



**Ministério da Educação**  
**Universidade Federal da Grande Dourados**  
**Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE UM ELETRODO MODIFICADO COM  
BIOCHAR PARA A DETECÇÃO VOLTAMÉTRICA E SIMULTÂNEA DE  
CATECOL E HIDROQUINONA**

**PRISCILA ALVES FERREIRA**

**Dourados-MS**

**Março / 2017**



**Ministério da Educação**  
**Universidade Federal da Grande Dourados**  
**Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**



**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE UM ELETRODO MODIFICADO COM  
BIOCHAR PARA A DETECÇÃO VOLTAMÉTRICA E SIMULTÂNEA DE  
CATECOL E HIDROQUINONA**

**PRISCILA ALVES FERREIRA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Grande Dourados como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

**Rodrigo Amorim Bezerra da Silva**

Orientador

**Cláudio Teodoro de Carvalho**

Co-orientador

**Dourados-MS**

**Março / 2017**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).**

F383p	Ferreira, Priscila Alves. Preparo e caracterização de um eletrodo modificado com Biochar para detecção voltamétrica e simultânea de catecol e hidroquinona. / Priscila Alves Ferreira. – Dourados, MS : UFGD, 2017. 64f.  Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Amorim Bezerra da Silva. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados.  1. Eletrodo modificado. 2. Biocarvão. 3. Contaminantes fenólicos. 4. Determinação simultânea. I. Título.
-------	--

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.**

**©Todos os direitos reservados. Permitido a publicação parcial desde que citada a fonte.**

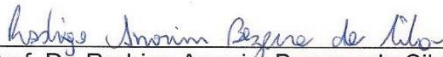


MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

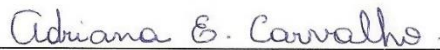
---

### Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Preparo e Caracterização de um Eletrodo Modificado com Biochar para a Detecção Voltamétrica e Simultânea de Catecol e Hidroquinona", de autoria de Priscila Alves Ferreira, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.



Prof. Dr. Rodrigo Amorim Bezerra da Silva (Orientador-UFU)  
Presidente da Banca Examinadora



Profa. Dra. Adriana Evaristo de Carvalho  
Membro Examinador (UFGD)



Prof. Dr. Valdir Souza Ferreira  
Membro Examinador (UFMS)

Dourados/MS, 22 de março de 2017.

*Primeiramente ao meu Deus, pois sem Ele eu nada conseguiria.  
A minha família que sempre está me incentivando e auxiliando nas minhas jornadas.  
E a todos os meus amigos de longa data e aos que conquistei neste caminho.*

## AGRADECIMENTOS

Sou grata ao meu Deus que é a minha fortaleza e tem me sustentado em todos os momentos da minha vida. Como o profeta Samuel já dizia “*Até aqui nos ajudou o Senhor*” (1 Samuel 7.12) eu também posso dizer estas palavras, pois Tu és o meu Deus Fiel. Eu te amo meu Deus. Não tenho palavras para expressar minha gratidão, pois onde muitos não viam esperança o Senhor acreditou e mudou a minha história. Esta não é única razão pela qual eu glorifico ao Senhor, mas também pelo fôlego de vida que me deste, pela oportunidade de salvação da minha alma e por me amar mesmo conhecendo todos os meus defeitos. Obrigada por me ajudar em mais esta etapa da minha vida.

Agradeço a minha família pelo apoio incondicional em todas as situações. A minha família sempre me incentivou a continuar os meus estudos. Sem o apoio dos meus pais (Roselena do Carmo e Luiz Carlos) eu não teria conseguido iniciar a vida acadêmica. Agradeço a Deus pelos meus pais que Ele me concedeu.

Não posso esquecer-me de agradecer aos meus amigos, pois o companheirismo dessas pessoas me ajudou a passar pelas dificuldades do caminho. Agradeço aos meus colegas de laboratório pelos conselhos, ensinamentos, amizade e os momentos de descontração, vou sentir muitas saudades de vocês.

Preciso agradecer em especial ao “Patrão” Backes, que me auxiliou e ensinou pacientemente no laboratório. Sem a tua ajuda não consigo imaginar o quão difícil seria para eu desenvolver a pesquisa na eletroanalítica. Deixo o meu muito obrigado. Não posso deixar de agradecer a Kássia e ao Genilson pelos momentos inesquecíveis que passamos juntos. Também sou grata aos meus irmãos em Cristo que sempre me ajuda em oração, Deus os abençoe.

Agradeço ao laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito (UNESP) e ao laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (UNICAMP) pelo apoio prestado para as caracterizações térmica e ótica das amostras.

Agradeço aos Prof. Dr. Cauê Alves Martins, Profa. Dra. Marcela Zanetti Corazza (banca de qualificação), Prof. Dr. Valdir de Souza Ferreira e Profa. Dra. Adriana Evaristo de Carvalho (banca de defesa) pelas valiosas contribuições que tanto enriqueceram este trabalho.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Amorim Bezerra da Silva e ao meu Co-orientador Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho pelas orientações, ensinamentos e auxílios prestados durante a pós-graduação.

## LISTA DE ABREVIATURAS

***a***: Amplitude (mV)

**BDD**: Diamante dopado com boro

**BO**: Biochar

**CA**: Carvão ativado

**CB**: Carbon black

**CT**: Catecol

**CTS**: Quitosana

**CTSB**: Quitosana de baixo peso molecular

**CTSM**: Quitosana de médio peso molecular

**DMF**: Dimetilformamida

**DP**: Desvio padrão

**$E_s$** : Incremento de potencial (mV)

**Econd.**: Potencial de condicionamento

**ECV**: Eletrodo de carbono vítreo

**ECV/BO**: Eletrodo de carbono vítreo modificado com biochar

**ECV/CB**: Eletrodo de carbono vítreo modificado com carbon black

**ECV/GR**: Eletrodo de carbono vítreo modificado com grafeno

**ECV/GCN**: Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanofolhas de carbono semelhantes a grafeno

**ECV/MOF-ERGO-5**: Eletrodo de carbono vítreo modificado com MOF-199 e óxido de grafeno reduzido

**ECV/PASA/MWNTs**: Eletrodo de carbono vítreo modificado com ácido poli-amidossulfônico e nanotubos de carbono de parede múltipla

**EPC/AuNPs-MPS**: Eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopartículas de ouro em sílica mesoporosa

**EPC/Si<sub>4</sub>Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>**: Eletrodo de pasta de carbono modificado com cloreto de 3-n-propil-4-picolina silsesquioxano

**EQM**: Eletrodo quimicamente modificado

***f***: Frequência (Hz)

**FP**: Ferrocianeto de potássio

**HQ**: Hidroquinona

**LD**: Limite de detecção ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )

**PGE/o-PARS:** Eletrodo de grafite de lapiseira modificado com poli (vermelho de alizarina S)

**S<sub>BET</sub>:** Área superficial pelo método BET

**SPE-C:** Eletrodo impresso de carbono

**SPE-CNF:** Eletrodo impresso modificado com nanofibra de carbono

**SbBCPE:** Eletrodo de pasta de carbono constituído por BO e antimônio

**TBR:** Tampão Britton-Robinson

**T<sub>cond.</sub>:** Tempo de condicionamento

**v:** Velocidade de varredura ( $\text{mV s}^{-1}$ )

**VC:** Voltametria cíclica

**VOQ:** Voltametria de onda quadrada

**$\Delta E_p$ :** Separação entre os potenciais dos picos (mV)



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Características texturais dos BO's: área de superfície $S_{BET}$ .....	35
<b>Tabela 2</b> - Área eletroquimicamente ativa calculada pela equação de Randles-Sevcik. ....	42
<b>Tabela 3</b> - Potenciais de pico obtidos no ECV e ECV/BO em solução mista de CT e HQ.....	45
<b>Tabela 4</b> - Parâmetros avaliados e otimizados da técnica de VOQ. ....	48
<b>Tabela 5</b> – Alguns parâmetros de confiabilidade analítica obtidos da curva de calibração ....	53
<b>Tabela 6</b> - Comparação do desempenho do ECV/BO com outros eletrodos mencionados na literatura na detecção simultânea de HQ e CT .....	54
<b>Tabela 7</b> – Equações de reta obtidas nas curvas de adição de padrão de HQ e CT.....	56
<b>Tabela 8</b> – Resultados dos estudos de adição e recuperação de HQ e CT em água de torneira empregando ECV/BO.....	56

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Imagem de uma palmeira babaçu. ....	15
<b>Figura 2</b> - Esquema de uma folha do babaçu. ....	16
<b>Figura 3</b> - Fórmula estrutural do CT.....	21
<b>Figura 4</b> - Fórmula estrutural da HQ. ....	22
<b>Figura 5</b> - Procedimento de modificação do ECV/BO pelo método da adsorção. ....	28
<b>Figura 6</b> – Procedimento e otimização das variáveis do ECV/BO.....	29
<b>Figura 7</b> - Curvas TG-DTA dos BO's 500 °C (A); 600 °C (B); 700 °C (C); 800 °C (D) e 900°C (E). Condições: atmosfera de ar, vazão 100,0 mL min <sup>-1</sup> , razão de aquecimento 20,0 °C min <sup>-1</sup> e cadinho de $\alpha$ -alumina. ....	32
<b>Figura 8</b> – Espectro no FTIR dos BO's pirolisados de 500 a 900 °C.....	34
<b>Figura 9</b> – Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de FP 1,0 mmol L <sup>-1</sup> para ECV e distintos ECV/BO preparados com distintos solventes dispersores (A) e respectivas correntes de pico anódicas médias ( $\pm$ DP, n = 20) (B). Eletrólito KCl 0,50 mol L <sup>-1</sup> ; $\nu$ = 50 mV s <sup>-1</sup> .....	36
<b>Figura 10</b> – Voltamogramas cíclicos obtidos em distintos ECV/BO's preparados a partir de dispersões contendo diferentes concentrações de BO na dispersão na presença de KCl 0,50 mol L <sup>-1</sup> (A) e de FP 1,0 mmol L <sup>-1</sup> em KCl 0,50 mol L <sup>-1</sup> (B) e respectivas correntes anódicas médias para FP ( $\pm$ DP, n = 20) (C). Condição: $\nu$ = 50 mV s <sup>-1</sup> .....	38
<b>Figura 11</b> – Voltamogramas cíclicos dos ECV/BO's preparados a partir de BO obtidos em distintas temperaturas de pirólise na presença de FP 1,0 mmol L <sup>-1</sup> (A) e respectivas correntes de pico anódicas obtidas (B). Eletrólito: KCl 0,50 mol L <sup>-1</sup> ; $\nu$ = 50 mV s <sup>-1</sup> . Suspensão de BO: 1,0 mg de BO/ 1,0 mL de água.....	39
<b>Figura 12</b> – Voltamogramas cíclicos obtidos no ECV/BO (A) e ECV (B) sob distintas velocidades de varredura em meio de FP 1,0 mmol L <sup>-1</sup> . Eletrólito: KCl 0,10 mol L <sup>-1</sup> ; ECV/BO preparado com BO obtido a 800 °C e usando dispersão de 1,0 mg mL <sup>-1</sup> (água).....	40
<b>Figura 13</b> - Correntes de pico anódicas obtidas em distintas velocidades de varredura para o ECV/BO (A) e ECV (B).....	41
<b>Figura 14</b> – Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o ECV/BO para solução de CT e HQ (100 mmol L <sup>-1</sup> cada) empregando o BO em distintas temperaturas de pirólise (A), respectivas correntes de picos (B) e separação de pico entre HQ e CT (C). Condições: TBR pH 4, $a$ 30 mV s <sup>-1</sup> , $f$ 10 Hz e $E_s$ 1 mV. ....	43

<b>Figura 15</b> – Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de solução mista de CT e HQ (100,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cada) no ECV (A) e ECV/BO (B). Eletrólito: Tampão Britton-Robinson (TBR) pH 4 e $\nu$ 50 $\text{mV s}^{-1}$ .....	44
<b>Figura 16</b> – Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o ECV/BO para solução de HQ e CT (100,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cada) em meio de distintos eletrólitos suportes: $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,10 $\text{mol L}^{-1}$ (pH 1) e TBR 0,04 $\text{mol L}^{-1}$ em distintos pHs (2, 4, 6, 8 e 10) (A) e respectivos potenciais (B) e correntes de pico (C) obtidos. Condições: $a$ 30 $\text{mV}$ , $f$ 10 $\text{Hz}$ e $E_s$ 1 $\text{mV}$ .....	46
<b>Figura 17</b> - Equação do processo redox de HQ (1) e CT (2) no eletrodo de carbono. ....	47
<b>Figura 18</b> - Voltamogramas de onda quadrada obtidos em solução mista de HQ e CT (100,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ cada) em meio de TBR 0,04 $\text{mol L}^{-1}$ (pH 4) para os eletrodos de ECV/BO, ECV, BDD, SPE-C e SPE-CNF. Condições: $f$ 10 $\text{Hz}$ , $a$ 30 $\text{mV s}^{-1}$ , $E_s$ 1 $\text{mV s}^{-1}$ . ....	49
<b>Figura 19</b> – Correntes de pico para HQ e CT para dez varreduras sucessivas obtidas na presença de solução mista de HQ e CT (100,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cada) seguida de varredura em meio de solução de TBR 0,04 $\text{mol L}^{-1}$ pH 4 (Medida 11) em três ECV/BO distintos (A, B e C). Condições: $f$ 10 $\text{Hz}$ , $a$ 30 $\text{mV}$ e $E_s$ 1 $\text{mV}$ . ....	51
<b>Figura 20</b> – Correntes de pico de HQ e CT para dez varreduras sucessivas obtidas na presença de solução mista de HQ e CT seguida de varredura em solução de TBR 0,04 $\text{mol L}^{-1}$ pH 4 (Medida 11) aplicando-se condicionamento por 60 s, 90 s ou 120 s sob agitação. Condições: $E_{\text{cond.}}$ : 0,9 $\text{V}$ , $f$ 10 $\text{Hz}$ , $a$ 30 $\text{mV s}^{-1}$ , $E_s$ 1 $\text{mV s}^{-1}$ e TBR pH 4.....	52
<b>Figura 21</b> – Voltamogramas de onda quadrada obtidos no ECV/BO para HQ e CT em diferentes concentrações (1,0 a 20,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) (A) e respectivas curvas de calibração para HQ e CT (B). Condições: $f$ 10 $\text{Hz}$ , $a$ 30 $\text{mV}$ , $E_s$ 1 $\text{mV}$ , TBR pH 4, $E_{\text{cond.}}$ : + 0,9 $\text{V}$ , $T_{\text{cond.}}$ : 90 s. ....	53
<b>Figura 22</b> - Voltamogramas de onda quadrada para amostra de água de torneira (fortificada com HQ e CT) e adição de distintas concentrações de HQ e CT no ECV/BO (A) e respectivas curvas de adição de padrão obtidas para HQ (B) e CT (C). Condições iguais à Figura 21. ....	56

## RESUMO

O Biocarvão ou “Biochar” (BO) é um material oriundo da pirólise da biomassa na ausência ou presença de baixo teor de oxigênio, e recentemente tem sido empregado como um material carbonáceo de baixo custo para aplicações eletroanalíticas. Neste trabalho um Biocarvão preparado a partir da pirólise do pecíolo do Babaçu foi utilizado como modificador de um eletrodo de carbono vítreo (ECV/BO). Primeiramente foi realizada a caracterização de BO's pirolisados em distintas temperaturas, empregando as técnicas de termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Posteriormente foi realizada a modificação do ECV pelo método da adsorção, na qual 8,0  $\mu\text{L}$  de uma suspensão de BO (em água, dimetilformamida ou quitosana de alto e baixo peso molecular) foram transferidas sobre um ECV ( $d = 3 \text{ mm}$ ), deixando secar por 2 h em temperatura ambiente. Empregando a voltametria cíclica (VC) na presença de solução de ferrocianeto de potássio em distintos ECV/BO, foi possível observar maior estabilidade e corrente de pico quando foi utilizada uma dispersão de BO na concentração de 10 mg de BO (pirolisado a 800  $^{\circ}\text{C}$ ) para cada 1,0 mL de água. Além disso, a VC em conjunto com a equação de Randles-Sevcik revelou um aumento na área eletroativa do eletrodo modificado em comparação com o não modificado (ECV/BO: 0,0720 vs ECV: 0,0265  $\text{cm}^2$ ), comportamento também verificado pelo método de BET. Utilizando este ECV/BO otimizado, foi realizada a detecção simultânea dos contaminantes emergentes catecol (CT) e hidroquinona (HQ) com a detecção por voltametria de onda quadrada. As melhores respostas foram obtidas em meio de tampão Britton-Robinson pH 4 e utilizando os parâmetros voltamétricos otimizados (Frequência: 10 Hz; Amplitude: 30 mV; Incremento de potencial: 1 mV). Nestas condições, o ECV/BO apresentou boa separação entre os picos de CT e HQ ( $\Delta E_p = 132 \text{ mV}$ ), sendo que em outros eletrodos de trabalho avaliados (carbono vítreo, diamante dopado com boro, eletrodo impresso não modificado e eletrodo impresso modificado com nanofibra de carbono) não houve distinção entre os picos destes isômeros. Para mostrar a potencialidade do ECV/BO, HQ e CT foram quantificados simultaneamente em água de torneira pelo método da adição padrão, sendo alcançadas recuperações próximas a 100 % para ambos. Os resultados apresentados demonstraram elevada seletividade e sensibilidade para estes contaminantes fenólicos, sendo o ECV/BO um material promissor para determinações eletroanalíticas simultâneas de compostos com alta semelhança química a baixos níveis de concentração.

Palavras-chave: Eletrodo modificado, Biocarvão, Contaminantes Fenólicos, Determinação Simultânea.

