



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**MARIA ZIZI MARTINS MENDONÇA**

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS MODIFICADOS COM  
BIOCARVÃO DA CASCA DE CAFÉ: POTENCIAIS APLICAÇÕES  
PARA A QUANTIFICAÇÃO DO FUNGICIDA CARBENDAZIM E  
METAIS PESADOS CÁDMIO E CHUMBO**

**MARIA ZIZI MARTINS MENDONÇA**

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS MODIFICADOS COM  
BIOCARVÃO DA CASCA DE CAFÉ: POTENCIAIS APLICAÇÕES  
PARA A QUANTIFICAÇÃO DO FUNGICIDA CARBENDAZIM E  
METAIS PESADOS CÁDMIO E CHUMBO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vicelma Luiz Cardoso.  
Coorientadores: Prof. Dr. Edmar Isaias de Melo  
e Prof. Dr. Rodrigo Amorim Bezerra da Silva.

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

M539  
2023

Mendonça, Maria Zizi Martins, 1992-  
Desenvolvimento de eletrodos modificados com biocarvão  
da casca de café: potenciais aplicações para a  
quantificação do fungicida carbendazim e metais pesados  
cádmio e chumbo [recurso eletrônico] / Maria  
Zizi Martins Mendonça. - 2023.

Orientadora: Vicelma Luiz Cardoso.

Coorientador: Edmar Isaias de Melo.

Coorientador: Rodrigo Amorim Bezerra da Silva.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Pós-graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2023.607>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. I. Cardoso, Vicelma Luiz, 1960-,  
(Orient.). II. Melo, Edmar Isaias de, 1970-,  
(Coorient.). III. Silva, Rodrigo Amorim Bezerra da,  
1983-, (Coorient.). IV. Universidade Federal de  
Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. V.  
Título.

CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG,  
CEP 38400-902

Telefone: (34)3239-4249 - [www.ppgeq.feq.ufu.br](http://www.ppgeq.feq.ufu.br) - [secppgeq@feq.ufu.br](mailto:secppgeq@feq.ufu.br)



**ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO**

|                                    |                                                                                                                                                                               |                 |       |                       |       |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------|-----------------------|-------|
| Programa de Pós-graduação em:      | Engenharia Química                                                                                                                                                            |                 |       |                       |       |
| Defesa de:                         | Tese de Doutorado, 8/2023, PPGEQ                                                                                                                                              |                 |       |                       |       |
| Data:                              | 29 de novembro de 2023                                                                                                                                                        | Hora de início: | 13:00 | Hora de encerramento: | 18:00 |
| Matrícula do Discente:             | 11923EQU005                                                                                                                                                                   |                 |       |                       |       |
| Nome do Discente:                  | Maria Zizi Martins Mendonça                                                                                                                                                   |                 |       |                       |       |
| Título do Trabalho:                | Desenvolvimento de eletrodos modificados com biocarvão da casca de café: potenciais aplicações para a quantificação do fungicida carbendazim e metais pesados cádmio e chumbo |                 |       |                       |       |
| Área de concentração:              | Desenvolvimento de Processos Químicos                                                                                                                                         |                 |       |                       |       |
| Linha de pesquisa:                 | Engenharia Ambiental                                                                                                                                                          |                 |       |                       |       |
| Projeto de Pesquisa de vinculação: | Tratamento de efluentes empregando processos oxidativos e processos biológicos                                                                                                |                 |       |                       |       |
| ODS-ONU:                           | ODS 2 – Fome Zero e Agricultura Sustentável                                                                                                                                   |                 |       |                       |       |

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Rafael Machado Dornellas - GQA/UFF, Diego Pessoa Rocha - IFPR/Campus Pitanga, André Luiz dos Santos - ICENP/UFU, Rafael Bruno Vieira - PPGEQ/UFU, Edmar Isaías de Melo - IQ/UFU, coorientador, Rodrigo Amorim Bezerra da Silva - IQ/UFU, coorientador, e Vicelma Luiz Cardoso - PPGEQ/UFU, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profª Drª Vicelma Luiz Cardoso, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir, a presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente aos examinadores, que passaram a arguir a candidata. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando a candidata:

Aprovada

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Diego Pessoa Rocha, Usuário Externo**, em 29/11/2023, às 17:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vicelma Luiz Cardoso, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/11/2023, às 17:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Andre Luiz dos Santos, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/11/2023, às 17:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Amorim Bezerra da Silva, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/11/2023, às 17:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Edmar Isaías de Melo, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/11/2023, às 17:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rafael Bruno Vieira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/11/2023, às 17:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rafael Machado Dornellas, Usuário Externo**, em 29/11/2023, às 17:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4994427** e o código CRC **0C2D890C**.

Dedico ao meu marido e meu filho, Pedro  
Henrique e Pedro Luiz.

## AGRADECIMENTOS

Nos meus mais profundos agradecimentos, ergo meu coração em gratidão a Deus. Ele quem orientou meu caminho e me sustentou ao longo dessa jornada desafiadora. A Ele toda honra e glória, pois foi Sua luz que iluminou cada passo, me dando forças para desempenhar as múltiplas funções que abracei.

Ao meu amado esposo, Pedro Henrique, meu eterno apoio e companheiro de vida, agradeço por sua fé em mim, por ser o impulso constante para minha busca incessante por excelência, tanto na vida pessoal quanto na profissional.

Meu muito obrigada ao meu filho, Pedro Luiz, que foi gestado e cresceu durante este doutorado. Ainda tão pequeno, me incentivou a dar o meu melhor em cada segundo que eu estava longe dele e encheu meu coração de alegria a cada momento que eu voltava pra casa e via seu sorriso.

Aos meus amados pais, Régio e Zizi, a base sólida da minha educação. Obrigada por me ensinarem a importância do conhecimento e por sempre incentivarem minha sede por aprender. Às minhas irmãs, Marília e Maiza, obrigada pela amizade e companheirismo.

Meus mais profundos agradecimentos ao Prof. Edmar, meu coorientador extremamente presente no dia a dia do laboratório, que abriu as portas da UFU – Campus Monte Carmelo para mim, cujos ensinamentos foram muito além de pesquisa, experimentos, estatística, gráficos e figuras e ecoarão para sempre em minha trajetória. É incrível o quanto o Edmar é grande e o quanto ele engrandece todos que estão ao seu redor.

Aos estimados Prof. Rodrigo e Prof<sup>a</sup>. Vicelma, mentores incansáveis, gratidão por seu carinho e conhecimento, por moldarem meus experimentos, minha escrita e por serem os pilares do meu percurso até aqui.

Aos companheiros do Grupo de Pesquisa Renagri, agradeço pela colaboração, amizade e sabedoria compartilhada.

Aos membros da banca, meu sincero agradecimento pelo aceite ao convite e pelas contribuições valiosas a este texto.

Que estes agradecimentos sejam o reflexo do profundo sentimento de gratidão que carrego por cada um que moldou minha jornada. Obrigada por serem parte essencial desta conquista.

## RESUMO

Com o aumento na produção de café, as cascas resultantes do processo de beneficiamento deste grão são um resíduo agroindustrial amplamente gerado e com potencial de poluição ambiental. A pirólise desta biomassa, além de promover a reciclagem deste resíduo, produz o biocarvão, material cuja aplicação no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis de quantificação de poluentes tem sido estudada. Rico em carbono e de baixo custo, o biocarvão pode ser utilizado como modificador de eletrodos devido a sua capacidade de adsorver espontaneamente substâncias orgânicas e inorgânicas. Esta tese propõe o uso de biocarvão da casca de café como modificador de eletrodos para a determinação de poluentes inorgânicos e orgânicos. Primeiramente, um eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão (BC-CPE) foi fabricado e utilizado para a determinação simultânea de íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por Voltametria de Redissolução Adsorptiva de Pulso Diferencial (DPAdSV). Vários biocarvões ( $n = 8$ ) foram preparados em diferentes condições otimizadas por planejamento fatorial  $2^3$  (temperatura final, taxa de aquecimento e tempo de aquecimento) e caracterizados por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS). Utilizando o BC-CPE otimizado (25% m/m de biocarvão pirolisado a 300 °C durante 50 min a uma taxa de aquecimento de 10°C/min) nas condições ideais de pré-concentração (10 min sob agitação em uma solução a pH 7,0), foram obtidos os limites de detecção para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  de 1,7 e 0,2  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. A precisão do método foi comprovada pela repetibilidade ( $\text{RSD} < 4,5\%$ ;  $n = 5$ ) e reprodutibilidade inter-eletródo ( $\text{RSD} < 4,4\%$ ;  $n = 5$ ). O método otimizado foi aplicado para a determinação simultânea de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  em amostras de água, obtendo-se valores de recuperação entre 81 e 122%. Posteriormente, um sensor modificado com biocarvão baseado em substrato isolante impresso em 3D revestido com compósito condutor de grafite, biocarvão e acrilonitrilo butadienoestireno (BC300-G-ABS) foi fabricado e empregado na determinação do fungicida carbendazim por Voltametria de Onda Quadrada (SWV). Os parâmetros de medição eletroquímica pH e eletrólito suporte foram otimizados para o BC300-G-ABS (pH=2,0 e solução fosfato 0,2 mol  $\text{L}^{-1}$ ). A porcentagem de biocarvão otimizada foi de 10% (m/m). Os parâmetros incremento de potencial, frequência e amplitude de pulso da SWV foram otimizados como 2 mV, 15Hz e 120 mV, respectivamente. Sob condições otimizadas o BC300-G-ABS apresentou LD de 0,05  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e LQ de 0,18  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , valores inferiores ao valor máximo permitido para água potável, que é de aproximadamente 0,63  $\mu\text{mol L}^{-1}$  conforme Portaria 888/2021 do Ministério da Saúde e diretrizes da Organização Mundial de Saúde (OMS). O BC300-G-ABS exibiu precisão por meio das reprodutibilidades intereletródos ( $\text{RSD} = 6,21\%$ ,  $n=6$ ) e interdias ( $\text{RSD} = 6,96\%$ ,  $n=10$ ) e da repetibilidade (4,32; 2,93 e 2,66%,  $n=10$  para 3, 6 e 9  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de carbendazim respectivamente). O BC300-G-ABS apresentou uma faixa linear de 0,25 a 15  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ( $R = 0,998$ ) e foi utilizado para quantificação de carbendazim em amostras de água potável e água de rio, o método otimizado apresentou exatidão com recuperações variando entre 92,7 e 96,43%. O biocarvão produzido a partir de resíduos de café, além de ser um material verde, sustentável e com alto valor agregado, também se mostrou um excelente modificador de eletrodos, o que contribui para a economia circular, visto que um resíduo agroindustrial é reutilizado na análise de defensivos agrícolas metais pesados.

**Palavras-chave:** Biocarvão, Eletrodos modificados, Eletroanálise, Análise de traços.

## ABSTRACT

*With the increase in coffee production, the husks resulting from the processing process of this bean are a widely generated agro-industrial residue with potential for environmental pollution. The pyrolysis of this biomass, in addition to being an alternative for recycling this waste, produces biochar, a material whose application in the development of sustainable pollutant quantification technologies has been studied. Rich in carbon and low cost, biochar can be used as an electrode modifier due to its ability to spontaneously adsorb organic and inorganic substances. This work proposes the use of coffee husk biochar as an electrode modifier for the determination of inorganic and organic pollutants. Firstly, a biochar-modified carbon paste electrode (BC-CPE) was manufactured and used for the simultaneous determination of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions employing Differential Pulse Adsorptive Redissolution Voltammetry (DPAdSV). Several biochars ( $n = 8$ ) were prepared under different conditions optimized by  $2^3$  factorial design (final temperature, heating rate and heating time) and characterized by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS). Using the optimized BC-CPE (25% m/m biochar pyrolyzed at 300 °C for 50 min at a heating rate of 10°C/min) under ideal preconcentration conditions (10 min under stirring in a solution at pH 7, 0), detection limits for  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  of 1.7 and 0.2  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectively, were obtained. The precision of the method was proven by repeatability ( $\text{RSD} < 4.5\%$ ;  $n = 5$ ) and inter-electrode reproducibility ( $\text{RSD} < 4.4\%$ ;  $n = 5$ ). The optimized method was applied for the simultaneous determination of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  in water samples, obtaining recovery values between 81 and 122%. Subsequently, a biochar-modified composite based on 3D-printed insulating substrate coated with a conductive composite of graphite, biochar and acrylonitrile butadienestyrene (BC300-G-ABS) was manufactured and used for the determination of the fungicide carbendazim by Square Wave Voltammetry (SWV). The electrochemical measurement parameters pH and supporting electrolyte were optimized for the BC300-G-ABS (pH=2.0 and 0.2 mol  $\text{L}^{-1}$  phosphate solution). The optimized biochar percentage was 10% (m/m). The SWV parameters Estep, frequency and pulse amplitude were optimized as 2 mV, 15Hz and 120 mV, respectively. Under optimized conditions the BC300-G-ABS showed a LD of 0.05  $\mu\text{mol L}^{-1}$  and LQ of 0.18  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , values lower than the maximum value allowed for drinking water, which is approximately 0.63  $\mu\text{mol L}^{-1}$  according to Ordinance 888/2021 of the Ministry of Health and the guidelines of the World Health Organization (WHO). The BC300-G-ABS exhibited precision for through interelectrode ( $\text{RSD} = 6.21\%$ ,  $n=6$ ) and interday ( $\text{RSD} = 6.96\%$ ,  $n=10$ ) reproducibility and repeatability (4.32; 2.93 and 2.66%,  $n=10$  for 3, 6 and 9  $\mu\text{mol L}^{-1}$  of carbendazim respectively). The BC300-G-ABS presented a linear range from 0.25 to 15  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ( $R = 0.998$ ) and was used to quantify carbendazim in samples of drinking water and river water, the optimized method showed accuracy with recoveries varying between 92.7 and 96.43%. Biochar produced from coffee waste, in addition to being a green, sustainable and a high added value material, has also proven to be an excellent electrode modifier, which contributes to the circular economy, as agro-industrial waste is reused in the analysis of agricultural pesticides and heavy metals.*

**Keywords:** Biochar, Modified electrodes, Electroanalysis, Trace analysis.

## Lista de Abreviaturas

|                 |                                                                                                                 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>3D</b>       | Três Dimensões                                                                                                  |
| <b>AAS</b>      | Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i> )                           |
| <b>ABS</b>      | Acrilonitrila Butadieno Estireno                                                                                |
| <b>AdSV</b>     | Voltametria de Redissolução Anódica (do inglês <i>Anodic Stripping Voltammetry</i> )                            |
| <b>AEA</b>      | Área Eletroquimicamente Ativa                                                                                   |
| <b>AG</b>       | Área Geométrica                                                                                                 |
| <b>ANVISA</b>   | Agência Nacional de Vigilância Sanitária                                                                        |
| <b>BC</b>       | Biocarvão (do inglês <i>Biochar</i> )                                                                           |
| <b>BC-CPE</b>   | Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado com biocarvão                                                           |
| <b>BC-G-ABS</b> | Compósito de grafite e acrilonitrilo butadienoestireno modificado com biocarvão                                 |
| <b>BRB</b>      | Tampão Britton-Robinson (do inglês <i>Britton-Robinson buffer</i> )                                             |
| <b>CB</b>       | Negro de fumo (do inglês <i>Carbon Black</i> )                                                                  |
| <b>CBZ</b>      | Carbendazim                                                                                                     |
| <b>CBZ</b>      | Metil-2-benzimidazolio-carbamato                                                                                |
| <b>Cd</b>       | Cádmio                                                                                                          |
| <b>CPE</b>      | Eletrodo de Pasta de Carbono (do inglês <i>carbon paste electrode</i> )                                         |
| <b>CV</b>       | Voltametria Cíclica (do inglês <i>Cyclic Voltammetry</i> )                                                      |
| <b>DPAAdSV</b>  | Voltametria de Redissolução Adsorptiva por Pulso Diferencial                                                    |
| <b>DPV</b>      | Voltametria de Pulso Diferencial (do inglês <i>Differential Pulse Voltammetry</i> )                             |
| <b>EIS</b>      | Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (do inglês <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> )           |
| <b>EUA</b>      | Estados Unidos da América                                                                                       |
| <b>FDA</b>      | Administração de Alimentos e Medicamentos dos Estados Unidos da América ( <i>Food and Drug Administration</i> ) |

|                |                                                                                                                                                 |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>FTIR</b>    | Espectroscopia em infravermelho com transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )                         |
| <b>G-ABS</b>   | Compósito de grafite e acrilonitrilo butadienoestireno                                                                                          |
| <b>GCE</b>     | Eletrodo de carbono vítreo (do inglês <i>glassy carbon electrode</i> )                                                                          |
| <b>IBGE</b>    | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística                                                                                                 |
| <b>ICP-MS</b>  | Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> )                      |
| <b>ICP-OES</b> | Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> ) |
| <b>LD</b>      | Limite de detecção                                                                                                                              |
| <b>LQ</b>      | Limite de Quantificação                                                                                                                         |
| <b>LR</b>      | Faixa linear (do inglês <i>Linear Range</i> )                                                                                                   |
| <b>MEV</b>     | Microscopia Eletrônica de Varredura                                                                                                             |
| <b>MEV-EDS</b> | Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva                                                             |
| <b>OMS</b>     | Organização Mundial de Saúde                                                                                                                    |
| <b>Pb</b>      | Chumbo                                                                                                                                          |
| <b>RDS</b>     | Desvio Padrão Relativo                                                                                                                          |
| <b>SISAGUA</b> | Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano                                                                    |
| <b>SWV</b>     | Voltametria de Onda Quadrada (do inglês <i>Square Wave Voltammetry</i> )                                                                        |
| <b>VMP</b>     | Valor Máximo Permitido                                                                                                                          |

## Lista de Figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Mecanismos de interação do biocarvão propostos para (A) compostos inorgânicos e (B) orgânicos. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 8  |
| Figura 2 - Fórmula estrutural do carbendazim. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 9  |
| Figura 3 - (A) Sinal de excitação aplicado na voltametria cíclica e (B) Voltamograma cíclico típico para um processo redox reversível. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 19 |
| Figura 4 - Voltametria de pulso diferencial. (A) Esquema de aplicação de potenciais e (B) Esquema do perfil I – E. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 20 |
| Figura 5 - Voltametria de onda quadrada. (A) Esquema de aplicação de potenciais: soma de uma escada e uma onda quadrada; (B) Resposta típica: $\Delta t \sim 2\text{mV}$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 21 |
| Figura 6 - Representação esquemática das etapas e processos envolvidos na produção dos diferentes biocarvões conforme planejamento fatorial $2^3$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 25 |
| Figura 7 - (A) Representação esquemática das etapas envolvidas na preparação e fabricação do biocarvão e (B) imagem do eletrodo de trabalho. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 28 |
| Figura 8 - Etapas experimentais para o procedimento voltamétrico proposto. (A) pré-concentração espontânea (adsortiva) de Cd(II) e Pb(II) em potencial de circuito aberto sob agitação magnética controlada; (B) etapa eletroquímica: redução dos metais adsorvidos a potencial controlado ( $-1,0\text{ V}$ ) e redissolução dos metais por DPV; (C) Procedimento de limpeza da superfície do eletrodo para remoção de resíduos metálicos. ....                                                                                                                                                                                            | 31 |
| Figura 9 - Espectros FTIR de grafite (preto) e dois biocarvões (S3 e S4 da Tabela 4). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 33 |
| Figura 10 - Gráfico de Pareto e significância das condições de pirólise do biocarvão e suas associações nas correntes de pico de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 35 |
| Figura 11 - Superfícies de resposta 3D e gráficos de contorno para corrente de pico anódica de Cd (II) e Pb (II) em função da taxa de aquecimento e temperatura final. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 36 |
| Figura 12 – Voltamogramas obtidos por DPAdSV após a pré-concentração de uma solução de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ ( $250,0$ e $34,5\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ ) obtida em (a) CPE não modificado, (b) BC300-CPE e (c) CH-CPE (b e c com 15 % em massa do modificador). Condições: Etapa de pré-concentração: Tempo: 15 min; pH 7,00; Etapa eletroquímica: Eletrólito: solução tampão acetato $0,1\text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,87); Potencial de deposição: $-1,0\text{ V}$ ; Tempo de deposição: 120 s; DPV: Amplitude de pulso: 100 mV; Tempo de pulso: 25 ms; Passo: 5 mV; Velocidade de varredura: $50\text{ mV s}^{-1}$ . .... | 38 |

- Figura 13 - Imagens MEV obtidas com ampliação de 1000 vezes para (A) CPE, (B) BC300-CPE e (C) BC800-CPE. Espectros de EDS correspondentes (D) (E) (F), respectivamente. A proporção de biocarvão no CPE foi de 25% m/m. ....39
- Figura 14 - Gráficos de Nyquist e modelagem de circuito equivalente (Randles, inserção) com elementos de circuito (C: capacitor, R: resistores, W: impedância de Warburg) para CPE, BC300-CPE e BC800-CPE. com 25% m/m de biocarvão. Condições: Faixa de frequência: 10 kHz a 1 Hz; Amplitude de pulso: 10 mV; Presença de 1:1 mmol L<sup>-1</sup> K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> em 0,1 mol L<sup>-1</sup> KCl.....41
- Figura 15 - Variação da corrente de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura potencial e os voltamogramas cíclicos correspondentes registrados em 0,5 M KCl contendo 2,0 x 10<sup>-3</sup> M [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> para (A) CPE e (B) BC300-CPE. A velocidade de varredura potencial foi 10; 20; 30; 40; 50; 75 e 100 mV s<sup>-1</sup>, para (■) (Ox) e (●) Red. ....43
- Figura 16 - (A) Voltamogramas obtidos por DPAdSV para Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> e (B) respectivas corrente de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor p= 0,05) usando diferentes pHs da solução de pré-concentração. Condições: Etapa de pré-concentração: [Cd<sup>2+</sup>] = 250,0 μmol L<sup>-1</sup>; [Pb<sup>2+</sup>] = 34,5 μmol L<sup>-1</sup>; Tempo: 15 min. Etapa de detecção eletroquímica: Eletrólito: solução acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 1 a 9); Potencial de deposição: -1,0 V; Tempo de deposição: 120s; DPV: Amplitude de pulso: 100 mV; Tempo de pulso: 25 ms; Incremento de potencial: 5 mV; Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>.....44
- Figura 17 - (A) Voltamogramas obtidos por DPAdSV para Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> e (B) respectivas correntes de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor p= 0,05) usando diferentes porcentagens de biocarvão (0 a 30% m/m) na preparação do CPE. Condições: Etapa de pré-concentração: [Cd<sup>2+</sup>] = 250,0 μmol L<sup>-1</sup>; [Pb<sup>2+</sup>] = 34,5 μmol L<sup>-1</sup>; Tempo: 15 min. Etapa de detecção eletroquímica: Eletrólito: solução acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7); Potencial de deposição: -1,0 V; Tempo de deposição: 120s; DPV: Amplitude de pulso: 100 mV; Tempo de pulso: 25 ms; Incremento de potencial: 5 mV; Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>. ....45
- Figura 18 - (A) Voltamogramas obtidos por DPAdSV para Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> e (B) respectivas correntes de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor p= 0,05) usando BC300-CPE (25% m/m) com diferentes tempos de pré-concentração. Condições: Etapa de pré-concentração: [Cd<sup>2+</sup>] = 250,0 μmol L<sup>-1</sup>; [Pb<sup>2+</sup>] = 34,5 μmol L<sup>-1</sup> variando o tempo de 0 a 60 min; Etapa de detecção eletroquímica: Eletrólito: solução tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7); Potencial de deposição: -1,0 V; Tempo de deposição: 120s; DPV:

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Amplitude de pulso: 100 mV; Tempo de pulso: 25 ms; Incremento de potencial: 5 mV; Velocidade de varredura: 50 mV s <sup>-1</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 46 |
| Figura 19 - (A) Voltamogramas obtidos por DPAdSV para Cd <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup> e (B) respectivas correntes de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor p= 0,05) em diferentes velocidades de varredura (5 a 100 mV s <sup>-1</sup> ). Condições: Etapa de pré-concentração: [Cd <sup>2+</sup> ] = 50,0 µmol L <sup>-1</sup> ; [Pb <sup>2+</sup> ] = 6,89 µmol L <sup>-1</sup> ; Tempo: 10 min. Etapa de detecção eletroquímica: Eletrólito: solução acetato 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 7); Potencial de deposição: -1,0 V; Tempo de deposição: 120s; DPV: Amplitude de pulso: 100 mV; Tempo de pulso: 25 ms; Incremento de potencial: 5 mV; Velocidade de varredura: 5 a 100 mV s <sup>-1</sup> ..... | 47 |
| Figura 20 – Voltamogramas obtidos por DPAdSV na presença de diferentes concentrações de Cd <sup>2+</sup> (2,5–10,0 µmol L <sup>-1</sup> ) e Pb <sup>2+</sup> (0,5–2,0 µmol L <sup>-1</sup> ) obtidos com BC300-CPE e condições otimizadas (Tabela 6). Inserções: Respetivos gráficos analíticos usando a corrente de pico média ± desvio padrão (n = 3).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 49 |
| Figura 21 - Etapas para fabricação dos compósitos G-ABS e BC300-G-ABS: (I) utiliza-se uma impressora 3D FDM para produzir o substrato dos compósitos em ABS não condutivo; (II) os substratos são revestidos com o compósito condutivo termoplástico desenvolvido e (III) após a evaporação do solvente, os compósitos sólidos obtidos são lixados e estão prontos pra uso. .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 57 |
| Figura 22 - Esquema da célula impressa em ABS.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 58 |
| Figura 23 – Etapas experimentais para o procedimento voltamétrico proposto. Etapa 1: montagem da célula eletroquímica e adição de 0,2 mL de amostra. Etapa 2: Redução do carbendazim por SWV e geração da corrente de pico correspondente. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 59 |
| Figura 24 - Voltamogramas obtidos por SWV na presença 100 µmol L <sup>-1</sup> de CBZ utilizando G-ABS e BC300-G-ABS com 10% m/m do modificador e teste de comparação de médias de scott-knott (valor p= 0,05). Condições: Eletrólito: solução tampão BR 0,04 mol L <sup>-1</sup> (pH 6); Amplitude de pulso: 80 mV; Incremento de potencial: 5 mV; Frequência: 25hz. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 61 |
| Figura 25 - Imagens MEV obtidas com ampliação de 1.000 vezes para (A) G-ABS e (B) BC300-G-ABS e ampliação de 5.000 vezes para (C) G-ABS e (D) BC300-G-ABS. Espectros de EDS correspondentes para (E) G-ABS e (F) BC300-G-ABS. A proporção de biocarvão no BC300-GABS é de 10% m/m. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 62 |
| Figura 26 - Gráficos de Nyquist e modelagem de circuito equivalente (Randles, inserção) com elementos de circuito (C: capacitor, R: resistores, W: impedância de Warburg) para G-ABS e BC300-G-ABS com 10% m/m de biocarvão. Condições: Faixa de frequência: 10 kHz a 1 Hz;                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Amplitude de pulso: 10 mV; Presença de 1:1 mmol L <sup>-1</sup> K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> /K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> em 0,1 mol L <sup>-1</sup> KCl. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 64 |
| Figura 27 - Variação da corrente de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura potencial e os voltamogramas cíclicos correspondentes registrados em 0,5 M KCl contendo 2,0 x 10 <sup>-3</sup> M [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> para (A) G-ABS e (B) BC300-G-ABS. A velocidade de varredura potencial foi 10; 20; 30; 40; 50; 75 e 100 mV s <sup>-1</sup> , para (■) (Ox) e (●) Red. ....                                                                                                                           | 65 |
| Figura 28 – Voltamogramas cíclicos de uma solução de CBZ 500 μmol L <sup>-1</sup> em tampão BR 0,04 mol L <sup>-1</sup> (pH 6) com diferentes velocidades de varredura de potencial (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200 e 300 mV s <sup>-1</sup> ) para (A) G-ABS e (B) BC300-G-ABS. ....                                                                                                                                                                                                                               | 67 |
| Figura 29 - Relações entre corrente de pico de oxidação e velocidade de varredura para (A) G-ABS e (B) BC300-G-ABS. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 67 |
| Figura 30 - Voltamogramas obtidos por SWV utilizando (A) G-ABS e (C) BC300-G-ABS na presença de 135 μmol L <sup>-1</sup> de CBZ e respectivas correntes de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor p= 0,05) usando diferentes pHs da solução de leitura, para (B) G-ABS e (C) BC300-G-ABS. Condições: Eletrólito: tampão BR 0,04 mol L <sup>-1</sup> (pH 2 a 8); Amplitude de pulso: 60 mV; Incremento de potencial: 3 mV; Frequência: 25hz. ....                                            | 70 |
| Figura 31 - Gráficos da variação do potencial de oxidação em função da variação do pH para CBZ utilizando (A) G-ABS e (B) BC300-G-ABS. Linhas de tendência destacadas com equações correspondentes. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 71 |
| Figura 32 - (A) Voltamogramas obtidos por SWV utilizando (A) G-ABS e (C) BC300-G-ABS na presença de 100 μmol L <sup>-1</sup> de CBZ e respectivas correntes de pico para (B) G-ABS e (D) BC300-G-ABS como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor p= 0,05) usando diferentes soluções como eletrólito em pH 2 (tampão BR 0,1M em preto, solução acetato 0,01M em vermelho e solução fosfato 0,2M em azul). Condições: Amplitude de pulso: 60 mV; Incremento de potencial: 3 mV; Frequência: 25hz. .... | 72 |
| Figura 33 - (A) Voltamogramas obtidos por SWV para CBZ e (B) respectivas correntes de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor p= 0,05) usando diferentes porcentagens de biocarvão (0 a 30% m/m) na preparação do G-ABS. Condições: Eletrólito: 100 μmol L <sup>-1</sup> de CBZ em solução fosfato 0,2 mol L <sup>-1</sup> (pH 2); Amplitude de pulso: 60 mV; Frequência: 25 Hz; Incremento de potencial: 3mV. ....                                                                          | 73 |
| Figura 34 - (A) Voltamogramas obtidos por SWV para CBZ e (B) respectivas correntes de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor p= 0,05)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| variando o incremento de potencial da SWV entre 2 e 8 mV. Condições: Compósito: BC300-G-ABS 10%; Eletrólito: 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ em solução fosfato 0,2 mol $\text{L}^{-1}$ (pH 2); Amplitude de pulso: 60 mV; Frequência: 25 Hz. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 75 |
| Figura 35 - (A) Voltamogramas obtidos por SWV para CBZ e (B) respectivas correntes de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor $p=0,05$ ) variando a frequência da SWV entre 5 e 75 Hz. Condições: Compósito: BC300-G-ABS 10%; Eletrólito: 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ em solução fosfato 0,2 mol $\text{L}^{-1}$ (pH 2); Amplitude de pulso: 60 mV; Incremento de potencial: 2mV. ....                                                                                                                                                                                                                                                                      | 76 |
| Figura 36 - (A) Voltamogramas obtidos por SWV para CBZ e (B) respectivas correntes de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor $p=0,05$ ) variando a amplitude de pulso da SWV entre 10 e 120 mV. Condições: Compósito: BC300-G-ABS 10%; Eletrólito: 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ em solução fosfato 0,2 mol $\text{L}^{-1}$ (pH 2); Incremento de potencial: 2 mV; Frequência: 15 Hz. ....                                                                                                                                                                                                                                                                   | 77 |
| Figura 37 – (A) Voltamogramas obtidos por SWV para CBZ sob condições de análise iniciais e otimizadas e (B) intensidades relativas de corrente de pico anódico dos analitos obtidas sob condições de análise iniciais e otimizadas. Condições iniciais: Compósito: BC300-G-ABS 10%; Eletrólito: 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ em solução tampão BR 0,04 mol $\text{L}^{-1}$ (pH 6); Amplitude de pulso: 80 mV; Incremento de potencial: 5 mV; Frequência: 25hz. Condições otimizadas: Compósito: BC300-G-ABS 10%; Eletrólito: 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ em solução fosfato 0,2 mol $\text{L}^{-1}$ (pH 2); Amplitude de pulso: 120 mV; Incremento de potencial: 2 mV; Frequência: 15 Hz. .... | 78 |
| Figura 38 – (A) Voltamogramas obtidos por SWV na presença de diferentes concentrações de CBZ (0,25 – 15,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) em solução fosfato 0,2 mol $\text{L}^{-1}$ (pH 2), obtidos com BC300-G-ABS e condições otimizadas (Tabela 11) e (B) respectivos gráficos analíticos usando a corrente de pico média $\pm$ desvio padrão ( $n=3$ ). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 79 |
| Figura 39 – Voltamogramas obtidos no ensaio de repetibilidade, para $N=10$ medições consecutivas usando o mesmo compósito na presença de 3, 6 e 9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ em solução fosfato 0,2 mol $\text{L}^{-1}$ e pH 2. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 79 |
| Figura 40 – (A) Voltamogramas obtidos para as 5 medições realizadas em cada um dos 6 diferentes compósitos na presença de 9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ em solução fosfato 0,2 mol $\text{L}^{-1}$ (pH 2) obtidos com BC300-G-ABS e condições otimizadas (Tabela 11) e (B) respectivas correntes de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor $p=0,05$ ) para os 6 diferentes compósitos. ....                                                                                                                                                                                                                                                                    | 80 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 41 - (A) Voltamogramas obtidos para as 3 medições realizadas em cada um dos 10 diferentes dias na presença de $9 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ em solução fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2) obtidos com BC300-G-ABS e condições otimizadas (Tabela 11) e (B) respectivas correntes de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor $p=0,05$ ) para os 10 diferentes dias. .... | 81 |
| Figura 42 – (A) Voltamogramas obtidos para medições realizadas na presença de $0,05$ a $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ em solução fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2) obtidos com BC300-G-ABS e condições otimizadas (Tabela 11) e (B) sinal analítico do branco. ....                                                                                                                                                  | 82 |
| Figura 43 – (A) Voltamogramas de amostra de água potável fortificadas com concentrações de $0,5$ a $15,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ e (B) curva analítica da amostra de água potável como matriz. .                                                                                                                                                                                                                         | 85 |
| Figura 44 - (A) Voltamogramas de amostras de água de rio fortificadas com concentrações de $0,5$ a $15,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ e (B) curva analítica da amostra de água de rio como matriz. ....                                                                                                                                                                                                                       | 86 |
| Figura 45 - (A) Voltamogramas de amostras de água de rio fortificadas com concentrações de $0,5$ a $15,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ e (B) curva analítica da amostra de água de rio fortificada com $6 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ como matriz. ....                                                                                                                                                                       | 87 |

## Lista de Tabelas

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Características do CBZ em formulação comercial.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 10 |
| Tabela 2 - Revisão de literatura sobre contaminação de águas no mundo por CBZ.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 11 |
| Tabela 3 - Revisão de literatura sobre contaminação de águas no mundo por cádmio e/ou chumbo. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 15 |
| Tabela 4 - Conjunto de condições experimentais para preparação de amostras de biocarvão (planejamento fatorial $2^3$ ). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 26 |
| Tabela 5 – Resultados das medições eletroquímicas de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ (média $\pm$ SD; $n = 10$ ) obtidas para os BC-CPE modificados com as amostras de biocarvão S1 a S8. Condições: pré-concentração por 10 minutos em solução de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 7 contendo $250 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de $\text{Cd}^{2+}$ e $34,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}^{2+}$ , seguida de leitura por DPV em tampão acetato pH 4,8. .... | 35 |
| Tabela 6 - Parâmetros avaliados e otimizados para quantificação de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ por DPAdSV utilizando o eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 48 |
| Tabela 7 - Características analíticas do BC-CPE otimizado para a determinação de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ por DPAdsV. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 50 |
| Tabela 8 - Comparação do eletrodo proposto com outros semelhantes para a determinação de $\text{Cd}^{2+}$ e/ou $\text{Pb}^{2+}$ .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 51 |
| Tabela 9 - Pontos de penalidade para determinar grau verde da abordagem aqui proposta (síntese de biocarvão e método eletroanalítico). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 52 |
| Tabela 10 - Valores de recuperação (média $\pm$ SD; $n = 3$ ) para $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ alcançados com BC300-CPE por DPADsV sob condições otimizadas.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 53 |
| Tabela 11 - Parâmetros avaliados e otimizados para quantificação de CBZ por SWV utilizando o BC300-G-ABS. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 77 |
| Tabela 12 – Resultados obtidos ao reduzir gradualmente a concentração de CBZ de 2,0 até $0,05 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 82 |
| Tabela 13 - Características analíticas do BC300-G-ABS otimizado para a determinação de CBZ por SWV.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 83 |
| Tabela 14 - Comparação do eletrodo modificado proposto (BC300-G-ABS) com outros semelhantes da literatura. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 84 |
| Tabela 15 - Valores de recuperação (média $\pm$ SD; $n = 3$ ) para CBZ alcançados com BC300-G-ABS por SWV sob condições otimizadas. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 88 |

## SUMÁRIO

|              |                                                                                                                         |           |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                                                                                 | <b>1</b>  |
| <b>2</b>     | <b>OBJETIVOS .....</b>                                                                                                  | <b>5</b>  |
| <b>2.1</b>   | <b>Geral .....</b>                                                                                                      | <b>5</b>  |
| <b>2.2</b>   | <b>Específicos .....</b>                                                                                                | <b>5</b>  |
| <b>3</b>     | <b>FUNDAMENTOS E REVISÃO DA LITERATURA.....</b>                                                                         | <b>6</b>  |
| <b>3.1</b>   | <b>Propriedades e aplicações do biocarvão .....</b>                                                                     | <b>6</b>  |
| <b>3.2</b>   | <b>O fungicida carbendazim .....</b>                                                                                    | <b>9</b>  |
| <b>3.3</b>   | <b>Os metais pesados cádmio e chumbo .....</b>                                                                          | <b>14</b> |
| <b>3.4</b>   | <b>Técnicas voltamétricas .....</b>                                                                                     | <b>17</b> |
| <b>3.4.1</b> | <b>Voltametria Cíclica .....</b>                                                                                        | <b>18</b> |
| <b>3.4.2</b> | <b>Voltametria de Pulso Diferencial .....</b>                                                                           | <b>19</b> |
| <b>3.4.3</b> | <b>Voltametria de Onda Quadrada .....</b>                                                                               | <b>20</b> |
| <b>3.4.4</b> | <b>Voltametria de Redissolução Adsorbtiva .....</b>                                                                     | <b>21</b> |
| <b>4</b>     | <b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>                                                                                         | <b>23</b> |
| <b>4.1</b>   | <b>Equipamentos.....</b>                                                                                                | <b>23</b> |
| <b>4.2</b>   | <b>Reagentes .....</b>                                                                                                  | <b>23</b> |
| <b>4.3</b>   | <b>Materiais.....</b>                                                                                                   | <b>23</b> |
| <b>4.4</b>   | <b>Casca de café .....</b>                                                                                              | <b>24</b> |
| <b>4.4.1</b> | <b>Produção dos biocarvões .....</b>                                                                                    | <b>24</b> |
| <b>4.4.2</b> | <b>Caracterização dos biocarvões .....</b>                                                                              | <b>26</b> |
| <b>4.4.3</b> | <b>Projeto e fabricação dos acessórios impressos em 3D .....</b>                                                        | <b>26</b> |
|              | <b>CAPÍTULO 1 - Eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão (BC-CPE) para determinação de cádmio e chumbo</b> |           |
| <b>5</b>     | <b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>                                                                                         | <b>28</b> |
| <b>5.1</b>   | <b>Preparação do CPE e BC-CPE.....</b>                                                                                  | <b>28</b> |
| <b>5.2</b>   | <b>Planejamento experimental para otimização das condições de pirólise do biocarvão como modificador do BC-CPE.....</b> | <b>29</b> |
| <b>5.3</b>   | <b>Caracterização do CPE e BC-CPE.....</b>                                                                              | <b>29</b> |
| <b>5.4</b>   | <b>Medidas Eletroquímicas para quantificação simultânea de cádmio e chumbo em CPE e BC-CPE</b>                          | <b>30</b> |
| <b>5.5</b>   | <b>Otimização das variáveis para a determinação de Pb<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> por DPAdSV .....</b>               | <b>32</b> |

|            |                                                                                                                                |           |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>6</b>   | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                                                                             | <b>32</b> |
| <b>6.1</b> | <b>Caracterização do biocarvão .....</b>                                                                                       | <b>32</b> |
| <b>6.2</b> | <b>Otimização das condições de pirólise do biocarvão como modificador do BC-CPE</b>                                            | <b>34</b> |
| <b>6.3</b> | <b>CPE e BC-CPE para a determinação simultânea de <math>\text{Cd}^{2+}</math> e <math>\text{Pb}^{2+}</math> .....</b>          | <b>37</b> |
| <b>6.4</b> | <b>Caracterização CPE e BC-CPE.....</b>                                                                                        | <b>38</b> |
| 6.4.1      | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....                                                                                | 38        |
| 6.4.2      | Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) .....                                                                         | 41        |
| 6.4.3      | Cálculo da área eletroquimicamente ativa para CPE e BC300-CPE.....                                                             | 42        |
| <b>6.5</b> | <b>Estudos de otimização para determinação de <math>\text{Pb}^{2+}</math> e <math>\text{Cd}^{2+}</math> por DPAdSV .....</b>   | <b>43</b> |
| 6.5.1      | Estudo do efeito do pH da solução de pré-concentração para BC300-CPE .....                                                     | 44        |
| 6.5.2      | Estudo do efeito da porcentagem de biocarvão para BC300-CPE .....                                                              | 45        |
| 6.5.3      | Estudo do efeito do tempo de pré-concentração para BC300-CPE.....                                                              | 46        |
| 6.5.4      | Estudo do efeito da velocidade de varredura para BC300-CPE.....                                                                | 47        |
| <b>6.6</b> | <b>Desempenho analítico do BC300-CPE.....</b>                                                                                  | <b>48</b> |
| <b>6.7</b> | <b>Determinação de <math>\text{Cd}^{2+}</math> e <math>\text{Pb}^{2+}</math> em amostras de água empregando BC300-CPE.....</b> | <b>53</b> |
| <b>7</b>   | <b>CONCLUSÕES.....</b>                                                                                                         | <b>53</b> |
|            | <b>CAPÍTULO 2 - Compósito de biocarvão/grafite/acrilonitrilo<br/>butadienoestireno (BC-G-ABS) para detecção de carbendazim</b> |           |
| <b>8</b>   | <b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>                                                                                                | <b>55</b> |
| <b>8.1</b> | <b>Preparação dos compósitos G-ABS e BC300-G-ABS.....</b>                                                                      | <b>56</b> |
| <b>8.2</b> | <b>Caracterização dos compósitos G-ABS e BC300-G-ABS.....</b>                                                                  | <b>57</b> |
| <b>8.3</b> | <b>Medidas Eletroquímicas para quantificação de carbendazim nos compósitos G-ABS<br/>e BC300-G-ABS .....</b>                   | <b>57</b> |
| <b>8.4</b> | <b>Estudo do transporte de massa.....</b>                                                                                      | <b>59</b> |
| <b>8.5</b> | <b>Otimização para determinação de carbendazim por SWV .....</b>                                                               | <b>59</b> |
| <b>9</b>   | <b>RESULTADOS .....</b>                                                                                                        | <b>60</b> |
| <b>9.1</b> | <b>Caracterização G-ABS e BC300-G-ABS .....</b>                                                                                | <b>61</b> |
| 9.1.1      | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....                                                                                | 61        |
| 9.1.2      | Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) .....                                                                         | 63        |
| 9.1.3      | Cálculo da área eletroquimicamente ativa do G-ABS e BC300-G-ABS .....                                                          | 65        |
| 9.1.4      | Estudo do transporte de massa G-ABS e BC300-G-ABS .....                                                                        | 66        |
| <b>9.2</b> | <b>Otimização da determinação de carbendazim por SWV para G-ABS e BC300-G-ABS</b>                                              | <b>69</b> |
| 9.2.1      | Estudo do efeito do pH da solução de leitura para G-ABS e BC300-G-ABS .....                                                    | 69        |

|            |                                                                                          |           |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 9.2.2      | Estudo do efeito do eletrólito para detecção de carbendazim em G-ABS e BC300-G-ABS ..... | 72        |
| 9.2.3      | Estudo da influência da porcentagem de biocarvão para G-ABS e BC300-G-ABS .....          | 73        |
| 9.2.4      | Estudo da influência dos parâmetros da SWV .....                                         | 74        |
| <b>9.3</b> | <b>Desempenho analítico do BC300-G-ABS.....</b>                                          | <b>78</b> |
| <b>9.4</b> | <b>Aplicação do BC300-G-ABS em matrizes de água .....</b>                                | <b>85</b> |
| <b>10</b>  | <b>CONCLUSÕES.....</b>                                                                   | <b>88</b> |
|            | <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                                                 | <b>90</b> |

# 1 INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca como um grande exportador de grãos, especialmente café arábica, cuja produção crescente, conforme dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2022), tem contribuído para um aumento significativo na safra a cada ano. Contudo, o processo de beneficiamento do café, fundamental para sua qualidade, gera um resíduo em larga escala, as cascas, cujo descarte inadequado pode resultar em sérios danos ambientais (ARYA et al., 2022; HALUAN; MOURA, 2016; ZOCA et al., 2014).

