

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CRISTIANE KALINKE

**AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE ELETROANALÍTICA DE BIOCHAR, OBTIDO  
EM DIFERENTES TEMPERATURAS, EM ELETRODOS MODIFICADOS PARA  
DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES DE INTERESSE**

CURITIBA  
2015

CRISTIANE KALINKE

**AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE ELETROANALÍTICA DE BIOCHAR, OBTIDO  
EM DIFERENTES TEMPERATURAS, EM ELETRODOS MODIFICADOS PARA  
DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES DE INTERESSE**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química Analítica, pelo Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Márcio F. Bergamini

CURITIBA  
2015

---

K14a

Kalinke, Cristiane

Avaliação da potencialidade eletroanalítica de biochar, obtido em diferentes temperaturas, em eletrodos modificados para determinação de espécies de interesse / Cristiane Kalinke. – Curitiba, 2015.

140 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.

Orientador: Márcio F. Bergamini .

Bibliografia: p. 125-140.

1. Eletrodo de carbono. 2. Carvão. 3. Biomassa. 4. Íons metálicos. 5. Paraquat. 6. Voltametria. I. Universidade Federal do Paraná. II. Bergamini, Márcio F.. III. Título.

CDD: 541.3724

---

TERMO DE APROVAÇÃO


**AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE ELETROANALÍTICA DE BIOCHAR, OBTIDO EM  
DIFERENTES TEMPERATURAS, EM ELETRODOS MODIFICADOS PARA  
DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES DE INTERESSE**

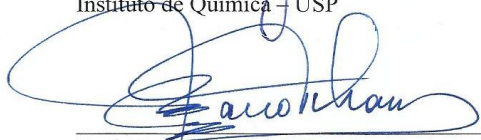
por

CRISTIANE KALINKE

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,  
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:   
Prof. Dr. Marcio Fernando Bergamini  
Dep. de Química – UFPR

  
Prof. Dr. Eder Tadeu Gomes Cavalheiro  
Instituto de Química – USP

  
Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 06 de março de 2015.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Professor Márcio Fernando Bergamini, pela orientação durante o desenvolvimento desse trabalho. Pela atenção, paciência, dedicação, e por todo o conhecimento que adquiri durante este período.

Ao Professor Luiz Humberto Marcolino Jr., pela orientação, pelas contribuições e conselhos.

Aos Professores Marco Tadeu Grassi e Gilberto Abate pelas grandes contribuições no exame de qualificação. Ao Professor Éder Tadeu Gomes Cavalheiro e novamente ao professor Marco Tadeu Grassi, membros da banca de defesa.

À CAPES e ao CNPq pela bolsa concedida.

Ao Professor Antonio Sálvio Mangrich pela matéria-prima e infraestrutura oferecidos para a obtenção das amostras de biochar.

Às meninas do LabPPAm por toda paciência e compreensão durante a produção do material carbonáceo utilizado neste trabalho. Em especial, agradeço à Edivaltrys, Juliana, Marta e Liliam pelas contribuições e bons momentos.

Aos colegas do LabSensE, agradeço por toda a ajuda, companheirismo, amizade e por proporcionarem um bom ambiente de trabalho.

Aos amigos de Pato Branco, em especial agradeço à Marina, Mariana, Edione, Camila D., Camila I., Charlane e Cristina, pelo companheirismo, pela amizade, e por tantos momentos especiais.

Aos amigos Patrícia, Paola, Thiago, Ana Paula, Marília e Natara, agradeço por todos os anos de amizade e cumplicidade, e por serem meus sempre amigos!

Aos meus pais Salete e Osvino, que sempre me apoiaram em todas as minhas decisões e souberam me aconselhar nos momentos de incerteza. Obrigada por todos os anos dedicados, pela educação, apoio e aprendizado, pela compreensão, por todo carinho e amor. Agradeço também ao meu irmão Cristian, por todos os momentos que passamos juntos, pelos momentos alegres, pelas pirraças, mas principalmente, por ter completado nossa família.

Aos demais membros das minhas famílias “Trapó” e “Buscapé”, mesmo a alguns quilômetros de distância, não posso imaginar minha vida sem cada um de vocês. Obrigada por todo apoio, preocupação e dedicação.

## RESUMO

No presente trabalho foram preparadas amostras de biochar a partir de farelo de mamona utilizando diferentes temperaturas de pirólise (200-600°C). Diversas técnicas foram empregadas para uma geral caracterização do material produzido, sendo estas: termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), análise elementar (CHNS-O), microscopia eletrônica de varredura (MEV), estimativa de área por B.E.T. e titulações pelo método de Boehm. Depois de caracterizado, o biochar foi empregado como agente modificador na preparação de eletrodos de pasta de carbono modificados (EPCM), os quais foram avaliados para a pré-concentração de espécies inorgânicas (íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ ) e uma espécie orgânica (paraquat). O desempenho voltamétrico dos eletrodos propostos foi avaliado adotando um procedimento de redissolução, em soluções separadas para as etapas de pré-concentração e medida. Todos os estudos foram realizados com a etapa de pré-concentração conduzida em condições de potencial de circuito aberto. A caracterização geral do material mostrou uma alteração significativa das propriedades físicas e químicas de acordo com a temperatura de pirólise utilizada, como a redução de grupos químicos superficiais e aumento da área com o aumento da temperatura de pirólise. O EPCM foi eficiente na pré-concentração dos íons inorgânicos avaliados seguindo a afinidade  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$ . As melhores respostas voltamétricas foram verificadas para o EPCM preparado com biochar pirolisado em 400 °C (BC400). Medidas de voltametria de varredura linear permitiram estimar a capacidade de adsorção do biochar para os íons, sendo obtidos os valores de: 15,9  $\mu g\ g^{-1}$  para  $Pb^{2+}$ , 4,29  $\mu g\ g^{-1}$  para  $Cd^{2+}$  e 2,38  $\mu g\ g^{-1}$  para  $Cu^{2+}$ . O EPCM-BC400 apresentou o melhor desempenho na pré-concentração de paraquat, o que permitiu o desenvolvimento de um método eletroanalítico para a determinação desse analito. Depois de otimizadas as condições experimentais, o procedimento apresentou uma resposta linear para concentrações entre  $3,0 \times 10^{-8}$  e  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, com um limite de detecção de  $7,6 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup> e um limite de quantificação de  $2,5 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>. A influência de espécies concomitantes sobre a resposta voltamétrica foi também avaliada. O método proposto foi aplicado na determinação de paraquat em amostras fortificadas de água potável e de água coco. Valores de recuperação entre 95,8 % e 97,5 % foram encontrados. O teste t-Sudent mostrou boa concordância entre os valores adicionados e recuperados, com 95 % de confiança.

Palavras-chave: eletrodo de pasta de carbono modificado, biochar, íons metálicos, paraquat, voltametria.

## ABSTRACT

In the present work biochar samples were prepared from castor cake using different temperature of pyrolysis (200-600°C). Several techniques were employed to a general characterization of the produced material, such as: thermogravimetry analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared (FTIR), elemental analysis (CHNS-O), scanning electron microscopy (SEM), area estimation by B.E.T. method and titrations by Boehm method. After that, biochar was used as modifier agent in the preparation of modified carbon paste electrodes (MCPE) which were evaluated in pre-concentration of organic (paraquat) and inorganic species ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  ions). Voltammetric performance of the proposed electrodes has been evaluated adopting a stripping procedure using separate solutions for pre-concentration and measurement steps. Preconcentration step was performed under open conditions potential for all realized studies. The general characterization of the material revealed a significant change in the physical and chemical properties according to the used pyrolysis temperature, eg: decrease of superficial chemical groups and increase of area with increase of pyrolysis temperature. The best voltammetric responses were observed for MCPE prepared using biochar pyrolyzed at 400 °C (BC400). Linear sweep voltammetry studies allowed an estimation of the biochar adsorption capacity for the ions studied: 15,9  $\mu\text{g g}^{-1}$  for  $\text{Pb}^{2+}$ , 4,29  $\mu\text{g g}^{-1}$  for  $\text{Cd}^{2+}$  and 2,38  $\mu\text{g g}^{-1}$  for  $\text{Cu}^{2+}$ . The CPME-BC400 has presented the best performance in the preconcentration of paraquat and it was used for development of an electroanalytical method for the determination of this analyte. After optimization of experimental conditions, the procedure showed a linear dynamic range for concentration from  $3,0 \times 10^{-8}$  to  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, limit of detection of  $7,6 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup> and limit of quantification of  $2,5 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>. The influence of concomitant species on the voltammetric response was also evaluated. The t-Student test demonstrated a good concordance between values added and recovered, at 95 % interval confidence.

Keywords: carbon paste modified electrode, biochar, metallic ions, paraquat, voltammetry.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Forma de perturbação do potencial e sinal faradáico obtido pela técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV) .....	19
Figura 2 – Estrutura idealizada do biochar: com estrutura interna inerte, semelhante ao grafite, e periferia funcionalizada.....	24
Figura 3 – Mudanças estruturais que ocorrem no biochar, com o aumento da temperatura de pirólise: abaixo de 400 °C (A), acima de 600 °C (B) e acima de 1.000 °C (C) .....	25
Figura 4 – Curvas de TG e DTG obtidas a partir dos processos de pirólise dos componentes celulósicos (celulose, hemicelulose e lignina) da biomassa vegetal, em atmosfera de N <sub>2</sub> e razão de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .....	27
Figura 5 – Possíveis mecanismos de interação da superfície do biochar com compostos inorgânicos.....	30
Figura 6 – Possíveis mecanismos de interação da superfície do biochar com compostos orgânicos.....	31
Figura 7 – Grupos funcionais ácidos e básicos que podem estar presentes na superfície do biochar .....	32
Figura 8 – Estrutura molecular do pesticida paraquat (dicloreto de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridílio).....	37
Figura 9 – Reações propostas para os processos de redução e oxidação do paraquat .....	40
Figura 10 – Preparo das amostras de biochar: moinho de bolas (A), forno e tubo (B) utilizados para a pirólise de biomassa de farelo de mamona (FM) .....	44
Figura 11 – Sistema de titulação: Solubilização da amostra (A), filtragem da solução (B) e titulação potenciométrica (C) .....	48
Figura 12 – Componentes utilizados para a construção dos eletrodos propostos: suporte de PVC (A), haste de cobre (B) e pasta de carbono (C). Eletrodo contendo a pasta de carbono incorporada (D).....	50
Figura 13 – Procedimento experimental para a avaliação voltamétrica dos eletrodos frente à pré-concentração de íons chumbo, cádmio e cobre: pré-concentração do analito, redução e redissolução, e limpeza do eletrodo.....	51



Figura 14 – Procedimento experimental para a avaliação voltamétrica dos eletrodos frente à pré-concentração de paraquat: pré-concentração do analito, varredura do potencial e limpeza do eletrodo.....	53
Figura 15 – Rendimento percentual obtido pela preparação de amostras de biochar pirolisadas em diferentes temperaturas de pirólise .....	58
Figura 16 – Curvas de TG e DSC obtidas para a amostra de biochar preparado a 200 °C (BC200), em atmosfera de nitrogênio.....	60
Figura 17 – Curvas termogravimétricas para as amostras de biomassa (BM) e de biochar preparados em diferentes temperaturas (BC), com razão de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> , em atmosfera de nitrogênio (A). Massa residual resultante da análise termogravimétrica para as amostras de biomassa e biochar (B) .....	62
Figura 18 – Espectros FTIR para as amostras de biomassa (BM) e biochar (BC) obtidas em diferentes temperaturas de pirólise.....	63
Figura 19 – Espectros de FTIR obtido para amostras de biochar (BC), grafite (GRAF) e carvão ativado (CA).....	65
Figura 20 – Composição percentual elementar de CHNS-O obtidas para as amostras de biomassa, biochar, carvão ativado e grafite .....	66
Figura 21 – Diagrama de Van Krevelen referente às razões molares das amostras de biomassa e biochar .....	68
Figura 22 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com ampliação de 5.000 vezes, para as amostras de biochar BC200 (A), BC400 (B), BC600 (C) e BC900 (D) .....	71
Figura 23 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com ampliação de 1.000 vezes, para as amostras de grafite (A) e carvão ativado (B) .....	72
Figura 24 – Espectros de EDS referentes às amostras de biomassa e biochar, em comparação ao carvão ativado e o grafite, no intervalo de 0,0 a 7,0 keV .....	73
Figura 25 – Difratoograma de raios-X referente à amostra de grafite, com angulação do feixe de 2θ, em uma faixa de 10 a 80°, com ampliação da região entre 35 e 80° .....	75
Figura 26 – Difratoograma de raios-X referente à amostra de carvão ativado, com angulação do feixe de 2θ, em uma faixa de 10 a 80° .....	76
Figura 27 – Difratoogramas de raios-X referentes às amostras de biomassa e biochar, com angulação do feixe de 2θ, em uma faixa de 10 a 80° .....	78
Figura 28 – Variação do pH das amostras de biochar em função do aumento da temperatura de pirólise.....	80

Figura 29 – Curvas potenciométricas obtidas para a amostra BC400, a partir da titulação pelo método de Boehm, para neutralização com NaOH (—), Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (—) e NaHCO <sub>3</sub> (—) .....	82
Figura 30 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão acetato pH 5 com os EPC e EPCM, com e sem pré-concentração em solução contendo Pb <sup>2+</sup> 1,0 x 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> , durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto.....	84
Figura 31 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com EPC e EPCM, após pré-concentração em solução contendo íons Pb <sup>2+</sup> 1,0 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> , durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto. Medidas realizadas em tampão acetato pH 5,0 em intervalo de potencial -1,0 a -0,2 V.....	85
Figura 32 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para os EPC e EPCM, após 5 minutos de pré-concentração, sob agitação e em circuito aberto, em solução contendo 1,0 x 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> de íons Cd <sup>2+</sup> . Medidas realizadas em solução de tampão acetato, pH 5,0.....	87
Figura 33 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para os EPC e EPCM, após 5 minutos de pré-concentração, sob agitação e em circuito aberto, em solução contendo 1,0 x 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> de íons Cu <sup>2+</sup> . Medidas realizadas em tampão acetato pH 5,0 em intervalo de potencial de -0,3 a 0,3 V.....	88
Figura 34 – Variação da intensidade das correntes de pico obtidas pelas medidas voltamétricas dos EPCM com biochar (n=3), pré-concentração realizada em solução de acetato de sódio pH 7,0 contendo íons Pb <sup>2+</sup> (■), Cd <sup>2+</sup> (●) e Cu <sup>2+</sup> (▲), em função das temperaturas de preparo de biochar.....	89
Figura 35 – Integração da curva corrente-tempo, onde a quantidade de carga elétrica Q em um tempo t é a área sombreada sob o pico de corrente (A). Estudo de adsorção de íons Pb <sup>2+</sup> (■), Cd <sup>2+</sup> (●) e Cu <sup>2+</sup> (▲): quantidade de carga em função do tempo de pré-concentração (B).....	91
Figura 36 – Variação da quantidade aparente de íons (Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> e Cd <sup>2+</sup> ) adsorvidos na superfície do biochar em função do tempo de pré-concentração dos eletrodos modificados .....	92
Figura 37 – Estudo cinético de adsorção do EPCM-BC400 frente a íons Pb <sup>2+</sup> (■), Cd <sup>2+</sup> (●) e Cu <sup>2+</sup> (▲): Curvas de pseudo-primeira ordem (A) e pseudo-segunda ordem (B) .....	95

- Figura 38 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o EPC e o EPCM, em solução tampão acetato pH 5,0 contendo paraquat  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto.....97
- Figura 39 – Variação da intensidade das correntes de pico catódicas obtidas a partir de medidas de voltametria de pulso diferencial ( $n=3$ ), em solução contendo  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{PQ}^{2+}$ , para EPCM com biomassa (BM) e biochar (BC) obtidos em diferentes temperaturas, em comparação ao EPC sem modificação.....98
- Figura 40 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a determinação de paraquat, em função da variação da proporção de biochar incorporada na pasta de carbono (A). Variação das correntes de pico catódicas obtidas por pulso diferencial, em função da proporção de biochar (B) ..... 101
- Figura 41 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o EPCM-BC400 com pré-concentração de paraquat em solução de tampão acetato pH 5,0 e leituras realizada em diferentes eletrólitos (A). Variação das correntes de pico catódicas obtidas a partir das medidas voltamétricas em função de diferentes soluções de leitura (B)..... 102
- Figura 42 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o EPCM-BC400 com pré-concentração de paraquat em solução de tampão acetato pH 5,0 e leitura realizada em solução tampão acetato em diferentes valores de pH (A). Variação das correntes de pico catódicas obtidas a partir das medidas voltamétricas em função de diferentes valores de pH da solução de leitura (B) ..... 103
- Figura 43 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o EPCM-BC400 submetido a diferentes soluções de pré-concentração de  $\text{PQ}^{2+}$   $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (A). Variação das correntes de pico catódicas obtidas a partir das medidas voltamétricas em função das diferentes soluções de pré-concentração (B)..... 104
- Figura 44 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o EPCM-BC400, em solução de ácido acético/acetato de sódio em diferentes valores de pH e concentração de  $\text{PQ}^{2+}$   $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (A). Variação das correntes de pico catódicas obtidas a partir as medidas voltamétricas em função de diferentes valores de pH da solução de pré-concentração (B) ..... 105
- Figura 45 – Voltamogramas de pulso diferencial para determinação de  $\text{PQ}^{2+}$   $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes tempos de pré-concentração em solução tampão acetato pH 6,0 (A). Variação das correntes de pico catódicas obtidas por pulso diferencial para

determinação de $PQ^{2+}$ em concentrações de $1,0 \times 10^{-5}$ (■) e $1,0 \times 10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> (●), em função dos diferentes tempos de pré-concentração (B).....	106
Figura 46 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para determinação de paraquat com variação dos valores de $\Delta E_s$ de 1,5 a 30 mV (A). Valores de corrente de pico catódica obtidos por voltametria de pulso diferencial para determinação de paraquat, em função de diferentes valores de incremento de potencial e comparados às larguras de pico a meia altura ( $W_{1/2}$ ) (B).....	108
Figura 47 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a determinação de paraquat, com variação de $\Delta E_p$ de 5 a 150 mV (A). Valores de corrente de pico catódica obtidos por voltametria de pulso diferencial para determinação de paraquat, em função de diferentes valores de amplitude de pulso e comparados às larguras de pico a meia altura ( $W_{1/2}$ ) (B) .....	109
Figura 48 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a determinação de paraquat, com variação de tempos de pulso de 5 a 200 ms (A). Valores de corrente de pico catódica obtidos por voltametria de pulso diferencial para determinação de paraquat, em função de diferentes valores de tempo de pulso e comparados às larguras de pico a meia altura ( $W_{1/2}$ ) (B) .....	110
Figura 49 – Variação das correntes de pico catódicas relativas para $PQ^{2+}$ $1,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> obtidas por voltametria de pulso diferencial a partir de diferentes superfícies eletródicas (n=10).....	111
Figura 50 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a avaliação de efeitos de memória do EPCM-BC na determinação de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> de $PQ^{2+}$ .....	112
Figura 51 – Estudo da região linear para determinação de $PQ^{2+}$ em concentração de $3,0 \times 10^{-8}$ a $1,0 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> , sob condições otimizadas de pré-concentração e medidas voltamétricas (A). Curva analítica para determinação de $PQ^{2+}$ em concentração de $3,0 \times 10^{-8}$ a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> , sob condições otimizadas de pré-concentração e medidas voltamétricas (B).....	113
Figura 52 – Variação das correntes de pico catódicas obtidas para $3,8 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> de $PQ^{2+}$ em função de substâncias interferentes inorgânicas, em concentrações de $3,8 \times 10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> (A) e $3,8 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> (B) .....	116
Figura 53 – Variação das correntes de pico catódicas obtidas para $3,8 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup> de $PQ^{2+}$ em função de substâncias interferentes orgânicas (AA – ácido ascórbico; AF – ácido fúlvico; AH – ácido húmico; FR – frutose; GL – glicose e SA – sacarose), em concentrações de $3,8 \times 10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> e 1,0 % (A); de $3,8 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> e 5,0 % (B) .	117

---

Figura 54 – Curva de recuperação obtida com o EPCM-BC400 para determinação de $PQ^{2+}$ em amostra de água de coco industrializada (A) e voltamogramas de pulso diferencial obtidos para as adições de padrão do pesticida, nas concentrações de $1,0 \times 10^{-5}$ a $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (B) .....	121
Figura 55 – Curva de recuperação obtida com o EPCM-BC400 para determinação de $PQ^{2+}$ em amostra de água potável (A) e voltamogramas de pulso diferencial obtidos para as adições de padrão do pesticida, nas concentrações de $1,0 \times 10^{-5}$ a $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (B).....	122

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Diferentes tipos de pirólise, com seus respectivos rendimentos em relação às condições experimentais adotadas.....	24
Tabela 2 – Classificação de ácidos e bases propostos por Pearson, em 1963.....	33
Tabela 3 – Reagentes utilizados para o preparo das soluções, com os respectivos graus de pureza .....	43
Tabela 4 – Processos térmicos obtidos a partir das medidas termogravimétricas, para as amostras de biomassa (BM) e biochar (BC).....	61
Tabela 5 – Caracterização superficial das amostras obtidas por análises de B.E.T.	69
Tabela 6 – Padrão de difração referente ao carbono grafite .....	76
Tabela 7 – Padrão cristalográfico referente ao carvão de silício.....	77
Tabela 8 – Grupamentos ácidos presentes nas amostras de biomassa e biochar, tituladas com o método de Boehm .....	82
Tabela 9 – Parâmetros cinéticos de adsorção obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem .....	95
Tabela 10 – Condições de compromisso adotadas para o estudo da solução de leitura na determinação de Paraquat em EPCM-BC400 .....	103
Tabela 11 – Condições de compromisso adotadas para o estudo da solução de pré-concentração de paraquat em EPCM-BC400 .....	107
Tabela 12 – Condições de compromisso adotadas para os estudos referentes à técnica de voltametria de pulso diferencial na determinação de paraquat em EPCM-BC400 .....	111
Tabela 13 – Comparativo entre diferentes eletrodos modificados para determinação de paraquat .....	114

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

- AA – ácido ascórbico
- AF – ácido fúlvico
- AH – ácido húmico
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- B.E.T. – método de Brunauer, Emmett e Teller
- BC – biochar
- EDDB – eletrodo de diamante dopado com boro
- BM – biomassa de farelo de mamona
- CA – carvão ativado
- CME – (do inglês, *chemically modified electrodes*) eletrodo modificado quimicamente
- CPE-FAP – (do inglês, *carbon paste modified electrode with fluorapatite*) eletrodo de pasta de carbono modificado com fluorapatita
- CTC – capacidade de troca catiônica
- DNA – (do inglês *deoxyribonucleic acid*) ácido desoxirribonucleico
- DPV – (do inglês, *differential pulse voltammetry*) voltametria de pulso diferencial
- DSC – (do inglês, *differential scanning calorimetry*) calorimetria exploratória diferencial
- EDS – (do inglês, *energy dispersive spectroscopy*) espectroscopia de energia dispersiva
- EPC – eletrodo de pasta de carbono
- EPCM – eletrodo de pasta de carbono modificado
- FR – frutose
- FTIR – (do inglês, *Fourier transform infrared spectroscopy*) espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
- GE/AuNPs/DNA – (do inglês, *DNA modified gold nanoparticles immobilized at a gold electrode*) eletrodo de ouro modificado com DNA imobilizado em nanopartículas de ouro
- GL – glicose
- GME – (do inglês, *gold microelectrode*) microeletrodo de ouro
- GRAF – grafite
- IARC – (do inglês, *International Agency for Research on Cancer*) Agência Internacional para Pesquisas sobre o Câncer

IDA – ingestão diária aceitável

LD – limite de detecção

LD<sub>50</sub> – (do inglês, *median lethal dose*) dose letal mediana (para 50% de uma população)

LMR – limite máximo de resíduos

LQ – limite de quantificação

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MWCNT-DHP/CG – (do inglês, *glassy carbon electrode modified with multiwalled carbon nanotubes with a DHP film*) eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono funcionalizados com filme de DHP

PCME-Ag – (do inglês, *paste carbon modified electrode with silver nanoparticles*) eletrodo de pasta de carbono modificado com partículas de prata

PGE – (do inglês, *pyrolytic graphite electrode modified with metallophthalocyanines*) eletrodo de grafite pirolítico modificado com metaloftalocianinas

PSTFE – (do inglês, *pristine sawdust thin film electrode*) eletrodo modificado com um filme fino de serragem

PVC – (do inglês, *polyvinyl chloride*) policloreto de vinila

RL – região linear

RSE – (do inglês, *rotactive silver electrode*) eletrodo rotativo de prata

SA – sacarose

SSTFE – (do inglês, *sodium hydroxide treated sawdust thin film electrode*) eletrodo modificado com um filme fino de serragem tratada com hidróxido de sódio

SWV – (do inglês, *square-wave voltammetry*) voltametria de onda quadrada

TG – termogravimetria

US-EPA – (do inglês, *United States Environmental Protection Agency*) Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

US-NTP – (do inglês, *United States National Toxicology Program*) Programa Nacional de Toxicologia dos Estados Unidos

$\Phi_{\text{int}}$  – diâmetro interno

$\Delta E_P$  – amplitude de pulso

$\Delta E_S$  – incremento de potencial



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
1.1 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS .....	18
1.2 SENSORES ELETROQUÍMICOS E ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS .....	20
1.3 BIOCHAR .....	23
1.4 ESPÉCIES DE INTERESSE AVALIADAS .....	35
1.4.1 Íons Metálicos: Chumbo (II), Cádmio (II) e Cobre (II) .....	35
1.4.2 Pesticida Paraquat .....	37
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>42</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	42
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	42
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>43</b>
3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES .....	43
3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIOCHAR .....	44
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR .....	45
3.3.1 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	45
3.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	46
3.3.3 Análise Elementar (CHNS-O) .....	46
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) .....	46
3.3.5 Análises de B.E.T. .....	47
3.3.6 Difratomia de Raios-X .....	47
3.3.7 Estimativa de Grupos Ácidos Superficiais: Titulações de Boehm .....	47
3.4 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO .....	49
3.5 CARACTERIZAÇÃO VOLTAMÉTRICA DOS ELETRODOS MODIFICADOS .....	50
3.5.1 Avaliação Voltamétrica dos Eletrodos na Pré-concentração de Íons Metálicos .....	50
3.5.1.1 Estimativa da quantidade de íons pré-concentrados no EPCM-BC .....	52
3.5.2 Avaliação Voltamétrica dos EPCM com Biochar na Pré-concentração de Paraquat .....	52

3.5.2.1 Otimização dos parâmetros instrumentais visando o desenvolvimento de um método para a determinação de paraquat.....	54
3.5.2.1.1 Composição da pasta de carbono.....	54
3.5.2.1.2 Solução de pré-concentração e leitura.....	54
3.5.2.1.3 Parâmetros instrumentais.....	55
3.5.2.2 Estudo de reprodutibilidade do EPCM-BC.....	55
3.5.2.3 Desempenho analítico do método proposto.....	56
3.5.2.4 Estudo de substâncias interferentes.....	56
3.5.2.5 Determinação de paraquat em amostras fortificadas.....	57
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>58</b>
4.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIOCHAR.....	58
4.1.1 Rendimento do biochar em função da temperatura de preparação.....	58
4.1.2 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	59
4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	63
4.1.4 Análise Elementar.....	66
4.1.5 Análise pelo Método de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.).....	68
4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	71
4.1.7 Difratomia de Raios-X.....	74
4.2 AVALIAÇÃO VOLTAMÉTRICA DOS EPCM COM BIOCHAR NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS.....	83
4.2.1 Pré-concentração de Íons Chumbo (II).....	84
4.2.2 Pré-concentração de Íons Cádmio (II) e Cobre (II).....	86
4.2.3 Estimativa da Quantidade de Íons Pré-concentrados sobre o Biochar.....	90
4.3 AVALIAÇÃO VOLTAMÉTRICA DOS EPCM COM BIOCHAR NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE PARAQUAT.....	97
4.3.1 Otimização de Parâmetros Analíticos para a Determinação de Paraquat Utilizando o EPCM-BC400.....	100
4.3.1.1 Composição da pasta de carbono.....	100
4.3.1.2 Solução de leitura.....	102
4.3.1.3 Solução de pré-concentração.....	104
4.3.1.4 Parâmetros da técnica.....	107
4.3.1.4.1 Incremento de potencial.....	108

---

4.3.1.4.2 Amplitude de pulso .....	109
4.3.1.4.3 Tempo de pulso .....	110
4.3.2 Estudo de Reprodutibilidade do EPCM-BC400 .....	111
4.3.3 Desempenho Analítico do EPCM-BC400 .....	113
4.3.4 Estudo de Substâncias Interferentes .....	115
4.3.5 Determinação de Paraquat em Amostras Fortificadas .....	119
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>123</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>125</b>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

A Eletroanalítica compreende um conjunto de métodos analíticos, tais como voltametria, potenciometria e condutometria, onde, geralmente, as respostas são baseadas em medidas de propriedades elétricas do analito em solução, como corrente, potencial ou condutividade elétrica [1]. Os métodos eletroanalíticos podem oferecer uma série de vantagens, tais como [2]:

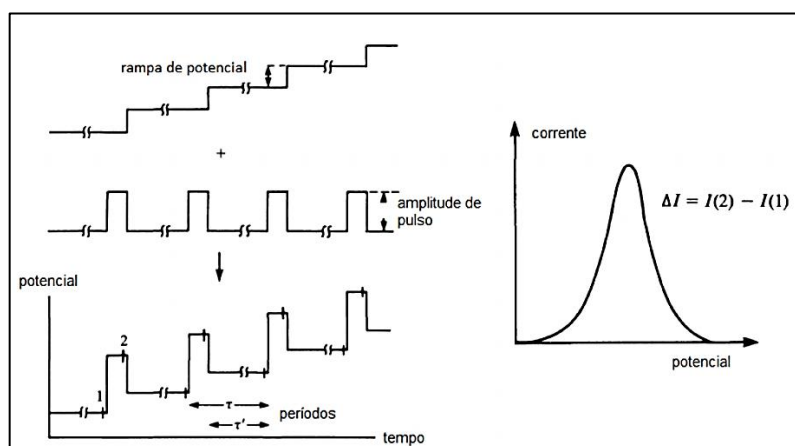
- Seletividade e especificidade nas determinações resultantes de reações de oxirredução de espécies de interesse, em função de um potencial aplicado ou decorrente do uso de um eletrodo de trabalho feito com algum material específico;
- Sensibilidade e baixos limites de detecção, resultantes principalmente das técnicas onde há pré-concentração do analito ou de modos de perturbação e aquisição de sinal que proporcionem baixo sinal residual;
- Baixo custo instrumental, se comparado com outras técnicas analíticas.