## ABSTRACT

Biochar (BO) is a material derived from the biomass pyrolysis in the absence or presence of low oxygen content and has recently been used as a low cost carbonaceous material for electroanalytical applications. In this work, biochar was prepared from pyrolysis of Babassu petiole and used as a modifier of glassy carbon electrode (GCE/BO). Firstly, the characterization of pyrolysed BO's using different temperatures was performed using the techniques thermogravimetry and simultaneous differential thermal analysis (TG-DTA) techniques, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. Then, the ECV modification was performed by the adsorption method, in which 8.0  $\mu\text{L}$  of a BO suspension (in water, dimethylformamide or chitosan of high and low molecular weight) were dropped onto the GCE surface ( $d = 3 \text{ mm}$ ) and the solvent allowed to evaporate for 2h at room temperature. By using cyclic voltammetry (CV) in the presence of potassium ferrocyanide solution in different GCE/BO, it was possible to note better stability and peak current when using a suspension containing 10 mg of BO (pyrolyzed at  $800^\circ \text{C}$ ) in 1.0 mL of ultrapure water. In addition, CV and Randles-Sevcik equation showed an enhancement in the electroactive area of the modified electrode compared to the non-modified one (ECV/BO: 0.0720 vs ECV: 0.0265  $\text{cm}^2$ ), behavior which was also verified by the BET method. Using this optimized ECV/BO, simultaneous detection of the emerging contaminants catechol (CT) and hydroquinone (HQ) was performed using square wave voltammetric detection. The best responses were obtained using Britton-Robinson buffer (pH 4) and optimized voltammetric parameters (Frequency: 10 Hz; Amplitude: 30 mV; Potential increase: 1.0 mV). In these conditions, ECV/BO showed good separation between the CT and HQ peaks ( $\Delta E = 132 \text{ mV}$ ), resolution not achieved in other working electrodes evaluated (glassy carbon, boron-doped diamond, graphite and nanofibre screen-printed electrodes). In order to demonstrate the ECV/BO potentiality, HQ and CT were simultaneously quantified in tap water using the standard addition method, in which recoveries close to 100 % for both analytes were reached. The results presented demonstrated high selectivity and sensitivity for these phenolic contaminants, and the ECV/BO is a promising electrode modifier, presenting good features for use in simultaneous determinations of similar chemical compounds at low concentration levels.

**Keywords:** Modified electrode, Biochar, Phenolic contaminants, Simultaneous determination.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO:	14
1.1	Biochar	14
1.2	Eletrodo quimicamente modificado	16
1.3	Contaminantes fenólicos	20
1.3.1	Catecol	21
1.3.2	Hidroquinona	21
1.3.3	Métodos eletroanalíticos para a determinação simultânea de hidroquinona e catecol	22
2	OBJETIVOS	25
2.1	Objetivo geral	25
2.2	Objetivos específicos	25
3	PARTE EXPERIMENTAL	26
3.1	Instrumentação	26
3.1.1	Técnicas de caracterização do BO	26
3.1.1.1	Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA)	26
3.1.1.2	Estudo dos grupos funcionais por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	27
3.1.1.3	Análise textural: estudo da área superficial	27
3.2	Reagentes e soluções	27
3.3	Preparo do biocarvão (BO)	28
3.4	Preparo do ECV/BO pelo método da adsorção	28
3.5	Medidas eletroquímicas	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1	Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA)	31
4.2	Estudo dos grupos funcionais por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	32
4.3	Análise textural: estudo da área superficial	34
4.4	Avaliação da resposta eletroquímica em função do solvente dispersor	36
4.5	Avaliação da resposta eletroquímica em função da concentração de biocarvão na dispersão	37
4.6	Avaliação da resposta eletroquímica em função da temperatura de pirólise do pecíolo	38

4.7	Cálculo da área eletroquimicamente ativa do ECV/BO e ECV através da equação de Randles-Sevcik .....	40
4.8	Emprego do ECV/BO para a determinação simultânea de Catecol (CT) e Hidroquinona (HQ).....	42
4.8.1	Detecção simultânea de CT e HQ nos BO produzidos em diferentes temperaturas de pirólise .....	42
4.8.2	Detecção de CT e HQ por voltametria cíclica.....	44
4.8.3	Detecção de CT e HQ por Voltametria de Onda Quadrada .....	45
4.8.3.1	Otimizações na detecção de CT e HQ por VOQ .....	46
4.8.3.2	Desempenho comparativo do ECV/BO frente a outros eletrodos de trabalho para a detecção simultânea de CT e HQ.....	48
4.8.4	Reprodutibilidade do ECV/BO na detecção simultânea de HQ e CT .....	50
4.8.5	Parâmetros de confiabilidade analítica para a detecção simultânea de HQ e CT no ECV/BO .....	52
4.8.6	Comparação do ECV/BO com outros EQM reportados na literatura na determinação simultânea de HQ e CT.....	54
4.8.7	Determinação simultânea de CT e HQ em água de torneira empregando Voltametria de Onda Quadrada.....	55
5	CONCLUSÕES.....	57
6	REFERÊNCIAS .....	58
	<b>ANEXO A</b> .....	63

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Biochar

O uso mais remoto do carvão ativado (CA) data de 2000 (a.C.), no qual os egípcios o usavam para purificação de água e para pintura facial. Seu uso também foi notável na I Guerra Mundial, sendo utilizado na forma granular nas máscaras de gás. Porém, seu uso foi expandido após a década de 50 com a manufatura de carvão ativado em pó, sendo utilizado na purificação de água e no controle na emissão de poluentes [1].

O carvão ativado também era conhecido na antiguidade como um remédio para os casos de intoxicação e atualmente ainda é considerado um dos tratamentos mais eficazes nesta situação, pois o mesmo adsorve a toxina presente no organismo. A capacidade adsorvente do CA também é utilizada em outros ramos da ciência como, por exemplo, nas estações de tratamento de água, no setor alimentício, na purificação de bebidas, na separação de princípios ativos, no tratamento de ar, em catálise, etc [2].

Um material paralelo ao CA é o Biocarvão ou “Biochar” (BO), que é um carvão vegetal resultante do processo de carbonização da biomassa sob pouco ou nenhum oxigênio e não é submetido ao processo de desobstrução dos poros via ativação química ou física [3]. Na produção do CA está envolvida a carbonização do material precursor (obtendo-se o biocarvão) seguida da etapa de ativação do material carbonizado. A carbonização produz uma massa de carbono com estrutura porosa primária que é suscetível a ativação. Em sequência, o material é submetido a reações secundárias para desobstruir os poros e o produto final é o carvão ativado. A ativação pode ser um processo físico, químico ou a combinação dos dois processos [4]. Ao contrário do carvão ativado, o Biocarvão não possui uma estrutura porosa altamente desenvolvida.

Na ativação química, a carbonização e a ativação do material ocorrem em uma única etapa e são submetidos a temperaturas superiores a 600 °C. Para que ocorra a desobstrução dos poros é necessário impregnar o material com um agente desidratante como, por exemplo, ácido fosfórico, hidróxido de sódio, cloreto de zinco, hidróxido de potássio, etc [4,5].

Na ativação física o material é carbonizado em temperaturas de 500 a 1000 °C sob o fluxo de gás inerte para eliminar oxigênio e hidrogênio. Em seguida, o produto carbonizado é



submetido à mesma temperatura da carbonização ou em uma temperatura superior na presença de gás oxidante (vapor d'água, dióxido de carbono ou uma mistura dos dois) [6].

O BO pode ser obtido a partir de vários tipos de matéria orgânica como, por exemplo, resíduos de culturas agrícolas, cascas de grãos, várias gramíneas, restos de madeira e resíduos de pecuária. O termo Biocarvão é empregado para designar seu uso no solo e foi criado para diferenciá-lo do CA [7].

A nomenclatura Biocarvão é recente, mas seu uso no solo não é uma técnica recente. Aproximadamente há 7000 anos, algumas tribos na Amazônia utilizavam Terra Preta (BO) em suas culturas e o solo apresentava altas concentrações de nitrogênio, fósforo e matéria orgânica. O BO, devido as suas características morfológicas (porosidade, composição elementar, difícil degradação e usualmente alcalino) controla o pH do solo, armazena carbono (retira CO<sub>2</sub> da atmosfera) e gases, reduz a necessidade de fertilizantes, retém nutrientes e água, todas estas propriedades auxiliam no rendimento das culturas [7].

Dentre as inúmeras fontes de matéria prima para obtenção do BO, uma alternativa é o pecíolo do babaçu. Esta planta é nativa da América do Sul, pertencente à família *Palmae*, e é encontrada em vários estados brasileiros [8], sobretudo no estado de Mato Grosso do Sul. Esta palmeira está ilustrada na Figura 1.

**Figura 1** - Imagem de uma palmeira babaçu.

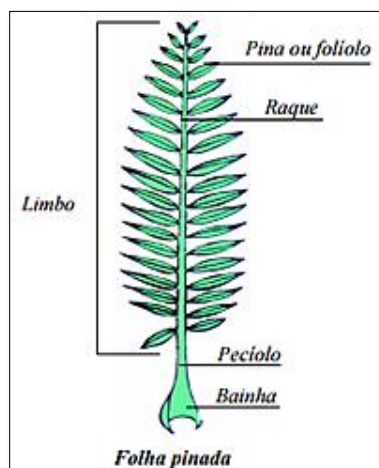


Fonte: Oliveira, 2016 [9].

O babaçu descarta naturalmente as suas folhas e o pecíolo desta apresenta características interessantes como precursor do BO, pois é encontrado em abundância no

território brasileiro, apresenta baixo custo, porosidade natural e é um material renovável [8,9]. A Figura 2 ilustra a folha do babaçu juntamente com a localização do pecíolo. O pecíolo está localizado entre a bainha e as folhas (limbo), a raque é a prolongação do pecíolo [10].

**Figura 2** - Esquema de uma folha do babaçu.



Fonte: Adaptado de Sodré, 2005 [10].

## 1.2 Eletrodo quimicamente modificado

O desenvolvimento e a aplicação de eletrodos quimicamente modificados (EQM) tem proporcionado crescente interesse em diversas áreas e tem sido aplicado em diversos campos de pesquisa como na eletrocatalise, síntese eletro-orgânica, conversão de energia solar e em sensores químicos modificados. A definição de Eletrodo Quimicamente Modificado foi introduzida por Murray *et al.* (1975) para classificar eletrodos com espécies imobilizadas na sua superfície [11].

Os eletrodos modificados são construídos por meio da adição de materiais no substrato do eletrodo, cujo objetivo é pré-estabelecer e dominar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. Um modificador apropriado possibilita o desenvolvimento de dispositivos com respostas satisfatórias para vários propósitos e funções. O substrato do eletrodo deve ser compatível com método de imobilização escolhido, os materiais mais usuais são ouro, carbono vítreo, platina, filme de mercúrio, fibras de carbono e pasta de carbono [11,12].

Os métodos mais comuns para preparação de um EQM são: adsorção, formação de compósitos, formação de ligação covalente e recobrimento com membranas poliméricas [12,13].

No método da adsorção, o agente modificador é dissolvido em um solvente apropriado e o eletrodo é mergulhado nesta solução ou a mesma pode ser disposta na superfície do eletrodo, com posterior secagem do solvente. Para este propósito a quitosana (CTS), um agente reticulante, é muito utilizado para produzir filmes estáveis, com resistência mecânica, com capacidade de formação de película, elevada permeabilidade, boa aderência, além de não serem tóxicos e permitem a troca de elétrons devido à natureza hidrofílica [14–17]. Por meio da adsorção obtém-se somente uma monocamada do modificante. Este método apresenta uma desvantagem em relação à reprodutibilidade quando usado para medidas em solução, pois parte do modificador pode sofrer dessorção da superfície para o solvente [12,13].

No método da formação de compósito, o agente modificador é misturado juntamente com o substrato condutor do eletrodo e o material aglutinante na etapa de preparação do eletrodo. O exemplo clássico deste tipo de eletrodo são os eletrodos de pasta de carbono modificados, no qual o agente modificador está presente juntamente com o grafite e o óleo Nujol. Este procedimento também pode desprender o modificador da superfície do eletrodo para a solução [13]. Entretanto, esse procedimento possui vantagens como a distribuição homogênea da camada do modificador e a obtenção de uma nova superfície idêntica após simples polimento mecânico.

No terceiro, formação de ligação covalente, o modificador é ligado covalentemente ao substrato do eletrodo. Os EQM's preparados por meio da ligação covalente são mais estáveis do que os preparados pelos outros métodos. Entretanto, esta terceira metodologia apresenta a desvantagem do tempo de preparo, procedimento complicado e é possível obter somente uma camada de modificador [12,13].

O último método, recobrimento com membrana polimérica, é o único que permite a imobilização de várias monocamadas da espécie de interesse, conseqüentemente a resposta eletroquímica é ampliada. Outra vantagem da membrana é a exclusão de interferentes e impurezas na superfície do eletrodo. O filme polimérico escolhido precisa ser condutor ou permeável ao eletrólito e analito [12,13].

Dentre os modificadores podem ser utilizados distintos materiais, tais como nanopartículas metálicas, materiais carbonáceos, enzimas, mediadores redox, etc., dependendo da seletividade e sensibilidade que se deseja obter. Na literatura um dos materiais

mais utilizados são os modificadores de carbono. Nessa perspectiva são encontrados vários trabalhos utilizando eletrodos modificados com nanotubos de carbono (parede simples e paredes múltiplas), grafeno, fulereno, nanofitas de carbono, etc. Em muitos casos estes modificadores aumentam a área superficial dos eletrodos, promovendo um aumento na resposta eletroquímica. Apesar dessas vantagens, muitas vezes os custos destes modificadores são elevados, além de requerer metodologias de preparação complicadas [16]. Entretanto, mais recentemente outros modificadores de baixo custo como o negro de fumo (“carbon black - CB”) e o BO tem sido propostos para a modificação de eletrodos [3,16,18–22].

Alguns pesquisadores empregaram o CB para a modificação de distintos eletrodos de trabalho (ECV, eletrodo impresso, eletrodo compósito, etc.) para a determinação de vários compostos. Como exemplo, Vicentini *et al.* [16] realizaram a modificação de um eletrodo de carbono vítreo modificado com CB (ECV/CB), sendo avaliados três CB adquiridos de uma empresa brasileira. Em apenas um tipo de CB foi obtido resultado analítico satisfatório, sendo este sensor utilizado para a detecção voltamétrica de dopamina e acetaminofeno. O desempenho eletroquímico do eletrodo modificado com CB foi comparado ao ECV (não modificado) e ao eletrodo de grafite pirolítico (EGP), no qual o ECV/CB apresentou maior taxa de transferência de elétrons, sensibilidade e faixa linear para ambos analitos.

O CB muitas vezes é confundido com o carbono negro / fuligem (black carbon), entretanto este último é resultado da combustão parcial de materiais a base de carbono, contém menos de 60 % de carbono elementar e a maior parte da sua composição são cinzas e metais. Já o CB é composto por mais de 97 % de carbono puro e é resultado da combustão incompleta ou da decomposição térmica de carbonáceos líquidos ou gasosos sob condições controladas [23]. Na literatura encontra-se também associação do negro de fumo com o BO, todavia as condições de preparo do biocarvão diferem da metodologia de síntese do CB.

Na literatura são encontrados trabalhos utilizando BO para a modificação de eletrodos para aplicações em eletroanálise, tal como na detecção de metais e composto orgânico empregando técnicas voltamétricas de redissolução [3,18–22]. Nestes casos, a detectabilidade dos metais é favorecida, pois o BO possui uma superfície enriquecida com grupos funcionais orgânicos, o que pode estabilizar metais pesados por interações eletrostáticas, troca iônica, a interação de sorção e/ou ligação de íons com ligantes na superfície como, por exemplo, carboxila, hidroxila e fenol. Apesar destas propriedades adsorventes, o uso de BO em eletroanálise ainda foi pouco explorado na literatura.

Suguihiro *et al.* [3] empregaram pela primeira vez o BO na modificação de um eletrodo de pasta de carbono para determinação eletroanalítica de cádmio e chumbo em águas residuais por meio da voltametria de pulso diferencial adsortiva. O precursor utilizado para o biocarvão foi a torta de mamona e foram produzidos BO alterando-se a taxa de aquecimento, a temperatura final e o período de aquecimento. Este eletrodo modificado com BO em combinação proporcionou melhor resposta voltamétrica quando comparado com o eletrodo não modificado, esta melhoria foi atribuída à superfície funcionalizada do BO.

No trabalho de Oliveira *et al.* [18], um eletrodo de pasta de carbono foi preparado usando íons mercúrio imobilizados no BO, que foi produzido da torta de mamona. O eletrodo modificado foi empregado na quantificação de íons zinco presentes em amostras de colírio e pomada por meio da voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial. O eletrodo modificado apresentou melhoria na corrente de pico devido às interações da superfície funcionalizada do BO com os íons zinco.

Agustini *et al.* [19], empregaram nanoestruturas de bismuto ancoradas em BO produzido a partir da mamona, sendo este BO inserido durante o preparo de um eletrodo de pasta de carbono. Neste trabalho, a finalidade do EQM foi detectar íons chumbo liberados de pratos cerâmicos, por meio das interações da superfície funcionalizada do BO com os íons de interesse. As características eletroquímicas do bismuto em nanoescala reduzido “in situ” aliadas à excelente capacidade de adsorção do BO proporcionaram o aumento do sinal do chumbo quando comparado com o eletrodo modificado apenas com BO e o sem modificação.

O trabalho desenvolvido por Oliveira *et al.* [20] descreve o desempenho do BO no corpo do eletrodo de pasta de carbono em conjunto com a voltametria de pulso diferencial adsortiva por redissolução. Este EQM foi aplicado quantificação de íons cobre em cachaça, vodca, gin e tequila.

O primeiro trabalho empregando o BO na determinação de um composto orgânico foi publicado por Gevaerd *et al.* [21]. Neste, um eletrodo de pasta de carbono foi preparado pela mistura de BO decorado com partículas de antimônio (SbBCPE) para detecção do herbicida paraquat. O BO foi obtido da torta de mamona e a pirólise ocorreu em relativa baixa temperatura (300 °C), resultando em um BO contendo grupos polares que interagiram eletrostaticamente com o paraquat. A resposta eletroquímica do paraquat foi melhor no eletrodo modificado (SbBCPE) do que em outros eletrodos de pasta de carbono. O desempenho analítico do SbBCPE foi estudado pela recuperação do paraquat em água de

torneira e suco (laranja e limão) em várias concentrações, sendo obtidas recuperações satisfatórias (de 85,9 a 120,8 %).

O segundo trabalho envolvendo detecção voltamétrica de um composto orgânico e com BO foi desenvolvido por Kalinke *et al.* [22]. Neste, um eletrodo de pasta de carbono modificado com BO foi empregado também para determinação de paraquat em água de coco e água natural através da técnica de voltametria de redissolução adsortiva por pulso diferencial. Com este eletrodo modificado com BO foram obtidas recuperações próximas a 100 % nas águas de coco e natural, o que demonstra a exatidão e precisão deste sensor.

### 1.3 Contaminantes fenólicos

A contaminação da água por compostos de origem petrolífera vem ocasionando problemas na rede de abastecimento, pois estes componentes são nocivos à saúde da população. Estes contaminantes provêm dos resíduos industriais, combustíveis e vazamento de petróleo e derivados. Os principais vilões são os hidrocarbonetos mono aromáticos devido a sua elevada solubilidade como, por exemplo, o benzeno e o xileno [24].