Embora existam usos alternativos para esses resíduos, como na alimentação animal (PARRA et al., 2008; ROCHA et al., 2006), na produção de composto orgânico (FARIA et al., 2020) e no melhoramento da fertilidade do solo (BLAKE et al., 2010; SANTOS et al., 2002), ainda persiste um alto volume descartado de maneira inadequada, representando uma ameaça ambiental latente (MAY et al., 2011).

Sustentar esta alta produtividade agrícola frequentemente demanda o uso significativo de insumos agrícolas (DE QUEIROZ et al., 2018). O Brasil, maior consumidor mundial desses produtos desde 2008 (CARNEIRO et al., 2015), enfrenta desafios devido à dispersão destes defensivos no ambiente, com riscos à saúde humana e ecossistemas (BURALLI et al., 2018; FERNANDES et al., 2018). Estes riscos são intensificados quando os insumos agrícolas são aplicados próximos a ambientes sensíveis, como córregos, rios, e áreas de recarga de lençol freático (BRECKENRIDGE et al., 2016; MULE; DOLTAGE; PANDIT, 2021; SYAFRUDIN et al., 2021).

O carbendazim (metil benzimidazol-2-il carbamato) é um insumo agrícola pertencente ao grupo dos carbamatos e é um fungicida persistente e de degradação lenta devido a presença do anel de benzimidazol (LUO; WU; GOU, 2013). Além disso, insumos agrícolas frequentemente contêm metais pesados, contribuindo para o aumento desses contaminantes na natureza (RAHMAN et al., 2018). Tanto os pesticidas como os metais pesados apresentam baixa biodegradabilidade e alta capacidade de acumulação na cadeia alimentar, o que os torna um problema ambiental e de saúde humana, ou seja, uma preocupação para a sustentabilidade global (MANIKANDAN; NARAYANAN, 2019).

Metais como, cádmio, chumbo, mercúrio e cromo estão presentes em alta concentração nas águas e no solo e têm sido apontados como disruptores endócrinos (ERFURTH et al., 2001). A literatura aponta a presença de pesticidas e metais pesados na água e no solo por todo o mundo e confirma seus efeitos adversos para saúde humana (DE QUEIROZ et al., 2018;

DONG; ZHANG; QUAN, 2020; FERNANDES et al., 2020; SYAFRUDIN et al., 2021; TURGUT, 2003).

A Portaria GM/MS Nº 888 de 4 de maio de 2021 do Ministério da Saúde dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade preconiza como valor máximo permitido (VMP) 0,003 mg L<sup>-1</sup> de cádmio; 0,01 mg L<sup>-1</sup> de chumbo e 0,12 mg L<sup>-1</sup> de carbendazim (BRASIL, 2021), os valores são os mesmos para a Organização Mundial de Saúde - OMS (WHO, 2022). Portanto, a capacidade de identificar e quantificar traços de pesticidas e metais pesados de forma rápida, precisa e de baixo custo faz-se importante para o meio ambiente e proteção da saúde humana (LUO; WU; GOU, 2013; MANIKANDAN; NARAYANAN, 2019).

A determinação de íons metálicos e compostos orgânicos em matrizes ambientais deve ser feita por meio de métodos analíticos precisos, exatos, sensíveis e confiáveis, haja vista que essas substâncias demandam grande seletividade analítica e baixos limites de detecção. Atualmente, as técnicas mais comumente usadas são: Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS). (AMARAL et al., 2014).

O alto custo de aquisição e manutenção dessas tecnologias justifica o estudo e uso de técnicas analíticas mais acessíveis e sensíveis para o monitoramento *in loco* de pesticidas e metais em ambientes naturais ou em laboratórios com infraestrutura limitada. Diante do exposto, as técnicas eletroanalíticas são alternativas interessantes em relação aos métodos tradicionais devido ao menor custo, possibilidade de portabilidade dos instrumentos, além de menores tempos de análise (FATIBELLO-FILHO et al., 2022; WANG, 1994).

Na literatura são reportados trabalhos que utilizam técnicas eletroanalíticas para quantificação e/ou identificação de pesticidas e metais pesados em baixos níveis de concentração e em matrizes diversas e dentre os sensores utilizados, tem-se, principalmente: eletrodo de diamante dopado com boro, eletrodo baseado em carbono vítreo modificado com grafeno e eletrodo baseado em nanopartículas de cobre. As principais técnicas empregadas são: Voltametria Cíclica (CV), Voltametria de Pulso Diferencial (DPV) e Voltametria de Onda Quadrada (SWV) (CAIXETA-NETA et al., 2020; HU et al., 2015; LI et al., 2009; MO et al., 2018; SANT'ANNA et al., 2020; SETZNAGL; CESARINO, 2020, 2022)

Os materiais mais comumente citados na literatura objetivando modificação de eletrodos para detecção de agrotóxicos e metais (grafite, fulereno, nanotubos de carbono,

grafeno, etc.) têm como base materiais vendidos comercialmente e com custos elevados. Tais materiais possuem vantagens, como: elevada área superficial, condutividade elétrica, alta sensibilidade, rápida taxa de transferência de elétrons e possível efeito catalítico devido à presença de grupos funcionais de superfície (WANG et al., 2020). Recentemente outros modificadores carbonáceos de menor custo têm sido utilizados, como o negro de fumo (*carbon black*, CB) e o biocarvão (*biochar*, BC) (DE OLIVEIRA et al., 2017; VICENTINI et al., 2015; XIE et al., 2018).

O biocarvão é um carvão vegetal produzido pela pirólise de algum tipo de biomassa na presença de pouco ou nenhum oxigênio (IBI, 2015). Deste modo, os principais constituintes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) são convertidos em carbono amorfo e/ou folhas de grafeno poliaromáticas (IBI, 2015). Dentre as matérias primas que podem ser utilizadas estão os resíduos de culturas agrícolas, restos de madeiras, resíduos sólidos industriais, esterco de animais, entre outros (RONSSE et al., 2013).

As propriedades do biocarvão podem ser alteradas ao manipular os parâmetros de pirólise, especialmente a temperatura máxima de aquecimento, a taxa de aquecimento e a matéria-prima utilizada. A temperatura de pirólise afeta o grau de carbonização, influenciando o desenvolvimento da área superficial e da aromaticidade no material de origem. Fatores como polaridade, aromaticidade, área superficial e distribuição do tamanho dos poros desempenham um papel crucial no controle da adsorção de solutos não polares e polares em biocarvões vegetais produzidos entre 300–700°C. Essas características determinam como esses materiais interagem com substâncias, influenciando a capacidade de adsorção e retenção de diferentes tipos de solutos. A preparação de biocarvão em baixas temperaturas (300–500 °C) promove a produção de material predominantemente amorfo com uma maior quantidade de grupos funcionais oxigenados, em relação aos obtidos em temperaturas mais altas (OK et al., 2015). O biocarvão é um modificador de sensores eletroquímicos vantajoso devido a elevada área superficial e alta capacidade adsorptiva (KALINKE et al., 2021; LI et al., 2022)

O biocarvão pode ser preparado a partir de resíduos agroindustriais e ser utilizado na construção de eletrodos para determinação e quantificação de contaminantes agrícolas, como os pesticidas e metais pesados (KALINKE et al., 2021; OLIVEIRA et al., 2021; SANT'ANNA et al., 2020). Impulsionando, assim, a economia circular da seguinte maneira: o uso do insumo agrícola propicia um aumento na produção de grãos e consequentemente de resíduos vegetais; os resíduos vegetais são empregados na fabricação de ferramentas para detectar e quantificar

pesticidas e metais pesados, facilitando o controle e monitoramento destes contaminantes no meio ambiente.

Este estudo utilizou biocarvão obtido por meio da pirólise da casca de café para fabricar dois tipos diferentes de eletrodos, um eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão (BC300-CPE) para a quantificação de íons cádmio e chumbo e um compósito de grafite/acrilonitrilo butadienoestireno impresso em 3D modificado com biocarvão (BC300-G-ABS) para quantificar carbendazim. Reciclar um resíduo gerado em grande escala no Brasil para produzir ferramentas de identificação e quantificação de metais pesados e pesticidas amplamente utilizados no país traz benefícios ambientais, sociais e econômicos. As tecnologias aqui propostas para detecção de contaminantes não apenas oferecem baixo custo, portabilidade, precisão e exatidão, mas também estão alinhadas com os princípios da sustentabilidade.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Desenvolver e estudar a aplicação de sensores de baixo custo modificados com biocarvão produzido a partir de resíduos do beneficiamento do fruto do cafeeiro a serem aplicados na determinação e quantificação de defensivos agrícolas e metais em amostras de água.

### 2.2 Específicos

(i) Produzir biocarvão a partir da pirólise de resíduos do beneficiamento do fruto do cafeeiro em diferentes condições de temperatura final, tempo de residência e taxa de aquecimento;

(ii) Preparar eletrodos modificados com biocarvão incorporando-os em eletrodos de pasta de carbono e tintas condutoras;

(iii) Caracterizar o biocarvão e/ou a superfície dos eletrodos através de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).

(iv) Caracterizar eletroquimicamente os eletrodos modificados com biocarvão utilizando técnicas voltamétricas;

(v) Desenvolver metodologias analíticas para a determinação simultânea dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  e determinação do fungicida carbendazim em amostras ambientais por meio de técnicas voltamétricas;

(vi) Avaliar os parâmetros analíticos obtidos com os eletrodos modificados para determinação de defensivos agrícolas e metais: sensibilidade, limite de detecção, faixa linear, precisão (repetibilidade e reprodutibilidade) e exatidão (adição e recuperação).

### 3 FUNDAMENTOS E REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Propriedades e aplicações do biocarvão

A origem do termo biocarvão ou “biochar” vem de duas palavras que sintetizam a sua definição: biomassa e carvão (KALINKE et al., 2021). Ou seja, o biocarvão é um material rico em carbono, com grande superfície ativa, obtido pela pirólise de biomassa vegetal ou animal em concentrações de zero ou baixa oxigenação. *International Biochar Initiative* (IBI) padronizou sua definição como “*a solid material obtained from the thermochemical conversion of biomass in an oxygen-limited environment*” (IBI, 2015).

A composição química e física complexa e heterogênea do biocarvão oferece uma excelente ferramenta para a quantificação e remoção de diversos tipos de contaminantes (SINGH; CAMPS-ARBESTAIN; LEHMANN, 2017). Adicionalmente, o biocarvão tem sido reconhecido recentemente como um material multifuncional relacionado à sequestro de carbono, imobilização de contaminantes, redução de gases de efeito estufa, fertilização do solo, filtração de água, remediação da poluição e alternativa de reciclagem de subprodutos/resíduos agrícolas (AHMAD et al., 2014).

O biocarvão pode ser obtido de diversas fontes de origem animal, vegetal e até micro-organismos (AHMAD et al., 2014; LI et al., 2022; WANG; WANG, 2019). A literatura aponta um aumento do número de estudos que usam resíduos de origem vegetal como fontes de biomassa para produção de biocarvão (AHMAD et al., 2014; BARDALAI; MAHANTA, 2018; CHEN et al., 2011; KALINKE et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2021), o que está em consonância com a tendência mundial atual de buscar tecnologias verdes, sustentáveis e que promovam a economia circular.

O biocarvão é principalmente composto por carbono, que é a porção orgânica, enquanto a porção inorgânica contém principalmente minerais como Ca, Mg, K e carbonatos inorgânicos (íon carbonato), dependendo do tipo de matéria-prima (OK et al., 2015). Estas propriedades tornam o uso do biocarvão como modificador de eletrodo muito interessante, devido à melhoria da área superficial e capacidade adsorptiva de espécies orgânicas e inorgânicas, incluindo metais pesados (GUENANG et al., 2020; KALINKE et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2021; SUGUIHIRO et al., 2013; WONG et al., 2020).

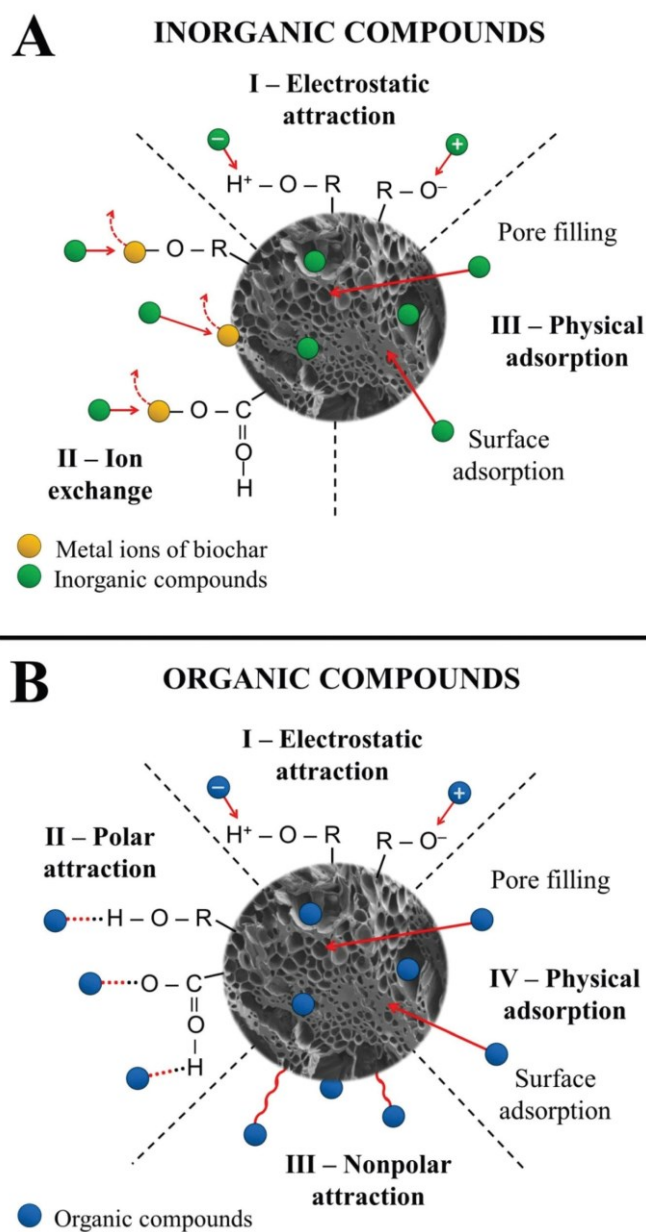
A composição química do biocarvão depende do tipo de matéria-prima e das condições de pirólise, tais como: tempo de residência, temperatura, taxa de aquecimento e tipo de reator. A temperatura de pirólise afeta o grau de carbonização, influenciando o desenvolvimento da área superficial e da aromaticidade no material de origem (OK et al., 2015). A temperatura utilizada na pirólise geralmente varia entre 300 e 1000 °C (YANG et al., 2007). A pirólise realizada em temperaturas entre 200 e 300 °C promovem a degradação de grupos como hemicelulose, hidroxilas e grupos carboxílicos. Acima de 400 °C pode ocorrer a decomposição de vários compostos carboidratos, celulósicos, alifáticos e aromáticos, afetando a capacidade de adsorção ou interação do biocarvão devido à degradação dos grupos funcionais da superfície por desidratação e desoxigenação. A carbonização ocorre acima de 600 °C, quando a maioria dos átomos de carbono amorfos é removida, promovendo um aumento no teor de carbono e em estruturas aromáticas. Em temperaturas ainda mais elevadas, acima de 1000 °C, o biocarvão apresenta uma estrutura predominantemente de carbono e hidrogênio. Acima de 2000 °C, é possível alcançar a grafitação do material ((KALINKE et al., 2021).

As características do biocarvão estão diretamente ligadas à sua capacidade de pré-concentração e/ou interação com outras espécies, que se devem à fácil interação entre compostos iônicos na superfície do biocarvão e que podem ocorrer de maneira diferente para espécies orgânicas e inorgânicas. A Figura 1A ilustra o mecanismo de interação do biocarvão com compostos inorgânicos (KALINKE et al., 2021). O biocarvão apresenta sítios carregados negativa ou positivamente, permitindo a atração eletrostática fácil ou repulsão de compostos carregados (I). Outro mecanismo é a troca iônica com íons metálicos, outros grupos funcionais ou óxidos minerais ligados ao biocarvão (II), que pode promover a complexação de ânions ou cátions com os grupos funcionais do biocarvão, formando complexos metálicos. Destaca-se também a adsorção física, na qual espécies podem preencher poros ou cavidades na superfície do biocarvão (III). Esse último mecanismo é comum, já que o biocarvão é considerado um material altamente poroso e adsorvente.

A Figura 1B apresenta os principais mecanismos de interação entre o biocarvão e compostos orgânicos. Observa-se que espécies orgânicas também podem interagir eletrostaticamente com a superfície do biocarvão (I), o que pode ocorrer entre espécies orgânicas catiônicas ou aniônicas. A polaridade do biocarvão pode influenciar o mecanismo de interação; por exemplo, o biocarvão produzido em baixas temperaturas (300–400 °C) apresenta baixa aromaticidade e alta polaridade, enquanto o oposto também ocorre. Neste sentido, a interação com biocarvão polar pode ocorrer por meio de ligações de hidrogênio com grupos

oxigenados do biocarvão (carboxílicos e hidroxílicos) e compostos polares (II). Espécies não polares interagem de forma mais eficiente com sítios hidrofóbicos no biocarvão através de interações do tipo  $\pi$ - $\pi$  entre estruturas aromáticas (III). Por fim, a adsorção física também pode ocorrer entre a superfície do biocarvão e compostos orgânicos, como observado nas interações de espécies inorgânicas (KALINKE et al., 2021).

Figura 1 - Mecanismos de interação do biocarvão propostos para (A) compostos inorgânicos e (B) orgânicos.



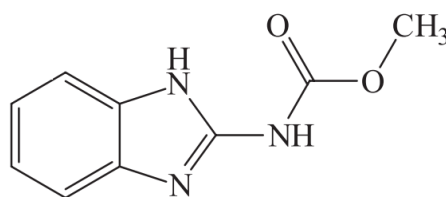
Fonte: KALINKE et al. (2021)

Algumas fontes de biomassa foram exploradas como precursores de biocarvão para modificação de eletrodos de pasta de carbono, incluindo palha de trigo, algas secas, madeira de pinus, palha de milho, óleo e farinha de mamona, babaçu, bambu, borra de café (AGUSTINI et al., 2015; CHEN et al., 2011; KALINKE et al., 2016, 2017, 2019, 2020; OLIVEIRA et al., 2021; SILVA et al., 2021; WONG et al., 2020). Assim, a investigação de outras fontes de biomassa para a produção de biocarvão é um tema pouco explorado e relevante.

### 3.2 O fungicida carbendazim

O carbendazim (CBZ), nomenclatura IUPAC metil-2-benzimidazolio-carbamato, é um pesticida com ação fungicida da classe dos carbamatos, com fórmula molecular  $C_9H_9N_3O_2$  (Figura 2).

Figura 2 - Fórmula estrutural do carbendazim.



Fonte: Adaptado de SANT'ANNA, 2022; SILVA; BARROS; PAVÃO, 2014.

O CBZ é considerado um micropoluente emergente. Micropoluente pois é encontrado em baixas concentrações no meio ambiente ( $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ ) e requer técnicas analíticas laboratoriais sensíveis (LUO et al., 2014), além do seu potencial tóxico e à ausência de informações consolidadas sobre suas concentrações na natureza (INTISAR et al., 2022), e emergente devido ao seu aumento de sua concentração e/ou frequência na detecção em amostras naturais.

O uso do CBZ teve uma considerável repercussão em 2012, quando a Administração de Alimentos e Medicamentos (FDA) dos Estados Unidos da América (EUA) impediu o desembarque de onze carregamentos de suco de laranja, sendo cinco deles vindos do Brasil, porque testes mostraram presença deste pesticida na referida bebida (G1, 2012). Apesar de vetado nos EUA, o CBZ permaneceu legalizado no Brasil até junho de 2022, quando foi publicada no Diário Oficial da União, por meio do Despacho 60, de 21 de junho de 2022, a

suspensão cautelar do CBZ. A medida teve como objetivo prevenir a disponibilização para uso, no manejo agrícola, de produtos que contivessem o ingrediente na sua formulação, enquanto o processo de reavaliação fosse finalizado. A Agência destacou também que o CBZ foi, em 2019, o 16º agrotóxico mais comercializado no país (ANVISA, 2022) e tem o uso agrícola aprovado para a aplicação foliar nas culturas de algodão, cana de açúcar, cevada, citros, feijão, maçã, milho, soja e trigo, e para a tratamento de sementes nas culturas de algodão, arroz, feijão, milho e soja (SILVA; BARROS; PAVÃO, 2014). De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o uso do pesticida foi reavaliado em razão das suspeitas de mutagenicidade, de carcinogenicidade, de toxicidade para a fisiologia reprodutiva e de toxicidade para o desenvolvimento embrionário e neonatal e foi proibido pois não foi possível encontrar um limiar de dose seguro para a população devido à confirmação de mutagenicidade e toxicidade reprodutiva (ANVISA, 2022). Após reavaliação, a Anvisa publicou a proibição em agosto de 2022, com prazo de seis meses para que os comerciantes se adequassem.

A Tabela 1 apresenta principais características do CBZ.

Tabela 1 - Características do CBZ em formulação comercial.

| <b>Nome químico (IUPAC)</b> | <b>methyl N-(1H-benzimidazol-2-yl)carbamate</b>                                                     |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nome comercial              | Derosal 500 SC                                                                                      |
| Princípio ativo             | Carbendazim                                                                                         |
| Nº registro no MAPA         | 1718491                                                                                             |
| Grupo químico               | Benzimidazólico                                                                                     |
| Outros nomes                | Mecarazole, Bavistin, Carbendazole, Medamine, Thicoper                                              |
| Formula molecular           | $C_9H_9N_3O_2$                                                                                      |
| Massa molecular             | 191,2 g/mol                                                                                         |
| Carcinogenicidade           | Categoria 1B<br>Presumidamente possui potencial carcinogênico para seres humanos                    |
| Mutagenicidade              | Categoria 1B<br>Presumidamente induz mutações em células germinativas de seres humanos              |
| Toxicidade reprodutiva      | Categoria 1B<br>Presumidamente possui potencial de causar toxicidade reprodutiva para seres humanos |

Fonte: ANVISA, 2022

O CBZ apresenta um tempo de meia vida alto, sendo em torno de dois meses em condições aeróbicas e vinte e cinco meses sob condições anaeróbicas, o que faz deste pesticida um composto quimicamente estável e de degradação lenta (ESCALADA et al., 2006). Em contrapartida, o tempo de meia vida pode passar de três anos devido a interações do anel imidazol do CBZ com a matéria orgânica presente nas águas (PAPI, 2018).

Em seu relatório, a ANVISA afirma que, segundo o Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA), foram analisadas 63.317 amostras de água entre 2014 e 2019 no Brasil e detectou-se CBZ em 9.784, o que representa 15,45% da amostragem. A literatura aponta a presença de CBZ em todo o mundo e em diversos tipos de água, dentre eles água potável, fluvial e subterrânea (Tabela 2).

Tabela 2 - Revisão de literatura sobre contaminação de águas no mundo por CBZ.

| Matriz                               | Localidade           | Concentração encontrada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) | Referência                                             |
|--------------------------------------|----------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Água subterrânea                     | Patagonia, Argentina | <LQ – 156,0                                      | (LOEWY et al., 1999)                                   |
| Água superficial                     | Sul do Chile         | <LQ – 4,5                                        | (PALMA et al., 2004)                                   |
| Água superficial                     | Andalusia, Espanha   | 0,16 – 5,50                                      | (BELMONTE VEGA; GARRIDO FRENICH; MARTÍNEZ VIDAL, 2005) |
| Água superficial                     | Lyon, França         | <LQ - 0,3                                        | (RABIET et al., 2010)                                  |
| Água superficial e subterrânea       | Belgrade, Servia     | 0,0076 – 0,216                                   | (DUJAKOVIĆ et al., 2010)                               |
| Água superficial e de consumo humano | São Paulo, Brasil    | 0,003 – 0,781 (superficial) 0,009 (potável)      | (MONTAGNER et al., 2014)                               |
| Água fluvial                         | Rio Reno, Europa     | <LQ a 0,9                                        | (MEREL et al., 2018)                                   |
| Água fluvial                         | Rio Huangpu, China   | <LQ – 607,0                                      | (XU et al., 2020)                                      |
| Água potável                         | Tenango, México      | 0,5 – 3,0                                        | (ALEJANDRO et al., 2022)                               |

Fonte: Autora (2023)

Conforme a Portaria GM/MS Nº 888 de 4 de maio de 2021 do Ministério da Saúde e as diretrizes para qualidade da água potável da OMS, o VMP para o pesticida CBZ em águas potáveis é de  $120 \mu\text{g L}^{-1}$  de CBZ (BRASIL, 2021; WHO, 2022). Em parecer técnico do Grupo de Trabalho (GT) de Agrotóxicos da Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz), a fundação pede revisão para o parâmetro “agrotóxicos” e sugere o valor de  $19,5 \mu\text{g L}^{-1}$  para o CBZ (FRIOCRUZ, 2020). O parâmetro CBZ não é mencionado nas legislações CONAMA Nº 357/2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o

seu enquadramento e CONAMA 430/2011 que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

A Tabela 2 mostra estudos que encontraram CBZ em amostras de água fluvial na China (XU et al., 2020) e de água subterrânea na Argentina (LOEWY et al., 1999) em concentrações maiores que o VMP orientado pela OMS. A orientação se refere à água potável, ou seja, água fluvial ou subterrânea após tratamento, contudo, é importante considerar que a literatura discute que este pesticida tem grande resistência e sua porcentagem de remoção em tratamentos de água e esgoto é baixa (ESCALADA et al., 2006; MEREL et al., 2018).

Em virtude das baixas concentrações de CBZ preconizadas como VMP por legislação e também das encontradas em água, a literatura intensificou os estudos de quantificação deste pesticida empregando de técnicas eletroanalíticas, uma vez que são metodologias eficazes, sensíveis, com baixos limites de detecção, de baixo custo e de manuseio relativamente simples e portátil.

Hernandez et al. (1996) investigaram um eletrodo de grafite modificado com silicone OV-17, empregando a técnica de Voltametria Cíclica (CV). Eles relataram um limite de detecção (LD) de  $0,048 \mu\text{mol L}^{-1}$  para CBZ e uma faixa linear de  $0-0,261 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Outro estudo relevante é o de Dong et al. (2014), que utilizou um eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com grafeno (ERGO/GCE) para a detecção de CBZ por DPV, alcançando um LD de  $0,001 \mu\text{mol L}^{-1}$  e uma faixa linear de  $0,002-0,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

A utilização de nanocompósitos também se mostrou eficaz, como o nanocompósito composto por dióxido de silício e nanotubos de carbono de parede múltipla ( $\text{SiO}_2/\text{MWCNT}/\text{GCE}$ ), apresentado por Razzino et al. (2015) com a técnica SWV, alcançando um LD de  $0,056 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ e uma faixa linear de  $0,2-4,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Maximiano, Cardoso e Arruda (2016) empregaram um eletrodo de pasta de carbono (CPE) para a determinação de CBZ por CV, com um LD de  $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$  e uma faixa linear de  $0,014-0,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Além disso, alguns estudos exploraram materiais avançados, como eletrodos modificados com nanotubos de carbono, ouro, grafeno, nanocompósitos e nanomateriais. Teadoun et al. (2016) empregaram GCE modificado com nanotubos de carbono (MWCNTs)/Nafion e a técnica de SWV, obtendo um LD de  $17,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  e uma faixa linear de  $20-350,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Em 2019, Gao et al. utilizaram um GCE com ouro nanoporoso (NPG/GCE) para a detecção de CBZ, alcançando um LD de  $0,24 \mu\text{mol L}^{-1}$  e uma faixa linear de  $3,0-120 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Sussuchi et al. (2019) apresentaram um eletrodo CPE modificado com

óxido de grafeno reduzido (rGO) e biocarvão (EPCM/rGO-BIO400) com um LD de  $0,15 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ e uma faixa linear de  $0,2$  a  $2,7 \mu\text{mol L}^{-1}$  usando DPV.

Malode et al. (2020) optaram por um CPE modificado com zinco dopado com cálcio e nanopartículas de óxido de carbono (MWCNTs/Ca-ZnO-CPE) para detecção de CBZ e conseguiram um LD de  $0,0047 \mu\text{mol L}^{-1}$  e uma faixa linear de  $0,01$  a  $0,45 \mu\text{mol L}^{-1}$  por meio da técnica SWV.

Sant'Anna et al. (2020) desenvolveram um nanocompósito modificado com rGO e biocarvão, resultando em um sensor com um LD de  $0,0023 \mu\text{mol L}^{-1}$  e uma faixa linear de  $0,03$  a  $0,9 \mu\text{mol L}^{-1}$  utilizando a técnica de DPV.

Outra abordagem foi adotada por Özcan, Hamid e Özcan (2021), que apresentaram um nanocompósito de nanopartículas de prata sobre sílica pirogênica (FS@Ag), alcançando um LD de  $0,94 \text{ nmol L}^{-1}$  e uma faixa linear de  $0,05$  a  $3,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  utilizando DPV.

O estudo de Mitrović Rajić, Milićević e Grbović Novaković (2022) utilizou um CPE modificado com pirofilita (pCPE) para quantificação de CBZ e obteve um LD de  $1,9 \text{ ng/cm}^3$  e uma faixa linear de  $3,2$  a  $29,2 \text{ ng/cm}^3$  por CV.

Além disso, Mahmoudi-Moghaddam, Akbari Javar e Garkani-Nejad (2022) exploraram um nanocompósito de níquel cobaltita dopado com platina (Pt-doped  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{NG}$ ) e obtiveram LD de  $0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$  e faixa linear de  $0,03$  a  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  com uso da técnica de DPV.

Beigmoradi et al. (2022) desenvolveram um eletrodo de grafite-epóxi (GE) modificado com polímero impresso molecularmente (MIP) e estrutura Cu-metal-orgânica (HKUST-1@MIP-GE) com um LD de  $0,002 \mu\text{mol L}^{-1}$  e uma faixa linear de  $0,01$  a  $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  também utilizando a técnica de DPV para detecção de CBZ.

Nota-se que muitos dos sensores aplicaram em sua composição materiais que, além de caros e não sustentáveis, em alguns casos, envolvem processos de síntese que podem ter impactos ambientais negativos. Assim, há necessidade de desenvolver sensores eletroquímicos acessíveis e sustentáveis para detectar níveis traço de CBZ. Os sensores modificados com biocarvão podem, além de democratizar o acesso à detecção deste fungicida, também contribuir para a redução do impacto ambiental associado à produção e descarte destes resíduos agroindustriais. Isso asseguraria a viabilidade de um monitoramento eficaz e responsável em vários contextos, como na agricultura e na segurança alimentar.

### 3.3 Os metais pesados cádmio e chumbo

Metais pesados como cádmio, chumbo, mercúrio e níquel, de alta densidade e massa molecular elevada, representam riscos significativos ao meio ambiente e à saúde humana (SHARMA; SINGH; SIDDIQI, 2014; SUGUIHIRO et al., 2013).

O íon cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ), elemento tóxico não essencial à maioria dos seres vivos, persiste no ambiente podendo se acumular e causar danos (HAYAT et al., 2019). Já o íon chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), altamente tóxico e não biodegradável, apresenta a capacidade de se acumular em tecidos animais, aumentando seu risco ao longo do tempo (LOH et al., 2016).

Esses metais têm sido identificados em águas superficiais, subterrâneas e potáveis globalmente, conforme Tabela 3. Considerando as diretrizes da OMS e a Portaria GM/MS Nº 888 de 4 de maio de 2021 do Ministério da Saúde, os limites máximos permitidos para águas potáveis são de  $0,003 \text{ mg L}^{-1}$  para cádmio e  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  para chumbo (BRASIL, 2021; WHO, 2022). A resolução CONAMA Nº 357/2005, que estabelece limites máximos para diferentes classes de água, preconiza de 1,0 a  $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  para cádmio e 10 a  $33,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  para chumbo em água doce (CONAMA, 2005). A maioria dos estudos mencionados na Tabela 3 ultrapassou os limites máximos acima citados, corroborando a importância da quantificação destes metais pesados em água.

Tabela 3 - Revisão de literatura sobre contaminação de águas no mundo por cádmio e/ou chumbo.

| Matriz           | Localidade                               | Concentração encontrada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) |                  | Referência                          |
|------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------|-------------------------------------|
|                  |                                          | Cd <sup>2+</sup>                                 | Pb <sup>2+</sup> |                                     |
| Água do mar      | Cidade de Gorgan Irã                     | 91,24 – 02,84                                    | 148,60 – 64,84   | (SHOKRZADEH; SAEEDI SARAVI, 2009)   |
| Água fluvial     | Paraná, Brasil                           | 200,0 – 350,0                                    | 630,0 – 21.800   | (GONÇALVES; KISHI; FERNANDES, 2016) |
| Água do mar      | Ilha de Ambon, Indonésia                 | 0,032 – 0,071                                    | 0,013 – 0,084    | (TUPAN; UNEPUTTY, 2017)             |
| Água superficial | Demakm Indonésia                         | 64,0 – 170,7                                     | 603,7 – 664,7    | (TJAHJONO; SUWARNO, 2018)           |
| Água potável     | Kerman, no Irã                           | <LQ – 0,2                                        | <LQ – 0,9        | (ABEDI SARVESTANI; AGHASI, 2019)    |
| Água potável     | Cidade de Kerman, Iran                   | <LQ – 2,0                                        | 0,1 – 210,0      | (ABEDI SARVESTANI; AGHASI, 2019)    |
| Água do mar      | Ilha de Bintan, Indonésia                | 0,14 – 4,83                                      | 13,07 – 47,95    | (RAZA'I et al., 2021)               |
| Água superficial | Tabasco, México                          | 90,0 – 200,0                                     | 310,0 – 670,0    | (GARCÍA et al., 2022)               |
| Água potável     | Província de Ubon Ratchathani, Tailândia | 0,053 – 54,818                                   | 0,007 – 26,80    | (WONGSASULUK et al., 2014)          |

Fonte: Autora (2023)

A detecção eletroquímica desses metais tem sido alvo de estudos devido a sua ameaça à saúde e ao ambiente. Nesse contexto, a literatura tem se dedicado ao desenvolvimento de sensores eletroquímicos eficazes para a detecção sensível e seletiva desses íons.

Um dos eletrodos abordados na literatura é o eletrodo de pasta de carbono modificado com trióxido de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CPE), que utiliza a técnica de DPV. De acordo com Pauliukaite et al. (2002), este eletrodo demonstrou um LD de 44,4 nmol L<sup>-1</sup> para Cd<sup>2+</sup> e 24,1 nmol L<sup>-1</sup> para Pb<sup>2+</sup>, com uma ampla faixa linear que varia de 0,089-0,89  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para Cd<sup>2+</sup> e 0,048-0,482  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para Pb<sup>2+</sup>.

Outra abordagem é o eletrodo composto por bismuto, nanotubos de grafeno e Nafion (Bi-GN-Nafion/GCE) utilizando a Voltametria de Redissolução Adsorptiva por Pulso Diferencial (DPAdSV), conforme relatado por Li et al. (2009). Este eletrodo demonstrou um LD de 17,8 nmol L<sup>-1</sup> para Cd<sup>2+</sup> e 96,5 nmol L<sup>-1</sup> para Pb<sup>2+</sup>, com uma faixa linear que varia de 0,13-0,27  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para Cd<sup>2+</sup> e 0,0024-0,24  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para Pb<sup>2+</sup>.

Além disso, Suguhihiro et al. (2013) apresentaram o BCCOQ-CPE (eletrodo modificado com biocarvão a partir de resíduos de bolo de mamona) e utilizaram a técnica DPAdSV. Esse eletrodo exibiu um LD de 69,0 nmol L<sup>-1</sup> para cádmio e 9,8 nmol L<sup>-1</sup> para chumbo, com faixa linear abrangendo de 0,25-50,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para cádmio e 0,05-10,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para chumbo.

Agustini et al. (2015) também investigaram um eletrodo modificado com biocarvão de resíduos de bolo de mamona, o nBi-BCCOQ-CPE, para a detecção de  $\text{Pb}^{2+}$ . Este eletrodo demonstrou uma faixa linear que varia de 0,05-1,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e um LD de 1,41  $\text{nmol L}^{-1}$ .

Outras abordagens incluem o uso de eletrodos modificados com nanomateriais, como o GCE modificado com nanotubos de grafeno e bismuto (GS-Bi/GCE), com um LD de 3,11  $\text{nmol L}^{-1}$  para cádmio e 2,17  $\text{nmol L}^{-1}$  para chumbo (WANG et al., 2016) e o CA/RGO-GCE (eletrodo de carbono vítreo modificado por óxido de grafeno reduzido funcionalizado por calixareno), com um LD de 350  $\text{nmol L}^{-1}$  para  $\text{Cd}^{2+}$  e 45  $\text{nmol L}^{-1}$  para  $\text{Pb}^{2+}$  e faixas lineares de 4,45 a 8,93  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de cádmio e 0,48 a 20,72  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de chumbo, utilizando SWV (GÖDE et al., 2017).

Além disso, XIE et al. (2018) desenvolveram o eletrodo modificado com um filme de compósito de negro de fumo e Nafion (CB-Nafion/GCE), que apresentou limites de detecção de 8,01  $\text{nmol L}^{-1}$  para o  $\text{Cd}^{2+}$  e 4,83  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para o  $\text{Pb}^{2+}$ , com faixas lineares de 0,0006 a 1,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para ambos os íons e usando DPAdSV.