As diversas modalidades das técnicas diferem quanto ao tipo de sinal elétrico utilizado para a quantificação do analito. Neste sentido, a voltametria uma das técnicas mais utilizadas, e está baseada na aplicação de uma diferença de potencial elétrico (varredura de potencial) a um eletrodo de trabalho, com a consequente medida da corrente elétrica obtida pela transferência de elétrons durante um processo redox [3-5].

Técnicas voltamétricas geralmente empregam células constituídas de três eletrodos, sendo eles: eletrodo de trabalho, onde ocorrem as reações de oxirredução de interesse; eletrodo de referência, com um potencial constante, assegura que a diferença de potencial varie apenas em função do eletrodo de trabalho; e eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo, por onde ocorre a passagem da corrente elétrica com o eletrodo de trabalho. Assim, o valor de potencial elétrico aplicado ao eletrodo de trabalho é mantido a um nível desejado em relação a um eletrodo de referência, e a corrente elétrica circula entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar. A resposta empregada para fins quantitativos é baseada na corrente elétrica decorrente das reações ocorridas no eletrodo de trabalho [1, 2].

O potencial aplicado (perturbação) varia sistematicamente em função do tempo de aplicação, sendo possível a diferenciação entre as técnicas voltamétricas, tais como varredura linear, cíclica ou pulsada. Assim, obtém-se uma curva de resposta correspondente à intensidade de corrente elétrica obtida em função do potencial aplicado, chamada de voltamograma. A corrente amostrada em um voltamograma corresponde à soma da corrente faradaica e da corrente capacitiva. A corrente faradaica, que obedece a Lei de Faraday, é o resultado das reações de oxirredução da espécie de interesse presente na superfície do eletrodo, sendo o sinal obtido proporcional à concentração do analito em solução. Já a corrente capacitiva é gerada devido ao acúmulo de elétrons na superfície do eletrodo, sendo assim indesejada durante as determinações voltamétricas [1, 2, 5].

Existem diversas modalidades de técnicas voltamétricas, onde a maior diferença entre elas está na forma de perturbação e na amostragem do sinal (coleta da corrente). Neste sentido, as técnicas voltamétricas pulsadas, tais como as voltametrias de pulso diferencial (DPV) e de onda quadrada (SWV) apresentam maior sensibilidade. Com isso, promove-se uma melhor diferenciação entre as correntes, obtendo-se uma menor contribuição da corrente capacitiva, que se extingue mais rapidamente que a componente faradaica. Na voltametria de pulso diferencial tem-se a aplicação de pulsos de amplitude fixa, sobrepostos a uma rampa de potencial na forma de escada. A corrente é medida duas vezes: uma amostrada antes da aplicação do pulso e outra imediatamente após o final do pulso. Assim, a diferença entre as correntes é plotada em função do potencial aplicado, conforme representado pela Figura 1 [1, 2].



**Figura 1** – Forma de perturbação do potencial e sinal faradáico obtido pela técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV)

É importante salientar que existem algumas estratégias interessantes que possibilitam melhorar ainda mais a detectabilidade dos métodos voltamétricos. Neste caso, os métodos de redissolução ou *stripping* são amplamente utilizados para esta finalidade, pois são precedidos de uma etapa de pré-concentração do analito sobre a superfície do eletrodo. Posteriormente, é realizada uma etapa de medida (varredura do potencial), com aplicação de uma técnica voltamétrica, sendo normalmente empregadas as técnicas pulsadas. Os métodos de redissolução podem ser aplicados de três maneiras diferentes, dependendo do processo de oxirredução a ser investigado:

- **Redissolução anódica:** a pré-concentração do analito é realizada através da aplicação de um potencial no sentido negativo, visando a redução das espécies na superfície do eletrodo. Em seguida, é realizada a varredura do potencial (redissolução), pela aplicação de um potencial no sentido positivo (anódico), promovendo a oxidação das espécies;

- **Redissolução catódica:** a pré-concentração é realizada através da aplicação de um potencial no sentido positivo, visando a oxidação das espécies. A redissolução é realizada pela aplicação de um potencial no sentido negativo (catódico), para redução do analito pré-concentrado.

- **Redissolução adsortiva:** a etapa de pré-concentração é realizada sem a aplicação de potencial, de maneira “espontânea”, por adsorção das espécies no eletrodo. A etapa de redissolução pode ser realizada pela aplicação de um potencial no sentido negativo (redução) ou positivo (oxidação), dependendo do analito a ser determinado [1, 2, 5].

## 1.2 SENSORES ELETROQUÍMICOS E ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

Considerando a célula eletroquímica, o eletrodo de trabalho é considerado o principal componente para as medidas voltamétricas, pois é nele que as reações de interesse irão se desenvolver. Alguns autores destacam que esses dispositivos, chamados de eletrodos ou detectores, poderiam ser ainda ser chamados de sensores [1, 6]. Um sensor eletroquímico pode ser considerado um dispositivo utilizado para medir a concentração de uma espécie química em uma amostra de

interesse. Tais dispositivos podem ter uma vasta gama de aplicações para fins analíticos, incluindo a determinação de espécies de interesse ambiental, controle de qualidade industrial, análise de alimentos e fármacos. Idealmente, os sensores eletroquímicos devem funcionar de maneira contínua e reversível, e realizar a medição diretamente na matriz da amostra, sem a necessidade de uma preparação prévia [1, 3, 6].

Dentre os sensores que se baseiam em propriedades eletroquímicas podem ser destacados os voltamétricos e os amperométricos. Uma característica importante que os distingue de outros métodos instrumentais é a possibilidade de obtenção de informações em tempo real. O desempenho de um procedimento voltamétrico é fortemente influenciado pelo material que compõe o eletrodo de trabalho, o qual deve apresentar alta razão sinal-ruído e resposta reprodutível. Outras características vantajosas referem-se à portabilidade, facilidade de automação, possibilidade de miniaturização, baixa corrente residual, ampla janela de potencial, elevada condutividade elétrica e baixo custo [3, 4].

Um ganho significativo em seletividade e sensibilidade pode ser conseguido mediante a utilização de um agente modificador imobilizado na superfície do eletrodo de trabalho, este tipo de dispositivo é chamado de Eletrodo Quimicamente Modificado (EQM). Os EQMs podem ser definidos como dispositivos os quais apresentam superfícies condutoras que sofrem alterações a fim de gerar uma superfície com novas propriedades [1, 7].

A fixação de espécies na superfície de um eletrodo é uma tentativa de controlar as propriedades físico-químicas da interface eletrodo-solução, promovendo características desejáveis ao eletrodo [8]. Quintino e colaboradores [9] destacam que a modificação da superfície de um eletrodo pode ser conduzida com diferentes objetivos, como:

- Alterar as propriedades de transporte para a superfície do eletrodo;
- Forçar reações na superfície do eletrodo, como por exemplo, reações de pré-concentração, empregando propriedades de ligantes e reações enzimáticas;
- Melhorar a transferência de elétrons. Este aspecto merece destaque, visto que pode promover um ganho de sinal, melhorando a sensibilidade do eletrodo. Além disso, pode permitir que reações ocorram em menores valores de sobrepotencial, o que confere uma melhor seletividade. E em alguns casos, é possível obter uma combinação desses aspectos.

Carmo e colaboradores [10] destacam que uma das principais vantagens dos eletrodos quimicamente modificados está na sua capacidade em mediar reações de oxirredução de algumas espécies que exibem elevado sobrepotencial em eletrodos convencionais, aumentando assim, sua sensibilidade e seletividade de resposta frente ao analito investigado. Além disso, o efeito da superfície modificada sobre o sistema investigado está também relacionado com a escolha do material a ser empregado como modificador e com a estratégia utilizada para a imobilização do modificador à superfície eletródica. Nesse sentido, existem diversas maneiras relatadas na literatura para a preparação de eletrodos modificados, dentre os procedimentos mais utilizados, pode-se citar [11]:

- **Adsorção:** incorporação de compostos sobre a superfície de um eletrodo, pela dissolução de um agente modificador em um solvente adequado, e exposição do eletrodo ao modificador. Embora esse método de modificação seja rápido, ele apresenta algumas desvantagens, tais como a formação de uma monocamada na superfície do eletrodo, baixa reprodutibilidade e redução no tempo de vida do sensor, o que é devido ao equilíbrio existente entre os processos de adsorção e dessorção.

- **Ligação covalente:** baseada na reatividade da superfície do eletrodo e do modificador. Esse método de modificação possui elevada estabilidade, pois é formada uma ligação covalente entre a superfície do eletrodo e o modificador. Contudo, apresenta como desvantagem a necessita de um maior tempo para execução.

- **Filmes poliméricos:** é realizado um recobrimento da superfície do eletrodo por polímeros, que podem ser condutores, trocadores iônicos ou permeáveis ao eletrólito suporte e a espécie de interesse. Consiste na colocação ou formação de uma camada polimérica na superfície do eletrodo, aproveitando assim a grande variedade de propriedades apresentada pelos polímeros disponíveis, como eletrocatalise, pré-concentração ou permeabilidade seletiva de espécies.

- **Materiais compósitos:** diferentemente dos outros procedimentos possibilitam a modificação interna do material eletródico. Os compósitos podem ser formados pela mistura de uma fase condutora e uma fase aglutinante, resultando em um material que apresenta novas características físicas, químicas e biológicas. É um procedimento que permite a preparação de eletrodos modificados de forma simples e rápida.



Dentre as mais diversas estratégias de preparação de eletrodos modificados, destacam-se os eletrodos constituídos por materiais compósitos, como os eletrodos de pasta de carbono (EPC). Neste tipo de dispositivo tem-se a modificação interna, diferentemente das demais maneiras citadas anteriormente, onde a modificação dos eletrodos é realizada somente superficialmente. Com isso, os eletrodos compósitos oferecem algumas vantagens, tais como: versatilidade, baixa corrente de fundo, baixo ruído, baixo custo, modificação conveniente e facilidade de renovação da superfície [12, 13].

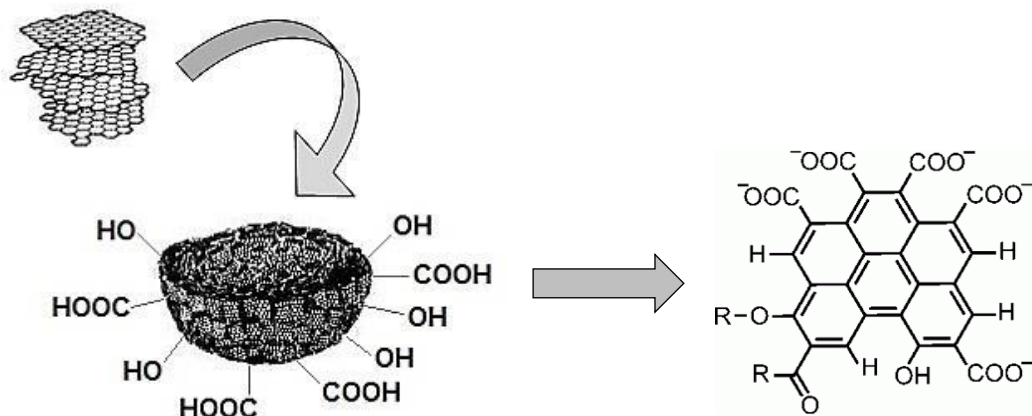
Os eletrodos de pasta de carbono modificados (EPCM) são geralmente compostos de uma mistura de um material condutor, como o grafite em pó, um líquido orgânico utilizado como aglutinante e um agente modificador, obtendo-se uma pasta com consistência bastante espessa. A pasta é homogeneizada e compactada em um suporte para eletrodos, que é conectado a um fio de cobre ou platina, utilizado como contato elétrico [14, 15].

A utilização de EPCM permite uma fácil incorporação de materiais modificadores, tais como complexos inorgânicos [16], nanomateriais de carbono ou nanopartículas metálicas [17], macromoléculas (como DNA) [18], polímeros [19], zeólitas [20], surfactantes [21], óxidos de grafite [22], enzimas [23], entre outros.

### 1.3 BIOCHAR

A partir de 1870, naturalistas e geólogos que viajaram pela Amazônia observaram manchas profundas de solo escuro e muito fértil, diferentes do solo pobre existente em quase toda a região. Por estarem associadas a antigas ocupações indígenas, essas manchas foram chamadas de *terras pretas de índio da Amazônia*. Essas terras foram produzidas por povos pré-colombianos, embora não esteja claro se foi um processo intencional de melhoria do solo ou um subproduto das atividades agrícolas e de habitação desses povos. O biochar, ou biocarvão, é foco de pesquisas tanto no Brasil, quanto no exterior. Sendo inicialmente estudado, com o intuito de produzir um fertilizante orgânico, condicionador de solo, similar às *terras pretas*. Contudo, devido às suas características adsorventes, vem sendo empregado em outras aplicações relacionadas à remediação de solos e de matrizes aquosas [24, 25].

O biochar é um material de granulação fina e porosa, com elevado teor de carbono e largamente resistente à decomposição. A composição desse material é predominantemente de carbono amorfo, mas pode apresentar também uma estrutura interna semelhante ao grafite, que pode atuar no sequestro de carbono e também, como condicionador orgânico de solo. A estrutura periférica do biochar exhibe uma grande quantidade de grupos funcionais que a torna reativa para diversos compostos, como macromoléculas inorgânicas, moléculas orgânicas, água e íons metálicos [25, 26], conforme demonstrado na Figura 2.



**Figura 2** – Estrutura idealizada do biochar: com estrutura interna inerte, semelhante ao grafite, e periferia funcionalizada

Fonte: Adaptado de Rezende [26], Lehmann e colaboradores [27].

O principal processo de produção do biochar é a pirólise, e esta pode ser classificada como lenta, intermediária ou rápida, dependendo das características experimentais (temperatura e tempo de permanência) utilizadas [28], conforme pode ser visualizado na Tabela 1.

**Tabela 1** – Diferentes tipos de pirólise, com seus respectivos rendimentos em relação às condições experimentais adotadas

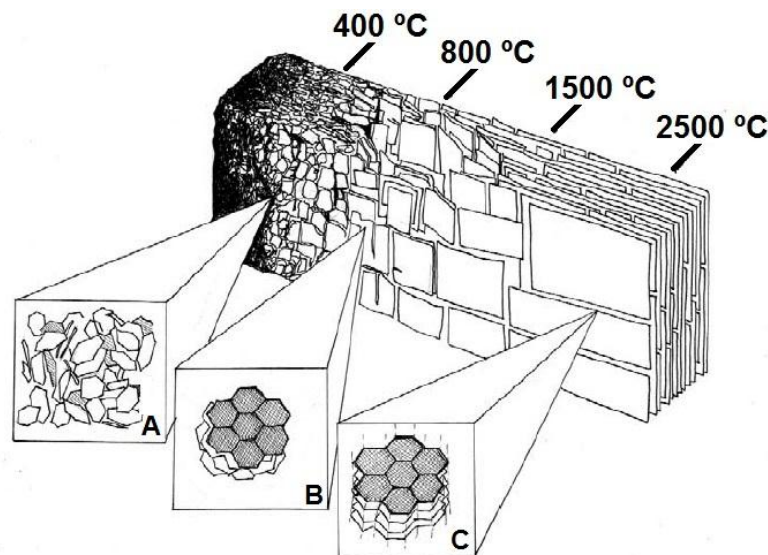
Pirólise	Condição		Produto		
	Temperatura	Tempo de residência	Bio-óleo	Biochar	Gases
Rápida	300 – 1.000°C	segundos	75 %	12 %	13 %
Moderada	~ 500 °C	segundos-minutos	50 %	20 %	30 %
Lenta	100 – 1.000°C	minutos-horas	30 %	35 %	35 %

Fonte: Adaptado de Lehmann e colaboradores [27], Ringer e colaboradores [29], Wright e colaboradores [30].

A pirólise de materiais lignocelulósicos, provenientes de biomassa vegetal, envolve a obtenção de três produtos principais: uma fase líquida (bio-óleo), uma fase sólida (biochar) e uma fase gasosa (gases de síntese). O produto final obtido tem por base as diferenças entre os tipos de pirólise que, dependendo do processo e das condições utilizadas, pode ocasionar uma diferença de rendimento de cada composto [31].

O processo de pirólise lenta permite a obtenção de um rendimento maior da fase sólida (biochar) em relação às outras técnicas de pirólise. Além disso, também é possível obter quantidades significativas de outros produtos como bio-óleo e gases. Sendo que esses produtos apresentam um elevado potencial energético e podem ser utilizados para outras finalidades [29, 32].

Com relação ao biochar, o seu rendimento diminui com a temperatura de pirólise, devido às condições mais severas impostas pelo aumento da temperatura, o que provoca uma maior decomposição da biomassa [27]. A temperatura empregada no processo de pirólise afeta significativamente as características finais do biochar. Na Figura 3 é possível observar algumas variações estruturais que podem ocorrer com o biochar submetido a diferentes temperaturas de pirólise.



**Figura 3** – Mudanças estruturais que ocorrem no biochar, com o aumento da temperatura de pirólise: abaixo de 400 °C (A), acima de 600 °C (B) e acima de 1.000 °C (C)

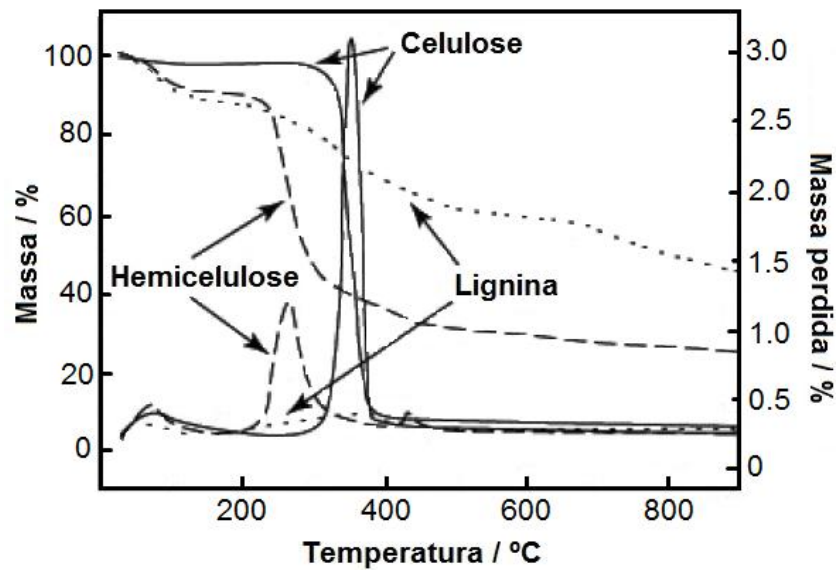
Fonte: Adaptado de Lehmann e colaboradores [27].

De acordo com a Figura 3, é possível atribuir algumas mudanças estruturais ao produto obtido a partir da pirólise de biomassa, dentre estas, podem-se destacar três pontos principais:

- **A** – Em temperaturas inferiores a 400 °C obtém-se um material composto predominantemente de carbono alifático, com uma estrutura altamente desordenada. Acima de 400 °C ocorre um aumento da proporção de carbono aromático, contudo, a estrutura ainda apresenta-se desordenada e amorfa;
- **B** – Acima de 600 °C predomina a remoção de hidrogênio e oxigênio, devido à desidratação e desoxigenação do material. Como consequência, tem-se um aumento relativo do teor de carbono, com formação de estruturas aromáticas em torno de 800 °C;
- **C** – A partir de 1.000 °C a estrutura é composta predominantemente por C e H. A pirólise de toda a biomassa poderá produzir grafite, dependendo das condições adotadas no processo, o que ocorre normalmente acima de 2.500 °C. Entretanto, há relatos de algumas matérias-primas que puderam ser grafitizadas empregando temperaturas inferiores a 2.000 °C [22, 29].

Quanto à matéria-prima, o biochar pode ser obtido por pirólise de diferentes materiais, tais como serragem de eucalipto [32] e de pinus [33], palha de trigo [34] e farelo de mamona [35]. Além da metodologia adotada, a escolha da matéria-prima a ser pirolisada também exerce grande influência nos produtos gerados durante esse processo. Neste caso, a composição do material é o fator predominante, e que poderá influenciar nas principais características finais do biochar, dentre elas o rendimento do produto [27].

A biomassa não pirolisada é constituída majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina. Estes compostos apresentam comportamento térmico distinto, que está relacionado com a temperatura empregada durante o processo de pirólise e também com a razão de aquecimento [36]. Na Figura 4 é possível identificar os processos térmicos e as temperaturas em que ocorrem as degradações máximas dos compostos lignocelulósicos, em razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e atmosfera inerte (N<sub>2</sub>).



**Figura 4** – Curvas de TG e DTG obtidas a partir dos processos de pirólise dos componentes celulósicos (celulose, hemicelulose e lignina) da biomassa vegetal, em atmosfera de  $N_2$  e razão de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .  
Fonte: Adaptado de Yang e colaboradores [37].

Nestas condições, a hemicelulose é a primeira a ser totalmente degradada, sendo decomposta totalmente em torno de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . A celulose é degradada em temperaturas acima de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , e tem sua completa decomposição antes de atingir a temperatura de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Já a lignina começa a se decompor a partir de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , e vai sendo degradada lenta e constantemente até  $900\text{ }^\circ\text{C}$  [37]. A carbonização da biomassa ocorre acima de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , quando a maior parte dos átomos de carbono amorfo é removida, podendo formar estruturas grafitizadas em temperaturas bem mais elevadas [38].

Dentro deste contexto, a temperatura da pirólise é considerada um dos parâmetros que exerce maior influência nas propriedades finais do biochar. Em temperaturas baixas origina-se biochar com caráter ácido, e com o aumento da temperatura tem-se uma diminuição dos grupos ácidos superficiais [39]. Destaca-se ainda que elevadas temperaturas contribuem para o aumento da área superficial específica e da porosidade do biochar, e principalmente para a formação de diversos grupos funcionais superficiais [40, 41].

Além da temperatura, outros parâmetros devem ser considerados durante a pirólise, como a razão de aquecimento, o tempo de residência, a atmosfera da pirólise (gás de arraste usado), a pressão utilizada e o tipo de reator. Portanto, diferentes técnicas de pirólise causam diferenças na quantidade e qualidade dos

produtos obtidos. Dependendo do tipo de produto que se deseja, é possível ajustar as condições do processo [42].

Devido ao elevado grau de funcionalização superficial, o biochar foi inicialmente empregado na agricultura, principalmente como fertilizante e condicionador do solo, aumentando a produtividade de diversas culturas. O mecanismo de funcionamento sugere que a superfície funcionalizada atue quelando nutrientes para plantas e adsorvendo água através de ligações de hidrogênio, sendo assim disponibilizados às plantas [27, 43, 44].

Outra vertente que vem sendo explorada nos últimos anos está relacionada com a possibilidade de utilizar o biochar como um material capaz de reter espécies que possam ser danosas ao meio ambiente ou a saúde humana. Assim, estudos direcionados a investigação da potencialidade do biochar como remediador de águas e solos contaminados tem sido apresentados com maior frequência na literatura. Alguns autores procuram explicar a elevada capacidade que o biochar apresenta de remover diferentes espécies, sendo muitas vezes comparado a outros materiais adsorventes já consolidados pela literatura, tal como o carvão ativado.

Trakal e colaboradores [45] estudaram a remoção de íons metálicos ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) em solo contaminado, com e sem a utilização de biochar. O material foi produzido a partir de galhos de salgueiro, em temperatura de pirólise de 400 °C e rampa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ . Foi relatado que a aplicação de biochar aumentou a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , enquanto que para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  não foram apresentadas alterações significativas no uso do biochar. Assim, a sorção dos metais, com uso de biochar como adsorvente, diminui na ordem de  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ .

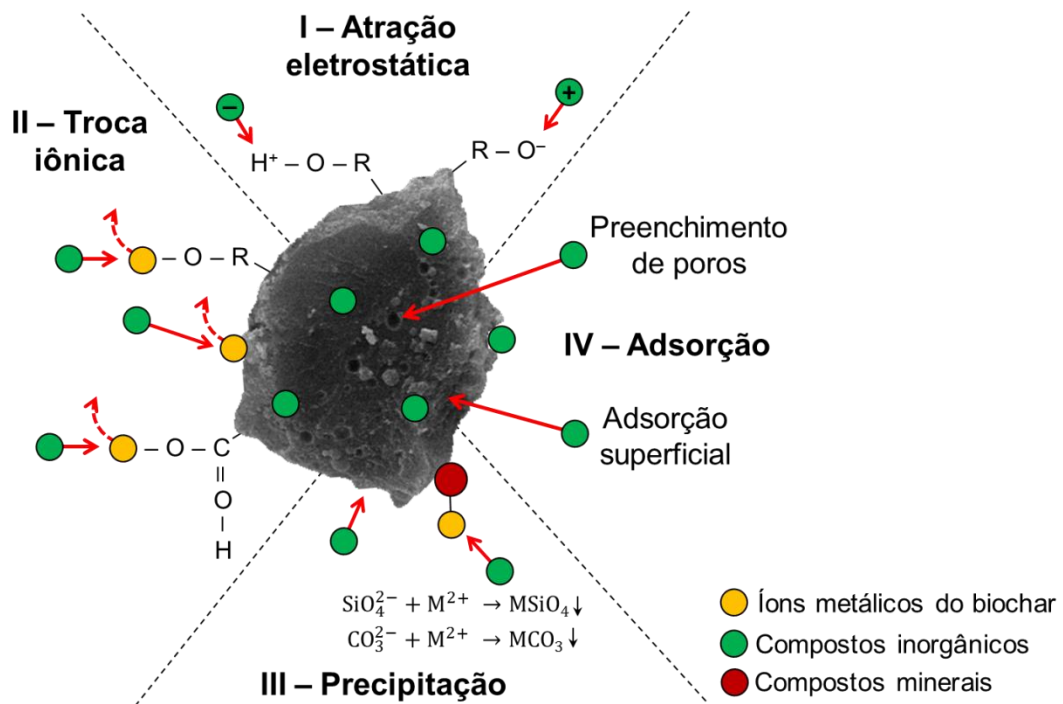
Mohan e colaboradores [46] descrevem a adsorção de íons  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  a partir de uma matriz aquosa utilizando biochar obtido pela pirólise rápida de madeira e cascas de pinho e carvalho, com temperatura de 400 a 450 °C, durante 24 horas. Utilizando concentrações de adsorvente de 10  $\text{mg L}^{-1}$  e 100  $\text{mg L}^{-1}$  dos íons estudados, os autores relataram a adsorção de 100 % dos íons  $\text{Pb}^{2+}$ , 70 % de  $\text{As}^{3+}$  e 50 % de  $\text{Cd}^{2+}$  das soluções aquosas. A capacidade do biochar de casca de carvalho para remover  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  foi considerada notável em termos de quantidade de metal adsorvido por unidade de superfície (0,516  $\text{mg m}^{-2}$  para o  $\text{Pb}^{2+}$  e 0,213  $\text{mg m}^{-2}$ , para o  $\text{Cd}^{2+}$ ) em comparação ao carvão ativado (0,031  $\text{mg m}^{-2}$  para o  $\text{Pb}^{2+}$  e de 0,008  $\text{mg m}^{-2}$  para o  $\text{Cd}^{2+}$ ).