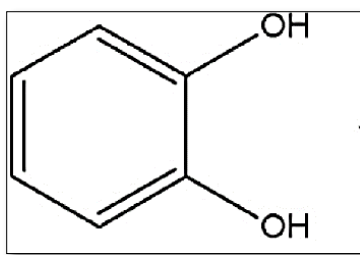
Nos processos de tratamento de água o benzeno não é decomposto completamente, acarretando a formação de compostos secundários mais tóxicos como os compostos fenólicos. Estes são considerados os poluidores com maior potencial entre os poluentes orgânicos, pois são ácidos, tóxicos e bactericidas. Os fenóis apresentam riscos à saúde mesmo em baixas concentrações ( $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ), causando alterações no sabor, no odor da água, são prejudiciais aos animais e plantas, podendo causar a morte de seres humanos [24,25].

Hidroquinona (HQ) e o catecol (CT) são isômeros dihidroxibenzeno vastamente empregados na fabricação de cosméticos, pesticidas, aromatizantes, medicamentos, etc. No entanto, HQ e CT são altamente perigosos assim como todos os derivados do benzeno e esses são considerados poluentes pela Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA) e pela União Europeia (UE). Portanto, são indispensáveis métodos analíticos sensíveis e confiáveis para a determinação destes na matriz desejada [24–26].

### 1.3.1 Catecol

O catecol (CT) é um hidrocarboneto aromático derivado do benzeno, também é denominado como pirocatecol ou 1,2 dihidroxibenzeno, possui a fórmula molecular  $C_6H_6O_2$  e massa molecular de  $110,11 \text{ g mol}^{-1}$ , conforme estrutura apresentada na Figura 3. Este produto é um sólido cristalino com coloração marrom e inodoro [24,27,28]. Em contato com os seres humanos, o pirocatecol, afeta as células tronco, causa danos ao feto e está envolvido no desenvolvimento de câncer [24].

**Figura 3** - Fórmula estrutural do CT.

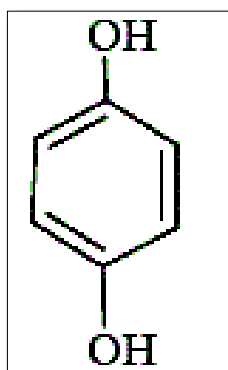


Fonte: Adaptado de Silva *et al.*, 2016 [29].

### 1.3.2 Hidroquinona

A HQ possui a fórmula molecular  $C_6H_6O_2$  e massa molecular de  $110,11 \text{ g mol}^{-1}$ . Apresenta-se como um sólido branco, cinza ou creme e é inodoro [24,30], a qual é apresentada na Figura 4. Este produto é encontrado em tinta, óleos, borracha, cosméticos, tabaco, combustíveis, sendo encontrado também na atmosfera devido à combustão do benzeno em combustível adulterado. A HQ também está envolvida no desenvolvimento da leucemia em pessoas que foram expostas ao benzeno. A HQ é um poluidor emergente, causa implicações no sistema imunológico, exposição a HQ atinge os olhos deixando-os sensível a luz, causando ulceração na córnea e até mesmo a opacidade [24].

**Figura 4** - Fórmula estrutural da HQ.



Fonte: Adaptado de Uribe *et al.*, 2012 [31].

### **1.3.3 Métodos eletroanalíticos para a determinação simultânea de hidroquinona e catecol**

Na literatura é possível encontrar trabalhos que empregam diversos tipos de modificadores para a detecção destes compostos fenólicos numa matriz. Entretanto, estes materiais propostos, quando comparado com o modificador utilizado neste trabalho, requerem metodologias de preparo complicada, extensa ou com altos custos para adquirir os reagentes [25,32–37].

Nestes trabalhos, os pesquisadores alcançaram resultados satisfatórios como a melhoria na intensidade do sinal eletroquímico, separação entre os picos e boas recuperações. Porém, a busca por materiais alternativos, sustentáveis e menos poluentes é eminente. Conseqüentemente a demanda por modificadores mais simples, baratos e igualmente vantajosos para a eletroquímica vem atraindo diversos pesquisadores [3,16,18–21].

Aravindan *et al.* [32] utilizaram um eletrodo de grafite de lapiseira modificado com o corante vermelho de alizarina S oxidado (PGE/o-PARS) para determinação simultânea de HQ e CT por voltametria de pulso diferencial. O eletrodo proposto foi mais eficaz na detecção simultânea dos compostos fenólicos do que o eletrodo sem modificar e o eletrodo modificado com vermelho de alizarina S não oxidado. Além disso, o eletrodo modificado apresentou atividade eletrocatalítica em relação ao eletrodo de grafite. Para avaliar o desempenho do sensor, o eletrodo proposto foi aplicado na determinação dos isômeros fenólicos em água de torneira e as recuperações obtidas foram de 100 % para ambos os isômeros.



Chen *et al.* [33] realizaram a modificação de um eletrodo de carbono vítreo com MOF-199 e óxido de grafeno reduzido (ECV/MOF-ERGO-5) por eletrodeposição. O comportamento do ECV/MOF-ERGO-5 na detecção de HQ e CT foi comparado com o eletrodo modificado (sem etapa de redução) sem etapa de redução e o não modificado. Empregando a voltametria de pulso diferencial o ECV/MOF-ERGO-5, foi utilizado na determinação simultânea de HQ e CT em água de torneira sendo obtidas recuperações próximas a 100 %.

Jiang *et al.* [34] modificaram um eletrodo de carbono vítreo com nanofolhas de carbono semelhantes a grafeno (ECV/GCN). O desempenho do ECV/GCN, na determinação simultânea de HQ e CT, foi comparado com o ECV e com o eletrodo modificado com óxido de grafeno reduzido e os resultados com o ECV/GCN foram melhores devido as suas excelentes características eletroquímicas. O eletrodo proposto foi aplicado na determinação de simultânea dos isômeros fenólicos em água de torneira e na água de rio. A recuperação calculada para água de torneira variou de 97,2 - 102 % para os analitos e na água de rio variou de 97,8 – 103 % para ambos.

No trabalho de Silva *et al.* [25] o polímero modificador cloreto de 3-n-propil-4-picolina silsesquioxano foi adicionado durante a preparação de um eletrodo de pasta de carbono (EPC/Si4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>). Empregando voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial foi obtida uma separação entre os picos de oxidação da HQ e CT apenas para o eletrodo modificado, devido ao efeito catalítico promovido pelo polímero. Assim, este material foi utilizado na determinação simultânea de CT e HQ.

No trabalho de Tashkhourian *et al.* [35] utilizou-se um eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopartículas de ouro em sílica mesoporosa (EPC/AuNPs-MPS) para a análise simultânea de HQ e CT em água com detecção por voltametria de onda quadrada. Com este EQM foi possível obter a separação entre os picos de CT e HQ, desempenho não obtido no eletrodo não modificado. Após a adição (fortificação) de CT e HQ em água de torneira foram obtidas recuperações entre 98 – 104 % para cada analito. Os autores concluíram que as nanopartículas de ouro aumentaram a área superficial e a condutividade do eletrodo, enquanto o aumento da cinética foi atribuído à porosidade das nanopartículas de sílica.

No trabalho de Du *et al.* [36], o grafeno foi usado para a modificação de um eletrodo de carbono vítreo (ECV/GR) para a determinação simultânea dos isômeros fenólicos. Os compostos foram quantificados em água de torneira dopada por meio da voltametria de pulso

diferencial. Foram obtidas recuperações de 99 e 102 % para ambos. Os autores concluíram que o grafeno melhorou a cinética, a seletividade e a intensidade da corrente de pico, características importantes para o monitoramento da concentração dos fenóis.

No trabalho de Zhao *et al.* [37], foi utilizado um ECV modificado com ácido poli-amidossulfônico eletropolimerizado na presença de nanotubos de carbono de parede múltipla (ECV/PASA/MWNTs). Este sensor foi utilizado para a determinação simultânea dos fenóis em várias amostras de água dopada com detecção voltamétrica de pulso diferencial. As respostas encontradas indicaram que o eletrodo modificado com polímero e nanotubos foi adequado para a detecção simultânea dos isômeros fenólicos.

Na literatura não é relatada nenhuma aplicação de BO como modificador de eletrodos para determinações simultâneas de compostos orgânicos. Especialmente considerando as contaminações de rios por benzeno e derivados, é de suma importância o emprego de métodos sensíveis e seletivos para o monitoramento simultâneo dos isômeros CT e HQ (e outros compostos fenólicos). Sendo assim, o desenvolvimento de um método eletroanalítico sensível e seletivo empregando um modificador de baixo custo para a determinação de contaminantes emergentes foi um grande atrativo para a realização deste trabalho.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo a preparação e caracterização de um eletrodo de carbono vítreo modificado com biochar (ECV/BO) para aplicação como um sensor voltamétrico na determinação simultânea dos contaminantes fenólicos catecol (CT) e hidroquinona (HQ) em águas.

### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o biochar (BO) em distintas temperaturas de pirólise;
- Caracterizar cada BO obtido por meio de técnicas ópticas (FTIR), térmicas (TG-DTA) e de área superficial ( $S_{BET}$ );
- Otimizar a preparação do ECV/BO pelo método da adsorção através da caracterização eletroquímica de cada eletrodo obtido sob distintas condições (temperatura de pirólise do pecíolo, tipo de dispersor e concentração do BO na dispersão).
  - Calcular a área eletroquimicamente ativa do ECV/BO;
  - Comparar o desempenho do ECV/BO na detecção simultânea de CT e HQ frente a outros eletrodos de trabalho (modificados e não modificados);
  - Utilizar o ECV/BO para a determinação voltamétrica e simultânea de CT e HQ em água de torneira.

## **3 PARTE EXPERIMENTAL**

### **3.1 Instrumentação**

Para as medidas eletroquímicas foi utilizado um potenciostato/galvanostato da PalmSens<sup>3</sup> (software PSTrace Quick Start) e um potenciostato da DropSens<sup>®</sup> (software Dropview). As medidas de pH foram realizadas em um eletrodo de vidro combinado conectado a um potenciômetro digital (Ion<sup>®</sup>, pHB 500).

Para a preparação do BO foi utilizado um moinho de facas (Star FT 50) e uma mufla (Lucadema). A água deionizada foi obtida por um sistema de Osmose Reversa (Gehaka<sup>®</sup>, modelo OSLXE). Para sonicar a dispersão foi utilizada um ultrassom (Unique<sup>®</sup>, modelo UltraCleaner US-800). A transferência das alíquotas no substrato do ECV foi feita utilizando uma micropipeta eletrônica (Eppendorf<sup>®</sup>).

#### **3.1.1 Técnicas de caracterização do BO**

##### **3.1.1.1 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA)**

As análises TG-DTA das amostras dos BO foram obtidas em uma termobalança modelo SDT 2960 da TA Instruments, usando atmosfera de ar como gás de purga e vazão de 100,0 mL min<sup>-1</sup>. A razão de aquecimento foi de 20,0 °C min<sup>-1</sup> e as massas das amostras de BO's submetidas às análises foram entre 3,0 e 4,0 mg. O cadinho utilizado foi de  $\alpha$ -alumina e o intervalo de temperatura de aquecimento para os BO's foi de 30 a 800 °C.

### **3.1.1.2 Estudo dos grupos funcionais por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos com emprego do espectrofotômetro Jasco FT/IR-4100 na região de 4000 – 600  $\text{cm}^{-1}$ . A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificação dos possíveis grupos funcionais na superfície dos BO.

### **3.1.1.3 Análise textural: estudo da área superficial**

As características texturais dos BO's foram analisadas por adsorção e dessorção de nitrogênio a  $-196,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , usando um equipamento ASAP 2010 da Micromeritics. A área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) de cada amostra foi analisada pelo método de Brunauer, Emmett, Teller (BET).

## **3.2 Reagentes e soluções**

Os reagentes utilizados na preparação das soluções foram todos de grau analítico: cloreto de potássio e ferrocianeto de potássio (Pró Químicos), ácido acético (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>), dimetilformamida – DMF (Vetec), quitosana de baixo peso molecular - CTSB e quitosana de médio peso molecular - CTSM (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>), catecol (Acros Organics) e hidroquinona (Vetec). Todas as soluções foram preparadas com água deionizada. O tampão Britton-Robinson  $0,04\text{ mol L}^{-1}$  (TBR) foi preparado com ácido acético, ácido bórico e ácido fosfórico. O ajuste do pH desejado foi realizado com hidróxido de sódio (Vetec), na concentração de  $0,20\text{ mol L}^{-1}$ .

Para preparação das soluções estoque de CTS 1,0 % m/m foi misturado 0,50 g desta com 50,0 mL de ácido acético. A mistura foi agitada por 3 horas para a completa solubilização do sólido e foi armazenada no congelador.

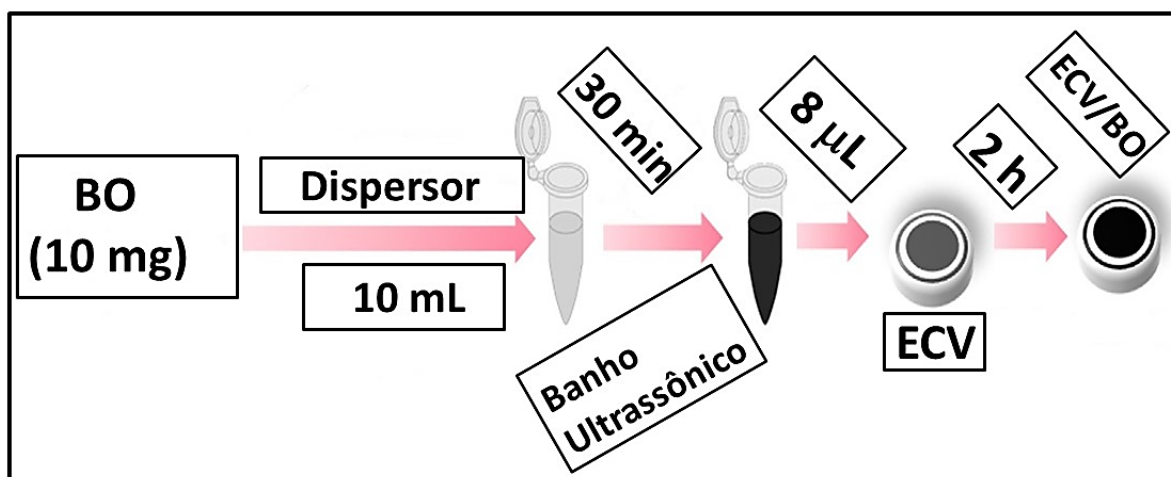
### 3.3 Preparo do biocarvão (BO)

A matéria prima utilizada na preparação do BO foi o pecíolo de palmeira babaçu proveniente do município de Coxim – MS. O preparo do BO constituiu nas seguintes etapas: coleta das folhas mortas da palmeira, remoção da fibra externa do pecíolo, redução do tamanho do material, trituração em moinho de facas e separação da matéria prima em uma peneira granulométrica de 0,30 mm (48,0 mesh) para garantir a uniformidade do tamanho das partículas. Na pirólise do pecíolo foi utilizado um forno tubular horizontal de aço inoxidável introduzido em um forno mufla sob o fluxo do gás inerte N<sub>2</sub> (vazão de 20,0 mL min<sup>-1</sup>) e o BO foi obtido em distintas temperaturas de pirólise (500, 600, 700, 800 e 900 °C) durante 3 horas.

### 3.4 Preparo do ECV/BO pelo método da adsorção

O eletrodo de carbono vítreo modificado com biocarvão (ECV/BO) foi preparado empregando o método da adsorção (esquema na Figura 5).

**Figura 5** - Procedimento de modificação do ECV/BO pelo método da adsorção.



Fonte: Adaptado de Vicentini *et al.*, 2015 [16].

Conforme apresentado no esquema de construção do ECV/BO, 10,0 mg de BO foram dispersos em 10,0 mL de um líquido dispersor em um balão volumétrico. Para a estabilização, cada suspensão foi deixada em banho ultrassônico durante 30 minutos. Posteriormente, foram

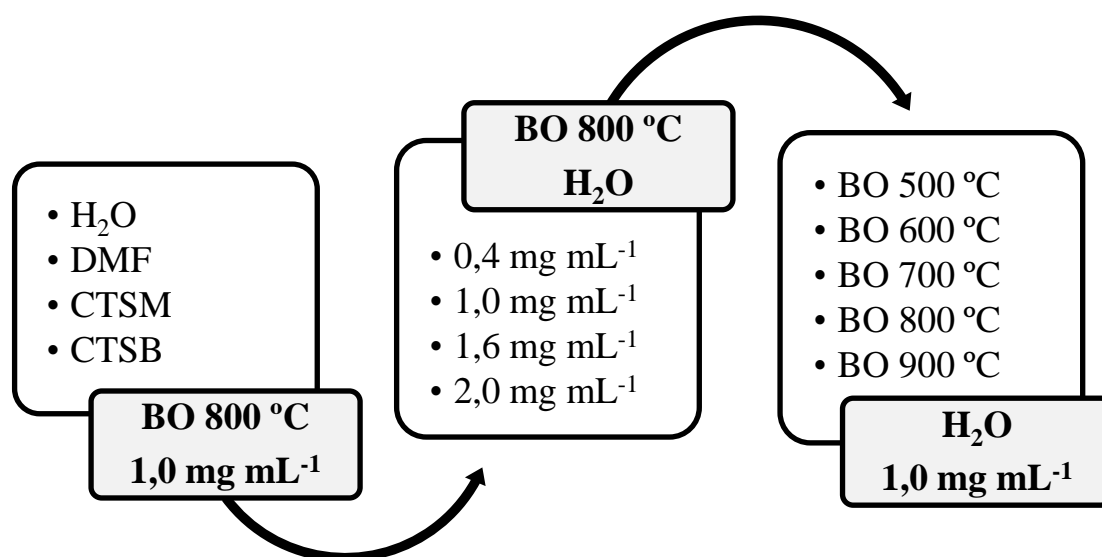
depositados 8,0  $\mu\text{L}$  de cada dispersão na superfície do eletrodo de carbono vítreo e então o EQM permaneceu em repouso por 2 horas para a secagem do material à temperatura ambiente. Antes do preparo, a superfície do eletrodo de carbono vítreo foi previamente polida em suspensão de com alumina e camurça.

Distintos ECV/BO foram preparados, avaliando-se distintos:

- Solventes dispersores para o biocarbvão: água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), dimetilformamida (DMF), solução de quitosana de baixo peso molecular (CTSB) e solução de quitosana de médio peso molecular (CTSM), sendo cada uma na concentração de 1,0 %;
- Concentração de biocarbvão na dispersão: 0,40 a 2,0  $\text{mg mL}^{-1}$ ;
- Temperatura de pirólise: 500 a 900  $^\circ\text{C}$ .