Outra abordagem envolveu o uso do eletrodo de pasta de micrografite (MGPE) modificado com acetilcolinesterase (ACh) e nanotubos de grafeno para a detecção de cádmio e chumbo. Esse sensor alcançou um LD de 55,8  $\text{nmol L}^{-1}$  para  $\text{Cd}^{2+}$  e 45,5  $\text{nmol L}^{-1}$  para  $\text{Pb}^{2+}$  com uma faixa linear de 0,1 a 0,2  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para ambos os íons por Voltametria de Redissolução Anódica (AdSV) (PALISOC; ESTIOKO; NATIVIDAD, 2018).

Manikandan e Narayanan (2019) desenvolveram um eletrodo modificado com filme de poli(metil timol azul) (PMTB) para determinação de cádmio e chumbo por meio da técnica DPV, atingindo um LD de 1,45  $\text{nmol L}^{-1}$  para  $\text{Cd}^{2+}$  e 086  $\text{nmol L}^{-1}$  para  $\text{Pb}^{2+}$ . A faixa linear abrangeu de 4,34 a 311,9  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para  $\text{Cd}^{2+}$  e 2,6 a 370,3  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para  $\text{Pb}^{2+}$ .

Guénang et al. (2020) introduziram o eletrodo de grafeno impresso modificado por uma fina película de montmorilonita, que demonstrou um LD de 0,42  $\text{nmol L}^{-1}$  para  $\text{Cd}^{2+}$  e 1,4  $\text{nmol L}^{-1}$  para  $\text{Pb}^{2+}$  com uma faixa linear de 0,01 a 0,21  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para ambos os íons através da técnica SWASV.

Além desses estudos, Wong et al. (2020) desenvolveram oND-BC-CTS/GCEk, eletrodo de carbono vítreo modificado com nanodiamantes (ND), b-ciclodextrina (BC) e quitosana (CTS), que apresentou um LD de 110,0  $\text{nmol L}^{-1}$  para  $\text{Cd}^{2+}$  e 56,0  $\text{nmol L}^{-1}$  para  $\text{Pb}^{2+}$  por SWASV. A faixa linear abrangeu de 1,0 a 75,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para  $\text{Cd}^{2+}$  e 0,25 a 6,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para  $\text{Pb}^{2+}$ .

Outra pesquisa relevante foi realizada por Phal et al. (2021), que utilizaram o eletrodo de carbono vítreo modificado com bi/carboxifenil (Bi/CP/GCE) para determinar cádmio e chumbo, com um LD de 223 nmol L<sup>-1</sup> para Cd<sup>2+</sup> e 48,3 nmol L<sup>-1</sup> para Pb<sup>2+</sup>. A faixa linear foi de 0,45 a 4,45 μmol L<sup>-1</sup> para Cd<sup>2+</sup> e 0,12 a 2,4 μmol L<sup>-1</sup> para Pb<sup>2+</sup> por SWASV.

Além destes trabalhos, Oliveira et al. (2021) desenvolveram o CPE modificado com biocarvão ativado de borra de café (ACf-CPEBm), com uma faixa linear que variou de 0,13 a 2,4 μmol L<sup>-1</sup> e um LD de 4,5 nmol L<sup>-1</sup> para Pb<sup>2+</sup> na técnica DPAdSV.

Wei et al. (2021) utilizaram o sensor eletroquímico modificado com nanotubos de carbono funcionalizados (cCNSs) eletrodepositados em um eletrodo de vidro de carbono (PGA/cCNSs/GCEn) para a detecção de cádmio e chumbo, alcançando um LD de 1,16 nmol L<sup>-1</sup> para Cd<sup>2+</sup> e 0,72 nmol L<sup>-1</sup> para Pb<sup>2+</sup>. A faixa linear foi de 0,08 a 8,9 μmol L<sup>-1</sup> para Cd<sup>2+</sup> e 0,04 a 4,82 μmol L<sup>-1</sup> para Pb<sup>2+</sup> com a técnica DPASV.

El-Fatah et al. (2022) desenvolveram um CPE modificado com nanopartículas de óxido de gálio (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CPE) para a detecção de cádmio e chumbo por meio da técnica DPV, com um LD de 84,0 nmol L<sup>-1</sup> para Cd<sup>2+</sup> e 88,0 nmol L<sup>-1</sup> para Pb<sup>2+</sup> com uma faixa linear que variou de 0,3 a 80,0 μmol L<sup>-1</sup> para ambos os íons.

A análise dos materiais empregados nos sensores revisados revela que, em sua maioria, não podem ser considerados de baixo custo nem sustentáveis. Muitos dos sensores fazem uso de materiais complexos ou modificados, cuja produção e obtenção muitas vezes envolvem processos dispendiosos e potencialmente prejudiciais ao meio ambiente. Portanto, é fundamental que a comunidade científica continue explorando alternativas inovadoras que possam atender a esses critérios de custo e sustentabilidade, avançando assim no desenvolvimento de sensores verdadeiramente acessíveis e ecologicamente responsáveis para a detecção de contaminantes como cádmio e chumbo.

### 3.4 Técnicas voltamétricas

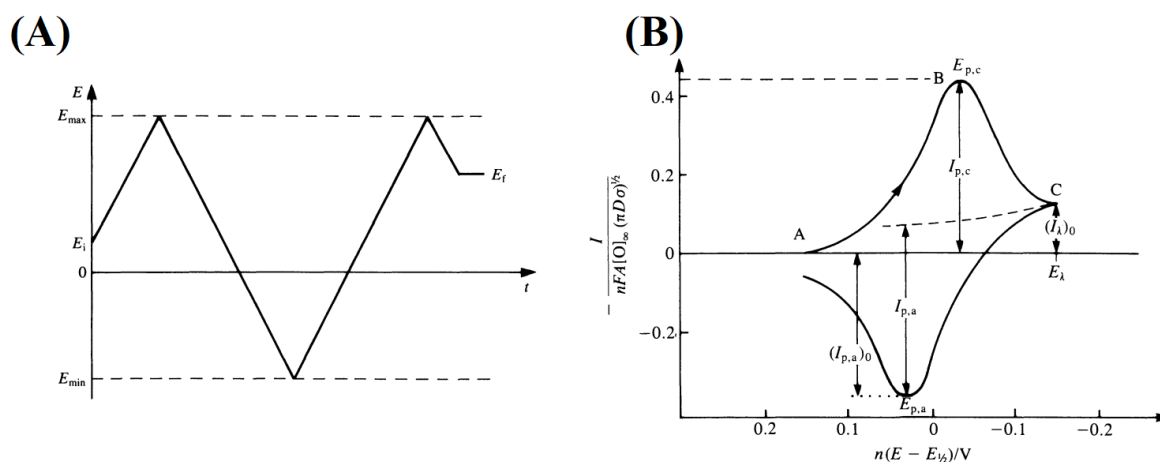
Dentre as principais técnicas voltamétricas utilizadas para quantificação de pesticidas e metais e caracterização de eletrodo tem-se, CV, DPV, SWV e a AdSV. (KALINKE et al., 2021; WANG; WANG, 2019). Estas também são as técnicas utilizadas neste trabalho.

### 3.4.1 Voltametria Cíclica

A CV é uma técnica voltamétrica bastante aplicada na eletroanalítica, capaz de caracterizar os processos de reações redox gerados através da aplicação de uma diferença de potencial e da medição do sinal de corrente (FONSECA; PROENÇA; CAPELO, 2015). Esta técnica opera através da aplicação controlada de uma varredura de potenciais sobre um eletrodo de trabalho. Esta abordagem compreende uma progressão incremental de potencial até um ponto predeterminado, seguido por uma varredura inversa ao ponto inicial. O resultado deste processo é representado graficamente, mostrando a relação entre a corrente elétrica e o potencial e é conhecido como voltamograma cíclico. A análise possibilita a avaliação dos processos de oxidação e redução de substâncias eletroativas em um único ciclo de potencial (WANG; JIANG; LI, 2001). Em resumo, a CV realiza a varredura de potencial no eletrodo de trabalho a uma velocidade constante (V/s) e a corrente gerada é medida. Este potencial varia entre dois valores, caminhando linearmente até um valor máximo e retornando a este mesmo valor ou a um valor diferente com a mesma inclinação e de forma linear (BRETT; BRETT, 1994), conforme Figura 3A.

Nesta técnica, mede-se a corrente de pico ( $i_p$ ) e aplica-se o potencial (E), gerando o voltamograma que fornece os principais parâmetros de análise da voltametria cíclica: potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ), potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ), corrente de pico catódica ( $I_{pc}$ ) e corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ) (BRETT; BRETT, 1994). Na Figura 3B pode ser visualizado um voltamograma cíclico característico de espécies redox em solução, cujas transições redox são reversíveis, e os principais parâmetros obtidos por meio dele.

Figura 3 - (A) Sinal de excitação aplicado na voltametria cíclica e (B) Voltamograma cíclico típico para um processo redox reversível.

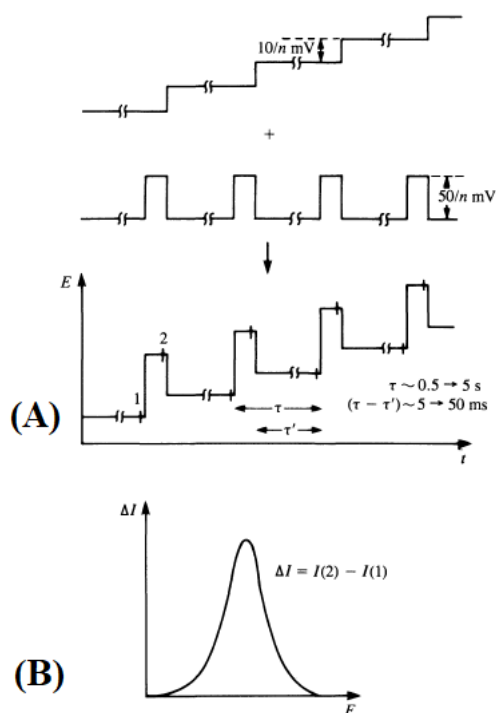


Fonte: (BRETT; BRETT, 1994)

### 3.4.2 Voltametria de Pulso Diferencial

A DPV é baseada na aplicação do potencial de forma pulsada no eletrodo, ou seja, um potencial de pulso de amplitude fixa e uma velocidade de varredura constante. A corrente é medida após cada pulso de potencial, o que permite uma melhor separação dos sinais eletroquímicos dos analitos em relação ao ruído de fundo. Tem como resultado um voltamograma de corrente vs potencial e a corrente é mensurada antes e após cada pulso, por diferença entre a corrente final e inicial, conforme Figura 4 (BRETT; BRETT, 1994).

Figura 4 - Voltametria de pulso diferencial. (A) Esquema de aplicação de potenciais e (B) Esquema do perfil I – E.



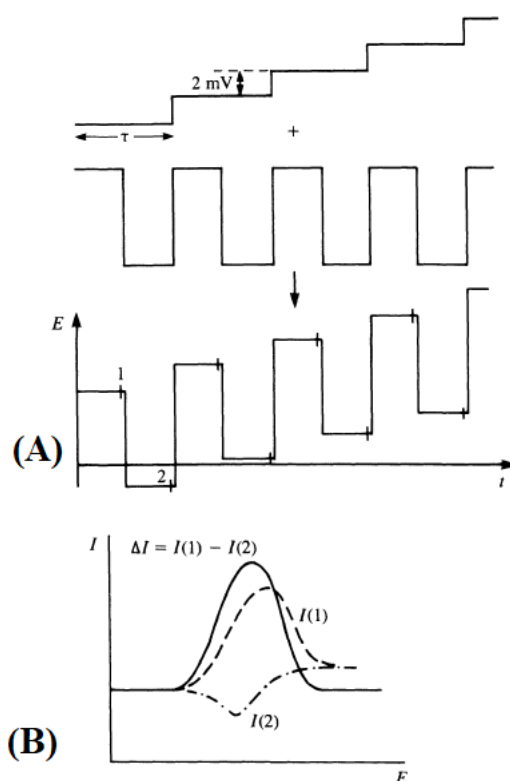
Fonte: (BRETT; BRETT, 1994)

### 3.4.3 Voltametria de Onda Quadrada

A Voltametria de Onda Quadrada (SWV, *Square Wave Voltammetry*) é uma técnica de alta sensibilidade e de rápida de execução (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003), fornece baixos limites de detecção, quantificando analitos a níveis de traço (NEZAMZADEH; AMINI; FAGHIHIAN, 2007). Conforme Figura 5, esta técnica consiste, como o próprio nome sugere, em uma onda quadrada sobreposta em uma escada, um ciclo completo de onda quadrada correspondente à duração de um degrau na forma de onda da escada; ou seja, o potencial é aumentado rapidamente em um intervalo fixo, mantido constante por um curto período e, em seguida, reduzido rapidamente para a posição inicial. A corrente resultante é medida durante todo o processo e a resposta de corrente  $\Delta I$  será dada pela diferença entre a corrente no potencial 1 e a corrente no potencial 2, ou seja,  $I_1 - I_2$ . Devido à amostragem da corrente em ambos os pulsos, positivo e negativo, é possível obter picos que correspondem à oxidação ou redução das espécies eletroativas na superfície do eletrodo no mesmo experimento. Nesta técnica o final da

corrente da espécie eletroativa é diretamente proporcional à altura de pico (BRETT; BRETT, 1994).

Figura 5 - Voltametria de onda quadrada. (A) Esquema de aplicação de potenciais: soma de uma escada e uma onda quadrada; (B) Resposta típica:  $\Delta E \sim 2\text{mV}$ .



Fonte: (BRETT; BRETT, 1994)

Brett; Brett (1994) fala da semelhança entre SWV e DPV, mas destacam as seguintes vantagens da SWV: maior rapidez nas análises e menor consumo de espécies eletroativas em relação à DPV e redução dos problemas de bloqueio da superfície do eletrodo.

### 3.4.4 Voltametria de Redissolução Adsorvida

A AdSV é uma etapa de pré-concentração (deposição) acoplada anteriormente a alguma técnica voltamétrica (p.ex. CV, SWV ou DPV). Na AdSV ocorre o contato entre o analito em solução e o eletrodo de trabalho, geralmente sob regime de convecção, e o analito é adsorvido na superfície do eletrodo, sendo depositado ou pré-concentrado espontaneamente (sem aplicação de potencial / potencial de circuito aberto). Posteriormente, na etapa voltamétrica ocorre a redissolução (*stripping*) do analito para a solução mediante a oxidação

(varredura anódica) ou redução (varredura catódica), e cada analito gera uma corrente de pico em potencial característico. Portanto, os limites de detecção alcançados com a AdSV são menores do que na detecção voltamétrica direta, devido à concentração significativamente maior na superfície do eletrodo em comparação com a concentração do analito na solução. (BRETT; BRETT, 1994).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Equipamentos

- 1) Agitador magnético HI 190M Hanna Instruments;
- 2) Balança analítica AUY220 Shimadzu;
- 3) Espectrofotômetro infravermelho Shimadzu modelo Prestige-21-IR;
- 4) Impressora 3d FDM 3D-printer (Creality Ender-3, Shenzhen, China);
- 5) Microscópio eletrônico de varredura TESCA VEGA-3 LMU;
- 6) Mufla 3000 EDG equipamentos;
- 7) pHmetro pH-500 Asko;
- 8) Potenciostato pocketSTAT (*software IviumSoft™*);

### 4.2 Reagentes

Todos os reagentes usados neste trabalho foram de grau analítico com pureza > 99 %.

- 1) Acetato de sódio Synth<sup>®</sup>;
- 2) Acetona Sciavicco<sup>®</sup>
- 3) Ácido acético Synth<sup>®</sup>;
- 4) Ácido clorídrico Synth<sup>®</sup>;
- 5) Água (MilliQ<sup>®</sup>);
- 6) Casca café de uma propriedade rural na cidade de Patrocínio-MG;
- 7) Óleo mineral Naturol Farmax;
- 8) Solução padrão de Cd<sup>2+</sup> 1000 mg/L SpecSol<sup>®</sup>;
- 9) Solução padrão de carbendazim 1000 mg/L SpecSol<sup>®</sup>;
- 10) Solução padrão de Pb<sup>2+</sup> 1000 mg/L SpecSol<sup>®</sup>;
- 11) Grafite em pó (granulometria < 20 µm) Sigma Aldrich<sup>®</sup>;

### 4.3 Materiais

- 1) Filamento Acrilonitrila butadieno estireno (ABS) Natural Marfim Premium 1,75mm;
- 2) Célula eletroquímica de ABS para CPE impressa 3D;

- 3) Célula de pré-concentração de ABS para CPE impressa 3D;
- 4) Célula eletroquímica de ABS para G-ABS impressa em 3D;
- 5) Ag/AgCl/KClsat como eletrodo de referência,
- 6) Fio de platina como eletrodo auxiliar;
- 7) Substrato do eletrodo impresso em ABS;
- 8) Agitador magnético;
- 9) Pistilo de ágata;
- 10) Fio de cobre;
- 11) Tubo de PVC 3mm;
- 12) Lixa granulométrica;
- 13) Folha de seda;
- 14) Peneira < 25  $\mu\text{m}$

#### **4.4 Casca de café**

As cascas de café foram obtidas após a separação física da casca dos demais resíduos do processamento do café de uma propriedade localizada no município de Patrocínio – MG, e esta foi a biomassa utilizada para a produção do biocarvão.

##### **4.4.1 Produção dos biocarvões**

A casca de café passou por um processo de secagem em estufa a 100°C até atingir uma massa constante, seguido pela pirólise em mufla e subsequente trituração em gral com pistilo. Posteriormente, as partículas com tamanho inferior a 25  $\mu\text{m}$  foram peneiradas (Figura 6) e submetidas à pirólise.

Figura 6 - Representação esquemática das etapas e processos envolvidos na produção dos diferentes biocarvões conforme planejamento fatorial  $2^3$ .



Fonte: Autora (2023)

A pirólise foi realizada variando três variáveis deste processo: temperatura final, tempo de aquecimento e taxa de aquecimento. A escolha dessas condições foi baseada em um método de planejamento fatorial  $2^3$  com o propósito de avaliar o impacto de cada variável na resposta desejada, que é a corrente de pico. Neste estudo, os níveis mínimos (-) e máximos (+) de cada parâmetro foram, respectivamente: 300 e 800°C para a temperatura final, 20 e 50 minutos para o tempo de aquecimento e 10 e 30°C/min para a taxa de aquecimento. Esses valores mínimos e máximos foram selecionados com base em pesquisas prévias que utilizaram biocarvão proveniente de outras fontes de biomassa (KALINKE et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2021). Foram preparados um total de 8 biocarvões, cada um sob condições de pirólise distintas, conforme apresentado na Tabela 4. Os materiais S9 e S10 são pontos médios referentes ao método analítico.

Tabela 4 - Conjunto de condições experimentais para preparação de amostras de biocarvão (planejamento fatorial  $2^3$ ).

| Biocarvão | Condições de pirólise     |                                |                                  |
|-----------|---------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
|           | A1-Temperatura final (°C) | B1- Tempo de aquecimento (min) | C1- Taxa de aquecimento (°C/min) |
| S1        | 300 (-)                   | 20 (-)                         | 10 (-)                           |
| S2        | 800 (+)                   | 20 (-)                         | 10 (-)                           |
| S3        | 300 (-)                   | 50 (+)                         | 10 (-)                           |
| S4        | 800 (+)                   | 50 (+)                         | 10 (-)                           |
| S5        | 300 (-)                   | 20 (-)                         | 30 (+)                           |
| S6        | 800 (+)                   | 20 (-)                         | 30 (+)                           |
| S7        | 300 (-)                   | 50 (+)                         | 30 (+)                           |
| S8        | 800 (+)                   | 50 (+)                         | 30 (+)                           |
| S9        | 550 (0)                   | 35 (0)                         | 20 (0)                           |
| S10       | 550 (0)                   | 35 (0)                         | 20 (0)                           |

Fonte: Autora (2023)

#### 4.4.2 Caracterização dos biocarvões

Os biocarvões S3 e S4 (Tabela 4) e o grafite (sem nenhum tipo de preparação) foram caracterizados por FTIR utilizando um espectrofotômetro de infravermelho (Shimadzu modelo Prestige-21-IR), no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química (LMIQ-UFU). Os dados da análise de FTIR foram tomados na região de número de onda entre 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e foram registrados 32 *scans* por material analisado.

A seleção dos biocarvões S3 e S4 foi orientada pelo objetivo inicial de escolher materiais com: 1) diferentes temperaturas de pirólise, uma vez que Ok et. al (2015), Suguihiro et al. (2013) e os resultados do planejamento experimental (item 6.2), identificaram que a temperatura é o parâmetro com maior influência nos resultados das correntes de pico de metais em amostras de água; 2) menor taxa de aquecimento, que demonstrou ser uma variável significativa e com melhores resultados no nível mínimo para ambos metais (item 6.2); e 3) o tempo, escolhido aleatoriamente, haja vista que não foi considerado uma variável significativa (item 6.2). Esta escolha será melhor explanada no item 6.2.

#### 4.4.3 Projeto e fabricação dos acessórios impressos em 3D

A prototipagem dos componentes impressos em 3D (célula eletroquímica de ABS para CPE, célula de pré-concentração de ABS para CPE e célula eletroquímica de ABS para G-ABS)

foi realizada no FreeCad®, um *software* gratuito de código aberto. Posteriormente, cada modelo de linguagem de mosaico padrão (arquivo STL) foi fatiado usando o *software* de código aberto Ultimaker Cura e convertido para G-Code, a extensão de arquivo usada para controlar a impressora 3D FDM (Creality Ender-3, Shenzhen, China). Os componentes foram impressos com filamento ABS (Slim 3D, Curitiba, Brasil), no qual foram utilizados os seguintes parâmetros de impressão: 250 °C como temperatura do bico, 110 °C como temperatura da mesa; 60 mm/s como velocidade de impressão; 0,12 mm como altura da camada e preenchimento de 30%.

# Capítulo 1

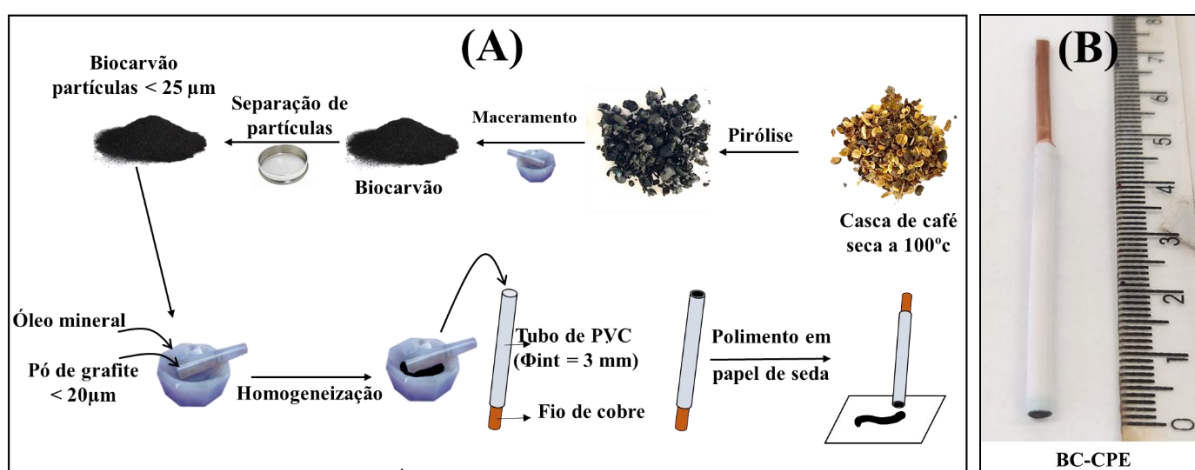
## Eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão (BC-CPE) para determinação de cádmio e chumbo

### 5 MATERIAL E MÉTODOS

#### 5.1 Preparação do CPE e BC-CPE

Foram preparados e caracterizados os seguintes eletrodos de trabalho: eletrodo de pasta de carbono (CPE) e eletrodo de pasta de carbono modificado com diferentes biocarvões (BC-CPE). A Figura 7 ilustra as etapas para a fabricação do eletrodo de trabalho (CPE e BC-CPE), que seguiram a metodologia adaptada de Suguihiro et al. (2013).

Figura 7 - (A) Representação esquemática das etapas envolvidas na preparação e fabricação do biocarvão e (B) imagem do eletrodo de trabalho.



Fonte: Autora (2023)

Para o CPE não modificado, foram misturados 75% de pó de grafite e 25% de óleo mineral, ambos m/m. Para o BC-CPE, misturou-se pó de grafite (variando de 70 a 45% m/m),

biocarvão (variando de 5 a 30% m/m) e óleo mineral (25% m/m). Em seguida, cada mistura foi homogeneizada manualmente por 10 minutos em almofariz e pistilo de ágata. O compósito foi compactado firmemente em um tubo plástico cilíndrico com diâmetro interno de 3,0 mm que revestia um fio de cobre, que é o contato elétrico. A quantidade de pasta foi padronizada, deixando um espaço de 4mm o entre o fio de cobre e o final do tubo plástico. Por fim, a superfície do eletrodo foi polida em folha de papel seda durante 1 minuto com movimentos suaves e em forma de “oito”. A Figura 7B mostra a imagem do eletrodo de trabalho.

## 5.2 Planejamento experimental para otimização das condições de pirólise do biocarvão como modificador do BC-CPE

Foram fabricados um total de 80 eletrodos de pasta de carbono modificados com biocarvão, sendo 10 para cada uma das amostras S1 a S8, além de 10 eletrodos CPE não modificados. Para cada um dos eletrodos, realizou-se medições eletroquímicas dos íons cádmio e chumbo sob condições não otimizadas: concentrações de  $250 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $34,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ ; pré-concentração por 10 minutos em solução de acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com pH 7, seguida de leitura por DPV em tampão acetato pH 4,8. Os resultados obtidos foram analisados, incluindo o pico de corrente ( $i$  em  $\mu\text{A}$ ) para cádmio e chumbo, assim como a diferença de potencial entre os picos ( $\Delta E_p$  em V). Estes resultados foram submetidos a uma análise estatística utilizando o *software* R Core Team (2020), que gerou o Gráfico de Pareto e superfícies de resposta 3D. Essas representações contribuíram para identificar as condições ideais de pirólise em termos de  $i$  ( $\mu\text{A}$ ) para ambos os metais e  $\Delta E_p$  (V).

## 5.3 Caracterização do CPE e BC-CPE

O BC-CPE preparado usando BC300 e BC800 (S3 e S4 da Tabela 4, respectivamente) e CPE não modificado foram caracterizados por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva; (MEV-EDS) no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química (LMIQ-UFU). As medições de EIS foram realizadas em um potenciostato/galvanostato/EIS pocketSTAT (Ivium, Eindhoven, Holanda) controlado pelo

software *IviumSoft*<sup>TM</sup>, usando uma faixa de frequência entre 10 kHz e 1 Hz e uma amplitude de pulso de 10 mV.

As imagens MEV foram executadas em um TESCA VEGA-3 LMU sob condição de vácuo e 15 kV de aceleração do feixe de elétrons. A composição elementar semiquantitativa dos materiais foi estimada por imagens de mapeamento químico obtidas com Thermo 200 SEM-EDS com resolução de 131 eV.

As áreas eletroativas dos eletrodos foram calculadas aplicando a técnica de voltametria cíclica em velocidades de varredura variando de 10 a 100 mV s<sup>-1</sup> em solução K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 2,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> em KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> e empregando-se a equação de *Randles-Sevcik* (DEFFO et al., 2021; OLDHAM, 1979; RANGLES, 1948; ŠEVČÍK, 1948):

$$I_p = Kn^{3/2}AD^{1/2}C V^{1/2}$$

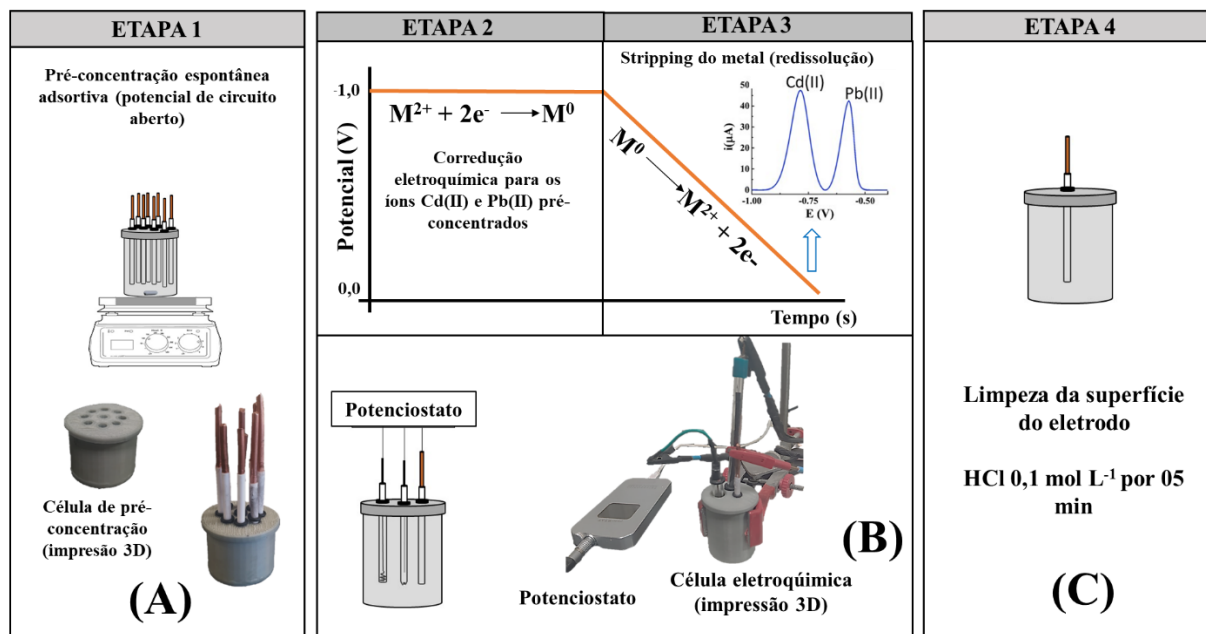
sendo “I<sub>p</sub>” a corrente de pico em ampere (A), “A” a área ativa em cm<sup>2</sup>, “n” o n° de elétrons da reação redox (n=1), “D” o coeficiente de difusão do Ferricianeto (7,26x10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s) (KONOPKA; MCDUFFIE, 1970), “K” a constante (2,69x10<sup>5</sup>) (SHUKLA et al., 2018), “C” a concentração do Ferricianeto (2 x 10<sup>-6</sup> mol/cm<sup>3</sup>) e “V” a velocidade de varredura (mV s<sup>-1</sup>).

Além do CPE, optou-se por calcular a área eletroquimicamente ativa (AEA) para o BC300-CPE e não para o BC800-CPE. Essa decisão decorreu da constatação, que será detalhada na análise do planejamento experimental a seguir (item 6.2), de que a temperatura de 300°C proporcionou resultados mais favoráveis para a metodologia proposta neste estudo.

#### 5.4 Medidas Eletroquímicas para quantificação simultânea de cádmio e chumbo em CPE e BC-CPE

As medições eletroquímicas foram realizadas em temperatura ambiente usando o potenciostato portátil *pocketSTAT* (*IviumSoft*<sup>TM</sup>) e uma célula eletroquímica impressa em 3D de ABS, com capacidade para 20 mL contendo os três eletrodos utilizados: BC-CPE ou CPE não modificado como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl/KClsat. como eletrodo de referência e fio de platina como eletrodo auxiliar (Figura 8B).

Figura 8 - Etapas experimentais para o procedimento voltamétrico proposto. (A) pré-concentração espontânea (adsortiva) de Cd(II) e Pb(II) em potencial de circuito aberto sob agitação magnética controlada; (B) etapa eletroquímica: redução dos metais adsorvidos a potencial controlado (− 1,0 V) e redissolução dos metais por DPV; (C) Procedimento de limpeza da superfície do eletrodo para remoção de resíduos metálicos.



Fonte: Autora (2023)

A detecção de Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> foi realizada por Voltametria Adsorviva de Redissolução por Pulso Diferencial (DPAdSV), usando um protocolo de quatro etapas adaptado da literatura (BERGAMINI et al., 2006; KALINKE et al., 2016): (1) pré-concentração espontânea (potencial de circuito aberto) de íons metálicos em tampão acetato sob agitação magnética controlada (Figura 8A): esta etapa foi realizada usando 5mL de amostra em um recipiente de pré-concentração impresso em 3D com capacidade de 10 mL, que possui nove orifícios equidistantes na tampa. Assim, é possível a pré-concentração reproduzível e homogênea dos metais em até nove eletrodos simultaneamente quando a barra magnética é posicionada no centro do recipiente (Figura 8A). Esta célula trouxe uma importante inovação visto que até o presente momento a literatura não reportou este procedimento de pré-concentração sendo realizado em mais de um eletrodo de trabalho concomitantemente; (2) redução eletroquímica de íons metálicos (Figura 8B, etapa 2): após a remoção do eletrodo de trabalho da célula de pré-concentração, cada sensor foi lavado suavemente com água deionizada, enxugado suavemente com papel toalha e colocado na célula eletroquímica contendo 5,0 mL de solução tampão de acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 4,8) como eletrólito suporte. Em seguida, foi realizada a redução

eletroquímica dos íons absorvidos na superfície do eletrodo em um potencial controlado de  $-1,0$  V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub> (KALINKE et al., 2016); (3) redissolução anódica (Figura 8B, etapa 3): os metais reduzidos foram removidos da superfície do eletrodo de trabalho por meio de uma varredura anódica em tampão acetato pH 4,8 por DPV entre  $-1,0$  e  $0,0$  V, em que ambas as correntes de pico ( $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) aparecem em valores de potencial separados no voltamograma; e (4) limpeza da superfície do eletrodo (Figura 8C): cada BC-CPE foi colocado em uma solução de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  durante 5 min para a remoção do metal residual.

### 5.5 Otimização das variáveis para a determinação de $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}$ por DPAdSV

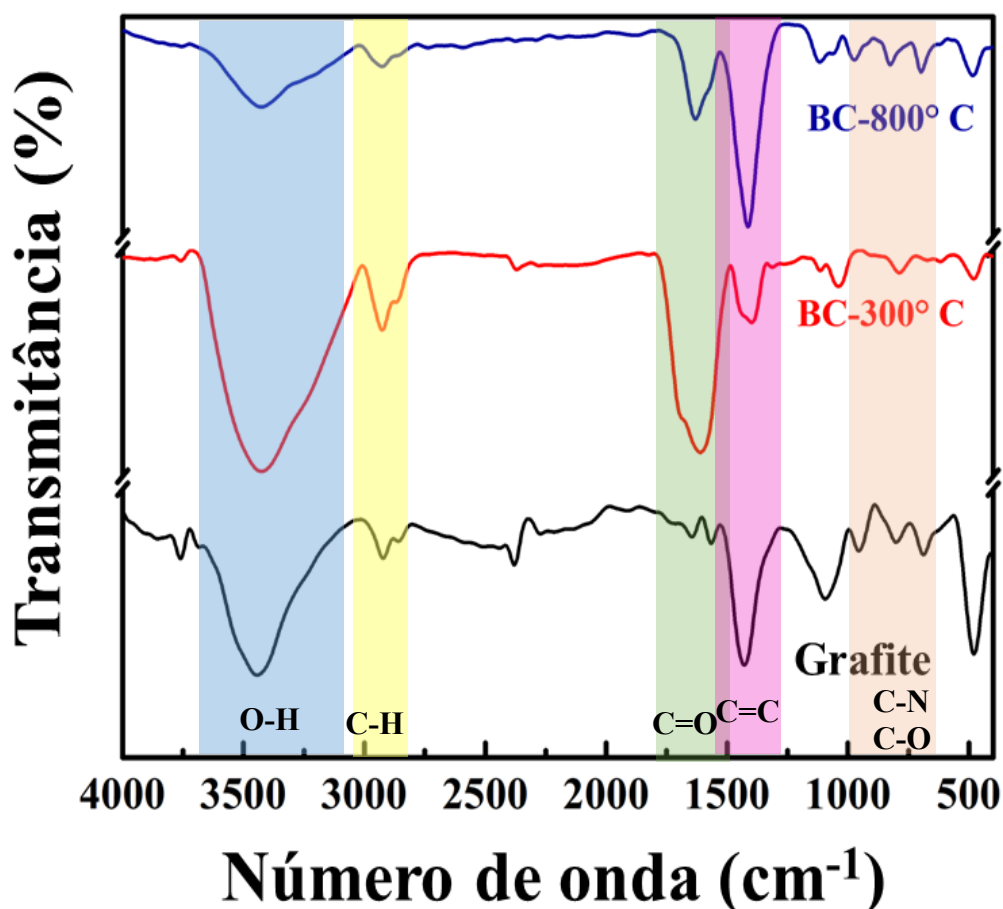
A fim de encontrar a melhor configuração experimental em termos de corrente de pico dos metais cádmio e chumbo, alguns parâmetros das medidas eletroquímicas foram otimizados: (1) pH da solução de pré-concentração: esta etapa foi realizada utilizando-se soluções de acetato contendo  $250 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $34,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  com faixa de pH variando entre 1 e 9; (2) influência da porcentagem de biocarvão na preparação dos eletrodos modificados, variando-se a porcentagem de biocarvão no eletrodo entre 0 a 30 % (m/m); (3) tempo de pré-concentração (entre de 0 e 60 segundos); (4) efeito da velocidade de varredura da etapa de detecção (DPV).

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Caracterização do biocarvão

A Figura 9 mostra os espectros FTIR obtidos para grafite e dois biocarvões: BC300 e BC800 (S3 e S4 da Tabela 4, respectivamente).

Figura 9 - Espectros FTIR de grafite (preto) e dois biocarvões (S3 e S4 da Tabela 4).



Fonte: Autora (2023)

As vibrações vinculadas à ligação O-H geralmente se manifestam na faixa de 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  (em azul), uma região que caracteriza os estiramentos da ligação O-H em diversos grupos funcionais, como álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, entre outros. A Figura 9 destaca que o biocarvão pirolisado a 300°C conservou mais estes grupos funcionais em comparação ao material pirolisado a 800°C. Os resultados são congruentes com as conclusões de OK et al. (2015), que indicam que a pirólise em temperaturas mais baixas (300–500 °C) gera biocarvão com uma quantidade maior de grupos funcionais oxigenados, em contraste com os obtidos em temperaturas mais elevadas.

As vibrações nas bandas 2925 e 2850  $\text{cm}^{-1}$  (em amarelo) são atribuídas a estiramentos assimétrico e simétrico de ligações C-H em compostos alifáticos, respectivamente (LEIFELD, 2006). Essas bandas foram claramente visíveis tanto no grafite quanto no biocarvão produzido em baixas temperaturas (300 °C), mas tiveram sua intensidade diminuída na temperatura de

800 °C. Isso pode ser explicado pela eliminação de alguns grupos funcionais do material carbonáceo proveniente da casca de café durante a pirólise. À medida que a temperatura aumenta, ocorre uma maior quebra das ligações C-H, resultando na formação de grupos funcionais e estruturas mais complexas. Corroborando, portanto, conforme constatado por Kalinke et al. (2016), que em pirólise acima de 400 °C, pode ocorrer a decomposição de vários compostos alifáticos.

A banda centrada na região entre 1738–1622  $\text{cm}^{-1}$  (em verde) corresponde a vibrações de alongamento C=O e as bandas entre 1520–1377  $\text{cm}^{-1}$  (em rosa) são referentes estiramento vibracional da ligação C=C de anéis aromáticos ou cetonas conjugadas em componentes aromáticos (KALINKE et al., 2021).

As bandas entre 1160–1058  $\text{cm}^{-1}$  (laranja) estão relacionados com dobramentos e estiramentos da ligação C-O e/ou C-N, ocasionado por vibrações de grupos aromáticos, visíveis no espectro de biocarvão de 800 °C e ausentes em 300 °C, indicam a presença de hidrocarbonetos aromáticos (BARDALAI; MAHANTA, 2018), sugerindo que o acréscimo da temperatura de pirólise favoreça a o aumento da aromaticidade de estruturas existentes, pois segundo Kalinke et al. (2021), a carbonização ocorre acima de 600 °C, quando a maioria dos átomos de carbono amorfo é removida, promovendo um aumento no teor de carbono e em estruturas aromáticas.

## 6.2 Otimização das condições de pirólise do biocarvão como modificador do BC-CPE

A Tabela 5 mostra as correntes de pico íons cádmio e chumbo obtidas pelos BC-CPE fabricados com as diferentes amostras de biocarvão, bem como as respectivas diferenças entre os potenciais de pico de ambos os íons ( $\Delta E_p$ ).