Dong e colaboradores [47] realizaram um estudo de remoção de íons cromo em soluções aquosas, utilizando biochar proveniente de rejeitos de beterraba. O material foi obtido a partir do processo de pirólise em temperatura de 300 °C, razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, e tempo de permanência de 2 horas. Após 24 horas da adição do biochar à água contaminada, foi verificada a remoção de aproximadamente 98 % de íons Cr<sup>6+</sup> e 78 % de íons Cr<sup>3+</sup>, sugerindo que existe uma atração eletrostática entre os íons cromo e as cargas superficiais presentes no biochar. Os autores também concluíram que a capacidade de sorção aumenta proporcionalmente com a massa de biochar adicionada à solução contendo o contaminante.

Cao e colaboradores [48] produziram biochar a partir de esterco de curral. A biomassa foi moída até a granulometria de 1,0 mm e em seguida aquecida à temperatura de 450 °C, durante 4 horas. O biochar obtido foi adicionado em solo contaminado com a finalidade de imobilizar íons chumbo e atrazina. O método proposto para a remoção foi comparado com a utilização de carvão ativado para a mesma finalidade. Os autores relataram a redução de 57 % de chumbo e 66 % de atrazina lixiviáveis, utilizando biochar em concentração de 5,0 %, sendo que com a aplicação de carvão ativado apenas a imobilização da atrazina foi possível. Demonstrando que o biochar é comparável ao carvão ativado, e também possui capacidade de adsorver compostos orgânicos, tais como pesticidas.

Tsai e Chen [49] reportaram a remoção de herbicida paraquat utilizando biochar obtido a partir de esterco suíno, obtendo um valor máximo de adsorção de 14,8 mg g<sup>-1</sup>, sendo que em comparação a utilização de carvão ativado foi obtido um valor de 4,7 mg g<sup>-1</sup>. Os autores sugeriram que a capacidade de adsorção não está em proporção às propriedades morfológicas do material. Sendo que o carvão ativado apresentou uma área superficial muito mais elevada, de 1.000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, enquanto o biochar de esterco apresentou um valor de 6,0 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Com isso, a elevada capacidade de adsorção do biochar pode estar associada a interações químicas (quimiossorção) com o cátion paraquat, o que foi confirmado pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

A versatilidade do biochar em interagir com espécies variadas pode estar relacionada a mecanismos que ocorrem diferentemente entre a superfície do biochar e compostos de origem inorgânica e orgânica, conforme exemplificado pelas Figuras 5 e 6, respectivamente.

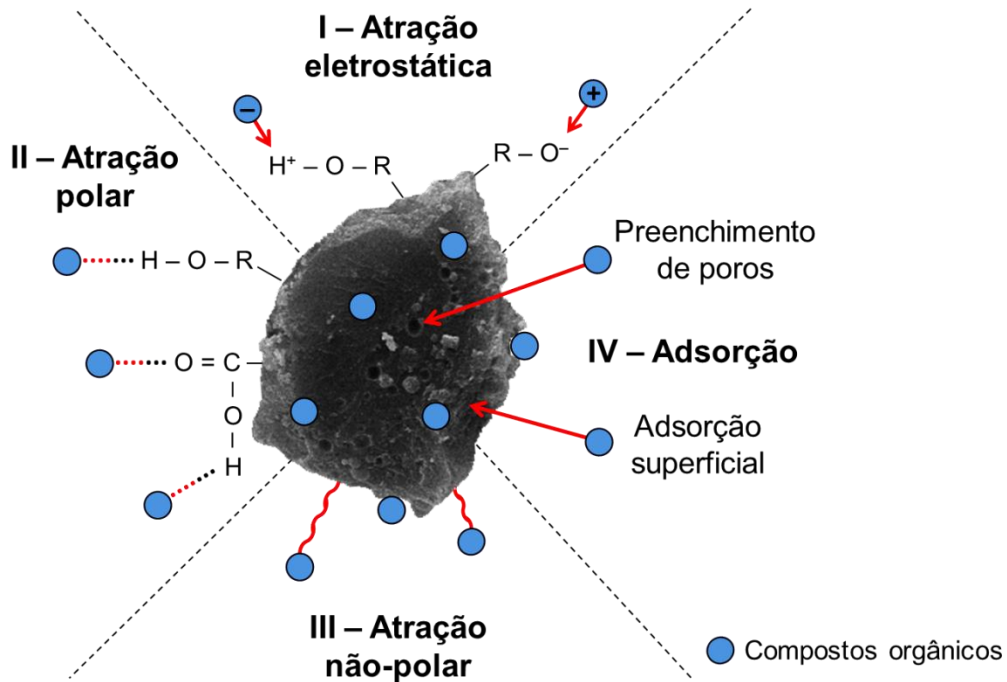


**Figura 5** – Possíveis mecanismos de interação da superfície do biochar com compostos inorgânicos

De acordo com o mecanismo proposto, a interação entre o biochar e os compostos inorgânicos pode ocorrer de diferentes maneiras, tais como [50, 51]:

- **I – Troca iônica:** liberação de íons metálicos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ) que naturalmente estão ligados aos grupos funcionais ou óxidos minerais do biochar, com posterior interação de íons metálicos contaminantes.
- **II – Atração eletrostática:** complexação de ânions metálicos com os grupos funcionais positivamente carregados do biochar, geralmente carboxilas protonadas. Ou complexação de cátions metálicos com os grupos funcionais negativamente carregados, geralmente hidroxilas e carboxilas desprotonadas.
- **III – Precipitação:** pode ocorrer pela adsorção física de íons metálicos na superfície do biochar, e também pela complexação com a matéria orgânica ou com os óxidos minerais presentes no biochar, tais como silicatos, carbonatos e fosfatos.
- **IV – Adsorção:** os compostos inorgânicos podem interagir com a superfície do biochar por meio de processos de adsorção física. Os compostos podem preencher os poros superficiais ou serem precipitados na superfície do biochar.





**Figura 6** – Possíveis mecanismos de interação da superfície do biochar com compostos orgânicos

As interações entre compostos orgânicos e o biochar podem ocorrer através de diferentes processos, tais como [50, 51]:

- **I – Atração/repulsão eletrostática:** interação entre a superfície do biochar, geralmente negativamente carregada, e compostos orgânicos positivamente carregados. Outra possibilidade de interação baseia-se na repulsão eletrostática entre compostos orgânicos negativamente carregados e o biochar, através de ligações de hidrogênio.

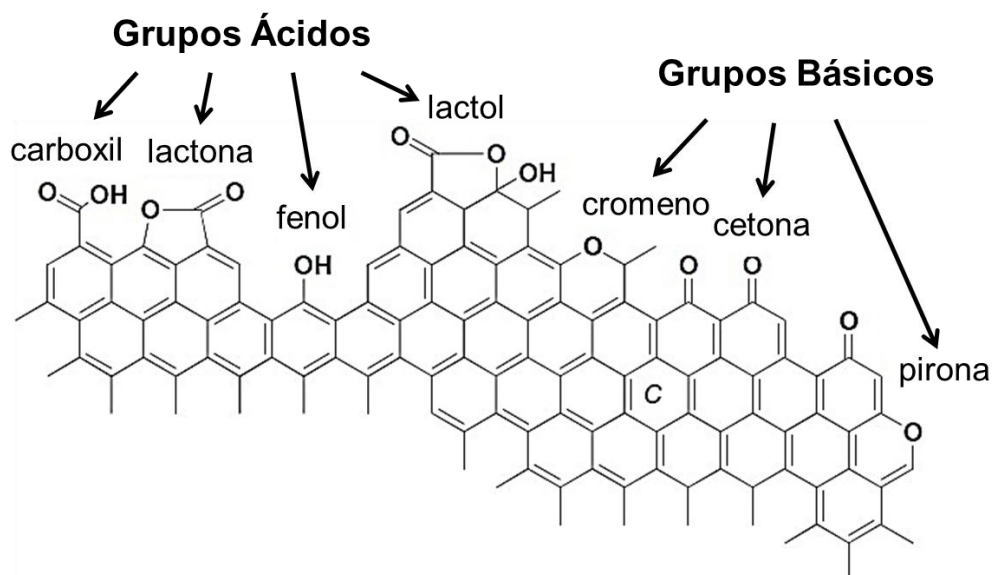
- **II – Atração polar:** em geral, esta atração ocorre em biochar produzido em baixas temperaturas (< 500°C), quando a quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio e hidrogênio é grande, o que torna polar a superfície do biochar, e permite que compostos polares se liguem a estes grupos funcionais.

- **III – Atração não-polar:** em geral, esta atração ocorre em biochar produzido em altas temperaturas (> 500°C), quando sua superfície se torna menos polar e mais aromática devido à perda de oxigênio e hidrogênio dos grupos funcionais. Os compostos orgânicos não-polares podem acessar os sítios hidrofóbicos do biochar e ligar-se a eles por interações do tipo  $\pi$ - $\pi$ , por exemplo.

- **IV – Adsorção:** os compostos orgânicos podem interagir com a superfície do biochar por meio de processos de adsorção física. Os compostos podem preencher os poros superficiais ou serem precipitados na superfície do biochar.

O fato do biochar apresentar uma superfície altamente funcionalizada poderia explicar a sua elevada interação com compostos orgânicos e inorgânicos. Os principais e mais comuns sítios presentes na superfície do biochar são grupos funcionais contendo oxigênio. Os átomos de oxigênio podem se combinar com átomos de carbono formando um amplo espectro de grupos funcionais [52]. A superfície também podem conter grupos funcionais em menores concentrações, como aminos, fosfatos, sulfurosos, dentre outros [53].

Os grupos oxigenados encontrados na superfície do biochar podem dar origem a sítios ácidos, tais como grupos carboxílicos, anidridos, lactônicos, fenólicos e lactóis; ou sítios básicos, dentre eles pode-se citar os grupamentos de cetonas, pironas e cromenos [53, 54]. Conforme pode ser observado na Figura 7, sítios ácidos e básicos geralmente coexistem na superfície dos materiais, entretanto, a concentração destes sítios é que será o indicativo do caráter ácido ou básico do biochar. Neste sentido, a elevada concentração de grupamentos ácidos, tais como carboxílicos, lactônicos, lactóis e fenólicos, poderia contribuir para a diminuição do caráter básico superficial e, assim, o material apresentaria um caráter ácido [52, 53].



**Figura 7** – Grupos funcionais ácidos e básicos que podem estar presentes na superfície do biochar  
Fonte: Adaptado de Montes-Morán e colaboradores [53].

As interações existentes entre os ligantes inorgânicos ou orgânicos podem ocorrer segundo um princípio de reação do tipo ácido e base. Nesse sentido, é interessante considerar espécies com caráter mole (*soft*) e duro (*hard*), como proposto por Pearson [55], conforme apresentado na Tabela 2. O termo duro (*hard*) indica que o composto apresenta alta eletronegatividade, baixa polarizabilidade e menor raio iônico. Contrariamente, o termo mole (*soft*) indica menor eletronegatividade, elevada polarizabilidade e raio iônico maior.

**Tabela 2** – Classificação de ácidos e bases propostos por Pearson, em 1963

Ácidos Duros	Ácidos Intermediários	Ácidos Moles
H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>+</sup>
VO <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Cr <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup>
Al <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>7+</sup>	NO <sup>+</sup> , SO <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup> , BH <sub>3</sub>
Bases Duras	Bases Intermediárias	Bases Moles
F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , NO <sup>3-</sup> , ClO <sup>4-</sup> , O <sup>2-</sup>	N <sup>3-</sup> , N <sub>2</sub> , Br <sup>-</sup> , NO <sup>2-</sup>	H <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , R <sup>-</sup> , CO
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O	SCN <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SCN <sup>-</sup> , RS <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
NH <sub>3</sub> , R-NH <sub>2</sub> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>

A classificação sugerida por Pearson é baseada no conceito de ácidos e bases de Lewis, segundo a qual, ácido é considerada uma substância receptora de um par de elétrons, e base é uma substância doadora de um par de elétrons. Assim, a classificação de Pearson estabelece que os ácidos duros apresentam uma maior tendência de interação com bases também ditas duras. Em contra partida, as bases moles apresentam melhor interação com ácidos moles [55].

A partir disso, é possível considerar que a superfície altamente funcionalizada do biochar apresenta interações com diferentes tipos de compostos, permitindo a sua aplicação eficiente na remoção e/ou imobilização de espécies orgânicas e/ou inorgânicas. Além disso, o carbonáceo apresenta características que o candidatam como potencial agente modificador de eletrodos, visando a pré-concentração e determinação de espécies de interesse.

Suguihiro e colaboradores [56] demonstram que o uso de biochar como modificador de eletrodos de pasta de carbono (EPC) pode conferir seletividade e

sensibilidade para a pré-concentração e determinação simultânea de íons cádmio (II) e chumbo (II). Nesse trabalho, os autores empregaram biochar preparado de biomassa de farelo de mamona, em uma faixa estreita de temperatura (300-350 °C), e conseguiram obter limites de detecção aplicáveis na determinação dos analitos em amostras de efluentes industriais. Demonstrando que o biochar atribuiu ao eletrodo proposto uma maior capacidade de pré-concentrar íons metálicos, em comparação ao eletrodo não modificado.

Oliveira e colaboradores [57] relataram a determinação de íons cobre (II) em amostras de bebidas alcoólicas destiladas, com aplicação de biochar como modificador em EPC. As amostras foram preparadas a partir de farelo de mamona, à temperatura de pirólise de 300 °C e razão de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>. Os autores demonstraram que o EPCM proposto pode ser comparável com as outras técnicas para determinação de íons Cu<sup>2+</sup>, possibilitando sua aplicação em amostras reais, e atingindo limite de detecção de 4,0 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>.

Recentemente, Oliveira e colaboradores [58] utilizaram um EPC modificado com íons mercúrio (Hg<sup>2+</sup>) suportados em biochar. O dispositivo foi aplicado para a determinação voltamétrica de íons zinco (II) em amostras comerciais de colírio e pomada para queimaduras, empregando a técnica de redissolução anódica por DPV. Os autores obtiveram uma região linear entre 5,0 x 10<sup>-7</sup> e 3,0 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, com limites de detecção e quantificação de 1,7 x 10<sup>-7</sup> e 5,8 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. A metodologia proposta foi aplicada para quantificação íons Zn<sup>2+</sup> em amostras comerciais, cujos resultados mostraram-se comparáveis a outras técnicas (ICP OES e titulação complexométrica), em um nível de 95 % de confiança.

Além do desenvolvimento de métodos eletroanalíticos utilizando biochar como modificador de eletrodos, o uso de técnicas eletroanalíticas na investigação das propriedades adsorptivas do biochar também pode fornecer metodologias alternativas para obtenção de informações com relação à capacidade de adsorção de espécies eletroativas. Assim, a avaliação voltamétrica de EPCM com biochar torna-se interessante considerando que são escassas as informações referentes ao uso de biochar na preparação deste tipo de dispositivo. Concomitantemente, o desenvolvimento de procedimentos analíticos utilizando o biochar obtido em diferentes temperaturas de pirólise, também pode fornecer uma alternativa para avaliar as características adsorptivas deste material frente a diferentes espécies.

## 1.4 ESPÉCIES DE INTERESSE AVALIADAS

### 1.4.1 Íons Metálicos: Chumbo (II), Cádmio (II) e Cobre (II)

Os cátions  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , devem ser levados em consideração em termos de contaminação, devido a sua elevada toxicidade. Estes elementos, na forma de íons em solução podem ser altamente tóxicos para plantas e animais [59]. Íons chumbo e cádmio podem causar intoxicação aguda e crônica, apresentando efeitos adversos aos rins, fígado, coração e os sistemas vascular e imunológico. Enquanto os íons cobre podem conduzir a um acúmulo gradativo do elemento em vários tecidos, principalmente no fígado e, eventualmente, podem levar a um quadro de intoxicação. Além disso, a exposição a estes metais pode causar desde alergias de pele até alterações cromossômicas e câncer [60].

Como características gerais o chumbo é um metal macio, maleável e com baixa condutividade elétrica, possui coloração branca azulada, porém em contato com o ar adquire coloração acinzentada devido à formação de óxidos. É amplamente utilizado na construção civil, em baterias e para proteção contra raios-X. Na forma de ligas com outros metais, como por exemplo com antimônio, pode ser empregado em munições de armamentos bélicos, soldas, revestimentos de cabos elétricos, entre outras aplicações [61]. Os sais de chumbo são considerados mais tóxicos do que o chumbo metálico ou outros compostos de chumbo, devido ao fato de ser solúvel em meio ácido. Por este motivo, pode ser facilmente absorvido no estômago, podendo causar intoxicações. Além disso, pode causar efeitos nocivos ao sangue, medula óssea, rins, sistema nervoso central e periférico [62].

Diferente do chumbo, o cádmio é absorvido de forma mais eficiente pelos pulmões, onde pode causar câncer e, pelo trato gastrointestinal, pode afetar fígado e rins [63]. É utilizado nos mais diversos segmentos industriais, tais como, em fechaduras, plataformas de petróleo, em peças utilizadas na indústria automobilística, baterias e também em pigmentos para tintas e plásticos. Contudo, a sua utilização é restrita em indústrias como a de alimentos e fármacos, já que o cádmio é classificado como carcinogênico pela Organização Mundial da Saúde (OMS), pela Agência Internacional para Pesquisas sobre o Câncer (IARC) e pelo Programa Nacional de Toxicologia dos Estados Unidos (US-NTP) [64].

O cobre é empregado em variadas aplicações, sendo que os seus sais são amplamente utilizados na agricultura, em pesticidas, fungicidas e herbicidas. A indústria da construção civil é um dos principais consumidores de cobre metálico, utilizando-o para instalações elétricas, redes de água e gás, sistemas térmicos, coberturas, terminações ou como componente estrutural [65]. Como micronutriente é essencial para diversas funções celulares de animais e plantas, sendo relacionado à pigmentação da pele, ao sistema reprodutivo e imunológico, além de contribuir para a incorporação de ferro na hemoglobina. Apesar da necessidade nutricional, a elevada concentração de cobre pode ser prejudicial ao organismo, podendo levar a intoxicação, além de estar associado ao desenvolvimento da doença de Alzheimer [66]. Com isso, devido à elevada toxicidade dessas espécies, diversos métodos podem ser utilizados para a sua determinação, tais como técnicas espectroscópicas, espectrofotométricas, eletroanalíticas, entre outras. Sendo que para os procedimentos eletroanalíticos, diversos materiais e métodos são reportados pela literatura para a determinação de íons metálicos, tal como chumbo, cádmio e cobre.

Oliveira e colaboradores [67] realizaram a determinação de cádmio e chumbo através da técnica de voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica. Utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com nanotubos de carbono e resina sintética de troca catiônica IR 120 como eletrodo de trabalho, foi possível obter limites de detecção de  $20 \text{ nmol L}^{-1}$  para íons cádmio e  $12 \text{ nmol L}^{-1}$  para íons chumbo. O método proposto foi aplicado em amostra de etanol combustível, gasolina de aviação e água, onde a porcentagem de recuperação em todas as amostras variou de 95,8 a 106 %.

Ganjali e colaboradores [68] desenvolveram um sensor potenciométrico para a determinação de íons chumbo em amostras de água, utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com nanotubos de carbono e nanopartículas de sílica. O método proposto para determinação de íons  $\text{Pb}^{2+}$  apresentou uma ampla faixa linear de trabalho, em concentrações de  $1,0 \times 10^{-7}$  a  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . O eletrodo proposto pode ser aplicado com eficiência para a determinação de íons  $\text{Pb}^{2+}$  em amostras de águas residuais e chá preto.

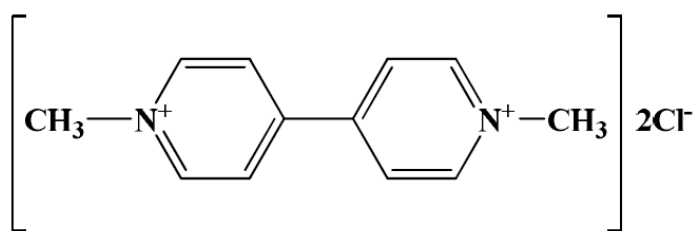
Nascimento e colaboradores [69] utilizaram a técnica de voltametria de redissolução adsortiva por pulso diferencial, para a determinação simultânea de diferentes íons metálicos, dentre eles chumbo, cádmio e cobre. Utilizando um eletrodo de mercúrio de gota suspensa, os autores obtiveram um bom desempenho

analítico, apesar da complexidade inerente a determinação simultânea dos cátions, com uma região linear de  $5,0 \times 10^{-10}$  a  $1,0 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>. Com aplicação do método para determinação de íons em amostras de bioetanol combustível, foi obtida uma recuperação média em todos os cátions de 96 %.

Recentemente, Serrano e colaboradores [70] realizaram a determinação de íons cádmio (II), chumbo (II) e cobre (II) empregando voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial, com utilização de um eletrodo compósito de grafite-epóxi. Os autores consideraram que o eletrodo proposto foi potencialmente comparável a outros eletrodos compósitos, tal como eletrodos de prata, grafite, sílica, entre outros. Assim, em linhas gerais, torna-se notória a investigação de novos materiais para incorporação e modificação de eletrodos, e o desenvolvimento de métodos para a quantificação e/ou determinação de contaminantes inorgânicos, tal como os íons metálicos.

#### 1.4.2 Pesticida Paraquat

O paraquat (dicloreto de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridílio) é um sal quaternário de amônio pertencente à classe dos bipiridílios, sendo constituído por uma estrutura composta por dois anéis piridílicos unidos de maneira que os átomos de nitrogênio encontram-se na posição para (Figura 8) [71].



**Figura 8** – Estrutura molecular do pesticida paraquat (dicloreto de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridílio)

Os pesticidas bipiridílicos são muito utilizados na agricultura para controle pós-emergente de ervas daninhas e gramíneas de folhas largas, e agindo através da ação dessecante e desfolhante [72]. Este tipo de herbicida apresenta grande eficácia e ausência de efeitos poluentes acumulativos para os solos, além de apresentar um baixo custo, o que acarreta no seu uso extensivo [73].

Desta maneira, são empregados em uma variedade extensiva de culturas agrícolas, tais como de banana, beterraba, café, cebola, citros, couve, feijão, maçã, manga, nectarina, pera, pêsego, pimenta do reino, abacate, algodão, arroz, aspargo, banana, cana-de-açúcar e coco [74].

O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas do mundo, sendo considerado também um dos países menos rígidos no que se refere ao controle de agrotóxicos. Dos cinquenta produtos químicos mais aplicados na agricultura, vinte são proibidos pela União Europeia e pelos Estados Unidos, mas continuam sendo largamente utilizados em território brasileiro, apesar dos riscos que oferecem à saúde. Dentre estes produtos, o uso de herbicidas contendo paraquat em sua composição é autorizado pela legislação brasileira. De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o paraquat pertence à classe toxicológica I, na qual são agrupados produtos extremamente tóxicos à saúde humana e ao meio ambiente [71, 75].

Alguns aspectos podem ser considerados na avaliação de risco dos pesticidas, sendo um deles o limite máximo de resíduos diários (LMR), que estabelece o nível máximo permitido de resíduos encontrados em alimentos. Em relação ao cátion paraquat, o LMR é variável de 0,05 a 5,0 mg kg<sup>-1</sup>, de acordo com o tipo de cultura agrícola. Além deste, também pode ser estabelecido um valor de ingestão diária aceitável (IDA), sendo este um parâmetro toxicológico de segurança. Os valores de IDA representam a quantidade de uma substância que pode ser ingerida diariamente, sem que ocorra risco apreciável ao consumidor. Neste caso, o herbicida paraquat apresenta um valor de IDA para uma pessoa é de 4,0 µg kg<sup>-1</sup>, o que significa que a partir deste valor podem ser observados efeitos adversos e danosos ao organismo [71, 76].

Dentro da classe dos praguicidas, o paraquat merece destaque em relação aos elevados índices de intoxicações e fatalidades, acidentais ou propositais. Sendo que de todos estes casos, aproximadamente 0,34 % são atribuídos ao uso deste bipyridílio em especial. Além disso, o paraquat é responsável por 13 % do total de mortes decorrentes de intoxicações por praguicidas e outras substâncias químicas, paralelo a isso, o índice de mortalidade dos pacientes contaminados é elevada [77, 78]. Um estudo realizado por Castro e colaboradores [79] visou à investigação de casos de intoxicação ocasionada pela ingestão de paraquat por via oral. Foram avaliados 31 casos de pacientes intoxicados, em um período de 7 anos. Os autores

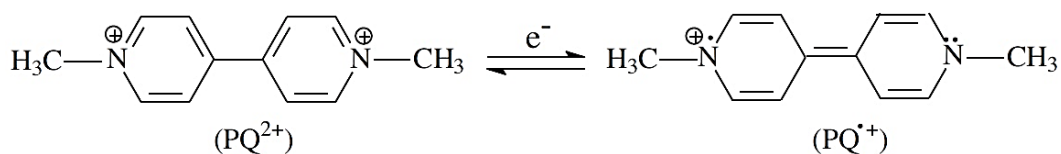
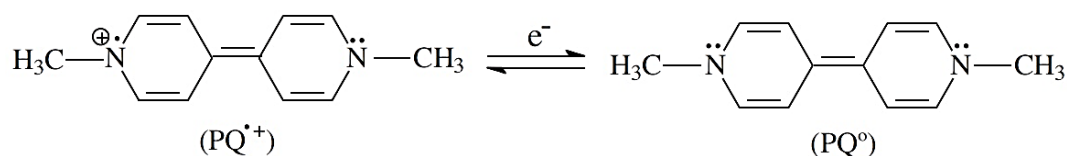


registraram que as intoxicações por paraquat foram altamente fatais, causando um índice de morte superior a 60 % dos pacientes.

A concentração em que o paraquat normalmente é comercializado é de 200 g L<sup>-1</sup>, o que equivale a 7,78 x 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>. Neste caso, alguns autores consideram que a dose letal média (LD<sub>50</sub>) ingerida é estimada entre 10 e 15 mL, embora haja casos fatais descritos com apenas 1,0 mL desta solução [73, 80]. Sendo que este fator pode ser agravado em virtude de não existir um tratamento eficiente para amenizar e/ou reverter os efeitos tóxicos causados pela ingestão de paraquat [73]. Tal intoxicação pode atingir vários órgãos, incluindo pulmões, fígado, cérebro, rins, coração, adrenais e músculos. Contudo, o principal dano ocorre nos pulmões, que podem apresentar edemas, hemorragias, inflamação intersticial e fibrose, podendo causar falência respiratória e morte. O mecanismo bioquímico responsável pela toxicidade do paraquat ainda não é totalmente esclarecido. No entanto, supõe-se que a partir de um ciclo de oxidações e reduções sofridas pelo paraquat, ocorre a formação de radicais livres. Os danos aos tecidos devem-se ao aumento de formação de radicais e de espécies reativas de oxigênio, tais como radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e radical hidroxila (OH<sup>•</sup>). Esses radicais são instáveis, e causam danos às membranas, às proteínas e ao DNA [75, 77].

Assim, a elevada toxicidade do paraquat torna esse herbicida um dos mais específicos agentes tóxicos estudados. Neste sentido, a maioria dos estudos tem focado a remoção deste contaminante de diversas matrizes, principalmente em solos e águas naturais [81]. Além da remoção, diferentes métodos analíticos têm sido propostos para a determinação de paraquat, sendo os cromatográficos mais empregados para esta finalidade [82]. Com relação aos métodos eletroanalíticos, as técnicas de voltametria de onda quadrada e de pulso diferencial são as mais utilizadas para a determinação deste pesticida [74].

A resposta voltamétrica do paraquat apresenta dois sinais faradáicos com características de processos redox reversíveis, a partir de reações de redução, conforme representadas pela Figura 9. O primeiro sinal é associado à redução eletroquímica reversível envolvendo a formação do cátion radical PQ<sup>•+</sup> na interface eletrodo-solução (Reação 1). Já o segundo processo está relacionado à redução da espécie gerada, formando a molécula neutra PQ<sup>0</sup> (Reação 2) [83, 84].

**Reação 1****Reação 2**

**Figura 9** – Reações propostas para os processos de redução e oxidação do paraquat  
 Fonte: Adaptado de Xiao e colaboradores [84].

É importante ressaltar que o comportamento eletroquímico pode ter os valores de potenciais de redução deslocados para sentidos anódicos ou catódicos, dependendo da superfície eletródica e dos parâmetros eletroanalíticos empregados. Além destes processos, podem ocorrer reações entre as formas do paraquat com diferentes estados de oxidação, como a reação de proporcionamento ( $\text{PQ}^{2+} + \text{PQ}^0 \rightleftharpoons 2\text{PQ}^{\bullet+}$ ) e/ou desproporcionamento ( $2\text{PQ}^{\bullet+} \rightleftharpoons \text{PQ}^{2+} + \text{PQ}^0$ ). Nestes casos, podem ocorrer combinações proporcionais, e que envolvem as duas espécies  $\text{PQ}^{2+}$  e  $\text{PQ}^0$  [74, 84].

O comportamento eletroquímico do paraquat foi avaliado por Farahi e colaboradores [85] utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com partículas de prata. Curvas analíticas foram consideradas lineares entre  $1,0 \times 10^{-7}$  e  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , e limites de detecção de  $3,3 \times 10^{-9}$  e  $6,4 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  foram obtidos para os sinais referentes à primeira e à segunda redução, respectivamente. O método foi aplicado a determinação do herbicida em amostras de águas subterrâneas, sendo possível a obtenção de LD de  $7,2$  e  $8,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ , e LQ de  $2,3$  e  $2,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , para as reduções 1 e 2, respectivamente. Assim, os resultados analíticos demonstraram que o eletrodo modificado proposto foi capaz de determinar paraquat com boa sensibilidade e reprodutibilidade.

El Harmoudi e colaboradores [86] realizaram a determinação de paraquat por voltametria de onda quadrada, empregando um EPCM com quitina. Curvas de calibração foram lineares em concentrações de  $5,0 \times 10^{-9}$  a  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , obtendo limites de detecção de  $7,8 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  para a redução  $\text{PQ}^{2+}/\text{PQ}^{\bullet+}$  e de  $2,7 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  para a redução  $\text{PQ}^{\bullet+}/\text{PQ}^0$ . Os resultados demonstraram que o eletrodo

foi eficiente para a determinação de paraquat em amostras de azeite de oliva e azeitonas, com valores de recuperação variando de 91,0 a 97,5 %.

Lu e Sun [87] utilizaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com Nafion<sup>®</sup> para determinação de paraquat por voltametria de pulso diferencial catódica em amostras de água. O paraquat foi pré-concentrado no eletrodo, sob condições de circuito aberto (sem aplicação de potencial elétrico) e agitação constante. A região linear foi obtida entre  $6,4 \times 10^{-9}$  e  $6,4 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, com limite de detecção de  $3,2 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>. Posteriormente, o método foi aplicado para determinação de paraquat em águas de rio e de torneira, com valores de recuperação de 99,1 % e 102 %, respectivamente.

De Souza e Machado [88] realizaram a determinação de paraquat em águas naturais e amostras de sucos de frutas cítricas, utilizando um microeletrodo de ouro, com aplicação da técnica de voltametria de onda quadrada. A região linear foi encontrada entre  $1,0 \times 10^{-6}$  e  $1,7 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, com limites de detecção e quantificação de  $2,9 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> e  $9,6 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. O procedimento proposto apresentou valores de recuperação entre 89,5 % e 95,0 % para amostras de águas naturais de rio. Para as análises em sucos de limão e de laranja, as amostras foram fortificadas com  $5,7 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de PQ<sup>2+</sup>, e fatores de recuperação de 94,3 % e 92,7 % foram obtidos para as respectivas matrizes.

Figueiredo-Filho e colaboradores [89] aplicaram a técnica de voltametria de pulso diferencial com utilização de um eletrodo de filme de bismuto na determinação de paraquat. Foram obtidas curvas analíticas com linearidade entre  $6,6 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> e  $4,8 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, com limites de detecção de  $9,3 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> e de quantificação de  $3,1 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>. A metodologia proposta foi aplicada para determinação do herbicida em amostras de águas naturais de rio, obtendo-se resultados satisfatórios, com 95,0 % de recuperação.

É interessante enfatizar que, embora a determinação de paraquat tenha sido reportada empregando procedimentos voltamétricos combinados com eletrodos modificados, o uso de biochar como agente modificador de eletrodos ainda não foi reportado até o presente momento. A eficiência do uso de biochar pode ser baseada em sua elevada capacidade de interagir tanto com compostos orgânicos, quanto inorgânicos. Assim, devido à escassez de informações referentes ao desempenho eletroquímico do biochar como modificador de eletrodos, esse material foi avaliado visando a pré-concentração e posterior determinação de paraquat.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Preparar eletrodos de pasta de carbono contendo biochar como modificador e avaliar o desempenho desses dispositivos na pré-concentração de diferentes espécies, visando estabelecer uma metodologia eletroquímica para avaliar as propriedades adsorptivas do biochar.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter biochar utilizando como biomassa o farelo de mamona e avaliar o efeito da variação da temperatura de pirólise no processo de preparação das amostras;
- Caracterizar as amostras de biochar através de métodos de análise térmicos, espectroscópicos e morfológicos;
- Preparar eletrodos de pasta de carbono com biochar produzido em diferentes temperaturas de pirólise;
- Avaliar o comportamento eletroquímico destes dispositivos frente a íons chumbo, cádmio e cobre;
- Avaliar o comportamento eletroquímico e estabelecer uma metodologia analítica para a determinação de paraquat.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

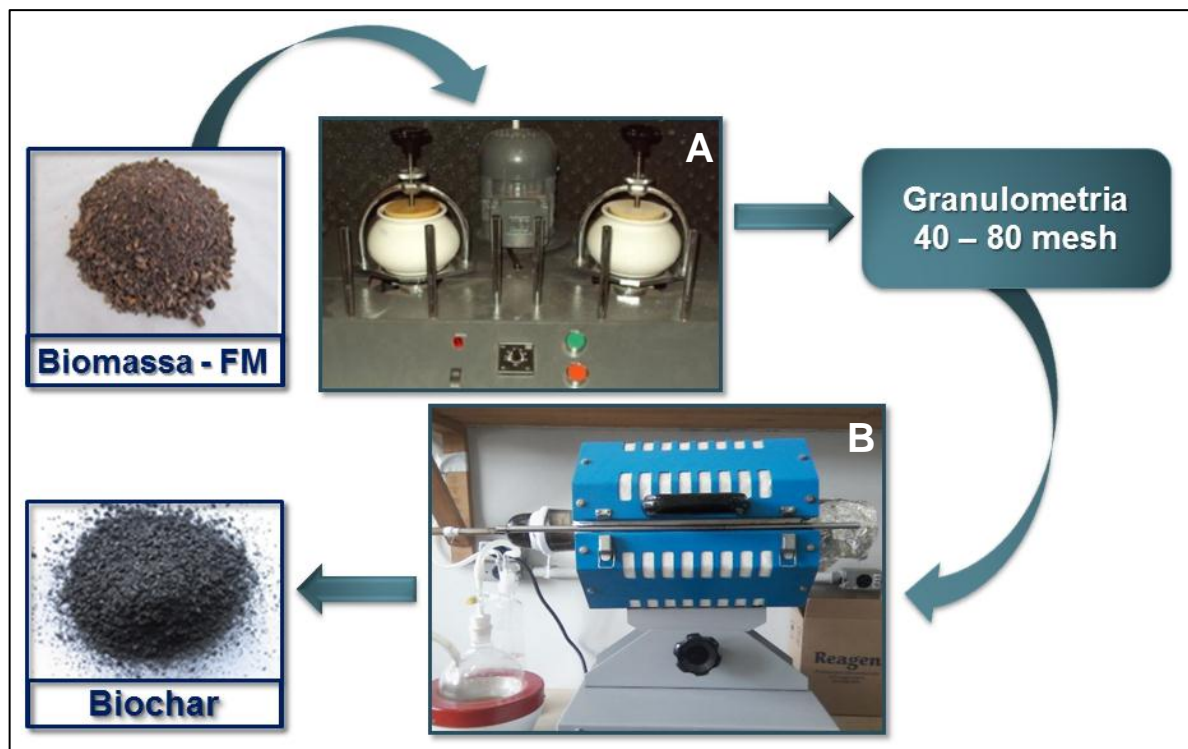
Todos os reagentes utilizados neste trabalho (Tabela 3) foram de grau analítico e utilizados sem purificação prévia. Todas as diluições foram realizadas utilizando água Milli-Q (Millipore), com resistividade maior do que  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ .

**Tabela 3** – Reagentes utilizados para o preparo das soluções, com os respectivos graus de pureza

Reagente	Marca	Pureza (%)
Acetato de sódio anidro P.A.	Vetec	99,0 – 101
Ácido acético glacial P.A.	Isofar	99,7
Ácido clorídrico P.A.	F.Maia	37,0
Ácido fosfórico P.A.	Carlo Erba	85,0
Ácido sulfúrico P.A.	Proquímicos	95,0 – 98,0
Bicarbonato de sódio P.A.	Vetec	99,7 – 100
Brometo de potássio P.A.	Aldrich	99,9
Carbonato de sódio P.A.	Synth	99,5
Cloreto de cálcio P.A.	Vetec	96,0
Cloreto de potássio P.A.	Biotec	99,5
Cloreto de sódio P.A.	Reagen	99,0
Cloreto de zinco P.A.	Impex	97,0
Fosfato de potássio monobásico P.A.	Carlo Erba	99,5
Frutose P.A.	Synth	99,0
Glucose anidra P.A.	Reagen	99,0
Hidróxido de sódio P.A.	Cromato	99,5
Nitrato de potássio P.A.	Impex	99,0
Padrão de ácido ascórbico	Aldrich	-
Padrão de cádmio (II) 1000 ppm	Merck	-
Padrão de chumbo (II) 1000 ppm	Merck	-
Padrão de cobre (II) 1000 ppm	Merck	-
Padrão de paraquat 1000 ppm	Aldrich	-
Sacarose P.A.	Synth	99,0
Sulfato de magnésio P.A.	Dinâmica	98,0 – 102
Sulfato de potássio P.A.	Reagen	99,9

### 3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIOCHAR

As amostras de biochar foram obtidas a partir da pirólise de biomassa sob condições deficientes de oxigênio, utilizando como matéria-prima o farelo de mamona. O preparo das amostras foi realizado no Laboratório de Processos e Projetos Ambientais (LabPPAm), coordenado pelo professor Dr. Antonio Salvio Mangrich. Conforme a metodologia proposta por Mangrich e colaboradores [24], o procedimento para obtenção das amostras de biochar seguiu o esquema representado pela Figura 10. Primeiramente, o farelo de mamona foi transferido para um moinho de bolas bp Engenharia CB2-T (Figura 10-A), durante o período de 1 hora, para garantir a homogeneidade das partículas. Em seguida, a amostra foi passada entre peneiras, até obtenção de granulometria entre 40 e 80 mesh.



**Figura 10** – Preparo das amostras de biochar: moinho de bolas (A), forno e tubo (B) utilizados para a pirólise de biomassa de farelo de mamona (FM)

Para a pirólise, utilizou-se aproximadamente 10 g desta biomassa, que foi colocada no suporte interno de um forno EDG FT-40, constituído por um tubo de vidro com dimensões de 31,5 cm de comprimento e 7,0 cm de diâmetro interno (Figura 10-B). O tubo foi vedado, com saída para compostos gasosos em uma das

extremidades. As condições experimentais adotadas foram: tempo de permanência de 60 min, rampa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e temperaturas finais variando entre 200 e 600  $^{\circ}\text{C}$  (200, 300, 400, 500 e 600  $^{\circ}\text{C}$ ). Visando investigar as propriedades do bichar pirolisado em temperaturas mais elevadas, uma amostra obtida a 600  $^{\circ}\text{C}$  foi submetida novamente ao processo de pirólise, adotando as seguintes condições de pirólise: tempo de permanência de 30 minutos, temperatura final de 900  $^{\circ}\text{C}$  e rampa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR

A caracterização do biochar foi realizada empregando-se técnicas termoanalíticas, espectroscópicas e morfológicas, tais como: Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Elementar, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva, estimativa de área por B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller) e Titulações de Boehm. As caracterizações foram realizadas utilizando o parque instrumental do Departamento de Química da UFPR, do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC) e da Central Analítica da UTFPR – Campus Pato Branco. Para fins comparativos da potencialidade do biochar, realizou-se também a caracterização para amostras de biomassa, carvão ativado e grafite.

#### 3.3.1 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises térmicas de TG e DSC foram realizadas no Departamento de Química da UFPR, em um equipamento da marca Netzsch STA 449F3, sob atmosfera de nitrogênio, com razão de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , e temperatura final de 1.000  $^{\circ}\text{C}$ . Com o aumento da temperatura, pode-se determinar as perdas de massa das amostras e a natureza dos processos térmicos relacionados a estas variações.

### 3.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para a determinação espectral dos grupos funcionais, a amostra foi homogeneizada com brometo de potássio (KBr), e prensada com uso de uma prensa manual, para formar uma pastilha. As pastilhas foram analisadas em um espectrômetro BOMEM, modelo MB100, sendo realizadas 64 varreduras (*scans*) na região de  $4.000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . As medidas foram realizadas no Departamento de Química da UFPR.

### 3.3.3 Análise Elementar (CHNS-O)

As quantidades elementares de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram determinadas simultaneamente, em fluxo contínuo de gás hélio, utilizando um analisador elementar CHNS-O Euro Vector, modelo EA3000. Utilizando o programa computacional *Callidus*, para tratamento dos dados. Tais análises foram realizadas pela Central Analítica da UTFPR – Campus Pato Branco. A quantidade de oxigênio foi determinada por diferença, em relação às quantidades obtidas de C, H, N e S.

### 3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para a caracterização das propriedades morfológicas e de composição foram realizadas análises de MEV em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-6360LV, acoplado a um espectrôscópio de energia dispersiva Thermo, modelo 200. Para as medidas de MEV a superfície das amostras passou por um processo de metalização de uma fina camada de ouro, utilizando uma metalizadora BAL-TEC, modelo SCD005. Tanto as medidas MEV e EDS, quanto o processo prévio de metalização das amostras foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME), localizado na UFPR.



### 3.3.5 Análises de B.E.T.

As estimativas da área superficial e distribuição do tamanho de poros das amostras foram realizadas em um porosímetro Quantachrome, modelo Nova 1200, o qual utiliza a técnica de sorção de gás nitrogênio, conhecido como método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller). O pré-tratamento das amostras foi realizado mediante aquecimento à vácuo em temperatura de 120 °C, durante 2 horas. As análises utilizando o método B.E.T. foram realizadas pelo Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), localizado na UFPR.

### 3.3.6 Difractometria de Raios-X

Para verificar a forma estrutural das amostras foram realizadas medidas de difração de raios-X. Para tal, uma alíquota de cada amostra foi depositada em um porta-amostra de alumínio e submetida às análises em um equipamento Shimadzu XRD-6000, disponível no laboratório de Difração de Raios-X, localizado no Departamento de Química da UFPR. O aparelho foi operado aplicando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Os resultados foram interpretados com o auxílio do programa computacional *X'Pert-Highscore Plus 2.2b*<sup>®</sup>, com base de dados JCPDS-ICDD, *Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Center for Diffraction Data* (EUA) [90].

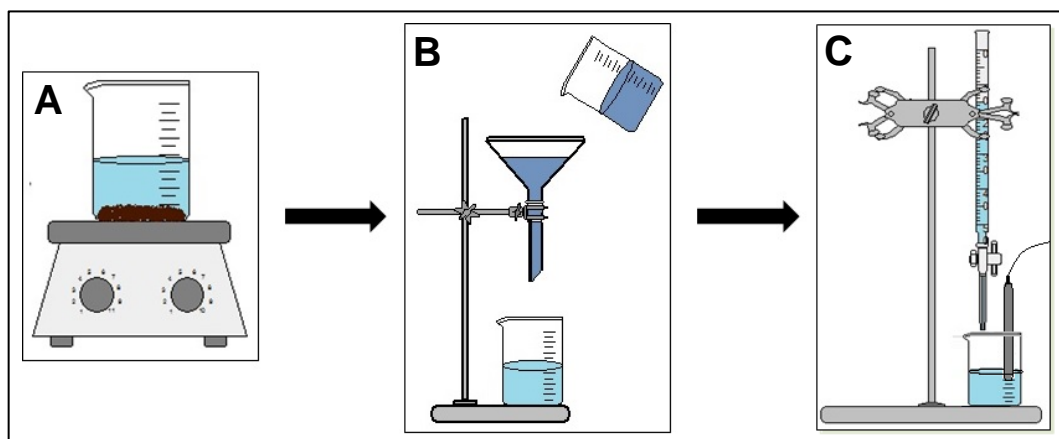
### 3.3.7 Estimativa de Grupos Ácidos Superficiais: Titulações de Boehm

Anteriormente a avaliação dos grupamentos ácidos presentes na superfície das amostras de biomassa e biochar, foi realizado um estudo de pH, visando estimar a variação deste parâmetro com o aumento da temperatura de pirólise. A avaliação dos valores de pH das amostras foi realizada a partir da dispersão das amostras em água deionizada, na proporção de 1:10 (m/v) [91]. Posteriormente, a suspensão foi mantida sob agitação constante durante 24 horas, e permaneceu em repouso durante 1 hora. Em seguida, a solução foi submetida às medidas de pH, utilizando um pHmetro Metrohm, modelo 780.

A seguir, foram realizadas titulações dos grupos ácidos presentes na superfície das amostras de biomassa e biochar empregando o procedimento inicialmente proposto por Boehm [92]. Foi realizado o estudo para quantificação dos grupamentos de ácidos carboxílicos, fenólicos e lactônicos, através do procedimento de retrotitulação, utilizando hidróxido de sódio, carbonato de sódio e bicarbonato de sódio.

O esquema da Figura 11 apresenta o sistema utilizado para as titulações de Boehm. Primeiramente, 50 mg de amostra foram solubilizadas em 5,0 mL de base padronizada ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{NaHCO}_3$ )  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , a mistura foi mantida sob agitação constante durante 10 minutos, e permaneceu em repouso por 24 horas (Figura 11-A). Decorrido este tempo, a solução sobrenadante (contendo  $\text{NaOH}$ ) foi filtrada, e ao filtrado adicionou-se 10 mL de ácido clorídrico  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  padronizado (Figura 11-B). Para as titulações que utilizaram  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaHCO}_3$ , previamente à adição de  $\text{HCl}$ , a suspensão foi continuamente purificada com  $\text{N}_2$ , durante 5 minutos, visando a eliminação da influência de  $\text{CO}_2$  atmosférico.

Em seguida, realizou-se a titulação potenciométrica utilizando  $\text{NaOH}$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  padronizado como solução titulante para todas as titulações (Figura 11-C). As análises foram realizadas utilizando um pHmetro Metrohm, modelo 780.



**Figura 11** – Sistema de titulação: Solubilização da amostra (A), filtragem da solução (B) e titulação potenciométrica (C)

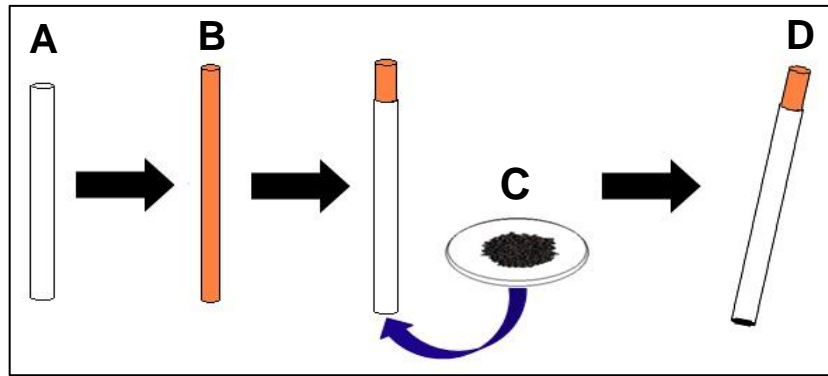
A partir do volume gasto de  $\text{NaOH}$  durante as titulações e das quantidades de amostra, pode-se estimar a quantidade de grupos referentes aos ácidos carboxílicos, fenólicos e lactônicos, para as amostras de biochar, biomassa, carvão ativado e grafite. Para isto, foram realizados os cálculos pertinentes ao procedimento

de retrotitulação, levando em consideração que cada base apresenta uma capacidade de neutralização, relacionada com a sua força básica. Assim, a utilização de carbonato de sódio permite a neutralização de grupamentos carboxílicos e lactônicos, sendo possível quantificar este último pela diferença das quantidades obtidas pelas titulações com  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Com a utilização de hidróxido de sódio, a base mais forte, tem-se a neutralização dos grupamentos de ácidos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, e a quantificação de grupos fenólicos presentes na superfície das amostras é possível pela diferença dos valores obtidos pelas titulações com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Por fim, o uso de bicarbonato de sódio, a base mais fraca, permite a neutralização de grupamentos de ácidos carboxílicos, que apresentam maior acidez [52, 92].

### 3.4 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO

As amostras de biochar obtidas a diferentes temperaturas foram utilizadas na preparação de pastas de carbono, com a finalidade de avaliar a resposta voltamétrica de EPCM.

Primeiramente, foram preparadas pastas de carbono modificada empregando-se 25 % de óleo mineral (Nujol<sup>®</sup>) como aglutinante, 50 % de pó de grafite (Aldrich<sup>®</sup>) e 25 % de biochar como agente modificador. Essa mistura foi homogeneizada com pistilo e almofariz. As pastas foram embutidas em suportes para os eletrodos, constituídos por um tubo de PVC ( $\Phi_{\text{int}} = 3,0 \text{ mm}$ ), contendo no interior uma haste de cobre, que teve como propósito a compactação da pasta e também o contato elétrico do eletrodo, conforme ilustrado na Figura 12. Além dos eletrodos modificados com biochar (EPCM-BC), foram também construídos eletrodos modificados com a biomassa de farelo de mamona (BM) e com carvão ativado (CA), utilizando a mesma proporção de 25 % de agente modificador. EPC sem modificação também foram utilizados para comparação da resposta voltamétrica, sendo estes constituídos por 25 % de óleo mineral (Nujol<sup>®</sup>) e 75 % de pó de grafite (Aldrich<sup>®</sup>).



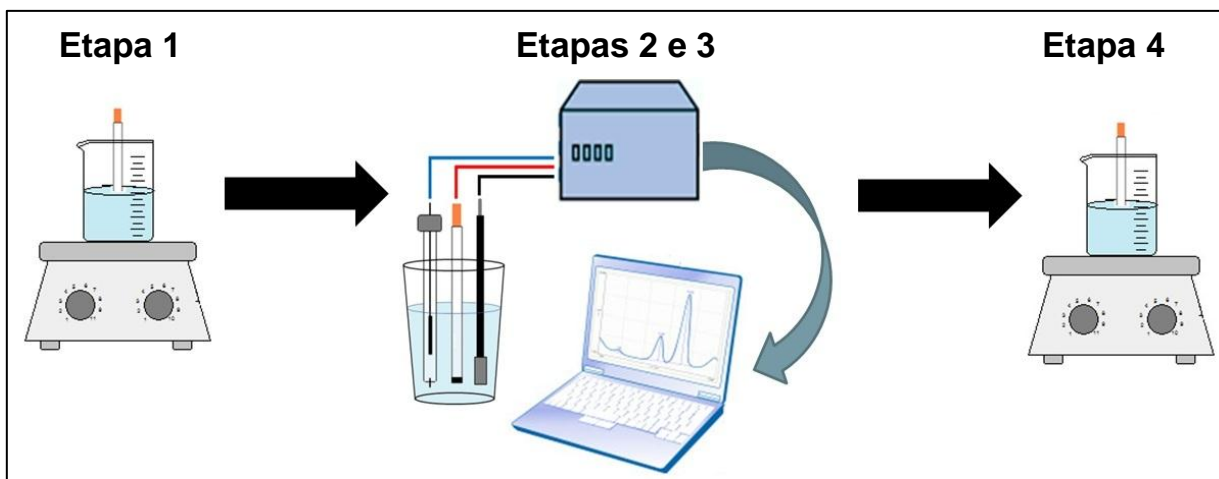
**Figura 12** – Componentes utilizados para a construção dos eletrodos propostos: suporte de PVC (A), haste de cobre (B) e pasta de carbono (C). Eletrodo contendo a pasta de carbono incorporada (D)

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO VOLTAMÉTRICA DOS ELETRODOS MODIFICADOS

As medidas eletroquímicas foram realizadas com um equipamento potenciostato/galvanostato  $\mu$ Autolab<sup>®</sup> Tipo III, gerenciado pelo programa computacional NOVA 1.10.4<sup>®</sup> para coleta de dados. Uma célula eletroquímica de três eletrodos foi utilizada, onde os EPC não modificado e modificado com biochar foram empregados como eletrodos de trabalho, um eletrodo de Ag/AgCl em solução de KCl  $3,0 \text{ mol L}^{-1}$  atuou como eletrodo de referência e um eletrodo de platina foi utilizado como auxiliar ou contra-eletrodo. Como eletrólito suporte utilizou-se solução de ácido acético/acetato de sódio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 3.5.1 Avaliação Voltamétrica dos Eletrodos na Pré-concentração de Íons Metálicos

A potencialidade do eletrodo modificado em adsorver e pré-concentrar espécies de interesse foi investigada inicialmente para compostos inorgânicos, utilizando os íons chumbo (II), cádmio (II) e cobre (II). Foram avaliados oito eletrodos diferentes, sendo um EPC não modificado, e os demais EPCM com as diferentes amostras de biochar (BC200, BC300, BC400, BC500 e BC600), um modificado com a biomassa não pirolisada (BM) e um eletrodo modificado com carvão ativado (CA), para efeitos de comparação. Neste processo, foi adotado um procedimento experimental composto por quatro etapas, exemplificado pela Figura 13.



**Figura 13** – Procedimento experimental para a avaliação voltamétrica dos eletrodos frente à pré-concentração de íons chumbo, cádmio e cobre: pré-concentração do analito, redução e redissolução, e limpeza do eletrodo

- **Etapa 1 – Pré-concentração:** o eletrodo foi colocado em uma solução de ácido acético/acetato de sódio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 contendo a espécie de interesse. Para a pré-concentração foram utilizados íons  $\text{Pb}^{2+}$  em concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , e íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em concentração de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Os eletrodos permaneceram em contato com cada solução contendo o analito durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto.

- **Etapa 2 – Redução de íons pré-concentrados:** o eletrodo foi lavado e transferido para a célula eletroquímica contendo o eletrólito suporte (tampão acetato  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 5,0). Sendo submetido à aplicação de um potencial de  $-1,0 \text{ V}$  durante 120 segundos, visando promover a redução dos íons adsorvidos na superfície do eletrodo.

- **Etapa 3 – Redissolução:** na mesma solução, foi realizada a varredura de potencial (redissolução) no sentido anódico. Aplicou-se a técnica de voltametria de redissolução adsortiva por pulso diferencial, com um intervalo de potencial de  $-1,0 \text{ V}$  a  $-0,2 \text{ V}$  para as medidas com íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , e de  $-0,3$  a  $0,3 \text{ V}$  para íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Os parâmetros referentes à técnica de DPV foram: amplitude pulso de  $100 \text{ mV}$ , tempo de pulso de  $25 \text{ ms}$  e velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

- **Etapa 4 – Limpeza:** ao fim da medida, o eletrodo foi transferido para uma solução de limpeza contendo ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , onde permaneceu durante 5 minutos, sob agitação constante. Esta etapa teve como objetivo promover a remoção de íons que eventualmente não tenham sido removidos (oxidados) durante a etapa de redissolução.

### 3.5.1.1 Estimativa da quantidade de íons pré-concentrados no EPCM-BC

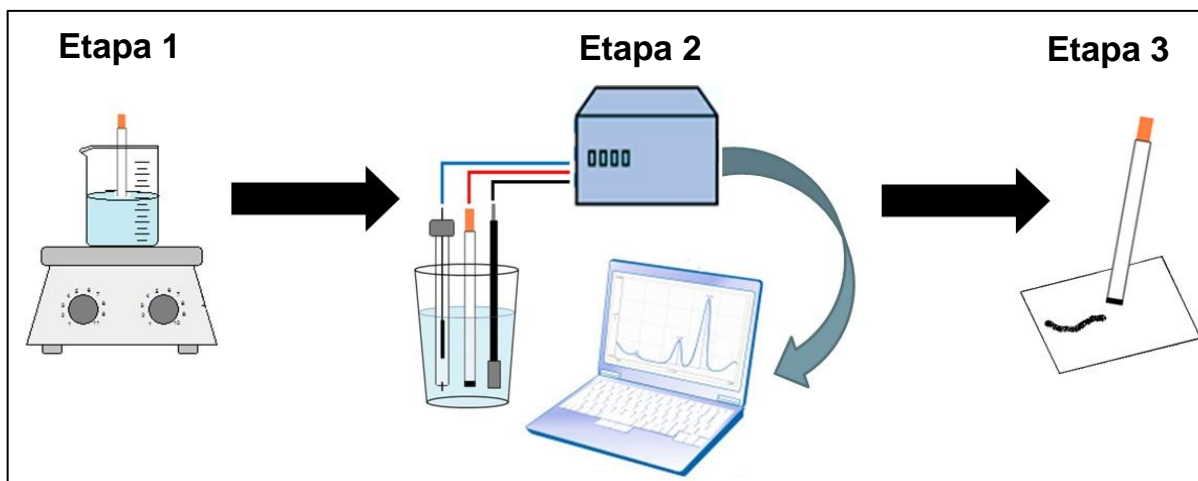
Visando estimar a quantidade de íons pré-concentrados sobre a superfície dos eletrodos, medidas de voltametria de varredura linear com velocidade de varredura de  $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ , foram realizadas para o eletrodo modificado com biochar obtido a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (EPCM-BC400). Para tal, a etapa de pré-concentração foi realizada em solução de ácido acético/acetato de sódio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0. Foram adicionados individualmente os íons  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ou  $\text{Cu}^{2+}$ , em concentrações de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Assim, foram realizados estudos variando o tempo de pré-concentração dos analitos, em um intervalo de 30 s a 30 min, visando investigar a máxima capacidade adsorptiva do biochar, através da obtenção do tempo de equilíbrio. Posteriormente, a partir de dados da quantidade de carga, obtida pela área dos picos de corrente, e da quantidade de íons pré-concentrados na superfície do eletrodo, foi possível investigar o perfil cinético e os mecanismos envolvidos na adsorção dos íons na superfície do biochar.

### 3.5.2 Avaliação Voltamétrica dos EPCM com Biochar na Pré-concentração de Paraquat

O potencial adsorptivo dos eletrodos modificados com biochar também foi avaliado frente a um composto orgânico. Para isso, foi realizado um estudo preliminar utilizando como sonda o pesticida paraquat (1,1'-dimetil-4,4'-bipiridíndicloreto). Para esta investigação o eletrodo modificado com biochar obtido a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (EPCM-BC400) foi comparado a um EPC não modificado.

Posteriormente, para motivos de comparação, foram realizados testes utilizando os EPCM com outras amostras de biochar (BC200, BC300, BC500, BC600 e BC900) e um eletrodo modificado com a biomassa de farelo de mamona não pirolisada (BM). Para tal, o procedimento experimental foi composto por três etapas, conforme pode ser visualizado na Figura 14.



**Figura 14** – Procedimento experimental para a avaliação voltamétrica dos eletrodos frente à pré-concentração de paraquat: pré-concentração do analito, varredura do potencial e limpeza do eletrodo

- **Etapa 1 – Pré-concentração:** visando a pré-concentração do analito, o eletrodo foi colocado em contato com uma solução contendo  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de paraquat. Utilizou-se tempo de pré-concentração de 5 minutos, sem aplicação de potencial (circuito aberto) e sob agitação constante. Como eletrólito foi utilizada uma solução de tampão acetato  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  pH 5,0.

- **Etapa 2 – Varredura do potencial:** posteriormente, o eletrodo foi lavado com água destilada e transferido para a célula eletroquímica contendo o eletrólito suporte (solução de tampão acetato  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  pH 5,0) para a realização das medida voltamétricas. Aplicou-se a técnica de voltametria de pulso diferencial, com varredura de potencial no sentido catódico, e intervalo de potencial de 0,0 V a -1,0 V. Os parâmetros referentes à técnica de voltametria de pulso diferencial foram: amplitude pulso de 25 mV, tempo de pulso de 25 ms e velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

- **Etapa 3 – Limpeza do eletrodo:** por fim, foi realizada uma etapa de limpeza do eletrodo a partir da renovação da superfície, pelo polimento mecânico em papel.

### 3.5.2.1 Otimização dos parâmetros instrumentais visando o desenvolvimento de um método para a determinação de paraquat

Para a otimização dos parâmetros analíticos foi utilizado um EPCM com biochar pirolisado em temperatura de 400 °C. Os estudos foram realizados com o intuito de avaliar parâmetros relacionados à composição da pasta modificada com biochar, solução de pré-concentração, solução de leitura (eletrólito suporte) e ao método instrumental. Para todos os estudos de otimização, aplicou-se a técnica de voltametria de redissolução adsorptiva por pulso diferencial, com amplitude de pulso de 25 mV, tempo de pulso de 25 ms e incremento de potencial de 5,0 mV.

#### 3.5.2.1.1 Composição da pasta de carbono

Pastas de carbono modificadas foram preparadas utilizando diferentes proporções, com variação da quantidade de biochar na faixa de 0 a 40 % (m/m) (0; 5; 10; 15; 20; 25; 30 e 40 %). Para tal, foram fixadas as quantidades de óleo mineral em 25 % (m/m), e como consequência da variação da proporção de modificador, foram também alteradas as quantidades de grafite, na proporção de 35 a 75 % (m/m) (35; 45; 50; 55; 60; 65; 70 e 75).

#### 3.5.2.1.2 Solução de pré-concentração e leitura

Para os estudos da composição das soluções de pré-concentração e de leitura (eletrólito suporte) foram testadas quatro diferentes meios, todos em concentrações de 0,10 mol L<sup>-1</sup>, sendo eles: solução de sulfato de potássio, nitrato de potássio, tampão fosfato e tampão acetato. Ambas as soluções tampão foram preparadas em concentrações finais de 0,10 mol L<sup>-1</sup> e tiveram o pH ajustado com valor igual a 5,0. Posteriormente, para os estudos de pH das soluções de pré-concentração e de leitura, foram utilizadas soluções de ácido acético/acetato de sódio em concentração de 0,10 mol L<sup>-1</sup>, com valores de pH ajustados na faixa de 3,0 a 7,0 (3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,0).



Por fim, foi realizada a avaliação do tempo de pré-concentração de paraquat, ou seja, o tempo em que o eletrodo foi mantido em contato com a solução contendo o analito. Para tal, o EPCM-BC foi submetido à etapa de pré-concentração com variação do tempo de contato na faixa de 30 s a 30 min (30 s; 1, 2, 5, 10, 15, 20 e 30 min). Tais parâmetros foram avaliados mediante a pré-concentração de  $PQ^{2+}$  em duas concentrações diferentes:  $1,0 \times 10^{-5}$  e  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3.5.2.1.3 Parâmetros instrumentais

Os parâmetros instrumentais otimizados e relacionados à avaliação do desempenho da técnica de voltametria de pulso diferencial foram: incremento de potencial, amplitude de pulso e tempo de pulso. Sendo que para a investigação do incremento de potencial foram aplicados valores na faixa de 1,5 a 30 mV (1,5; 3; 6; 9; 12; 15; 22 e 30), o que corresponde à velocidades de varredura entre 5 e  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . A amplitude pulso foi alterada na faixa de 5 a 150 mV (5; 10; 25; 50; 75; 100 e 150 mV) e o tempo de duração do pulso foi aplicado entre 5 e 200 ms (5; 10; 25; 50; 75; 100; 150 e 200 ms).

### 3.5.2.2 Estudo de reprodutibilidade do EPCM-BC

Foram preparados e avaliados 10 eletrodos modificados diferentes, sendo que cada eletrodo foi submetido à etapa de pré-concentração em solução de tampão acetato  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  pH 6,0 contendo paraquat, durante tempo de contato de 5 minutos, sob agitação constante e na ausência da aplicação de potencial. As medidas voltamétricas foram realizadas por voltametria de pulso diferencial, em eletrólito suporte de tampão acetato  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  pH 5,0 e utilizando os parâmetros instrumentais já otimizados.

### 3.5.2.3 Desempenho analítico do método proposto

O sinal de resposta do analito foi avaliado em função da variação da quantidade de paraquat na solução de pré-concentração, onde foram utilizadas concentrações na faixa de  $3,0 \times 10^{-8}$  a  $1,0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>. A pré-concentração de PQ<sup>2+</sup> foi realizada por 5 minutos, em circuito aberto e sob agitação constante. As medidas voltamétricas foram realizadas em triplicata para cada concentração, em solução de tampão acetato pH 5,0. Os parâmetros inerentes à técnica de voltametria de pulso diferencial foram: amplitude de pulso de 75 mV, tempo de pulso de 150 ms e incremento de potencial de 15 mV. Posteriormente, a partir da curva analítica, foi possível a obtenção das figuras de mérito referentes ao método proposto.

### 3.5.2.4 Estudo de substâncias interferentes

Para esta avaliação, foram realizadas medidas de voltametria de pulso diferencial com o EPCM-BC para a determinação de  $3,8 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de PQ<sup>2+</sup> na presença de possíveis substâncias interferentes. Tais compostos foram adicionados separadamente à solução de pré-concentração (tampão acetato 0,10 mol L<sup>-1</sup>, pH 6,0). O estudo foi realizado utilizando duas concentrações distintas em relação aos interferentes, sendo estas 10 e 100 vezes superiores à concentração de paraquat. As espécies inorgânicas estudadas como possíveis interferentes nas concentrações de  $3,8 \times 10^{-6}$  e  $3,8 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> foram: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Para a etapa de pré-concentração de interferentes orgânicos foram utilizados: ácido húmico nas proporções de 1,0 e 5,0 % (m/v); ácido fúlvico de 1,0 e 5,0 % (v/v); ácido ascórbico, frutose, glicose e sacarose foram adicionados em concentrações de  $3,8 \times 10^{-6}$  e  $3,8 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. As avaliações voltamétricas deste estudo seguiram o procedimento de três etapas previamente descrito na sessão 3.4.2, sendo realizadas medidas em triplicata para cada espécie interferente.

### 3.5.2.5 Determinação de paraquat em amostras fortificadas

As análises em amostras foram realizadas utilizando duas matrizes distintas: água potável e água de coco industrializada. As amostras foram fortificadas com  $4,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  de paraquat. Para a pré-concentração do analito, o eletrólito foi preparado na proporção de 1:10 de amostra (água de coco ou água potável) em solução de tampão acetato  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  pH 6,0. O eletrodo foi submetido à etapa de pré-concentração em circuito aberto, durante 5 minutos e sob agitação constante. Em seguida, foram realizadas quatro adições de solução padrão de  $\text{PQ}^{2+}$  na solução de pré-concentração.

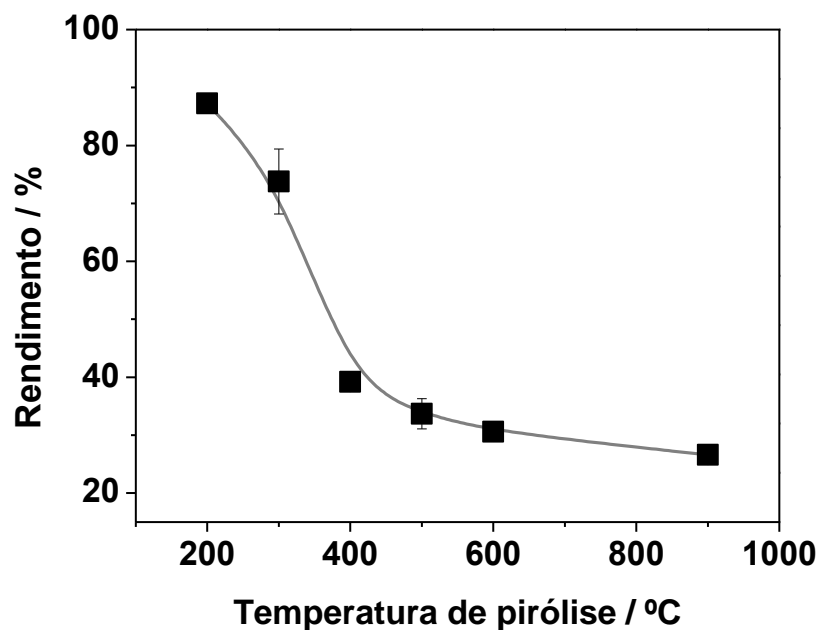
As medidas voltamétricas foram realizadas com aplicação de potencial no sentido catódico, no intervalo de 0,0 a -1,0 V. Utilizou-se a técnica de voltametria de pulso diferencial, em um célula voltamétrica contendo como eletrólito suporte solução de tampão acetato  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 5,0. Foram empregados os parâmetros previamente otimizados: incremento de potencial de 15 mV, amplitude de pulso de 75 mV e tempo de pulso de 150 ms.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIOCHAR

#### 4.1.1 Rendimento do biochar em função da temperatura de preparação

As amostras de biochar foram obtidas sob as mesmas condições de pirólise, com tempo de permanência de 60 min e razão de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , sendo que se diferem quanto à temperatura de pirólise, variando entre 200 e 900  $^{\circ}\text{C}$  (em duplicata para cada condição). Desta maneira, foram obtidas amostras com características distintas, tanto pelo aspecto visual, como a coloração final após aquecimento, quanto pelas características estruturais e morfológicas de cada amostra de biochar. Sendo a temperatura o parâmetro que exerce maior influência no processo de pirólise do biochar [93], a Figura 15 apresenta o percentual de rendimento (m/m) para as amostras de biochar preparadas em diferentes temperaturas pirólise.



**Figura 15** – Rendimento percentual obtido pela preparação de amostras de biochar pirolisadas em diferentes temperaturas de pirólise

É possível perceber que a temperatura de pirólise apresenta grande influência no parâmetro avaliado, sendo que para maiores temperaturas uma maior degradação da biomassa foi observada, levando a um rendimento final de biochar menor. As mudanças mais significativas que ocorrem em relação à decomposição da biomassa através de processos térmicos, podem ser descritas principalmente como: desidratação, pirólise e carbonização.

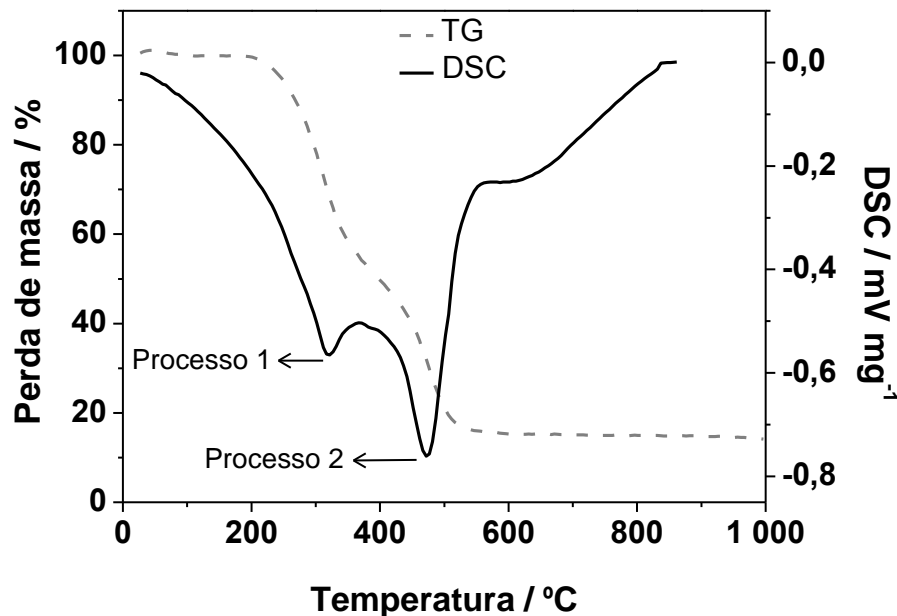
Em temperaturas em torno de 250 °C começa a ocorrer uma perda de massa associada à desidratação da matéria-prima e ligeira despolimerização da celulose, e apenas uma pequena variação de massa é observada nesta região. Acima de 250 °C até a temperatura de 600 °C ocorre a pirólise de forma mais significativa, envolvendo diferentes estágios. Entre 250 e 350 °C ocorre a completa despolimerização da celulose (hidrólise), resultando em uma significativa perda de massa e o aparecimento de uma matriz de carbono essencialmente amorfo. Próximo a 330 °C, os primeiros sinais de carbono aromático são observados, e em torno de 350 °C, começa a ocorrer o crescimento de folhas de grafeno poliaromático [38].

É importante observar que o decaimento do rendimento apresenta-se mais acentuado entre as temperaturas de 300 e 400 °C, sendo que acima desta temperatura a perda de massa não sofre grandes alterações, o que está relacionado com a degradação dos componentes presentes na biomassa, tais como celulose, hemicelulose e lignina. Estes compostos apresentam comportamento distinto com relação à decomposição térmica, que depende da razão de aquecimento do processo de pirólise. Em razão de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>, como no presente trabalho, estima-se que a decomposição da celulose ocorra inicialmente em temperaturas acima de 315 °C, sendo a máxima decomposição verificada em 345 °C [36].

#### 4.1.2 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial são técnicas capazes de fornecer informações sobre o comportamento térmico de amostras proporcionando informações baseadas nas variação de massa (TG) ou mudanças de energia durante o aquecimento (DSC).

Assim, visando verificar as características do comportamento térmico do biochar, a Figura 16 apresenta as curvas obtidas por TG e DSC para a amostra de biochar pirolisada a 200 °C (BC200).



**Figura 16** – Curvas de TG e DSC obtidas para a amostra de biochar preparado a 200 °C (BC200), em atmosfera de nitrogênio

Com base nos resultados podem ser observadas perdas significativas de massa em duas temperaturas distintas, a primeira em torno de 318 °C (Processo 1) onde 51,8 % de massa é perdida, enquanto que a segunda perda de massa corresponde a 33,7 % de massa, e ocorreu em 472 °C (Processo 2).

A degradação é comprovada pela curva DSC, confirmando a existência de um processo exotérmico. Esta diminuição de massa está relacionada à degradação de compostos celulósicos, ainda presentes na amostra, e que estão em concordância com relatos da literatura. O material preparado em baixa temperatura ainda conserva a maior parte da estrutura original da matéria-prima, e isso é confirmado pelas perdas de massa características.

A Tabela 4 apresenta as temperaturas e perdas de massas correspondentes aos dois processos observados a partir das análises termogravimétricas, e registrados para a biomassa não pirolisada (BM) e para as amostras de biochar (BC) obtidas em diferentes temperaturas de pirólise.

**Tabela 4** – Processos térmicos obtidos a partir das medidas termogravimétricas, para as amostras de biomassa (BM) e biochar (BC)

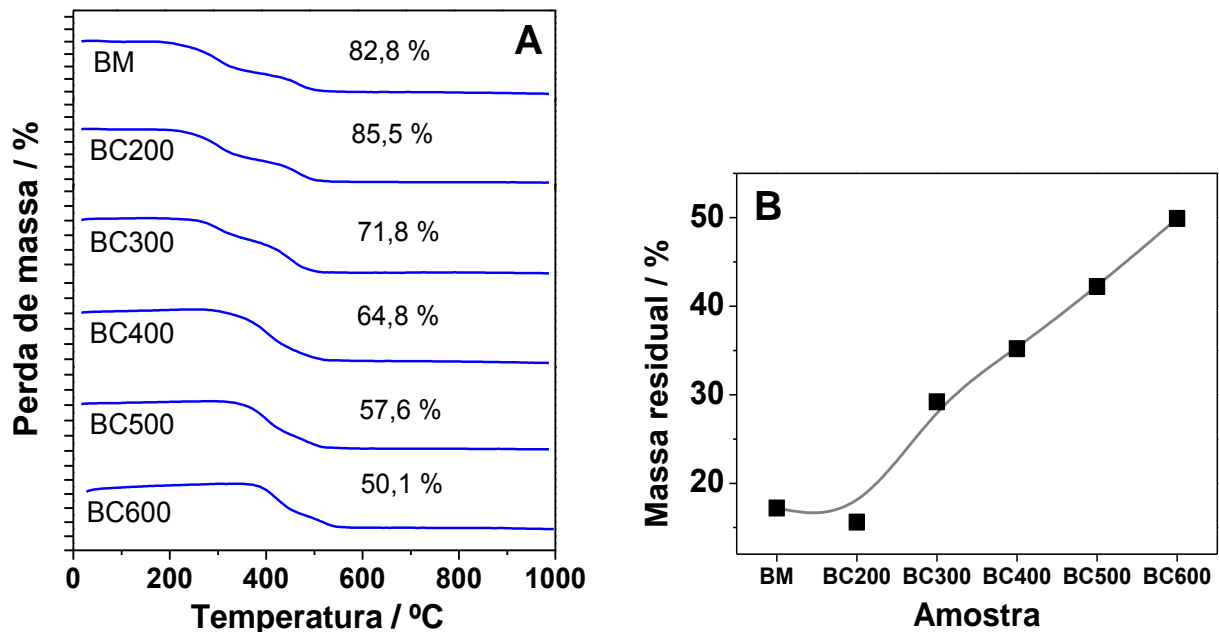
Amostra	Processo 1		Processo 2	
	T (°C)	Perda de massa (%)	T (°C)	Perda de massa (%)
BM	321,2	48,46	477,8	34,38
BC200	319,8	51,82	473,3	33,69
BC300	314,9	29,04	462,8	42,76
BC400	*	*	412,0	64,78
BC500	*	*	408,0	57,62
BC600	*	*	418,5	50,1

\*Processos não registrados.

A decomposição das amostras, caracterizada pelas perdas de massa da Tabela 4, sugerem a existência de dois processos relacionados à degradação dos componentes celulósicos presente nas amostras de origem vegetal. Neste sentido, o primeiro processo pode indicar a decomposição da hemicelulose, que pode iniciar em temperaturas em torno de 300 °C [94].

Sendo assim, as perdas de massa observadas no Processo 1 podem ser atribuídas à degradação da hemicelulose. Entretanto, a diminuição de massa acima de 400 °C, correspondente ao Processo 2, é correlacionada com a decomposição da celulose presente nas amostras. A degradação completa da lignina ocorre em temperaturas mais elevadas e muitas vezes, está associada conjuntamente com a degradação da celulose, entre 400 e 500 °C, não sendo observado um processo específico relacionado à decomposição deste composto.

Complementarmente, a Figura 17-A apresenta os resultados obtidos a partir das análises termogravimétricas, onde é possível observar o comportamento térmico da matéria-prima (BM) em comparação às diferentes amostras de biochar (BC). Na Figura 17-B é demonstrada a relação existente entre as massas residuais resultante das medidas de TG em função das respectivas amostras.



**Figura 17** – Curvas termogravimétricas para as amostras de biomassa (BM) e de biochar preparados em diferentes temperaturas (BC), com razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , em atmosfera de nitrogênio (A). Massa residual resultante da análise termogravimétrica para as amostras de biomassa e biochar (B)

As curvas termogravimétricas obtidas indicaram que a perda de massa está em concordância com a variação de temperatura empregada na pirólise de cada amostra de biochar. Como observado, as maiores perdas de massa foram registradas para as amostras preparadas em menores temperaturas de pirólise, diminuindo com o aumento da temperatura utilizada na produção do biochar. A degradação das amostras e conseqüente perda de massa estão relacionadas à decomposição de matéria orgânica remanescente no material produzido [27], sendo que nas amostras preparadas em temperaturas de 200 e 300 °C e na biomassa, é possível observar sinais de perda de massa referentes à hemicelulose.

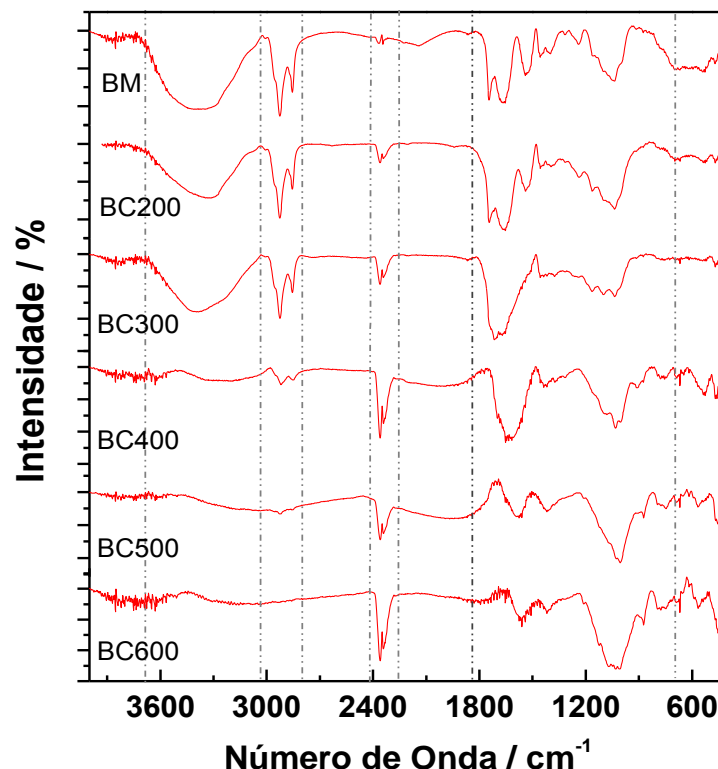
Nas amostras preparadas em temperaturas acima de 400 °C a degradação da hemicelulose não é observada, sugerindo que amostras preparadas em temperaturas mais elevadas já sofreram uma perda significativa deste composto. Assim, para estas amostras observa-se apenas a degradação da celulose, na faixa de temperatura entre 400 e 500 °C. É importante salientar que, mesmo as amostras preparadas em temperaturas mais elevadas, ainda apresentam perdas significativas em temperaturas acima de 400 °C, o que sugere que a matéria orgânica inicial é apenas parcialmente decomposta durante a preparação do biochar.



Amostras preparadas em temperaturas menores não apresentaram a decomposição causada pelo processo de pirólise, este fato torna-se mais evidente observando os resultados obtidos para o biochar obtido em 200 °C. Tanto a amostra BC200 quanto a biomassa apresentaram valores próximos, sendo que ambas não apresentaram diferenças significativas em relação ao processo de pirólise.

#### 4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Medidas de espectroscopia na região do Infravermelho forneceram informações referentes aos grupos funcionais presentes na superfície do material preparado. Os espectros de FTIR obtidos para as amostras de biomassa (BM) e de biochar (BC) produzido a diferentes temperaturas são mostrados na Figura 18.

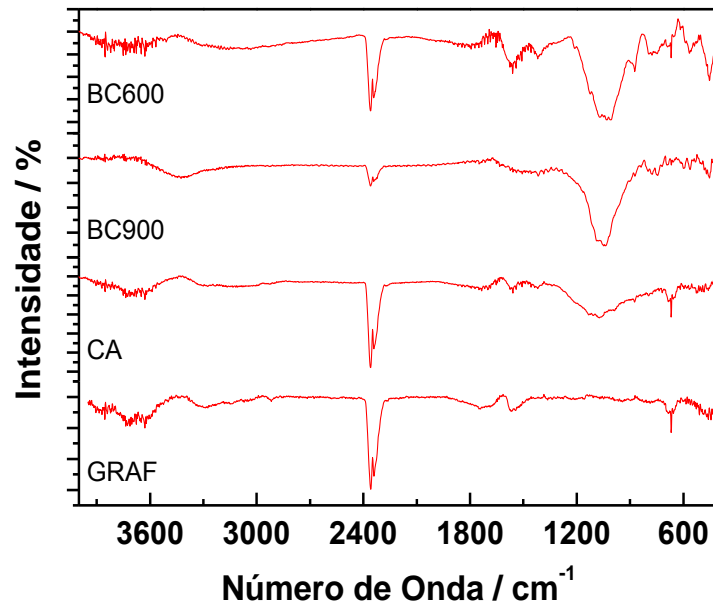


**Figura 18** – Espectros FTIR para as amostras de biomassa (BM) e biochar (BC) obtidas em diferentes temperaturas de pirólise

Os espectros de FTIR obtidos para as amostras de biochar (Figura 16) são caracterizados por várias bandas principais, como de estiramento da ligação OH em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  [95], claramente visível nas amostras de BM e de BC pirolisado em temperaturas inferiores a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A intensidade dessa banda diminui significativamente e se torna ausente nos espectros de BC500 e BC600. Esse comportamento pode ser atribuído principalmente à desidratação da biomassa com o aumento da temperatura de pirólise [96]. Vibrações entre  $3000$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento C-H [97], degradados com o aumento da temperatura. Estes resultados podem ser relacionados com os obtidos com a termogravimetria das amostras de biochar, onde existem indícios que a hemicelulose e a celulose são degradadas de forma mais acentuada em temperaturas acima de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  [98].

Na região de  $2400$  a  $2200\text{ cm}^{-1}$  tem-se o pico relacionado à absorção de  $\text{CO}_2$ . Bandas entre  $1800$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a grupamentos C=O, pertencentes a ácidos carboxílicos ou cetonas. Contudo, também é possível correlacionar estas regiões a vibrações aromáticas, correspondentes ao estiramento C=C aromático [99]. Em  $1500$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  é possível observar bandas referentes a deformações C-H, e em  $1440\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a uma região onde vários grupos funcionais podem apresentar absorção. Sua intensidade aumenta de forma consistente, sugerindo que ela se origina principalmente a partir de componentes aromáticos, provavelmente, a vibração C=C [100]. Vibrações entre  $1400$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  podem corresponder à presença de grupamentos hidroxilas presentes em fenóis e ácidos carboxílicos [101]. Uma banda de intensidade média é verificada entre  $1000$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ , característica do estiramento assimétrico C-C-O (ou C-O-C) que pode ser atribuído à presença de componentes celulósicos da amostra. Por fim, para as amostras obtidas em temperatura superior a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , picos de baixa intensidade correspondentes a C-H aromático podem ser atribuídos na região em torno de  $870\text{ cm}^{-1}$  [102].

A fim de obter maiores informações quanto a grupamentos remanescentes no material pirolisado a temperaturas mais elevadas, a amostra BC600 (pirolisada a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) foi submetida à pirólise em temperatura de  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante o período de 30 minutos. Na Figura 19, é possível comparar a perda de alguns grupos funcionais entre as amostras de biochar a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com o carvão ativado e o grafite.



**Figura 19** – Espectros de FTIR obtido para amostras de biochar (BC), grafite (GRAF) e carvão ativado (CA)

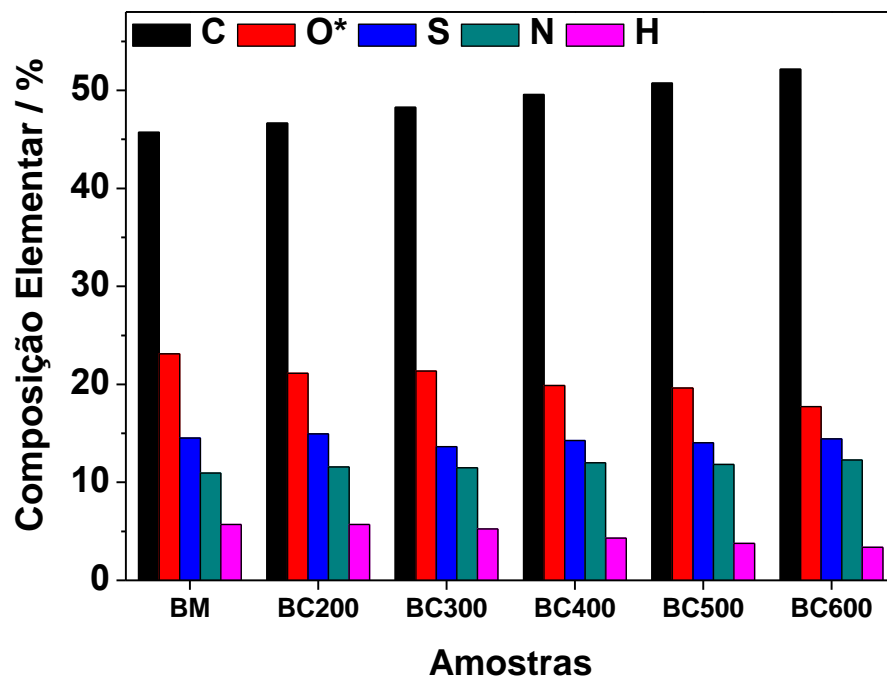
Comparando as amostras de biochar preparadas em 600 e 900 °C com o carvão ativado e o grafite é possível verificar que, com o aumento da temperatura, as amostras apresentam características espectrais diferentes, ou seja, parte dos grupamentos funcionais do biochar é degradada e as amostras começam a exibir um comportamento espectral semelhante ao carvão ativado.

O aumento da temperatura de pirólise influenciou significativamente na degradação, ou “perda”, de grupos de carbono alifático presentes nas amostras, comprovado pela diminuição da intensidade das bandas de C-C alifático nos espectros de FTIR. Conseqüentemente, grupamentos C=C (aromáticos) continuam presentes nas amostras submetidas ao tratamento térmico, em temperaturas elevadas de pirólise, o que pode também ser observado nos espectros de FTIR obtidos para as demais amostras de biochar (Figura 18).

Com relação ao espectro do grafite (GRAF) é possível constatar que este apresenta uma quantidade bastante reduzida de grupamentos em comparação às demais amostras. Isso é devido, principalmente, às elevadas temperaturas utilizadas na obtenção do grafite [27].

#### 4.1.4 Análise Elementar

As quantidades elementares presentes nas amostras do biochar foram obtidas mediante a análise elementar CHNS-O, os resultados estão apresentados na Figura 20. Para efeito de comparação esta análise também foi realizada para as amostras de biomassa não pirolisada, carvão ativado e grafite.



**Figura 20** – Composição percentual elementar de CHNS-O obtidas para as amostras de biomassa, biochar, carvão ativado e grafite

É possível observar que com o aumento da temperatura de pirólise, as amostras de biochar apresentaram maiores teores de carbono, sendo registrado um aumento de 6,44 % (m/m) em relação à biomassa e a amostra pirolisada a 600 °C. Concomitantemente, foram registradas mudanças menos significativas nos conteúdos de H, N, S e O. Sendo que a diminuição dos teores de oxigênio e hidrogênio, com o aumento da temperatura, é uma consequência de reações que ocorrem durante o processo térmico, caracterizando a pirólise como um fenômeno drástico de desidratação, descarboxilação e condensação [24].

A diminuição dos teores de enxofre com o aumento da temperatura pode ser explicada pela volatilização desse composto durante o processo de pirólise. Para as

amostras de biomassa e biochar não foram observadas variações significativas de enxofre entre as amostras.

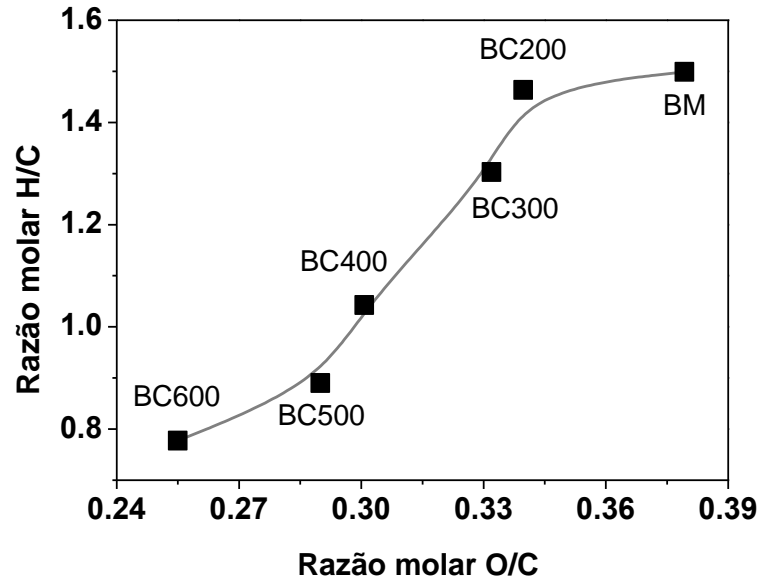
Knudsen e colaboradores [103] relataram que a decomposição térmica de enxofre para a fase de vapor, durante a pirólise, ocorreria com maior influência em temperaturas próximas a 700 °C. Também é descrito que certas matérias-primas orgânicas apresentam maior resistência à quebra de ligações envolvendo enxofre, o que torna o enxofre menos disponível para eventuais ligações com outros compostos [104].

O conteúdo total de nitrogênio presente nas amostras sofreu uma pequena variação de 1,35 % (m/m), considerando os teores registrados entre a amostra BC600 e a biomassa não pirolisada. Esta pequena variação é concordante com a literatura, onde as perdas de nitrogênio podem ser atribuídas a emissão de compostos voláteis, tais como  $\text{NH}_3$  e  $\text{N}_2$  [105].

De maneira geral, os conteúdos elementares de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio das amostras de biomassa e biochar estudadas se mostraram semelhantes às amostras de biochar produzidas a partir de outras biomassas reportadas pela literatura, tais como de sementes de cártamo, casca de laranja, serragem de pinho, talo de milho, palha de arroz e algodão [106-108].

Assim, a partir das relações de proporção das quantidades elementares foi possível obter informações a respeito do grau de aromaticidade e de polaridade das amostras de biomassa e biochar. A relação H/C está relacionada ao grau de aromaticidade da amostra e é associada à quantidade de matéria orgânica presente na amostra. Já a razão O/C é indicativa do conteúdo de grupos polares presentes na superfície do material, permitindo descrever o grau de hidrofobicidade da amostra [109].

A partir dos resultados das composições elementares obtidas das amostras, foram realizados os cálculos pertinentes para a obtenção das proporções molares H/C e O/C, comumente representadas pelo Diagrama de Van Krevelen, conforme apresentado na Figura 21.



**Figura 21** – Diagrama de Van Krevelen referente às razões molares das amostras de biomassa e biochar

O diagrama da Figura 21 indica que os valores de H/C e O/C apresentam uma tendência decrescente com o aumento da temperatura de pirólise. As razões molares H/C e O/C tendem a ser maiores em amostras obtidas em temperaturas inferiores e na matéria prima não pirolisada (biomassa). O perfil de variação H/C e O/C pode ser atribuído a fatores relacionados principalmente com as alterações ocorridas na composição do biochar durante a pirólise de biomassa. A partir desse processo, tem-se a remoção de alguns grupos funcionais presentes na superfície do material, tais como estruturas carbônicas alifáticas, grupamentos oxigenados e hidrogenados. Conseqüentemente, ocorre a condensação e o aumento de grupamentos aromáticos (C=C) [27, 96, 97]. Dessa forma, as amostras de biochar obtidas em temperaturas mais elevadas tendem a possuir maior aromaticidade e apresentam-se menos polares, o que leva a um caráter mais hidrofóbico em comparação às amostras pirolisadas em temperaturas menores [110].

#### 4.1.5 Análise pelo Método de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.)

Ensaio realizado pelo método de B.E.T. forneceu informações relacionadas à caracterização de porosidade e área superficial das amostras. O aumento da porosidade e da área de superfície pode afetar significativamente os processos de adsorção que ocorrem na superfície dos materiais submetidos a

tratamentos térmicos, tal qual a pirólise. Assim, pode-se estabelecer uma correlação entre as características elementares e de rendimento dos produtos finais obtidos, e a variação de área superficial e porosidade.

A área superficial pode ser dependente da perda de massa e do teor de carbono, registrados com a variação de temperatura de obtenção em relação à biomassa não pirolisada [111]. A porosidade (volume e diâmetro de poros) é dependente da matéria-prima de origem utilizada para a obtenção do biochar, e também das condições experimentais empregadas no processo de pirólise, principalmente da temperatura. Assim, em temperaturas elevadas, ocorre maior degradação das amostras, levando a formação de estruturas mais condensadas, com isso ocorre também à formação de poros [27, 112].

A Tabela 5 apresenta os resultados de B.E.T. obtidos para as amostras de biomassa (BM), biochar (BC), carvão ativado (CA) e grafite (GRAF).

**Tabela 5** – Caracterização superficial das amostras obtidas por análises de B.E.T.

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume de Poros (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro de Poros (nm)</b>
BM	1,28	8,33 x 10 <sup>-4</sup>	2,61
BC200	2,53	8,55 x 10 <sup>-3</sup>	1,35
BC300	1,01	1,41 x 10 <sup>-3</sup>	5,61
BC400	1,10	1,51 x 10 <sup>-3</sup>	5,53
BC500	1,19	1,68 x 10 <sup>-3</sup>	5,64
BC600	1,82	3,14 x 10 <sup>-3</sup>	6,92
BC900	124	9,89 x 10 <sup>-2</sup>	3,18
CA	606	4,08 x 10 <sup>-1</sup>	2,69
GRAF	7,15	1,53 x 10 <sup>-2</sup>	8,58

Em geral, a área superficial e a porosidade do biochar tendem a aumentam com o aumento da temperatura de pirólise. Entretanto, para o presente estudo, estas mudanças não apresentaram uma variação tão significativa entre as amostras, até a temperatura de 600 °C. Neste sentido, para a biomassa (BM) observou-se um valor de área superficial de 1,28 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, enquanto que para a amostra obtida a 600 °C (BC600) este valor foi de 1,82 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Para os ensaios realizados com a amostra BC900 foram constatadas as maiores variações, sendo observado um aumento do volume de poros mais pronunciado que às demais amostras de biochar, e uma diminuição de seu diâmetro, sendo este valor comparável ao diâmetro do carvão ativado. Isso sugere que as características superficiais de área e porosidade foram mais influenciadas em elevadas temperaturas de pirólise, sobretudo para a temperatura de 900 °C.

Esta sutil variação em relação à porosidade das amostras pode ser uma indicação de que a taxa de formação de poros excedeu a taxa de destruição dos mesmos [113]. O que foi também evidenciado por Ghani e colaboradores [102], onde o aumento da área superficial não ocorreu até a temperatura de pirólise ter alcançado 850 °C. Angin [106] constatou uma diminuição no volume de poros em amostras de biochar pirolisadas acima de 500 °C. Amostras de biochar pirolisadas por Rezende e colaboradores [26], utilizando a mesma matéria-prima e condições de pirólise semelhantes a este estudo, apresentaram área superficial de  $1,58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e volume de poro de  $1,63 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Novak e colaboradores [105] registraram valores de área superficial de 0,52 e  $1,22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para biochar de amendoim obtido em temperaturas de 400 e 500 °C, respectivamente. Isso demonstra que os valores do presente trabalho estão em concordância com os reportados pela literatura.

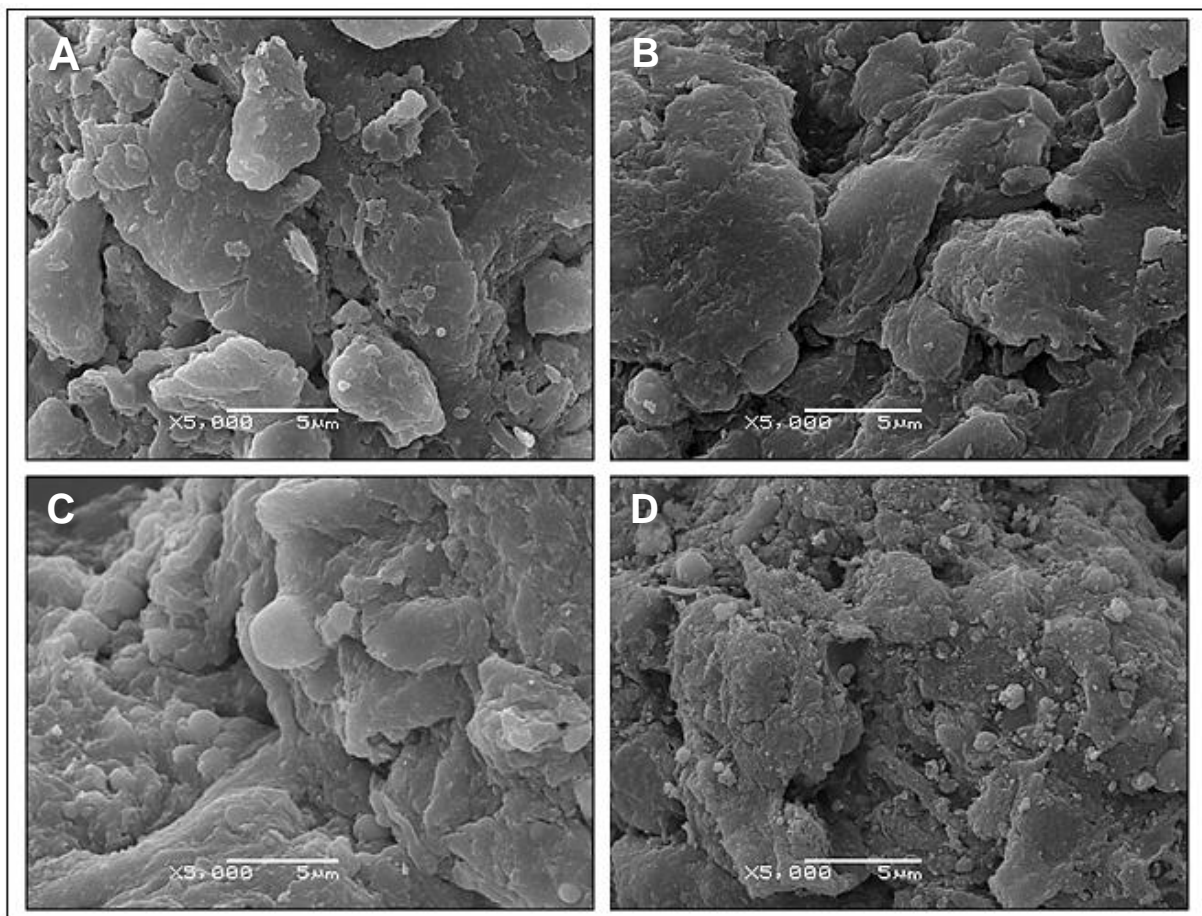
Em relação ao diâmetro de poros, as amostras podem ser classificadas como sendo microporosas, mesoporosas e macroporosas, com diâmetro menor do que 2 nm, entre 2 e 50 nm, e maiores que 50 nm, respectivamente [114]. Assim, as amostras foram caracterizadas por apresentarem superfície mesoporosa, com exceção da amostra anômala BC200 que apresentou poros com diâmetro menor do que 2 nm, classificada como microporosa.

Com relação ao grafite, nota-se que o mesmo apresentou elevada área superficial e porosidade em comparação às amostras de biochar. Isso pode ser explicado em razão da obtenção do grafite ocorrer em temperaturas em torno de 2.000 °C, o que contribui para as características observadas. Além da influência dos processos de pirólise, a ativação do material pode ser também eficiente e contribuir para o aumento da área superficial e da porosidade. O que pode explicar a caracterização observada para o carvão ativado (CA), que apresentou uma área superficial elevada de  $606 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , e volume de poro de  $4,08 \times 10^{-1} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

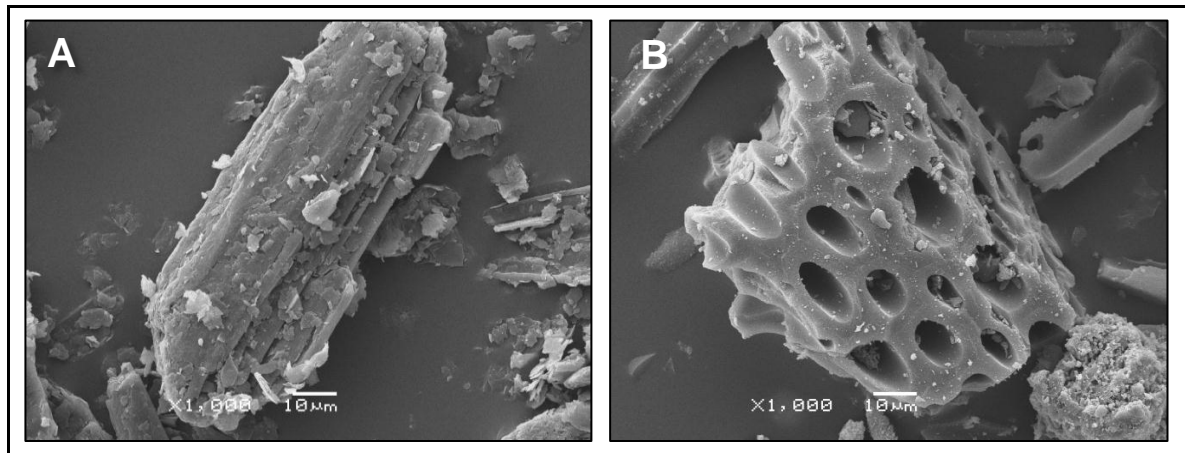


#### 4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Foram realizadas análises de MEV a fim de obter imagens para verificar as características morfológicas superficiais das amostras de biomassa e biochar, produzido em temperaturas diferentes. Também foram analisadas amostras de carvão ativado e grafite para fins comparativos. Na Figura 22 são mostradas as imagens representativas obtidas por MEV para as amostras de biochar (BC) obtidas em temperaturas de 200 °C, 400 °C, 600 °C e 900 °C, com ampliação de 5.000 vezes. Comparativamente, na Figura 23 são apresentadas as imagens de MEV obtidas para as amostras de grafite (GRAF) e carvão ativado (CA), com ampliação de 1.000 vezes.



**Figura 22** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com ampliação de 5.000 vezes, para as amostras de biochar BC200 (A), BC400 (B), BC600 (C) e BC900 (D)



**Figura 23** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com ampliação de 1.000 vezes, para as amostras de grafite (A) e carvão ativado (B)

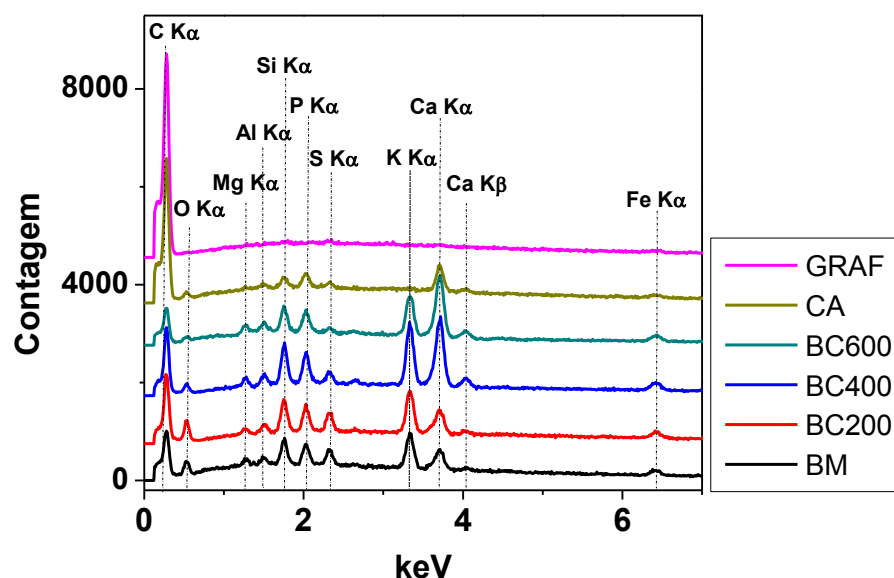
A partir das imagens de MEV das Figuras 22 e 23, é possível observar uma influência da temperatura de pirólise com a distribuição do tamanho das partículas nas amostras de biochar. Percebe-se que o aumento da temperatura ocasionou uma diminuição do tamanho das partículas, o que é concordante com o aumento de área superficial registrado pelos resultados da análise de B.E.T. (Tabela 5). Partículas de tamanhos menores são observadas com maior nitidez na amostra de biochar BC900 (Figura 22-D), submetida a maior degradação durante a pirólise. Sabendo que as alterações morfológicas no biochar ocorrem durante as reações de formação do material, com o aumento da temperatura de pirólise, ocorre a degradação térmica e a fusão de alguns compostos, promovendo assim algumas mudanças estruturais da superfície do material [27, 115].

Além disso, pode-se notar que as amostras de biochar apresentaram um perfil morfológico distinto em comparação ao grafite e ao carvão ativado, o que pode estar relacionado com as condições experimentais adotadas para a obtenção destes materiais. No caso do grafite, tem-se o emprego de temperaturas de pirólise elevadas, o que ocasiona a grafitização do material final, diferentemente do processo utilizado para a obtenção do biochar.

O fato da imagem de MEV obtida para o carvão ativado (CA) apresentar uma morfologia distinta pode estar relacionado ao seu processo de obtenção ser também diferente da pirólise utilizado neste trabalho. Com isso, em comparação às demais amostras, pode-se observar que a amostra de carvão ativado apresenta uma elevada área superficial e porosidade, com volume de poros médio de  $4,08 \times 10^{-1} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , resultante de sua ativação superficial, por processos físicos e/ou químicos.

Assim, com a ativação física, por exemplo, a área de superfície aumenta proporcionalmente com o aumento do tempo de ativação, e também com a maior perda de massa durante o processo. Tal fato justifica as características superficiais observadas no carvão ativado [111, 116].

Em seguida, medidas de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas visando à identificação da composição química qualitativa das amostras. Na Figura 24 são apresentados os espectros de EDS para as amostras de biomassa (BM), biochar (BC), grafite (GRAF) e carvão ativado (CA).



**Figura 24** – Espectros de EDS referentes às amostras de biomassa e biochar, em comparação ao carvão ativado e o grafite, no intervalo de 0,0 a 7,0 keV

A superfície química do biochar é bastante variada, como esperado a partir de sua composição heterogênea. Assim, a superfície do material pode apresentar propriedades hidrofílicas, hidrofóbicas, ácidas e básicas, cujas contribuições para a reatividade do biocarvão estão relacionadas com a matéria-prima e o processo de empregado para a obtenção do biochar [27]. Pelos espectros de EDS da Figura 24, tanto a biomassa, quanto as amostras de biochar apresentaram composição semelhante, com presença de carbono, oxigênio e alguns compostos inorgânicos, como magnésio, alumínio, silício, fósforo, enxofre, potássio, cálcio e ferro. Estes compostos são comumente encontrados em amostras de biochar obtidos a partir de matérias-primas provenientes de biomassa vegetal [117].

Assim, é possível observar a presença de uma grande variedade de compostos com teor mineral, tais como quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), silicatos, calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) e cloretos. Além destes, podem também ser encontrados outros compostos em menores quantidades, como fosfatos, sulfatos, nitratos, óxidos e hidróxidos de cálcio, magnésio, alumínio, titânio, manganês, zinco e ferro [118].

A amostra de carvão ativado apresentou-se composta basicamente por carbono e alguns outros elementos como: alumínio, silício, fósforo, enxofre, cálcio e ferro. Estes compostos podem ter origem da própria matéria-prima e também dos processos de ativação a que o carvão foi submetido, seja por fenômenos físicos e/ou químicos [27, 41].

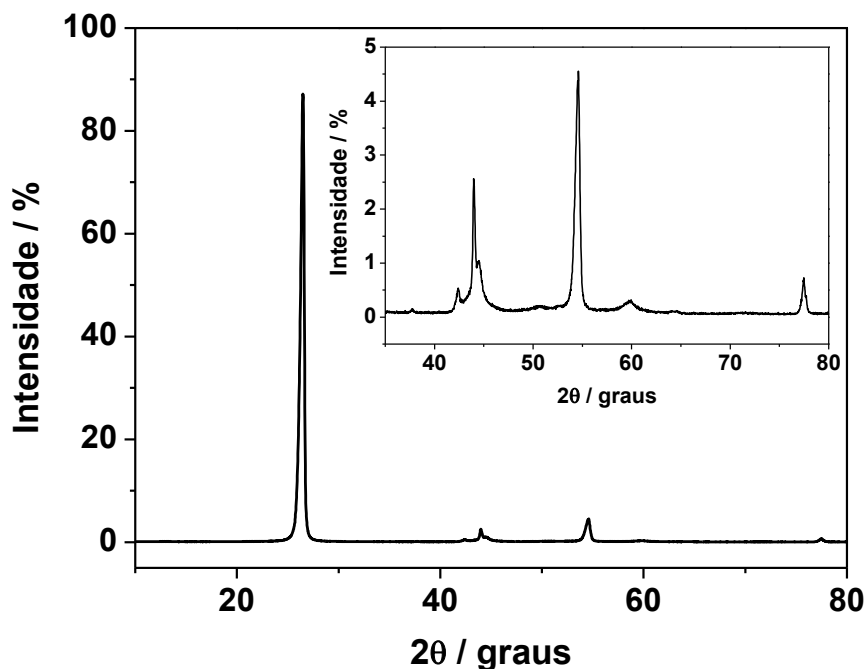
Já o grafite apresentou composição predominante de carbono, sem a presença de outros compostos. A obtenção de grafite exige que as amostras sejam submetidas a temperaturas superiores às utilizadas para a produção de biochar, acima de 2.000 °C. A partir desse processo, a maioria dos compostos é degradada pela ação do tratamento térmico, e a estrutura torna-se composta predominantemente por carbono e hidrogênio [27, 32].

#### 4.1.7 Difractometria de Raios-X

A difratometria de raios-X permitiu a análise de substâncias cristalinas, através da emissão de um feixe de elétrons, com rotações em torno de três planos perpendiculares à amostra. Assim, é possível investigar características como planos cristalográficos, distâncias interplanares, densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, sendo também possível obter informações referentes à composição química da amostra analisada [119].

As amplitudes dos picos de um difratograma de raios-X são dependentes dos planos cristalográficos, que por sua vez dependem dos índices de Miller ( $hkl$ ). As posições dos picos estão ligadas ao ângulo de difração de raios-X sobre o átomo, que é característico de cada elemento, e permite a identificação da composição da amostra [120].

A técnica foi aplicada para determinação das características cristalográficas de amostras de biomassa e biochar, bem como de grafite e carvão ativado. Para tal, um feixe de elétrons, com angulação de  $2\theta$ , foi aplicado em uma faixa de 10 a  $80^\circ$ . Muitas fases sólidas cristalinas apresentam um padrão de difração de raios-X, o que compõe a base para sua identificação [121]. A partir disso, utilizou-se o difratograma da amostra de grafite, juntamente com o seu padrão de difração, para posterior comparação com as amostras de biomassa e biochar. Os resultados obtidos a partir da análise de difração de raios-X da amostra de grafite encontram-se na Figura 25.



**Figura 25** – Difratograma de raios-X referente à amostra de grafite, com angulação do feixe de  $2\theta$ , em uma faixa de 10 a  $80^\circ$ , com ampliação da região entre 35 e  $80^\circ$

Observando o difratograma de raios-X apresentado na Figura 25, referente à amostra de grafite, é possível fazer a atribuição dos sinais de acordo com o padrão de difração cristalográfico correspondente ao carbono grafite. Assim, os sinais obtidos foram confirmados para o referido composto, que apresenta uma estrutura cristalina hexagonal, com plano cristalográfico 002 e distância interplanar de  $3,37 \text{ \AA}$  [122].

No difratograma da amostra de grafite, é possível observar um pico com maior intensidade em  $26,43^\circ$ , além de outros sinais de menor intensidade, que podem ser visualizados com melhor resolução através da ampliação realizada para a

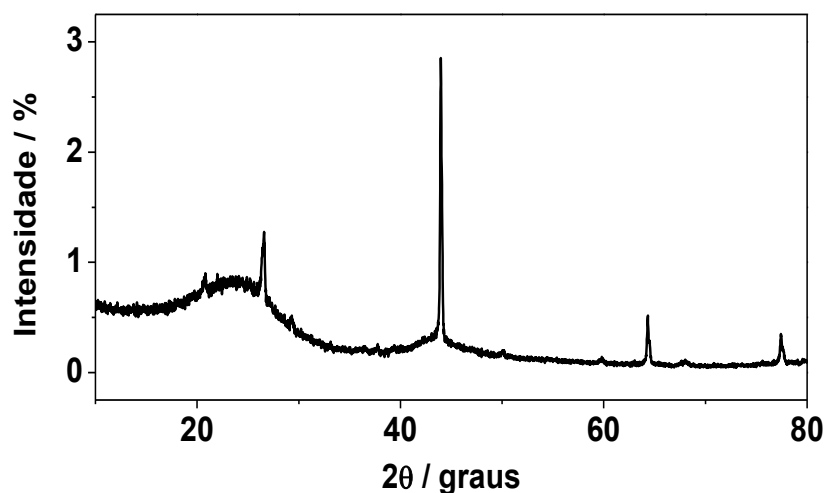
região de 35 a 80°. Tais sinais encontram-se nas regiões de 42,36; 44,46; 54,51; 59,98 e 77,40°, e podem ser comparados ao perfil cristalográfico do grafite, conforme apresentado pela Tabela 6, confirmando assim a composição de tal amostra.

**Tabela 6** – Padrão de difração referente ao carbono grafite

<b>2θ (graus)</b>	<b>Intensidade (%)</b>
26,426	100
42,361	2,0
44,462	3,0
54,512	8,0
59,983	2,0
77,400	2,0

Fonte: Gay e Gasparoux [122].

Em seguida, foi também analisado o perfil cristalográfico referente à amostra de carvão ativado (CA), visando a sua comparação com as amostras de biomassa (BM) e biochar (BC). O difratograma de raios-X referente a esta amostra pode ser observado na Figura 26.



**Figura 26** – Difratograma de raios-X referente à amostra de carvão ativado, com angulação do feixe de 2θ, em uma faixa de 10 a 80°

A partir do difratograma de raios-X obtido para o carvão ativado, é possível notar que a amostra apresentou picos relacionados à presença de compostos minerais, principalmente de silicatos. Sendo que a maioria destes sinais puderam ser atribuídos ao carbeto de silício (SiC), encontrados nas regiões de 44,03; 64,38 e 77,40°, conforme pode ser confirmado pelo padrão de difração cristalográfico deste composto (Tabela 7). Com isso, o maior indicativo da presença de carbeto de silício na amostra foi atribuído ao pico observado em 44,03°, correspondente a maior intensidade de sinal.

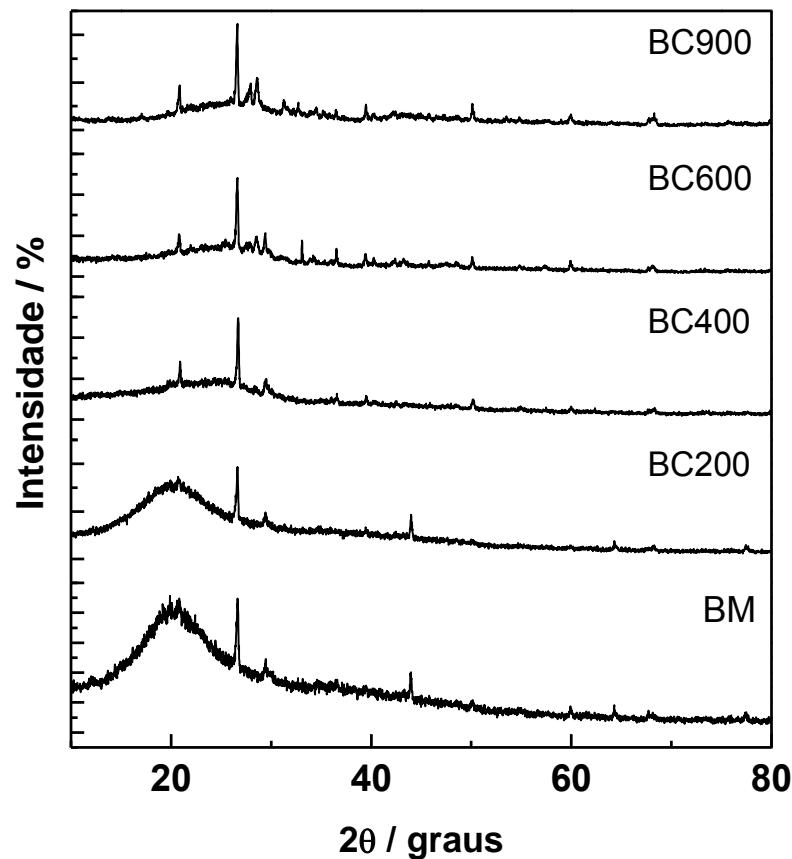
**Tabela 7** – Padrão cristalográfico referente ao carbeto de silício

<b>2<math>\theta</math> (graus)</b>	<b>Intensidade (%)</b>
37,490	15
44,029	100
64,378	41
77,400	18
81,506	2,0
98,345	7,0
111,302	6,0
115,863	10

Fonte: Yao e colaboradores [123].

Outros picos foram considerados para o quartzo em 26,60°, carbono grafite na mesma região de 77,40°, sendo também encontrados outros compostos minerais provenientes de cálcio, alumínio e ferro. Além disso, na região próxima a 20° é observado um halo amorfo, sem picos definidos, o que é característico de materiais que ainda apresentam uma estrutura não organizada.

Com isso, tendo como referência os difratogramas correspondentes às amostras de carvão ativado e grafite, cuja estrutura cristalina apresenta um padrão de difração já consolidado pela literatura, pode-se realizar uma comparação com as amostras de biomassa e biochar obtido em diferentes temperaturas de pirólise. Os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras de biomassa (BM) e biochar (BC) encontram-se na Figura 27.



**Figura 27** – Difratomogramas de raios-X referentes às amostras de biomassa e biochar, com angulação do feixe de  $2\theta$ , em uma faixa de 10 a  $80^\circ$

Os perfis de difração de raios-X para as amostras de biomassa (BM) e biochar (BC) exibem alta intensidade de radiação de fundo, o que indica que tais amostras possuem quantidades significativas de material amorfo. Além da estrutura do biochar apresentar-se essencialmente de natureza amorfa, também podem conter estruturas cristalinas relacionadas, principalmente, a compostos aromáticos e minerais inorgânicos [124].

Com relação às amostras de biomassa (BM) e biochar obtido a  $200^\circ\text{C}$  (BC200) pode-se observar a existência de um halo na região próxima a  $20^\circ$ , característica comumente observada em materiais carbonáceos e que está associada à presença de carbono amorfo, ou seja, que não possui cristalinidade. Este halo diminui gradativamente com o aumento da temperatura de pirólise, o que leva a um aumento da proporção de carbono aromático, tornando a estrutura mais organizada [27].

Em contrapartida, as amostras pirolisadas em temperaturas mais elevadas, BC600 e BC900, apresentaram um perfil cristalográfico que se assemelhou ao



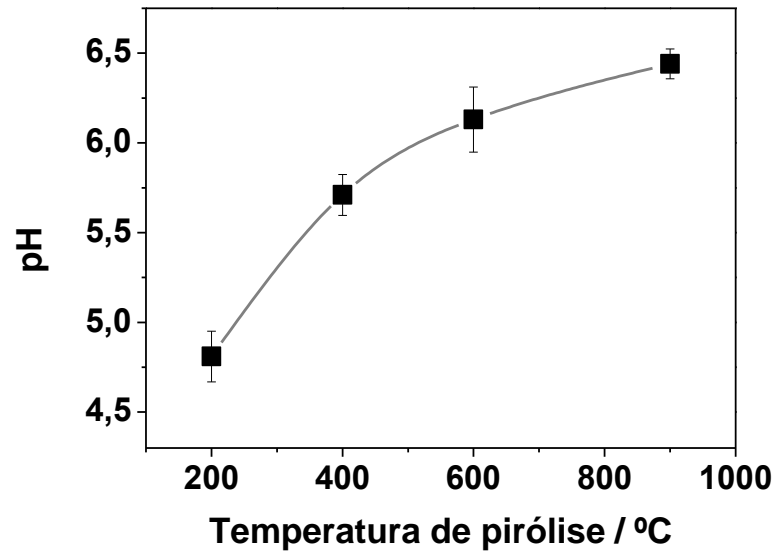
carvão ativado (CA), o que pode ser explicado pelas elevadas temperaturas a que este material é também submetido.

Assim, foi possível correlacionar os perfis cristalográficos das amostras de BM e BC com os padrões de referência reportados para o grafite e o carvão ativado. Sendo que o pico em  $26,43^\circ$  pode ser um indício da presença de carbono grafite nas amostras testadas. Contudo, é importante constatar a existência de um pico de baixa intensidade, em  $26,6^\circ$  e que está associado ao quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), presente na sua fase mineral [125]. Cabe salientar que a posição angular em que o sinal referente ao grafite é visualizado com maior intensidade ( $26,43^\circ$ ), poderia estar sobreposta a linha mais intensa de difração do  $\text{SiO}_2$  ( $26,6^\circ$ ). A partir disso, acredita-se que para as temperaturas utilizadas na obtenção das amostras de biochar não ocorre um processo de grafitação significativo, o qual ocorre em temperaturas de pirólise mais elevadas.

Outros sinais puderam ser atribuídos, principalmente, a presença de compostos de origem mineral, tais como sulfetos e fosfatos de silício, cálcio, potássio e magnésio. Devido ao fato da matéria-prima utilizada para a obtenção do biochar ser proveniente de uma matriz vegetal complexa, esta apresenta uma elevada quantidade de minerais inorgânicos, conforme também pode ser comprovado e observado pela análise de EDS das amostras de biochar (Figura 24).

#### 4.1.8 Estimativa de Grupos Ácidos Superficiais: Titulações de Boehm

Anteriormente à realização das titulações, visando a estimativa de grupos ácidos superficiais, as amostras de biochar foram dispersas em água deionizada, deixadas em contato e o pH resultante foi medido. Esse experimento foi realizado com o objetivo de observar a variação deste parâmetro em relação ao aumento da temperatura empregada durante o processo de pirólise. Os resultados obtidos para estes ensaios são representados pela Figura 28.



**Figura 28** – Variação do pH das amostras de biochar em função do aumento da temperatura de pirólise

A variação do pH das amostras de BC está associada ao aumento da temperatura empregada para sua obtenção, ocasionando um decréscimo da acidez superficial das amostras [126]. Ahmad e colaboradores [50] também observaram resultados semelhantes para biochar produzido em temperaturas mais elevadas. Shinogi e Kanri [127] demonstraram que o aumento do pH está relacionado com a degradação de hemicelulose e celulose durante a pirólise, o que pode ocasionar uma liberação de sais alcalinos e, conseqüentemente, uma diminuição nos valores de pH das amostras.

Uma variação maior em relação aos valores de pH pode ser observada para as amostras pirolisadas entre 200 e 400 °C, o que pode estar associada a maior degradação da biomassa nesta faixa de temperatura [48]. Paralelo a isso, a variação dos valores de pH pode ter sido ocasionada pela degradação de alguns grupos superficiais que apresentam caráter ácido, tais como carboxilas (-COOH) e hidroxilas (-OH), e que está relacionada com o aumento da temperatura de pirólise [128].

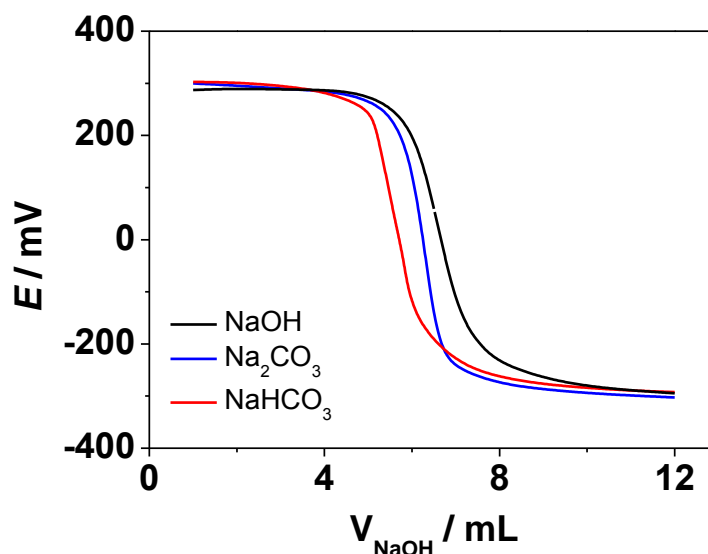
Estas informações complementam os resultados observados pelos espectros de infravermelho das amostras de biochar (Figura 18), onde algumas bandas características de grupamentos ácidos apresentaram diminuição de intensidade com o aumento da temperatura.

Visando identificar a natureza e estimar os grupos ácidos presentes na superfície das amostras de biochar, foram realizadas titulações baseadas no método proposto por Boehm [92]. Este estudo teve como objetivo a quantificação dos grupos de ácidos carboxílicos, fenólicos e lactônicos.

O procedimento é baseado na utilização de bases com diferentes “forças” para a neutralização de determinados grupamentos ácidos presentes na superfície do material. A utilização do hidróxido de sódio (NaOH), a base mais forte, permitiu a neutralização dos grupos de ácidos carboxílicos (-COOH), fenólicos (-OH) e lactônicos (-COOR). O uso do carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), uma base intermediária, neutraliza grupos carboxílicos e fenólicos (os dois com acidez maior que os grupos lactônicos). Enquanto o bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), por ser a base mais fraca, neutraliza somente os grupamentos de ácidos carboxílicos, que apresentam a maior acidez [52, 92].

A titulação indireta (retrotitulação) é considerada mais indicada para a investigação de grupamentos presentes no biochar. Além disso, alguns autores relatam que a utilização deste método diminui possíveis interferências causadas pela presença de dióxido de carbono atmosférico ( $\text{CO}_2$ ) dissolvido e outros contaminantes que possam estar presentes nas amostras, tais como minerais ou substâncias húmicas [129]. Com relação à interferência de  $\text{CO}_2$ , realizou-se uma etapa preliminar de desaeração utilizando nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ ), antes da adição da base selecionada. Posteriormente, foi realizada a adição em excesso de ácido clorídrico  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo este retrotitulado com uma solução padronizada de NaOH.

A partir da titulação pelo método de Boehm, foi possível identificar os grupamentos de ácidos carboxílicos, lactônicos e fenólicos presentes nas amostras de biomassa e biochar. Para motivos de comparação, a Figura 29 apresenta as curvas potenciométricas obtidas pela retrotitulação de neutralização dos grupos ácidos da amostra de biochar obtida em temperatura de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (BC400), utilizando as três bases (NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaHCO}_3$ ).



**Figura 29** – Curvas potenciométricas obtidas para a amostra BC400, a partir da titulação pelo método de Boehm, para neutralização com NaOH (—), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (—) e NaHCO<sub>3</sub> (—)

É possível observar que para cada base utilizada, foi obtido um valor diferente em relação ao volume de NaOH utilizado para a obtenção do ponto final da titulação. Sendo que estes valores são concordantes com a quantidade de sítios ácidos neutralizados com a adição de cada base. A utilização da base mais forte (NaOH) leva a neutralização dos três grupos ácidos tituláveis utilizados e assim, o volume esperado deve ser maior em comparação às bases mais fracas (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub>). Posteriormente, foram realizados os cálculos pertinentes para estimar os grupos de ácidos carboxílicos, lactônicos e fenólicos presentes na superfície das amostras de biomassa e biochar. Assim, foi possível determinar os grupos ácidos equivalentes (mmol) por unidade de massa de amostra (g), tais valores estão representados na Tabela 8.

**Tabela 8** – Grupamentos ácidos presentes nas amostras de biomassa e biochar, tituladas com o método de Boehm

Amostra	Grupamentos ácidos (mmol g <sup>-1</sup> )			
	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos	Total
BM	2,53	0,110	2,39	5,03
BC200	2,14	0,600	2,20	4,94
BC300	1,74	1,06	2,08	4,88
BC400	1,63	1,23	1,84	4,70
BC500	0,540	0,840	1,49	2,87
BC600	0,525	0,730	0,755	2,01
BC900	0,338	0,280	0,562	1,18

As amostras de biochar preparadas no presente trabalho apresentam caráter ácido e como a acidez é dependente da temperatura utilizada durante a pirólise [27], foi possível estabelecer uma relação entre os grupamentos ácidos presentes nestas amostras. Assim, os resultados apresentados na Tabela 8 demonstram que as superfícies das amostras de BC apresentam maior quantidade de grupos fenólicos (-OH), portanto, não se predomina a presença de grupos de ácidos fortes, tais como os carboxílicos.

Al-Wabel e colaboradores [130] também relataram que a acidez das amostras de BC diminuiu com o aumento da temperatura de pirólise, o que está de acordo com a diminuição da quantidade de grupos funcionais com caráter ácido. Os resultados deste estudo mostraram que os grupos ácidos totais presentes na superfície das amostras decresceram em função das variações de temperatura de 200, 300, 600 e 800 °C. Sendo que os valores de equivalentes totais registrados em função da massa de biochar foram de 4,17; 1,46; 0,57 e 0,22 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente.

A quantidade de cada grupamento ácido presente no biochar é bastante variável, e é influenciada principalmente, pela escolha da matéria-prima (biomassa) utilizada para a obtenção do produto final, bem como, das condições de pirólise, sendo observado que a temperatura é o fator que apresenta maior influência. Nesse caso, em menores temperaturas de pirólise, são registradas maiores quantidades de grupamentos com caráter ácido, o que está também relacionado com a menor degradação sofrida pelas amostras [27, 105]. Assim, os resultados obtidos para este estudo são considerados satisfatórios e consistentes com a literatura.

## 4.2 AVALIAÇÃO VOLTAMÉTRICA DOS EPCM COM BIOCHAR NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

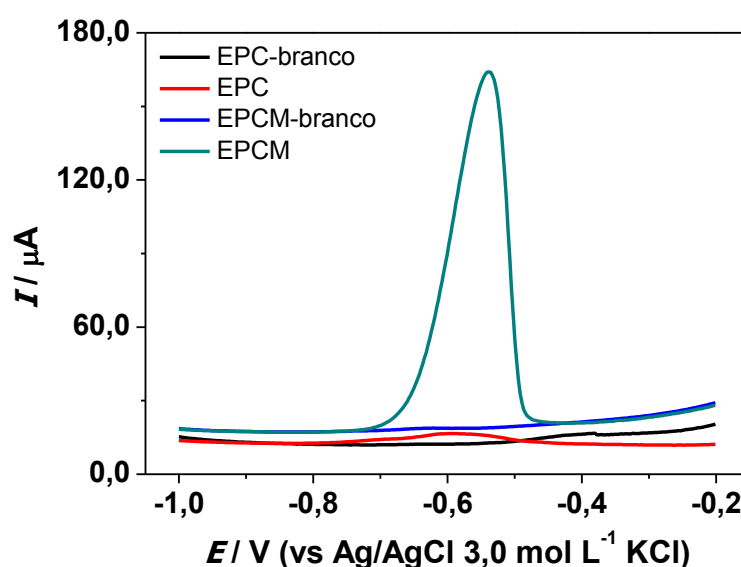
A potencialidade dos EPCM preparados com biochar, obtidos em diferentes temperaturas, foi avaliada na presença de íons chumbo (II), cádmio (II) e cobre (II). A etapa de pré-concentração foi realizada em solução de ácido acético/acetato de sódio 0,10 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0. O eletrodo permaneceu em contato com esta solução durante 5 minutos, sem a aplicação de potencial e sob agitação constante. Em seguida, o eletrodo foi transferido para a célula eletroquímica contendo solução de

tampão acetato  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 5,0. Para todos os estudos envolvendo íons metálicos aplicou-se a técnica de voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial. Para isso, foram utilizados os seguintes parâmetros instrumentais: velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , amplitude de pulso de  $100 \text{ mV}$  e tempo de pulso de  $25 \text{ ms}$ .

#### 4.2.1 Pré-concentração de Íons Chumbo (II)

A pré-concentração das espécies sobre a superfície do eletrodo foi realizada para íons  $\text{Pb}^{2+}$ , inicialmente em concentração de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . As medidas de voltametria de pulso diferencial foram realizadas em um intervalo de potencial de  $-1,0$  a  $-0,2 \text{ V}$ .

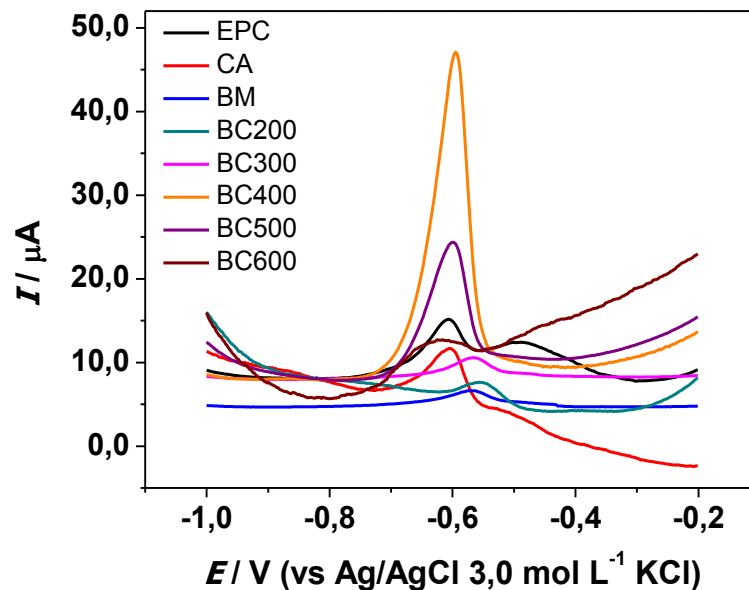
A Figura 30 apresenta o comportamento voltamétrico do EPC e do EPCM modificado com biochar pirolisado a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (EPCM), após a pré-concentração em solução contendo íons  $\text{Pb}^{2+}$ . Para efeitos de comparação, são apresentados os voltamogramas obtidos para os eletrodos (com e sem modificação) sem a pré-concentração (branco).



**Figura 30** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão acetato pH 5 com os EPC e EPCM, com e sem pré-concentração em solução contendo  $\text{Pb}^{2+}$   $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto

Pode-se notar que os eletrodos que não foram submetidos à etapa de pré-concentração, EPC-branco e ECPM-branco, não apresentaram sinais faradáicos referentes a processos redox superficiais. Por outro lado, ambos os eletrodos, modificado ou não, quando submetidos à etapa de pré-concentração apresentaram um sinal faradáico em -0,55 V (vs. Ag/AgCl 3,0 mol L<sup>-1</sup> de KCl) atribuídos a oxidação do chumbo previamente pré-concentrado na superfície ( $\text{Pb}^0 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$ ). Embora o eletrodo não modificado (EPC) também apresente esse mesmo processo, a magnitude de corrente observada é aproximadamente 28 vezes maior para o eletrodo modificado ( $I_{\text{pa}} = 144 \mu\text{A}$ ), o que demonstra que o biochar é capaz de pré-concentrar íons  $\text{Pb}^{2+}$  de forma mais significativa em comparação ao eletrodo de pasta de carbono.

Depois de comprovada a potencialidade do biochar, foram realizados estudos para a avaliação voltamétrica de amostras de biochar pirolisado em diferentes temperaturas, na pré-concentração de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de íons  $\text{Pb}^{2+}$ . Para as medidas voltamétricas foram adotados os mesmos parâmetros instrumentais utilizados para o estudo preliminar. Neste caso, os eletrodos modificados com biochar também foram comparados a eletrodos modificados com carvão ativado (CA) e com a biomassa não pirolisada (BM). Os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para este estudo são apresentados na Figura 31.



**Figura 31** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com EPC e EPCM, após pré-concentração em solução contendo íons  $\text{Pb}^{2+}$   $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto. Medidas realizadas em tampão acetato pH 5,0 em intervalo de potencial -1,0 a -0,2 V

Com base nos resultados obtidos na Figura 31, é possível observar que, comparados ao EPC, os EPCM com biochar pirolizado em temperaturas intermediária de 400 e 500 °C apresentaram maior intensidade de corrente anódica. Esses resultados demonstram que o biochar obtido nessa faixa de temperatura ainda apresenta grupos funcionais em sua superfície que potencializam a sua capacidade de adsorver os íons chumbo o que é comprovado pelas maiores correntes de pico anódico obtidas para essas amostras. A partir de 400 °C, o biochar não apresenta mais a hemicelulose e são degradados, principalmente, grupos funcionais -OH e C-H alifáticos, dando origem a novos compostos aromáticos menos aptos a interagir com os íons chumbo presentes em solução.

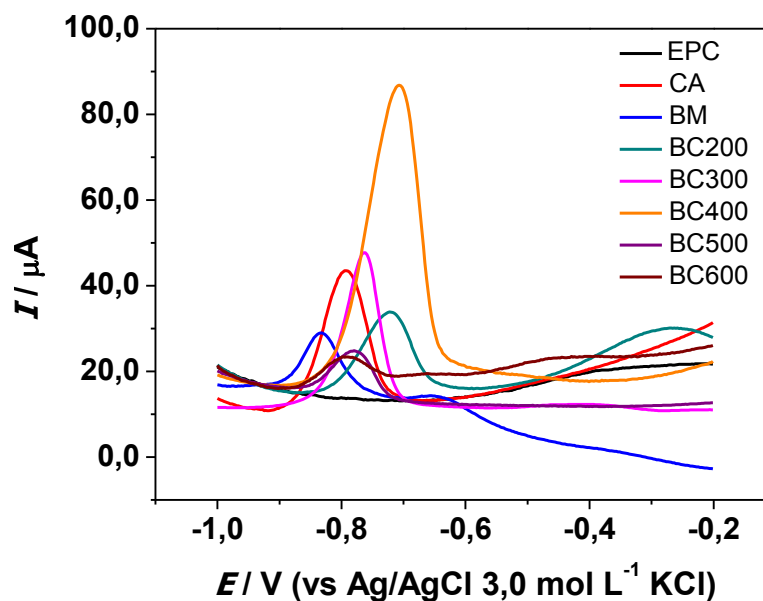
Cabe ressaltar a grande potencialidade do eletrodo modificado com o biochar preparado a 400 °C (BC400), que apresentou  $I_{pa} = 38,4 \mu A$ . Suguihiro e colaboradores [56] realizaram a avaliação de EPCM-BC de farelo de mamona a 300 °C, obtido sob as mesmas condições de pirólise deste estudo, em pré-concentração com íons  $Pb^{2+}$   $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , durante 10 minutos, em tampão acetato pH 5,0 sob agitação e em circuito aberto, e obtiveram como resultado  $I_{pa} = 30,0 \mu A$ . Isso demonstra que a utilização de tempos de pré-concentração inferiores também leva a obtenção de resultados satisfatórios.

#### 4.2.2 Pré-concentração de Íons Cádmio (II) e Cobre (II)

Depois de verificada a eficiência do uso de biochar na pré-concentração de íons  $Pb^{2+}$ , um estudo semelhante foi realizado para verificar a capacidade do material na adsorção de íons  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ . Para isso, foram realizadas etapas de pré-concentração utilizando solução contendo íons cádmio ou cobre em concentração de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Assim como no estudo anterior, os EPCM com biochar foram submetidos à comparação do desempenho eletroanalítico frente a um EPC não modificado. Além destes, foram também utilizados um EPCM com a biomassa não pirolizada (BM) e um EPCM com carvão ativado comercial (CA).

As medidas de voltametria de pulso diferencial envolvendo os íons  $Cd^{2+}$  foram realizadas mediante varredura do potencial no sentido anódico, em um intervalo de potencial de -1,0 a 0,2 V. Os resultados obtidos para a pré-concentração com esta espécie encontram-se na Figura 32.





**Figura 32** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para os EPC e EPCM, após 5 minutos de pré-concentração, sob agitação e em circuito aberto, em solução contendo  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de íons  $\text{Cd}^{2+}$ . Medidas realizadas em solução de tampão acetato, pH 5,0

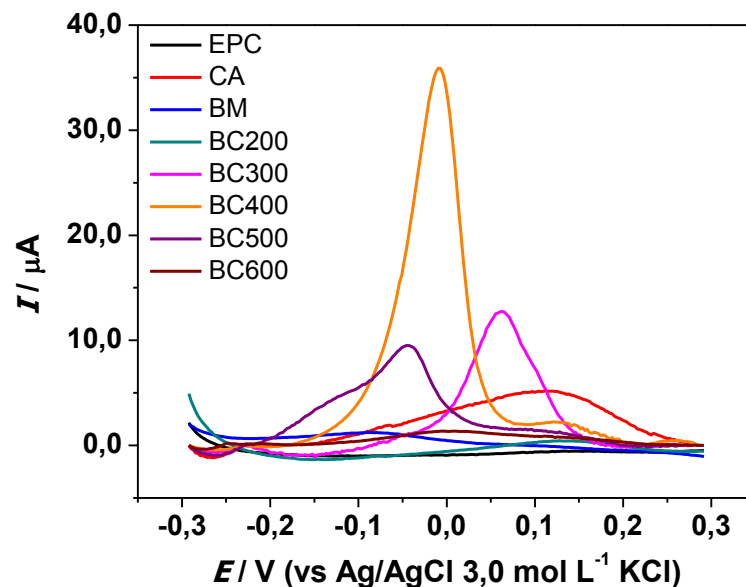
Os resultados obtidos para os eletrodos submetidos à etapa de pré-concentração com íons  $\text{Cd}^{2+}$ , apresentaram sinais faradáicos entre -0,9 e -0,7 V (vs. Ag/AgCl  $3,0 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl), atribuídos à oxidação do cádmio previamente pré-concentrado e posteriormente reduzido na superfície do eletrodo, que pode ser representado pela reação  $\text{Cd}^0 \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$ .

É possível notar que algumas amostras de biochar apresentaram melhores sinais de resposta, sendo que a amostra BC400, pirolisada a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  foi a que apresentou a maior intensidade de corrente de pico anódica, com magnitude de aproximadamente  $70,0 \text{ } \mu\text{A}$ . Em contra partida, para o EPC (linha preta) não foi possível à obtenção de valores de corrente mensuráveis, demonstrando que o EPCM com biochar apresentou melhor capacidade de pré-concentrar íons  $\text{Cd}^{2+}$ . Esta melhora em relação aos sinais faradáicos pode ser atribuída às características do biochar, tal como a sua superfície altamente funcionalizada, o que contribuiu para o aumento da interação com os íons presentes em solução.

Além disso, EPCM com biomassa e com amostras de biochar obtido em baixas temperaturas (BC200 e BC300) também apresentaram certa capacidade em pré-concentrar as espécies em solução. Contudo, registraram sinais correspondentes à oxidação do  $\text{Cd}^{2+}$  menos pronunciados e com menor intensidade de corrente em comparação a amostra BC400.

Resultados mensuráveis também foram observados para o EPCM com carvão ativado, neste caso, a pré-concentração dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  pode ter sido facilitada pelas propriedades morfológicas deste material. Conforme comprovado pelos ensaios de B.E.T. (*vide* Tabela 5), o carvão ativado apresenta valores elevados de volume de poros e área superficial, sendo esta de aproximadamente  $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Desta maneira, o elevado poder adsorvente do CA pode estar relacionado à alta área superficial e também da presença de grupos funcionais em sua superfície, decorrentes dos processos de ativação a que o material é submetido [27].

A seguir, na Figura 33, são apresentados os resultados obtidos a partir da pré-concentração com íons cobre. Para tal, as medidas de voltametria de pulso diferencial foram realizadas com varredura de potencial no sentido anódico, em um intervalo de potencial de -0,3 a 0,3 V, tendo como objetivo registrar o processo de oxidação dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

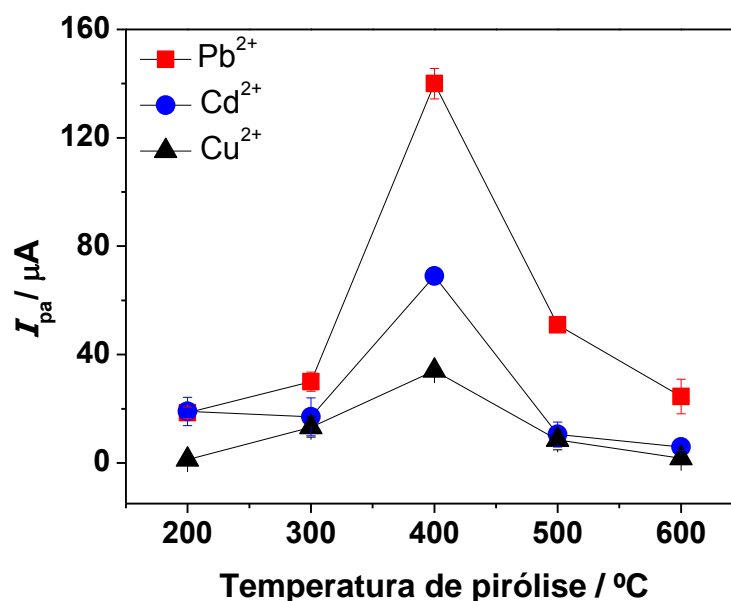


**Figura 33** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para os EPC e EPCM, após 5 minutos de pré-concentração, sob agitação e em circuito aberto, em solução contendo  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Medidas realizadas em tampão acetato pH 5,0 em intervalo de potencial de -0,3 a 0,3 V

Conforme observado pelos voltamogramas da Figura 33, a oxidação de íons cobre ( $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ ) pode ser verificada pelos sinais voltamétricos obtidos na região próxima a 0,0 V. É possível notar que apenas os eletrodos modificados com carvão ativado, e com amostras de biochar obtidas em temperaturas intermediárias (BC300, BC400 e BC500) apresentaram magnitude de corrente de pico anódico que

podem ser consideradas satisfatórias. Sendo que para os demais eletrodos modificados BM, BC200 e BC600, bem como para o EPC não modificado, não foram registrados sinais faradáicos mensuráveis.

Para ambos os cátions, é observado que o melhor sinal de resposta foi obtido com o EPCM com biochar obtido a 400 °C (BC400). Sendo que para a pré-concentração de cobre, a intensidade de corrente de pico registrada foi de 34,5  $\mu\text{A}$ . Nesse caso, pode-se sugerir que os EPCM com biochar apresentaram maior capacidade em adsorver e/ou interagir com os íons  $\text{Cd}^{2+}$  em comparação aos resultados obtidos mediante a pré-concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Neste sentido, para melhor visualização dos resultados obtidos pelos estudos realizados com íons metálicos, a Figura 34 apresenta as variações da intensidade da corrente de pico anódico referentes aos estudos de pré-concentração com íons chumbo, cádmio e cobre, em concentração de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , em função dos EPCM-BC obtidos em diferentes temperaturas de pirólise.



**Figura 34** – Variação da intensidade das correntes de pico obtidas pelas medidas voltamétricas dos EPCM com biochar ( $n=3$ ), pré-concentração realizada em solução de acetato de sódio pH 7,0 contendo íons  $\text{Pb}^{2+}$  (■),  $\text{Cd}^{2+}$  (●) e  $\text{Cu}^{2+}$  (▲), em função das temperaturas de preparo de biochar

O biochar apresenta algumas propriedades que se tornam favoráveis na imobilização de íons metálicos, dentre estas características pode-se destacar a sua estrutura porosa, a presença de grupos funcionais ativos e a capacidade de troca catiônica, o que permite a pré-concentração de diferentes espécies [126].

Na Figura 34, quando comparadas as respostas voltamétricas das diferentes amostras de biochar, é possível observar que o eletrodo modificado com biochar pirolisado a 400 °C apresentou elevada intensidade de corrente de pico. Sendo assim, pode-se dizer que o eletrodo modificado com a amostra BC400 possui maior capacidade de adsorção dos cátions estudados, comparado aos demais eletrodos modificados.

A diminuição da intensidade de corrente para amostras preparadas em temperaturas mais elevadas, de 500 e 600 °C, pode estar associada à diminuição de grupos funcionais presentes na superfície destas amostras, o que dificulta a adsorção de íons [27].

#### 4.2.3 Estimativa da Quantidade de Íons Pré-concentrados sobre o Biochar

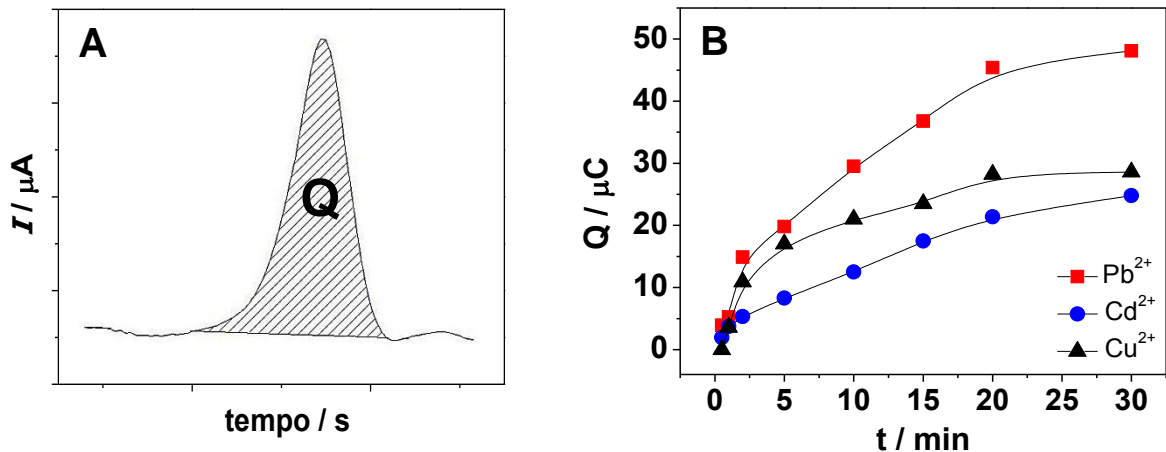
A partir dos resultados obtidos através da pré-concentração com os íons  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ou  $\text{Cu}^{2+}$ , realizou-se um estudo para estimar a quantidade destes íons pré-concentrados na superfície do biochar. Esta estimativa foi realizada usando o EPCM-BC400, que apresentou a maior capacidade para pré-concentrar íons metálicos.

Depois da etapa de pré-concentração dos analitos, a qual foi realizada adotando diferentes tempos (30 segundos a 30 minutos), foi possível estabelecer uma relação entre as quantidades aparentes de íons adsorvidos na superfície do EPCM e o tempo de contato em que o eletrodo permaneceu na solução. Em seguida, o EPCM-BC400 foi transferido para a célula eletroquímica contendo o eletrólito suporte (tampão acetato, pH 5,0), onde foram realizadas as medidas de voltametria de varredura linear.

A partir das medidas voltamétricas foi possível obter a quantidade de carga  $Q$  ( $\mu\text{C}$ ) referente ao processo de oxidação. A determinação da carga é feita a partir da relação existente entre a corrente elétrica  $I$  ( $\mu\text{A} = \mu\text{C s}^{-1}$ ) e o tempo  $t$  (s), conforme demonstrado pela Equação 1.

$$Q = \int_0^t I dt \quad (1)$$

Sendo  $Q$  a carga transferida correspondente à área sob os sinais faradáicos obtidos a partir da relação corrente em função do tempo (Figura 35-A) do voltamograma. Desta maneira, foram obtidas as quantidades de carga em função do tempo de pré-concentração (tempo de contato) dos íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , conforme é apresentado na Figura 35-B.



**Figura 35** – Integração da curva corrente-tempo, onde a quantidade de carga elétrica  $Q$  em um tempo  $t$  é a área sombreada sob o pico de corrente (A). Estudo de adsorção de íons  $Pb^{2+}$  (■),  $Cd^{2+}$  (●) e  $Cu^{2+}$  (▲): quantidade de carga em função do tempo de pré-concentração (B)

Utilizando a carga  $Q$  obtida a partir das medidas voltamétricas e empregando a Lei de Faraday (Equação 2), pode-se determinar a quantidade aparente de íons presentes na superfície do eletrodo ( $N_{M^2}$ ).

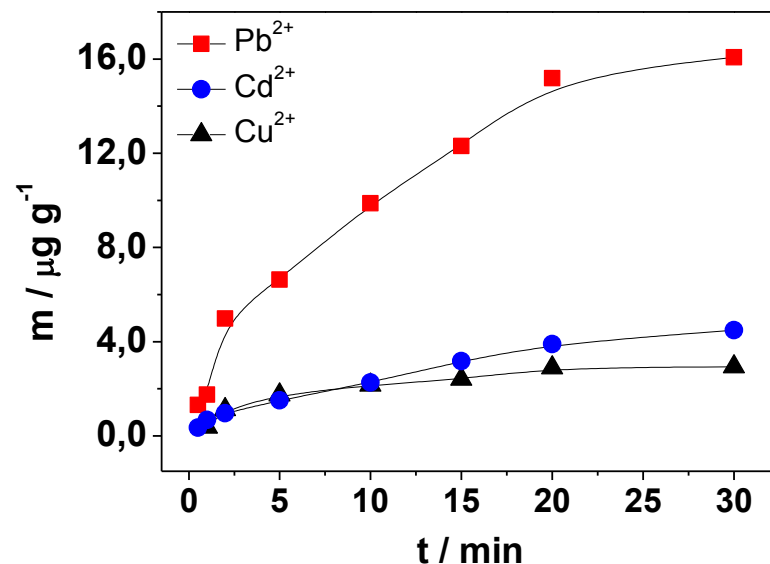
$$N_{M^2} = \frac{Q}{nF} \quad (2)$$

Onde,  $n$  é o número de mols de elétrons correspondentes as semi-reações dos íons metálicos ( $M^0 \rightarrow M^{2+} + 2e^-$ ), e  $F$  é a constante de Faraday ( $F = 96.485 \text{ C / mols de elétrons}$ ). Posteriormente, fazendo uso da Equação 3, pode-se calcular a massa  $m$ , que corresponde a uma estimativa da quantidade de íons adsorvidos na superfície do biochar.

$$m = \frac{m_{M^2}}{m_{BC}} \quad (3)$$

A massa  $m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) foi calculada pela razão existente entre a massa de analito (íons)  $m_{M^2}$  ( $\text{mg}$ ) adsorvidos na superfície do eletrodo e a massa de biochar  $m_{BC}$  ( $\text{g}$ ) presente na pasta de carbono, compactada ao eletrodo. Sendo que a massa de biochar presente no eletrodo foi estimada a partir da área do eletrodo ( $A_{EPCM} = 3,53 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ ) em função da área superficial do biochar ( $A_{BC} = 1,10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

Com isso, visando avaliar a capacidade de adsorção do biochar frente aos cátions estudados, o efeito do tempo de contato ( $t$ ) dos eletrodos com a solução de pré-concentração foi relacionado às quantidades de íons adsorvidos na superfície do biochar, conforme pode ser observado na Figura 36.



**Figura 36** – Variação da quantidade aparente de íons ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ) adsorvidos na superfície do biochar em função do tempo de pré-concentração dos eletrodos modificados

A quantidade de íons adsorvidos no biochar é proporcional ao tempo de contato deste com os íons em solução, e aumenta gradualmente para tempos maiores. A partir da Figura 36, é possível verificar uma variação pouco pronunciada após 20 minutos, o que sugere que equilíbrio é alcançado a partir desse tempo de pré-concentração. Além disso, é possível observar que a adsorção dos íons ocorreu na ordem de afinidade de adsorção:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ . Resultados semelhantes foram também relatados por Mohan e colaboradores [46], em que o biochar apresentou elevada capacidade em adsorver íons chumbo, em comparação a outros metais estudados.

Esta afinidade ou capacidade de adsorção do biochar frente a compostos inorgânicos pode ser relacionada com o tamanho e a carga dos íons estudados, ou seja, com o seu raio iônico (considerando os cátions bivalentes, indiretamente a razão carga/raio). É sabido que quanto maior o raio iônico, menor o raio iônico hidratado, e maior a capacidade de interação destes cátions com a superfície funcionalizada do biochar [131]. Os íons  $Pb^{2+}$  possuem menor raio iônico hidratado, podendo ser preferencialmente adsorvidos na superfície do biochar, enquanto íons de maior raio hidratado, como  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , podem interagir mais facilmente com moléculas de água, sendo assim menos adsorvidos pelo biochar [132].

Paralelamente a isto, é possível estabelecer que as interações ocorridas entre os grupamentos presentes no biochar e os cátions podem estar associadas à classificação proposta por Pearson (Tabela 2), que relaciona as preferências de interação entre ácidos e bases, duros e moles. Os íons chumbo são considerados ácidos de dureza intermediária, de acordo com a classificação de Pearson [55], este apresenta como características elevada eletronegatividade e menor raio iônico hidratado em comparação aos íons cádmio e cobre, que são considerados ácidos moles. Neste sentido, os íons chumbo apresentam maior capacidade de interação com bases que possuem maior dureza, tais como aminas, carboxilas, fenóis, carbonatos, sulfatos e fosfatos. E também com bases de dureza intermediárias, como grupos funcionais sulfitos e nitritos. Assim, é possível sugerir que o chumbo apresenta maior afinidade com os grupos funcionais que estão presentes na superfície do biochar, em comparação aos íons cádmio e cobre.

Os dados de quantidade de espécies presentes na superfície dos EPCM em função do tempo de pré-concentração podem fornecer informações sobre o perfil cinético dessa interação [133]. Os resultados obtidos foram submetidos à aplicação de modelos cinéticos, visando encontrar uma correlação com parâmetros gerais de tais processos, como o mecanismo que controla a adsorção.

De maneira geral, a adsorção é o processo que relaciona as interações existentes entre uma substância (adsorbato) e uma superfície sólida (adsorvente), sendo esta substância retida na interface do sólido. O fenômeno de adsorção pode ser classificado como um processo físico (fisissorção) ou químico (quimissorção), dependendo das interações envolvidas entre o adsorbato e o adsorvente, e pelo valor da energia envolvida no fenômeno [134].

Neste sentido, a cinética que envolve as interações entre os íons metálicos (adsorbato) e a superfície do biochar (adsorvente) foram investigadas por meio da aplicação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 4) e pseudo-segunda ordem (Equação 5), propostos por Weber e Morris [135].

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (4) \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

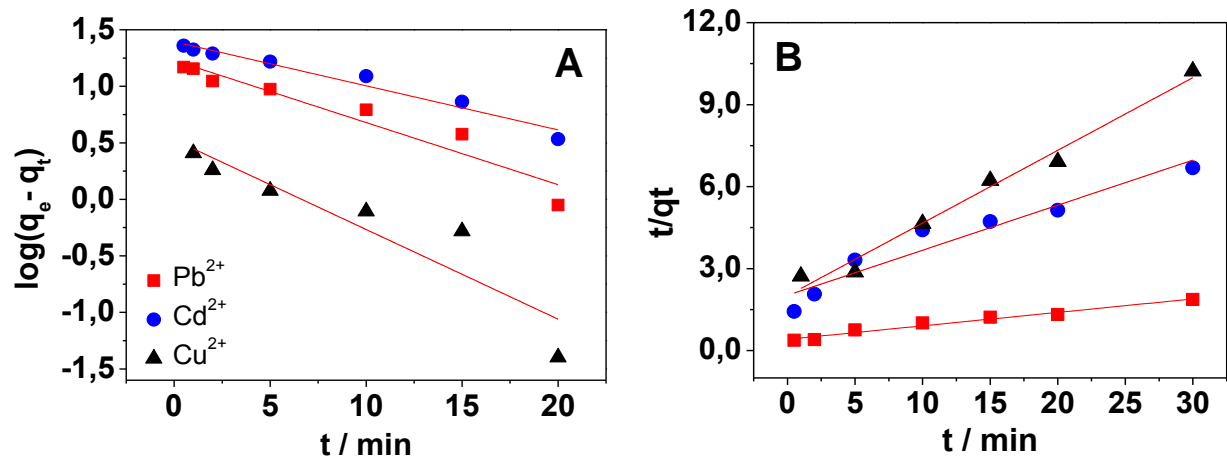
Onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida no tempo de equilíbrio,  $q_t$  é a quantidade adsorvida no tempo  $t$ ,  $k_1$  é a constante de velocidade de primeira ordem e  $k_2$  a constante de velocidade de segunda ordem [126].

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem admite que a adsorção ocorre através do fenômeno de fisissorção, que é baseado em interações do tipo Van der Waals (forças eletrostáticas do tipo dipolo induzido, por exemplo). Assim, esse modelo leva em consideração apenas os sítios de adsorção do adsorvente, e propõe que a velocidade de adsorção seja dependente apenas da quantidade de íons na superfície do adsorvente [134, 136].

Em contra partida, o modelo de pseudo-segunda ordem assume a quimissorção como etapa predominante do mecanismo cinético de adsorção, envolvendo interações químicas que levam à formação de compostos químicos ou complexo de adsorção na superfície do material adsorvente. Neste caso, a adsorção está relacionada com a concentração do adsorbato em solução e com os sítios de adsorção do adsorvente, propondo que a velocidade de adsorção seja dependente da capacidade de adsorção no equilíbrio e não somente da concentração de adsorbato. Por sua vez, a capacidade de adsorção depende do tempo de contato, assim, se a capacidade de adsorção no equilíbrio e a constante de velocidade forem conhecidas, é possível calcular a capacidade de adsorção em qualquer instante [134, 136].

Com isso, visando verificar o comportamento dos dados experimentais segundo os modelos descritos, gráficos de  $\log(q_e - q_t)$  versus  $t$  para a equação de pseudo-primeira ordem, e  $t/q_t$  versus  $t$  para a equação de pseudo-segunda ordem foram construídos e são apresentados nas Figuras 37-A e 37-B, respectivamente.





**Figura 37** – Estudo cinético de adsorção do EPCM-BC400 frente a íons  $\text{Pb}^{2+}$  (■),  $\text{Cd}^{2+}$  (●) e  $\text{Cu}^{2+}$  (▲): Curvas de pseudo-primeira ordem (A) e pseudo-segunda ordem (B)

Como pode ser observado pelos gráficos, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Figura 37-B) é o que descreve mais adequadamente os resultados de adsorção para os íons estudados, isso devido a coeficientes de correlação ( $R^2$ ) superiores. Sendo que uma melhor linearidade é observada em comparação às curvas obtidas para o modelo de pseudo-primeira ordem (Figura 37-A). Tais resultados são concordantes com outros trabalhos reportados pela literatura [51, 98, 109], os quais evidenciam que os processos de interação entre cátions metálicos e o biochar seguem a cinética do modelo de pseudo-segunda ordem.

A partir das curvas obtidas para os modelos cinéticos de segunda ordem foram realizados os cálculos pertinentes para obtenção dos parâmetros relacionados à cinética de adsorção do biochar em relação aos cátions estudados. