biomass-Derived Carbon Aerogels with High Adsorption of Oils and Organic Solvents: Effect of Hydrothermal and Post-Pyrolysis Processes. *Materials (Basel)*. **2016**, 9 (9).
- [3] Long, S.; Feng, Y.; Liu, Y.; Zheng, L.; Gan, L.; Liu, J.; Zeng, X.; Long, M. Renewable and Robust Biomass Carbon Aerogel Derived from Deep Eutectic Solvents Modified Cellulose Nanofiber under a Low Carbonization Temperature for Oil-Water Separation. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, 254 (July 2020), 117577.
- [4] Chen, T.; Li, M.; Zhou, L.; Ding, X.; Lin, D.; Duan, T.; Yang, G.; He, R.; Zhu, W. Bio-Inspired Biomass-Derived Carbon Aerogels with Superior Mechanical Property for Oil–Water Separation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, 8 (16), 6458–6465.
- [5] Zanuso, E.; Gomes, D. G.; Ruiz, H. A.; Teixeira, J. A.; Domingues, L. Enzyme Immobilization as a Strategy towards Efficient and Sustainable Lignocellulosic Biomass Conversion into Chemicals and Biofuels: Current Status and Perspectives. *Sustain. Energy Fuels* **2021**, 5 (17), 4233–4247.
- [6] Guan, H.; Wang, Q.; Wu, X.; Pang, J.; Jiang, Z.; Chen, G.; Dong, C.; Wang, L.; Gong, C. Biomass Derived Porous Carbon (BPC) and Their Composites as Lightweight and Efficient Microwave Absorption Materials. *Compos. Part B Eng.* **2021**, 207 (December 2020), 108562.
- [7] Ashkan, Z.; Hemmati, R.; Homaei, A.; Dinari, A.; Jamlidoost, M.; Tashakor, A. Immobilization of Enzymes on Nanoinorganic Support Materials: An Update. *Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, 168, 708–721.
- [8] Tursi, A. A Review on Biomass: Importance, Chemistry, Classification, and Conversion. *Biofuel Res. J.* **2019**, 6 (2), 962–979.
- [9] Lak Kamari, M.; Maleki, A.; Daneshpour, R.; Rosen, M. A.; Pourfayaz, F.; Alhuyi Nazari, M. Exergy, Energy and Environmental Evaluation of a Biomass-Assisted Integrated Plant for Multigeneration Fed by Various Biomass Sources. *Energy* **2023**, 263, 125649.
- [10] Agrela, F.; Cabrera, M.; Morales, M. M.; Zamorano, M.; Alshaaer, M. 2 - Biomass Fly Ash and Biomass Bottom Ash. In *New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete*; de Brito, J., Agrela, F., Eds.; Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering; Woodhead Publishing, 2019; pp 23–58.
- [11] Miola, B.; Frota, M. M. M.; Oliveira, A. G. de; Uchôa, K. M.; Leandro Filho, F. de A. Aproveitamento Energético Dos Resíduos de Cascas de Coco Verde Para Produção de Briquetes. *Eng. Sanit. e Ambient.* **2020**, 25 (4), 627–634.
- [12] IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA Produção Agrícola Municipal 2021. Rio de Janeiro: IBGE.
- [13] Aracaju, P. de. Prefeitura apresenta estudo sobre coleta e destino do resíduo do coco em Aracaju.
- [14] News, F. Aracaju produz por semana 190 toneladas de resíduos de coco.
- [15] Primožič, M.; Podrepšek, G. H.; Pavlovič, I.; Škerget, M.; Knez, Ž.; Leitgeb, M. Enzyme Immobilization onto Biochar Produced by the Hydrothermal Carbonization of Biomass. *Acta Chim. Slov.* **2019**, 66 (3), 732–739.
- [16] Sheldon, R. A. Biocatalysis and Biomass Conversion: Enabling a Circular Economy: Biocatalysis and Biomass Conversion. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2020**, 378 (2176).
- [17] Brito, M. J. P.; Veloso, C. M.; Bonomo, R. C. F.; Fontan, R. da C. I.; Santos, L. S.; Monteiro, K. A. Activated Carbons Preparation from Yellow Mombin Fruit Stones for Lipase Immobilization. *Fuel Process. Technol.* **2017**, 156, 421–428.

- [18] Pinto Brito, M. J.; Flores Santos, M. P.; Souza Júnior, E. C. De; Santos, L. S.; Ferreira Bonomo, R. C.; da Costa Ilhéu Fontan, R.; Veloso, C. M. Development of Activated Carbon from Pupunha Palm Heart Sheaths: Effect of Synthesis Conditions and Its Application in Lipase Immobilization. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, 8 (5), 104391.
- [19] Pinto Brito, M. J.; Bauer, L. C.; Flores Santos, M. P.; Santos, L. S.; Ferreira Bonomo, R. C.; da Costa Ilhéu Fontan, R.; Veloso, C. M. Lipase Immobilization on Activated and Functionalized Carbon for the Aroma Ester Synthesis. *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, 309 (June).
- [20] Moraes, E. D. Produção Do Carvão Ativado a Partir Do Mesocarpo Do Coco-Da-Baía (Cocos Nucifera L.) Utilizando H₃PO₄, CH₃COONa e KOH Como Ativantes, 2014.
- [21] Patwardhan, S. B.; Pandit, S.; Kumar Gupta, P.; Kumar Jha, N.; Rawat, J.; Joshi, H. C.; Priya, K.; Gupta, M.; Lahiri, D.; Nag, M.; et al. Recent Advances in the Application of Biochar in Microbial Electrochemical Cells. *Fuel* **2022**, 311, 122501.
- [22] Pascual-Esco, A.; Alonso-Chamarro, J.; Puyol, M. Rapid Warning Microanalyzer for Heavy Metals Monitoring in Natural Waters. *Sensors Actuators B Chem.* **2022**, 368, 132180.
- [23] Wei, S.; Kale, G.; Lai, X. Open-Layered MBenes: Comparisons of Different Wet Etching Techniques and Electrochemical Detection of Heavy Metal Ions with High Sensitivity & Selectivity. *Sensors Actuators B Chem.* **2025**, 429, 137258.
- [24] Fort, C. I.; Sanou, A.; Coulibaly, M.; Yao, K. B.; Turdean, G. L. Green Modified Electrode for Sensitive Simultaneous Heavy Metal Ions Electrode Detection. *Sensors Actuators B Chem.* **2024**, 418, 136326.
- [25] Ramírez-Montero, M. del C.; Gómez-Oliván, L. M.; Gutiérrez-Noya, V. M.; Orozco-Hernández, J. M.; Islas-Flores, H.; Elizalde-Velázquez, G. A.; SanJuan-Reyes, N.; Galar-Martínez, M. Acute Exposure to 17- α -Ethinylestradiol Disrupt the Embryonic Development and Oxidative Status of Danio Rerio. *Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol.* **2022**, 251, 109199.
- [26] Li, X.; Shen, X.; Jiang, W.; Xi, Y.; Li, S. Comprehensive Review of Emerging Contaminants: Detection Technologies, Environmental Impact, and Management Strategies. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2024**, 278, 116420.
- [27] Samal, K.; Mahapatra, S.; Hibzur Ali, M. Pharmaceutical Wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment Technologies, Impact on Environment and Human Health. *Energy Nexus* **2022**, 6, 100076.
- [28] Lupoi, T.; Leroux, Y. R.; Feier, B.; Cristea, C.; Geneste, F. Electrochemical and Photoelectrochemical Aptasensors for the Detection of Environmental Pharmaceutical Pollutants. *Electrochim. Acta* **2025**, 530, 146396.
- [29] Miranda, D. de P. A.; Lasmar, D. J.; Oliveira, C. M. C. de; Miranda, I. P. de A. A Importância de Uma Política de Resíduos Na Agroindústria Do Açaí Do Amazonas (Euterpe Precatoria Mart.). *Res. Soc. Dev.* **2022**, 11 (13), 6.
- [30] Villanueva Gaete, A.; de Souza Teodoro, C. E.; Martinazo, A. P. Utilização de Resíduos Agroindustriais Para Produção de Celulase: Uma Revisão. *Res. Soc. Dev.* **2020**, 9 (8), 1–23.
- [31] Guedes, E. H. S.; Santos, A. L. dos; Ibiapina, A.; Aguiar, A. O.; Soares, C. M. da S.; Vellano, P. O.; Santos, L. S. S. dos; Chagas Junior, A. F. Resíduos Agroindustriais Como Substrato Para a Produção de Lipases Microbiana: Uma Revisão. *Res. Soc. Dev.* **2021**, 10 (2), 12.
- [32] R. G. de Azevedo, A.; Amin, M.; Hadzima-Nyarko, M.; Saad Agwa, I.; Zeyad, A. M.; Tayeh, B. A.; Adesina, A. Possibilities for the Application of Agro-Industrial Wastes in Cementitious Materials: A Brief Review of the Brazilian Perspective. *Clean. Mater.* **2022**, 3, 100040.
- [33] Vaz Júnior, S. Aproveitamento de Resíduos Agroindustriais - Uma Abordagem Sustentável. *Embrapa Agroenergia* **2020**, 31 (2177–4439), 26.
- [34] Marafon, A. C.; Santiago, A. D.; Amaral, A. F. C.; Bierhals, A. N.; Paiva, H. L.;

- Guimarães, V. dos S. Uso Da Biomassa Para a Geração de Energia. *Embrapa Tabuleiros Costeiros* **2016**, 211, 30.
- [35] Sath, P. K.; Duhan, S.; Duhan, J. S. Agro-Industrial Wastes and Their Utilization Using Solid State Fermentation: A Review. *Bioresour. Bioprocess.* **2018**, 5 (1), 1–15.
- [36] Yaashikaa, P. R.; Senthil Kumar, P.; Varjani, S. Valorization of Agro-Industrial Wastes for Biorefinery Process and Circular Bioeconomy: A Critical Review. *Bioresour. Technol.* **2022**, 343, 126.
- [37] Nair, L. G.; Agrawal, K.; Verma, P. An Overview of Sustainable Approaches for Bioenergy Production from Agro-Industrial Wastes. *Energy Nexus* **2022**, 6, 100086.
- [38] Paul, K.; Bag, B. G.; Samanta, K. Green Coconut (Cocos Nucifera Linn) Shell Extract Mediated Size Controlled Green Synthesis of Polyshaped Gold Nanoparticles and Its Application in Catalysis. *Appl. Nanosci.* **2014**, 4 (6), 769–775.
- [39] Giraldelli, M. A.; Alves Pereira, O.; Dos Santos, S. F.; Aguiar Brasil, M.; Teodoro Pinheiro, S. K. Propriedade Da Fibra de Coco: Uma Revisão Sistemática. *Uniciências* **2021**, 24 (1), 34–38.
- [40] Bressiani Júnior, I.; Belini, U. L.; Ellenberger, A.; Keinert, A. C. Fibras Naturais E Compósitos Nas Indústrias De Mobilidade. *Mix Sustentável* **2020**, 6 (4), 129–138.
- [41] Reddy, T. B. Mechanical Performance of Green Coconut Fiber/HDPE Composites. *J. Eng. Res. Appl.* **2013**, 3 (6), 1262–1270.
- [42] Dungani, R.; Karina, M.; Subyakto; Sulaeman, A.; Hermawan, D.; Hadiyane, A. Agricultural Waste Fibers towards Sustainability and Advanced Utilization: A Review. *Asian J. Plant Sci.* **2016**, 15 (1–2), 42–55.
- [43] Alwani, M. S.; Abdul Khalil, H. P. S.; Sulaiman, O.; Islam, M. N.; Dungani, R. An Approach to Using Agricultural Waste Fibres in Biocomposites Application: Thermogravimetric Analysis and Activation Energy Study. *BioResources* **2014**, 9 (1), 218–230.
- [44] Marafon, A. C.; Nunes, M. U. C.; Amaral, A. F. C.; Santos, J. P. dos. Aproveitamento de Cascas de Coco Para Geração de Energia Térmica: Potencialidades e Desafios. In *Embrapa Tabuleiros Costeiros*; 2019; p 24.
- [45] Schuiling, M.; Harries, H. . The Coconut Palm in East Africa. 1. East African Tall. *Principes* **1994**, 38 (1), 4–11.
- [46] Kabir Ahmad, R.; Anwar Sulaiman, S.; Yusup, S.; Sham Dol, S.; Inayat, M.; Aminu Umar, H. Exploring the Potential of Coconut Shell Biomass for Charcoal Production. *Ain Shams Eng. J.* **2022**, 13 (1), 101499.
- [47] Martins, A. P.; Sanches, R. A.; Silva, P. L. R. da; Borelli, C.; Watanabe, T.; Marcicano, J. P. P. Problema Do Pós-Consumo Do Coco No Brasil: *Sustain. Debate* **2016**, 7 (1), 44–57.
- [48] Pimenta, A. S.; Santos, R. C. dos; Carneiro, A. C. de O.; Castro, R. V. O. Utilização de Resíduos de Coco (Cocos Nucifera) Carbonizado Para a Produção de Briquetes. *Ciência Florest.* **2015**, 25 (Ciênc. Florest., 2015 25(1)), 137–144.
- [49] Bonamone, M. de B.; Gonçalves, M. F. S.; Lima, C. V. H.; Barbosa, F. B. M. H. Logística Reversa Do Resíduo De Coco Verde – Uma Abordagem Sobre Possibilidades De Reaproveitamento. *Rev. LOGS Logística e Operações Globais Sustentáveis* **2019**, 1 (1).
- [50] Produção de Coco-da-baía no Brasil | IBGE <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/coco-da-baia/br> (accessed Nov 5, 2025).
- [51] Produção de Coco-da-baía em Sergipe | IBGE <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/coco-da-baia/se> (accessed Nov 5, 2025).
- [52] Lédo, A. da S.; Passos, E. E. M.; Fontes, H. R.; Ferreira, J. M. S.; Talamini, V.; Vendrame, W. A. Advances in Coconut Palm Propagation. *Rev. Bras. Frutic.*