Para otimizar o ECV/BO em relação a solução dispersora foi utilizado o BO sintetizado a 800  $^\circ\text{C}$  e a concentração de 1,0  $\text{mg mL}^{-1}$  de BO. Concluída esta etapa, foi estudada a melhor concentração de BO na solução dispersora sendo empregado o BO 800  $^\circ\text{C}$  e água como dispersor. Por último, foi otimizada a temperatura de pirólise do BO utilizando concentração de 1,0  $\text{mg mL}^{-1}$  e a água como solução dispersora. Após cada conjunto de medidas eletroquímicas, o ECV/BO foi lavado com água deionizada e novamente polido com alumina e camurça para o reestabelecimento de uma superfície de carbono vítreo limpa. A Figura 6 ilustra os estudos realizados para a investigação do ECV/BO otimizado.

**Figura 6** – Procedimento e otimização das variáveis do ECV/BO



### 3.5 Medidas eletroquímicas

Nas medidas para a caracterização eletroquímica dos ECV/BO foi utilizada a técnica de voltametria cíclica (VC). Para a detecção de CT e HQ foi utilizada a voltametria de onda quadrada (VOQ). Nas medidas eletroquímicas foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro com capacidade volumétrica de 10,0 mL contendo três eletrodos, sendo o auxiliar um fio de platina e o eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>. Os eletrodos de trabalho utilizados foram:

- a) Carbono Vítreo (3,0 mm de diâmetro). Este eletrodo foi confeccionado na Universidade Estadual de São Paulo (campus Araraquara);
- b) Carbono vítreo modificado com biocarvão (ECV/BO), detalhado no item 3.4;
- c) Diamante Dopado com Boro (BDD). Este eletrodo é composto por um filme fino ( $\approx 1,0 \mu\text{m}$ ) de BDD (dopagem de 8000 ppm) depositado sob um substrato de silício policristalino de 1,0 mm de espessura (0,70 x 0,70 cm). Este material foi adquirido da empresa Adamant Technologies SA<sup>®</sup> (La Chaux de-Fonds, Suíça).
- d) Eletrodo impresso de grafite, SPE-C (modelo DRP110) e eletrodo impresso modificado com nanofitas de carbono, SPE-CNFs (modelo 110CNF). Esses dispositivos contém os três eletrodos no mesmo substrato de cerâmica, sendo o auxiliar de grafite e pseudo-referência de prata. Logo, os dois SPE contém apenas os distintos eletrodos de trabalhos (Grafite e Nanofibras de Carbono). Estes dispositivos foram adquiridos da Dropsens<sup>®</sup> (Oviedo, Espanha).



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA)

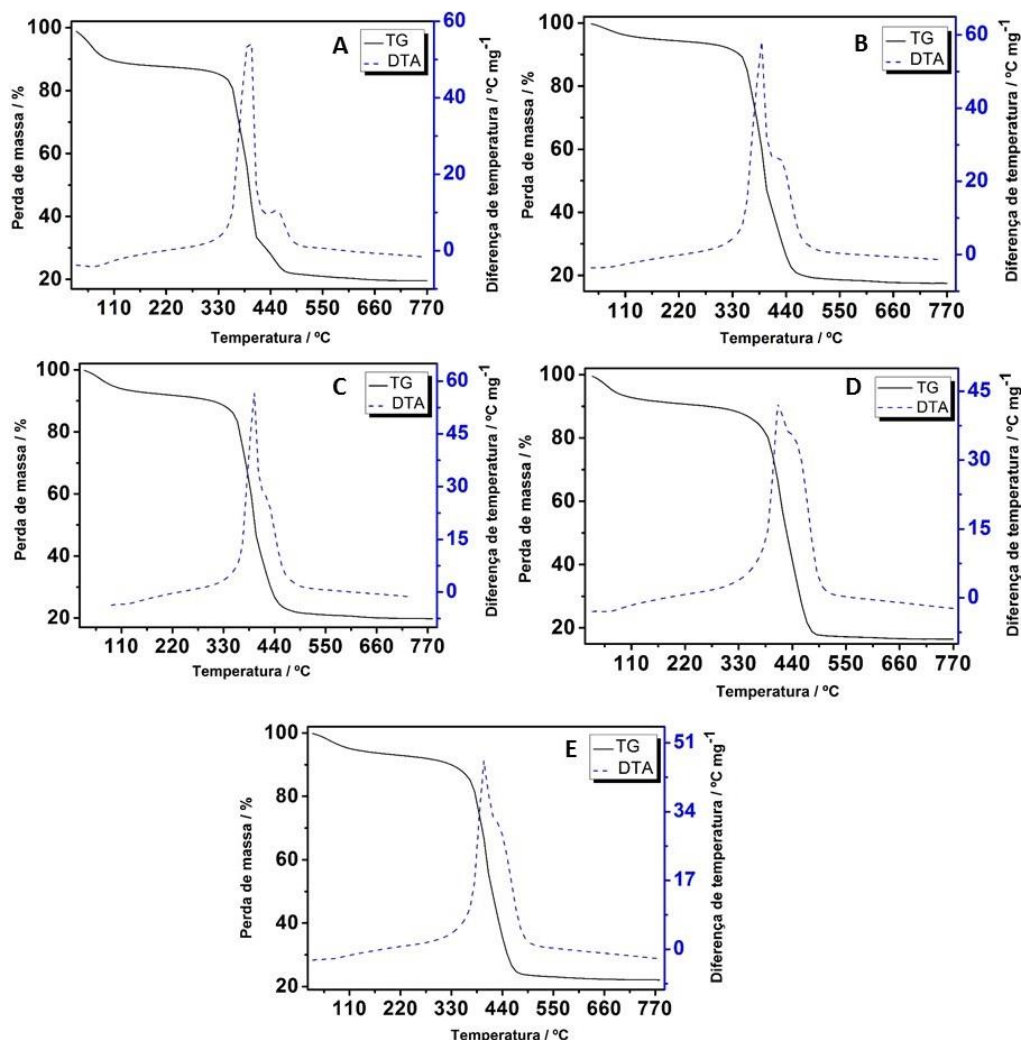
A finalidade da análise TG-DTA, em atmosfera oxidante das amostras de BO, foi avaliar a estabilidade térmica, a água adsorvida no material e o teor de cinzas. As curvas TG-DTA das amostras são mostradas nas Figuras 7A a 7E, que correspondem aos BO's produzidos em temperaturas de 500, 600, 700, 800 e 900 °C. Ao analisar as curvas dos BO's na Figura 7, observa-se uma semelhança no perfil das curvas. As primeiras perdas de massa com cerca de 9; 3; 5; 6 e 4 % (para o BO 500, 600, 700, 800 e 900 °C, respectivamente) até 100 °C na curva TG, referem-se a perda de água adsorvida pelos BO's. Esse evento é sinalizado por pico endotérmico na curva DTA das amostras, entre 80 a 105 °C.

As segundas etapas de perdas de massa nos BO's são mais acentuadas e correspondem a aproximadamente 64; 72; 67; 70 e 67 % (para o BO 500, 600, 700, 800 e 900 °C, respectivamente) e ocorrem entre 320 a 505 °C nas curvas TG. Estas perdas são devidas a oxidação da matéria orgânica, provavelmente, devido à decomposição térmica dos grupos de superfície, evento sinalizado por um pico exotérmico intenso na curva DTA.

As terceiras etapas de perdas de massa (TG) ocorrem de maneira sobreposta acima de 505 °C, as quais são sinalizadas por um evento exotérmico menos intenso na curva DTA. Os picos exotérmicos, menos intenso, se referem à decomposição térmica do material carbonáceo, as quais levam a formação de resíduos de aproximadamente 20; 18; 20; 16 e 22 % (para o BO 500, 600, 700, 800 e 900 °C, respectivamente), estes teores de cinza são atribuídos à presença de matéria inorgânica na amostra.

Por outro lado, é importante salientar que as segundas e terceiras perdas de massa não se referem à hemicelulose e celulose, pois estas se degradam nas faixas de temperatura de 200 – 300 °C, 300 – 400 °C, respectivamente, em função da preparação do material por pirólise. No entanto, a lignina ainda pode existir na composição dos BO's, especificamente, os produzidos entre 500 e 700 °C, visto que a lignina é mais estável termicamente e se degrada na faixa de 200 – 700 °C [38]. Portanto, essas etapas de perda de massa podem-se referir, além da matriz carbonácea, a lignina. Já, para os BO's produzidos a 800 e 900 °C atribui-se a decomposição térmica apenas a matriz carbonácea.

**Figura 7** - Curvas TG-DTA dos BO's 500 °C (A); 600 °C (B); 700 °C (C); 800 °C (D) e 900°C (E). Condições: atmosfera de ar, vazão 100,0 mL min<sup>-1</sup>, razão de aquecimento 20,0 °C min<sup>-1</sup> e cadinho de  $\alpha$ -alumina.



## 4.2 Estudo dos grupos funcionais por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras de BO's pirolisados nas temperaturas de 500 a 900 °C são apresentados na Figura 8. Dessa forma é possível obter informações sobre os grupos funcionais presentes na superfície de cada BO.

Conforme apresentado na Figura 8, para todas as amostras analisadas, o espectro FTIR foi muito semelhante. Nesses espectros, é possível observar uma banda larga entre 2750 e

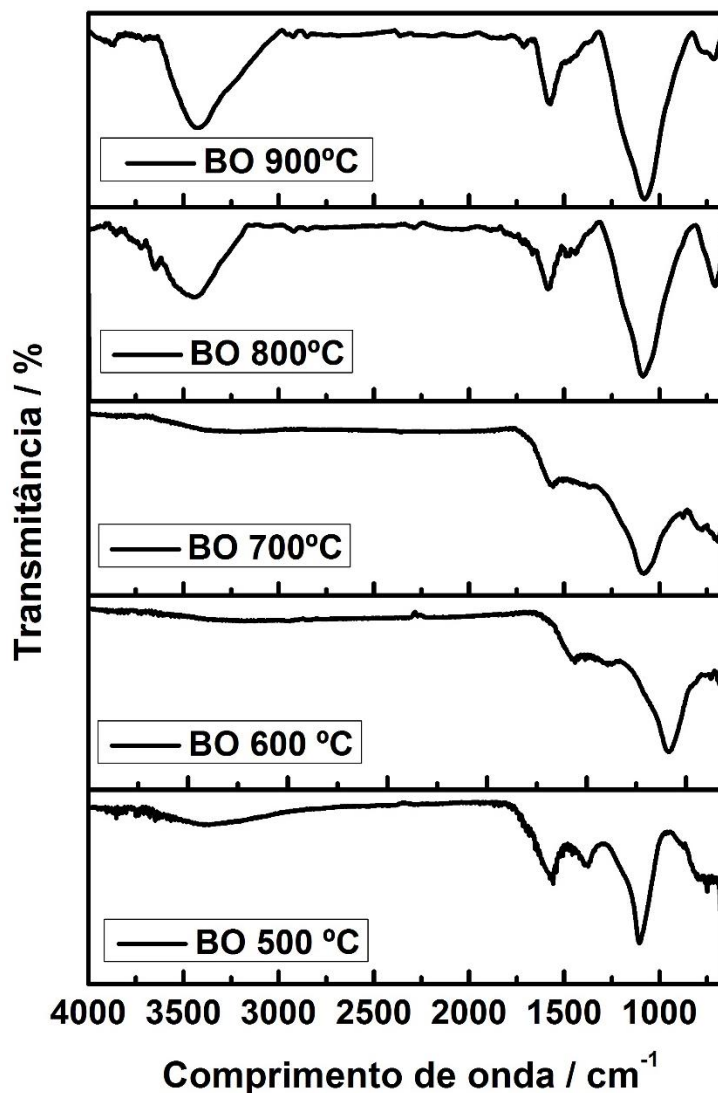
3700  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída ao estiramento O-H, proveniente da água adsorvida na superfície do material [3,18]. A banda localizada em aproximadamente 1550  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento C=C-C de anel aromático [39]. Já a banda em 750  $\text{cm}^{-1}$  resulta da deformação fora do plano para a ligação C-H atribuída a derivados de benzeno, este pico reforça o caráter aromático da amostra [40].

A banda localizada em 1100  $\text{cm}^{-1}$ , provavelmente, deve estar relacionada ao estiramento C-O de éter, lactona ou fenol [41]. A banda em 1375  $\text{cm}^{-1}$  pode estar relacionada ao estiramento -CH<sub>2</sub> [39]. Observa-se que à medida que se aumenta a temperatura de pirólise, esta banda enfraquece, provavelmente este evento está relacionado com decomposição térmica da lignina. Por outro lado, verifica-se que na Figura 8 que os BO's pirolisados de 700 a 900 °C não possui este grupo em sua estrutura devido à ausência da lignina.

O trabalho de Figueiredo *et al.* [41] mostra os grupos de superfície existentes após o material carbonáceo ser submetido ao processo de aquecimento. De acordo com esta publicação, na temperatura de 600 °C os prováveis grupos de superfície são anidrido e fenol, em 700 °C podem existir lactonas, fenol, carbonila, anidrido e éter, em 800 e 900 °C os grupos funcionais existentes são carbonilas e quinonas. E em todas as temperaturas as estruturas aromáticas persistem.

Os espectros no FTIR indicam que a conversão do pecíolo do babaçu, em BO's produziu majoritariamente estruturas aromáticas, provavelmente com grupos de superfície como éter, lactona e fenol. Portanto, sugere-se que o aumento da temperatura de pirólise aumenta o caráter aromático do BO e reduz a polaridade da superfície do BO [39,42]. A análise dos espectros no FTIR possibilita identificar os possíveis grupos funcionais na superfície dos BO e os resultados observados são condizentes com o trabalho de Figueiredo (1999).

**Figura 8** – Espectro no FTIR dos BO's pirolisados de 500 a 900 °C



### 4.3 Análise textural: estudo da área superficial

A Tabela 1 apresenta a área superficial ( $S_{BET}$ ) obtida, para cada BO, pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Conforme apresentado, nota-se uma tendência do aumento da  $S_{BET}$  em função da temperatura de pirólise, comportamento já relatado na literatura [39,42]. Apenas o BO 600 °C não apresenta esta tendência. Sendo o BO 600 °C o que possui menor área superficial e o BO 800 °C o que detém maior área superficial.

**Tabela 1** - Características texturais dos BO's: área de superfície  $S_{BET}$ 

Temperatura de pirólise / °C	Matéria-prima	$S_{BET} / m^2 g^{-1}$	Volume dos poros / $cm^3 g^{-1}$	Diâmetro dos poros / nm	Ref.
700	Serragem de pinho	566	0,302	2,13	[43]
550	Casca de arroz	119,2	-	-	[44]
300	Pinheiro	2,9	-	-	[38]
400	Pinheiro	4,8	-	-	[38]
500	Pinheiro	175,4	-	-	[38]
700	Amendoim	448,2	0,64	-	[39]
300	Soja	5,61	-	-	[39]
500	Cártamo	14,14	-	-	[5]
400	Mamona	1,10	$1,51 \cdot 10^{-3}$	5,53	[22]
500	Pecíolo do babaçu	280,4	0,143	2,04	Este trabalho
600	Pecíolo do babaçu	271,4	0,136	2,01	Este trabalho
700	Pecíolo do babaçu	297,9	0,150	2,02	Este trabalho
800	Pecíolo do babaçu	398,8	0,201	2,02	Este trabalho
900	Pecíolo do babaçu	396,2	0,206	2,08	Este trabalho

Estes resultados obtidos para a área superficial, Tabela 1, os BO's produzidos a 800 e 900 °C possuem valores muito próximos de área superficial, uma explicação plausível para esse fato pode estar diretamente relacionada ao processo agressivo de aquecimento (degradação) que a amostra produzida a 900 °C sofre, ou seja, pode ser que nessa ou acima dessa temperatura seja inviável a utilização desse material para a preparação de eletrodos.

Geralmente a porosidade também tende a aumentar com a elevação da temperatura [45]. Este aumento do volume dos poros também foi observado para os BO, exceto para o BO 600 °C. Em relação ao diâmetro dos poros, os BO podem ser classificados como mesoporosos, pois possuem os valores de diâmetro entre 2 e 50 nm [45].

Comparando a  $S_{BET}$  do BO obtida para a casca de arroz, pinheiro, soja, cártamo e mamona com a área superficial do pecíolo pirolisado pode-se perceber que esta é bastante superior, provavelmente devido a porosidade natural do pecíolo do babaçu. Os BO produzidos do amendoim e da serragem de pinho apresentam maior porosidade do que o BO obtido do pecíolo, já o BO obtido da mamona possui porosidade bastante inferior. Em relação ao diâmetro dos poros, os BO de mamona e serragem de pinho também podem ser classificados

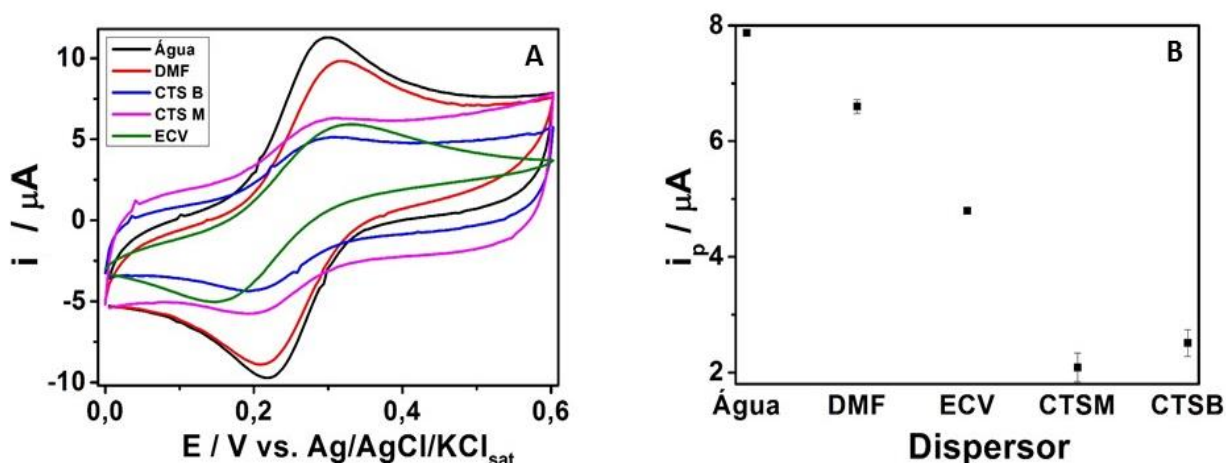
como mesoporosos assim como o BO produzido do pecíolo. Pode-se inferir que o pecíolo pirolisado possui características texturais melhores ou igualmente melhores do que os BO produzidos de outras fontes.