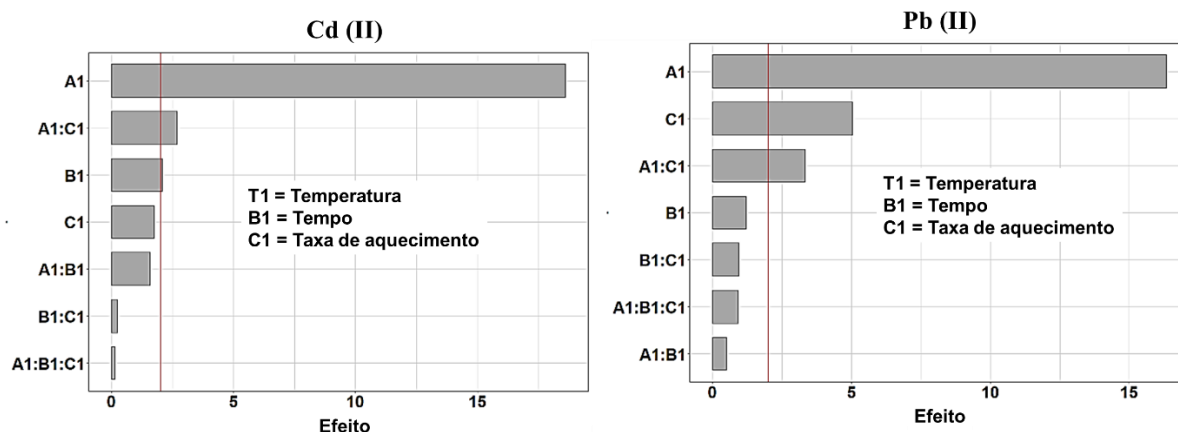
Tabela 5 – Resultados das medições eletroquímicas de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  (média  $\pm$  SD;  $n = 10$ ) obtidas para os BC-CPE modificados com as amostras de biocarvão S1 a S8. Condições: pré-concentração por 10 minutos em solução de acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com pH 7 contendo  $250 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $34,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ , seguida de leitura por DPV em tampão acetato pH 4,8.

| Eletrodo  | $i(\mu\text{A}) \text{ Cd}$ | $i(\mu\text{A}) \text{ Pb}$ | $\Delta E_p(\text{V})$ |
|-----------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|
| BC-S1-CPE | $56,55 \pm 2,17$            | $36,83 \pm 1,96$            | $0,21 \pm 0,003$       |
| BC-S2-CPE | $3,55 \pm 0,52$             | $5,43 \pm 0,76$             | $0,23 \pm 0,006$       |
| BC-S3-CPE | $66,16 \pm 2,89$            | $36,45 \pm 1,15$            | $0,21 \pm 0,003$       |
| BC-S4-CPE | $3,92 \pm 0,64$             | $6,98 \pm 0,97$             | $0,25 \pm 0,001$       |
| BC-S5-CPE | $44,26 \pm 1,98$            | $52,07 \pm 1,44$            | $0,23 \pm 0,008$       |
| BC-S6-CPE | $5,04 \pm 0,73$             | $9,33 \pm 0,51$             | $0,26 \pm 0,008$       |
| BC-S7-CPE | $54,50 \pm 2,25$            | $60,43 \pm 1,21$            | $0,23 \pm 0,009$       |
| BC-S8-CPE | $7,48 \pm 0,96$             | $11,09 \pm 0,89$            | $0,25 \pm 0,008$       |

Fonte: Autora (2023)

Com base nas correntes de pico obtidas e diferenças entre potenciais de pico para cada BC-CPE e usando o *software R Core Team* (2020), gerou-se o gráfico de pareto (Figura 10). Observa-se, pela Figura 10, que duas variáveis são significativas para as correntes de pico de  $\text{Cd}^{2+}$  (temperatura final e interação entre temperatura final e taxa de aquecimento), enquanto três variáveis são significativas para as correntes de pico de  $\text{Pb}^{2+}$  (temperatura final, taxa de aquecimento e interação de temperatura e taxa de aquecimento). Além disso, o efeito do tempo de aquecimento (individual ou interação) não foi significativo para a pré-concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

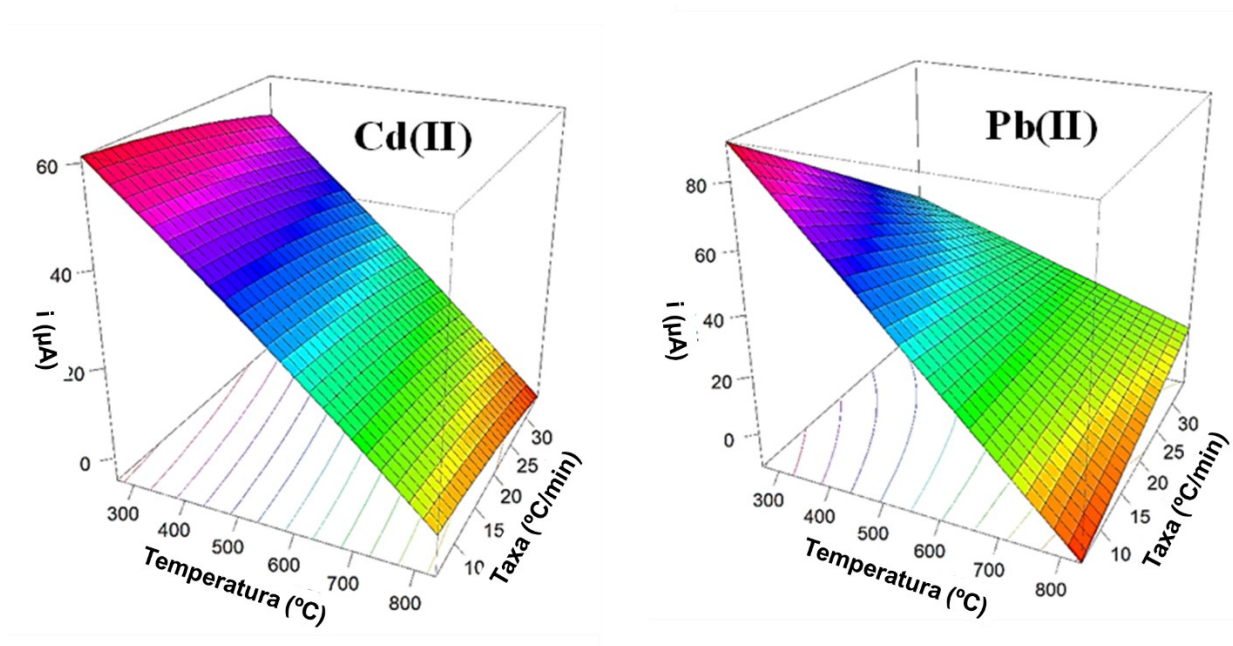
Figura 10 - Gráfico de Pareto e significância das condições de pirólise do biocarvão e suas associações nas correntes de pico de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .



Fonte: Autora (2023)

Considerando apenas os efeitos significativos que influenciam as correntes de pico de ambos os íons metálicos conforme Figura 10 (taxa de aquecimento e temperatura final), as superfícies de resposta 3D (Figura 11) e as equações polinomiais foram obtidas.

Figura 11 - Superfícies de resposta 3D e gráficos de contorno para corrente de pico anódica de Cd (II) e Pb (II) em função da taxa de aquecimento e temperatura final.



Fonte: Autora (2023)

$$i_{Cd}(\mu A) = 32,7 - 23,7 A1 + 8,93 A1.C1 \quad (R^2 = 0,97) \quad (\text{Eq. 1})$$

$$i_{Pb}(\mu A) = 30,2 - 20,4 A1 - 3,14 C1 + 5,9 A1.C1 \quad (R^2 = 0,96) \quad (\text{Eq. 2})$$

A temperatura é a variável que mais influencia a resposta do  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ . De acordo com a Figura 11, a menor taxa de aquecimento combinada com a menor temperatura apresenta um efeito positivo significativo na resposta de corrente, o mesmo não foi constatado para o tempo de aquecimento. Assim, os biocarvões (S3 e S4) com valores extremos de temperatura (300°C e 800°C) e o menor valor de taxa de aquecimento (10°C/min) foram escolhidos para caracterização (FTIR, MEV, MEV-EDS e EIS) como comparação do biocarvão.

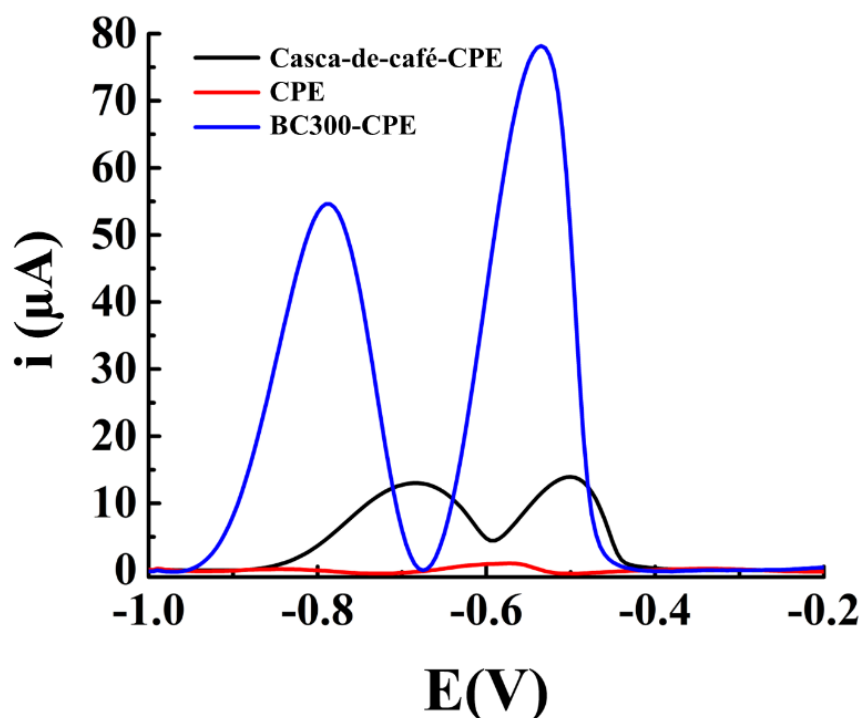
Conforme mostrado (Figura 11 e Equações 1 e 2), valores mais baixos de taxa de aquecimento e de temperatura de pirólise produzem correntes de pico mais altas para  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ . Com base nesses resultados, o BC300 (S3 da Tabela 4) foi usado para a modificação dos

estudos subsequentes dos BC-CPE. De acordo com as discussões feitas acerca dos resultados do FTIR (Figura 9), é notável que o BC300 preservou mais grupos funcionais quando comparado ao BC800, o que pode melhorar a adsorção dos íons metálicos.

### 6.3 CPE e BC-CPE para a determinação simultânea de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$

Os primeiros experimentos para determinação voltamétrica simultânea dos íons metálicos por DPAdSV foram conduzidos usando CPE, BC300-CPE e CPE modificado com casca de café não pirolisada (CH-CPE) em condições não otimizadas comumente reportadas na literatura (KALINKE et al., 2016; SUGUIHIRO et al., 2013). Conforme mostrado na Figura 12, não foram observados picos relevantes na faixa de potencial de  $-1,0$  a  $-0,2$  V (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ ) para o eletrodo de pasta de carbono não modificado (CPE) após a etapa de pré-concentração. Este resultado demonstrou que o CPE não é capaz de promover uma interação efetiva dos íons cádmio e chumbo com a superfície do eletrodo. Por outro lado, correntes de pico de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foram observados para CH-CPE ( $-0,68$  V e  $-0,50$  V) e BC300-CPE ( $-0,79$  V e  $-0,54$  V). Os picos de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  adquiridos em BC300-CPE foram mais intensos que os obtidos em CH-CPE (quatro e seis vezes maiores, respectivamente). Além disso, os picos adquiridos no BC300-CPE apresentaram melhor separação pico a pico (maior resolução). Como o eletrodo modificado com o material pirolisado (biocarvão) apresentou melhores perfis voltamétricos, os estudos de adsorção foram conduzidos utilizando apenas BC300-CPE.

Figura 12 – Voltamogramas obtidos por DPAdSV após a pré-concentração de uma solução de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  ( $250,0$  e  $34,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) obtida em (a) CPE não modificado, (b) BC300-CPE e (c) CH-CPE (b e c com 15 % em massa do modificador). Condições: Etapa de pré-concentração: Tempo: 15 min; pH 7,00; Etapa eletroquímica: Eletrólito: solução tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,87); Potencial de deposição:  $-1,0 \text{ V}$ ; Tempo de deposição: 120 s; DPV: Amplitude de pulso:  $100 \text{ mV}$ ; Tempo de pulso: 25 ms; Passo:  $5 \text{ mV}$ ; Velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .



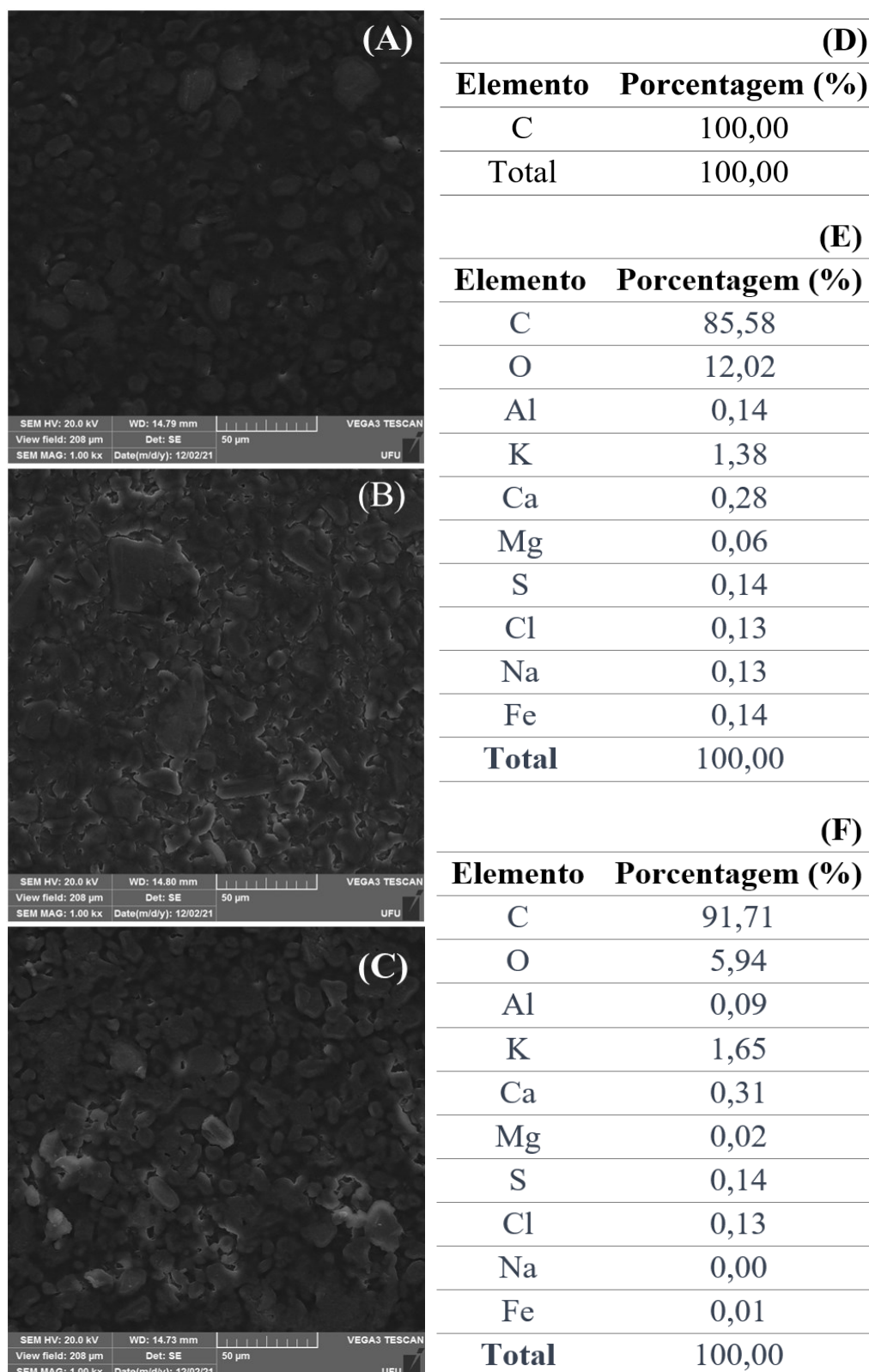
Fonte: Autora (2023)

## 6.4 Caracterização CPE e BC-CPE

### 6.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia e composição química qualitativa para a superfície de CPE, BC300-CPE e BC800-CPE foram investigados por MEV (Figura 13A a 13C) e MEV-EDS (Figura 13D a 13F).

Figura 13 - Imagens MEV obtidas com ampliação de 1000 vezes para (A) CPE, (B) BC300-CPE e (C) BC800-CPE. Espectros de EDS correspondentes (D) (E) (F), respectivamente. A proporção de biocarvão no CPE foi de 25% m/m.



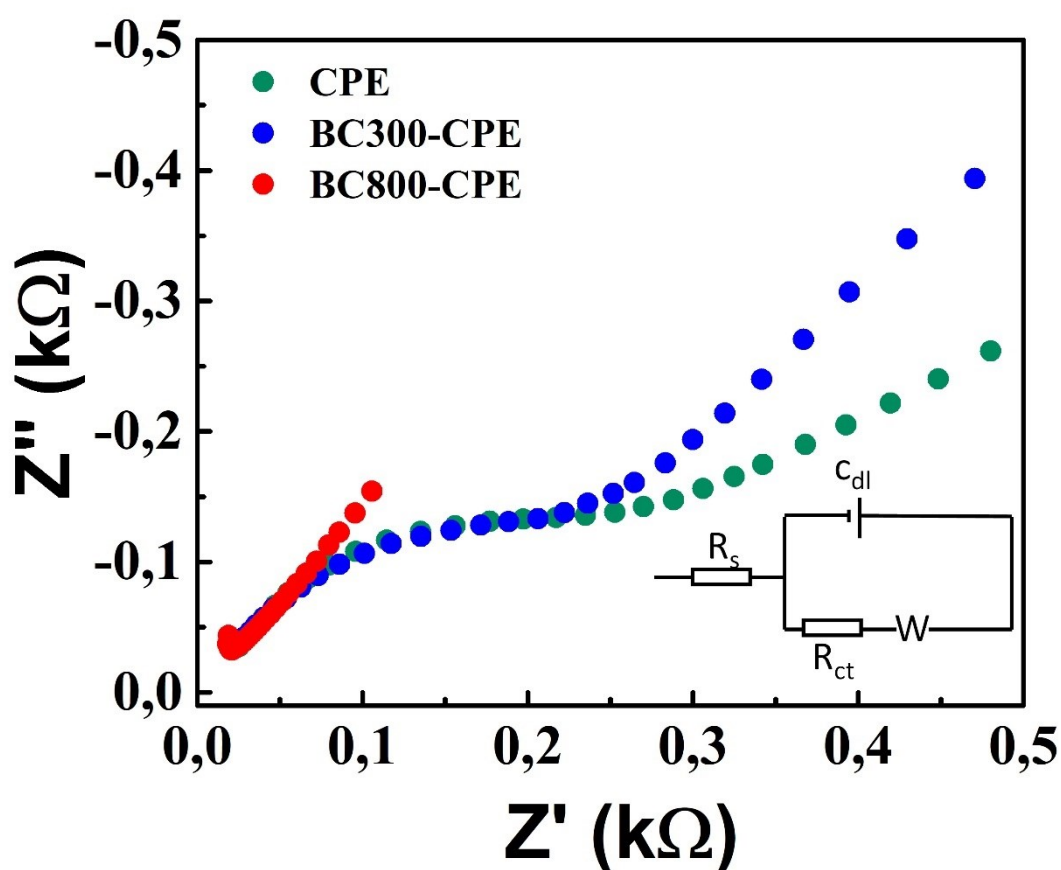
Conforme apresentado na Figura 13A, no CPE nota-se uma superfície mais homogênea, com partículas maiores, com menos poros e que possivelmente indica uma área superficial comparativamente menor. No caso do BC300-CPE, (Figura 13B) nota-se predominância de áreas mais claras que correspondem às bordas dos poros formados durante a pirólise à 300°C, evidenciando que a pirólise tenha favorecido o aumento da porosidade e consequentemente da área superficial. Com relação ao BC800-CPE (Figura 13C), também existem áreas mais claras, em maior quantidade do que no CPE, mas em menor quantidade que o BC800-CPE, indicando que uma pirólise à 800°C possa ter aumentado a porosidade do material em uma menor proporção comparativamente a pirólise à 300°C. Esta constatação de maior área superficial no eletrodo modificado com biocarvão pirolisado à 300°C corrobora com a discussão promovida por Kalinke et al. (2021), de que entre 200 e 300 °C ocorre a degradação de grupos como hemicelulose, hidroxilas e grupos carboxílicos; acima de 400 °C, pode ocorrer a decomposição de vários compostos celulósicos, alifáticos e aromáticos, afetando a capacidade de sorção ou interação do biocarvão, relacionado à degradação dos grupos funcionais da superfície por desidratação e desoxigenação e, por fim, a carbonização ocorre acima de 600 °C, quando acontece a transição de átomos de carbono amorfos para estruturas mais carbonizadas e definidas, promovendo um aumento no teor de carbono e em estruturas aromáticas.

A presença de biocarvão em ambos BC-CPE também é confirmada pelos espectros de EDS, que mostram a presença de oxigênio, alumínio, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, cloro, sódio e ferro nos eletrodos modificados. No eletrodo modificado com biocarvão pirolisado à 300°C (Figura 13E) é evidente uma maior presença de compostos oxigenados em comparação com o eletrodo modificado a 800°C (Figura 13F), uma observação também respaldada pelos espectros FTIR (Figura 9). Essa constatação apoia a conclusão de Kalinke et al. (2021), que ressalta que a produção de biocarvão em temperaturas mais baixas (300–500 °C) resulta em material predominantemente amorfo com uma quantidade significativa de grupos funcionais oxigenados, ao contrário do que ocorre em temperaturas mais altas. Estes compostos oxigenados não foram detectados no espectro EDS do CPE (Figura 13 D), que revela apenas a presença de carbono.

### 6.4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A Figura 14 apresenta os gráficos de Nyquist das medições de EIS, para CPE, BC300-CPE e BC800-CPE.

Figura 14 - Gráficos de Nyquist e modelagem de circuito equivalente (Randles, inserção) com elementos de circuito (C: capacitor, R: resistores, W: impedância de Warburg) para CPE, BC300-CPE e BC800-CPE. com 25% m/m de biocarvão. Condições: Faixa de frequência: 10 kHz a 1 Hz; Amplitude de pulso: 10 mV; Presença de 1:1 mmol L<sup>-1</sup> K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> em 0,1 mol L<sup>-1</sup> KCl.



Fonte: Autora (2023)

Como apresentado, observa-se semicírculos menores nos eletrodos modificados ( $R_{ctBC300-CPE} = 54 \, \Omega$ ;  $R_{ctBC800-CPE} = 20 \, \Omega$ ) em comparação com o CPE não modificado ( $R_{ct} = 73,9 \, \Omega$ ), o que indica que o biocarvão aumenta a cinética de transferência de elétrons para o eletrodo aqui estudado. Os resultados de EIS são valiosos para compreender a transferência eletrônica nos eletrodos, contudo, ao analisar o desempenho na quantificação de

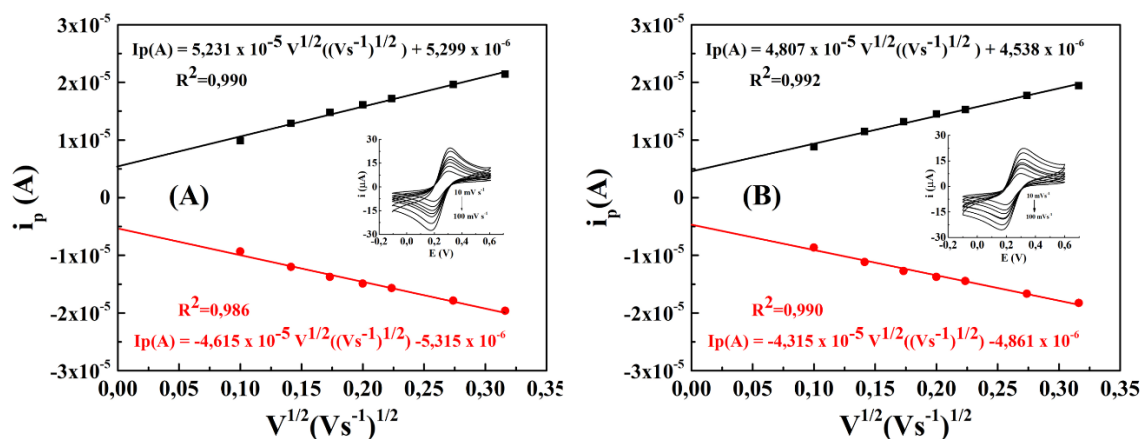
moléculas orgânicas e inorgânicas, é fundamental considerar outros fatores essenciais, tais como os grupos funcionais presentes, a porosidade e a área superficial do biocarvão, elementos que contribuem significativamente para este processo. Os resultados de EIS indicam uma melhor transferência de cargas no BC800-CPE em comparação com o BC300-CPE. Por outro lado, os dados de MEV-EDS e EIS mostram que o biocarvão pirolisado a 300°C preservou mais grupos funcionais, apresentando maior porosidade e provavelmente uma área superficial maior em comparação com o BC800-CPE, o que corrobora os melhores resultados de adsorção de cádmio e chumbo obtidos com os eletrodos modificados com biocarvão de 300°C. Esta diferença reforça a importância de avaliar não apenas a transferência eletrônica, mas também as características estruturais e químicas do biocarvão para uma análise completa do seu desempenho na detecção de moléculas.

#### 6.4.3 Cálculo da área eletroquimicamente ativa para CPE e BC300-CPE

A parte da superfície do eletrodo que é capaz de trocar elétrons com a espécie eletroativa é chamada de área eletroquimicamente ativa (AEA). A AEA afeta a taxa de reação eletroquímica e a quantidade de corrente que pode ser produzida ou consumida no eletrodo. Assim, a AEA dos eletrodos modificado e não modificado pode ser estimada a partir de experimentos por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura na presença de soluções de ferri/ferrocianeto de potássio, plotando-se as correntes de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (Figura 15) e a equação de *Randles-Sevick*.

Ao plotar as correntes de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, a inclinação obtida foi usada para calcular a superfície real dos eletrodos da equação de *Randles-Sevick* (Figura 15).

Figura 15 - Variação da corrente de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura potencial e os voltamogramas cíclicos correspondentes registrados em 0,5 M KCl contendo  $2,0 \times 10^{-3}$  M  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  para (A) CPE e (B) BC300-CPE. A velocidade de varredura potencial foi 10; 20; 30; 40; 50; 75 e 100  $\text{mV s}^{-1}$ , para (■) (Ox) e (●) Red.



Fonte: Autora (2023)

As AEA obtidas foram de 0,036 e 0,033  $\text{cm}^2$  para o CPE e BC300-CPE, respectivamente. A área geométrica (AG) de cada eletrodo é 0,041  $\text{cm}^2$  ( $\text{AG} = \pi r^2$ , com  $r = 0,115$  cm). Observou-se que as AEA são menores do que as áreas geométricas para o CPE e para o BC300-CPE, o que corrobora com resultados de outros trabalhos (DE OLIVEIRA, 2013; MACHADO, 2014) e pode ser explicado pelo uso do óleo mineral, um material pouco condutivo, na preparação da pasta de carbono. O estudo demonstrou, também, que a AEA do eletrodo modificado com biocarvão é bastante semelhante à do eletrodo não modificado.

## 6.5 Estudos de otimização para determinação de $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}$ por DPAdSV

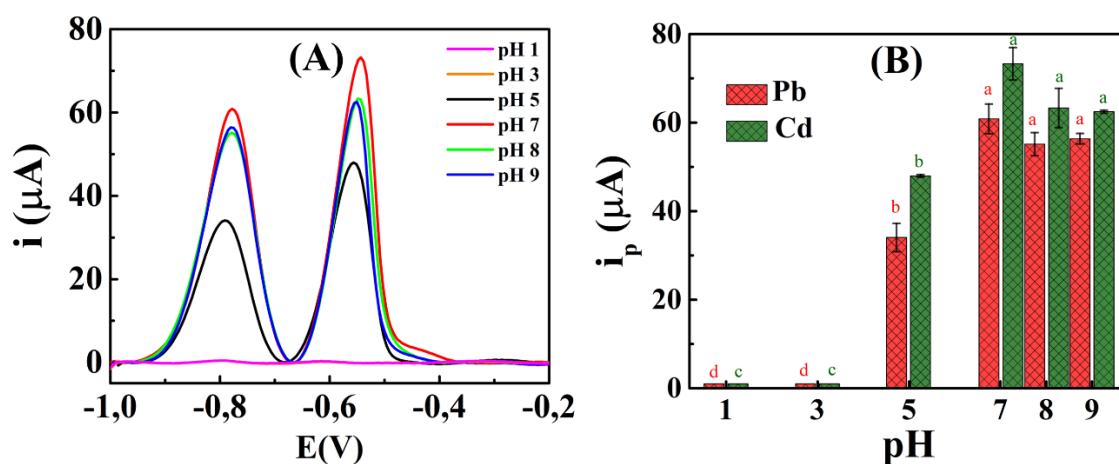
Os estudos de otimização em metodologias eletroanalíticas desempenham um papel crucial no aprimoramento da eficiência analítica de abordagens propostas. No contexto da etapa de pré-concentração, houve uma otimização das variáveis de pH da solução e tempo de acumulação. Em relação à fabricação do eletrodo, foi realizada uma otimização específica da porcentagem de biocarvão presente na composição da pasta de carbono. Por fim, a otimização da velocidade de varredura na técnica DPAdSV foi efetuada para melhorar a sensibilidade e precisão analítica.

### 6.5.1 Estudo do efeito do pH da solução de pré-concentração para BC300-CPE

A influência exercida pelo pH da solução de acetato usada na etapa de pré-concentração sobre adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  com o BC300-CPE foi investigada (Figura 16).

Conforme mostrado na Figura 16, o pH da solução de pré-concentração influenciou significativamente a resposta voltamétrica de ambos os íons metálicos. Em soluções com valores de pH abaixo de 3,0 não foram encontradas correntes de pico de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , indicando que esses íons não foram efetivamente adsorvidos pela superfície do eletrodo. Por outro lado, observou-se uma adsorção muito melhor destes íons na faixa de pH de 5,0 a 9,0.

Figura 16 - (A) Voltamogramas obtidos por DPAdSV para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  e (B) respectivas corrente de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor  $p = 0,05$ ) usando diferentes pHs da solução de pré-concentração. Condições: Etapa de pré-concentração:  $[\text{Cd}^{2+}] = 250,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Pb}^{2+}] = 34,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; Tempo: 15 min. Etapa de detecção eletroquímica: Eletrólito: solução acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 1 a 9); Potencial de deposição:  $-1,0 \text{ V}$ ; Tempo de deposição: 120s; DPV: Amplitude de pulso:  $100 \text{ mV}$ ; Tempo de pulso: 25 ms; Incremento de potencial:  $5 \text{ mV}$ ; Velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .



Fonte: Autora (2023)

Este comportamento pode ser entendido considerando o pH do ponto de carga zero (pHpzc). De acordo com este conceito, os cátions são mais eficientemente adsorvidos em superfícies carregadas negativamente, que são obtidas quando o pH da solução é maior que pHpzc. Se o pH da solução estiver abaixo do pHpzc (soluções mais ácidas), os cátions metálicos competem com os prótons pelos locais de sorção na superfície do biocarvão (OLIVEIRA et al.,

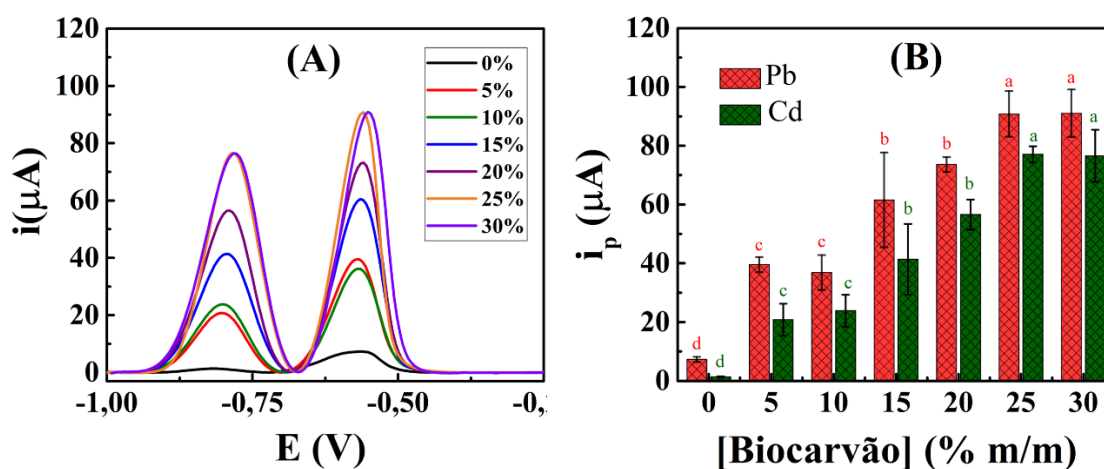
2021). Como consequência, os grupos fracamente ácidos na superfície do biocarvão tornam-se protonados, o que dificulta a adsorção do metal (CHEN et al., 2011).

Soluções mais alcalinas ( $\text{pH} > 9,0$ ) não foram avaliadas devido às reações de precipitação de ambos os íons. Considerando o teste de comparação de médias de Scott-Knott (Figura 16), as correntes de pico de íons de chumbo na faixa de pH de 7,0 a 9,0 foram maiores e estatisticamente equivalentes. Este resultado é relevante, uma vez que valores de pH neste intervalo são normalmente encontrados em amostras de água natural, o que poderia dispensar uma etapa de diluição ou correção de pH. O pH 7,0 foi o valor de pH da solução de pré-concentração selecionado nos próximos experimentos.

### 6.5.2 Estudo do efeito da porcentagem de biocarvão para BC300-CPE

O estudo do efeito da proporção entre BC300 e grafite na pasta de carbono nas correntes de pico dos metais é apresentado na Figura 17.

Figura 17 - (A) Voltamogramas obtidos por DPAdSV para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  e (B) respectivas correntes de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor  $p = 0,05$ ) usando diferentes porcentagens de biocarvão (0 a 30% m/m) na preparação do CPE. Condições: Etapa de pré-concentração:  $[\text{Cd}^{2+}] = 250,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Pb}^{2+}] = 34,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; Tempo: 15 min. Etapa de detecção eletroquímica: Eletrólito: solução acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7); Potencial de deposição:  $-1,0 \text{ V}$ ; Tempo de deposição: 120s; DPV: Amplitude de pulso: 100 mV; Tempo de pulso: 25 ms; Incremento de potencial: 5 mV; Velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .



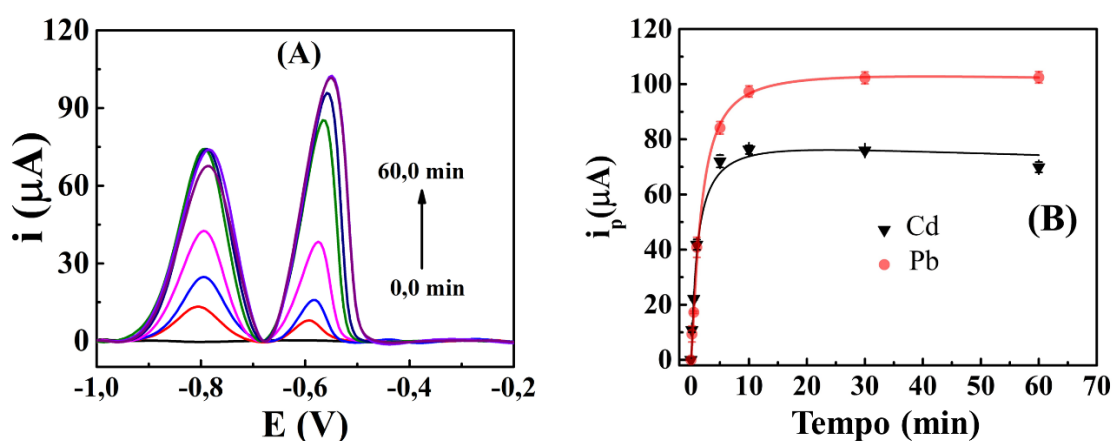
Fonte: Autora (2023)

Conforme apresentado (Figura 17B), a partir da porcentagem de 25% (m/m) de biocarvão a resposta eletroquímica na determinação de cádmio e chumbo se manteve estável, ou seja, o aumento na proporção de biocarvão não promoveu melhoria nas correntes de pico de ambos os metais. Os experimentos subsequentes foram realizados na proporção de 25% de biocarvão (m/m).

### 6.5.3 Estudo do efeito do tempo de pré-concentração para BC300-CPE

Posteriormente, a influência do tempo de pré-concentração foi avaliada de 0 a 60 min. Como mostrado na Figura 18, ambas correntes de pico aumentaram significativamente até 10 min e tornaram-se constantes até 60 min, o que indica que após 10 minutos foi estabelecida a condição de equilíbrio de adsorção para a concentração de ambos metais usada, sendo este tempo então utilizado nos experimentos subsequentes.

Figura 18 - (A) Voltamogramas obtidos por DPAdSV para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  e (B) respectivas correntes de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor  $p=0,05$ ) usando BC300-CPE (25% m/m) com diferentes tempos de pré-concentração. Condições: Etapa de pré-concentração:  $[\text{Cd}^{2+}] = 250,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Pb}^{2+}] = 34,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  variando o tempo de 0 a 60 min; Etapa de detecção eletroquímica: Eletrólito: solução tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7); Potencial de deposição:  $-1,0 \text{ V}$ ; Tempo de deposição: 120s; DPV: Amplitude de pulso:  $100 \text{ mV}$ ; Tempo de pulso:  $25 \text{ ms}$ ; Incremento de potencial:  $5 \text{ mV}$ ; Velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

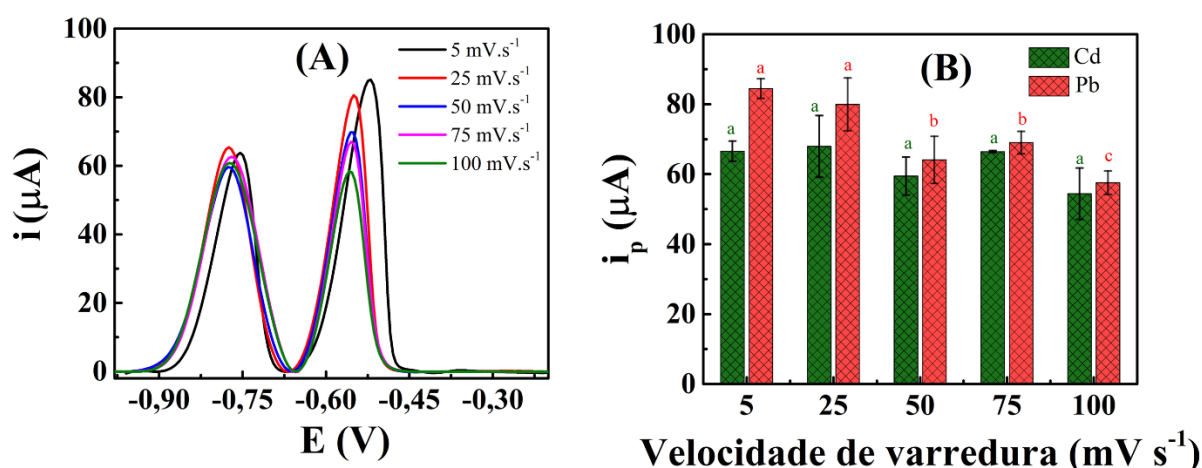


Fonte: Autora (2023)

#### 6.5.4 Estudo do efeito da velocidade de varredura para BC300-CPE

O efeito da velocidade de varredura da etapa de detecção eletroquímica foi investigado na faixa entre 5 e 100  $\text{mV s}^{-1}$  e o teste de comparação de médias de Scott-Knott e barra de desvio padrão foi realizado (Figura 19).

Figura 19 - (A) Voltamogramas obtidos por DPAdSV para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  e (B) respectivas correntes de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor  $p=0,05$ ) em diferentes velocidades de varredura (5 a 100  $\text{mV s}^{-1}$ ). Condições: Etapa de pré-concentração:  $[\text{Cd}^{2+}] = 50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Pb}^{2+}] = 6,89 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; Tempo: 10 min. Etapa de detecção eletroquímica: Eletrólito: solução acetato 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  (pH 7); Potencial de deposição: -1,0 V; Tempo de deposição: 120s; DPV: Amplitude de pulso: 100 mV; Tempo de pulso: 25 ms; Incremento de potencial: 5 mV; Velocidade de varredura: 5 a 100  $\text{mV s}^{-1}$ .