- 2019**, 41 (2), 1–14.
- [53] Beveridge, F. C.; Kalaipandian, S.; Yang, C.; Adkins, S. W. Fruit Biology of Coconut (*Cocos Nucifera* L.). *Plants* **2022**, 11 (23).
 - [54] Santana, I.; Silva, T. T. da; Mulder, A. P. COQUEIRO (*COCOS NUCIFERA* L.) E PRODUTOS ALIMENTÍCIOS DERIVADOS: UMA REVISÃO SOBRE ASPECTOS DE PRODUÇÃO, TECNOLÓGICOS E NUTRICIONAIS. In *Tecnologia de Alimentos: Tópicos Físicos, Químicos e Biológicos - Volume 2*; Editora Científica Digital, 2020; pp 80–101.
 - [55] Rocha, K. D. C.; Ferreira, M. S.; Garcia, C. E. R. Produção e Produtos à Base de Coco (*Cocos Nucifera* L.): Uma Revisão / Production and Products Based on Coconut (*Cocos Nucifera* L.): A Review. *Brazilian J. Dev.* **2022**, 8 (5), 41476–41491.
 - [56] Paz, E. D. C. S.; Pedroza, M. M.; Oliveira, L. R. A. de. Alternativa De Exploração Sustentável Dos Resíduos Do Coco Verde Para a Produção De Energia. *Rev. Bras. Energias Renov.* **2017**, 6 (2), 28.
 - [57] Leite, M. M. F.; Gomes, V. L. A. Aplicação Do Pó Da Casca De Coco Verde Na Remoção De Contaminantes Da Água Produzida : Um Estudo De Caso. *Ciências exatas e tecnológicas* **2021**, 7 (1), 169–183.
 - [58] Pereira, N. R. L.; Anjos, F. E.; Magnago, R. F. Lignocellulosic Residues of Banana Cultivation: A Review of the Cellulose Extraction Chemical Processes. *Rev. Virtual Quim.* **2019**, 11 (4), 1165–1179.
 - [59] Gueri, M. V. D.; Schirmer, W. N.; Torres, L. M. G.; Furtado, A. C. Pré-Tratamentos de Resíduos Lignocelulósicos Visando Ao Aumento Da Geração de Metano Nos Processos de Digestão Anaeróbia: Uma Revisão. *Rev. GEAMA –Ciências Ambient. e Biotecnol.* **2021**, 7 (3), 1–15.
 - [60] Saccol, A. F. de O.; Welter, C. A.; Rosa, R. C. da; Coldebella, R.; Longhi, S. J.; Farias, J. A. de; Pedrazzi, C. Aproveitamento Da Biomassa Florestal Na Fabricação de Briquetes. *Matéria (Rio Janeiro)* **2020**, 25 (2).
 - [61] Bes, K.; Lemões, J. S.; e Silva, C. F. L.; e Silva, S. D. D. A. Extraction and Characterization of Lignin from the Pre-Treatment of Biomass for 2nd Generation Ethanol Production. *Eng. Sanit. e Ambient.* **2019**, 24 (1), 55–60.
 - [62] Costa, L. F. M. Degradação Lignocelulósica Por Hidrólise Enzimática Visando a Produção de Etanol. *Rev. Técnico Científica do IFSC* **2019**, 2 (7), 52–61.
 - [63] Chen, C.; Chen, Z.; Chen, J.; Huang, J.; Li, H.; Sun, S.; Liu, X.; Wu, A.; Wang, B. Profiling of Chemical and Structural Composition of Lignocellulosic Biomasses in Tetraploid Rice Straw. *Polymers (Basel)*. **2020**, 12 (2).
 - [64] Zhang, L.; Larsson, A.; Moldin, A.; Edlund, U. Comparison of Lignin Distribution, Structure, and Morphology in Wheat Straw and Wood. *Ind. Crops Prod.* **2022**, 187, 115432.
 - [65] TEIXEIRA, G. M.; SILVA, M. L. A.; CARVALHO, L. S.; PONTES, L. A. M.; ALMEIDA, S. Q.; CAMPOS, L. M. A. Análise Da Eficiência Do Pré-Tratamento Ácido Na Fibra Do Mesocarpo Do Coco Visando a Redução De Hemicelulose. **2018**, d, 1364–1367.
 - [66] Queiroz, M.; Conceição, K.; Melo, M.; Sánchez, O.; Alvarez, H.; Soares, C.; Fricks, A. Imobilização De Peroxidase De Raiz Forte Em Bagaço De Cana-De-Açúcar. *Quim. Nova* **2018**, 41 (9), 1019–1024.
 - [67] García, J. C.; Alfaro, A.; Loaiza, J. M.; Lozano-Calvo, S.; López, F. Cold Alkaline Extraction of Elephant Grass for Optimal Subsequent Extraction of Hemicelluloses and Energy Production. *Biomass Convers. Biorefinery* **2022**.
 - [68] Saad, M. J.; Chia, C. H.; Zakaria, S.; Sajab, M. S.; Misran, S.; Rahman, M. H. A.; Chin, S. X. Physical and Chemical Properties of the Rice Straw Activated Carbon Produced from Carbonization and KOH Activation Processes. *Sains Malaysiana* **2019**, 48 (2), 385–391.
 - [69] Louis, A. C. F.; Venkatachalam, S. Energy Efficient Process for Valorization of Corn Cob as a Source for Nanocrystalline Cellulose and Hemicellulose

- Production. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *163*, 260–269.
- [70] Chebli, Y.; Bidhendi, A. J.; Kapoor, K.; Geitmann, A. Cytoskeletal Regulation of Primary Plant Cell Wall Assembly. *Curr. Biol.* **2021**, *31* (10), R681–R695.
 - [71] Jakob, M.; Mahendran, A. R.; Gindl-Altmutter, W.; Bliem, P.; Konnerth, J.; Müller, U.; Veigel, S. The Strength and Stiffness of Oriented Wood and Cellulose-Fibre Materials: A Review. *Prog. Mater. Sci.* **2022**, *125*, 100916.
 - [72] Costa, R. Parede Celular Vegetal. *Rev. Ciência Elem.* **2019**, *7* (1), 1–6.
 - [73] Hoffmann, N.; King, S.; Samuels, A. L.; McFarlane, H. E. Subcellular Coordination of Plant Cell Wall Synthesis. *Dev. Cell* **2021**, *56* (7), 933–948.
 - [74] Afzal, R. A.; Pennells, J.; Yamauchi, Y.; Annamalai, P. K.; Nanjundan, A. K.; Martin, D. J. Lignocellulosic Plant Cell Wall Variation Influences the Structure and Properties of Hard Carbon Derived from Sorghum Biomass. *Carbon Trends* **2022**, *7* (1), 100168.
 - [75] Yuan, Z.; Dai, W.; Zhang, S.; Wang, F.; Jian, J.; Zeng, J.; Zhou, H. Heterogeneous Strategies for Selective Conversion of Lignocellulosic Polysaccharides. *Cellulose* **2022**, *29* (6), 3059–3077.
 - [76] Mansor, A. M.; Lim, J. S.; Ani, F. N.; Hashim, H.; Ho, W. S. Characteristics of Cellulose, Hemicellulose and Lignin of MD2 Pineapple Biomass. *Chem. Eng. Trans.* **2019**, *72* (March 2018), 79–84.
 - [77] Thota, S. P.; Bag, P. P.; Vadlani, P. V.; Belliraj, S. K. Plant Biomass Derived Multidimensional Nanostructured Materials: A Green Alternative for Energy Storage. *Eng. Sci.* **2022**, *18*, 31–58.
 - [78] Huang, P.; Wang, C.; Huang, Y.; Wu, M. Structure and Properties of Cellulose Nanofibrils. In *Nanocellulose*; Wiley, 2019; pp 53–80.
 - [79] Pinto, E.; Aggrey, W. N.; Boakye, P.; Amenuvor, G.; Sokama-Neuyam, Y. A.; Fokuo, M. K.; Karimaie, H.; Sarkodie, K.; Adenutsi, C. D.; Erzuah, S.; et al. Cellulose Processing from Biomass and Its Derivatization into Carboxymethylcellulose: A Review. *Sci. African* **2022**, *15*, e01078.
 - [80] Doh, H.; Lee, M. H.; Whiteside, W. S. Physicochemical Characteristics of Cellulose Nanocrystals Isolated from Seaweed Biomass. *Food Hydrocoll.* **2020**, *102*, 105542.
 - [81] Chen, Z.; Wang, Y.; Cheng, H.; Zhou, H. Hemicellulose Degradation: An Overlooked Issue in Acidic Deep Eutectic Solvents Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. *Ind. Crops Prod.* **2022**, *187*, 115335.
 - [82] Rao, J.; Lv, Z.; Chen, G.; Peng, F. Hemicellulose: Structure, Chemical Modification, and Application. *Prog. Polym. Sci.* **2023**, *140*, 101675.
 - [83] Nazari, L.; Xu, C. (Charles); Ray, M. B. *Advanced and Emerging Technologies for Resource Recovery from Wastes*; 2021.
 - [84] Zhang, T.; Li, W.; Xiao, H.; Jin, Y.; Wu, S. Recent Progress in Direct Production of Furfural from Lignocellulosic Residues and Hemicellulose. *Bioresour. Technol.* **2022**, *354*, 127126.
 - [85] Khangwal, I.; Shukla, P. A Comparative Analysis for the Production of Xylooligosaccharides via Enzymatic Hydrolysis from Sugarcane Bagasse and Coconut Coir. *Indian J. Microbiol.* **2022**, *62* (2), 317–321.
 - [86] Chai, Y. D.; Pang, Y. L.; Lim, S.; Chong, W. C.; Lai, C. W.; Abdullah, A. Z. Recent Progress on Tailoring the Biomass-Derived Cellulose Hybrid Composite Photocatalysts. *Polymers (Basel)*. **2022**, *14* (23).
 - [87] Zoghalmi, A.; Paës, G. Lignocellulosic Biomass: Understanding Recalcitrance and Predicting Hydrolysis. *Front. Chem.* **2019**, *7* (December).
 - [88] Zhou, N.; Thilakarathna, W. P. D. W.; He, Q. S.; Rupasinghe, H. P. V. A Review: Depolymerization of Lignin to Generate High-Value Bio-Products: Opportunities, Challenges, and Prospects. *Front. Energy Res.* **2022**, *9* (January), 1–18.
 - [89] José Borges Gomes, F.; de Souza, R. E.; Brito, E. O.; Costa Leis, R. C. A Review on Lignin Sources and Uses. *J. Appl. Biotechnol. Bioeng.* **2020**, No. March 2022, 100–105.

- [90] Ponnusamy, V. K.; Nguyen, D. D.; Dharmaraja, J.; Shobana, S.; Banu, J. R.; Saratale, R. G.; Chang, S. W.; Kumar, G. A Review on Lignin Structure, Pretreatments, Fermentation Reactions and Biorefinery Potential. *Bioresour. Technol.* **2019**, *271*, 462–472.
- [91] Yousuf, A.; Pirozzi, D.; Sannino, F. Fundamentals of Lignocellulosic Biomass. In *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels*; Elsevier, 2020; pp 1–15.
- [92] Cabuk, M.; Alan, Y.; Yavuz, M.; Unal, H. I. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Biodegradable Conducting Polypyrrole-Graft-Chitosan Copolymer. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *318*, 168–175.
- [93] Jha, S.; Okolie, J. A.; Nanda, S.; Dalai, A. K. A Review of Biomass Resources and Thermochemical Conversion Technologies. *Chem. Eng. Technol.* **2022**, *45* (5), 791–799.
- [94] Perera, S. M. H. D.; Wickramasinghe, C.; Samarasinghe, B. K. T.; Narayana, M. Modeling of Thermochemical Conversion of Waste Biomass – a Comprehensive Review. *Biofuel Res. J.* **2021**, *8* (4), 1481–1528.
- [95] Cardoso Júnior, C. D.; Pimenta, A. S.; Souza, E. C. de; Pereira, A. K. S.; Dias Júnior, A. F. Uso Agrícola e Florestal Do Biochar: Estado Da Arte e Futuras Pesquisas. *Res. Soc. Dev.* **2022**, *11* (2), e55711225999.
- [96] Buffi, M.; Prussi, M.; Scarlat, N. Energy and Environmental Assessment of Hydrogen from Biomass Sources: Challenges and Perspectives. *Biomass and Bioenergy* **2022**, *165*, 106556.
- [97] Jha, S.; Nanda, S.; Acharya, B.; Dalai, A. K. A Review of Thermochemical Conversion of Waste Biomass to Biofuels. *Energies* **2022**, *15* (17), 1–23.
- [98] Guo, M.; Song, W.; Tian, J. Biochar-Facilitated Soil Remediation: Mechanisms and Efficacy Variations. *Front. Environ. Sci.* **2020**, *8* (October 2020).
- [99] Islam, T.; Li, Y.; Cheng, H. Biochars and Engineered Biochars for Water and Soil Remediation: A Review. *Sustain.* **2021**, *13* (17), 1–25.
- [100] Bolan, N.; Hoang, S. A.; Beiyuan, J.; Gupta, S.; Hou, D.; Karakoti, A.; Joseph, S.; Jung, S.; Kim, K. H.; Kirkham, M. B.; et al. Multifunctional Applications of Biochar beyond Carbon Storage. *Int. Mater. Rev.* **2022**, *67* (2), 150–200.
- [101] Kalinke, C.; de Oliveira, P. R.; Bonacin, J. A.; Janegitz, B. C.; Mangrich, A. S.; Marcolino-Junior, L. H.; Bergamini, M. F. State-of-the-Art and Perspectives in the Use of Biochar for Electrochemical and Electroanalytical Applications. *Green Chem.* **2021**, *23* (15), 5272–5301.
- [102] Morales, M. M.; Comerford, N. B.; Behling, M.; de Abreu, D. C.; Guerrini, I. A. Biochar Chemistry in a Weathered Tropical Soil: Kinetics of Phosphorus Sorption. *Agriculture* **2021**, *11* (4).
- [103] Zhu, Y.; Yi, B.; Yuan, Q.; Wu, Y.; Wang, M.; Yan, S. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Cattle Manure-Derived Low Temperature Biochar. *RSC Adv.* **2018**, *8* (36), 19917–19929.
- [104] Liu, M.; Guan, L.; Wen, Y.; Su, L.; Hu, Z.; Peng, Z.; Li, S.; Tang, Q.; Zhou, Z.; Zhou, N. Rice Husk Biochar Mediated Red Phosphorus for Photocatalysis and Photothermal Removal of E. Coli. *Food Chem.* **2023**, *410*, 135455.
- [105] Luo, S.; Yang, M.; Li, J.; Wu, Y. One-Step Potentiostatic Electrodeposition of NiS–NiS₂ on Sludge-Based Biochar and Its Application for a Non-Enzymatic Glucose Sensor. *RSC Adv.* **2023**, *13* (9), 5900–5907.
- [106] Rawat, S.; Boobalan, T.; Sathish, M.; Hotha, S.; Thallada, B. Utilization of CO₂ Activated Litchi Seed Biochar for the Fabrication of Supercapacitor Electrodes. *Biomass and Bioenergy* **2023**, *171*, 106747.
- [107] Kumar, A.; Borisova, G.; Maleva, M.; Tripti; Shiryayev, G.; Tugbaeva, A.; Sobenin, A.; Kiseleva, I. Biofertilizer Based on Biochar and Metal-Tolerant Plant Growth Promoting Rhizobacteria Alleviates Copper Impact on Morphophysiological Traits in Brassica Napus L. *Microorganisms* **2022**, *10* (11).
- [108] Neme, I.; Gonfa, G.; Masi, C. Activated Carbon from Biomass Precursors Using Phosphoric Acid: A Review. *Heliyon* **2022**, *8* (12), e11940.

- [109] Wang, B.; Lan, J.; Bo, C.; Gong, B.; Ou, J. Adsorption of Heavy Metal onto Biomass-Derived Activated Carbon: Review. *RSC Adv.* **2023**, *13* (7), 4275–4302.
- [110] Chen, W.; Gong, M.; Li, K.; Xia, M.; Chen, Z.; Xiao, H.; Fang, Y.; Chen, Y.; Yang, H.; Chen, H. Insight into KOH Activation Mechanism during Biomass Pyrolysis: Chemical Reactions between O-Containing Groups and KOH. *Appl. Energy* **2020**, *278* (June), 115730.
- [111] Luo, L.; Lan, Y.; Zhang, Q.; Deng, J.; Luo, L.; Zeng, Q.; Gao, H.; Zhao, W. A Review on Biomass-Derived Activated Carbon as Electrode Materials for Energy Storage Supercapacitors. *J. Energy Storage* **2022**, *55* (PD), 105839.
- [112] Du, K. Q.; Li, J. F.; Farid, M. A.; Wang, W. H.; Yang, G. Preparation of High-Efficient Phosphoric Acid Modified Biochar toward Ciprofloxacin Removal from Wastewater. *Ind. Crops Prod.* **2025**, *226*, 120649.
- [113] Qu, J.; Wang, Y.; Tian, X.; Jiang, Z.; Deng, F.; Tao, Y.; Jiang, Q.; Wang, L.; Zhang, Y. KOH-Activated Porous Biochar with High Specific Surface Area for Adsorptive Removal of Chromium (VI) and Naphthalene from Water: Affecting Factors, Mechanisms and Reusability Exploration. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *401* (June 2020), 123292.
- [114] Fatibello-Filho, Orlando Almeida Silva, Tiago Cruz de Moraes, F.; Sitta, E. *Eletroanálises: Aspectos Teóricos e Práticos*, 1st ed.; EdUFSCar, Ed.; 2022.
- [115] *Electroanalysis*, 1st ed.; Press, O. U., Ed.; 1998.
- [116] A. Skoog, D.; Holler, F. J.; R. Crouch, S. *Princípios De Analise Instrumental*, 6th ed.; Bookman, Ed.; 2009.
- [117] Ramos Stradiotto, N.; Yamanaka, H.; Boldrin Zanoni, M. V.; Taboada Sotomayor, M. del P. *Métodos Eletroanalíticos: Conceitos, Experimentos e Aplicações*, 1st ed.; Cultura Acadêmica Editora, Ed.; 2022.
- [118] Klikarová, J.; Chromá, M.; Sýs, M. Simultaneous Voltammetric Determination of Female Hormones Using Different Carbonaceous Electrodes in a Non-Aqueous Environment. *Microchem. J.* **2023**, *193*, 109219.
- [119] Ally, N.; Gumbi, B. A Review on Metal Nanoparticles as Nano-Sensors for Environmental Detection of Emerging Contaminants. *Mater. Today Proc.* **2023**.
- [120] Piskin, E.; Alakus, Z.; Budak, F.; Cetinkaya, A.; Ozkan, S. A. Nanoparticle-Supported Electrochemical Sensors for Pesticide Analysis in Fruit Juices. *J. Pharm. Biomed. Anal. Open* **2025**, *5*, 100056.
- [121] Lin, C.-W.; Chen, Y.-H.; Chou, P.-C.; Hsieh, Y.-T. Electrochemical Sensor Based on Hollow Au/Pd/Ag Dendrites Prepared by Galvanic Replacement from a Choline Chloride-Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent. *Microchem. J.* **2024**, *200*, 110328.
- [122] Zou, J.; Yu, Q.; Gao, Y.; Chen, S.; Huang, X.; Hu, D.; Liu, S.; Lu, L. M. Bismuth Nanoclusters/Porous Carbon Composite: A Facile Ratiometric Electrochemical Sensing Platform for Pb²⁺-Detection with High Sensitivity and Selectivity. *ACS Omega* **2022**, *7* (1), 1132–1138.
- [123] Cheng, H.; Liang, J.; Zhang, Q.; Tu, Y. The Electrochemical Behavior and Oxidation Mechanism of Sertraline on a Rutin Modified Electrode. *J. Electroanal. Chem.* **2012**, *674*, 7–11.
- [124] Zhou, Y.; Luo, Y.; Li, Q.; Liang, J.; Liu, F.; Cai, Y.; Lin, L.; Wu, Q.; Li, K. Cobalt Nanoparticles Encapsulated in the Biomass-Derived Carbon: An Efficient and Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting. *Energy and Fuels* **2024**, *38* (16), 15560–15570.
- [125] Kalusulingam, R.; Ravi, K.; Mathi, S.; Yadhav, N.; Mikheykin, A. S.; Biradar, A. V.; Srinivasan, K.; Myasoedova, T. N. Bimetallic Ni–Fe Nanoparticles Encapsulated with Biomass-Derived N-Doped Graphitic Carbon Core-Shell Nanostructures an Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Enhanced Overall Seawater Splitting and Human Urine Electrolysis. *Mater. Today Sustain.* **2024**, *27*, 100864.
- [126] Neeli, S. T.; Ramsurn, H. Synthesis and Formation Mechanism of Iron Nanoparticles in Graphitized Carbon Matrices Using Biochar from Biomass Model

- Compounds as a Support. *Carbon N. Y.* **2018**, *134*, 480–490.
- [127] dos Santos Fernandes, J.; Fernandes, J. O.; Bernardino, C. A. R.; Mahler, C. F.; Braz, B. F.; Santelli, R. E.; Cincotto, F. H. A New Electrochemical Sensor Based on Carbon Black Modified With Palladium Nanoparticles for Direct Determination of 17 α -Ethinylestradiol in Real Samples. *Electroanalysis* **2022**, *34* (5), 863–871.
- [128] de Jesus, V. O.; Ferreira, V. S.; Lucca, B. G. Electrochemical Study and Simultaneous Voltammetric Determination of Contraceptives Ethinylestradiol and Cyproterone Acetate Using Silver Nanoparticles Solid Amalgam Electrode and Cationic Surfactant. *Talanta* **2020**, *210*, 120610.
- [129] Torrinha, Á.; Carneiro, P.; Dias, D.; Delerue-Matos, C.; Morais, S. The Simpler the Better: Highly Sensitive 17 α -Ethinylestradiol Sensor Based on an Unmodified Carbon Paper Transducer. *Talanta* **2022**, *245*, 123457.
- [130] Testolin, A.; Cattaneo, S.; Wang, W.; Wang, D.; Pifferi, V.; Prati, L.; Falciola, L.; Villa, A. Cyclic Voltammetry Characterization of Au, Pd, and AuPd Nanoparticles Supported on Different Carbon Nanofibers. *Surfaces 2019, Vol. 2, Pages 205-215* **2019**, *2* (1), 205–215.
- [131] Koka, E. G.; Masao, C. A.; Limbu, S. M.; Kilawe, C. J.; Norbert, J.; Pauline, N. M.; Perfect, J.; Mabhuye, E. B. A Systematic Review on Distribution, Sources and Impacts of Heavy Metals in Mangrove Ecosystems. *Mar. Pollut. Bull.* **2025**, *213*, 117666.
- [132] Sodhi, K. K.; Mishra, L. C.; Singh, C. K.; Kumar, M. Perspective on the Heavy Metal Pollution and Recent Remediation Strategies. *Curr. Res. Microb. Sci.* **2022**, *3*, 100166.
- [133] Paithankar, J. G.; Saini, S.; Dwivedi, S.; Sharma, A.; Chowdhuri, D. K. Heavy Metal Associated Health Hazards: An Interplay of Oxidative Stress and Signal Transduction. *Chemosphere* **2021**, *262*, 128350.
- [134] Shah, A.; Arjunan, A.; Baroutaji, A.; Zakharova, J. A Review of Physicochemical and Biological Contaminants in Drinking Water and Their Impacts on Human Health. *Water Sci. Eng.* **2023**, *16* (4), 333–344.
- [135] Mitra, S.; Chakraborty, A. J.; Tareq, A. M.; Emran, T. Bin; Nainu, F.; Khusro, A.; Idris, A. M.; Khandaker, M. U.; Osman, H.; Alhumaydhi, F. A.; et al. Impact of Heavy Metals on the Environment and Human Health: Novel Therapeutic Insights to Counter the Toxicity. *J. King Saud Univ. - Sci.* **2022**, *34* (3), 101865.
- [136] Balali-Mood, M.; Eizadi-Mood, N.; Moghaddam, H. H.; Etemad, L.; Moshiri, M.; Vahabzadeh, M.; Sadeghi, M. Recent Advances in the Clinical Management of Intoxication by Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium and Arsenic. *Heliyon* **2025**, e42696.
- [137] Xia, W.; Ghouri, F.; Zhong, M.; Bukhari, S. A. H.; Ali, S.; Shahid, M. Q. Rice and Heavy Metals: A Review of Cadmium Impact and Potential Remediation Techniques. *Sci. Total Environ.* **2024**, *957*, 177403.
- [138] Sable, H.; Singh, V.; Kumar, V.; Roy, A.; Pandit, S.; Kaur, K.; Rustagi, S.; Malik, S. Toxicological and Bioremediation Profiling of Nonessential Heavy Metals (Mercury, Chromium, Cadmium, Aluminium) and Their Impact on Human Health: A Review. *Toxicol. Anal. Clin.* **2024**, *36* (3), 205–234.
- [139] Decharat, S.; Phethuayluk, P. Quality and Risk Assessment of Lead and Cadmium in Drinking Water for Child Development Centres Use in Phatthalung Province, Thailand. *Environ. Anal. Heal. Toxicol.* **2023**, *38* (4), e2023020-0.
- [140] Turner, A. Cadmium Pigments in Consumer Products and Their Health Risks. *Sci. Total Environ.* **2019**, *657*, 1409–1418.
- [141] El Hamdouni, Y.; El Hajjaji, S.; Szabó, T.; Trif, L.; Felhősi, I.; Abbi, K.; Labjar, N.; Harmouche, L.; Shaban, A. Biomass Valorization of Walnut Shell into Biochar as a Resource for Electrochemical Simultaneous Detection of Heavy Metal Ions in Water and Soil Samples: Preparation, Characterization, and Applications. *Arab. J. Chem.* **2022**, *15* (11).
- [142] Baskaran, P.; Abraham, M. Adsorption of Cadmium (Cd) and Lead (Pb) Using

- Powdered Activated Carbon Derived from Cocos Nucifera Waste: A Kinetics and Equilibrium Study for Long-Term Sustainability. *Sustain. Energy Technol. Assessments* **2022**, *53*, 102709.
- [143] Yang, X.; Liu, J.; McGrouther, K.; Huang, H.; Lu, K.; Guo, X.; He, L.; Lin, X.; Che, L.; Ye, Z.; et al. Effect of Biochar on the Extractability of Heavy Metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and Enzyme Activity in Soil. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2016**, *23* (2), 974–984.
- [144] Wang, Y.; Wu, X.; Sun, J.; Wang, C.; Zhu, G.; Bai, L. P.; Jiang, Z. H.; Zhang, W. Stripping Voltammetric Determination of Cadmium and Lead Ions Based on a Bismuth Oxide Surface-Decorated Nanoporous Bismuth Electrode. *Electrochem. commun.* **2022**, *136*, 107233.
- [145] Guo, J.; Liu, L.; Feng, Q.; Okonkwo, C. U.; Zhang, X.; Chen, J.; Yang, S.; Yang, C. Heavy Metal Pollution near an Abandoned Mercury-Bearing Waste Recovery Enterprise in Southwestern China: Spatial Distribution and Its Sources in Soil and Plants. *Environ. Res.* **2024**, *252*, 118694.
- [146] Xu, M.; Huang, C.; Lu, J.; Wu, Z.; Zhu, X.; Li, H.; Xiao, L.; Luo, Z. Optimizing Adsorption of 17 α -Ethinylestradiol from Water by Magnetic MXene Using Response Surface Methodology and Adsorption Kinetics, Isotherm, and Thermodynamics Studies. *Mol.* **2021**, Vol. 26, Page 3150 **2021**, *26* (11), 3150.
- [147] Verma, D.; Yadav, A. K.; Rathee, G.; -, al; Quema, A.; Takahashi, H.; Sakai, M.; Yasir, M.; Šopík, T.; Lovecká, L.; et al. The Adsorption, Kinetics, and Interaction Mechanisms of Various Types of Estrogen on Electrospun Polymeric Nanofiber Membranes. *Nanotechnology* **2021**, *33* (7), 075702.
- [148] Xu, M.; Huang, C.; Lu, J.; Wu, Z.; Zhu, X.; Li, H.; Xiao, L.; Luo, Z. Optimizing Adsorption of 17 α -Ethinylestradiol from Water by Magnetic MXene Using Response Surface Methodology and Adsorption Kinetics, Isotherm, and Thermodynamics Studies. *Molecules* **2021**, *26* (11), 3150.
- [149] Nodehi, M.; Baghayeri, M.; Ansari, R.; Veisi, H. Electrochemical Quantification of 17 α – Ethinylestradiol in Biological Samples Using a Au/Fe₃O₄@TA/MWNT/GCE Sensor. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *244*, 122687.
- [150] Monteiro, M. D. S.; Sant'Anna, M. V. S.; Santos Junior, J. C.; Macedo, J. F.; Alves, A. A. C.; de Oliveira S. Silva, J.; Gimenez, I. F.; Midori Sussuchi, E. Reduced Graphene Oxide-based Sensor for 17 α -Ethinylestradiol Voltammetric Determination in Wastewater, Tablets and Synthetic Urine Samples. *Electroanalysis* **2022**, *34* (9), 1422–1430.
- [151] Amra, S.; Bourouina-Bacha, S.; Bourouina, M.; Hauchard, D. A Micro-Electrochemical Sensor Based on a Nanostructured Carbon Paste Electrode as an Original Tool for Selective Detection of Ultra-Traces of 17 α –Ethinylestradiol in Environmental Water Samples and in Biologic Fluids. *Microchem. J.* **2024**, *202*, 110753.
- [152] Pavinatto, A.; Mercante, L. A.; Facure, M. H. M.; Pena, R. B.; Sanfelice, R. C.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. Ultrasensitive Biosensor Based on Polyvinylpyrrolidone/Chitosan/Reduced Graphene Oxide Electrospun Nanofibers for 17 α – Ethinylestradiol Electrochemical Detection. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *458*, 431–437.
- [153] dos Santos Fernandes, J.; Fernandes, J. O.; Bernardino, C. A. R.; Mahler, C. F.; Braz, B. F.; Santelli, R. E.; Cincotto, F. H. A New Electrochemical Sensor Based on Carbon Black Modified With Palladium Nanoparticles for Direct Determination of 17 α -Ethinylestradiol in Real Samples. *Electroanalysis* **2022**, *34* (5), 863–871.
- [154] Jalalvand, A. R.; Karami, M. M. Roles of Nanotechnology in Electrochemical Sensors for Medical Diagnostic Purposes: A Review. *Sens. Bio-Sensing Res.* **2025**, *47*, 100733.
- [155] Serna-Gallén, P.; Mužina, K. Metallic Nanoparticles at the Forefront of Research: Novel Trends in Catalysis and Plasmonics. *Nano Mater. Sci.* **2024**.
- [156] Gul, M.; Kashif, M.; Muhammad, S.; Azizi, S.; Sun, H. Various Methods of

- Synthesis and Applications of Gold-Based Nanomaterials: A Detailed Review. *Cryst. Growth Des.* **2025**, *25* (7), 2227–2266.
- [157] Pechyen, C.; Tangnorawich, B.; Toommee, S.; Marks, R.; Parcharoen, Y. Green Synthesis of Metal Nanoparticles, Characterization, and Biosensing Applications. *Sensors Int.* **2024**, *5*, 100287.
- [158] Oezau Gomes, N.; de Campos, A. M.; Calegaro, M. L.; Machado, S. A. S.; Oliveira, O. N.; Raymundo-Pereira, P. A. *Core-shell* Nanocables Decorated with Carbon Spherical Shells and Silver Nanoparticles for Sensing Ethinylestradiol Hormone in Water Sources and Pills. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, *16* (8), 10897–10907.
- [159] dos Santos Fernandes, J.; Fernandes, J. O.; Bernardino, C. A. R.; Mahler, C. F.; Braz, B. F.; Santelli, R. E.; Cincotto, F. H. A New Electrochemical Sensor Based on Carbon Black Modified With Palladium Nanoparticles for Direct Determination of 17 α -Ethinylestradiol in Real Samples. *Electroanalysis* **2022**, *34* (5), 863–871.
- [160] Home - United Nations Sustainable Development <https://www.un.org/sustainabledevelopment/> (accessed Nov 18, 2025).
- [161] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309–319.
- [162] Dubinin, M. M.; Zaverina, E. D. Surface and Sorption Properties of Active - Carbons. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1955**, *4* (4), 531–538.
- [163] Olivier, J. P. Modeling Physical Adsorption on Porous and Nonporous Solids Using Density Functional Theory. *J. Porous Mater.* **1995**, *2*, 9–17.
- [164] Wang, H.; Liu, Z.; Zhao, B.; Dong, X.; Li, Z. BiW9-Based Electrochemical Sensor for the Simultaneous Determination of Cadmium(II) and Lead(II) in Water. *Microchem. J.* **2023**, *195*, 109505.
- [165] Oliveira, G. A.; Gevaerd, A.; Mangrich, A. S.; Marcolino-Junior, L. H.; Bergamini, M. F. Biochar Obtained from Spent Coffee Grounds: Evaluation of Adsorption Properties and Its Application in a Voltammetric Sensor for Lead (II) Ions. *Microchem. J.* **2021**, *165*, 106114.
- [166] Maciel, J. V.; da Silveira, G. D.; Durigon, A. M. M.; Fatibello-Filho, O.; Dias, D. Use of Carbon Black Based Electrode as Sensor for Solid-State Electrochemical Studies and Voltammetric Determination of Solid Residues of Lead. *Talanta* **2022**, *236*, 122881.
- [167] Birara, A.; Washe, A. P.; Bayeh, Y.; Ashebr, T. G. Simultaneous Quantification of Cd(II) and Pb(II) by Bismuth/Poly(Bromocresol Purple) Modified Screen-Printed Carbon-Electrode in Wastewater. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2024**, *19* (1), 100431.
- [168] Feng, Y.; Zhao, H.; Feng, T.; Liu, X.; Lan, M. Conductive Nitrogen-Doped Carbon Nanosheet-Encapsulates Bismuth Nanoparticles for Simultaneous High-Performance Detection of Cd(II) and Pb(II). *Microchem. J.* **2024**, *197*, 109881.
- [169] Asuquo, E.; Martin, A.; Nzerem, P.; Siperstein, F.; Fan, X. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) Ions from Aqueous Solutions Using Mesoporous Activated Carbon Adsorbent: Equilibrium, Kinetics and Characterisation Studies. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, *5* (1), 679–698.
- [170] Pathak, H. K.; Seth, C. S.; Chauhan, P. K.; Dubey, G.; Singh, G.; Jain, D.; Upadhyay, S. K.; Dwivedi, P.; Khoo, K. S. Recent Advancement of Nano-Biochar for the Remediation of Heavy Metals and Emerging Contaminants: Mechanism, Adsorption Kinetic Model, Plant Growth and Development. *Environ. Res.* **2024**, *255*, 119136.
- [171] Clément Tonleu Temgoua, R.; Lesly Zambou Jiokeng, S.; Yemele Tajeu, K.; Deffo, G.; Averie Vomo, L.; Tonleu Dontsi, F.; Njanja, E.; Kenfack Tonlé, I. Perspective Chapter: Sample Preparation Techniques for Electrochemical Analysis of Pesticides and Heavy Metals in Environmental and Food Samples; 2024.
- [172] Munoz, R. A. A.; Almeida, E. S.; Angnes, L. *Sample Preparation Techniques for the Electrochemical Determination of Metals in Environmental and Food Samples*;

- Elsevier Inc., 2013.
- [173] Roy, D.; Guha, S.; Mal, S.; Ghosh, D. Chapter 4 - Electrochemical Reduction of Heavy Metals from Industrial Effluents. In *Advances in Environmental Electrochemistry*; Jadhav, D. A., Behera, M., Sevda, S., Shah, M. P., Eds.; Elsevier, 2024; pp 89–122.
- [174] Dias, A. R. M.; Wickramasinghe, I. Determination of Toxic Heavy Metals in Chocolate Confectionery Wrappers Used by Sri Lankan Chocolate Manufacturers and It. *Int. J. Sci. Res.* **2016**, 5 (1), 352–357.
- [175] Brasil. Resolução CONAMA N° 357, de 17 de Março de 2005 (Retificada). *Cons. Nac. do Meio Ambient.* **2005**, No. 204, 36.
- [176] Alimentos, E. M.; Comum, O. G. M. Minist \square Rio Da Sa \square de RESOLUÇÃO - RDC N° 42 , DE 29 DE AGOSTO DE 2013. **2022**, 1–11.
- [177] Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO). DOQ-CGCRE-008 Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos. *Inmetro* **2020**, 30.
- [178] Brasil. Ministério Da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução Da Diretoria Colegiada – RDC N° 15, de 26 de Março de 2013, Dispõe Sobre Lista de Substâncias de Uso Cosmético: Acetato de Chumbo, Pirogalol, Formaldeído e Paraformaldeído. . **2013**.
- [179] Rozi, N.; Abu Hanifah, S.; Abdulmalek Hassan, R.; Huda Abdul Karim, N.; Ikeda, M.; Mansor, N. N.; Kok Mun, T.; Arputheraj, T. A. P. A Highly Sensitive of Electrochemical Biosensor Based on New Aptamer Sequence for 17 α -Ethinylestradiol Detection in Water. *Microchem. J.* **2024**, 205, 111325.
- [180] Okman, I.; Karagöz, S.; Tay, T.; Erdem, M. Activated Carbons From Grape Seeds By Chemical Activation With Potassium Carbonate And Potassium Hydroxide. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 293, 138–142.
- [181] Alfatah, T.; Mistar, E. M.; Supardan, M. D. Porous Structure and Adsorptive Properties of Activated Carbon Derived from Bambusa Vulgaris Striata by Two-Stage KOH/NaOH Mixture Activation for Hg²⁺ Removal. *J. Water Process Eng.* **2021**, 43 (September), 102294.
- [182] Borghei, S. A.; Zare, M. H.; Ahmadi, M.; Sadeghi, M. H.; Marjani, A.; Shirazian, S.; Ghadiri, M. Synthesis of Multi-Application Activated Carbon from Oak Seeds by KOH Activation for Methylene Blue Adsorption and Electrochemical Supercapacitor Electrode. *Arab. J. Chem.* **2021**, 14 (2), 102958.
- [183] Cao, Y.; Yang, H.; Li, H.; Yue, X.; Jiang, L.; Shi, F.; Liu, J. Ultralight Biomass-Based Carbon Aerogel with Hierarchical Pore Structure Fabricated Using Unidirectional Freeze Casting and Potassium Hydroxide Activation. *Mater. Lett.* **2022**, 317, 132081.
- [184] Illingworth, J. M.; Rand, B.; Williams, P. T. Understanding the Mechanism of Two-Step, Pyrolysis-Alkali Chemical Activation of Fibrous Biomass for the Production of Activated Carbon Fibre Matting. *Fuel Process. Technol.* **2022**, 235, 107348.
- [185] Chatir, E. M.; El Hadrami, A.; Ojala, S.; Brahmi, R. Production of Activated Carbon with Tunable Porosity and Surface Chemistry via Chemical Activation of Hydrochar with Phosphoric Acid under Oxidizing Atmosphere. *Surfaces and Interfaces* **2022**, 30, 101849.
- [186] Lago, C.; Caldés, N.; Lechón, Y. *The Role of Bioenergy in the Emerging Bioeconomy: Resources, Technologies, Sustainability and Policy*; Elsevier Science, 2019.
- [187] Holm-Nielsen, J.; Ehimen, E. A. *Biomass Supply Chains for Bioenergy and Biorefining*; Woodhead Publishing Series in Energy; Elsevier Science, 2016.
- [188] Carrijo, O. A.; Liz, R. S. de; Makishima, N. Fibra Da Casca Do Coco Verde Como Substrato Agrícola. *Hortic. Bras.* **2002**, 20 (Hortic. Bras., 2002 20(4)).
- [189] Reis, E.; Nascimento, D. Biocarvão e Bio-Óleo de Cascas de Coco (Cocos Nucifera L.) Sob Diferentes Temperaturas de Pirólise, Universidade Federal de Alagoas, 2020.
- [190] Lomelí-Ramírez, M. G.; Anda, R. R.; Satyanarayana, K. G.; Bolzon de Muniz, G.

- I.; Iwakiri, S. Comparative Study of the Characteristics of Green and Brown Coconut Fibers for the Development of Green Composites. *BioResources* **2018**, *13* (1), 1637–1660.
- [191] Bottle, J.; White, A. R. J. Chapter 5 - Coal Analysis. In *The Coal Handbook (Second Edition)*; Osborne, D., Ed.; Woodhead Publishing Series in Energy; Woodhead Publishing, 2023; Vol. 1, pp 133–161.
- [192] Silva, D. A. da. A Interdependência Linear Do Poder Calorífico Superior Em Função Da Análise Imediata Em Materiais Lignocelulósicos, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2019.
- [193] García, R.; Pizarro, C.; Lavín, A. G.; Bueno, J. L. Biomass Proximate Analysis Using Thermogravimetry. *Bioresour. Technol.* **2013**, *139*, 1–4.
- [194] Erol, M.; Haykiri-Acma, H.; Küçükbayrak, S. Calorific Value Estimation of Biomass from Their Proximate Analyses Data. *Renew. Energy* **2010**, *35* (1), 170–173.
- [195] Sluiter, A.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D. Determination of Extractives in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP); Issue Date 7/17/2005. **2008**.
- [196] Pedrazzi, C.; Dick, G.; Coldebella, R.; Gentil, M.; Giesbrecht, B. M.; Rosa, R. C. da; SANTA. QUÍMICA DA MADEIRA 1ª Edição Cristiane Pedrazzi Marina Gentil Rossana Cortelini Da Rosa. *Cent. Ciências Rurais* **2019**, 1–69.
- [197] Smit, A. T.; Van Zomeren, A.; Dussan, K.; Riddell, L. A.; Huijgen, W. J. J.; Dijkstra, J. W.; Bruijninx, P. C. A. Biomass Pre-Extraction as a Versatile Strategy to Improve Biorefinery Feedstock Flexibility, Sugar Yields, and Lignin Purity. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2022**.
- [198] Monteiro, F. Z. R. Estudo Da Decomposição Térmica Da Fibra Do Coco Verde Na Presença de Um Catalisador Nano Estruturado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2017.
- [199] Cardoso, M. S.; González, J. C. Aproveitamento Da Casca Do Coco-Verde (Cocos Nucifera L.) Para Produção de Polpa Celulósica. *Cienc. Florest.* **2016**, *26* (1), 321–330.
- [200] Carmona, I. N. Caracterização E Uso Do Biocarvão De Bagaço De Malte Visando O Tratamento De Esgoto Sanitário, Universidade Federal de Lavras, 2021.
- [201] Romão, D. C. F.; Santana, C. C.; Brito, M. R.; Scapin, E.; Pedroza, M.; Rambo, M. C. D.; Rambo, M. K. D. Assessment of the Economic and Energetic Potential of Residues from the Green Coconut Industry. *J. Braz. Chem. Soc.* **2022**, *33* (8), 938–947.
- [202] Nikhontha, K.; Krisanapook, K.; Imsabai, W. Fruit Growth, Endocarp Lignification, and Boron and Calcium Concentrations in Nam Hom (Aromatic) Coconut during Fruit Development. *J. Int. Soc. Southeast Asian Agric. Sci.* **2019**, *25* (1), 21–31.
- [203] Corradini, E.; Rosa, M. de F.; Macedo, B. P. de; Paladin, P. D.; Mattoso, L. H. C. Composição Química, Propriedades Mecânicas e Térmicas Da Fibra de Frutos de Cultivares de Coco Verde. *Rev. Bras. Frutic.* **2009**, *31* (3), 837–846.
- [204] Gonçalves, F. A.; Ruiz, H. A.; dos Santos, E. S.; Teixeira, J. A.; de Macedo, G. R. Valorization, Comparison and Characterization of Coconuts Waste and Cactus in a Biorefinery Context Using NaClO₂–C₂H₄O₂ and Sequential NaClO₂–C₂H₄O₂/Autohydrolysis Pretreatment. *Waste and Biomass Valorization* **2019**, *10* (8), 2249–2262.
- [205] Costa, J. E. B.; Barbosa, A. S.; Melo, M. A. F.; Melo, D. M. A.; Medeiros, R. L. B. A.; Braga, R. M. Renewable Aromatics through Catalytic Pyrolysis of Coconut Fiber (Cocos Nucifera Linn.) Using Low Cost HZSM-5. *Renew. Energy* **2022**, *191*, 439–446.
- [206] Morbeck, F. L.; Lelis, R. C. C.; Schueler, M. V. E.; Santos, W. A.; Sampaio, D. A.; Da Silva, B. C.; Morais, R. D. M.; Santana, G. M. Extraction and Evaluation of Tannin from Green Coconut Mesocarp. *Rev. Mater.* **2019**, *24* (3).
- [207] Monteiro, F. Z. R.; Siqueira, R. N. C.; Moura, F. J.; Grillo, A. V. Green Coconut Fiber Thermal Behaviour under the Presence of a Cobalt Spinel Catalyst. *Therm.*

- Sci. Eng.* **2022**, *5* (1), 83.
- [208] Freitas, B. R.; Braga, J. O.; Orlandi, M. P.; da Silva, B. P.; Aoki, I. V.; Lins, V. F. C.; Cotting, F. Characterization of Coir Fiber Powder (*Cocos Nucifera* L.) as an Environmentally Friendly Inhibitor Pigment for Organic Coatings. *J. Mater. Res. Technol.* **2022**, *19*, 1332–1342.
- [209] Ribeiro, V. T.; Campolina, A. C.; da Costa, W. A.; de Araújo Padilha, C. E.; da Costa Filho, J. D. B.; de Sá Leitão, A. L. O.; da Câmara Rocha, J.; dos Santos, E. S. Ethanol Production from Green Coconut Fiber Using a Sequential Steam Explosion and Alkaline Pretreatment. *Biomass Convers. Biorefinery* **2022**.
- [210] Canciam, C. A.; Pereira, N. C. Assessment of the Use of Epicarp and Mesocarp of Green Coconut for Removal of Fluoride Ions in Aqueous Solution. *Int. J. Chem. Eng.* **2019**, 2019.
- [211] Chaves Fernandes, B. C.; Ferreira Mendes, K.; Dias Júnior, A. F.; da Silva Caldeira, V. P.; da Silva Teófilo, T. M.; Severo Silva, T.; Mendonça, V.; de Freitas Souza, M.; Valadão Silva, D. Impact of Pyrolysis Temperature on the Properties of Eucalyptus Wood-Derived Biochar. *Materials (Basel)*. **2020**, *13* (24).
- [212] Verdida, R. A.; Caparanga, A. R.; Chang, C.-T. Facile Synthesis of Metal-Impregnated Sugarcane-Derived Catalytic Biochar for Ozone Removal at Ambient Temperature. *Catalysts* **2023**, *13* (2).
- [213] Maaoui, A.; Ben Hassen Trabelsi, A.; Ben Abdallah, A.; Chagtmi, R.; Lopez, G.; Cortazar, M.; Olazar, M. Assessment of Pine Wood Biomass Wastes Valorization by Pyrolysis with Focus on Fast Pyrolysis Biochar Production. *J. Energy Inst.* **2023**, *108*, 101242.
- [214] Ferreira, S. D.; Manera, C.; Silvestre, W. P.; Pauletti, G. F.; Altafini, C. R.; Godinho, M. Use of Biochar Produced from Elephant Grass by Pyrolysis in a Screw Reactor as a Soil Amendment. *Waste and Biomass Valorization* **2019**, *10* (10), 3089–3100.
- [215] Dhar, S. A.; Sakib, T. U.; Hilary, L. N. Effects of Pyrolysis Temperature on Production and Physicochemical Characterization of Biochar Derived from Coconut Fiber Biomass through Slow Pyrolysis Process. *Biomass Convers. Biorefinery* **2022**, *12* (7), 2631–2647.
- [216] Zubri, N. A.; Mohamed, A. R.; Lahijani, P.; Mohammadi, M. Low Temperature CO₂ capture on Biomass-Derived KOH-Activated Hydrochar Established through Hydrothermal Carbonization with Water-Soaking Pre-Treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9* (2), 105074.
- [217] Kielbasa, K.; Bayar, Ş.; Varol, E. A.; Sreńscek-Nazzal, J.; Bosacka, M.; Miądlicki, P.; Serafin, J.; Wróbel, R. J.; Michalkiewicz, B. Carbon Dioxide Adsorption over Activated Carbons Produced from Molasses Using H₂SO₄, H₃PO₄, HCl, NaOH, and KOH as Activating Agents. *Molecules* **2022**, *27* (21).
- [218] Al-Mokhalelati, K.; Karabet, F.; Al-Bakri, I. M.; AlWattar, N. H. A. Chemical Composition and Structural Characterization of Treated Sugarcane Bagasse with Alkaline Solution. *J. Mater. Environ. Sci.* **2020**, *11* (10), 1736–1743.
- [219] Ogungbenro, A. E.; Quang, D. V.; Al-Ali, K. A.; Vega, L. F.; Abu-Zahra, M. R. M. Synthesis and Characterization of Activated Carbon from Biomass Date Seeds for Carbon Dioxide Adsorption. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8* (5), 104257.
- [220] Fu, Y.; Shen, Y.; Zhang, Z.; Ge, X.; Chen, M. Activated Bio-Chars Derived from Rice Husk via One- and Two-Step KOH-Catalyzed Pyrolysis for Phenol Adsorption. *Sci. Total Environ.* **2019**, *646*, 1567–1577.
- [221] Schena, T. Aproveitamento Dos Resíduos de Coco Através Da Pirólise: Uma Abordagem Analítica e Econômica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.
- [222] Olalo, J. Thermogravimetric and Synergy Analysis of the Co-Pyrolysis of Coconut Husk and Laminated Plastic Packaging for Biofuel Production. *Energy Eng.* **2022**, *119* (2), 555–567.
- [223] Yusof, N. A.; Mukhair, H.; Malek, E. A.; Mohammad, F. Esterified Coconut Coir by

- Fatty Acid Chloride as Biosorbent in Oil Spill Removal. *BioResources* **2015**, *10* (4), 8025–8038.
- [224] Alan, P.; Araujo, D.; Unit, P.; Yndira, R.; Padilla, C.; Tiradentes, U.; Petróleo, E. De. Obtenção de Peroxidase de Rabanete e Potencial de Aplicação No Tratamento de Efluentes . **2016**, 1–4.
- [225] Xu, W.; Liu, J.; Sun, K.; Liu, Y.; Chen, C.; Wang, A.; Sun, H. Effect of Activation Temperature on Properties of H₃PO₄-Activated Carbon. *BioResources*. 2021, pp 4007–4020.
- [226] Moulefera, I.; García-Mateos, F. J.; Benyoucef, A.; Rosas, J. M.; Rodríguez-Mirasol, J.; Cordero, T. Effect of Co-Solution of Carbon Precursor and Activating Agent on the Textural Properties of Highly Porous Activated Carbon Obtained by Chemical Activation of Lignin With H₃PO₄. *Front. Mater.* **2020**, *7* (May), 1–14.
- [227] Mihajlović, M.; Petrović, J.; Kragović, M.; Stojanović, M.; Milojković, J.; Lopičić, Z.; Koprivica, M. Effect of Koh Activation on Hydrochars Surface: Ft-Ir Analysis. *RAD Assoc. J.* **2017**, *2* (1), 65–67.
- [228] Nandi, R.; Jha, M. K.; Guchhait, S. K.; Sutradhar, D.; Yadav, S. Impact of KOH Activation on Rice Husk Derived Porous Activated Carbon for Carbon Capture at Flue Gas Alike Temperatures with High CO₂/N₂ Selectivity. *ACS Omega* **2023**, *8* (5), 4802–4812.
- [229] Ateş, A. The Effect of Microwave and Ultrasound Activation on the Characteristics of Biochar Produced from Tea Waste in the Presence of H₃PO₄ and KOH. *Biomass Convers. Biorefinery* **2021**, No. 0123456789.
- [230] Long, Y.; Meng, A.; Chen, S.; Zhou, H.; Zhang, Y.; Li, Q. Pyrolysis and Combustion of Typical Wastes in a Newly Designed Macro Thermogravimetric Analyzer: Characteristics and Simulation by Model Components. *Energy and Fuels* **2017**, *31* (7), 7582–7590.
- [231] Padilla, E. R. D.; Belini, G. B.; Nakashima, G. T.; Waldman, W. R.; Yamaji, F. M. Energetic Potential of Coconut Shell (*Cocos Nucifera* L.) for Use in the Charcoal Production by Pyrolysis. *Rev. Virtual Quim.* **2018**, *10* (2), 334–345.
- [232] Abbaci, F.; Nait-Merzoug, A.; Guellati, O.; Harat, A.; El Haskouri, J.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z.; Guerioune, M. Bio/KOH Ratio Effect on Activated Biochar and Their Dye Based Wastewater Depollution. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2022**, *162* (August 2021), 105452.
- [233] Sumaila, A.; Sumaila, A. O.; Usman, A. O.; Abdullahi, A. S.; Abdullahi, Z. Thermal Degradation and Particle Size Distribution Studies of Activated Carbon Obtained from Coconut Shells. *J. Mater. Environ. Sci* **2022**, *2022* (7), 7.
- [234] Lee, C. L.; Chin, K. L.; H'ng, P. S.; Rashid, U.; Maminski, M.; Khoo, P. S. Effect of Pretreatment Conditions on the Chemical–Structural Characteristics of Coconut and Palm Kernel Shell: A Potentially Valuable Precursor for Eco-Efficient Activated Carbon Production. *Environ. Technol. Innov.* **2021**, 21.
- [235] Zięzio, M.; Charnas, B.; Jedynak, K.; Hawryluk, M.; Kucio, K. Preparation and Characterization of Activated Carbons Obtained from the Waste Materials Impregnated with Phosphoric Acid(V). *Appl. Nanosci.* **2020**, *10* (12), 4703–4716.
- [236] Gale, M.; Nguyen, T.; Moreno, M.; Gilliard-AbdulAziz, K. L. Physiochemical Properties of Biochar and Activated Carbon from Biomass Residue: Influence of Process Conditions to Adsorbent Properties. *ACS omega* **2021**, *6* (15), 10224–10233.
- [237] Pizzanelli, S.; Maisano, S.; Pinzino, C.; Manariti, A.; Chiodo, V.; Pitzalis, E.; Forte, C. The Effect of Activation on the Structure of Biochars Prepared from Wood and from *Posidonia Oceanica*: A Spectroscopic Study. *Physchem* **2022**, *2* (3), 286–304.
- [238] Oginni, O.; Singh, K.; Oporto, G.; Dawson-Andoh, B.; McDonald, L.; Sabolsky, E. Effect of One-Step and Two-Step H₃PO₄ Activation on Activated Carbon Characteristics. *Bioresour. Technol. Reports* **2019**, *8* (August), 100307.
- [239] Di Stasi, C.; Greco, G.; Canevesi, R. L. S.; Izquierdo, M. T.; Fierro, V.; Celzard,

- A.; González, B.; Manyà, J. J. Influence of Activation Conditions on Textural Properties and Performance of Activated Biochars for Pyrolysis Vapors Upgrading. *Fuel* **2021**, *289*, 119759.
- [240] Xu, Z.; He, M.; Xu, X.; Cao, X.; Tsang, D. C. W. Impacts of Different Activation Processes on the Carbon Stability of Biochar for Oxidation Resistance. *Bioresour. Technol.* **2021**, *338*, 125555.
- [241] de Oliveira, F. M.; Coelho, L. M.; de Melo, E. I. Evaluation of the Adsorption Process Using Green Coconut Mesocarp for Removal of Methylene Blue Dye. *Rev. Mater.* **2018**, *23* (4).
- [242] Sari, R. M.; Gea, S.; Wirjosentono, B.; Hendrana, S.; Torres, F. G. The Effectiveness of Coconut Coir as Tar Adsorbent in Liquid Smoke Integrated into the Pyrolysis Reactor. *Case Stud. Therm. Eng.* **2021**, *25* (December 2020), 100907.
- [243] Guarnieri, S. F.; Do Nascimento, E. C.; Costa Junior, R. F.; de Faria, J. L. B.; Lobo, F. de A. Coconut Fiber Biochar Alters Physical and Chemical Properties in Sandy Soils. *Acta Sci. - Agron.* **2021**, *43* (C), 1–10.
- [244] Tu, P.; Zhang, G.; Wei, G.; Li, J.; Li, Y.; Deng, L.; Yuan, H. Influence of Pyrolysis Temperature on the Physicochemical Properties of Biochars Obtained from Herbaceous and Woody Plants. *Bioresour. Bioprocess.* **2022**, *9* (1).
- [245] Noor, N. M.; Shariff, A.; Abdullah, N.; Aziz, N. S. M. Temperature Effect on Biochar Properties from Slow Pyrolysis of Coconut Flesh Waste. *Malaysian J. Fundam. Appl. Sci.* **2019**, *15* (2), 153–158.
- [246] De Almeida e Silva, E. S. C.; Pinto, B. C.; Lima, A. S.; De Oliveira, M. A.; Da Silva Bezerra, A. C.; Souza, T. S. F.; Rodrigues, C. G.; Machado, A. R. T. Equilíbrio De Adsorção Do Corante Rodamina B Em Carvão Ativado Obtido Dos Resíduos Do Coco Verde. *J. Eng. Exact Sci.* **2017**, *3* (8), 1051–1058.
- [247] Ouyang, J.; Zhou, L.; Liu, Z.; Heng, J. Y. Y.; Chen, W. Biomass-Derived Activated Carbons for the Removal of Pharmaceutical Micropollutants from Wastewater: A Review. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *253* (June), 117536.
- [248] Al-sareji, O. J.; Meiczinger, M.; Somogyi, V.; Al-Juboori, R. A.; Grmasha, R. A.; Stenger-Kovács, C.; Jakab, M.; Hashim, K. S. Removal of Emerging Pollutants from Water Using Enzyme-Immobilized Activated Carbon from Coconut Shell. *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, *11* (3).
- [249] Maulina, S.; Mentari, V. A. Comparison of Functional Group and Morphological Surface of Activated Carbon from Oil Palm Fronds Using Phosphoric Acid (H₃PO₄) and Nitric Acid (HNO₃) as an Activator. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2019**, *505* (1).
- [250] Deng, Z.; Deng, Q.; Wang, L.; Xiang, P.; Lin, J.; Murugadoss, V.; Song, G. Modifying Coconut Shell Activated Carbon for Improved Purification of Benzene from Volatile Organic Waste Gas. *Adv. Compos. Hybrid Mater.* **2021**, *4* (3), 751–760.
- [251] Zhao, Y.; Mu, J.; Wang, Y.; Liu, Y.; Wang, H.; Song, H. Preparation of Hierarchical Porous Carbon through One-Step KOH Activation of Coconut Shell Biomass for High-Performance Supercapacitor. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2023**, *34* (6), 1–18.
- [252] Wearn, Y. N.; Montagna, L. S.; Passador, F. R. Coconut Fiber/LDPE Composites: Effect of Surface Treatment of Coconut Fibers to Produced Green Composites. *Rev. Mater.* **2020**, *25* (1).
- [253] De Lima, K. C.; De Souza, D. M.; Kappler, G. K. K.; Modolo, R. C. E.; Mendes Moraes, C. A. IN NATURA AND CARBONIZED COCONUT FIBER CHARACTERIZATION FROM PYROLYSIS PROCESS. *Mix Sustentável* **2022**, *8* (4), 27–38.
- [254] Jedynak, K.; Charnas, B. Adsorption Properties of Biochars Obtained by KOH Activation. *Adsorption* **2023**, *2023* (November 2022).
- [255] Zhang, Z.; Lei, Y.; Li, D.; Zhao, J.; Wang, Y.; Zhou, G.; Yan, C.; He, Q. Sudden

- Heating of H₃PO₄-Loaded Coconut Shell in CO₂ Flow to Produce Super Activated Carbon and Its Application for Benzene Adsorption. *Renew. Energy* **2020**, *153*, 1091–1099.
- [256] Liu, L.; Li, Y.; Fan, S. Preparation of KOH and H₃PO₄ Modified Biochar and Its Application in Methylene Blue Removal from Aqueous Solution. *Processes* **2019**, *7* (12).
- [257] Gao, Y.; Yue, Q.; Gao, B.; Li, A. Insight into Activated Carbon from Different Kinds of Chemical Activating Agents: A Review. *Sci. Total Environ.* **2020**, *746*, 141094.
- [258] Xie, X.; Chen, M.; Tong, W.; Song, K.; Wang, J.; Wu, S.; Hu, J.; Jin, Y.; Chu, Q. Comparative Study of Acid- and Alkali-Catalyzed 1,4-Butanediol Pretreatment for Co-Production of Fermentable Sugars and Value-Added Lignin Compounds. *Biotechnol. Biofuels Bioprod.* **2023**, *16* (1), 52.
- [259] Rezaia, S.; Oryani, B.; Cho, J.; Talaiekhosani, A.; Sabbagh, F.; Hashemi, B.; Rupani, P. F.; Mohammadi, A. A. Different Pretreatment Technologies of Lignocellulosic Biomass for Bioethanol Production: An Overview. *Energy* **2020**, *199*, 117457.
- [260] Lai, C.; Jia, Y.; Zhou, C.; Yang, C.; Shen, B.; Zhang, D.; Yong, Q. Facilitating Enzymatic Digestibility of Larch by *In-situ* Lignin Modification during Combined Acid and Alkali Pretreatment. *Bioresour. Technol.* **2020**, *311*, 123517.
- [261] Yuan, Y.; Jiang, B.; Chen, H.; Wu, W.; Wu, S.; Jin, Y.; Xiao, H. Recent Advances in Understanding the Effects of Lignin Structural Characteristics on Enzymatic Hydrolysis. *Biotechnol. Biofuels* **2021**, *14* (1), 205.
- [262] Zhang, W.; Lan, Y.; Ma, M.; Chai, S.; Zuo, Q.; Kim, K.-H.; Gao, Y. A Novel Chitosan–Vanadium-Titanium-Magnetite Composite as a Superior Adsorbent for Organic Dyes in Wastewater. *Environ. Int.* **2020**, *142*, 105798.
- [263] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069.
- [264] Ren, J.; Weng, H.; Li, B.; Chen, F.; Liu, J.; Song, Z. The Influence Mechanism of Pore Structure of Tectonically Deformed Coal on the Adsorption and Desorption Hysteresis. *Front. Earth Sci.* **2022**, *10* (February), 1–16.
- [265] Sá Da Rocha, O. R.; Do Nascimento, G. E.; Campos, N. F.; Da Silva, V. L.; Duarte, M. M. B. Avaliação Do Processo Adsorptivo Utilizando Mesocarpo de Coco Verde Para Remoção Do Corante Cinza Reativo BF-2R. *Quim. Nova* **2012**, *35* (7), 1369–1374.
- [266] Widiatmoko, P.; Devianto, H.; Nurdin, I.; Yandra, R. E. The Effect of Carbon Nanotube Composite Addition on Biomass-Based Supercapacitor. *J. Eng. Technol. Sci.* **2016**, *48* (5), 597–613.
- [267] Monteiro, M. S. MESOCARPO DE COCO VERDE (Cocos Nucífera) E PÓ DE SERRAGEM DA TATAJUBA (Bagassa Guianensis Aubl) COMO ADSORVENTES EM MEIO AQUOSO, UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO, 2010.
- [268] Wang, Z.; Jiang, X.; Pan, M.; Shi, Y. Nano-Scale Pore Structure and Its Multi-Fractal Characteristics of Tight Sandstone by N₂ Adsorption/Desorption Analyses: A Case Study of Shihezi Formation from the Sulige Gas Field, Ordos Basin, China. *Minerals* **2020**, *10* (4).
- [269] Danso-Boateng, E.; Mohammed, A. S.; Sander, G.; Wheatley, A. D.; Nyktari, E.; Usen, I. C. Production and Characterisation of Adsorbents Synthesised by Hydrothermal Carbonisation of Biomass Wastes. *SN Appl. Sci.* **2021**, *3* (2), 1–19.
- [270] Yang, C.; Liu, J.; Lu, S. Pyrolysis Temperature Affects Pore Characteristics of Rice Straw and Canola Stalk Biochars and Biochar-Amended Soils. *Geoderma* **2021**, *397*, 115097.
- [271] Hu, B.; Cheng, Y.; He, X.; Wang, Z.; Jiang, Z.; Wang, C.; Li, W.; Wang, L. New Insights into the CH₄ Adsorption Capacity of Coal Based on Microscopic Pore

- Properties. *Fuel* **2020**, *262* (November), 116675.
- [272] Wang, Z.; Jiang, X.; Pan, M.; Shi, Y. Nano-Scale Pore Structure and Its Multi-Fractal Characteristics of Tight Sandstone by N₂ Adsorption/Desorption Analyses: A Case Study of Shihezi Formation from the Sulige Gas Field, Ordos Basin, China. *Minerals* **2020**, *10* (4).
- [273] Tochetto, G. A.; da Silva, T. C.; Bampi, J.; de F. P. M. Moreira, R.; da Luz, C.; Pasquali, G. D. L.; Dervanoski, A. Conversion of *Syagrus Romanzoffiana* into High-Efficiency Biosorbent for Dye Removal from Synthetic and Real Textile Effluent. *Water, Air, Soil Pollut.* **2022**, *233* (7).
- [274] Ayedi, N.; Rzig, B.; Bellakhal, N. Catalytic Hydrothermal Carbonization of Olive Wood Charcoal for Methylene Blue Adsorption from Wastewater: Optimization, Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Chem. Africa* **2023**, *6* (2), 765–778.
- [275] Awe, A. A.; Opeolu, B. O.; Fatoki, O. S.; Ayanda, O. S.; Jackson, V. A.; Snyman, R. Preparation and Characterisation of Activated Carbon from *Vitis Vinifera* Leaf Litter and Its Adsorption Performance for Aqueous Phenanthrene. *Appl. Biol. Chem.* **2020**, *63* (1), 1–17.
- [276] Conner, W. C.; Springuel-Huet, M. A.; Fraissard, J.; Bonardet, J.; McMahon, T.; Boudreau, L.; Masciadrelli, J. *Hysteresis in Physical Sorption for MCM*; Elsevier Masson SAS, 1998; Vol. 117.
- [277] Tomy, M.; Geethamma, G. S.; Aravind, A. M.; Reshmi, S. S.; Suryabai, X. T. Effect of Activation Environment on Coconut-Husk-Derived Porous Activated Carbon for Renewable Energy Storage Applications. **2024**.
- [278] Heliani, K. R.; Rahmawati, F.; Wijayanta, A. T. Screen Printed Carbon Electrode from Coconut Shell Char for Lead Ions Detection. *Int. J. Renew. Energy Dev.* **2024**, *13* (1), 19–30.
- [279] Fatibello-Filho, O.; Silva, T. A.; de Moraes, F. C.; Sitta, E. *Eletroanálises: Aspectos Teóricos e Práticos*; EdUFSCar, 2022.
- [280] Yamada, H.; Yoshii, K.; Asahi, M.; Chiku, M.; Kitazumi, Y. Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals†. *Electrochemistry* **2022**, *90* (10), 1–8.
- [281] Guziejewski, D.; Stojanov, L.; Gulaboski, R.; Mirceski, V. Reversible and Quasireversible Electron Transfer under Conditions of Differential Square-Wave Voltammetry. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (12), 5584–5591.
- [282] Kalinke, C.; Mangrich, A. S.; Marcolino-Junior, L. H.; Bergamini, M. F. Biochar Prepared from Castor Oil Cake at Different Temperatures: A Voltammetric Study Applied for Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ Ions Preconcentration. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *318*, 526–532.
- [283] Akhtar, M.; Sohail, M.; Farooq Warsi, M.; Ibrahim, M. M.; Amin, M. A.; Shahid, M. Fe₃O₄ Nanochips Loaded MXenes/g-C₃N₄ Nanocomposite for Ultrasensitive Electrochemical Detection of Zinc (II), Cadmium (II), Lead (II), Copper (II) and Mercury (II) Metal Ions. *FlatChem* **2023**, *41*, 100537.
- [284] Xiong, S.; Xu, J.; Xie, F.; Hu, X.; Gong, G.; Wu, Z.; Yao, L. Stripping Analysis of Pb(II), Cd(II), Hg(II) and Cu(II) Based on Irradiated Attapulgitite/Ionic Liquid Composites. *Chem. Eng. J.* **2017**, *316*, 383–392.
- [285] Cheng, X.-L.; Xu, Q.-Q.; Li, S.-S.; Li, J.; Zhou, Y.; Zhang, Y.; Li, S. Oxygen Vacancy Enhanced Co₃O₄/ZnO Nanocomposite with Small Sized and Loose Structure for Sensitive Electroanalysis of Hg(II) in Subsidence Area Water. *Sensors Actuators B Chem.* **2021**, *326*, 128967.
- [286] Sengupta, P.; Pramanik, K.; Sarkar, P. Simultaneous Detection of Trace Pb(II), Cd(II) and Hg(II) by Anodic Stripping Analyses with Glassy Carbon Electrode Modified by Solid Phase Synthesized Iron-Aluminate Nano Particles. *Sensors Actuators B Chem.* **2021**, *329*, 129052.
- [287] Wang, Q.-Y.; Li, H.-R.; Xu, H.; Tao, J.-M.; Li, S.-S. High Efficiency Hg(II) Electrochemical Detection Based on the Number of Defect Engineering on MoS₂: Insight in Synergistic Action of Sulfur Vacancies and Undercoordinated Mo. *Anal.*

- Chim. Acta* **2024**, *1318*, 342952.
- [288] Zanardi, M. D. S.; Carvalho, R. V. de; Costa Junior, E. F. da. Descrição Matemática E Simulação De Modelos Cinéticos Na Produção De Etanol. *E-Xacta* **2016**, *9* (2), 21–31.
- [289] Wang, J.; Guo, X. Adsorption Kinetic Models: Physical Meanings, Applications, and Solving Methods. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *390*, 122156.
- [290] Raji, Z.; Karim, A.; Karam, A.; Khalloufi, S. Adsorption of Heavy Metals: Mechanisms, Kinetics, and Applications of Various Adsorbents in Wastewater Remediation—A Review. *Waste* **2023**, *1* (3), 775–805.
- [291] Kana, N.; Morad, R.; Akbari, M.; Henini, M.; Niemela, J.; Hacque, F.; Gibaud, A.; Maaza, M. Mercury Goes Solid at Room Temperature at Nanoscale and a Potential Hg Waste Storage. *Sci. Rep.* **2022**, *12* (1), 3494.
- [292] Ghosh, S. K.; Singh, H.; Mallick, K. Low-Dimensional Lead Chromate-Based Hybrid System for Capacitance and Polarization Performances: A Flexible Device for Pressure-Induced Voltage Generator. *Emergent Mater.* **2024**, *7* (1), 235–245.
- [293] Ghosh, S. K.; Waziri, I.; Bo, M.; Singh, H.; Islam, R. U.; Mallick, K. Organic Molecule Functionalized Lead Sulfide Hybrid System for Energy Storage and Field Dependent Polarization Performances. *Sci. Rep.* **2022**, *12* (1), 19280.
- [294] Kalinke, C.; de Oliveira, P. R.; Mangrich, A. S.; Marcolino-Junior, L. H.; Bergamini, M. F. Chemically-Activated Biochar from Ricinus Communis L. Cake and Their Potential Applications for the Voltammetric Assessment of Some Relevant Environmental Pollutants. *J. Braz. Chem. Soc.* **2020**, *31* (5), 941–952.
- [295] Huseinov, A.; Weese, B. L.; Brewer, B. J.; Alvarez, N. T. Near-Electrode PH Change for Voltammetric Detection of Insoluble Lead Carbonate. *Anal. Chim. Acta* **2021**, *1186*, 339087.
- [296] Han, H.; Pan, D.; Li, Y.; Wang, J.; Wang, C. Stripping Voltammetric Determination of Lead in Coastal Waters With a Functional Micro-Needle Electrode. *Front. Mar. Sci.* **2020**, *7* (April), 1–9.
- [297] Alshawi, J. M. S.; Mohammed, M. Q.; Alesary, H. F.; Ismail, H. K.; Barton, S. Voltammetric Determination of Hg²⁺, Zn²⁺, and Pb²⁺ Ions Using a PEDOT/NTA-Modified Electrode. *ACS Omega* **2022**, *7* (23), 20405–20419.
- [298] Niu, Z.; Zhang, S.; Ma, M.; Wang, Z.; Zhao, H.; Wang, Y. Synthesis of Novel Waste Batteries-Sawdust-Based Adsorbent via a Two-Stage Activation Method for Pb²⁺ Removal. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, *26* (5), 4730–4745.
- [299] Zhang, Y.; Zhang, L.; Han, C.; Ren, Y.; Ji, Y.; Ge, Y.; Li, Z.; He, J. Preparation, Characteristics and Mechanisms of Cd(II) Adsorption from Aqueous Solution by Mango Kernel-Derived Biochar. *Biomass Convers. Biorefinery* **2023**, *13* (1), 393–407.
- [300] Lan, Y.; Luo, Y.; Yu, S.; Ye, H.; Zhang, Y.; Xue, M.; Sun, Q.; Yin, Z.; Li, X.; Xie, C.; et al. Cornstalk Hydrochar Produced by Phosphoric Acid-Assisted Hydrothermal Carbonization for Effective Adsorption and Photodegradation of Norfloxacin. *Sep. Purif. Technol.* **2024**, *330*, 125543.
- [301] Cai, Y.; Yang, J.; Ran, Z.; Bu, F.; Chen, X.; Shaaban, M.; Peng, Q. an. Optimizing Typha Biochar with Phosphoric Acid Modification and Ferric Chloride Impregnation for Hexavalent Chromium Remediation in Water and Soil. *Chemosphere* **2024**, *354*, 141739.
- [302] Zhou, L.; Chen, L.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Li, Z.; Yang, K.; Chen, L. The Adsorption Characteristics of Phosphorus-Modified Corn Stover Biochar on Lead and Cadmium. *Agric.* **2024**, *14* (7), 1118.
- [303] Ugrina, M.; Čeru, T.; Nuić, I.; Trgo, M. Comparative Study of Mercury(II) Removal from Aqueous Solutions onto Natural and Iron-Modified Clinoptilolite Rich Zeolite. *Processes* **2020**, *8* (11), 1–21.
- [304] Kokkinos, E.; Chousein, C.; Simeonidis, K.; Coles, S.; Zouboulis, A.; Mitrakas, M. Improvement of Manganese Feroxyhyte's Surface Charge with Exchangeable Ca Ions to Maximize Cd and Pb Uptake from Water. *Materials (Basel)*. **2020**, *13* (7).

- [305] Ariño, C.; Banks, C. E.; Bobrowski, A.; Crapnell, R. D.; Economou, A.; Królicka, A.; Pérez-Ràfols, C.; Soulis, D.; Wang, J. Electrochemical Stripping Analysis. *Nat. Rev. Methods Prim.* **2022**, 2 (1), 62.
- [306] Konneh, M.; Wandera, S. M.; Murunga, S. I.; Raude, J. M. Adsorption and Desorption of Nutrients from Abattoir Wastewater: Modelling and Comparison of Rice, Coconut and Coffee Husk Biochar. *Heliyon* **2021**, 7 (11), e08458.
- [307] Zhang, M.; Guo, W. Simultaneous Electrochemical Detection of Multiple Heavy Metal Ions in Milk Based on Silica-Modified Magnetic Nanoparticles. *Food Chem.* **2023**, 406 (September 2022), 135034.
- [308] Tüzün, E.; Atun, G. Individual and Simultaneous Determination of Heavy Metal Ions Using Carbon Paste Electrode Modified with Titania Nanoparticles. *Electrocatalysis* **2023**, 14 (4), 636–647.
- [309] Xu, L.; Ran, Y.; Li, M.; Huang, P.; Farid, A.; Huang, H.; Zhao, Y. Constructing Cobalt-Based Heterogeneous Composites in Porous Charge Transfer Network Enabled by the Spiral Structure for Efficient Detection of Cd²⁺ and Pb²⁺. *Chem. Eng. J.* **2025**, 514, 162776.
- [310] Wu, Z.; Cheng, H.; Xu, L.; He, Q.; Kou, X.; Wang, Y.; Huang, H.; Zhao, Y.; Wu, Z.; Cheng, H.; et al. Modulating NFO@N-MWCNTs/CC Interfaces to Construct Multilevel Synergistic Sites (Ni/Fe-O-N-C) for Multi-Heavy Metal Ions Sensing. *Adv. Funct. Mater.* **2025**, 35 (2), 2412314.
- [311] Rahim, A. M. A.; Mahmoud, E. M. M. Recent Development of Eco-Friendly Nanocomposite Carbon Paste Electrode for Voltammetric Determination of Cd(II) in Real Samples. *Anal. Sci.* **2023**, 39 (2), 179–190.
- [312] Mohammed, R. H. R.; Hassan, R. Y. A.; Mahmoud, R.; Farghali, A. A.; Hassouna, M. E. M. Electrochemical Determination of Cadmium Ions in Biological and Environmental Samples Using a Newly Developed Sensing Platform Made of Nickel Tungstate-Doped Multi-Walled Carbon Nanotubes. *J. Appl. Electrochem.* **2024**, 54 (3), 657–668.
- [313] INMETRO. Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos: Documento de Caráter Orientativo (DOQ-CGCRE-008). *Coord. Geral Acreditação* **2020**, 30.
- [314] Administration Food and Drug, F.; Center for Drug Evaluation and Research, C. *Bioanalytical Method Validation: Guidance for Industry*; Rockville, MD, 2018.
- [315] Official Methods of Analysis. In *Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL*; Latimer, G. W., Ed.; Oxford University Press: New York, 2023.
- [316] Iso. General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories Exigences Générales Concernant La Compétence Des Laboratoires d'étalonnages et d'essais COPYRIGHT PROTECTED DOCUMENT.
- [317] da Silva, K. N.; Shetty, S.; Sullivan–Allsop, S.; Cai, R.; Wang, S.; Quiroz, J.; Chundak, M.; dos Santos, H. L. S.; Abdelsalam, I.; Oropeza, F. E.; et al. Au@AuPd Core-Alloyed Shell Nanoparticles for Enhanced Electrocatalytic Activity and Selectivity under Visible Light Excitation. *ACS Nano* **2024**, 18 (35), 24391–24403.
- [318] Van Tran, T.; Kim, D. S.; Oh, G. J.; Song, H. G.; Won, D. H.; Yu, Y. T. Core Morphology Effect of Pd-AuNR@ZnO Core-Shell Nanoparticles on Hydrogen Gas Sensing Properties. *Sensors Actuators B Chem.* **2025**, 443, 138210.
- [319] Pal, B.; Monga, A.; Bathla, A. Superior Co-Catalysis by Bimetallic Nanostructure for TiO₂ Photocatalysis. *J. Photocatal.* **2020**, 2 (1), 62–70.
- [320] Higareda, A.; Kumar-Krishnan, S.; García-Ruiz, A. F.; Maya-Cornejo, J.; Lopez-Miranda, J. L.; Bahena, D.; Rosas, G.; Pérez, R.; Esparza, R. Synthesis of Au@Pt Core–Shell Nanoparticles as Efficient Electrocatalyst for Methanol Electro-Oxidation. *Nanomater.* **2019**, Vol. 9, Page 1644 **2019**, 9 (11), 1644.
- [321] Tomczyk, A.; Sokołowska, Z.; Boguta, P. Biochar Physicochemical Properties: Pyrolysis Temperature and Feedstock Kind Effects. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology* **2020**, 19 (1), 191–215.
- [322] Olmos, C. M.; Chinchilla, L. E.; Villa, A.; Delgado, J. J.; Hungría, A. B.; Blanco, G.;

- Prati, L.; Calvino, J. J.; Chen, X. Size, Nanostructure, and Composition Dependence of Bimetallic Au–Pd Supported on Ceria–Zirconia Mixed Oxide Catalysts for Selective Oxidation of Benzyl Alcohol. *J. Catal.* **2019**, *375*, 44–55.
- [323] Elsheikh, A.; Mousa, H. M.; McGregor, J. Synthesis of Carbon-Supported PdIrNi Catalysts and Their Performance towards Ethanol Electrooxidation. *Micromachines* **2021**, Vol. 12, Page 1327 **2021**, *12* (11), 1327.
- [324] Abu Hajleh, M. N.; Al-limoun, M.; Al-Tarawneh, A.; Hijazin, T. J.; Alqaraleh, M.; Khleifat, K.; Al-Madanat, O. Y.; Qaisi, Y. Al; AlSarayreh, A.; Al-Samydai, A.; et al. Synergistic Effects of AgNPs and Biochar: A Potential Combination for Combating Lung Cancer and Pathogenic Bacteria. *Mol.* **2023**, Vol. 28, Page 4757 **2023**, *28* (12), 4757.
- [325] Ben Ali, M.; Benzaouak, A.; Valentino, L.; Moussadik, A.; El Hazzat, M.; Abdelouahed, L.; El Hamidi, A.; Liotta, L. F. Copper-Decorated Biochar Derived from Sludge as Eco-Friendly Nano-Catalyst for Efficient p-Nitrophenol Reduction. *Catal. Today* **2025**, *459*, 115421.
- [326] Liu, Z.; Zhao, B.; Guo, C.; Sun, Y.; Xu, F.; Yang, H.; Li, Z. Novel Hybrid Electrocatalyst with Enhanced Performance in Alkaline Media: Hollow Au/Pd Core/Shell Nanostructures with a Raspberry Surface. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (38), 16766–16771.
- [327] Liu, Z.; Zhao, B.; Guo, C.; Sun, Y.; Xu, F.; Yang, H.; Li, Z. Novel Hybrid Electrocatalyst with Enhanced Performance in Alkaline Media: Hollow Au/Pd Core/Shell Nanostructures with a Raspberry Surface. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (38), 16766–16771.
- [328] Zeng, Q.; Liu, D.; Liu, H.; Xu, L.; Cui, P.; Chen, D.; Wang, J.; Yang, J. Gold-Catalyzed Reduction of Metal Ions for Core-Shell Structures with Subnanometer Shells. *Cell Reports Phys. Sci.* **2022**, *3* (11), 101105.
- [329] Khalid, M.; Wasio, N.; Chase, T.; Bandyopadhyay, K. In Situ Generation of Two-Dimensional Au–Pt Core-shell Nanoparticle Assemblies. *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, *5* (1), 61.
- [330] Wahyuni, W. T.; Putra, B. R.; Rahman, H. A.; Anindya, W.; Hardi, J.; Rustami, E.; Ahmad, S. N. Electrochemical Sensors Based on Gold–Silver Core-shell Nanoparticles Combined with a Graphene/PEDOT:PSS Composite Modified Glassy Carbon Electrode for Paraoxon-Ethyl Detection. *ACS Omega* **2024**, *9* (2), 2896–2910.
- [331] Prokić, D.; Vukčević, M.; Mitrović, A.; Maletić, M.; Kalijadis, A.; Janković-Častvan, I.; Đurkić, T. Adsorption of Estrone, 17 β -Estradiol, and 17 α -Ethinylestradiol from Water onto Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes, Carbon Cryogel, and Carbonized Hydrothermal Carbon. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2022**, *29* (3), 4431–4445.
- [332] Arulmozhi, N.; Hanselman, S.; Tudor, V.; Chen, X.; van Velden, D.; Schneider, G. F.; Calle-Vallejo, F.; Koper, M. T. M. Energetics and Kinetics of Hydrogen Electrosorption on a Graphene-Covered Pt(111) Electrode. *JACS Au* **2023**, *3* (2), 526–535.
- [333] Akanyeti, I.; Kraft, A.; Ferrari, M. C. Hybrid Polystyrene Nanoparticle-Ultrafiltration System for Hormone Removal from Water. *J Water Process Eng* **2017**, *17*, 102–109.
- [334] Galvão, J. C. R.; Araujo, M. da S.; Prete, M. C.; Neto, V. L.; Dall'Antonia, L. H.; Matos, R.; Tarley, C. R. T.; Medeiros, R. A. Electrochemical Determination of 17- β -Estradiol Using a Glassy Carbon Electrode Modified with α -Fe₂O₃ Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes. *Molecules* **2023**, *28* (17), 6372.
- [335] Santos, A. M.; Wong, A.; Prado, T. M.; Fava, E. L.; Fatibello-Filho, O.; Sotomayor, M. D. P. T.; Moraes, F. C. Voltammetric Determination of Ethinylestradiol Using Screen-Printed Electrode Modified with Functionalized Graphene, Graphene Quantum Dots and Magnetic Nanoparticles Coated with Molecularly Imprinted Polymers. *Talanta* **2021**, *224*, 121804.

- [336] Lee, Y. G.; Jang, A. Effect of Humic Acid in Surface Water on the Electrochemical Performance of Bromate Detection. *Chem. Eng. J.* **2018**, 339, 317–321.
- [337] Liu, Z. G.; Chen, X.; Jia, Y.; Liu, J. H.; Huang, X. J. Role of Fe(III) in Preventing Humic Interference during As(III) Detection on Gold Electrode: Spectroscopic and Voltammetric Evidence. *J. Hazard. Mater.* **2014**, 267, 153–160.
- [338] Santos, A. M.; Wong, A.; Prado, T. M.; Fava, E. L.; Fatibello-Filho, O.; Sotomayor, M. D. P. T.; Moraes, F. C. Voltammetric Determination of Ethinylestradiol Using Screen-Printed Electrode Modified with Functionalized Graphene, Graphene Quantum Dots and Magnetic Nanoparticles Coated with Molecularly Imprinted Polymers. *Talanta* **2021**, 224, 121804.
- [339] Sluiter, A.; Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D. Determination of Ash in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP); Issue Date: 7/17/2005. **2008**.
- [340] CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas, C. *CEMP 141-PÓ DE CARVÃO MINERAL E PROCESSO DE AREIA A VERDE PARA FUNDIÇÃO - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE MATÉRIAS VOLÁTEIS*; 2022.
- [341] Sluiter, A.; Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D.; Crocker, D. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP) (Revised July 2011). **2008**.

8. APÊNDICES

Tabela A1– Resumo das metodologias e fórmulas empregadas na determinação das propriedades imediatas da biomassa do mesocarpo do coco verde.

Propriedade (%)	Equação	Descrição	Referência
Teor de Umidade	$= 100 - \left(\frac{m_1 - m_2}{m_3} \right) \times 100$	Mede a quantidade de água presente na biomassa.	[339]
Teor de Material Volátil	$= \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100 - \text{Umidade } \%$	Quantifica os compostos que volatilizam em altas temperaturas.	[340]
Teor de Cinzas	$= \left(\frac{m_3 - m_2}{m_1} \right) \times 100$	Mede a fração inorgânica remanescente após combustão.	[339]
Teor de Carbono Fixo	$= 100 - (\text{Cinzas} + M.\text{volátil} + \text{umidade})\%$	Parte sólida remanescente após remoção de voláteis e cinzas.	Cálculo indireto
Teor de Material Orgânico	$= 100 - \text{Cinzas } \%$	Mede a fração orgânica presente na biomassa.	Cálculo indireto
Teor de Extraíveis	$= \left(\frac{m_e - m_b}{m_a} \right) \times 100$	Determina os compostos solúveis em solventes (água e etanol).	[195]
Lignina Solúvel	$= \left(\frac{UV_{abs} * D * V}{\varepsilon * m * b} \right) \times 100$	Fração de lignina que se dissolve em ácido.	[341]

<i>Lignina Insolúvel</i>	$= \left(\frac{(m_r - m_c) - (m_{cz} - m_c)}{m} \right) \times 100$	Parte da lignina que não se dissolve em ácido.	[341]
<i>Lignina Total</i>	$= (Lignina\ insolúvel + Lignina\ solúvel) \%$ $* \left(\frac{100 - Extraíveis \%}{100} \right)$	Soma das frações solúvel e insolúvel de lignina corrigida pelos extraíveis.	[341]
<i>Teor de Holocelulose</i>	$= \left(\frac{Massa\ de\ holocelulose}{MB} \right) \times 100$	Mede a fração de carboidratos estruturais (celulose + hemicelulose).	[196]
<i>Holocelulose Corrigida</i>	$= \frac{(Teor\ de\ holocelulose\ \%) * (100 - Extraíveis\ \%)}{100}$	Corrige o teor de holocelulose considerando a remoção de extraíveis.	[196]
<i>Teor de α-Celulose</i>	$= \left(\frac{Massa\ de\ \alpha\ celulose}{Massa\ de\ holocelulose} \right) \times 100$	Mede a fração mais cristalina e pura da celulose.	[196]
<i>α-Celulose Corrigida</i>	$= \frac{(Teor\ de\ holocelulose\ cor\ \%) * (Teor\ \alpha\ celulose\ \%)}{100}$	Corrige o teor de α -celulose considerando o conteúdo de extraíveis.	Cálculo indireto
<i>Teor de Hemicelulose</i>	$= (Teor\ de\ holocelulose\ cor - Teor\ de\ \alpha\ celulose\ cor) \%$	Mede a fração de hemicelulose presente na biomassa.	Cálculo indireto

Tabela A2– Variações das perdas de massa da biomassa após o pré-tratamento físico, através da curva da primeira derivada do TG.

Eventos	Ocorrência	T_{Inicial} (°C)	I_{máxima} (°C)	ΔT (°C)	Perda de massa (%)
I	Perda de umidade	25	70	25-140	10,49
II	Eliminação de voláteis e extraíveis	140	200	140-230	13,49
III	Degradação de hemicelulose	230	270	230-280	13,50
IV	Degradação de celulose e lignina*	280	315	280-500	36,30
V	Degradação da Lignina	500	-	500-900	21,18
VI	Resíduos	900	-	900-1000	5,04

T_{Inicial}: Temperatura inicial de perda de massa; **I_{máxima}**: Intensidade máxima de temperatura; **ΔT**: Variação da temperatura de perda de massa; * apenas parte da lignina;

Figura 1A – Micrografia e mapeamento obtidos da biomassa do coco verde (A) ativado com H_3PO_4 (B) e KOH (C) detectado por MEV e mapeado por EDS.

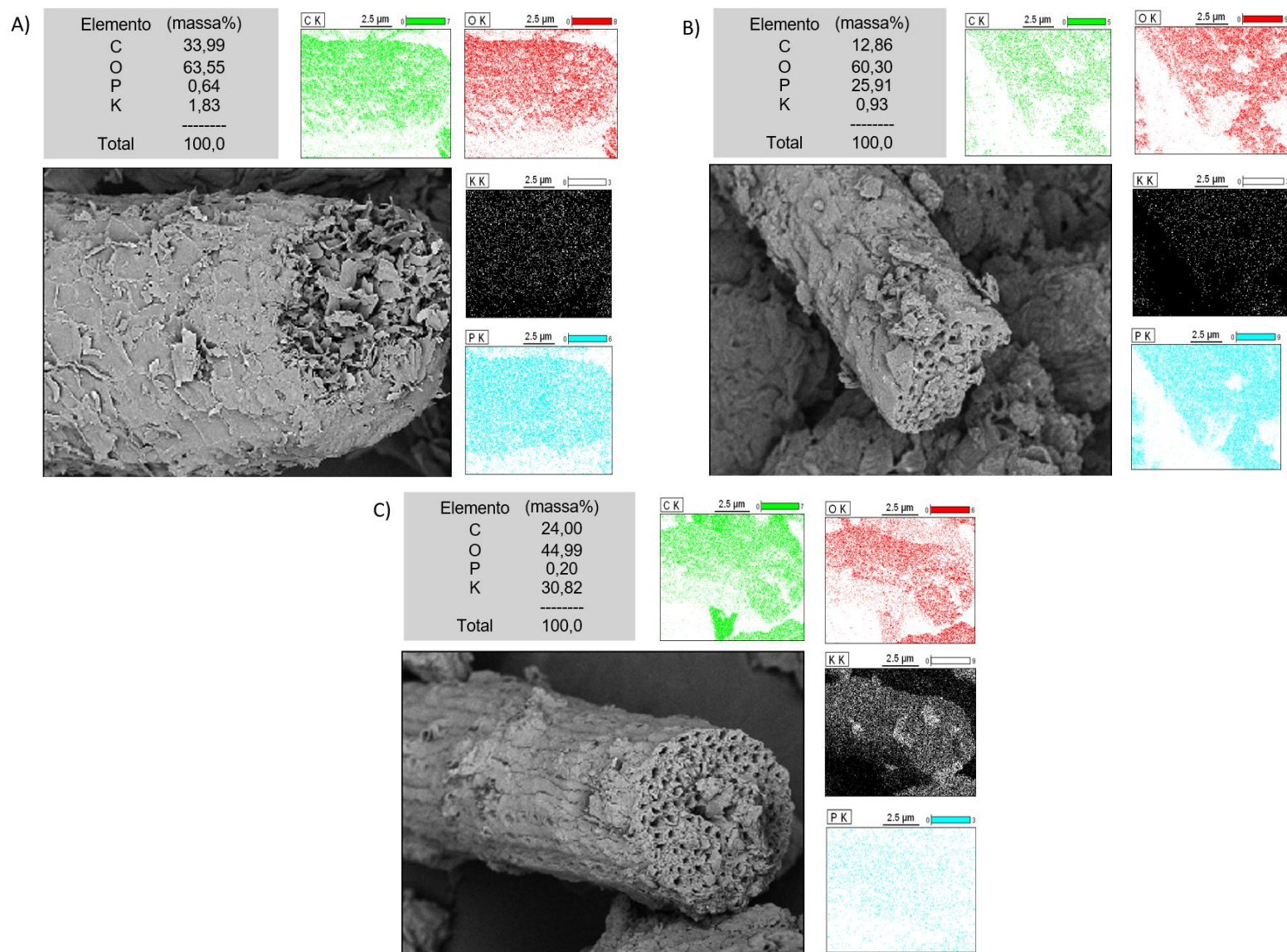


Figura 2A – Espectro do EDS resultante do mapeamento obtidos da biomassa do coco verde (A) ativado com H_3PO_4 (B) e KOH (C) detectado por MEV.

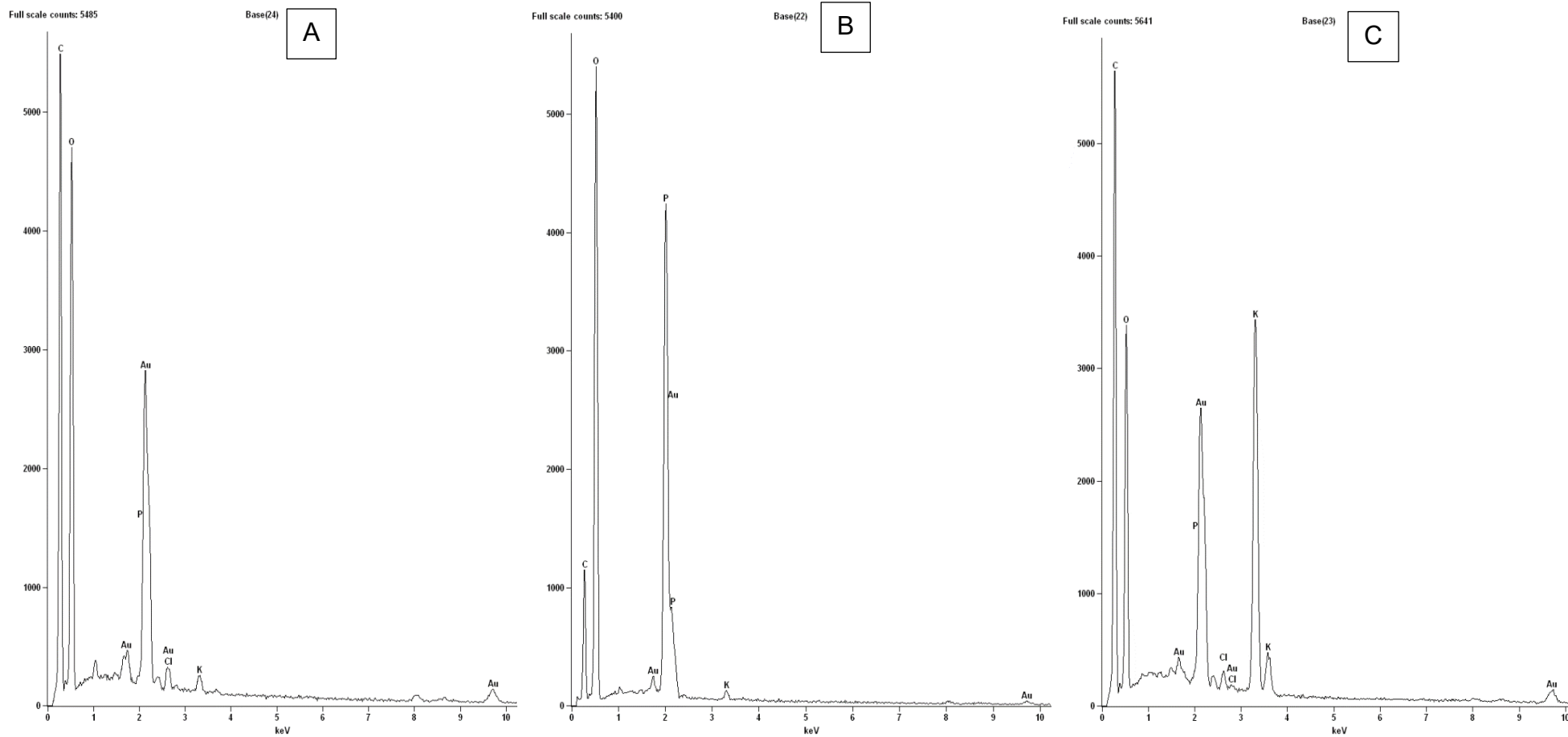


Figura 3A – Espectro TEM-EDS adquirido da superfície do eletrodo após o processo de pré-concentração, evidenciando a presença dos íons metálicos.

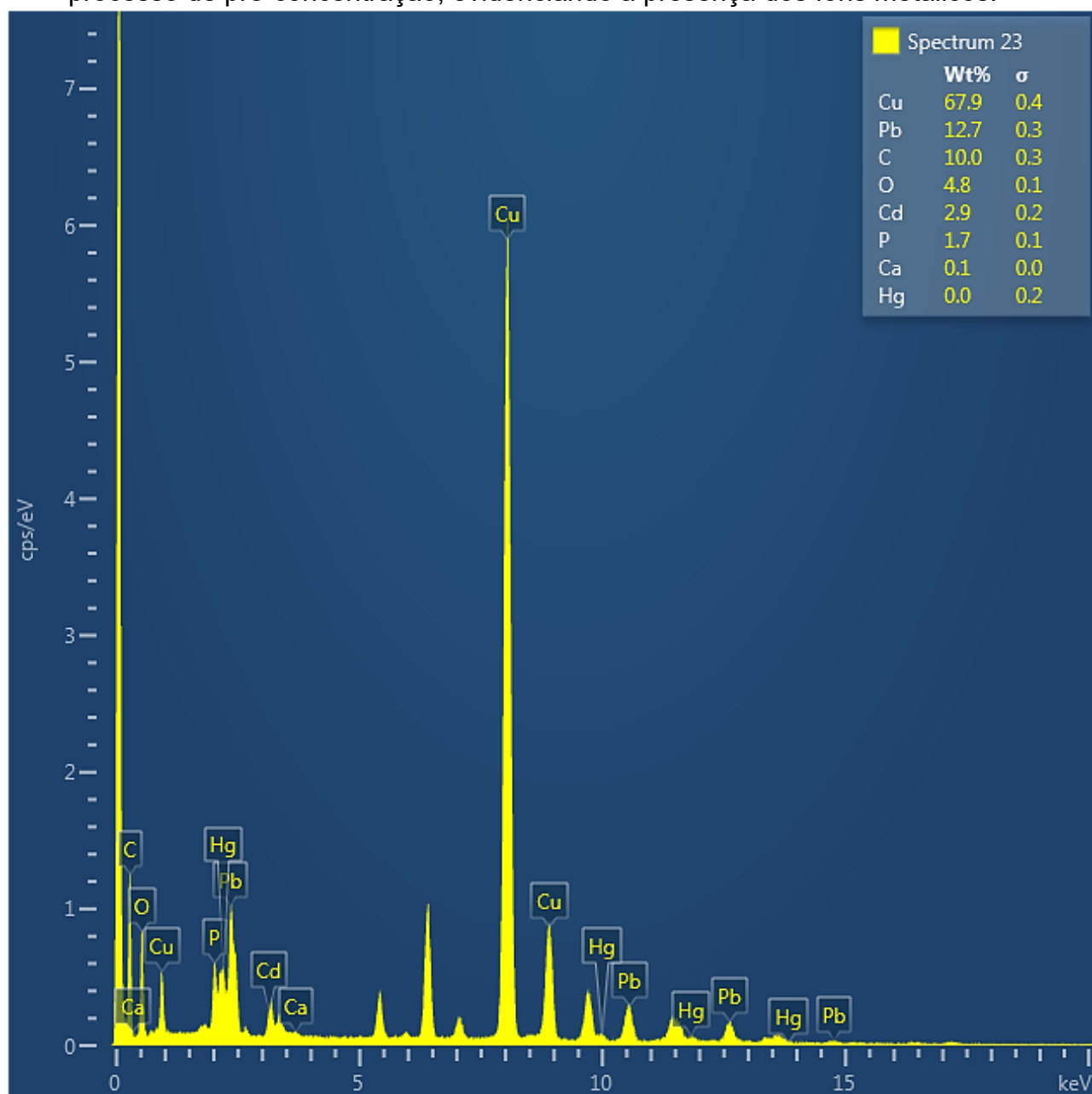
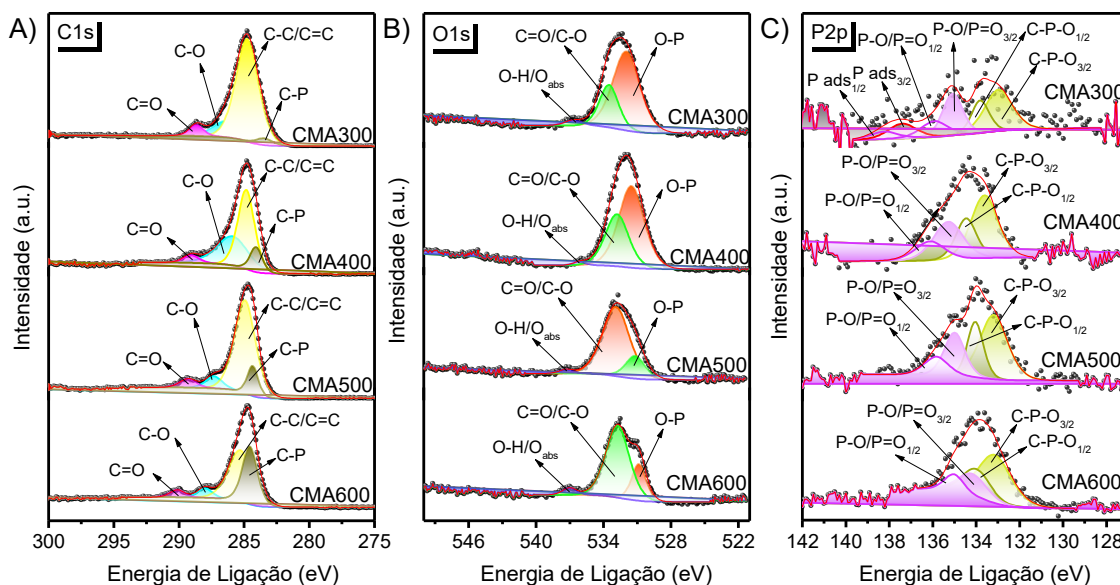


Figura 4A – Espectro de XPS de alta resolução de nível central deconvoluídos de C1s (A), O1s (B) e P2p (C).



Os espectros de C1s, O1s e P2p dos biocarvões ativados foram deconvoluídos utilizando o modelo de Monte Carlo e ajustados por meio do software CasaXPS, apresentando resíduos de ajuste próximos de 1,0, o que confirma a confiabilidade da análise. As energias de ligação e as frações atômicas relativas correspondentes estão resumidas na Tabela A3. Na região de C1s, o material CMA300 apresentou a maior proporção de carbono grafítico (sp^2) (C–C/C=C, 78,38%), indicando alta condutividade elétrica, além de contribuições moderadas das espécies C–O (10,61%), C=O (5,32%) e C–P (5,69%). Com o aumento da temperatura de ativação para 400 °C, observou-se uma redução significativa do carbono sp^2 (49,48%), acompanhada por um aumento nas funcionalidades C–O (34,74%) e C–P (11,38%), sugerindo processos de oxidação e a incorporação de fósforo à matriz carbonácea. No CMA500, a fração de carbono sp^2 recuperou-se parcialmente (73,98%), enquanto a proporção de espécies C–O/C=O na região de O1s aumentou expressivamente (78,94%), com uma redução acentuada das espécies O–P (18,69%). Já o CMA600 apresentou o maior teor de C–P (42,14%) e o menor de carbono grafítico (46,12%), evidenciando ligações P–C mais fortes e uma menor exposição das funcionalidades fosforadas oxigenadas.

Os resultados obtidos na região de O1s confirmam essas tendências. O CMA300 mostrou alta razão O–P/P=O (62,21%), característica de grupos fosfato e fosfonato, além de uma fração moderada de C=O/C–O (36,59%). Com o aumento da temperatura, as contribuições de O–P diminuíram gradualmente (70,02% em CMA400; 18,69% em CMA500; 22,5% em CMA600), enquanto as espécies C=O/C–O se tornaram mais proeminentes, especialmente entre 500 e 600 °C. Nos espectros de P2p, o CMA300 apresentou exclusivamente espécies de fósforo adsorvido (duplete 7%), ausentes nas amostras de maior temperatura, além de contribuições de O–P/P=O (38%) e C–P–O (55%). À medida que a temperatura de ativação aumentou, observou-se o desaparecimento do fósforo adsorvido, a diminuição de O–P/P=O e o aumento progressivo de C–P–O, indicando uma transformação gradual de fósforo lábil para formas estruturalmente integradas à matriz carbonácea.

Tabela A3– Características superficiais de biocarvões obtidos a partir de biomassa ativada com H₃PO₄, para C1s, O1s e P2p.

Amostra	Pico	Grupos funcionais	Energia de ligação (eV)	Porcentagem relativa (%)	Resíduo
CMA300	C _{1s}	C=O	288.67	5.32	1.002
		C-O	286.72	10.61	
		C-C/C=C	284.82	78.38	
		C-P	283.76	5.69	
	O _{1s}	O-H/ O ads	536.13	1.20	1.009
		C=O/C-O	532.80	36.59	
		O-P	531.51	62.21	
	P _{2p}	P ads _{3/2}	136.47	4.73	0.9996
		P ads _{1/2}	137.31	2.36	
		P-O/P=O _{3/2}	135.02	25.39	
		P-O/P=O _{1/2}	135.86	12.69	
		C-P-O _{3/2}	133.05	36.55	
		C-P-O _{1/2}	133.89	18.27	
CMA400	C _{1s}	C=O	289.05	4.41	0.9999
		C-O	285.89	34.74	
		C-C/C=C	284.83	49.48	
		C-P	284.08	11.38	
	O _{1s}	O-H/ O ads	536.66	3.17	1.007
		C=O/C-O	533.51	26.81	
		O-P	531.96	70.02	
	P _{2p}	P-O/P=O _{3/2}	135.03	24.66	0.9901
		P-O/P=O _{1/2}	135.87	12.33	
		C-P-O _{3/2}	133.40	42.00	
		C-P-O _{1/2}	134.24	21.00	
CMA500	C _{1s}	C=O	289.30	5.67	1.001
		C-O	287.31	7.74	
		C-C/C=C	284.93	73.98	

CMA600	O_{1s}	C-P	284.33	12.60	1.003
		O-H/ O ads	537.32	2.38	
		C=O/C-O	532.89	78.94	
		O-P	531.16	18.69	
	P_{2p}	P-O/P=O $\frac{3}{2}$	134.99	22.16	0.9993
		P-O/P=O $\frac{1}{2}$	135.83	11.08	
		C-P-O $\frac{3}{2}$	133.19	44.50	
		C-P-O $\frac{1}{2}$	134.03	22.25	
	C_{1s}	C=O	290.11	5.08	1.004
		C-O	288.04	6.65	
		C-C/C=C	284.61	46.12	
	O_{1s}	C-P	285.37	42.14	1
		O-H/ O ads	537.01	4.36	
		C=O/C-O	532.75	73.14	
		O-P	530.84	22.50	
	P_{2p}	P-O/P=O $\frac{3}{2}$	134.18	18.80	1.001
		P-O/P=O $\frac{1}{2}$	135.02	9.40	
		C-P-O $\frac{3}{2}$	133.15	47.87	
		C-P-O $\frac{1}{2}$	133.99	23.93	