Também é relevante levar em consideração os resultados apresentados por FTIR relativo aos grupos de superfície e ao mesmo tempo os resultados relacionados à área superficial, pois são de suma importância para explicar as respostas eletroquímicas obtidas.

#### 4.4 Avaliação da resposta eletroquímica em função do solvente dispersor

Nesta etapa procurou-se conhecer a solução dispersora que formasse uma camada de BO sobre a superfície do ECV com maior detectabilidade e melhor estabilidade. Como já descrito no procedimento experimental, foram avaliados quatro solventes dispersores para o biocarvão: água, dimetilformamida (DMF), quitosana de baixo peso molecular (CTSB) e solução de quitosana de médio peso molecular (CTSM). Os voltamogramas cíclicos destes ECV obtidos em meio de FP e as respectivas correntes de pico anódicas são apresentados nas Figuras 9A e 9B, respectivamente.

**Figura 9** – Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de FP 1,0 mmol L<sup>-1</sup> para ECV e distintos ECV/BO preparados com distintos solventes dispersores (A) e respectivas correntes de pico anódicas médias ( $\pm$  DP, n = 20) (B). Eletrólito KCl 0,50 mol L<sup>-1</sup>;  $\nu$  = 50 mV s<sup>-1</sup>.



Conforme os dados observados na Figura 9B, pode-se observar que a água foi a melhor solução dispersora. Entretanto, a CTS é um polímero conhecido por formar filmes estáveis e com resistência mecânica, formam película, são permeáveis, não tóxicos e possuem boa

aderência [14,16]. Além disso, a transferência de elétrons é promovida devido a sua natureza hidrofílica [15,17]. Apesar das suas excelentes características, a corrente de pico anódica foi muito menor quando comparada com os valores para água e DMF. Além disso, os desvios observados para os filmes de CTS apresentaram maior instabilidade. Acredita-se que a CTS obstruiu os poros do BO reduzindo assim o sinal do FP, já que os outros dispersores são líquidos e não permanecem aderidos ao ECV/BO após o tempo de secagem.

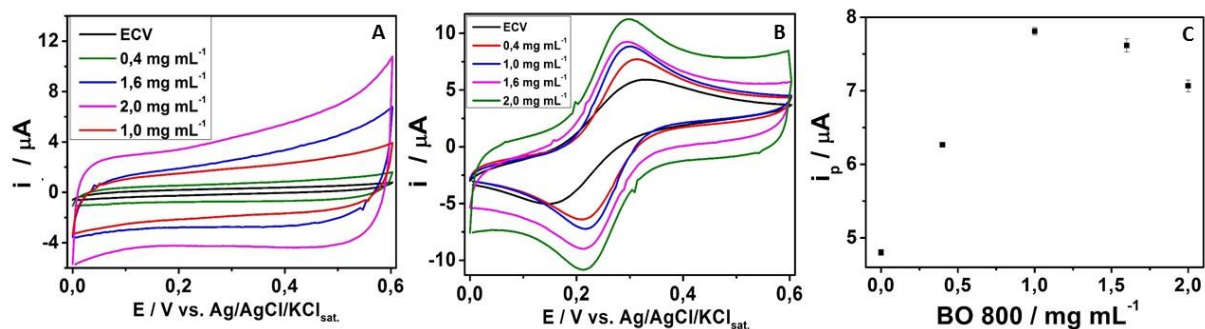
O DMF foi testado devido o seu ponto de ebulição ser maior do que o da água (água: 100 °C e DMF: 153 °C) e conseqüentemente este se evapora mais lentamente e provavelmente favoreça uma distribuição mais homogênea do BO na superfície do ECV. Esperava-se que este filme proporcionasse maior sinal do FP, no entanto não se notou uma elevada diferença quando comparado ao resultado obtido com a água.

Em resumo, escolheu-se a água como dispersor para o BO, pois esse apresentou maior corrente de pico e não obstrui os poros do BO. Ao comparar os resultados do ECV/BO/água ao ECV percebe-se o aumento significativo do sinal do FP.

#### **4.5 Avaliação da resposta eletroquímica em função da concentração de biocarvão na dispersão**

Neste estudo foram preparadas dispersões contendo diferentes quantidades de BO na dispersão preparada em água. Foram preparadas dispersões contendo 0,40, 1,0, 1,60 e 2,0 mg de BO para cada 1,0 mL de água. Os voltamogramas cíclicos obtidos em meio de KCl 0,50 mol L<sup>-1</sup> (branco) e na presença de FP 1,0 mmol L<sup>-1</sup> são apresentados nas Figuras 10A e 10B, respectivamente. As respectivas correntes de pico anódicas de FP são mostradas na Figura 10C.

**Figura 10** – Voltamogramas cíclicos obtidos em distintos ECV/BO's preparados a partir de dispersões contendo diferentes concentrações de BO na dispersão na presença de KCl 0,50 mol L<sup>-1</sup> (A) e de FP 1,0 mmol L<sup>-1</sup> em KCl 0,50 mol L<sup>-1</sup> (B) e respectivas correntes anódicas médias para FP ( $\pm$  DP, n = 20) (C). Condição:  $\nu = 50$  mV s<sup>-1</sup>.



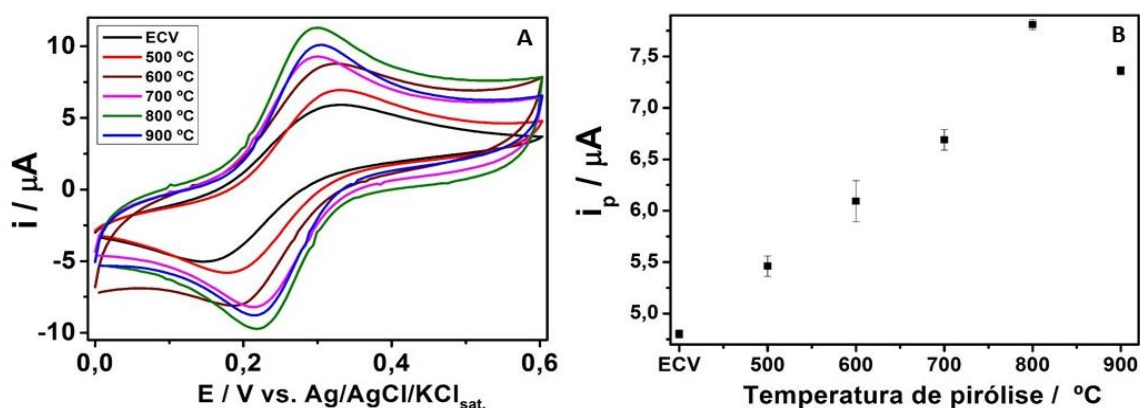
Na Figura 10B e 10C observa-se que as correntes de pico aumentam para dispersões contendo até 1,0 mg mL<sup>-1</sup> de BO (em relação ao ECV não modificado). Esse efeito ocorre devido ao aumento da quantidade de BO na superfície do ECV que aumenta a área superficial do eletrodo de trabalho. No entanto, para as dispersões contendo maiores quantidades de BO na dispersão (1,60 e 2,0 mg mL<sup>-1</sup>) as correntes faradaicas foram menores e apresentaram um desvio padrão um pouco maior. Este efeito pode ter ocorrido devido o aumento do número de camadas de BO sobre o ECV, o que pode ter dificultado a transferência de elétrons entre eletrodo e solução. Além disso, conforme mostrado na Figura 10A houve um aumento significativo na corrente capacitiva nestes ECV/BO preparados com as dispersões em maior concentração (1,60 e 2,0 mg mL<sup>-1</sup>), o que também pode ter contribuído para a obtenção de um menor sinal analítico para FP. Deste modo, uma suspensão de 1,0 mg mL<sup>-1</sup> foi utilizada no preparo dos ECV/BO utilizados nos estudos subsequentes.

#### 4.6 Avaliação da resposta eletroquímica em função da temperatura de pirólise do pecíolo

Como descrito no procedimento, foram avaliadas distintas temperaturas de pirólise do pecíolo do babaçu: 500, 600, 700, 800 e 900 °C. Os voltamogramas cíclicos para distintos ECV/BO preparados a partir de biocarvões obtidos em distintas temperaturas de pirólise são apresentados na Figura 11A. As respectivas correntes de pico anódicas obtidas nos voltamogramas ( $\pm$  DP) são apresentadas na Figura 11B.



**Figura 11** – Voltamogramas cíclicos dos ECV/BO's preparados a partir de BO obtidos em distintas temperaturas de pirólise na presença de FP 1,0 mmol L<sup>-1</sup> (A) e respectivas correntes de pico anódicas obtidas (B). Eletrólito: KCl 0,50 mol L<sup>-1</sup>;  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Suspensão de BO: 1,0 mg de BO/ 1,0 mL de água.



Conforme apresentado na Figura 11, as correntes de pico anódicas aumentam em função da temperatura de pirólise até atingir um valor máximo em 800 °C, e depois decresce na maior temperatura (900 °C). Este comportamento ocorreu, pois devido à maior área superficial das partículas de BO obtidas em 800 °C (Tabela 1), este material proporcionou uma maior área eletroativa para este ECV/BO.

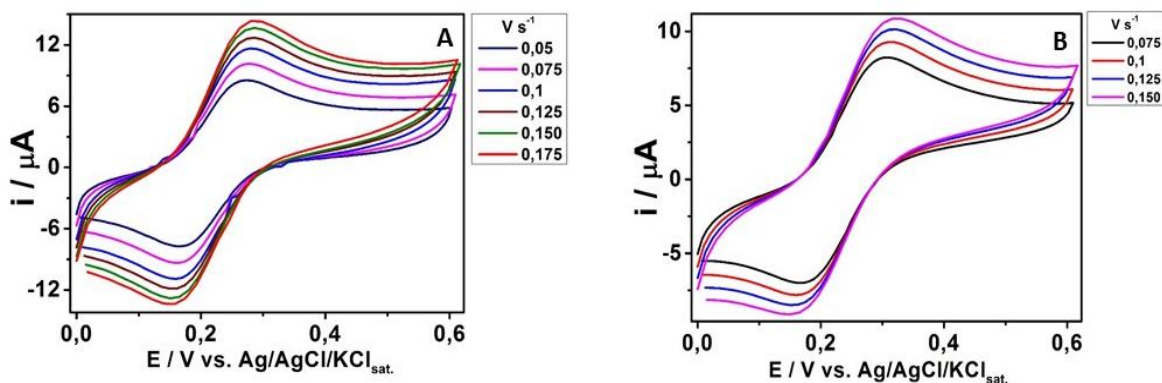
Esta tendência do aumento da área superficial do biocarvão em função da temperatura de pirólise ocorre devido à remoção de materiais voláteis presentes nos poros, tal como já descrito na literatura [39,42]. Além disso, os sinais de todos os ECV/BO foram maiores do que o ECV (não modificado), devido ao aumento da área superficial promovido pelas partículas de BO obtidas em todas as temperaturas.

No caso do BO 600 °C, que possui menor  $S_{\text{BET}}$  do que o BO 500 °C, esperava-se que proporcionasse sinal inferior ao BO antecessor. Entretanto, ocorre o inverso devido a temperatura de pirólise favorecer a diminuição de grupos contendo oxigênio [39,42]. Então, a atenuação de oxigênio ocasionou sinal de FP mais intenso no BO 600 °C do que no BO 500 °C mesmo a  $S_{\text{BET}}$  sendo menor.

#### 4.7 Cálculo da área eletroquimicamente ativa do ECV/BO e ECV através da equação de Randles-Sevcik

Os voltamogramas cíclicos obtidos em distintas velocidades de varredura como ECV/BO e ECV são apresentados nas Figuras 12A e 12B, respectivamente. Conforme observado, em ambos os eletrodos à medida que aumenta a velocidade de varredura aumentam-se as correntes.

**Figura 12** – Voltamogramas cíclicos obtidos no ECV/BO (A) e ECV (B) sob distintas velocidades de varredura em meio de FP 1,0 mmol L<sup>-1</sup>. Eletrólito: KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>; ECV/BO preparado com BO obtido a 800 °C e usando dispersão de 1,0 mg mL<sup>-1</sup> (água).



A equação de Randles-Sevcik [46] (Equação 1) fornece uma relação linear entre as correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, para sistemas reversíveis e com transporte de massa por difusão [47].

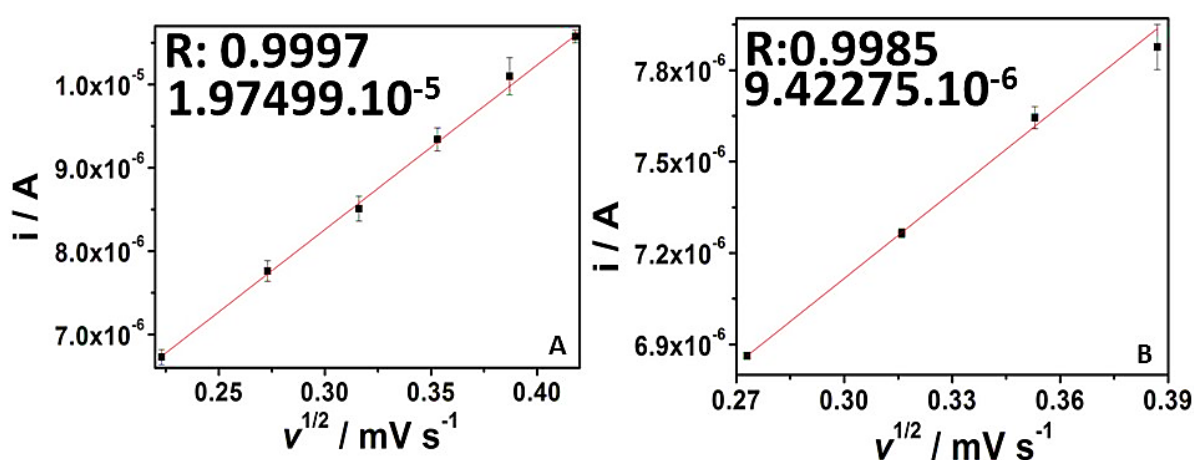
$$i_p = \pm 2,686 \times 10^5 n^{3/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} A \quad \text{Equação 1}$$

Na qual:

- |  |   |   |
|--|---|---|
| - $i_p$ : corrente de pico (Ampere)        | - $D$ : coeficiente de difusão da espécie eletroativa ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) | - $v$ : velocidade de varredura ( $\text{V s}^{-1}$ )                     |
| - $n$ : número de elétrons na reação redox | - $C_0$ : concentração do analito oxidado ou reduzido ( $\text{mol cm}^{-3}$ )        | - $A$ : Área eletroquimicamente ativa (AEA) do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ) |

Conforme apresentado na Figura 13, existe uma relação linear entre as correntes de pico anódicas e a raiz quadrada da velocidade de varredura para o ECV e ECV/BO ( $R > 0,99$ ), o que sugere que a transferência de carga no sistema é controlada por difusão em ambos os eletrodos [47]. Na Figura 13 também são apresentados os respectivos coeficientes angulares obtidos.

**Figura 13** - Correntes de pico anódicas obtidas em distintas velocidades de varredura para o ECV/BO (A) e ECV (B).



A equação 1 de Randles-Sevcik pode ser rearranjada (equação 2) para a obtenção da área eletroquimicamente ativa ( $\text{cm}^2$ ) dos eletrodos de trabalho avaliados (ECV e ECV/BO).

$$A = \frac{i_p}{\sqrt{v}} \times \frac{1}{2,686 \times 10^5 \cdot n^2 \cdot \sqrt{D} \cdot C_0} \quad \text{Equação 2}$$

O primeiro termo da equação refere-se ao coeficiente angular obtido nas equações de reta apresentadas na Figura 13. Os demais termos da equação são:  $C_0 = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $D = 7,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (coeficiente de difusão do FP em KCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $n = 1,0$  [48,49]. Os coeficientes angulares encontrados foram  $1,97 \times 10^{-5}$  e  $9,42 \times 10^{-6}$ , respectivos para ECV/BO e ECV. A Tabela 2 apresenta as AEA obtidas para o ECV e ECV/BO (triplicata) obtidas pela equação de Randles-Sevcik rearranjada, na qual pode ser observado que a área eletroquimicamente ativa do ECV/BO é superior 2,7 vezes da encontrada no ECV.

**Tabela 2** - Área eletroquimicamente ativa calculada pela equação de Randles-Sevcik.

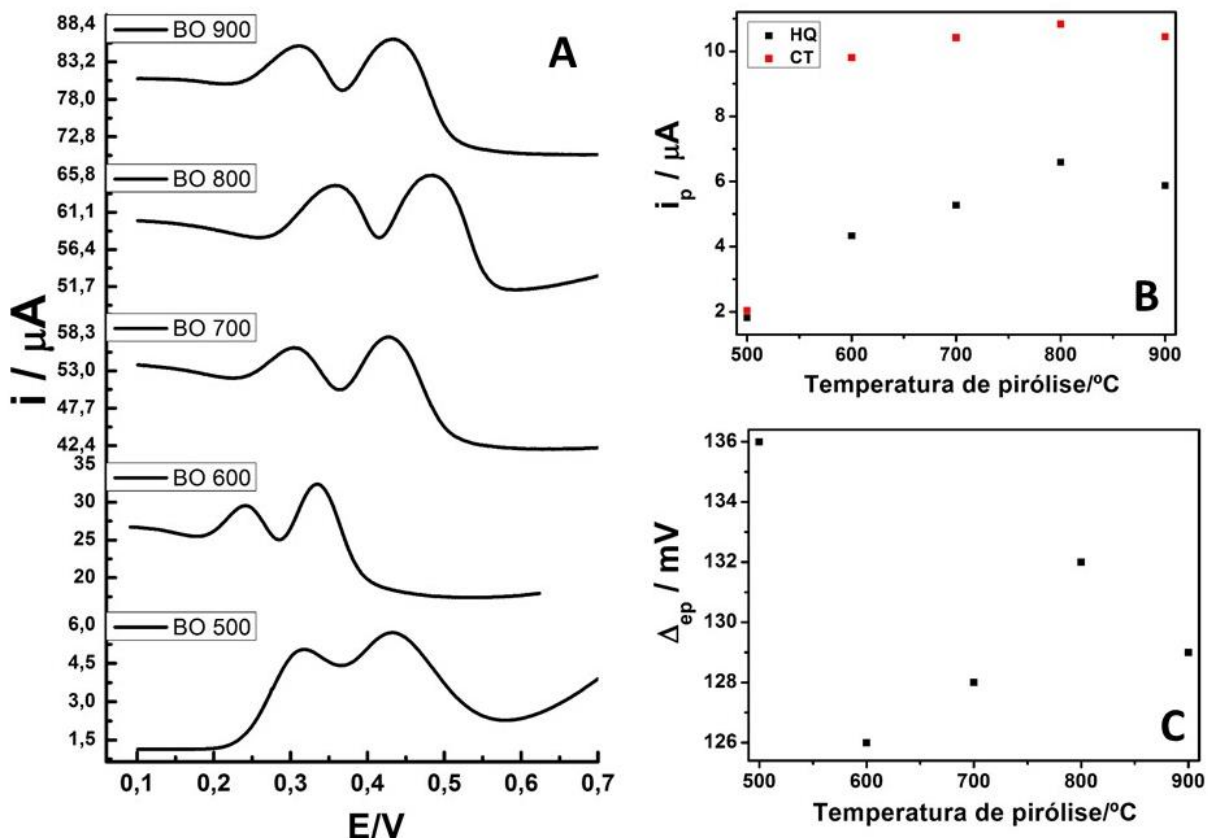
Eletrodo	Área eletroquimicamente ativa (cm <sup>2</sup> )
ECV	0,0265
ECV/BO	0,0720 ± 0,02

## **4.8 Emprego do ECV/BO para a determinação simultânea de Catecol (CT) e Hidroquinona (HQ)**

### **4.8.1 Detecção simultânea de CT e HQ nos BO produzidos em diferentes temperaturas de pirólise**

O comportamento de HQ e CT foi estudado com o ECV modificado com os BO produzidos nas distintas temperaturas de pirólise (500 a 900 °C). Os voltamogramas registrados, a corrente de pico e a separação de pico obtidas em cada temperatura estão na Figura 14.

**Figura 14** – Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o ECV/BO para solução de CT e HQ (100 mmol L<sup>-1</sup> cada) empregando o BO em distintas temperaturas de pirólise (A), respectivas correntes de picos (B) e separação de pico entre HQ e CT (C). Condições: TBR pH 4,  $a$  30 mV s<sup>-1</sup>,  $f$  10 Hz e  $E_s$  1 mV.



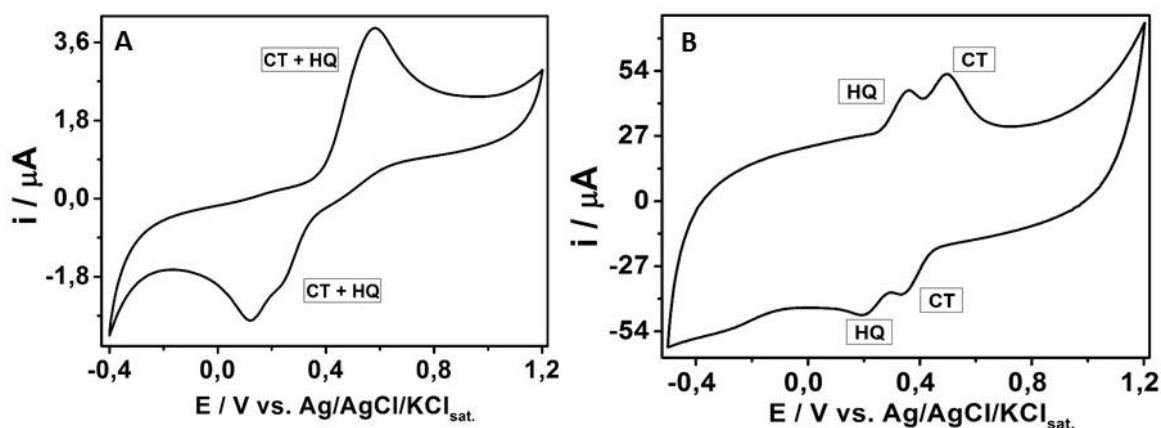
Por meio da Figura 14A, observa-se que os BO's produzidos em todas as temperaturas apresentaram separação entre os picos de CT e HQ. Entretanto, o BO produzido a 800 °C forneceu maior corrente de pico quando comparado com os resultados obtidos com outros biocarvões (Figura 14B).

Na Figura 14C estão apresentadas as separações entre os picos de HQ e CT proporcionadas por cada BO. Como mostrado, todos os BO apresentaram  $\Delta E_p$  semelhantes (126 – 136 mV), o que permite a detecção simultânea destes isômeros fenólicos. Entretanto, como o BO 800°C combinou uma boa separação dos picos de HQ e CT e melhor detectabilidade para ambos fenóis, este BO foi escolhido para a preparação dos ECV/BO utilizados na determinação de CT e HQ em água de torneira.

#### 4.8.2 Detecção de CT e HQ por voltametria cíclica

Os estudos iniciais para a detecção simultânea de CT e HQ foram realizados por voltametria cíclica, de modo a obter informações como o potencial de redução e/ou oxidação destes analitos, bem como sobre a reversibilidade do sistema. Os voltamogramas cíclicos obtidos em solução contendo mistura de catecol (CT) e hidroquinona (HQ) no ECV e ECV/BO são mostrados nas Figuras 15A e 15B, respectivamente. Conforme apresentado, ambos CT e HQ apresentam um comportamento quase reversível na superfície dos dois eletrodos ( $\Delta E_p \approx 100$  mV). Este comportamento já foi descrito em outros trabalhos [25,35–37].

**Figura 15** – Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de solução mista de CT e HQ ( $100,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de cada) no ECV (A) e ECV/BO (B). Eletrólito: Tampão Britton-Robinson (TBR) pH 4 e  $v$   $50 \text{ mV s}^{-1}$ .



A Tabela 3 resume os potenciais de pico catódico ( $E_{pc}$ ), os potenciais de pico anódico ( $E_{pa}$ ) e as correntes de pico anódica ( $i_{pa}$ ) obtidos para CT e HQ no ECV e ECV/BO neste experimento por voltametria cíclica da Figura 15.

**Tabela 3** - Potenciais de pico obtidos no ECV e ECV/BO em solução mista de CT e HQ

ECV				ECV/BO			
HQ		CT		HQ		CT	
Ep <sub>a</sub> (V)	Ep <sub>c</sub> (V)	Ep <sub>a</sub> (V)	Ep <sub>c</sub> (V)	Ep <sub>a</sub> (V)	Ep <sub>c</sub> (V)	Ep <sub>a</sub> (V)	Ep <sub>c</sub> (V)
0,57	0,13	0,57	0,13	0,35	0,20	0,50	0,35

Na Figura 15A observa-se que no ECV não há separação entre os sinais dos fenóis CT e HQ quando foi utilizado um ECV (não modificado), pois foi obtido apenas um pico anódico ( $Ep_a \approx 0,57$  V) e um pico catódico ( $Ep_c \approx 0,13$  V). Entretanto, quando foi utilizado o ECV/BO (Figura 15B) foi possível a separação entre os picos de cada isômero. Os picos menos positivos são referentes à oxidação ( $Ep_a \approx 0,35$  V) e redução ( $Ep_c \approx 0,20$  V) da hidroquinona (HQ). Já os sinais mais positivos correspondem à oxidação ( $Ep_a \approx 0,50$  V) e à redução ( $Ep_c \approx 0,35$  V) do catecol (CT). Logo estes resultados apresentam uma separação (distinção) entre os picos de cada CT e HQ ( $\Delta Ep_a = 0,15$  V e  $\Delta Ep_c = 0,15$  V), provavelmente devido ao efeito eletrocatalítico promovido pelas partículas de BO na superfície do eletrodo. Este efeito foi mais pronunciado para a HQ, pois o seu  $Ep_a$  foi mais deslocado para potenciais menos positivos no ECV/BO (0,35 V) em relação ao ECV (0,57 V). Os potenciais de pico para o CT também foram um pouco deslocados no sentido anódico no ECV/BO (0,50 V vs. 0,57 V no ECV). Entretanto, como a detectabilidade alcançada pela voltametria cíclica é baixa para determinações eletroanalíticas, a voltametria de onda quadrada (VOQ) foi utilizada nos estudos posteriores.

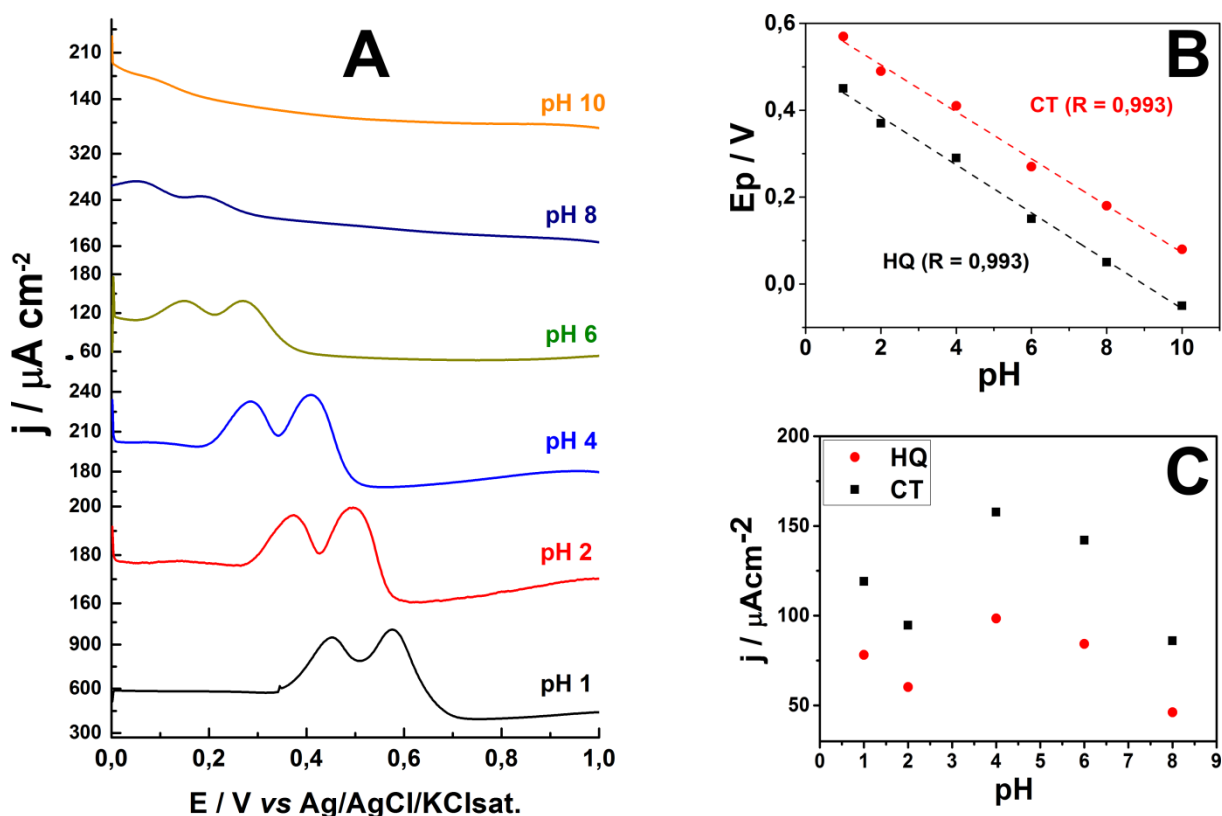
### 4.8.3 Detecção de CT e HQ por Voltametria de Onda Quadrada

Nesta etapa foram realizadas algumas otimizações com o objetivo de alcançar a melhor detectabilidade e separação de picos para CT e HQ empregando a detecção por VOQ. Neste sentido, foi avaliada a resposta para ambos analitos em diferentes pHs, bem como a otimização das variáveis da VOQ (Frequência, Amplitude e Incremento de Potencial).

### 4.8.3.1 Otimizações na detecção de CT e HQ por VOQ

Para avaliar o efeito do pH no perfil eletroquímico de cada analito, as respostas por VOQ foram avaliadas empregando distintos eletrólitos suporte: Soluções Tampão Britton-Robinson 0,04 mol L<sup>-1</sup> em distintos pHs (pH 2, 4, 6, 8 e 10) e solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 1). Na Figura 16 são apresentados os voltamogramas de onda quadrada obtidos na presença de solução mista de CT e HQ em distintos pHs.

**Figura 16** – Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o ECV/BO para solução de HQ e CT (100,0 μmol L<sup>-1</sup> de cada) em meio de distintos eletrólitos suportes: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 1) e TBR 0,04 mol L<sup>-1</sup> em distintos pHs (2, 4, 6, 8 e 10) (A) e respectivos potenciais (B) e correntes de pico (C) obtidos. Condições: *a* 30 mV, *f* 10 Hz e *E<sub>s</sub>* 1 mV.



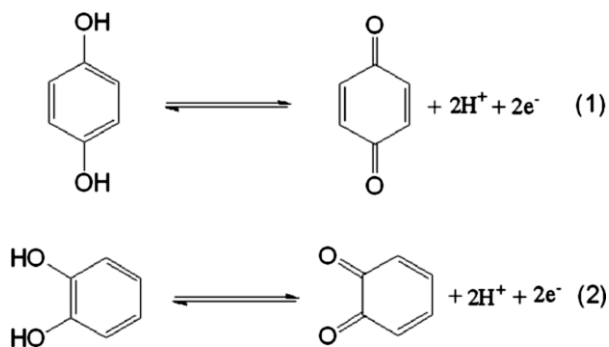
Conforme mostrado nas curvas por VOQ (Figura 16A), o HQ e o CT apresentam picos redox em potenciais distintos no ECV/BO em todos os pHs avaliados, uma característica essencial para a determinação simultânea destes compostos. Além disso, os resultados das Figuras 16A e 16B mostraram que o potencial de pico de HQ e CT deslocam para potenciais



menos positivos com o aumento no valor de pH. No intervalo de pH avaliado (1 a 10) os potenciais de pico de HQ e CT são proporcionais ao valor de pH. A partir dos resultados da Figura 16B foram obtidas as seguintes equações de regressão linear para HQ e CT:  $E_{pHQ} (V) = - 0,055 \text{ pH} + 0,495$  ( $R = 0,998$ );  $E_{pCT} (V) = - 0,054 \text{ pH} + 0,612$  ( $R = 0,993$ ). As inclinações das retas sugerem que estão envolvidos dois prótons e dois elétrons na reação redox de HQ e CT. Um comportamento eletroquímico muito parecido foi também observado em um trabalho que realizou a detecção simultânea destes analitos (HQ e CT) em eletrodo de carbono vítreo modificado com grafeno (ECV/GR) [36]. O mecanismo eletroquímico proposto pelos autores deste trabalho está ilustrado nas equações químicas da Figura 17.

A Figura 16C apresenta as correntes de pico obtidas em função do pH. Conforme mostrado, as correntes de pico de HQ e CT aumentaram até o valor de pH 4, e então diminuíram em valores de pH superiores. Quando o pH está muito alto ( $\text{pH} > 8$ ), as correntes faradaicas diminuem consideravelmente, provavelmente devido à ausência de prótons ( $\text{H}^+$ ), que são espécies que também participam da reação eletroquímica [36]. Outra razão para as baixas correntes obtidas em pHs elevados é que, as espécies de HQ e CT presentes majoritariamente no equilíbrio são ânions, o que aumenta a repulsão eletrostática entre estes e isômeros e os grupos funcionais presentes na superfície do biocarvão. Devido a isto, as medidas eletroquímicas posteriores foram realizadas em TBR pH 4.

**Figura 17** - Equação do processo redox de HQ (1) e CT (2) no eletrodo de carbono.



Fonte: Du *et al.*, 2011 [36].

Posteriormente foram otimizados os parâmetros da VOQ (Incremento de potencial, Amplitude e Frequência) para a detecção de HQ e CT no ECV/BO. Na Tabela 4 são mostrados resumidamente os intervalos avaliados de cada variável e o valor otimizado. Os

valores otimizados de cada variável foram escolhidos baseando-se em bom compromisso entre detectabilidade, definição de cada pico e resolução entre os picos de HQ e CT.

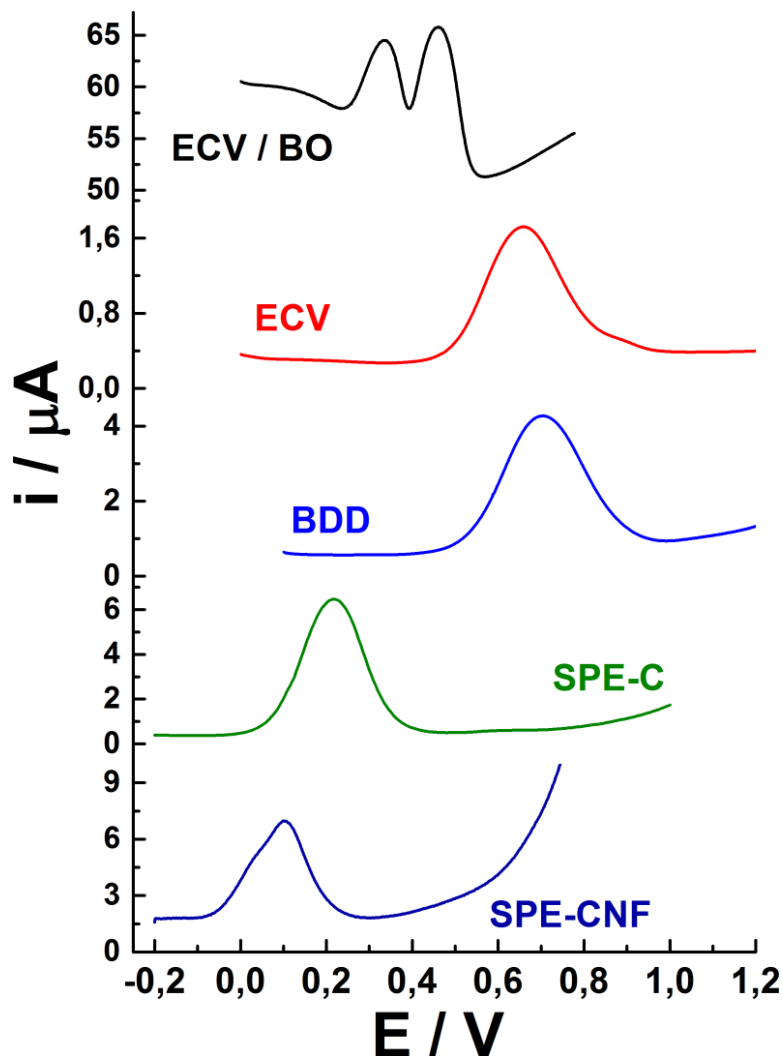
**Tabela 4** - Parâmetros avaliados e otimizados da técnica de VOQ.

Parâmetros	Intervalo estudado	Valor otimizado
Incremento de Potencial ( $\text{mV s}^{-1}$ )	1 – 5	1
Amplitude ( $\text{mV s}^{-1}$ )	10 – 100	30
Frequência (Hz)	10 – 100	10

#### **4.8.3.2 Desempenho comparativo do ECV/BO frente a outros eletrodos de trabalho para a detecção simultânea de CT e HQ**

Foram realizadas medidas por VOQ com o intuito de verificar a resposta eletroquímica de CT e HQ no eletrodo proposto de ECV/BO e em outros eletrodos de trabalho comuns em técnicas eletroanalíticas: ECV (não modificado), diamante dopado com boro (BDD), eletrodo impresso de carbono (SPE-C) e eletrodo impresso modificado com nanofibras de carbono (SPE-CNF). As curvas voltamétricas comparativas são apresentadas na Figura 18. As correntes de pico e potenciais de pico obtidos em cada eletrodo são mostradas na Tabela 5.

**Figura 18** - Voltamogramas de onda quadrada obtidos em solução mista de HQ e CT (100,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  cada) em meio de TBR 0,04 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH 4) para os eletrodos de ECV/BO, ECV, BDD, SPE-C e SPE-CNF. Condições:  $f$  10 Hz,  $a$  30  $\text{mV s}^{-1}$ ,  $E_s$  1  $\text{mV s}^{-1}$ .



**Tabela 5** - Potenciais de pico ( $E_p$ ), diferença entre os potenciais de pico de HQ e CT ( $\Delta E_p$ ) e correntes de pico ( $i_p$ ) obtidos em diferentes eletrodos de trabalho.

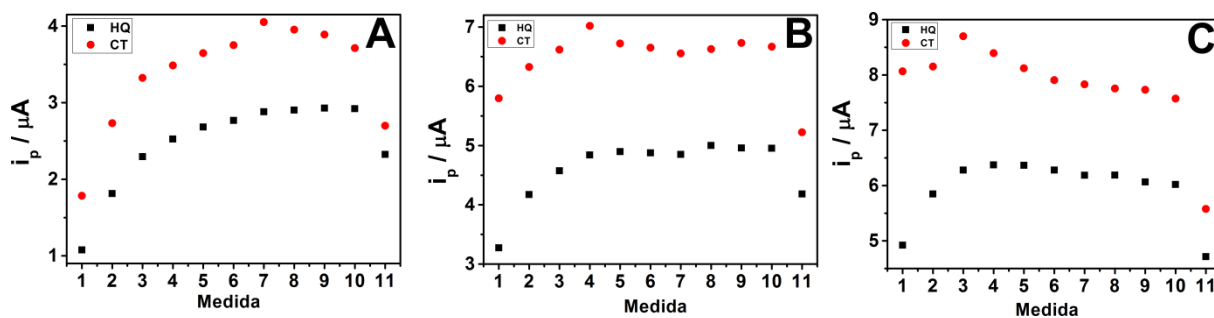
Eletrodo	$E_{p_{\text{HQ}}}$ (V)	$E_{p_{\text{CT}}}$ (V)	$\Delta E_p$ (V)	$i_{p_{\text{HQ}}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{p_{\text{CT}}}$ ( $\mu\text{A}$ )
BDD	0,70	0,70	0	3,49	3,49
ECV	0,66	0,66	0	1,40	1,40
SPE-C	0,22	0,22	0	5,94	5,94
SPE-CNF	0,10	0,10	0	5,15	5,15
ECV/BO	0,36	0,49	0,13	6,59	10,83

Conforme apresentado (Figura 18 e Tabela 5), apenas o eletrodo de ECV/BO apresentou uma separação satisfatória entre os picos de HQ e CT ( $\Delta E_p \approx 130$  mV). Em todos os outros eletrodos, tanto em materiais com superfícies não modificadas (ECV, BDD e SPE-C) ou modificadas (SPE-CNF) houve uma sobreposição entre os picos de HQ e CT. Além da separação satisfatória entre HQ e CT, o ECV/BO possibilitou a detecção destes isômeros em potenciais menos positivos do que os eletrodos de ECV e BDD, devido provavelmente aos grupos funcionais na superfície do Biocarvão que aumentaram a interação entre os analitos apolares e a superfície apolar do BO obtido a 800 °C [39,42]. Apesar dos SPE também reduzirem o potencial de detecção dos isômeros, esta comparação não é adequada pois as medidas com os SPE é realizada vs. um eletrodo de Pseudo-Referência de Prata, uma referência diferente do eletrodo de Ag/AgCl/KClsat. usado nas medidas com os outros eletrodos de trabalho. Por fim, as maiores detectabilidades para HQ e CT foram obtidas com o eletrodo de ECV/BO, devido à maior área eletroquimicamente ativa apresentada no ECV/BO, devido à presença de Biocarvão na superfície do eletrodo. Assim, dentre os eletrodos avaliados neste trabalho, a determinação simultânea de HQ e CT em menores níveis de concentração é possível apenas empregando o eletrodo proposto (ECV/BO).

#### **4.8.4 Reprodutibilidade do ECV/BO na detecção simultânea de HQ e CT**

Para analisar a reprodutibilidade do sensor proposto entre medidas (repetibilidade), foram realizadas 10 varreduras sequenciais por VOQ em solução mista de HQ e CT com o mesmo ECV/BO. Posteriormente, foi realizado um voltamograma (varredura 11) com este mesmo eletrodo em solução contendo apenas o eletrólito suporte. Para avaliar a reprodutibilidade inter-eletrodo, este experimento foi repetido para outros dois ECV/BO preparados do mesmo modo. As correntes de pico obtidas nas curvas por VOQ em todos os eletrodos preparados são apresentadas nas Figuras 19A, 19B e 19C.

**Figura 19** – Correntes de pico para HQ e CT para dez varreduras sucessivas obtidas na presença de solução mista de HQ e CT ( $100,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de cada) seguida de varredura em meio de solução de TBR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  pH 4 (Medida 11) em três ECV/BO distintos (A, B e C). Condições:  $f$  10 Hz,  $a$  30 mV e  $E_s$  1 mV.

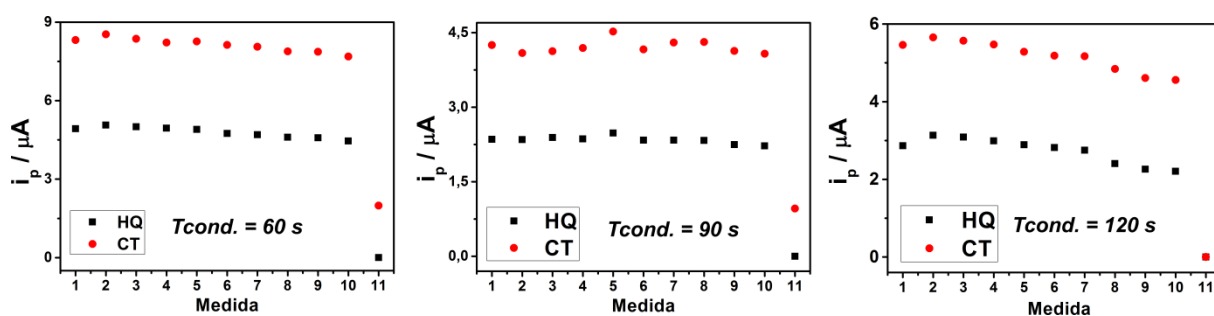


Por meio dos resultados obtidos, pode-se concluir que a reprodutibilidade inter-eletrodo é pobre para ambos (Figura 19A-C), visto a diferença entre as correntes de pico médias para HQ e CT obtidas nos três eletrodos ( $\text{DPR}_{\text{HQ}} \approx 41 \%$ ;  $\text{DPR}_{\text{CT}} = 39 \%$ ,  $n = 3$ ). Este resultado pode ser atribuído a não uniformidade dos filmes obtidos na etapa de preparação do ECV/BO (p.ex.: formação de filmes de BO com espessura diferente). Além disso, as dez correntes sequenciais obtidas para os analitos em um mesmo eletrodo não foram reprodutíveis nem para HQ ( $\text{DPR}_{\text{E1}} = 24 \%$ ,  $\text{DPR}_{\text{E2}} = 11 \%$ ,  $\text{DPR}_{\text{E3}} = 7 \%$ ,  $n = 10$ ) nem para CT ( $\text{DPR}_{\text{E1}} = 20 \%$ ,  $\text{DPR}_{\text{E2}} = 5 \%$ ,  $\text{DPR}_{\text{E3}} = 4 \%$ ,  $n = 10$ ). Conforme apresentado, houve um aumento nas correntes de pico mais intenso até a varredura 5, devido a uma adsorção cumulativa na superfície do BO após cada medida. Posteriormente (medidas 6 até 10) houve uma estabilização do sinal, provavelmente devido à saturação da superfície do BO. Além disso, após as dez medidas (em de CT + HQ) os analitos ficaram adsorvidos no BO, visto que o branco realizado na medida posterior (Varredura 11) apresentou um sinal residual para ambos. Assim, para aumentar a estabilidade do ECV/BO e limpar a superfície do ECV/BO, foi avaliado o condicionamento eletroquímico do eletrodo.

Para isto, foi aplicado um potencial de condicionamento ( $E_{\text{cond.}}$ ) de  $+0,9 \text{ V}$  durante um intervalo de tempo ( $T_{\text{cond.}}$ ) antes do registro de cada voltamograma, mantendo a solução sob agitação magnética para facilitar a remoção de HQ e CT da superfície do ECV/BO. A Figura 20 apresenta as correntes de pico obtidas nos voltamogramas quando aplicado previamente  $+0,9 \text{ V}$  no ECV/BO por distintos tempos de condicionamento (60 s, 90 s e 120 s). Conforme apresentado, a inclusão da etapa de condicionamento aumentou a estabilidade do ECV/BO e reduziu consideravelmente a corrente residual na superfície do

eletrodo (Varredura 11), provavelmente devido à remoção de HQ e CT após cada medida. Entretanto, as correntes obtidas no tempo de condicionamento de 90 s foram mais reprodutíveis ( $DPR_{HQ} = 3\%$ ;  $DPR_{CT} = 3,2\%$ ,  $n = 10$ ) e limpam praticamente todo o HQ e CT residual. Deste modo, as medidas subsequentes foram realizadas aplicando-se 90 s de condicionamento.

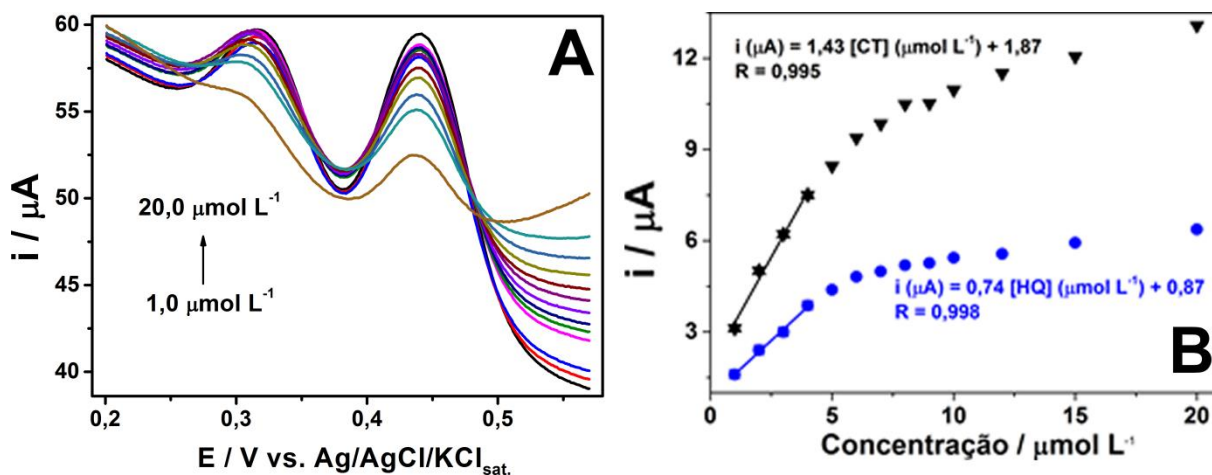
**Figura 20** – Correntes de pico de HQ e CT para dez varreduras sucessivas obtidas na presença de solução mista de HQ e CT seguida de varredura em solução de TBR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  pH 4 (Medida 11) aplicando-se condicionamento por 60 s, 90 s ou 120 s sob agitação. Condições:  $E_{cond.}: 0,9 \text{ V}$ ,  $f 10 \text{ Hz}$ ,  $a 30 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_s 1 \text{ mV s}^{-1}$  e TBR pH 4.



#### 4.8.5 Parâmetros de confiabilidade analítica para a detecção simultânea de HQ e CT no ECV/BO

Antes de determinar os isômeros fenólicos em amostras reais no ECV/BO, foram efetuadas curvas por VOQ de distintas concentrações de HQ e CT (Figura 21A). A partir das correntes de pico obtidas em cada concentração, foram calculadas as curvas de calibração de HQ e CT apresentadas nas Figuras 21B e 21C respectivamente.

**Figura 21** – Voltamogramas de onda quadrada obtidos no ECV/BO para HQ e CT em diferentes concentrações (1,0 a 20,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) (A) e respectivas curvas de calibração para HQ e CT (B). Condições:  $f$  10 Hz,  $a$  30 mV,  $E_s$  1 mV, TBR pH 4,  $E_{\text{cond.}}$ : +0,9 V,  $T_{\text{cond.}}$ : 90 s.



A partir destas curvas de calibração, foram calculados os parâmetros de confiabilidade analítica apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5** – Alguns parâmetros de confiabilidade analítica obtidos da curva de calibração

Parâmetros	HQ	CT
Faixa linear ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	1,0 – 3,0	1,0 – 3,0
Sensibilidade ( $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ )	0,836	1,94
Coefficiente de correlação (R)	0,9988	0,9989
LD ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	0,30	0,13

Por meio da Tabela 5, observa-se uma estreita faixa linear para ambos os analitos (1,0 a 4,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ). Este comportamento já foi observado em outros trabalhos que empregaram eletrodos modificados com Biocarvão para a determinação de Paraquat (0,20 a 2,9  $\mu\text{mol L}^{-1}$  [21] e 0,03 a 1,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  [22]). Este efeito ocorre devido à forte adsorção que ocorre dos analitos na superfície do ECV/BO, mesmo quando HQ e CT estão presentes em baixas concentrações (acima de 4,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ). Além disso, os limites de detecção encontrados utilizando o ECV/BO permitem detectar estes analitos em baixas concentrações.

#### 4.8.6 Comparação do ECV/BO com outros EQM reportados na literatura na determinação simultânea de HQ e CT

Na literatura são encontrados trabalhos que empregaram técnicas eletroanalíticas aliadas a eletrodos modificados para a determinação simultânea de HQ e CT. A Tabela 6 apresenta alguns trabalhos que foram desenvolvidos neste propósito.

**Tabela 6** - Comparação do desempenho do ECV/BO com outros eletrodos mencionados na literatura na detecção simultânea de HQ e CT

Eletrodo de trabalho	Faixa Linear ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Sensibilidade ( $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	$\Delta\text{Ep}$ (mV)	Ref.
ECV/PASA/ MWNTs <sup>1</sup>	HQ 0,01 – 6,0 CT 0,018 – 1	0,014 0,02448	1 1	122	[37]
ECV/GR <sup>2</sup>	HQ 1,0 – 50 CT 1,0 – 50	1,205 1,711	0,015 0,010	112	[36]
EPC/Si4Pic <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> <sup>3</sup>	HQ 10 – 450 CT 10 – 300	0,066 0,121	10 10	114	[25]
EPC/AuNPs-MPS <sup>4</sup>	HQ 10 – 1000 CT 30 – 1000	0,0731 0,0784	1,2 1,1	123	[35]
PGE/o-PARS <sup>5</sup>	HQ 1,0 – 600 CT 1,0 – 550	1,022 1,192	0,452 0,122	100	[32]
ECV/MOF-ERGO-5 <sup>6</sup>	HQ 0,1 – 476 CT 0,1 – 566	3,557 2,983	0,1 0,1	140	[33]
ECV/GCN <sup>7</sup>	HQ 0,1 – 30 CT 0,5 – 50	0,0591 0,0426	0,02 0,05	118	[34]
ECV/BO	HQ 1,0 – 4,0 CT 1,0 – 4,0	0,74 1,43	0,30 0,13	130	Este trabalho

<sup>1</sup> PASA/MWNTs: ácido poli-amidossulfônico e nanotubos de carbono de parede múltipla / <sup>2</sup> GR: grafeno / <sup>3</sup> Si4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>: cloreto de 3-n-propil-4-picolina silsesquioxano / <sup>4</sup> AuNPs-MPS: nanopartículas de ouro em sílica mesoporosa / <sup>5</sup> o-PARS: poli (vermelho de alizarina S) / <sup>6</sup> MOF-ERGO-5: MOF-199 e óxido de grafeno reduzido / <sup>7</sup> GCN: nanofolhas de carbono semelhantes a grafeno.



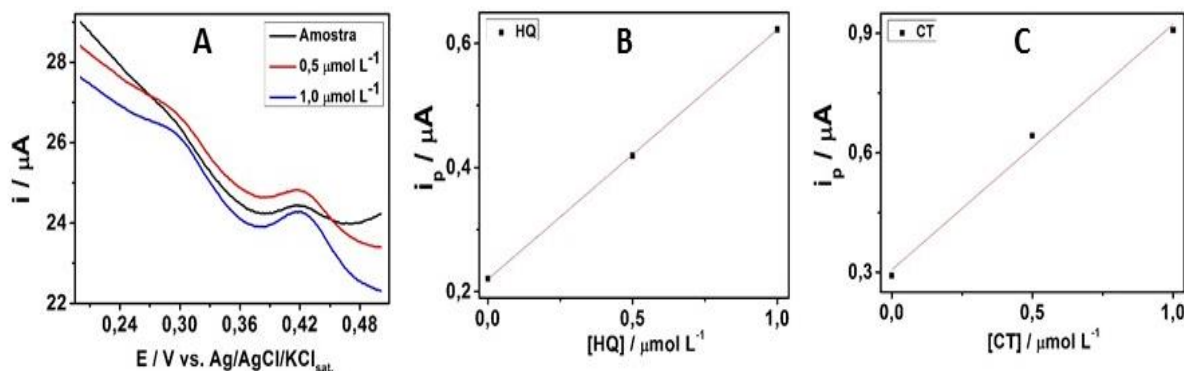
Pode-se observar na Tabela 6 que o ECV/BO proporcionou separação de pico, sensibilidade e limite de detecção bem próximos aos outros modificadores utilizados [32–34]. Entretanto, o BO apresenta muitas vantagens em relação aos modificadores utilizados nestes trabalhos, visto que é um material de fácil obtenção, de baixo custo e o procedimento de modificação do ECV é simples e rápido.

Em relação a sensibilidade obtida com o ECV/BO, ela é igualmente boa assim como a sensibilidade obtida com os eletrodos ECV/GR, PGE/o-PARS e ECV/MOF-ERGO-5. O limite de detecção alcançado com ECV/BO é melhor do que o obtido com os eletrodos ECV/PASA/MWNTs, EPC/Si4Pic<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, EPC/AuNPs-MPS e PGE/o-PARS. A separação de pico obtida com o ECV/BO é uma das melhores dentre os trabalhos da Tabela 6.

#### **4.8.7 Determinação simultânea de CT e HQ em água de torneira empregando Voltametria de Onda Quadrada**

O ECV/BO foi avaliado para a determinação de HQ e CT em água de torneira. Para isso, foi realizada a inserção da amostra na célula eletroquímica seguida de duas adições das soluções padrão de CT e HQ, e os analitos foram quantificados pelo método da curva de adição padrão. A Figura 22A apresenta os voltamogramas de onda quadrada obtidos para este experimento. As Figuras 22B e 22C apresentam as curvas de adição padrão obtidas para HQ e CT, respectivamente.

**Figura 22** - Voltamogramas de onda quadrada para amostra de água de torneira (fortificada com HQ e CT) e adição de distintas concentrações de HQ e CT no ECV/BO (A) e respectivas curvas de adição de padrão obtidas para HQ (B) e CT (C). Condições iguais à Figura 21.



As equações de reta das curvas de adição padrão e os respectivos coeficientes de correlação (R) são apresentados na Tabela 7. A partir destas equações ambos analitos foram quantificados na água de torneira. A Tabela 8 apresenta as concentrações de HQ e CT fortificados na amostra de água de torneira, os valores encontrados pela curva de adição padrão e as respectivas porcentagens de recuperação calculadas.

**Tabela 7** – Equações de reta obtidas nas curvas de adição de padrão de HQ e CT.

	Equação	Coefficiente de correlação
HQ	$i_{(\mu A)} = 0,402[HQ](\mu mol L^{-1}) + 0,22$	0,9998
CT	$i_{(\mu A)} = 0,616[CT](\mu mol L^{-1}) + 0,30633$	0,9871

Como observado na Tabela 8, as porcentagens de recuperação foram de 98 e 108 % para HQ e CT, respectivamente. Estes valores indicam que não há interferência significativa da matriz, e que o método proposto (detecção voltamétrica no ECV/BO) apresentou exatidão na determinação simultânea dos isômeros fenólicos HQ e CT.

**Tabela 8** – Resultados dos estudos de adição e recuperação de HQ e CT em água de torneira empregando ECV/BO.

Amostra	Adicionado / $\mu mol L^{-1}$	Encontrado / $\mu mol L^{-1}$	% Recuperação
HQ	0,50	0,54	108
CT	0,50	0,49	98

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostram a utilização do biochar para a modificação de eletrodo de carbono vítreo pelo método da adsorção (ECV/BO). O material foi caracterizado pela análise térmica TG-DTA e os resultados mostram que as amostras possuem comportamento térmico semelhante. As análises dos espectros FTIR, sinalizam que os BO's pirolisados em maior temperatura possuem a superfície "pobre" em oxigênio. A área superficial encontrada pelo método BET denota que a  $S_{BET}$  aumenta em função da temperatura. E os prováveis grupos funcionais presentes na superfície dos BO's estão de acordo com a literatura.

Por meio dos resultados eletroanalíticos, observou-se que o eletrodo modificado com biochar nas condições otimizadas apresenta área superficial aproximadamente três vezes superior ao eletrodo de carbono vítreo não modificado, o que justifica os maiores sinais de corrente para os analitos catecol (CT) e hidroquinona (HQ) para o ECV/BO. Além disso, o ECV/BO foi o único eletrodo de trabalho avaliado que permitiu a detecção simultânea de CT e HQ e o biocarvão proporcionou desempenho similar a outros modificadores da literatura.

O desempenho analítico do ECV/BO na determinação simultânea de HQ e CT em amostra de água foi satisfatório, visto as recuperações próximas a 100 %. O eletrodo proposto aqui é promissor, pois utiliza matéria prima de baixo custo e de fácil obtenção, além de utilizar um procedimento de modificação simples e rápido.

## 6 REFERÊNCIAS

- [1]. SCHETTINO-JUNIOR, M. A. **Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH**. Dourados – MS, Programa de Pós-Graduação em Física – UFES, 2004. Dissertação de mestrado, 79 p.
- [2]. MUCCIACITO, J. C. **Conceitos e aplicações do carvão ativado. Meio Filtrante**, set. 2006. Bimestral. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?id=254>>. Acesso em: 05 jul. 2015.
- [3]. SUGUIHIRO, T. M.; OLIVEIRA, R. P.; REZENDE, E. I. P. de; MANGRICH, A. S.; MARCOLINO JUNIOR, L. H.; BERGAMINI, M. F. An electroanalytical approach for evaluation of biochar adsorption characteristics and its application for Lead and Cadmium determination, **Bioresource Technology**, v. 143, p. 40-45, 2013.
- [4]. RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C. de; GONÇALVES, M. Produção e Caracterização de Carvão Ativado Produzido a partir do Defeito Preto, Verde, Ardido (PVA) do Café. **Química Nova**, v. 32, p.1139-1143, 2009.
- [5]. ANGIN, D.; KÖSE, T. E.; SELENGIL, U. Production and characterization of activated carbon prepared from safflower seed cake Biochar and its ability to absorb reactive dyestuff. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 705–710, 2013.
- [6]. BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M. S.; BERTRAND, O.; BELLAT, J-P. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, p. 70–77, 2008.
- [7]. NÓBREGA, I. P. C. **Efeitos do Biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: - Sequestro de carbono no solo**. Lisboa – PT, Curso de Engenharia do Ambiente – UTL, 2011. Dissertação de mestrado, 46 p.
- [8]. OLIVEIRA, A. I. T.; ALEXANDRE, G. P.; MAHMOUD, T. S. “Babaçu (Orbignya sp): Caracterização física de frutos e utilização de solventes orgânicos para extração de óleo”. **Anais do III Simpósio de Bioquímica e Biotecnologia (III BBR)**. Londrina – PR, 2013. v. 2, p. 126-129.
- [9]. OLIVEIRA, G. F. **Produção de Carvão Ativado a Partir do Pecíolo do Babaçu**. Dourados – MS, Programa de Pós-graduação em Química – UFGD, 2016. Dissertação de mestrado, 86 p.
- [10]. SODRÉ, J. B. **Morfologia das palmeiras como meio de identificação e uso paisagístico**. Lavras – MG, 2005. Curso de especialização – UFLA, 2005. Monografia de especialização, 62 p.
- [11]. CARVALHO, S. E. Q. de, **Desenvolvimento e Aplicação de Eletrodos Quimicamente Modificados com Hexacianoferratos dos Metais Fe, Ni e Co**. São Carlos – SP, Programa de Pós-graduação em Química - USP, 2011. Dissertação de mestrado, 91 p.

- [12]. PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. de S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v.25, p.1012-1021, 2002.
- [13]. SOUZA, M. de F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, v. 20, p. 191 - 195, 1997.
- [14]. PRASHANTH, K.V.H.; THARANATHAN, R.N. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential - an overview, **Trends in Food Science Technology**, v. 18, p 117-131, 2007.
- [15]. JANEGITZ, B.C.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; CAMPANA-FILHO, S. P.; FARIA, R. C.; FATIBELLO-FILHO, O. Anodic stripping voltammetric determination of copper(II) using a functionalized carbon nanotubes paste electrode modified with crosslinked chitosan, **Sensors and Actuators B: Chem**, v.142, p. 260-266, 2009.
- [16]. VICENTINI, F. C.; RAVANINI, A. E.; FIGUEIREDO-FILHO, L.C.S.; INIESTA, J.; BANKS, C.E.; FATIBELLO-FILHO, O. 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.
- [17]. BATRA, B.; PUNDIR, C. S. An amperometric glutamate biosensor based on immobilization of glutamate oxidase onto carboxylated multiwalled carbon nanotubes/gold nanoparticles/chitosan composite film modified Au electrode, **Biosens. Bioelectron**, v. 47, p. 496-501, 2013.
- [18]. OLIVEIRA, P. R. de; LAMY-MENDES, A. C.; GOGOLA, J. L.; MANGRICH, A. S.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; BERGAMINI, M. F. Mercury nanodroplets supported at biochar for electrochemical determination of zinc ions using a carbon paste electrode. **Electrochimica Acta**, v. 151, p.525-530, 2015.
- [19]. AGUSTINI, D.; MANGRICH, A. S.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H. Sensitive voltammetric determination of lead released from ceramic dishes by using of bismuth nanostructures anchored on biochar. **Talanta**, v. 142, p.221-227, 2015.
- [20]. OLIVEIRA, P. R.; LAMY-MENDES, A.C.; REZENDE, E. I.; MANGRICH, A. S.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; BERGAMINI, M. F. Electrochemical determination of copper ions in spirit drinks using carbon paste electrode modified with biochar. **Food Chemistry**, v. 171, p.426-431, 2015.
- [21]. GEVAERD, A.; OLIVEIRA, P. R. DE; MANGRICH, A. S.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H. Evaluation of antimony microparticles supported on biochar for application in the voltammetric determination of paraquat, **Materials Science and Engineering C**, v. 62, p. 123 – 129, 2016.
- [22]. KALINKE, C.; MANGRICH, A. S.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; BERGAMINI, M. F. Carbon Paste Electrode Modified with Biochar for Sensitive Electrochemical Determination of Paraquat, **Electroanalysis**, v. 28, p. 764 – 769, 2016.

- [23]. **Cabot Corporation**. Disponível em:  
<<http://www.cabotcorp.com.br/~media/files/product-stewardship/industry-user-guides/international-carbon-black-association-icba-user-guide.pdf?la=pt-br>>. Acesso em: 06 ago. 2016.
- [24]. SANTOS, D. P. dos, **Determinação eletroquímica de fenóis após processo de degradação de benzeno usando sensor à base de nanotubos de carbono-ftalocianina de cobalto**. São Carlos – SP. Instituto de Química de São Carlos – USP, 2012. Dissertação (Mestrado), 102 p.
- [25]. SILVA, P. S. da; GASPARINI, B. C.; MAGOSSO, H. A., SPINELLI, A. Electrochemical Behavior of Hydroquinone and Catechol at a Silsesquioxane-Modified Carbon Paste Electrode. **Jornal Brazilian Chemical Society**, v. 24, p. 695 - 699, 2013.
- [26]. AHAMMAD, AJ S.; RAHMAN, Md. M; XU, G-R; KIM, S.; LEE, J-J. Highly sensitive and simultaneous determination of hydroquinone and catechol at poly(thionine) modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 5266 - 5271, 2011.
- [27]. **Ficha de informação de produto químico**. Disponível em:  
<[http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=CATECOL](http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=CATECOL)>. Acesso em: 13 jul. 2016.
- [28]. **Acros Organics**. Disponível em: <<https://www.fishersci.com/shop/products/catechol-99-acros-organics-5/p-4510363#tab2>>. Acesso em: 13 jul. 2016.
- [29]. SILVA, E. T. da; CASELLATO, A.; MACHADO, S. de P. Theoretical study of the binuclear complexes of manganese (ii) with ligand 2-hydroxybenzylglycine, possible mimics for catechol oxidase. **Química Nova**, v. 39, p. 1 - 5, 2016.
- [30]. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos - FISPQ**. Disponível em:  
<[http://www.merck-performance-materials.com/merck-ppf/detailRequest?unit=CHEM&owner=MDA&productNo=104610&language=Z9&country=BR&docType=MSD&source=GDS&docId=/mda/chemicals/msds/z9-BR/104610\\_SDS\\_BR\\_Z9.PDF](http://www.merck-performance-materials.com/merck-ppf/detailRequest?unit=CHEM&owner=MDA&productNo=104610&language=Z9&country=BR&docType=MSD&source=GDS&docId=/mda/chemicals/msds/z9-BR/104610_SDS_BR_Z9.PDF)>. Acesso em: 13 jul. 2016.
- [31]. URIBE, C. D.; DAZA, M.; MOZO, E. P.; MARTINEZ, F. Estudio cinético de la fotooxidación del 4-clorofenol con oxígeno singulete generado por la tetra (4-carboxifenil) porfirina adsorbida sobre dióxido de silício. **Antioquia**, n. 62, p. 83 - 90. 2012.
- [32]. ARAVINDAN, N.; SANGARANARAYANAN, M.V. Differential pulse voltammetry as an alternate technique for over oxidation of polymers: Application of electrochemically synthesized over oxidized poly (Alizarin Red S) modified disposable pencil graphite electrodes for simultaneous detection of hydroquinone and catechol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 789, p. 148 –159, 2017.
- [33]. CHEN, Q.; LI, X.; MIN, X.; CHENG, D.; ZHOU, J.; LI, Y.; XIE, Z.; LIU, P.; CAI, W.; ZHANG, C. Determination of catechol and hydroquinone with high sensitivity using MOF-graphene composites modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 789, p. 114 – 122, 2017.

- [34]. JIANG, H.; WANG, S.; DENG, W.; ZHANG, Y.; TAN, Y.; XIE, Q.; MA, M. Graphene-like carbon nanosheets as a new electrode material for electrochemical determination of hydroquinone and catechol. **Talanta**, v. 164, p. 300 – 306, 2017.
- [35]. TASHKHOURIAN, J.; DANESHI, M.; NAMI-ANA, F.; BEHBAHANI, M.; BAGHERI, A. Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at gold nanoparticles mesoporous silica modified carbon paste electrode. **Journal of Hazardous Materials**, n. 318, p. 117 - 124, 2016.
- [36]. DU, H.; YE, J.; ZHANG, Z.; HUANG, X.; YU, C. A voltammetric sensor based on graphene-modified electrode for simultaneous determination of catechol and hydroquinone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 650, p. 209 - 213, 2011.
- [37]. ZHAO, D-M.; ZHANG, X-H.; FENG, L-J.; JIA, L.; WANG, S-F. Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at PASA/MWNTs composite film modified glassy carbon electrode. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, n. 74, p. 317 - 321, 2009.
- [38]. KIM, K. H.; KIM, J-Y.; CHO, T-S; CHOI, J. W. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*), **Bioresource Technology**, v. 118, p. 158 – 162, 2012.
- [39]. AHMAD, M.; LEE, S. S.; DOU, X.; MOHAN, D.; SUNG, J. K.; YANG, J. E.; OK, Y. S. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water, **Bioresource Technology**, v. 118, p. 536 – 544, 2012.
- [40]. LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho, **Química Nova**, v. 27, p. 670 – 673, 2004.
- [41]. FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ÓRFÃO, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons, **Carbon**, v. 37, p. 1379 – 1389, 1999.
- [42]. AL-WABEL, M. I.; AL-OMRAN, A.; EL-NAGGAR, A. H.; NADEEM, M.; USMAN, A. R. A. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes, **Bioresource Technology**, v. 131, p. 374 – 379, 2013.
- [43]. YANG, J.; LI, H.; ZHANG, D.; WU, M.; PAN, B. Limited role of biochars in nitrogen fixation through nitrate adsorption. **Science of the Total Environment**, v. 592, p. 758 – 765, 2017.
- [44]. WANG, Y.; LIU, R. Comparison of characteristics of twenty-one types of biochar and their ability to remove multi-heavy metals and methylene blue in solution. **Fuel Processing Technology**, v. 160. p. 55 – 63, 2017.
- [45]. KALINKE, C. **Avaliação da potencialidade eletroanalítica de biochar, obtido em diferentes temperaturas, em eletrodos modificados para determinação de espécies de interesse**. Curitiba-PR, Programa de Pós-Graduação em Química - UFPR, 2015. Dissertação de mestrado, 142 p.

- [46]. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**; Pioneira, 2006, São Paulo-SP, Ed. Thomsom Learning.
- [47]. SILVA, R. A. B. da. **Construção e caracterização de micro-células voltamétricas para análises em volumes reduzidos**. Uberlândia - MG, Programa de Pós-Graduação em Química - UFU, 2009. Dissertação de mestrado, 80 p.
- [48]. PERNAUT, J. M.; MATENCIO, T. Desenvolvimento e aplicação de células eletroquímicas em camada delgada. **Química Nova**, v. 22, p. 899 - 902,1999.
- [49]. FERTONANI, F. L.; BENEDETTI, A. V. Microeletrodos: II. Caracterização eletroquímica. **Eclética Química**, v. 22, p.171 - 190, 1997.



## ANEXO A

### TRABALHOS DESENVOLVIDOS DURANTE O MESTRADO

1. FERREIRA, P. A.; CARDOZO, C. G.; E SILVA, R. A. B. **Monitoramento qualitativo da pureza e análise quantitativa de Tadalafila (Cialis®) em medicamentos empregando BIA e detecção amperométrica de múltiplos pulsos.** Anais do XX SIBEE, Uberlândia-MG, 2015.
2. ROSA, T. M.; NEVES, C. G.; FERREIRA, P. A.; SANTOS, R. B dos; SILVA, R. A. B.; CARVALHO, C. T. de. **Construção e caracterização de eletrodo modificado com precursor de carvão ativado para aplicações eletroanalíticas.** Anais do 18º ENQA, Florianópolis-SC, 2016.
3. FERREIRA, P. A.; GODIM, W. P. S.; SANTOS, R. B dos; TRINDADE, M. A. G.; CARVALHO, C. T. de e SILVA, R. A. B. **Determinação seletiva de enrofloxacin em carne de frango empregando BIA com detecção amperométrica.** Anais do XXI SIBEE, Natal-RN, 2017.
4. FERREIRA, P. A.; SANTOS, R. B dos; CARVALHO, C. T. de e SILVA, R. A. B. **Preparo, caracterização e aplicação de eletrodos modificados com biocarvão para a detecção simultânea de fenóis.** Anais XXI SIBEE, Natal-RN, 2017.
5. FERREIRA, P. A.; SANTOS, R. B dos; CARVALHO, C. T. de e SILVA, R. A. B. da. **Preparo e caracterização de um eletrodo modificado com biochar para a detecção voltamétrica e simultânea de catecol e hidroquinona.** Artigo em redação.