Fonte: Autora (2023)

Conforme apresentado, as diferentes velocidades de varredura não influenciaram as correntes de pico de  $\text{Cd}^{2+}$ . Para  $\text{Pb}^{2+}$ , as velocidades de varredura de 5 e 25  $\text{mV s}^{-1}$  apresentaram correntes de picos maiores, mas não apresentaram diferenças significativas entre si. Portanto, a taxa de 25  $\text{mV s}^{-1}$  foi adotada nos experimentos futuros. Todos os parâmetros otimizados estão resumidos na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros avaliados e otimizados para quantificação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por DPAdSV utilizando o eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão

| Parâmetro                                                                      | Faixa estudada                                         | Valor otimizado |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------|
| <b>Condições de pirólise (produção do biocarvão) e composição do BC300-CPE</b> | Temperatura final ( $^{\circ}\text{C}$ ):              | 300 – 800       |
|                                                                                | Taxa de aquecimento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ): | 10 – 30         |
|                                                                                | Tempo de aquecimento (min)                             | 20 – 50         |
|                                                                                | Porcentagem de biocarvão (wt. %):                      | 0 - 30          |
| <b>Etapa de pré-concentração</b>                                               | pH                                                     | 1,0 – 9,0       |
|                                                                                | Tempo (min)                                            | 0 – 60          |
| <b>Parâmetro de DPAdSV</b>                                                     | Velocidade de varredura ( $\text{mV s}^{-1}$ )         | 5 – 100         |

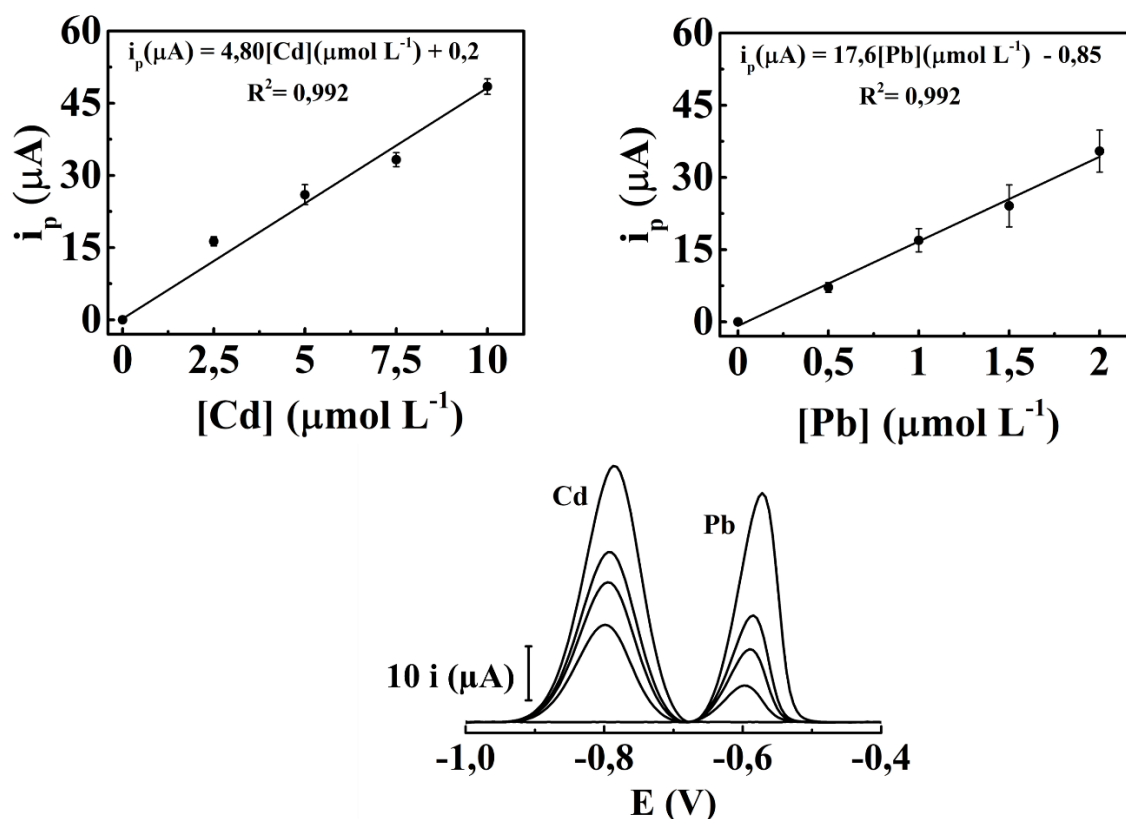
Fonte: Autora (2023)

## 6.6 Desempenho analítico do BC300-CPE

Usando as condições otimizadas da Tabela 6, as curvas analíticas para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foram obtidas registrando-se as correntes de pico em diferentes concentrações de cada íon metálico. Conforme mostrado na Figura 20, boas correlações lineares entre corrente de pico e a concentração do metal foram obtidas nos intervalos de concentração avaliados ( $R^2 = 0,992$ ).

O limite de detecção (LD) foi calculado como  $3 \times \text{SD}_B / \text{Sensibilidade}$  (MILLER; MILLER, 2010), em que  $\text{SD}_B$  é o desvio padrão obtido a partir de dez medições de solução em branco (eletrólito) no valor do potencial de pico de cada metal. Os valores de LD encontrados foram de  $15,0 \text{ nmol L}^{-1}$  ( $1,7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $1,0 \text{ nmol L}^{-1}$  ( $0,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) para  $\text{Pb}^{2+}$ . Assim, o BC300-CPE/DPAdSV é promissor para monitorar cádmio e chumbo em água potável, uma vez que os valores de LD atendem os valores máximos permitidos pela Organização Mundial da Saúde, que são de 3,0 e  $10,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente (WHO, 2022) e pelo Ministério da Saúde brasileiro, que adota os mesmos valores (BRASIL, 2021).

Figura 20 – Voltamogramas obtidos por DPAdSV na presença de diferentes concentrações de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $2,5\text{--}10,0\ \mu\text{mol L}^{-1}$ ) e  $\text{Pb}^{2+}$  ( $0,5\text{--}2,0\ \mu\text{mol L}^{-1}$ ) obtidos com BC300-CPE e condições otimizadas (Tabela 6). Inserções: Respectivos gráficos analíticos usando a corrente de pico média  $\pm$  desvio padrão ( $n = 3$ ).



Fonte: Autora (2023)

Adicionalmente, a repetibilidade e a reprodutibilidade inter-eletrodo foram estimadas respectivamente por meio de cinco medições consecutivas usando o mesmo eletrodo e uma medição em cinco eletrodos diferentes, na presença de  $5,0\ \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $1,0\ \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ . A Tabela 7 resume os valores de desvio padrão relativo (RSD) obtidos e outros parâmetros analíticos. Todos os valores de RSD foram inferiores a 5% em ambos os estudos, o que confirma a precisão do método proposto.

Tabela 7 - Características analíticas do BC-CPE otimizado para a determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por DPAdsV.

| <b>Parâmetros Analíticos</b>                          | <b><math>\text{Cd}^{2+}</math></b> | <b><math>\text{Pb}^{2+}</math></b> |
|-------------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Sensibilidade ( $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ ) | 4,8                                | 17,6                               |
| LD ( $\text{nmol L}^{-1}$ )                           | 15,0                               | 1,0                                |
| LQ ( $\text{nmol L}^{-1}$ )                           | 50,1                               | 3,5                                |
| $R^2$                                                 | 0,992                              | 0,992                              |
| Repetibilidade (% RSD; n = 5)                         | 1,7                                | 4,5                                |
| Reprodutibilidade intereletrodo (%RSD; n=5)           | 3,9                                | 4,4                                |

Fonte: Autora (2023)

A Tabela 8 compara as principais características analíticas do BC300-CPE e outros eletrodos da literatura para a determinação individual e/ou simultânea de  $\text{Cd}^{2+}$  e/ou  $\text{Pb}^{2+}$ . Os valores de LD obtidos com o BC300-CPE foram menores do que a maioria dos eletrodos modificados com materiais mais caros (por exemplo, nanodiamantes) ou biocarvão de outras fontes de biomassa. Este resultado é animador, considerando que o precursor do biocarvão utilizado, a casca de café, é um resíduo com potencial de contaminação ambiental que poderá ser reutilizado para a determinação de íons de metais pesados.

Tabela 8 - Comparação do eletrodo proposto com outros semelhantes para a determinação de  $\text{Cd}^{2+}$  e/ou  $\text{Pb}^{2+}$ .

| Eletrodo                                          | Técnica | LD <sup>1</sup><br>(nmol L <sup>-1</sup> ) |                  | LR <sup>2</sup><br>(μmol L <sup>-1</sup> ) |                  | Referência                          |
|---------------------------------------------------|---------|--------------------------------------------|------------------|--------------------------------------------|------------------|-------------------------------------|
|                                                   |         | Cd <sup>2+</sup>                           | Pb <sup>2+</sup> | Cd <sup>2+</sup>                           | Pb <sup>2+</sup> |                                     |
| BC <sub>COQ</sub> -CPE <sup>3</sup>               | DPAdSV  | 69,0                                       | 9,8              | 0,25–50,0                                  | 0,05–0,1         | (SUGUIHIRO et al., 2013)            |
| nBi-BC <sub>COQ</sub> -CPE <sup>4</sup>           | DPAdSV  | –                                          | 1,4              | –                                          | 0,05–1,0         | (AGUSTINI et al., 2015)             |
| ACf-CPEB <sup>5</sup>                             | DPAdSV  | –                                          | 4,5              | –                                          | 0,13–2,4         | (OLIVEIRA et al., 2021)             |
| ND-BC-CTS/GCE <sup>6</sup>                        | SWASV   | 110,0                                      | 56,0             | 1,0–75,0                                   | 0,25–6,0         | (WONG et al., 2020)                 |
| CB-Nafion/GCE <sup>7</sup>                        | DPAdSV  | 8,0                                        | 4,8              | 0,006–1,0                                  | 0,006–1,0        | (XIE et al., 2018)                  |
| Bi-GN-Nafion/GCE <sup>8</sup>                     | DPAdSV  | 17,8                                       | 96,5             | 0,013–0,27                                 | 0,002–0,3        | (LI et al., 2009)                   |
| Mo/2L-IPGE <sup>9</sup>                           | SWASV   | 0,42                                       | 1,4              | 0,01–0,21                                  | 0,01–0,21        | (GUENANG et al., 2020)              |
| MGPE-AC <sup>10</sup>                             | SWASV   | 55,8                                       | 45,5             | 0,1–0,2                                    | 0,1–0,2          | (PALISOC; ESTIOKO; NATIVIDAD, 2018) |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CPE <sup>11</sup> | DPV     | 44,4                                       | 24,1             | 0,089–0,89                                 | 0,048–0,48       | (PAULIUKAITE et al., 2002)          |
| CA/RGO-GCE <sup>12</sup>                          | SWV     | 350                                        | 45               | 4,45–8,93                                  | 0,48–20,72       | (GÖDE et al., 2017)                 |
| PMTB <sup>13</sup>                                | DPV     | 1,45                                       | 0,86             | 4,34–311,95                                | 2,6–370,34       | (MANIKANDAN; NARAYANAN, 2019)       |
| Bi/CP/GCE <sup>14</sup>                           | SWASV   | 223                                        | 48,3             | 0,45–4,45                                  | 0,12–2,4         | (PHAL et al., 2021)                 |
| PGA/cCNSs/GCE <sup>15</sup>                       | DPASV   | 1,16                                       | 0,72             | 0,08–8,9                                   | 0,04–4,82        | (WEI et al., 2021)                  |
| Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CPE <sup>16</sup> | DPV     | 84,0                                       | 88,0             | 0,3–80,0                                   | 0,3–80,0         | (EL-FATAH et al., 2022)             |
| BC300-CPE                                         | DPAdSV  | 15,0                                       | 1,0              | 2,5–10,0                                   | 0,5–2,0          | Este trabalho                       |

<sup>1</sup>Limite de detecção; <sup>2</sup>Faixa linear (linear range); <sup>3</sup>CPE modificado com óleo de mamona; <sup>4</sup>CPE modificado com óleo de mamona e nano bismuto; <sup>5</sup>CPE modificado com biocarvão ativado borra café modified; <sup>6</sup>eletrodo de carbono vítreo modificado com nanodiamantes, biocarvão e composto de quitosana; <sup>7</sup>GCE modificado com negro de fumo e nanofilme; <sup>8</sup>GCE modificado com bismuto, nanotubos de grafeno e filme composto de Nafion; <sup>9</sup>eletrodo de grafeno impresso a jato de tinta modificado por um filme fino de montmorilonita; <sup>10</sup>eletrodo de pasta de grafeno multicamada modificado com carvão ativado; <sup>11</sup>eletrodo de pasta de carbono modificado com trióxido de bismuto; <sup>12</sup>eletrodo de carbono vítreo modificado por óxido de grafeno reduzido funcionalizado por calixareno; <sup>13</sup>eletrodo modificado com filme de poli(metil timol azul); <sup>14</sup>GCE modificado com bi/carboxifenil; <sup>15</sup>GCE modificado com nanotubos de carbono funcionalizados eletrodepositados; <sup>16</sup>CPE modificado com nanopartículas de óxido de gálio;

Fonte: Autora (2023)

Além disso, o BC-CPE foi avaliado usando a pontuação *Eco-Scale* (GAŁUSZKA et al., 2012). Essa métrica, baseada no cálculo de pontos de penalidade (PPs), determina se uma abordagem analítica pode ser categorizada como verde/sustentável. Esses PPs referem-se, entre outros aspectos, ao perigo dos reagentes empregados, requisitos de energia e quantidade de resíduos produzidos. Um método ecológico perfeito é aquele que recebe uma pontuação de 100 pontos na escala ecológica. A pontuação de um método real foi calculada (Tabela 9) deduzindo o número total de PPs do valor ideal (pontuação *Eco-Scale* = 100 – PPs).

Tabela 9 - Pontos de penalidade para determinar grau verde da abordagem aqui proposta (síntese de biocarvão e método eletroanalítico).

| Reagente                                                            | Número de pictogramas    | Palavra de sinal      | Pontos de penalização |
|---------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Ácido acético (0,1 mol L <sup>-1</sup> )                            | 3                        | Perigo                | 6                     |
| Acetato de sódio (0,1 mol L <sup>-1</sup> )                         | 0                        | -                     | 0                     |
| Ácido clorídrico (0,1 mol L <sup>-1</sup> )                         | 2                        | Perigo                | 4                     |
| Solução padrão de Pb <sup>2+</sup> (faixa de µmol L <sup>-1</sup> ) | 2                        | Perigo                | 4                     |
| Solução padrão de Cd <sup>2+</sup> (faixa de µmol L <sup>-1</sup> ) | 4                        | Perigo                | 8                     |
| Grafite em pó                                                       | 2                        | Aviso                 | 2                     |
| Óleo mineral                                                        | 0                        | -                     | 0                     |
| Instrumentos/técnica                                                | Energia utilizada        | Pontos de penalização |                       |
| Análise voltamétrica                                                | < 0,1 kWh por amostra    | 0                     |                       |
| Impressora 3D para produção de acessórios                           | < 0,1 kWh por amostra    | 0                     |                       |
| Geladeira para armazenamento de soluções                            | ≤ 1,5 kWh por amostra    | 1                     |                       |
| Mufla para pirólise de biomassa                                     | < 0,1 kWh por amostra    | 0                     |                       |
| Outras condições                                                    | Estado                   | Pontos de penalização |                       |
| Desperdício                                                         | 1 - 10 mL por amostra    | 3                     |                       |
| Riscos ocupacionais                                                 | Processo de hermetização | 0                     |                       |
| <b>Total de pontos de penalização:</b>                              |                          |                       | <b>28</b>             |
| <b>Pontuação total da Escala Ecoanalítica:</b>                      |                          |                       | <b>72</b>             |

Fonte: Autora (2023)

Conforme detalhado na Tabela 9, o *Eco-Score* calculado para a abordagem completa (síntese de biocarvão e eletroanálise de Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>) foi 72, o que representa valor próximo de excelente (VAN AKEN; STREKOWSKI; PATINY, 2006).

Vale ressaltar que a maioria dos PPs são atribuídos ao uso de soluções padrão dos analitos, que, por serem metais tóxicos, diminuem substancialmente a pontuação desta abordagem e, mesmo assim, a nova abordagem eletroanalítica aqui proposta obteve classificação verde/sustentável.

Por outro lado, o procedimento de síntese apresentou um valor ideal, pois não consome nenhum produto químico e nem requer uso massivo de energia. Embora os métodos eletroanalíticos sejam frequentemente considerados como procedimentos verdes, essa classificação geralmente é realizada qualitativamente sem o uso de protocolos métricos. Nesse sentido, a *Eco-Scale* é uma ferramenta interessante que oferece uma metodologia quantificável para certificar uma abordagem analítica como verde.

## 6.7 Determinação de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ em amostras de água empregando BC300-CPE

O BC300-CPE foi aplicado para quantificar  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  simultaneamente em três amostras de água (potável, subterrânea e fluvial) usando os parâmetros DPAdSV otimizados e o método de adição padrão. Em todas as amostras de água estes íons estavam abaixo dos respectivos LD, então as amostras foram fortificadas com 5,0 e 1,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , respectivamente (Tabela 10). A Tabela 10 mostra que os valores de recuperação obtidos nas amostras fortificadas variaram de 81,5 a 122,8%, o que indica a exatidão do BC300-CPE /DPAdSV proposto (AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS, 2016).

Tabela 10 - Valores de recuperação (média  $\pm$  SD;  $n = 3$ ) para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  alcançados com BC300-CPE por DPADsV sob condições otimizadas.

| Amostra          | Concentração inicial ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) |                  | CT <sup>1</sup> fortificada ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) |                  | Recuperação ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) |                  | Recuperação (%)   |                   |
|------------------|-------------------------------------------------|------------------|--------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|
|                  | $\text{Cd}^{2+}$                                | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{Cd}^{2+}$                                       | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{Cd}^{2+}$                       | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{Cd}^{2+}$  | $\text{Pb}^{2+}$  |
| Água Potável     |                                                 |                  |                                                        |                  | $5,5 \pm 0,57$                         | $1,03 \pm 0,06$  | $110,31 \pm 1,40$ | $103,66 \pm 6,79$ |
| Água subterrânea | < LD                                            | < LD             | 5,0                                                    | 1,0              | $5,02 \pm 0,12$                        | $0,81 \pm 0,06$  | $100,50 \pm 2,47$ | $81,53 \pm 6,67$  |
| Água de rio      |                                                 |                  |                                                        |                  | $6,13 \pm 0,11$                        | $0,95 \pm 0,20$  | $122,79 \pm 2,35$ | $95,40 \pm 20,49$ |

<sup>1</sup>CT: concentração teórica

Fonte: Autora (2023)

## 7 CONCLUSÕES

Este trabalho propôs um eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão de casca de café, que foi utilizado para a determinação simultânea e sensível de íons cádmio e chumbo. Os experimentos eletroquímicos e as análises estatísticas apresentados demonstram que a casca de café pirolisada a 300 °C por 50 minutos e com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min produziu o biocarvão com as melhores propriedades adsorptivas para ambos os íons. O eletrodo e método otimizados apresentaram limites de detecção para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  que atendem aos valores máximos permitidos em água potável na legislação brasileira e mundial. O BC300-CPE/DPAdSV teve sua exatidão comprovada pelas porcentagens de recuperação quando usado em amostras de água reais. O fato de reciclar resíduo com potencial de contaminação ambiental para a modificação do eletrodo, associado ao seu baixo custo de fabricação e ao seu processo de produção verde são algumas vantagens atraentes para o uso deste novo sensor visando a

determinação de baixas concentrações de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em amostras ambientais, o que abre perspectivas para a eletroanálise de muitos outros contaminantes em níveis de traços.

## Capítulo 2

---

# Compósito de biocarvão/grafite/acrilonitrilo butadienoestireno (BC-G-ABS) para determinação de carbendazim

## 8 MATERIAL E MÉTODOS

A partir dos estudos apresentados no capítulo 1 foi possível identificar que a inclusão de biocarvão de casca de café na pasta de carbono do CPE aumentou consideravelmente a sensibilidade para a determinação de íons metálicos. Entretanto, também é objetivo desta tese avaliar a capacidade deste biocarvão em interagir com contaminantes orgânicos. Deste modo, escolheu-se o carbendazim, um fungicida largamente empregado na produção agrícola, atualmente considerado um micropoluentes emergente. Além disso, objetivou-se utilizar um compósito que apresentasse uma fabricação mais rápida e automatizada, uma vez que o CPE tem produção artesanal e tediosa. Deste modo, neste segundo capítulo da tese foi utilizado um compósito baseado em substratos em acrilonitrila butadieno estireno (ABS) impressos em 3D com posterior revestimento da superfície com um compósito fluído condutor contendo biocarvão, grafite, acetona e ABS, denominado BC-G-ABS. Este compósito apresenta algumas vantagens, tais como: fabricação mais rápida devido impressão de substrato automatizada, superfície do eletrodo mais rígida, resistente e duradoura, utilização após simples polimento, sem necessidade de ativação, ausência de etapa de pré-concentração; ausência de etapa de limpeza após cada uso e utilização de apenas 200 µL de amostra.

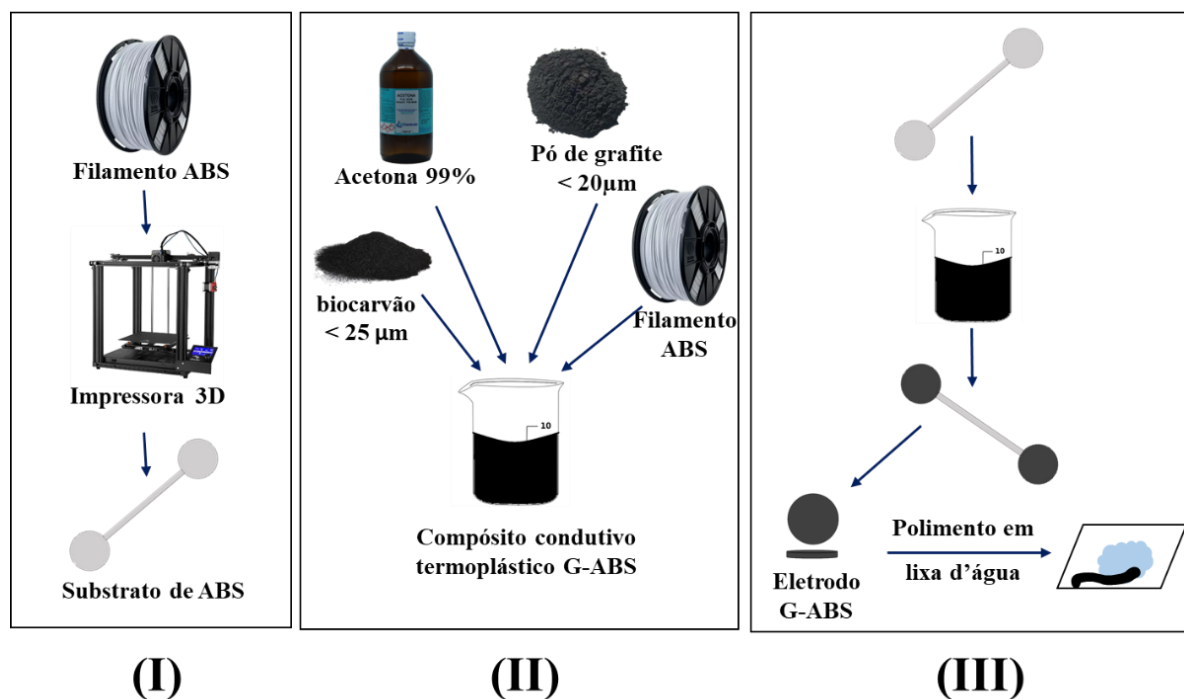
Foram preparados e caracterizados os seguintes compósitos de trabalho: eletrodo de grafite/acrilonitrilo butadienoestireno (G-ABS) e eletrodo de grafite/acrilonitrilo butadienoestireno modificado com biocarvão (BC-G-ABS). O modificador usado foi o biocarvão S3 (Tabela 4) e o compósito foi denominado BC300-G-ABS.

### **8.1 Preparação dos compósitos G-ABS e BC300-G-ABS**

A preparação dos compósitos de trabalho G-ABS e BC300-G-ABS seguiu a metodologia adaptada da literatura (PETRONI et al., 2021) e ilustrada na Figura 21: para fabricação do compósito, o pó de grafite e o ABS foram misturados em um béquer de vidro na proporção de 55/45% m/m respectivamente; em seguida foram adicionados 5 mL de acetona ao béquer de vidro, que foi selado com parafilme e o compósito foi mantido em agitação magnética controlada por 10 minutos com o objetivo de dissolver o ABS e homogeneizar a mistura; posteriormente, os substratos em ABS impressos por impressora 3D foram imersos sete vezes, durante 5 segundos cada vez, no béquer contendo o compósito; por fim, aguardou-se 72 horas para a secagem do G-ABS e a evaporação do solvente e, em seguida, fez-se o polimento da superfície dos compósitos em lixa granulométrica 4.000 em presença de água deionizada.

A preparação dos compósitos de trabalho BC300-G-ABS seguiu a mesma metodologia, porém misturou-se pó de grafite, biocarvão e ABS na proporção 45/10/45% m/m respectivamente (PETRONI et al., 2021). Posteriormente esta proporção foi otimizada.

Figura 21 - Etapas para fabricação dos compósitos G-ABS e BC300-G-ABS: (I) utiliza-se uma impressora 3D FDM para produzir o substrato dos compósitos em ABS não condutivo; (II) os substratos são revestidos com o compósito condutivo termoplástico desenvolvido e (III) após a evaporação do solvente, os compósitos sólidos obtidos são lixados e estão prontos pra uso.



Fonte: Autora (2023)

## 8.2 Caracterização dos compósitos G-ABS e BC300-G-ABS

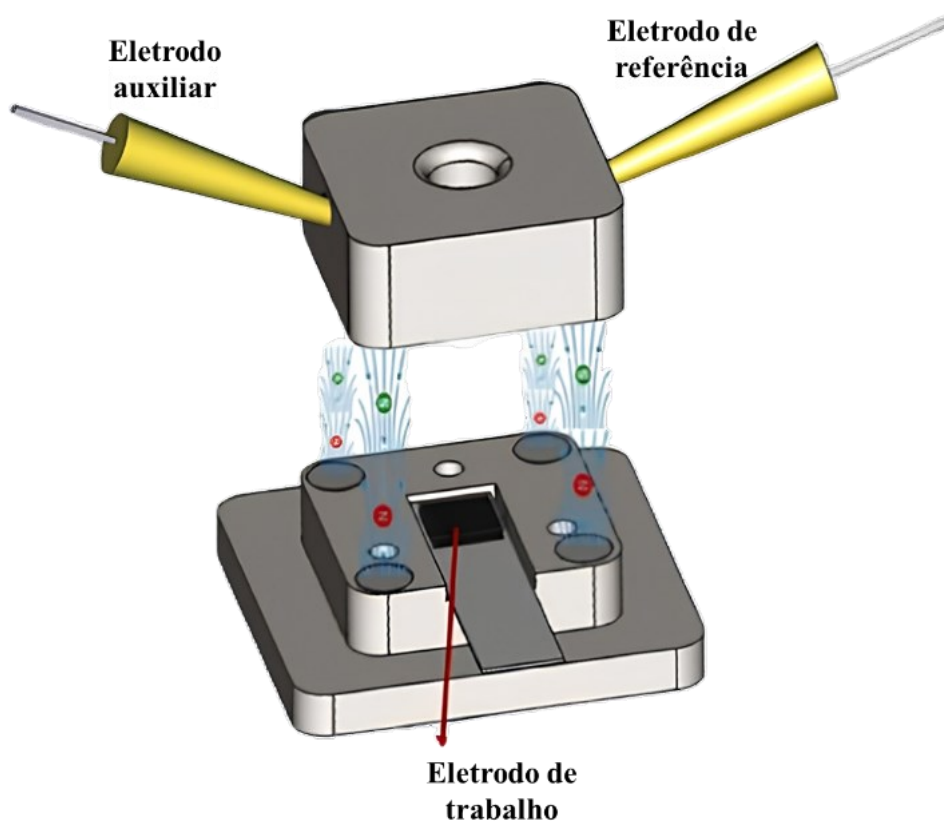
Os compósitos G-ABS e BC300-G-ABS foram caracterizados por EIS, MEV E MEV-EDS e pelo cálculo da AEA conforme metodologias descritas no Capítulo 1.

## 8.3 Medidas Eletroquímicas para quantificação de carbendazim nos compósitos G-ABS e BC300-G-ABS

As medições eletroquímicas foram realizadas em temperatura ambiente usando o potenciostato portátil pocketSTAT (IviumSoft™) e uma célula eletroquímica miniaturizada de ABS impressa em 3D (Figura 22). A célula, desenvolvida por Novais et al. (2024), possui dimensões pequenas (6 x 6 cm) e um volume de trabalho reduzido (0,2 a 1,0 mL); é altamente prática e de montagem rápida, selada por ímãs e um único parafuso. Pode ser montada com qualquer eletrodo de trabalho planar, evitando vazamentos ou rupturas. Nesta tese, foram

utilizados os compósitos avaliados como eletrodo de trabalho (BC300-G-ABS e G-ABS), Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub> como eletrodo de referência e fio de platina como eletrodo auxiliar.

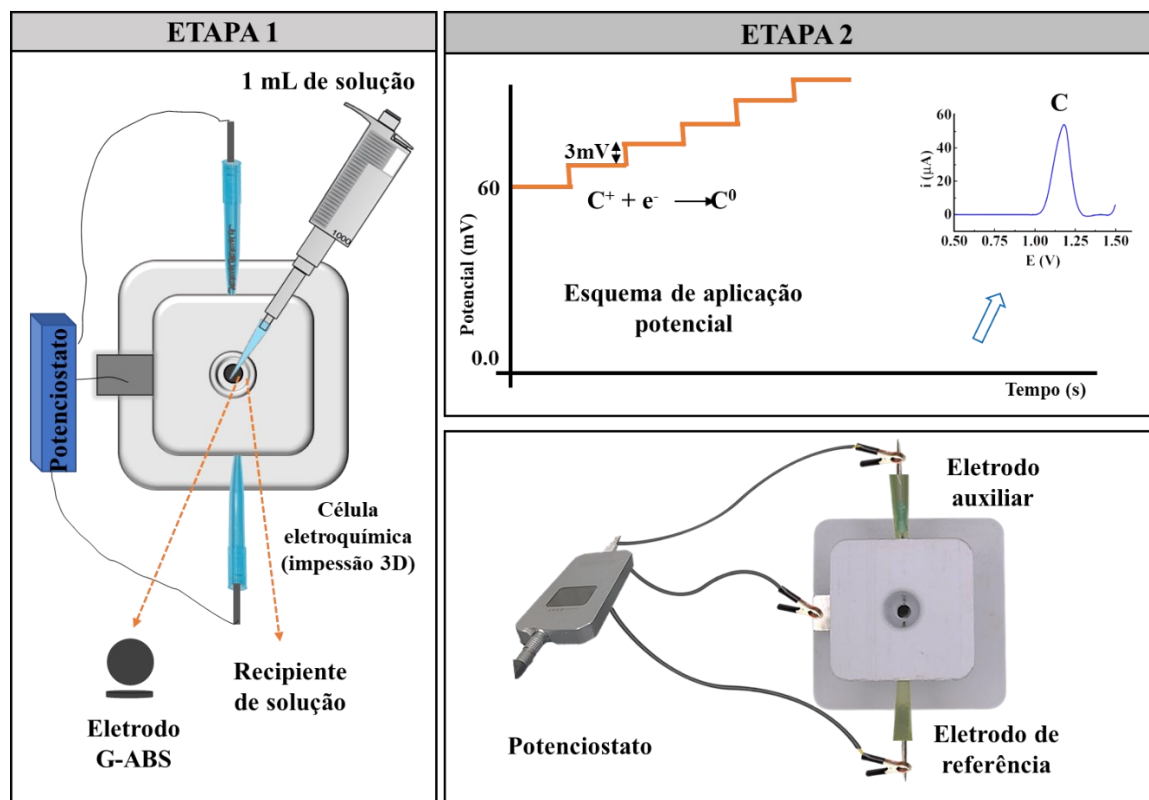
Figura 22 - Esquema da célula impressa em ABS.



Fonte: Adaptado de (NOVAIS et al., 2024)

A Figura 23 mostra as etapas experimentais do procedimento voltamétrico proposto para determinação de carbendazim pelo compósito G-ABS com e sem modificação. A determinação de CBZ foi realizada por SWV, por ser uma técnica mais sensível e em Britton-Robinson (tampão BR) pH 6,0 na concentração de 0,04 mol L<sup>-1</sup> (HERNANDEZ et al., 1996).

Figura 23 – Etapas experimentais para o procedimento voltamétrico proposto. Etapa 1: montagem da célula eletroquímica e adição de 0,2 mL de amostra. Etapa 2: Redução do carbendazim por SWV e geração da corrente de pico correspondente.



Fonte: Autora (2023)

#### 8.4 Estudo do transporte de massa

Com o propósito de entender o tipo de transporte do material eletroativo (CBZ) para a superfície do compósito G-ABS, foram realizadas voltametrias cíclicas com variação das velocidades de varredura de 5 a 300  $\text{mV s}^{-1}$ , na presença de 100  $\text{mol L}^{-1}$  de CBZ e tampão BR 0,04  $\text{mol L}^{-1}$  (pH 6).

#### 8.5 Otimização para determinação de carbendazim por SWV

Com o intuito de determinar a configuração experimental mais eficaz em termos de corrente de pico do CBZ, foram realizadas otimizações em diversos parâmetros das medidas eletroquímicas. Os parâmetros otimizados incluíram o pH ideal da solução de análise, a porcentagem (m/m) mais apropriada de biocarvão na composição do compósito, os tipos de

tampões utilizados como eletrólitos na análise, bem como a otimização dos parâmetros da SWV, tais como o incremento de potencial, a frequência e a amplitude de pulso.

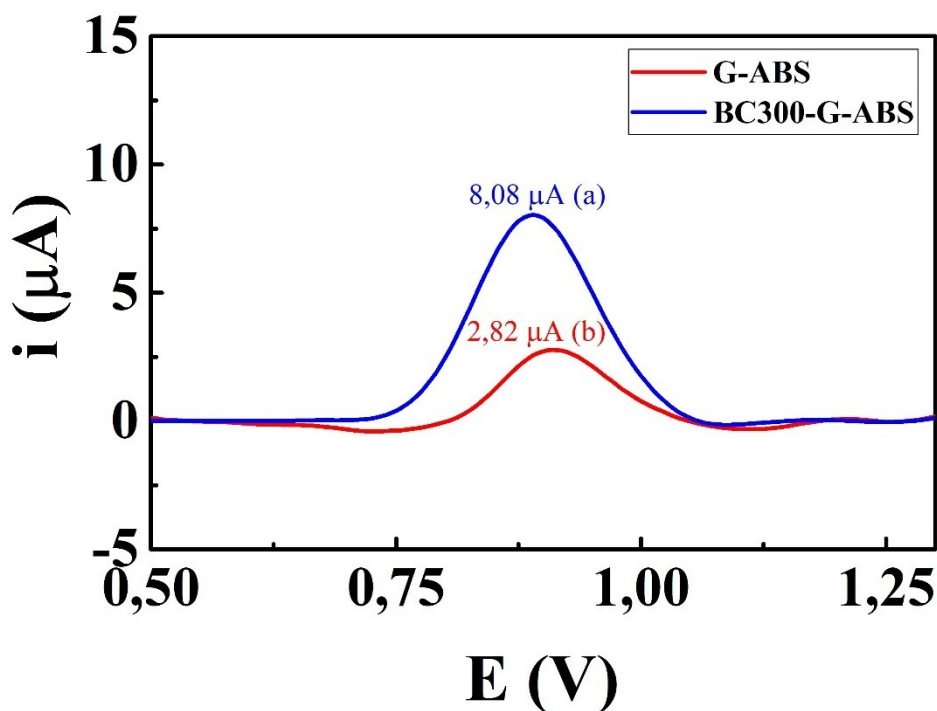
Os estudos sobre a influência do pH da solução de análise foram conduzidos usando soluções BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> contendo 135 µmol L<sup>-1</sup> de CBZ, variando o pH na faixa de 1 a 9. Para avaliar a influência da solução como eletrólito, três tipos de soluções amplamente mencionados na literatura de sensores para determinação de CBZ foram usados (ARRUDA; LIMA; CARDOSO, 2016; DONG et al., 2014; HERNANDEZ et al., 1996; MALODE et al., 2020; MAXIMIANO; CARDOSO; ARRUDA, 2016; ÖZCAN; HAMID; ÖZCAN, 2021; RAZZINO et al., 2015; SANT'ANNA et al., 2020; SUSSUCHI et al., 2019; TEADOUM et al., 2016). Estas soluções incluíram tampão BR 0,1 mol L<sup>-1</sup>, solução acetato 0,01 mol L<sup>-1</sup> e solução fosfato 0,2 mol L<sup>-1</sup>, que foram testados em pH 2 (otimizado), contendo 100 µmol L<sup>-1</sup> de CBZ.

Os ensaios para otimização da porcentagem de biocarvão foram conduzidos, variando a proporção de 0 a 30% (m/m), em solução fosfato 0,2 mol L<sup>-1</sup>, com pH 2, na presença de 100 µmol L<sup>-1</sup> de CBZ. Os ensaios de otimização dos parâmetros da técnica foram realizados utilizando BC300-G-ABS com a porcentagem otimizada de 10% de biocarvão (m/m), em solução fosfato 0,2 mol L<sup>-1</sup>, com pH ajustado para 2 e na presença de 100 µmol L<sup>-1</sup> de CBZ.

## 9 RESULTADOS

Os primeiros experimentos para determinação de CBZ por SWV foram conduzidos usando G-ABS e BC300-G-ABS na presença de solução de CBZ 100 µmol L<sup>-1</sup> em pH 6. Conforme mostrado na Figura 24, a modificação do G-ABS com biocarvão resultou em um aumento de 2,86 vezes na corrente de pico durante a detecção do CBZ por SWV, indicando uma significativa intensificação na interação do contaminante com a superfície do compósito. Mesmo o compósito modificado com o material pirolisado tendo apresentado melhor resultado em termos de corrente de pico de CBZ, os próximos estudos de adsorção foram realizados também com G-ABS. Após a etapa de otimização da porcentagem de biocarvão no compósito, somente o eletrodo modificado otimizado foi estudado.

Figura 24 - Voltamogramas obtidos por SWV na presença  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ utilizando G-ABS e BC300-G-ABS com 10% m/m do modificador e teste de comparação de médias de scott-knott (valor  $p=0,05$ ). Condições: Eletrólito: solução tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 6); Amplitude de pulso: 80 mV; Incremento de potencial: 5 mV; Frequência: 25hz.



Fonte: Autora (2023)

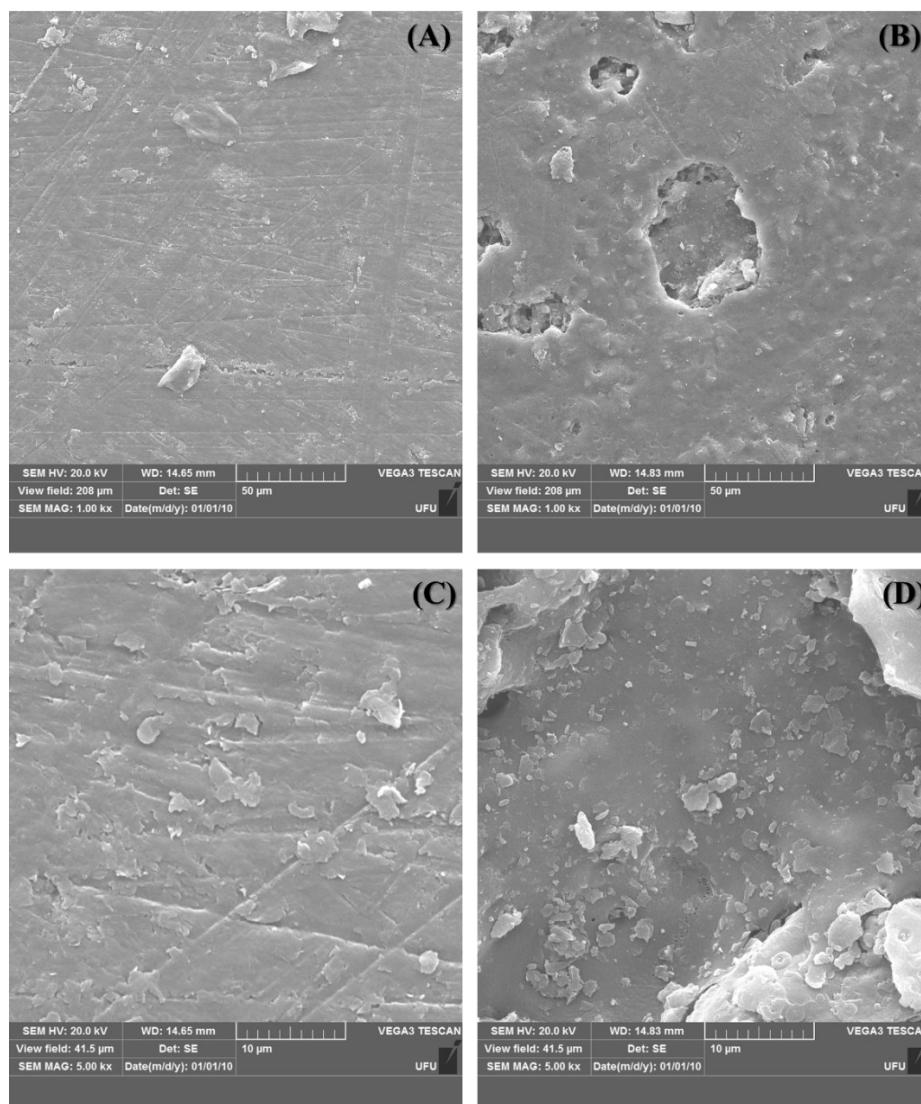
## 9.1 Caracterização G-ABS e BC300-G-ABS

Os eletrodos G-ABS e BC300-G-ABS foram caracterizados por MEV, MEV-EDS, EIS, cálculo de AEA e estudo de transporte de massa.

### 9.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia e composição química qualitativa para a superfície dos compósitos G-ABS e BC300-G-ABS foram investigados por MEV (Figura 25A a 25D) e MEV-EDS (Figura 25E e 25F).

Figura 25 - Imagens MEV obtidas com ampliação de 1.000 vezes para (A) G-ABS e (B) BC300-G-ABS e ampliação de 5.000 vezes para (C) G-ABS e (D) BC300-G-ABS. Espectros de EDS correspondentes para (E) G-ABS e (F) BC300-G-ABS. A proporção de biocarvão no BC300-GABS é de 10% m/m.



**(E)**

| Elemento     | Porcentagem (%) |
|--------------|-----------------|
| <b>C</b>     | 99,83           |
| <b>Ca</b>    | 0,17            |
| <b>Total</b> | 100,00          |

**(F)**

| Elemento     | Porcentagem (%) |
|--------------|-----------------|
| <b>C</b>     | 91,19           |
| <b>K</b>     | 4,02            |
| <b>O</b>     | 3,82            |
| <b>Ca</b>    | 0,52            |
| <b>Mg</b>    | 0,25            |
| <b>Ti</b>    | 0,15            |
| <b>Al</b>    | 0,14            |
| <b>Total</b> | 100,00          |

Os resultados observados nas imagens MEV para o compósito modificado com biocarvão (Figuras 25B e 25D) e para o compósito sem modificação (Figuras 25A e 25C) trazem informações importantes sobre a morfologia e estrutura superficial desses compósitos.

No BC300-G-ABS, a introdução do biocarvão de casca de café resultou em uma configuração mais complexa e estruturada da superfície em comparação com o G-ABS não modificado. Essa modificação promoveu a formação de uma superfície mais heterogênea, porosa e texturizada, possivelmente gerando uma área superficial aumentada; o que pode ser atribuído à natureza porosa e à configuração microestrutural característica do biocarvão. Esta superfície diferenciada do BC300-G-ABS pode aumentar a área disponível para interação molecular, favorecendo a adesão e interação do carbendazim com a superfície do compósito; o que pode resultar em uma eficiência aprimorada na detecção de CBZ por SWV, ampliando a sensibilidade e seletividade analítica.

Os resultados da análise por EDS para G-ABS (Figura 25E) e BC300-G-ABS (Figura 25F) revelam diferenças significativas na composição elementar.

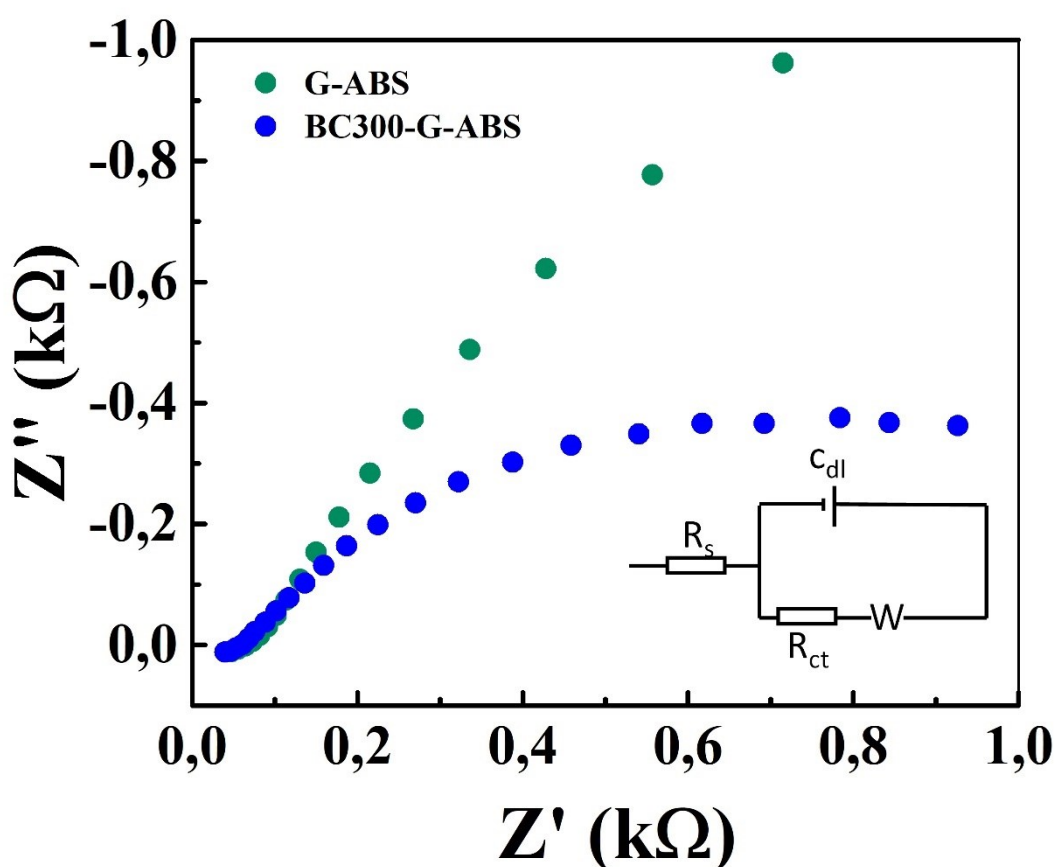
No compósito GABS, a predominância de carbono (99,83%) é notável, com uma presença residual de cálcio (0,17%). Essa composição sugere uma matriz principal de polímero ABS recoberta com grafite, evidenciando uma estrutura que pode ser considerada mais homogênea em termos de grupos funcionais.

Já no compósito BC300-GABS, observa-se uma alteração na composição em relação ao G-ABS. Embora o carbono (91,19%) ainda seja o componente dominante, há a inclusão significativa de potássio (4,02%), oxigênio (3,82%), cálcio (0,52%), magnésio (0,25%), titânio (0,15%) e alumínio (0,14%). Essas variações sugerem uma modificação na estrutura, possivelmente devido à adição de biocarvão, resultando em uma composição mais diversificada e complexa em termos de grupos funcionais. A presença dos elementos adicionais (C, K, O, Ca, Mg, Ti e Al) provenientes do biocarvão podem modificar as propriedades de superfície e favorecer a interação com o analito.

### 9.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A Figura 26 apresenta os gráficos de Nyquist das medições de EIS, para G-ABS, e BC300-GABS.

Figura 26 - Gráficos de Nyquist e modelagem de circuito equivalente (Randles, inserção) com elementos de circuito (C: capacitor, R: resistores, W: impedância de Warburg) para G-ABS e BC300-G-ABS com 10% m/m de biocarvão. Condições: Faixa de frequência: 10 kHz a 1 Hz; Amplitude de pulso: 10 mV; Presença de 1:1 mmol L<sup>-1</sup> K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> em 0,1 mol L<sup>-1</sup> KCl.



Fonte: Autora (2023)

Os resultados da análise EIS (Figura 26) revelam diferenças significativas nas resistividades das interfaces compósito/solução dos materiais testados. Os semicírculos foram ajustados para determinar as resistências à transferência de carga ( $R_{ct}$ ), obtendo-se valores de 264,2  $\Omega$  para o G-ABS e 568,5  $\Omega$  para o BC300-G-ABS. Esses valores de  $R_{ct}$  refletem diretamente a resistividade das interfaces, sendo a elevação observada no eletrodo modificado com biocarvão atribuível à incorporação deste modificador, que resulta no aumento da resistência à condução de elétrons pelo eletrodo modificado, sem comprometer a interação deste com o analito (SILVA, 2023), conforme elucidado na seção 9.1.3, a ser discutida a seguir.

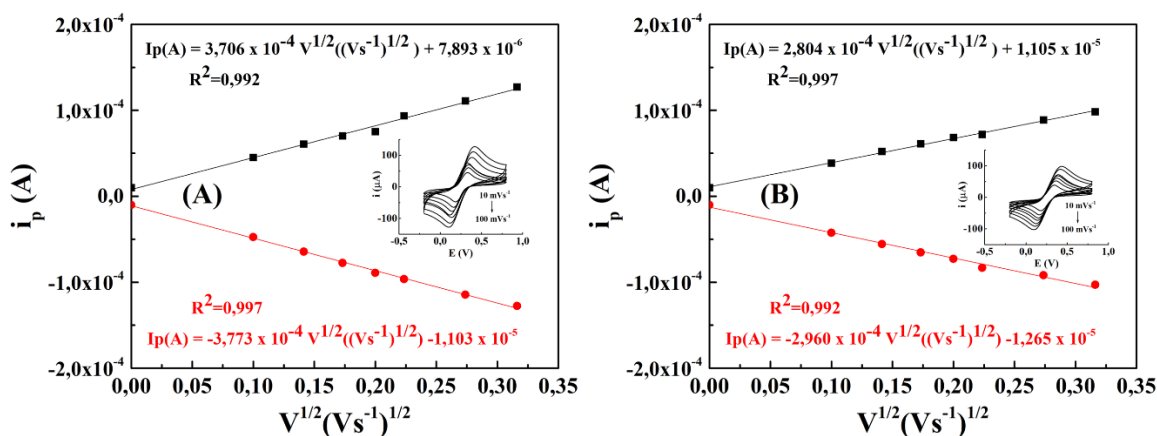
É relevante destacar que os eletrodos G-ABS e BC300-G-ABS demonstraram ser consideravelmente mais resistivos do que os eletrodos mencionados no capítulo 1. Essa diferença decorre da metodologia de produção do CPE e BC-CPE, a qual, devido à espessura da pasta de carbono, confere uma maior permeabilidade a esses eletrodos em comparação com o G-ABS e BC300-G-ABS. Devido ao substrato 3D, estes últimos apresentam uma menor permeabilidade, resultando em interações limitadas apenas à interface eletrodo-analito. Este aspecto provavelmente dificulta a transferência de carga.

O compósito G-ABS mostrou menor resistência à transferência de carga em comparação ao compósito modificado. É crucial relembrar a discussão realizada na seção 6.4.2, destacando a importância de não atribuir apenas à resistividade uma melhor resposta eletroquímica do compósito. É fundamental considerar características específicas do biocarvão, como os grupos funcionais presentes, a porosidade e a área superficial, que podem influenciar significativamente seu desempenho.

### 9.1.3 Cálculo da área eletroquimicamente ativa do G-ABS e BC300-G-ABS

Ao representar graficamente as correntes de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, a inclinação obtida foi usada para calcular a AEA dos eletrodos na equação de *Randles-Sevick* (Figura 27).

Figura 27 - Variação da corrente de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura potencial e os voltamogramas cíclicos correspondentes registrados em 0,5 M KCl contendo  $2,0 \times 10^{-3}$  M  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  para (A) G-ABS e (B) BC300-G-ABS. A velocidade de varredura potencial foi 10; 20; 30; 40; 50; 75 e 100  $\text{mV s}^{-1}$ , para (■) (Ox) e (●) Red.



Fonte: Autora (2023)

As AEA obtidas foram de 0,2557 e 0,1934 cm<sup>2</sup> para o G-ABS e BC300-G-ABS, respectivamente. As áreas geométricas dos compósitos foram de 0,1256 cm<sup>2</sup>, sendo calculadas utilizando o raio interno do anel de silicone ( $r = 0,4$  cm) localizado abaixo da base da célula (Figura 22), que delimita a área de contato do eletrólito com o compósito.

Os compósitos exibiram uma AEA superior à área geométrica medida, um fenômeno associado às interações entre a superfície do eletrodo e a espécie eletroativa presente no meio, que propiciam uma ligação entre o eletrodo e o analito, ultrapassando os limites da área geométrica (SILVA, 2023).

Diferentemente do que foi observado nos CPE, conforme mencionado na seção 6.4.3, neste compósito, foram identificadas AEA maiores que as áreas geométricas. Uma possível explicação para essa constatação reside no processo de preparação dos compósitos G-ABS e BC300-G-ABS. No caso, o ABS, o único material pouco condutor utilizado, foi dissolvido em acetona, agindo como matriz para a incorporação do biocarvão e do pó de grafite. Essa técnica resultou na formação de um compósito homogêneo de biocarvão, grafite e ABS, sem partes mal dissolvidas do ABS, as quais poderiam reduzir a condutividade da superfície do compósito, como ocorria no caso do CPE e BC-CPE, devido à presença de óleo mineral apenas misturado manualmente na pasta. Outra possibilidade está no processo de lixamento do G-ABS e BC300-G-ABS, o que pode ter aumentado a AEA do compósito em comparação com o CPE, no qual apenas um polimento em papel seda era realizado.

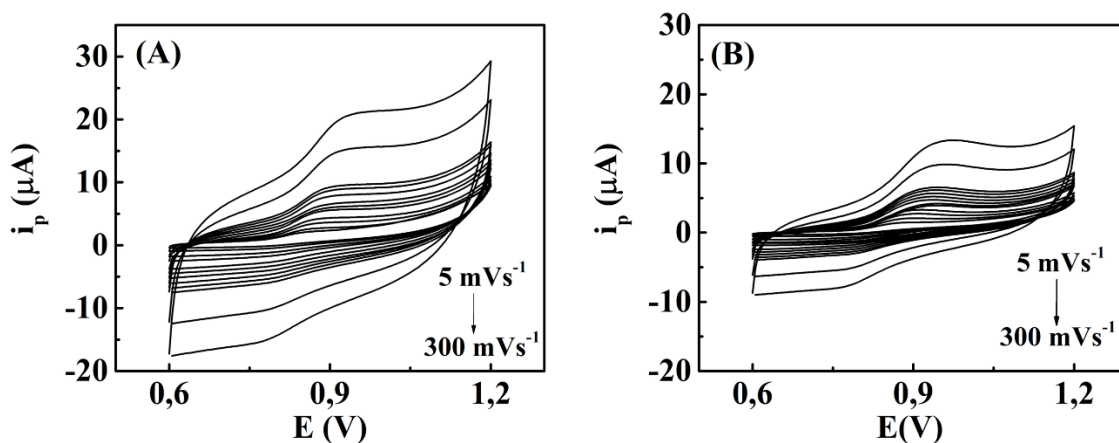
Além disso, a AEA do sensor modificado com biocarvão foi identificada como sendo menor em comparação com o compósito sem essa modificação. Essa observação pode ser corroborada ao analisar os voltamogramas cíclicos para G-ABS e BC300-G-ABS (inserção da Figura 27). Nota-se que os voltamogramas cíclicos do compósito modificado com biocarvão indicam uma maior resistividade neste dispositivo, haja vista que superfícies mais resistivas tendem a apresentar picos menos pronunciados e ampliados, além de um alongamento ao redor do eixo X.

#### 9.1.4 Estudo do transporte de massa G-ABS e BC300-G-ABS

Os estudos de transporte de massa foram realizados com objetivo de entender como o CBZ é transportado para a superfície dos compósitos G-ABS e BC300-G-ABS, por difusão ou adsorção. A Figura 28 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos na presença de 500 µmol

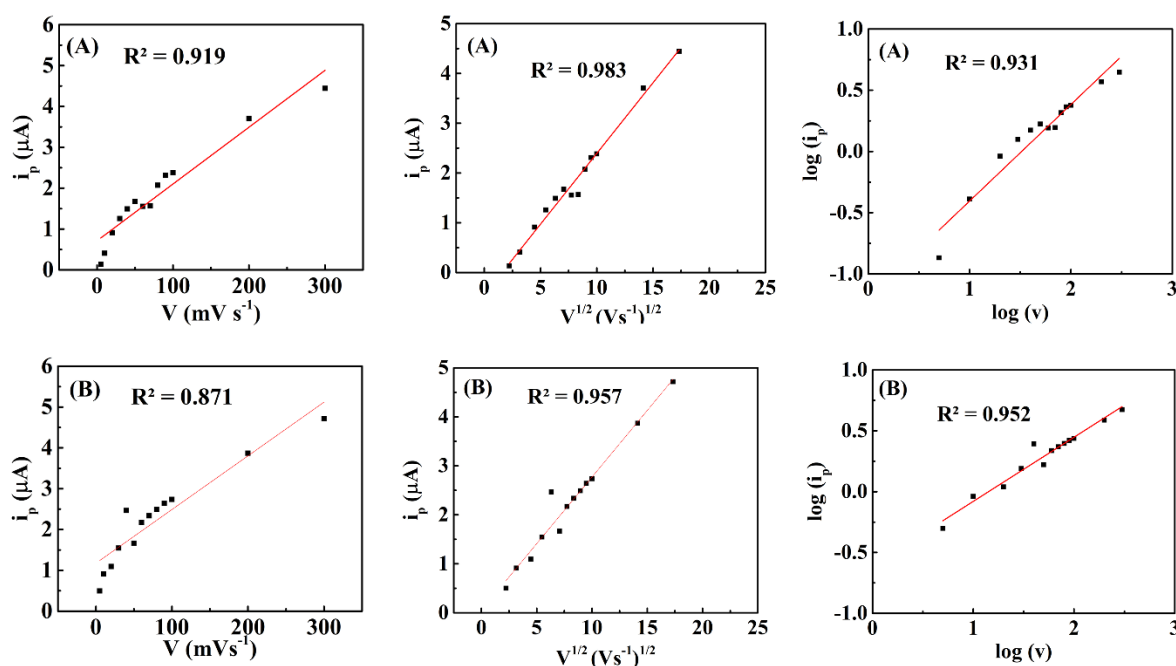
$L^{-1}$  e tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 6). A Figura 29 apresenta a relação entre corrente de pico e velocidade de varredura.

Figura 28 – Voltamogramas cíclicos de uma solução de CBZ  $500 \mu\text{mol L}^{-1}$  em tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 6) com diferentes velocidades de varredura de potencial (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200 e  $300 \text{ mV s}^{-1}$ ) para (A) G-ABS e (B) BC300-G-ABS.



Fonte: Autora (2023)

Figura 29 - Relações entre corrente de pico de oxidação e velocidade de varredura para (A) G-ABS e (B) BC300-G-ABS.



Fonte: Autora (2023)

A Figura 28 mostra, que, para ambos os compósitos, o aumento da velocidade de varredura promoveu o deslocamento dos potenciais anódicos para valores mais positivos e dos potenciais catódicos para valores mais negativos. Este comportamento caracteriza um sistema irreversível ou quase-irreversível (BRETT; BRETT, 1994). Observa-se também, que os voltamogramas obtidos para o BC300-G-ABS mais alongados no eixo X, o que pode ser justificado pela característica do biocarvão de tornar o material mais resistivo (KALINKE et al., 2021), conforme discutido no estudo de espectroscopia de impedância eletroquímica (item 9.1.2).

Nota-se que, para ambos os compósitos (Figura 29), a relação entre a corrente de pico de oxidação *vs* a raiz quadrada da velocidade de varredura foi mais linear do que a relação entre a corrente de pico de oxidação *vs* velocidade de varredura, sugerindo predominantemente o transporte de massa por difusão, segundo Brett e Brett (1994).

A relação log da corrente de pico *vs* log da velocidade de varredura gera um coeficiente angular que fornece informações adicionais com caráter de confirmação: coeficientes angulares com valores próximos a 0,5 caracterizam transportes de massa por difusão, enquanto valores próximos a 1,0 indicam transportes controlados por adsorção (BARD; FAULKNER; WHITE, 2022; GOSSER JR, 1994). Analisando os resultados obtidos pela relação log  $i_p$  *vs*. log  $v$  na Figura 29, verificou-se que no caso do G-ABS, o coeficiente angular de 0,789 indica um transporte de massa ocorrendo por processos tanto de adsorção quanto de difusão. Já para o BC300-G-ABS, o coeficiente angular de 0,527 aponta predominantemente para o mecanismo de transporte de massa por difusão na interface compósito-solução.

Silva (2023) desenvolveu eletrodos modificados com biocarvão derivado da casca de vagens de Moringa (MOB/E) para a determinação simultânea de carbendazim e carbaril por meio de técnicas eletroquímica e também constatou processos eletroquímicos com transporte de massa controlado por difusão para o carbendazim (SILVA, 2023). Em métodos eletroanalíticos, a presença de sistemas difusionais é frequente e está associada ao transporte espontâneo de massa, ocorrendo naturalmente devido a gradientes de concentração (FATIBELLO-FILHO et al., 2022).

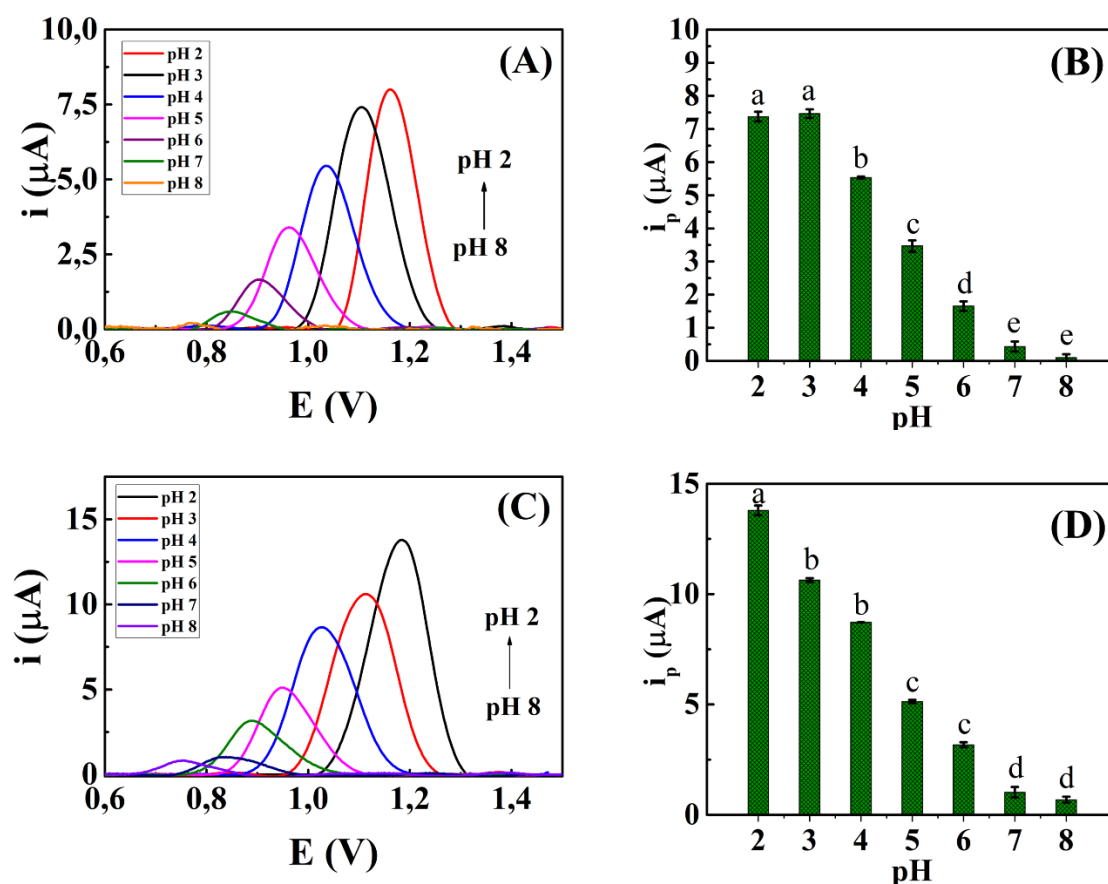
## 9.2 Otimização da determinação de carbendazim por SWV para G-ABS e BC300-G-ABS

### 9.2.1 Estudo do efeito do pH da solução de leitura para G-ABS e BC300-G-ABS

O estudo do efeito do pH da solução de leitura foi avaliado, alterando-se o pH (2 a 8) da solução tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> contendo 135 µmol L<sup>-1</sup> de CBZ. A Figura 30 mostra os voltamogramas e o gráfico de barras com desvio padrão e teste de Scott-Knott obtidos para o compósito G-ABS sem modificação e para o compósito modificado com 10% de biocarvão, BC300-G-ABS.

Nesta etapa, ambos os eletrodos foram otimizados, mesmo com o estudo comparativo inicial realizado entre G-ABS e BC300-G-ABS (Figura 24) indicando uma melhor resposta do compósito modificado. No referido estudo comparativo inicial, o foco foi direcionado para o eletrodo modificado com 10% (m/m) de biocarvão, enquanto a investigação sobre a influência variável da porcentagem de biocarvão foi planejada para etapas subsequentes. Antes de abordar essa variação, optou-se por otimizar as condições de pH e eletrólito, reconhecendo a influência crítica desses parâmetros na resposta eletroquímica do sistema. Isso permite uma base mais sólida para a compreensão dos efeitos específicos da variação da porcentagem de biocarvão, garantindo que as análises subsequentes sejam realizadas em condições ideais e mais controladas.

Figura 30 - Voltamogramas obtidos por SWV utilizando (A) G-ABS e (C) BC300-G-ABS na presença de  $135\mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ e respectivas correntes de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor  $p=0,05$ ) usando diferentes pHs da solução de leitura, para (B) G-ABS e (C) BC300-G-ABS. Condições: Eletrólito: tampão BR  $0,04\text{ mol L}^{-1}$  (pH 2 a 8); Amplitude de pulso: 60 mV; Incremento de potencial: 3 mV; Frequência: 25hz.



Fonte: Autora (2023)

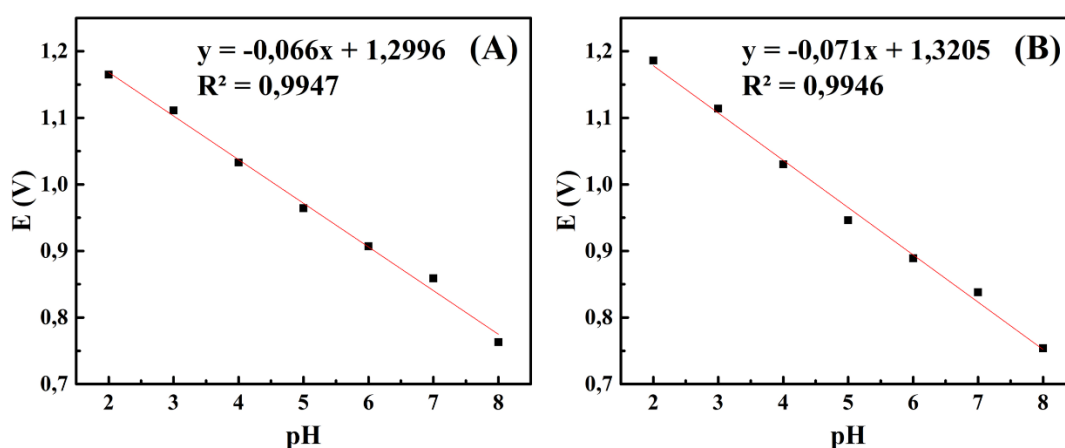
Observa-se que o G-ABS e o BC300-G-ABS exibiram respostas semelhantes à variação de pH do eletrólito (Figura 30). As Figuras 30A e 30C indicam que o aumento do pH desloca os picos de oxidação do CBZ para valores de potencial mais negativos, fenômeno também reportado por Silva (2023).

O teste estatístico demonstra que o pH 2 é considerado o valor ótimo da solução de leitura, uma vez que nessa condição as correntes de pico alcançaram os maiores valores. Este comportamento pode ser explicado pela intervenção de prótons na oxidação do CBZ (LUO; WU; GOU, 2013; MAXIMIANO; CARDOSO; ARRUDA, 2016) e pela instabilidade do CBZ em soluções alcalinas (SILVA; BARROS; PAVÃO, 2014). Luo et al., (2013) também estudaram a influência do pH na determinação de CBZ por CV em eletrodo de óxido de grafeno

com nanotubos de carbono vítreo e perceberam que o pico de potencial deste pesticida caía com o aumento do pH de leitura, os autores relataram um pH ótimo de 1,8.

A Figura 31 apresenta as variações dos potenciais de oxidação dos analitos em função do pH.

Figura 31 - Gráficos da variação do potencial de oxidação em função da variação do pH para CBZ utilizando (A) G-ABS e (B) BC300-G-ABS. Linhas de tendência destacadas com equações correspondentes.



Fonte: Autora (2023)

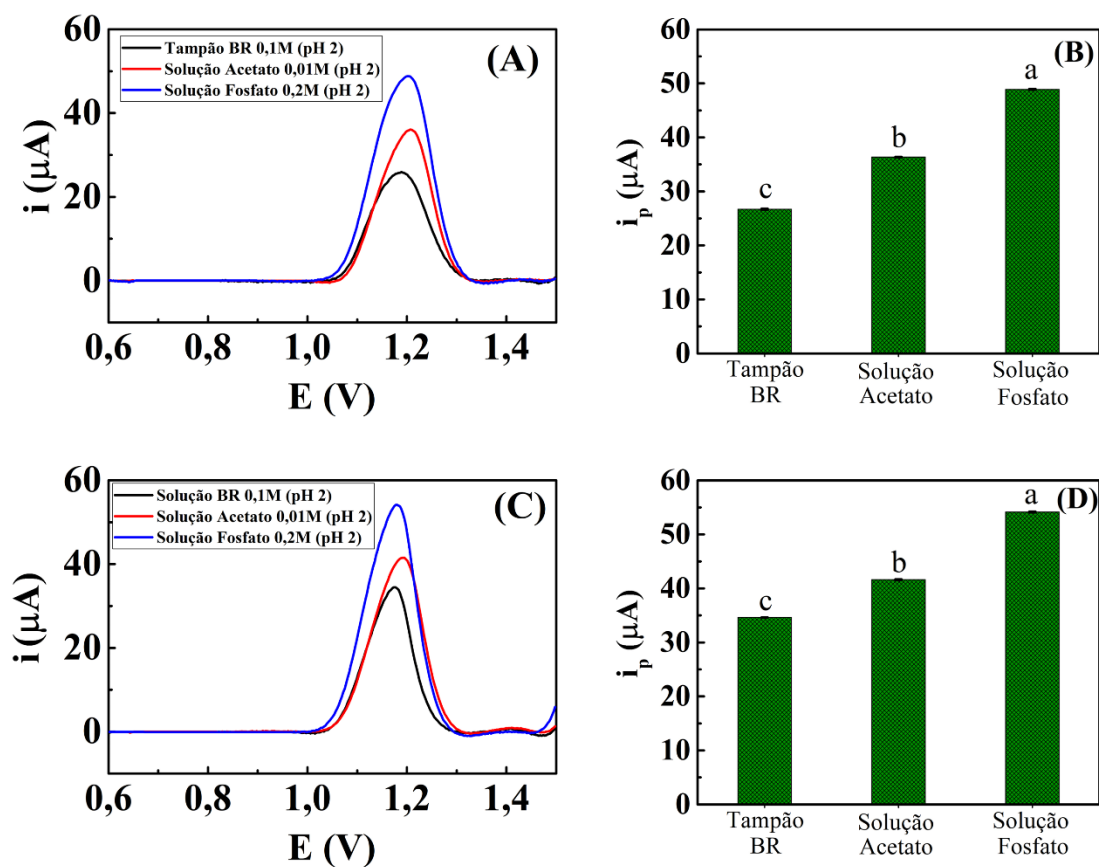
A inclinação das retas nos gráficos E (V) vs pH pode fornecer informações sobre a relação entre a quantidade de prótons e elétrons envolvidos no mecanismo eletroquímico de oxidação do CBZ. Quando em estado de equilíbrio, as reações tanto no ânodo quanto no cátodo ocorrem a taxas equivalentes, resultando em um valor de  $E^0$  igual a zero. Adicionalmente, é importante observar que a variação do pH na solução influencia diretamente a concentração de íons  $H^+$ , impactando assim o potencial elétrico da célula (SKOOG et al., 2015). Portanto, em reações que envolvem a transferência equitativa de prótons e elétrons ( $n = 1$ ), o coeficiente de Nernst é equivalente a  $59,2 \text{ mV } \Delta\text{pH}^{-1}$  por variação unitária de pH, indicando que a diferença de potencial na reação varia em  $59,2 \text{ mV}$  para cada unidade de alteração no pH (SKOOG et al., 2015).

Observa-se que a inclinação das curvas para o pico de oxidação de CBZ foram  $66 \text{ mV } \Delta\text{pH}^{-1}$  para o G-ABS e  $71 \text{ mV } \Delta\text{pH}^{-1}$  para o BC300-G-ABS. Ambas as inclinações estão próximas ao coeficiente de Nernst ( $59 \text{ mV } \Delta\text{pH}^{-1}$ ), o que sugere que o processo de transferência eletrônica ocorre com números iguais de prótons e elétrons para G-ABS e BC300-G-ABS.

### 9.2.2 Estudo do efeito do eletrólito para detecção de carbendazim em G-ABS e BC300-G-ABS

Foi conduzido um estudo para investigar o impacto do eletrólito na técnica de SWV utilizando os compósitos G-ABS e BC300-G-ABS. Três diferentes soluções foram empregadas, todas em pH 2 e contendo  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ. Os voltamogramas juntamente com os gráficos de barras que incluem desvio padrão e resultados do teste de Scott-Knott, fornecendo uma análise detalhada dos resultados obtidos para o G-ABS (Figura 32A e 32C) e o BC300-G-ABS (Figura 32B e 32D).

Figura 32 - (A) Voltamogramas obtidos por SWV utilizando (A) G-ABS e (C) BC300-G-ABS na presença de  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ e respectivas correntes de pico para (B) G-ABS e (D) BC300-G-ABS como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor  $p = 0,05$ ) usando diferentes soluções como eletrólito em pH 2 (tampão BR 0,1M em preto, solução acetato 0,01M em vermelho e solução fosfato 0,2M em azul). Condições: Amplitude de pulso: 60 mV; Incremento de potencial: 3 mV; Frequência: 25hz.



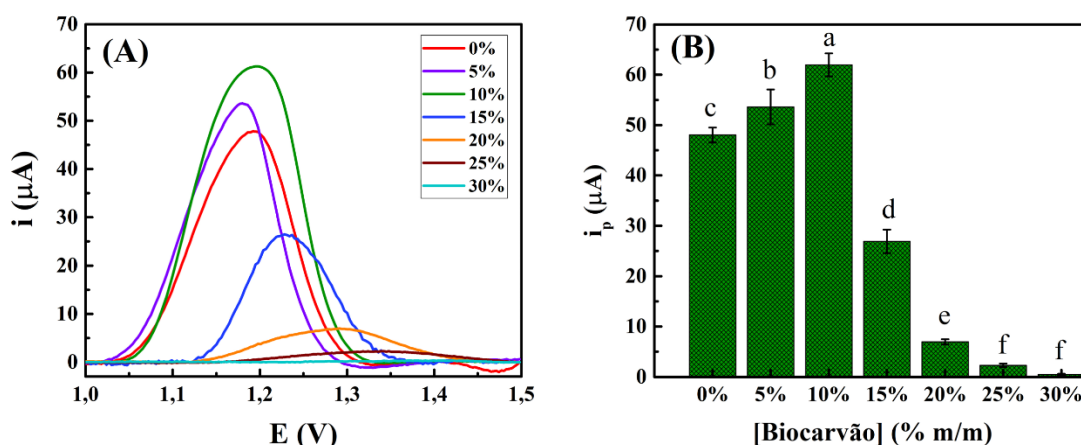
Fonte: Autora (2023)

A Figura 32 mostra que, para as condições aplicadas ao G-ABS e BC300-G-ABS, o melhor eletrólito é a solução fosfato 0,2 mol L<sup>-1</sup>. Portanto, para os próximos estudos, foi mantido este eletrólito. Silva (2023) avaliou o meio de varredura voltamétrica entre tampão BR e fosfato, ambos em pH 7, para seu eletrodo modificado com biocarvão de moringa, o autor constatou que o CBZ apresentou maior intensidade de corrente de pico em tampão fosfato. Muitos autores utilizaram tampão e solução fosfato como eletrólito na determinação de CBZ (ARRUDA; LIMA; CARDOSO, 2016; MALODE et al., 2020; ÖZCAN; HAMID; ÖZCAN, 2021; RAZZINO et al., 2015; SANT'ANNA et al., 2020; SUSSUCHI et al., 2019).

### 9.2.3 Estudo da influência da porcentagem de biocarvão para G-ABS e BC300-G-ABS

Na Figura 33, é apresentado o estudo da influência da proporção de biocarvão BC300 e grafite na tinta condutora do G-ABS e BC-G-ABS sobre as correntes de pico de CBZ.

Figura 33 - (A) Voltamogramas obtidos por SWV para CBZ e (B) respectivas correntes de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor p= 0,05) usando diferentes porcentagens de biocarvão (0 a 30% m/m) na preparação do G-ABS. Condições: Eletrólito: 100 μmol L<sup>-1</sup> de CBZ em solução fosfato 0,2 mol L<sup>-1</sup> (pH 2); Amplitude de pulso: 60 mV; Frequência: 25 Hz; Incremento de potencial: 3mV.



Fonte: Autora (2023)

Como ilustrado na Figura 33B, observa-se um aumento na resposta eletroquímica na detecção de CBZ à medida que a porcentagem de biocarvão é aumentada, atingindo um pico de desempenho em torno de 10%. A partir desse ponto, nota-se uma acentuada diminuição na resposta. Estes resultados sugerem que o biocarvão contribui de maneira positiva para

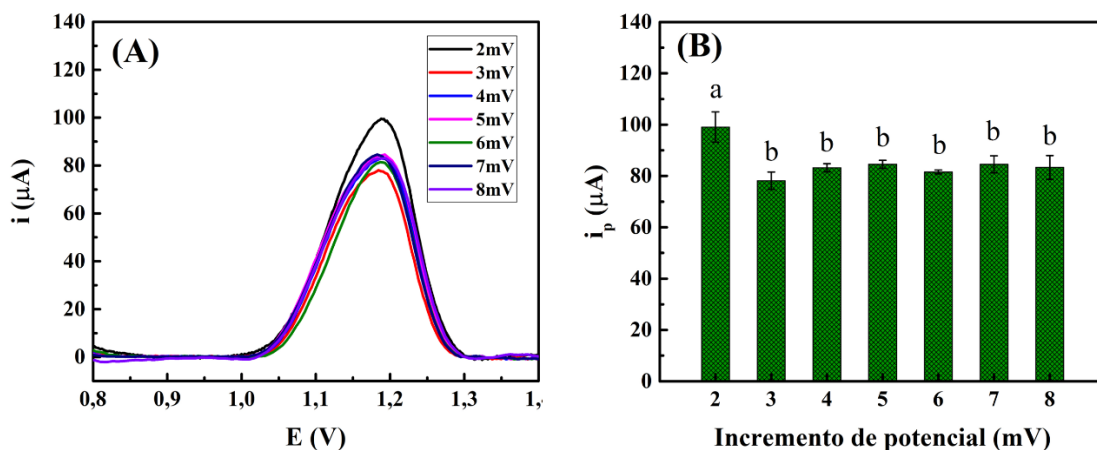
aprimorar a detecção eletroquímica do CBZ no contexto do G-ABS até um teor de 10%. No entanto, um aumento adicional na proporção de biocarvão resulta em um deslocamento da corrente de pico, além de um aumento da resistividade do compósito, prejudicando sua capacidade de resposta.

A significativa melhoria na resposta obtida com o BC300-G-ABS contendo 10% de biocarvão em comparação com o G-ABS sem biocarvão, está em concordância com os resultados obtidos por MEV-EDS (Figura 25). Estes resultados evidenciaram uma superfície mais porosa, heterogênea, com maior área superficial e maior diversidade de elementos químicos e grupos funcionais no compósito modificado. Estas características, além de aumentarem a interação entre superfície do eletrodo e analito, justificam a relevância da modificação com biocarvão para aumentar a difusão do CBZ para a superfície do eletrodo. Assim, os experimentos subsequentes foram conduzidos utilizando o compósito com uma proporção fixa de 10% de biocarvão (m/m), que demonstrou ser a configuração mais eficaz para a detecção eletroquímica do CBZ.

#### **9.2.4 Estudo da influência dos parâmetros da SWV**

Com o propósito de aprimorar os parâmetros da técnica SWV, foram examinados os seguintes aspectos: a variação do incremento de potencial na faixa de 2 a 8 mV, a modificação da frequência da onda quadrada entre 5 e 75 Hz e a influência da variação da amplitude de pulso na faixa de 10 a 120 mV. As Figuras 34, 35 e 36 apresentam os resultados obtidos para, respectivamente, incremento de potencial, frequência e amplitude de pulso.

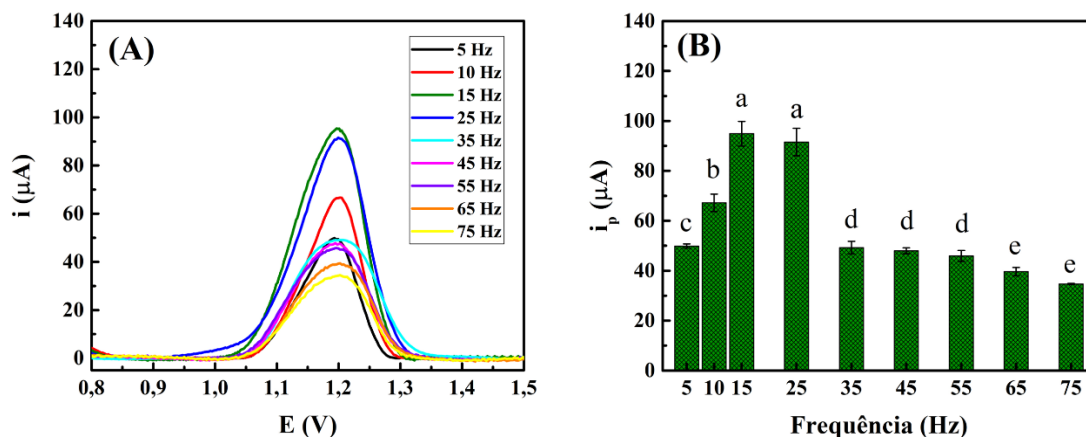
Figura 34 - (A) Voltamogramas obtidos por SWV para CBZ e (B) respectivas correntes de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor  $p=0,05$ ) variando o incremento de potencial da SWV entre 2 e 8 mV. Condições: Compósito: BC300-G-ABS 10%; Eletrólito:  $100\ \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ em solução fosfato  $0,2\ \text{mol L}^{-1}$  (pH 2); Amplitude de pulso: 60 mV; Frequência: 25 Hz.



Fonte: Autora (2023)

Os resultados obtidos na análise dos diferentes valores de incremento de potencial revelaram que o incremento de potencial de 2 mV apresentou um desempenho superior em relação a valores mais elevados. Tal constatação pode ser justificada pela maior resolução alcançada com o incremento de potencial menor, o que permitiu uma maior detectabilidade do CBZ. A redução do incremento de potencial possibilitou a obtenção de correntes de pico mais definidas, contribuindo para a quantificação mais seletiva do analito. Portanto, o incremento de potencial de 2 mV demonstrou ser a escolha mais adequada para otimizar a análise eletroquímica do CBZ.

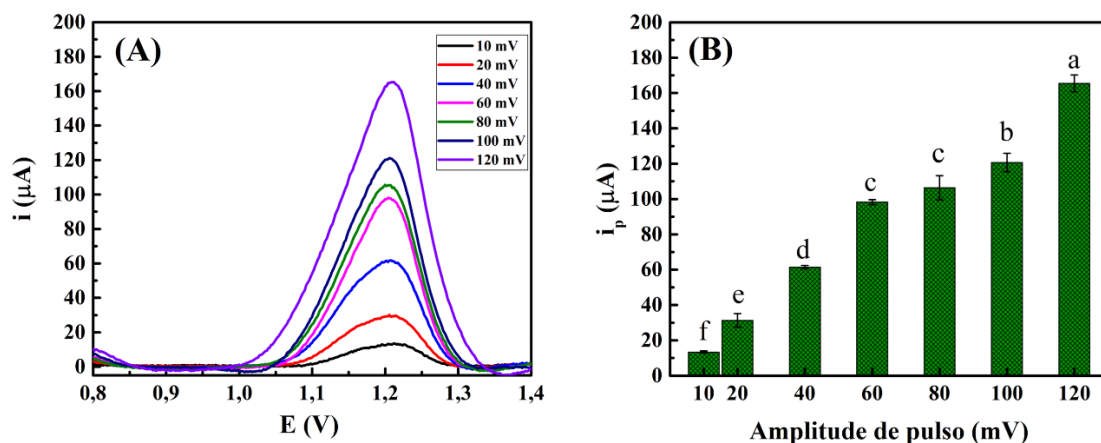
Figura 35 - (A) Voltamogramas obtidos por SWV para CBZ e (B) respectivas correntes de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor  $p = 0,05$ ) variando a frequência da SWV entre 5 e 75 Hz. Condições: Compósito: BC300-G-ABS 10%; Eletrólito:  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ em solução fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 2); Amplitude de pulso: 60 mV; Incremento de potencial: 2mV.



Fonte: Autora (2023)

A Figura 35 mostra que a resposta eletroquímica para a detecção de CBZ apresentou uma melhora considerável à medida que a frequência da SWV foi aumentada, obtendo maiores correntes de pico em 15 e 25 Hz. O resultado foi avaliado usando o teste de comparação de médias de Scott-Knott, que confirmou as diferenças significativas entre os grupos de frequência. Portanto, para os próximos experimentos, a frequência de 15 Hz foi mantida.

Figura 36 - (A) Voltamogramas obtidos por SWV para CBZ e (B) respectivas correntes de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor  $p= 0,05$ ) variando a amplitude de pulso da SWV entre 10 e 120 mV. Condições: Compósito: BC300-G-ABS 10%; Eletrólito: 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ em solução fosfato 0,2 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH 2); Incremento de potencial: 2 mV; Frequência: 15 Hz.



Fonte: Autora (2023)

A amplitude de pulso diz respeito ao tamanho dos pulsos de potencial que serão aplicados no eletrodo de trabalho. Conforme demonstrado na Figura 36, com base nos resultados do teste de comparação de médias de Scott-Knott, observou-se que, à medida que a amplitude de pulso da SWV aumentava, a resposta do compósito se mostrava significativamente melhor. Sendo assim, os próximos estudos foram executados na amplitude de pulso de 120mV.

Todos os parâmetros otimizados estão resumidos na Tabela 11.

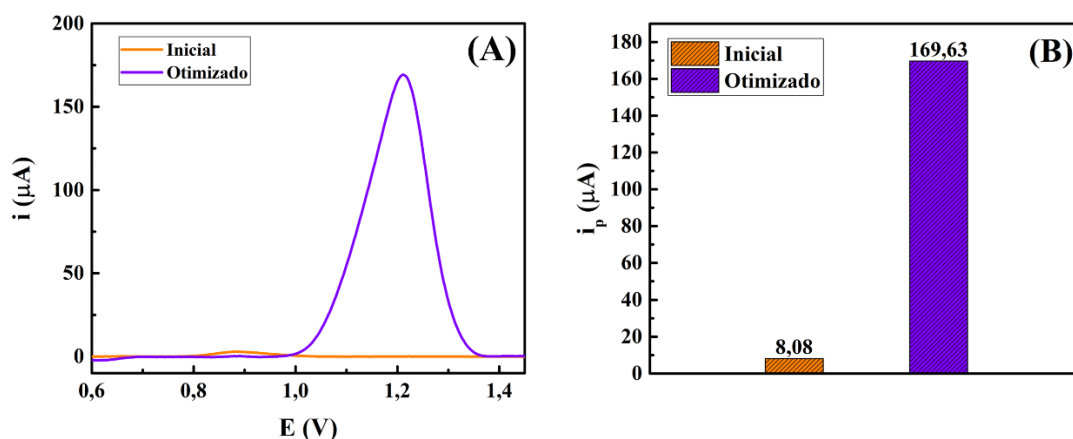
Tabela 11 - Parâmetros avaliados e otimizados para quantificação de CBZ por SWV utilizando o BC300-G-ABS.

|                                 | Parâmetro                        | Faixa estudada                               | Valor otimizado |
|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------|-----------------|
| Condições da solução de leitura | pH                               | 2 - 8                                        | 2               |
|                                 | Eletrólito suporte               | Tampão BR, solução acetato e solução fosfato | Solução fosfato |
| Composição do BC300-G-ABS       | Porcentagem de biocarvão m/m (%) | 0 - 30                                       | 10              |
| Parâmetros da SWV               | Incremento de potencial (mV)     | 2 - 8                                        | 2               |
|                                 | Frequência (Hz)                  | 5 - 75                                       | 15              |
|                                 | Amplitude de pulso (mV)          | 10 - 120                                     | 120             |

Fonte: Autora (2023)

A Figura 37 exibe os resultados da análise dos analitos em condições não otimizadas (inicial) e após a otimização dos parâmetros de análise (otimizado).

Figura 37 – (A) Voltamogramas obtidos por SWV para CBZ sob condições de análise iniciais e otimizadas e (B) intensidades relativas de corrente de pico anódico dos analitos obtidas sob condições de análise iniciais e otimizadas. Condições iniciais: Compósito: BC300-G-ABS 10%; Eletrólito: 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ em solução tampão BR 0,04 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH 6); Amplitude de pulso: 80 mV; Incremento de potencial: 5 mV; Frequência: 25hz. Condições otimizadas: Compósito: BC300-G-ABS 10%; Eletrólito: 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ em solução fosfato 0,2 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH 2); Amplitude de pulso: 120 mV; Incremento de potencial: 2 mV; Frequência: 15 Hz.



Fonte: Autora (2023)

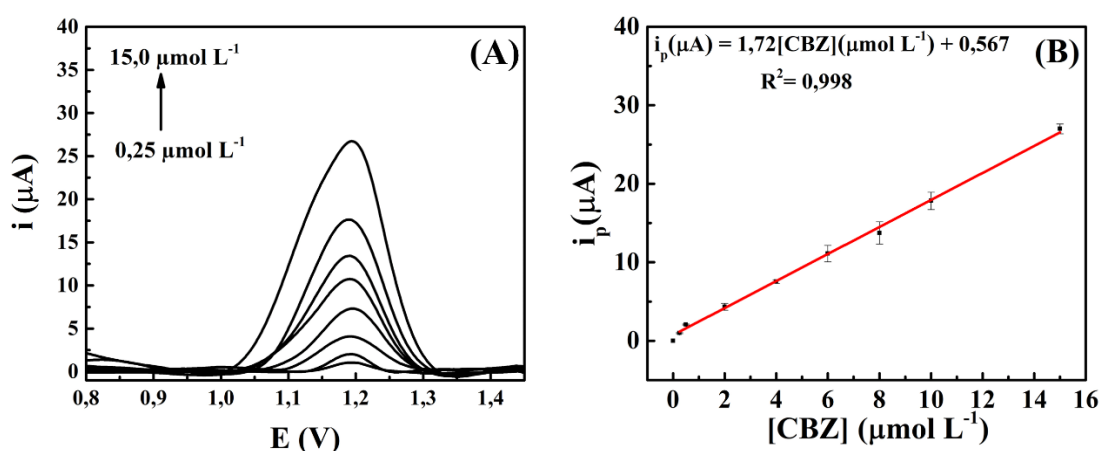
Os dados obtidos demonstram que a implementação das etapas de otimização na metodologia analítica resultou em um aumento substancial das correntes de pico anódico para o CBZ, aproximadamente 20 vezes superior, representando um incremento de 2.000%. Estes resultados ressaltam a importância das etapas de otimização na amplificação da detectabilidade dos analitos por meio do método desenvolvido. É relevante salientar que o pico correspondente ao CBZ, após a aplicação das condições otimizadas, apresentou um deslocamento de potencial para valores mais positivos, um fenômeno que ocorreu de maneira gradual durante cada otimização de parâmetro, sendo mais pronunciado após o ajuste do pH da solução.

### 9.3 Desempenho analítico do BC300-G-ABS

Avaliou-se o desempenho analítico do compósito BC300-G-ABS sob as condições otimizadas conforme detalhado na Tabela 11, por meio da construção da curva de calibração

para o CBZ, registrando as correntes de pico em diversas concentrações desse composto. A Figura 38 ilustra que foi possível estabelecer correlações lineares satisfatórias entre a concentração do CBZ e as correntes de pico obtidas, abrangendo os intervalos de concentração analisados ( $R^2 = 0,998$ ).

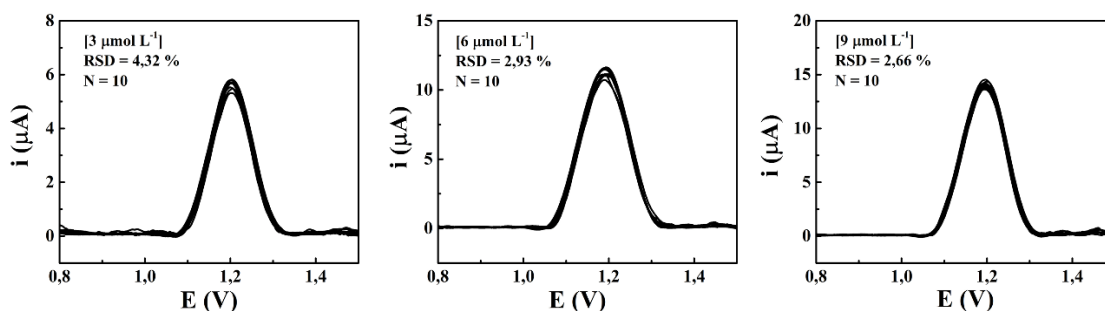
Figura 38 – (A) Voltamogramas obtidos por SWV na presença de diferentes concentrações de CBZ ( $0,25 - 15,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) em solução fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 2), obtidos com BC300-G-ABS e condições otimizadas (Tabela 11) e (B) respectivos gráficos analíticos usando a corrente de pico média  $\pm$  desvio padrão ( $n=3$ ).



Fonte: Autora (2023)

Além disso, a avaliação da repetibilidade do compósito BC300-G-ABS foi conduzida através da realização de 10 medições consecutivas, utilizando o mesmo compósito, na presença de concentrações de 3, 6 e  $9 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ em solução fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  com pH ajustado para 2, conforme mostra a Figura 39.

Figura 39 – Voltamogramas obtidos no ensaio de repetibilidade, para  $N=10$  medições consecutivas usando o mesmo compósito na presença de 3, 6 e  $9 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ em solução fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e pH 2.



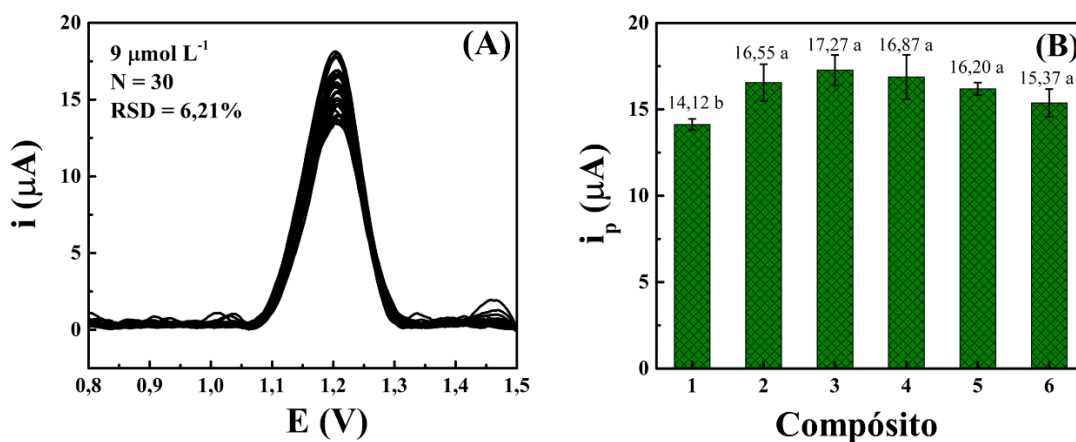
Fonte: Autora (2023)

Os resultados apresentados na Figura 39 revelam valores de desvio padrão relativo (RSD) satisfatórios para as concentrações de 3, 6 e 9  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , registrando-se, respectivamente, 4,32%, 2,93% e 2,66%. Estes valores demonstram a consistência e confiabilidade do compósito BC300-G-ABS em suas medições consecutivas, reforçando sua capacidade de fornecer dados precisos para a detecção do CBZ em diferentes níveis de concentração.

Além disso, avaliou-se a reprodutibilidade do compósito BC300-G-ABS de duas maneiras distintas, com o objetivo de garantir sua confiabilidade e consistência. Realizou-se a reprodutibilidade entre diferentes compósitos, a fim de examinar a consistência entre unidades diferentes de compósito, e também a reprodutibilidade em dias distintos, para verificar a estabilidade e confiabilidade do compósito ao longo do tempo. Este enfoque duplo foi adotado para assegurar que o compósito BC300-G-ABS seja uma ferramenta robusta e precisa para a detecção do CBZ em amostras de água, atendendo às exigências analíticas necessárias para aplicações práticas.

A Figura 40 apresenta os resultados dos estudos conduzidos na presença de 9  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ em solução fosfato 0,2  $\text{mol L}^{-1}$ , com pH ajustado para 2, nos quais foram realizadas 5 medições consecutivas em cada um dos 6 diferentes compósitos.

Figura 40 – (A) Voltamogramas obtidos para as 5 medições realizadas em cada um dos 6 diferentes compósitos na presença de 9  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ em solução fosfato 0,2  $\text{mol L}^{-1}$  (pH 2) obtidos com BC300-G-ABS e condições otimizadas (Tabela 11) e (B) respectivas correntes de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor  $p=0,05$ ) para os 6 diferentes compósitos.

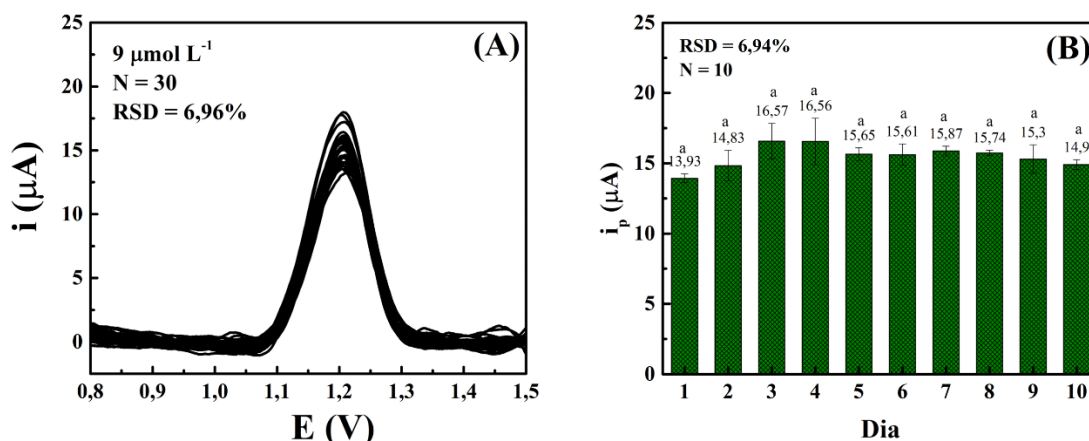


Fonte: Autora (2023)

De acordo com os testes de Scott-Knott, dentre os 6 compósitos utilizados (Figura 40B), apenas um compósito apresentou diferença estatística nas medições em comparação com os demais. No entanto, isso não invalida a utilização do compósito aqui desenvolvido como ferramenta de quantificação de CBZ em água. Cada sensor pode ser submetido a calibrações individuais e testes frequentes com padrões externos, de acordo com as normas estabelecidas para medições de parâmetros de qualidade da água. O RSD das 30 medidas é de 6,21% (Figura 40A), evidenciando uma baixa variação entre elas e, conseqüentemente, a precisão do compósito BC300-G-ABS em suas medições consecutivas.

A Figura 41 apresenta os resultados obtidos na presença de  $9 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ em solução fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 2), nos quais foram realizadas 3 medições consecutivas em 10 dias diferentes.

Figura 41 - (A) Voltamogramas obtidos para as 3 medições realizadas em cada um dos 10 diferentes dias na presença de  $9 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ em solução fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 2) obtidos com BC300-G-ABS e condições otimizadas (Tabela 11) e (B) respectivas correntes de pico como um histograma com teste de comparação de médias de Scott-Knott (valor  $p=0,05$ ) para os 10 diferentes dias.

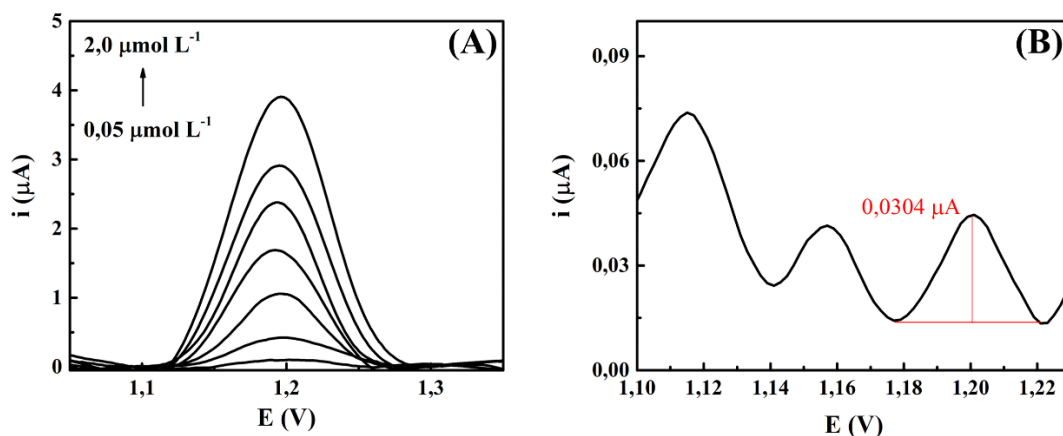


Fonte: Autora (2023)

Os testes de Scott-Knott revelaram que não houve diferença estatística entre as medições realizadas nos 10 diferentes dias (Figura 41B). O RSD das 30 medidas foi de 6,96% (Figura 41A), demonstrando uma baixa variação entre elas. Estes resultados validam a aplicabilidade prática deste compósito em estudos e análises voltados para a detecção desse composto em amostras ambientais.

Para verificação da sensibilidade do BC300-G-ABS e seu método otimizado para detecção de CBZ, foram feitas medições sucessivas reduzindo-se gradualmente a concentração de CBZ de 2 para 0,05  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (Tabela 12 e na Figura 42A). Para calcular os valores de LD e LQ, utilizou-se as seguintes fórmulas (MILLER; MILLER, 2010):  $LD = 3 \times SDB/\text{Sensibilidade}$  e  $LQ = 10 \times SDB/\text{Sensibilidade}$ , em que SDB representa o desvio padrão obtido a partir de 10 medições do pico que se confunde com o ruído (conforme mostrado na Figura 42B), no valor do potencial de interesse (1,2V), em voltamogramas obtidos em uma solução branca (eletrólito). O método aqui descrito apresentou um LD de 0,05  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e um LQ de 0,18  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

Figura 42 – (A) Voltamogramas obtidos para medições realizadas na presença de 0,05 a 2,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ em solução fosfato 0,2  $\text{mol L}^{-1}$  (pH 2) obtidos com BC300-G-ABS e condições otimizadas (Tabela 11) e (B) sinal analítico do branco.



Fonte: Autora (2023)

Tabela 12 – Resultados obtidos ao reduzir gradualmente a concentração de CBZ de 2,0 até 0,05  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

| CBZ<br>( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) | $I_p$ (uA) |
|-----------------------------------|------------|
| 0,05                              | 0,04       |
| 0,15                              | 0,469      |
| 0,25                              | 1,025      |
| 0,50                              | 1,619      |
| 1,00                              | 2,469      |
| 1,50                              | 3,093      |
| 2,00                              | 3,998      |

Fonte: Autora (2023)

De acordo com a Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, o valor máximo permitido (VMP) de CBZ na água potável é estabelecido em  $120 \mu\text{g L}^{-1}$ , o que equivale a aproximadamente  $0,63 \mu\text{mol L}^{-1}$ . É importante notar que ambos os valores de LD e LQ são significativamente inferiores ao VMP estipulado pela legislação ( $0,63 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), o que demonstra a eficácia do método proposto para a determinação de traços de CBZ em amostras de água potável. Isto é um indicativo positivo da utilidade do método na detecção precisa de CBZ em conformidade com os padrões regulatórios.

A Tabela 13 apresenta as características analíticas do BC300-G-ABS otimizado para a determinação de CBZ por SWV e evidencia que o estudo alcançou sucesso na determinação dos limites de detecção e quantificação para o CBZ.

Tabela 13 - Características analíticas do BC300-G-ABS otimizado para a determinação de CBZ por SWV.

| Parâmetros analíticos                                  |                                  |       |
|--------------------------------------------------------|----------------------------------|-------|
| Sensibilidade ( $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ )  |                                  | 1,74  |
| LD ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )                          |                                  | 0,05  |
| LQ ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )                          |                                  | 0,18  |
| $R^2$                                                  |                                  | 0,998 |
| Repetibilidade (% RSD; n = 10)                         | [CBZ] = $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ | 4,32  |
|                                                        | [CBZ] = $6 \mu\text{mol L}^{-1}$ | 2,93  |
|                                                        | [CBZ] = $9 \mu\text{mol L}^{-1}$ | 2,66  |
| Reprodutibilidade intercompósito (%RSD; n=5/compósito) |                                  | 6,21  |
| Reprodutibilidade interdias (%RSD; n=3/dia)            |                                  | 6,96  |

Fonte: Autora (2023)

A Tabela 14 compara as principais características analíticas do compósito BC300-G-ABS e outros sensores da literatura para a determinação de CBZ.

Tabela 14 - Comparação do eletrodo modificado proposto (BC300-G-ABS) com outros semelhantes da literatura.

| Eletrodo                                                                                                                            | Técnica          | LD <sup>1</sup><br>( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) | LR <sup>2</sup><br>( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) | Referência                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Eletrodo de grafite modificado com silicone OV-17                                                                                   | CV <sup>3</sup>  | 0,048                                         | 0-0,261                                       | (HERNANDEZ et al., 1996)                                |
| Eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com grafeno (ERGO/GCE)                                                                  | DPV              | 0,001                                         | 0,002 – 0,4                                   | (DONG et al., 2014)                                     |
| Eletrodo de carbono vítreo modificado com sílica mesoporosa/tubos de carbono de parede múltipla (SiO <sub>2</sub> /MWCNT/GCE)       | SWV <sup>4</sup> | 0,056                                         | 0,2 – 4,0                                     | (RAZZINO et al., 2015)                                  |
| Eletrodo de pasta de carbono (CPE)                                                                                                  | CV               | 0,1                                           | 0,014 – 0,456                                 | (MAXIMIANO; CARDOSO; ARRUDA, 2016)                      |
| GCE modificado com nanotubos de carbono (MWCNTs)/Nafion                                                                             | SWV              | 17                                            | 20 – 350,0                                    | (TEADOUM et al., 2016)                                  |
| CPE                                                                                                                                 | DPV              | 5                                             | 14,8 - 237,6                                  | (ARRUDA; LIMA; CARDOSO, 2016)                           |
| GCE com ouro nanoporoso NPG/GCE                                                                                                     | DPV              | 0,24                                          | 3 – 120                                       | (GAO et al., 2019)                                      |
| CPE modificado com óxido de grafeno reduzido (rGO) e biocarvão (EPCM/rGO-BIO400)                                                    | DPV              | 0,15                                          | 0,2 – 0,27                                    | (SUSSUCHI et al., 2019)                                 |
| CPE modificado com zinco dopado com cálcio e nanopartículas de óxido de carbono (MWCNTs/Ca-ZnO-CPE)                                 | SWV              | 0,004                                         | 0,01 – 0,45                                   | (MALODE et al., 2020)                                   |
| Nanocomposito modificado com rGO e biocarvão                                                                                        | DPV              | 0,023                                         | 0,03 – 0,9                                    | (SANT'ANNA et al., 2020)                                |
| Nanocompósito de nanopartículas de prata sobre sílica pirogênica (FS@Ag)                                                            | DPV              | 0,0094                                        | 0,05 – 3,0                                    | (ÖZCAN; HAMID; ÖZCAN, 2021)                             |
| Nanocomposito de níquel cobaltita dopado com platina (Pt-doped NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> NG)                                 | DPV              | 0,005                                         | 0,03 – 140                                    | (MAHMOUDI-MOGHADDAM; AKBARI JAVAR; GARKANI-NEJAD, 2022) |
| Eletrodo de Grafite-epóxi (GE) modificado com polímero impresso molecularmente (MIP) e estrutura Cu-metal-orgânica (HKUST-1@MIP-GE) | DPV              | 0,002                                         | 0,01 – 50                                     | (BEIGMORADI et al., 2022)                               |
| Eletrodo de grafite modificado com biocarvão de casca de moringa (MOB/E)                                                            | DPV              | 0,08                                          | 0,29 – 6,0                                    | (SILVA, 2023)                                           |
| BC300-G-ABS                                                                                                                         | SWV              | 0,05                                          | 0,25 - 15                                     | Este trabalho                                           |

<sup>1</sup> Limite de detecção; <sup>2</sup>Faixa linear (*Linear Range*); <sup>3</sup>Voltametria Cíclica (*Cyclic Voltammetry*); <sup>4</sup> Voltametria de Onda Quadrada (*Square Wave Voltammetry*); <sup>5</sup>Voltametria de Pulso Diferencial (*Differential Pulse Voltammetry*)

Fonte: Autora (2023)

Os valores de LD obtidos com o BC300-G-ABS foram menores do que a maioria dos compósitos modificados com materiais mais dispendiosos e menos sustentáveis (por exemplo, nanodiamantes) ou biocarvão de outras fontes de biomassa. Este resultado é interessante, considerando que o biocarvão de casca de café tem custo “zero” e está alinhado com a economia

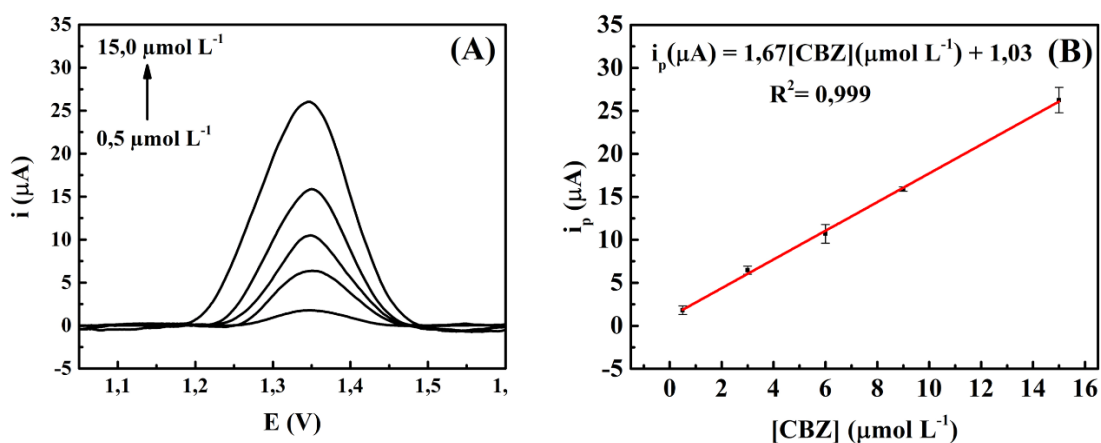
circular ao reciclar um resíduo agroindustrial para monitorar contaminações ambientais por insumos agrícolas. Além disso, o compósito modificado tem preparação rápida e simples, ao contrário de outros eletrodos modificados da literatura que requerem etapas complicadas e/ou demoradas de preparação. Ademais, o compósito modificado pode revestir diferentes substratos de ABS (impressos em 3D com formatos personalizados conforme a necessidade).

#### 9.4 Aplicação do BC300-G-ABS em matrizes de água

O cálculo do efeito matriz é uma etapa importante na validação de métodos analíticos quando se trabalha com amostras naturais, como a água potável e de rio, que podem conter componentes interferentes que afetam a sensibilidade da análise. Com o intuito de investigar a possível influência da matriz das amostras de água, foram realizadas comparações entre as inclinações das curvas construídas utilizando estas amostras e a inclinação da curva obtida com o padrão externo. Esta análise foi conduzida por meio da adição padrão das amostras com concentrações conhecidas de CBZ (0,5; 3,0; 6,0; 9,0 e 15,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ). Este estudo foi feito tanto para as amostras de água potável (Figura 43) quanto para as amostras de água de rio (Figura 44).

A Figura 43 ilustra os resultados obtidos para amostras de água potável adicionadas com concentrações crescentes de CBZ (Figura 43A) e a respectiva curva analítica da amostra de água potável como matriz (Figura 43B).

Figura 43 – (A) Voltamogramas de amostra de água potável fortificadas com concentrações de 0,5 a 15,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ e (B) curva analítica da amostra de água potável como matriz.

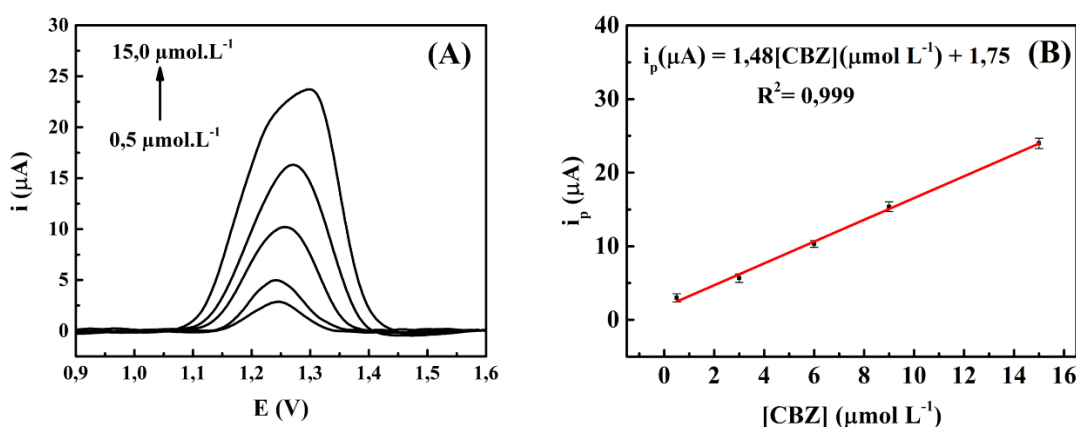


Fonte: Autora (2023)

O cálculo do efeito matriz é dado por  $[(\text{Inclinação da Curva com Matriz} - \text{Inclinação da Curva sem Matriz}) / \text{Inclinação da Curva sem Matriz}] \times 100$ . A inclinação da curva analítica construída com amostras de água potável é 1,67 e a inclinação da curva de calibração com padrões externos é 1,72. O valor calculado para o efeito matriz é aproximadamente 2,91%. Isso significa que a matriz (no caso, a água potável) tem um efeito ligeiramente negativo na sensibilidade do método. Isto ocorre devido a interferências ou interações químicas que ocorrem na presença da matriz, afetando a resposta do analito. Este efeito matriz não é significativo em relação aos limites regulatórios ou às necessidades analíticas, já que os valores de LD e LQ já são muito inferiores ao valor regulatório para a concentração de CBZ na água potável, esse pequeno efeito matriz pode não ser preocupante e não afetar a capacidade do método de cumprir os padrões regulatórios. Dessa forma, foi possível calcular a concentração de CBZ recuperada nos ensaios de fortificação com base na equação da reta apresentada na Figura 43B.

A Figura 44 mostra os resultados obtidos para amostras de água de rio adicionadas com concentrações crescentes de CBZ (Figura 43A) e a respectiva curva analítica da amostra de água de rio como matriz (Figura 43B).

Figura 44 - (A) Voltamogramas de amostras de água de rio fortificadas com concentrações de 0,5 a 15,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ e (B) curva analítica da amostra de água de rio como matriz.



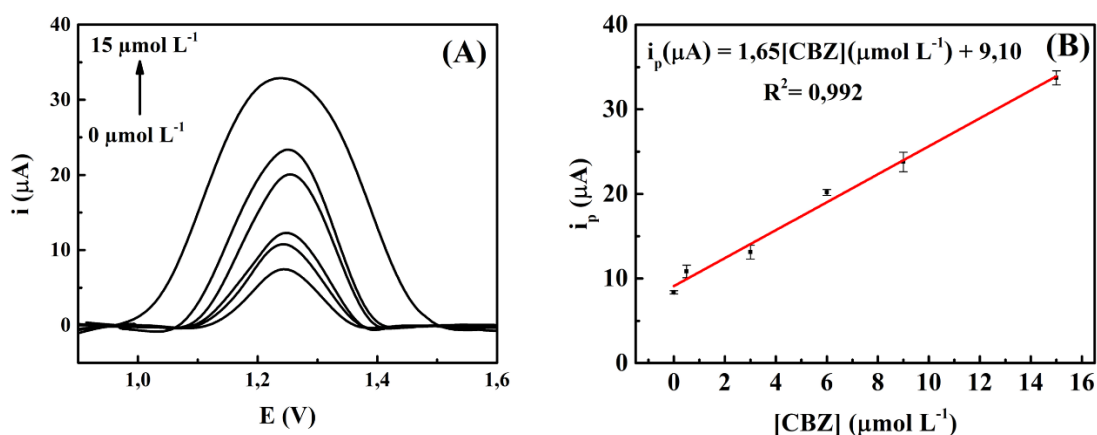
Fonte: Autora (2023)

No entanto, ao analisar as amostras de água de rio fortificadas da mesma maneira (Figura 44), o valor calculado para o efeito matriz é aproximadamente 13,95%. Isto indica que a matriz das amostras de água de rio tem um impacto significativo na sensibilidade do método,

resultando em uma redução na inclinação da curva analítica em comparação com a curva de calibração construída com padrões externos. Este resultado confirma a presença do efeito matriz, sugerindo que a matriz da amostra de água do rio tem um efeito considerável na resposta do método analítico.

Para contornar esse efeito e assegurar a exatidão do método, foi elaborada uma nova curva de analítica fazendo-se a adição padrão em uma amostra de água de rio fortificada com  $6 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ, introduzindo, assim, um erro proporcional. Os voltamogramas e a curva resultante estão apresentados na Figura 45.

Figura 45 - (A) Voltamogramas de amostras de água de rio fortificadas com concentrações de 0,5 a  $15,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ e (B) curva analítica da amostra de água de rio fortificada com  $6 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ como matriz.



Fonte: Autora (2023)

Ao definir  $y=0$  na equação da reta (Figura 45B), obteve-se um valor de concentração de  $5,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ, indicando uma recuperação de 92% e, portanto, comprovando a exatidão do método.

A Tabela 15 resume, então, os resultados obtidos nos ensaios de fortificação das amostras de água potável e de água de rio. Inicialmente, o CBZ não foi detectado nas amostras, estando ausente ou abaixo dos limites de detecção (LD). Portanto, as amostras foram enriquecidas com  $6,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ, conforme detalhado na Tabela 15.

Tabela 15 - Valores de recuperação (média  $\pm$  SD; n = 3) para CBZ alcançados com BC300-G-ABS por SWV sob condições otimizadas.

| Amostra      | Concentração inicial de CBZ ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) | Concentração fortificada de CBZ ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) | Concentração encontrada de CBZ ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) | Recuperação (%)  |
|--------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------|
| Água potável | < LD                                                   | 6,0                                                        | 5,56 $\pm$ 0,27                                           | 92,70 $\pm$ 0,73 |
| Água de rio  |                                                        |                                                            | 5,78 $\pm$ 0,64                                           | 96,43 $\pm$ 1,68 |

Fonte: Autora (2023)

Os resultados obtidos, conforme mostrados na Tabela 15, revelam que os valores de recuperação nas amostras fortificadas variaram de 92,70% a 96,43%. Esses resultados destacam a exatidão do compósito BC300-G-ABS e da técnica SWV proposta, demonstrando sua capacidade confiável de quantificar o CBZ em amostras de água. Essa precisão reforça a aplicabilidade prática deste método para análises ambientais.

## 10 CONCLUSÕES

O desenvolvimento e a aplicação de um compósito de grafite/acrilonitrilo butadienoestireno modificado com biocarvão (BC300-G-ABS) para quantificação do fungicida CBZ em amostras de água foram realizados com sucesso. Ao otimizar as condições experimentais, resultados notáveis foram alcançados, com LD e LQ que se situaram bem abaixo dos limites máximos de CBZ permitidos pela legislação brasileira e mundial para água potável. Estes valores de LD e LQ, respectivamente 0,05 e 0,18  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , foram altamente competitivos em comparação com os estudos previamente relatados na literatura. Além disso, a precisão do método foi comprovada pelos valores de repetibilidade e reprodutibilidade obtidos. A exatidão do método foi comprovada pelos testes de adição e recuperação em amostras de água. O BC300-G-ABS também se destacou por sua ampla faixa linear de resposta, tornando-o uma ferramenta versátil para a análise de amostras reais de forma confiável e precisa. Estes resultados enfatizam a viabilidade de desenvolver métodos sustentáveis e acessíveis, capazes de quantificar níveis traços de pesticidas em amostras de água, atendendo aos mais rigorosos padrões de precisão e exatidão. A aplicação bem-sucedida do BC300-G-ABS representa um avanço significativo na área da Engenharia Ambiental e abre portas para a criação de soluções eficazes no

monitoramento e controle de pesticidas em ambiente aquático, contribuindo assim para a proteção da qualidade da água potável e da saúde pública.

## REFERÊNCIAS

- ABEDI SARVESTANI, Roghayeh; AGHASI, Majid. Health risk assessment of heavy metals exposure (lead, cadmium, and copper) through drinking water consumption in Kerman city, Iran. **Environmental Earth Sciences**, v. 78, n. 24, p. 714, 2019. DOI: 10.1007/s12665-019-8723-0.
- AGUSTINI, Deonir; MANGRICH, Antonio Salvio; BERGAMINI, Márcio F.; MARCOLINO-JUNIOR, Luiz Humberto. Sensitive voltammetric determination of lead released from ceramic dishes by using of bismuth nanostructures anchored on biochar. **Talanta**, v. 142, p. 221–227, 2015. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.04.052.
- AHMAD, Mahtab; RAJAPAKSHA, Anushka Upamali; LIM, Jung Eun; ZHANG, Ming; BOLAN, Nanthi; MOHAN, Dinesh; VITHANAGE, Meththika; LEE, Sang Soo; OK, Yong Sik. **Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. Chemosphere**, 2014. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.071.
- ALEJANDRO, Muñoz-Nájera Mario; GUADALUPE, Barrera-Escorcia; OMAR, Tapia-Silva Felipe; PATRICIA, Ramírez-Romero. Temporal and spatial analysis of benomyl/carbendazim in water and its possible impact on Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) from Tenango dam, Puebla, Mexico. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 194, n. 1, p. 23, 2022. DOI: 10.1007/s10661-021-09661-3.
- AMARAL, Bianca Do; DE ARAUJO, Jéssica A.; PERALTA-ZAMORA, Patricio G.; NAGATA, Noemi. Simultaneous determination of atrazine and metabolites (DIA and DEA) in natural water by multivariate electronic spectroscopy. **Microchemical Journal**, v. 117, p. 262–267, 2014. DOI: 10.1016/j.microc.2014.07.008.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **NOTA TÉCNICA Nº 29/2022/SEI/GGTOX/DIRE3/ANVISA Nota Técnica Conclusiva de Reavaliação do Carbendazim**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acessoainformacao/perguntasfrequentes/agrotoxicos/reavaliacao-de-agrotoxicos->

2/copy\_of\_NotaTcnicaFinaldeReavaliaodoCarbendazimcomseusAnexos.pdf. Acesso em: 17 dez. 2023.

AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS. Guidelines for Standard Method Performance Requirements. *Em*: [s.l: s.n.].

ARRUDA, Gilberto J.; LIMA, Fábio De; CARDOSO, Claudia A. L. Ultrasensitive determination of carbendazim in water and orange juice using a carbon paste electrode. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 51, n. 8, p. 534–539, 2016. DOI: 10.1080/03601234.2016.1170550.

ARYA, Shalini S.; VENKATRAM, Rahul; MORE, Pavankumar R.; VIJAYAN, Poornima. The wastes of coffee bean processing for utilization in food: a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 59, n. 2, p. 429–444, 2022. DOI: 10.1007/s13197-021-05032-5.

BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R.; WHITE, Henry S. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. [s.l.] : John Wiley & Sons, 2022.

BARDALAI, M.; MAHANTA, D. K. Characterisation of Biochar Produced by Pyrolysis from Areca Catechu Dust. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 1, p. 2089–2097, 2018. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.09.205.

BEIGMORADI, Fariba; ROHANI MOGHADAM, Masoud; BAZMANDEGAN-SHAMILI, Alireza; MASOODI, Hamid Reza. Electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer coating on metal–organic frameworks for the selective and sensitive determination of carbendazim. **Microchemical Journal**, v. 179, p. 107633, 2022. DOI: 10.1016/j.microc.2022.107633.

BELMONTE VEGA, A.; GARRIDO FRENICH, A.; MARTÍNEZ VIDAL, J. L. Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 538, n. 1–2, p. 117–127, 2005. DOI: 10.1016/j.aca.2005.02.003.

- BERGAMINI, M. F.; VITAL, S. I.; SANTOS, A. L.; STRADIOTTO, N. R.  
Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. **Eclética Química**, v. 31, n. 2, p. 45–52, 2006. DOI: 10.1590/S0100-46702006000200007.
- BLAKE, S. T.; PARTICLEBOARDS RAFAEL FARINASSI MENDES, S. T. Blake; MENDES, Lourival Marin; JÚNIOR, José Benedito Guimarães; MORI, Fábio Akira; DA SILVA CÉSAR, Antonia Amanda. **EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE CASCA DE CAFÉ NAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE PAINÉIS AGLOMERADOS DE Eucalyptus urophylla** Effect of the incorporation of coffee husks on the physico-mechanical properties of Eucalyptus urophylla. **Ciênc. agrotec**, 2010.
- BRASIL. Portaria GM/MS N° 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS n° 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, Brasília, 4 maio. 2021.
- BRECKENRIDGE, Charles B.; BERRY, Colin; CHANG, Ellen T.; SIELKEN, Robert L.; MANDEL, Jack S. Association between Parkinson's Disease and Cigarette Smoking, Rural Living, Well-Water Consumption, Farming and Pesticide Use: Systematic Review and Meta-Analysis. **PLOS ONE**, v. 11, n. 4, p. e0151841, 2016. DOI: 10.1371/journal.pone.0151841.
- BRETT, Christopher M. A.; BRETT, Ana Maria Oliveira. **Electrochemistry. Principles, Methods, and Applications**. New York: Oxford University Press, 1994. DOI: 10.1016/0013-4686(94)80035-9.
- BURALLI, Rafael et al. Respiratory Condition of Family Farmers Exposed to Pesticides in the State of Rio de Janeiro, Brazil. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 6, p. 1203, 2018. DOI: 10.3390/ijerph15061203.

- CAIXETA-NETA, Antonia; RIBEIRO, Gabriela C.; DE AMORIM, Kamila P.; ANDRADE, Leonardo S. Electrochemical determination of thiabendazole pesticide extracted and preconcentrated from tomato samples by cloud point extraction. **Analytical Methods**, v. 12, n. 48, p. 5823–5832, 2020. DOI: 10.1039/D0AY01918F.
- CARNEIRO, Fernando Ferreira; AUGUSTO, Lia Giraldo da Silva; RIGOTTO, Raquel Maria; FRIEDRICH, Karen; BÚRIGO, André Campos. **Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Rio de Janeiro.
- CHEN, Xincui; CHEN, Guangcun; CHEN, Linggui; CHEN, Yingxu; LEHMANN, Johannes; MCBRIDE, Murray B.; HAY, Anthony G. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 8877–8884, 2011. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.06.078.
- CONAMA. Resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005 **Conselho Nacional do Meio Ambiente**, Brasil, 2005.
- DE OLIVEIRA, Geiser Gabriel. **Desenvolvimento de eletrodos de carbono vítreo modificados com nanotubos de carbono para a determinação de analitos de interesse farmacêutico**. São Carlos - SP.
- DE OLIVEIRA, Paulo Roberto; KALINKE, Cristiane; GOGOLA, Jeferson Luiz; MANGRICH, Antonio Salvio; JUNIOR, Luiz Humberto Marcolino; BERGAMINI, Márcio F. The use of activated biochar for development of a sensitive electrochemical sensor for determination of methyl parathion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 799, p. 602–608, 2017. DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.06.020.
- DE QUEIROZ, Vagner Tebaldi; AZEVEDO, Mariane Martins; DA SILVA QUADROS, Iana Pedro; COSTA, Adilson Vidal; DO AMARAL, Atanásio Alves; DOS SANTOS, Gleissy Mary Amaral Dino Alves; JUVANHOL, Ronie Silva; DE ALMEIDA TELLES, Lucas Arthur; DOS SANTOS, Alexandre Rosa. Environmental risk assessment for sustainable pesticide use in coffee production. **Journal of**

**Contaminant Hydrology**, v. 219, p. 18–27, 2018. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2018.08.008.

DEFFO, Gullit; TONLEU TEMGOUA, Ranil Clément; FOUKMENIOK MBOKOU, Serge; NJANJA, Evangéline; KENFACK TONLÉ, Ignas; NGAMENI, Emmanuel. A sensitive voltammetric analysis and detection of Alizarin Red S onto a glassy carbon electrode modified by an organosmectite. **Sensors International**, v. 2, p. 100126, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2021.100126>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666351121000474>.

DONG, Wanwan; ZHANG, Ying; QUAN, Xie. Health risk assessment of heavy metals and pesticides: A case study in the main drinking water source in Dalian, China. **Chemosphere**, v. 242, p. 125113, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125113.

DONG, Xiao-Ya; QIU, Bai-Jing; YANG, Xing-Wang; JIANG, Ding; WANG, Kun. A Highly Sensitive Carbendazim Sensor Based on Electrochemically Reduced Graphene Oxide. **Electrochemistry**, v. 82, n. 12, p. 1061–1066, 2014. DOI: 10.5796/electrochemistry.82.1061.

DUJAKOVIĆ, Nikolina; GRUJIĆ, Svetlana; RADIŠIĆ, Marina; VASILJEVIĆ, Tatjana; LAUŠEVIĆ, Mila. Determination of pesticides in surface and ground waters by liquid chromatography–electrospray–tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 678, n. 1, p. 63–72, 2010. DOI: 10.1016/j.aca.2010.08.016.

EL-FATAH, Gehad Abd; MAGAR, Hend S.; HASSAN, Rabeay Y. A.; MAHMOUD, Rehab; FARGHALI, Ahmed A.; HASSOUNA, Mohamed E. M. A novel gallium oxide nanoparticles-based sensor for the simultaneous electrochemical detection of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> ions in real water samples. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, 2022. DOI: 10.1038/s41598-022-24558-y.

ERFURTH, Eva Marie; GERHARDSSON, Lars; NILSSON, Anita; RYLANDER, Lars; SCHÜTZ, Andrejs; SKERFVING, Staffan; BÖRJESSON, Jimmy. Effects of Lead on the Endocrine System in Lead Smelter Workers. **Archives of Environmental**

**Health: An International Journal**, v. 56, n. 5, p. 449–455, 2001. DOI: 10.1080/00039890109604481.

ESCALADA, Juan P.; PAJARES, Adriana; GIANOTTI, José; MASSAD, Walter A.; BERTOLOTTI, Sonia; AMAT-GUERRI, Francisco; GARCÍA, Norman A. Dye-sensitized photodegradation of the fungicide carbendazim and related benzimidazoles. **Chemosphere**, v. 65, n. 2, p. 237–244, 2006. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.02.057.

FARIA, Júlio César Tannure; PINTO, Victor Mendes de Oliveira; GONÇALVES, Douglas Santos; SOUZA, Denys Matheus Santana Costa; FERNANDES, Sérgio Bruno; BRONDANI, Gilvano Ebling. A COMPOSTAGEM DA CASCA DE CAFÉ CARBONIZADA FAVORECE A PRODUÇÃO DE MUDAS DE INGÁ. **Nativa**, v. 8, n. 2, p. 224, 2020. DOI: 10.31413/nativa.v8i2.9119.

FATIBELLO-FILHO, Orlando; SILVA, Tiago Almeida; DE MORAES, Fernando Cruz; SITTA, Elton. **Eletroanálises: aspectos teóricos e práticos**. [s.l.] : EdUFSCar, 2022.

FERNANDES, Aline R.; SOUZA, Paulo S. De; OLIVEIRA, Anselmo E. De; CHAVES, Andréa R. A new method for the determination of creatinine in urine samples based on disposable pipette extraction. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 4, p. 695–700, 2018. DOI: 10.21577/0103-5053.20170187.

FERNANDES, Caroline Lopes Feijo; VOLCÃO, Lisiane Martins; RAMIRES, Paula Florêncio; MOURA, Renata Rodrigues De; DA SILVA JÚNIOR, Flavio Manoel Rodrigues. Distribution of pesticides in agricultural and urban soils of Brazil: a critical review. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 22, n. 2, p. 256–270, 2020. DOI: 10.1039/C9EM00433E.

FONSECA, I.; PROENÇA, L.; CAPELO, S. **A voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional: suas potencialidades na caracterização de processos de corrosão**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/281838624>.

FRIOCRUZ, Fundação Oswaldo Cruz. **Presença de agrotóxicos em água potável no Brasil: Parecer técnico do GT de Agrotóxicos da Fiocruz para a Revisão do Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05**. Rio de Janeiro, Brasil.

G1. **EUA barram carregamento de suco de laranja do Brasil**. 2012. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2012/01/eua-barram-carregamento-de-suco-de-laranja-do-brasil.html>. Acesso em: 6 fev. 2023.

GAŁUSZKA, Agnieszka; MIGASZEWSKI, Zdzisław M.; KONIECZKA, Piotr; NAMIEŚNIK, Jacek. **Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures**. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 2012. DOI: 10.1016/j.trac.2012.03.013.

GAO, Xinyu; GAO, Yan; BIAN, Congcong; MA, Hanyue; LIU, Honglei. Electroactive nanoporous gold driven electrochemical sensor for the simultaneous detection of carbendazim and methyl parathion. **Electrochimica Acta**, v. 310, p. 78–85, 2019. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.04.120.

GARCÍA, Arturo Ismael Miranda; BRITO-MANZANO, Nancy Patricia; VARGAS-FALCÓN, Perla Montserrat; BERNAT-RODRÍGUEZ, José. Evaluación de la contaminación por metales pesados en la laguna Machona, Tabasco, México / Evaluation of contamination by heavy metals in Machona lagoon, Tabasco, Mexico. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 5, n. 1, p. 1062–1078, 2022. DOI: 10.34188/bjaerv5n1-080.

GÖDE, Ceren; YOLA, Mehmet Lütfi; YILMAZ, Alime; ATAR, Necip; WANG, Shaobin. A novel electrochemical sensor based on calixarene functionalized reduced graphene oxide: Application to simultaneous determination of Fe(III), Cd(II) and Pb(II) ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 508, p. 525–531, 2017. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.08.086.

GONÇALVES, MARIANE; KISHI, Regina; FERNANDES, Cristóvão. Poluição por metais pesados na bacia do rio Barigui, estado do Paraná. **Revista de Gestão de Água**

**da América Latina**, v. 13, n. 2, p. 175–185, 2016. DOI: 10.21168/reg.v13n2.p175-185.

GOSSER JR, David K. Electrochemical Modeling. **Analytical Chemistry**, v. 66, n. 15, p. 792A-793A, 1994. DOI: 10.1021/ac00087a719.

GUENANG, Léopoldine S. et al. Montmorillonite clay-modified disposable ink-jet-printed graphene electrode as a sensitive voltammetric sensor for the determination of cadmium(II) and lead(II). **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 3, p. 476, 2020. DOI: 10.1007/s42452-020-2283-5.

HALUAN, Yasmin; MOURA, Porto. **UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS Aproveitamento Da Casca De Café Tratada Com Enzimas Fibrolíticas Na Alimentação De Ruminantes.** , 2016.

HAYAT, Malik Tahir; NAUMAN, Muhammad; NAZIR, Nida; ALI, Shafaqat; BANGASH, Nazneen. Environmental Hazards of Cadmium: Past, Present, and Future. *Em: Cadmium Toxicity and Tolerance in Plants*. [s.l.] : Elsevier, 2019. p. 163–183. DOI: 10.1016/B978-0-12-814864-8.00007-3.

HERNANDEZ, Pedro; BALLESTEROS, Yolanda; GALAN, Fernando; HERNANDEZ, Lucas. Determination of carbendazim with a graphite electrode modified with silicone OV-17. **Electroanalysis**, v. 8, n. 10, p. 941–946, 1996. DOI: 10.1002/elan.1140081018.

HU, Rere; GOU, Hao; MO, Zunli; WEI, Xiaojiao; WANG, Yawen. Highly selective detection of trace Cu<sup>2+</sup> based on polyethyleneimine-reduced graphene oxide nanocomposite modified glassy carbon electrode. **Ionics**, v. 21, n. 11, p. 3125–3133, 2015. DOI: 10.1007/s11581-015-1499-7.

IBGE. **Indicadores IBGE Levantamento Sistemático da Produção Agrícola – dezembro 2022**. 2022. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/home/lspa/brasil>. Acesso em: 17 jan. 2023.

IBI. **Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil**. 2.1 ed. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <http://www.biochar-international.org/characterizationstandard>.

INTISAR, Azeem; RAMZAN, Arooj; SAWAIRA, Tehzeeb; KAREEM, Ama Tul; HUSSAIN, Nazim; DIN, Muhammad Imran; BILAL, Muhammad; IQBAL, Hafiz M. N. Occurrence, toxic effects, and mitigation of pesticides as emerging environmental pollutants using robust nanomaterials – A review. **Chemosphere**, v. 293, p. 133538, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.133538.

KALINKE, Cristiane; DE OLIVEIRA, Paulo R.; MANGRICH, Antonio S.; MARCOLINO-JUNIOR, Luiz H.; BERGAMINI, Márcio F. Chemically-Activated Biochar from *Ricinus communis* L. Cake and Their Potential Applications for the Voltammetric Assessment of Some Relevant Environmental Pollutants. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 5, p. 941–952, 2020. DOI: 10.21577/0103-5053.20190259.

KALINKE, Cristiane; MANGRICH, Antonio Sálvio; MARCOLINO-JUNIOR, Luiz H.; BERGAMINI, Márcio F. Biochar prepared from castor oil cake at different temperatures: A voltammetric study applied for Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions preconcentration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 526–532, 2016. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.07.041.

KALINKE, Cristiane; OLIVEIRA, Paulo R. De; BONACIN, Juliano A.; JANEGITZ, Bruno C.; MANGRICH, Antonio S.; MARCOLINO-JUNIOR, Luiz H.; BERGAMINI, Márcio F. State-of-the-art and perspectives in the use of biochar for electrochemical and electroanalytical applications. **Green Chemistry**, v. 23, n. 15, p. 5272–5308, 2021. DOI: 10.1039/d1gc00843a.

KALINKE, Cristiane; OLIVEIRA, Paulo Roberto; BONET SAN EMETERIO, Marta; GONZÁLEZ-CALABUIG, Andreu; VALLE, Manel; SALVIO MANGRICH, Antonio; HUMBERTO MARCOLINO JUNIOR, Luiz; BERGAMINI, Márcio F. Voltammetric Electronic Tongue Based on Carbon Paste Electrodes Modified with Biochar for

Phenolic Compounds Stripping Detection. **Electroanalysis**, v. 31, n. 11, p. 2238–2245, 2019. DOI: 10.1002/elan.201900072.

KALINKE, Cristiane; OLIVEIRA, Paulo Roberto; OLIVEIRA, Geovane Arruda; MANGRICH, Antonio Sálvio; MARCOLINO-JUNIOR, Luiz H.; BERGAMINI, Márcio F. Activated biochar: Preparation, characterization and electroanalytical application in an alternative strategy of nickel determination. **Analytica Chimica Acta**, v. 983, p. 103–111, 2017. DOI: 10.1016/j.aca.2017.06.025.

KONOPKA, S. J.; MCDUFFIE, Bruce. Diffusion coefficients of ferri- and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry. **Analytical Chemistry**, v. 42, n. 14, p. 1741–1746, 1970. DOI: 10.1021/ac50160a042. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac50160a042>.

LEIFELD, J. Application of diffuse reflectance FT-IR spectroscopy and partial least-squares regression to predict NMR properties of soil organic matter. **European Journal of Soil Science**, v. 57, n. 6, p. 846–857, 2006. DOI: 10.1111/j.1365-2389.2005.00776.x.

LI, Jing; GUO, Shaojun; ZHAI, Yueming; WANG, Erkang. High-sensitivity determination of lead and cadmium based on the Nafion-graphene composite film. **Analytica Chimica Acta**, v. 649, n. 2, p. 196–201, 2009. DOI: 10.1016/j.aca.2009.07.030.

LI, Yunxiao; XU, Rui; WANG, Huabin; XU, Wumei; TIAN, Liyan; HUANG, Jingxin; LIANG, Chengyue; ZHANG, Yong. Recent Advances of Biochar-Based Electrochemical Sensors and Biosensors. **Biosensors**, v. 12, n. 6, p. 377, 2022. DOI: 10.3390/bios12060377.

LOEWY, M.; KIRS, V.; CARVAJAL, G.; VENTURINO, A.; PECHENDEDEANGELO, A. Groundwater contamination by azinphos methyl in the Northern Patagonic Region (Argentina). **The Science of The Total Environment**, v. 225, n. 3, p. 211–218, 1999. DOI: 10.1016/S0048-9697(98)00365-9.

LOH, Nancy; LOH, Hsue-Peng; WANG, Lawrence K.; WANG, Mu-Hao Sung. Health Effects and Control of Toxic Lead in the Environment. *Em*: **Natural Resources and**

**Control Processes**. Cham: Springer International Publishing, 2016. p. 233–284. DOI: 10.1007/978-3-319-26800-2\_5.

LUO, Suxing; WU, Yuanhui; GOU, Hua. A voltammetric sensor based on GO–MWNTs hybrid nanomaterial-modified electrode for determination of carbendazim in soil and water samples. **Ionics**, v. 19, n. 4, p. 673–680, 2013. DOI: 10.1007/s11581-013-0868-3.

LUO, Yunlong; GUO, Wenshan; NGO, Huu Hao; NGHIEM, Long Duc; HAI, Faisal Ibney; ZHANG, Jian; LIANG, Shuang; WANG, Xiaochang C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of The Total Environment**, v. 473–474, p. 619–641, 2014. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065.

MACHADO, Geraldo Beyer. **Preparação e aplicações dos silsesquioxanos dicarboxilatos de cadeia longa derivados do precursor dicatiônico bis(3-n-propiltrihidroxissilil)-1,4 diazoniabíciclo**. Porto Alegre - RS.

MAHMOUDI-MOGHADDAM, Hadi; AKBARI JAVAR, Hamid; GARKANI-NEJAD, Zahra. Fabrication of platinum-doped NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanograss modified electrode for determination of carbendazim. **Food Chemistry**, v. 383, p. 132398, 2022. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.132398.

MALODE, Shweta J.; KEERTHI, Prabhu K.; SHETTI, Nagaraj P.; KULKARNI, Raviraj M. Electroanalysis of Carbendazim using MWCNT/Ca-ZnO Modified Electrode. **Electroanalysis**, v. 32, n. 7, p. 1590–1599, 2020. DOI: 10.1002/elan.201900776.

MANIKANDAN, Ramalingam; NARAYANAN, Sangilimuthu Sriman. Simultaneous anodic stripping voltammetric determination of Pb(II) and Cd(II) using poly methyl thymol blue film–modified electrode. **Ionics**, v. 25, n. 12, p. 6083–6092, 2019. DOI: 10.1007/s11581-019-03143-w.

MAXIMIANO, Elizabete Maria; CARDOSO, Cláudia Andrea Lima; ARRUDA, Gilberto José. Detecção Eletroquímica de Carbendazim em Sucos de Frutas Cítricas

Utilizando Eletrodo de Pasta de Carbono. **Orbital - The Electronic Journal of Chemistry**, v. 8, n. 4, 2016. DOI: 10.17807/orbital.v8i4.797.

MAY, Dayane; DE OLIVEIRA, Cíntia Mara Ribas; ROCHA, Ledyane Dalgallo; MARANHO, Leila Teresinha. Efeito de extratos de casca de café (*Coffea arabica* L.) na germinação e crescimento de pepino (*Cucumis sativus* L.). **Revista Brasileira de Biociências**, v. 9, n. 2, p. 180–186, 2011.

MEREL, Sylvain; BENZING, Saskia; GLEISER, Carolin; DI NAPOLI-DAVIS, Gina; ZWIENER, Christian. Occurrence and overlooked sources of the biocide carbendazim in wastewater and surface water. **Environmental Pollution**, v. 239, p. 512–521, 2018. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.04.040.

MILLER, James N.; MILLER, Jane C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 6<sup>a</sup> ed. Gosport, UK. Disponível em: [www.pearsoned.co.uk/Miller](http://www.pearsoned.co.uk/Miller).

MO, Zunli; LIU, Huandong; HU, Rere; GOU, Hao; LI, Zhenliang; GUO, Ruibin. Amino-functionalized graphene/chitosan composite as an enhanced sensing platform for highly selective detection of Cu<sup>2+</sup>. **Ionics**, v. 24, n. 5, p. 1505–1513, 2018. DOI: 10.1007/s11581-017-2309-1.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael D.; JARDIM, Wilson F.; JARDIM, Isabel C. S. F.; UMBUZEIRO, Gisela A. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). **Anal. Methods**, v. 6, n. 17, p. 6668–6677, 2014. DOI: 10.1039/C4AY00782D.

MULE, Chirag Mandar; DOLTAGE, Sarjerao Bapu; PANDIT, Aniruddha Bhalchandra. A review on pesticide degradation from irrigation water and techno-economic feasibility of treatment technologies. **Water Environment Research**, v. 93, n. 11, p. 2391–2413, 2021. DOI: 10.1002/wer.1620.

NEZAMZADEH, Alireza; AMINI, Mohammad K.; FAGHIHIAN, Hossein. **Square-Wave Voltammetric Determination of Ascorbic Acid Based on its Electrocatalytic**

**Oxidation at Zeolite-Modified Carbon-Paste Electrodes** *Int. J. Electrochem. Sci.*

[s.l.: s.n.]. Disponível em: [www.electrochemsci.org](http://www.electrochemsci.org).

NOVAIS, Augusto dos Santos et al. Simple, Miniaturized, Adaptable, Robust and Transportable (SMART) 3D-printed electrochemical cell: A friendly tool for on-site and forensic analysis. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 398, p. 134667, 2024. DOI: 10.1016/j.snb.2023.134667. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400523013825>.

OK, Yong Sik; UCHIMIYA, Sophie M.; CHANG, Scott X.; BOLAN, Nanthi. **Biochar: Production, characterization, and applications**. [s.l.] : CRC press, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1201/b18920>.

OLDHAM, Keith B. Analytical expressions for the reversible Randles-Sevcik function. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 105, n. 2, p. 373–375, 1979. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80132-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80132-1). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072879801321>.

OLIVEIRA, Geovane A.; GEVAERD, Ava; MANGRICH, Antonio S.; MARCOLINO-JUNIOR, Luiz H.; BERGAMINI, Márcio F. Biochar obtained from spent coffee grounds: Evaluation of adsorption properties and its application in a voltammetric sensor for lead (II) ions. **Microchemical Journal**, v. 165, p. 106114, 2021. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106114.

ÖZCAN, Ali; HAMID, Fayha; ÖZCAN, Ayça Atılır. Synthesizing of a nanocomposite based on the formation of silver nanoparticles on fumed silica to develop an electrochemical sensor for carbendazim detection. **Talanta**, v. 222, p. 121591, 2021. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121591.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltammetry: A Brief Review About Concepts. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, 2013. DOI: 10.5935/1984-6835.20130040.

PALISOC, Shirley T.; ESTIOKO, Leonard Cedrick D.; NATIVIDAD, Michelle T. Voltammetric determination of lead and cadmium in vegetables by graphene paste

electrode modified with activated carbon from coconut husk. **Materials Research Express**, v. 5, n. 8, p. 085035, 2018. DOI: 10.1088/2053-1591/aad43a.

PALMA, Graciela; SÁNCHEZ, Alejandra; OLAVE, Yohana; ENCINA, Francisco; PALMA, Rodrigo; BARRA, Ricardo. Pesticide levels in surface waters in an agricultural–forestry basin in Southern Chile. **Chemosphere**, v. 57, n. 8, p. 763–770, 2004. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.08.047.

PAPI, Maurício Alberto Poletti. **Desenvolvimento de eletrodos compósitos modificados com a resina de troca catiônica (amberlite IR120) para determinação não-enzimática da glicose e do pesticida carbendazim**. 2018. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, BR, 2018.

PARRA, Ângela Rocio Poveda; MOREIRA, Ivan; FURLAN, Antonio Claudio; PAIANO, Diovani; SCHERER, Carina; DE OLIVEIRA CARVALHO, Paulo Levi. Revista Brasileira de Zootecnia Utilização da casca de café na alimentação de suínos nas fases de crescimento e terminação Coffee hulls utilization in growing and finishing pigs feeding. n. 3, p. 433–442, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1516-35982008000300008>. Disponível em: [www.sbz.org.br](http://www.sbz.org.br).

PAULIUKAITE, Rasa; METELKA, Radovan; ŠVANCARA, Ivan; KRÓLICKA, Agnieszka; BOBROWSKI, Andrzej; VYTRÁS, Karel; NORKUS, Eugenijus; KALCHER, Kurt. Carbon paste electrodes modified with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as sensors for the determination of Cd and Pb. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 374, n. 6, p. 1155–1158, 2002. DOI: 10.1007/s00216-002-1569-3.

PETRONI, Jacqueline Marques; NEVES, Matheus Meneguel; DE MORAES, Natália Canhete; BEZERRA DA SILVA, Rodrigo Amorim; FERREIRA, Valdir Souza; LUCCA, Bruno Gabriel. Development of highly sensitive electrochemical sensor using new graphite/acrylonitrile butadiene styrene conductive composite and 3D printing-based alternative fabrication protocol. **Analytica Chimica Acta**, v. 1167, p. 338566, 2021. DOI: 10.1016/j.aca.2021.338566.

PHAL, Sereilakhena; NGUYỄN, Huyèn; BERISHA, Avni; TESFALIDET, Solomon. In situ Bi/carboxyphenyl-modified glassy carbon electrode as a sensor platform for detection of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> using square wave anodic stripping voltammetry. **Sensing and Bio-Sensing Research**, v. 34, p. 100455, 2021. DOI: 10.1016/j.sbsr.2021.100455.

RABIET, M.; MARGOUM, C.; GOUY, V.; CARLUER, N.; COQUERY, M. Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment – Effect of sampling frequency. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 3, p. 737–748, 2010. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.10.014.

RAHMAN, Ebeydulla; MOMIN, Ali; ZHAO, Liang; GUO, Xiaoxuan; XU, Duoyuan; ZHOU, Feng; JI, Baoping. Bioactive, nutritional composition, heavy metal and pesticide residue of four Chinese jujube cultivars. **Food Science and Biotechnology**, v. 27, n. 2, p. 323–331, 2018. DOI: 10.1007/s10068-017-0256-2.

RANDLES, J. E. B. A cathode ray polarograph. Part II.—The current-voltage curves. **Trans. Faraday Soc.**, v. 44, n. 0, p. 327–338, 1948. DOI: 10.1039/TF9484400327. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/TF9484400327>.

RAZA'I, Tengku Said; THAMRIN, .; NOFRIZAL, .; AMRIFO, Viktor; PARDI, Hilfi; PANGESTIANSYAH PUTRA, Imam; FEBRIANTO, Try; FADHLI ILHAMDY, Aidil. Accumulation of essential (copper, iron, zinc) and non-essential (lead, cadmium) heavy metals in *Caulerpa racemosa*, sea water, and marine sediments of Bintan Island, Indonesia. **F1000Research**, v. 10, p. 699, 2021. DOI: 10.12688/f1000research.54445.1.

RAZZINO, Claudia A.; SGOBBI, Livia F.; CANEVARI, Thiago C.; CANCINO, Juliana; MACHADO, Sergio A. S. Sensitive determination of carbendazim in orange juice by electrode modified with hybrid material. **Food Chemistry**, v. 170, p. 360–365, 2015. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.08.085.

ROCHA, Fernanda Cipriano; GARCIA, Rasmô; DE PAULA FREITAS, Acyr Wanderley; DE SOUZA, Alexandre Lima; GOBBI, Kátia Fernanda; DE CAMPOS VALADARES FILHO, Sebastião; TONUCCI, Rafael Gonçalves; ROCHA, Gabriel Cipriano. Correspondências devem ser enviadas para: Revista Brasileira de Zootecnia

Casca de café em dietas para vacas em lactação: consumo, digestibilidade, produção e composição de leite 1. n. 5, p. 2163–2171, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1516-35982006000700037>. Disponível em: [www.sbz.org.br](http://www.sbz.org.br).

RONSSSE, Frederik; VAN HECKE, Sven; DICKINSON, Dane; PRINS, Wolter. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: Influence of feedstock type and pyrolysis conditions. **GCB Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 104–115, 2013. DOI: 10.1111/gcbb.12018.

SANT'ANNA, Mércia V. S. et al. Electrochemical sensor based on biochar and reduced graphene oxide nanocomposite for carbendazim determination. **Talanta**, v. 220, p. 121334, 2020. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121334.

SANT'ANNA, Mércia Vieira da Silva. **Sensores eletroquímicos baseados em biocarvão e derivados de grafeno para a determinação de carbaril, carbendazim e paraquate em amostras de água e alimentos**. 2022. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2022.

SANTOS, Julio Cesar Freitas; DE SOUZA, Itamar Ferreira; MENDES, Antônio Nazareno Guimarães; DE MORAIS, Augusto Ramalho; DA CONCEIÇÃO, Heráclito Eugenio Oliveira; MARINHO, José Tadeu Souza. Efeito de extratos de cascas de café e de arroz na emergência e no crescimento do caruru-de-mancha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, n. 6, p. 783–790, 2002. DOI: 10.1590/S0100-204X2002000600007.

SETZNAGL, Sarah; CESARINO, Ivana. AVALIAÇÃO DO SENSOR BASEADO GRAFENO E COBRE PARA DETECÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA. *Em: A Diversidade de Debates na Pesquisa em Química* 2. [s.l.] : Atena Editora, 2020. p. 43–56. DOI: 10.22533/at.ed.3602021055.

SETZNAGL, Sarah; CESARINO, Ivana. Copper nanoparticles and reduced graphene oxide modified a glassy carbon electrode for the determination of glyphosate in water samples. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 102, n. 1, p. 293–305, 2022. DOI: 10.1080/03067319.2020.1720667.

ŠEVČÍK, A. Oscillographic polarography with periodical triangular voltage. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 13, p. 349–377, 1948. DOI:

10.1135/cccc19480349. Disponível em: <https://doi.org/10.1135%2Fcccc19480349>.

SHARMA, Bechan; SINGH, Shweta; SIDDIQI, Nikhat J. Biomedical Implications of Heavy Metals Induced Imbalances in Redox Systems. **BioMed Research International**, v. 2014, p. 1–26, 2014. DOI: 10.1155/2014/640754.

SHOKRZADEH, M.; SAEEDI SARAVI, S. S. The study of heavy metals (zinc, lead, cadmium, and chromium) in water sampled from Gorgan coast (Iran), Spring 2008.

**Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 91, n. 3, p. 405–407, 2009. DOI:

10.1080/02772240902830755.

SHUKLA, Sudheesh K.; LAVON, Avia; SHMULEVICH, Offir; BEN-YOAV, Hadar.

The effect of loading carbon nanotubes onto chitosan films on electrochemical dopamine sensing in the presence of biological interference. **Talanta**, v. 181, p. 57–64, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.12.081>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914017312894>.

SILVA, Jonatas de Oliveira. **Sensores eletroquímicos baseados em biocarvão de moringa para a determinação simultânea de carbamatos**. 2023. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Sergipe, Sergipe , 2023.

SILVA, Martin K. L.; LEÃO, Alcides L.; SAIN, Mohini; CESARINO, Ivana. A functionalized renewable carbon-based surface for sensor development. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 25, n. 3, p. 1093–1099, 2021. DOI: 10.1007/s10008-020-04882-x.

SILVA, Renato C.; BARROS, Karina A.; PAVÃO, Antonio C. CARCINOGENICITY OF CARBENDAZIM AND ITS METABOLITES. **Química Nova**, 2014. DOI:

10.5935/0100-4042.20140214.

SINGH, Balwant; CAMPS-ARBESTAIN, Marta; LEHMANN, Johannes. **Biochar: a guide to analytical methods**. [s.l.] : Csiro Publishing, 2017. DOI:

<https://doi.org/10.1071/9781486305100>.

SKOOG, DOUGLAS A.; WEST, DONALD M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de química analítica: tradução da 9 edição norte-americana. **Cengage Learning Nacional**, ed, v. 2, 2015.

SOUZA, Djenaine De; MACHADO, Sergio A. S.; AVACA, Luis A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 81–89, 2003. DOI: 10.1590/S0100-40422003000100015.

SUGUIHIRO, Talita Mayumi; DE OLIVEIRA, Paulo Roberto; DE REZENDE, Edivaltrys Inayve Pissinati; MANGRICH, Antonio Sálvio; MARCOLINO JUNIOR, Luiz Humberto; BERGAMINI, Márcio F. An electroanalytical approach for evaluation of biochar adsorption characteristics and its application for Lead and Cadmium determination. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 40–45, 2013. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.05.107.

SUSSUCHI, Eliana Midori; SANTANNA, Mércia V. S.; CARVALHO, Sanny W. M. M.; CARREGOSA, Ingrid S. C.; SANTOS, Ewerton. Simultaneous Detection of Carbendazim and Carbaryl Pesticides on Graphene-Biochar Electrodes Using Response Surface Optimization. **ECS Meeting Abstracts**, v. MA2019-01, n. 42, p. 2043–2043, 2019. DOI: 10.1149/MA2019-01/42/2043.

SYAFRUDIN, Muhammad; KRISTANTI, Risky Ayu; YUNIARTO, Adhi; HADIBARATA, Tony; RHEE, Jongtae; AL-ONAZI, Wedad A.; ALGARNI, Tahani Saad; ALMARRI, Abdulhadi H.; AL-MOHAI MEED, Amal M. Pesticides in Drinking Water—A Review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 2, p. 468, 2021. DOI: 10.3390/ijerph18020468.

TEADOUM, Djimadoun N.; NOUMBO, Seraphine K.; ARNAUD, Kamdem T.; RANIL, Temgoua T.; MVONDO ZÉ, Antoine D.; TONLE, Ignas K. Square Wave Voltammetric Determination of Residues of Carbendazim Using a Fullerene/Multiwalled Carbon Nanotubes/Nafion /Coated Glassy Carbon Electrode. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2016, p. 1–9, 2016. DOI: 10.1155/2016/7839708.

TJAHJONO, Agus; SUWARNO, Djoko. The Spatial Distribution of Heavy Metal Lead and Cadmium Pollution and Coliform Abundance of Waters and Surface Sediment in Demak. **Journal of Ecological Engineering**, v. 19, n. 4, p. 43–54, 2018. DOI: 10.12911/22998993/89715.

TUPAN, Charlothia I.; UNEPUTTY, Prulley A. **Concentration of heavy metals lead (Pb) and cadmium (Cd) in water, sediment and seagrass *Thalassia hemprichii* in Ambon Island waters**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.bioflux.com.ro/aac1>.

TURGUT, C. The contamination with organochlorine pesticides and heavy metals in surface water in Küçük Menderes River in Turkey, 2000–2002. **Environment International**, v. 29, n. 1, p. 29–32, 2003. DOI: 10.1016/S0160-4120(02)00127-7.

VAN AKEN, Koen; STREKOWSKI, Lucjan; PATINY, Luc. EcoScale, a semi-quantitative tool to select an organic preparation based on economical and ecological parameters. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 2, 2006. DOI: 10.1186/1860-5397-2-3.

VICENTINI, Fernando Campanhã; RAVANINI, Amanda E.; FIGUEIREDO-FILHO, Luiz C. S.; INIESTA, Jesús; BANKS, Craig E.; FATIBELLO-FILHO, Orlando. Imparting improvements in electrochemical sensors: evaluation of different carbon blacks that give rise to significant improvement in the performance of electroanalytical sensing platforms. **Electrochimica Acta**, v. 157, p. 125–133, 2015. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.11.204.

WANG, Jianlong; WANG, Shizong. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, p. 1002–1022, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.04.282.

WANG, Jiao; CHEN, Xuerong; WU, Kangbing; ZHANG, Miao; HUANG, Wensheng. Highly-sensitive Electrochemical Sensor for Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> Based on the Synergistic Enhancement of Exfoliated Graphene Nanosheets and Bismuth. **Electroanalysis**, v. 28, n. 1, p. 63–68, 2016. DOI: 10.1002/elan.201500447.

WANG, Jinshou; YANG, Jie; XU, Peipei; LIU, Hui; ZHANG, Lilei; ZHANG, Shenghui; TIAN, Li. Gold nanoparticles decorated biochar modified electrode for the high-performance simultaneous determination of hydroquinone and catechol. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 306, 2020. DOI: 10.1016/j.snb.2019.127590.

WANG, Joseph. **Analytical electrochemistry**. New York: VCH, 1994.

WANG, Qian; JIANG, Nan; LI, Nanqiang. Electrocatalytic response of dopamine at a thiolactic acid self-assembled gold electrode. **Microchemical Journal**, v. 68, n. 1, p. 77–85, 2001. DOI: 10.1016/S0026-265X(00)00178-8.

WEI, Shou lian; YAN, Liang jie; HUANG, Xiang jin; LI, Jian wen; YAO, Su; ZHANG, Hua sheng; XU, Ai zhen. Facile and green fabrication of electrochemical sensor based on poly(glutamic acid) and carboxylated carbon nanosheets for the sensitive simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II). **Ionics**, v. 27, n. 1, p. 375–387, 2021. DOI: 10.1007/s11581-020-03810-3.

WHO. **Guidelines for drinking-water quality**. [s.l: s.n.].

WONG, Ademar; A. FERREIRA, Priscila; SANTOS, Anderson M.; CINCOTTO, Fernando H.; SILVA, Rodrigo A. B.; SOTOMAYOR, Maria D. P. T. A new electrochemical sensor based on eco-friendly chemistry for the simultaneous determination of toxic trace elements. **Microchemical Journal**, v. 158, p. 105292, 2020. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105292.

WONGSASULUK, Pokkate; CHOTPANTARAT, Srilert; SIRIWONG, Wattasit; ROBSON, Mark. Heavy metal contamination and human health risk assessment in drinking water from shallow groundwater wells in an agricultural area in Ubon Ratchathani province, Thailand. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 36, n. 1, p. 169–182, 2014. DOI: 10.1007/s10653-013-9537-8.

XIE, Ruigang; ZHOU, Lingli; LAN, Cuiling; FAN, Fangfang; XIE, Ruifeng; TAN, Hongyu; XIE, Tiansheng; ZHAO, Lingmin. Nanostructured carbon black for simultaneous electrochemical determination of trace lead and cadmium by differential

pulse stripping voltammetry. **Royal Society Open Science**, v. 5, n. 7, p. 180282, 2018. DOI: 10.1098/rsos.180282.

XU, Lei; GRANGER, Caroline; DONG, Huiyu; MAO, Yuanxiang; DUAN, Shule; LI, Jin; QIANG, Zhimin. Occurrences of 29 pesticides in the Huangpu River, China: Highest ecological risk identified in Shanghai metropolitan area. **Chemosphere**, v. 251, p. 126411, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126411.

YANG, Haiping; YAN, Rong; CHEN, Hanping; LEE, Dong Ho; ZHENG, Chuguang. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.

ZOCA, Samuel Menegatti; PENN, Chad J.; ROSOLEM, Ciro Antonio; ALVES, Alexandre Ricardo; NETO, Leontino Oliveira; MARTINS, Maximila Miranda. Coffee processing residues as a soil potassium amendment. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 3, n. 4, 2014. DOI: 10.1007/s40093-014-0078-7.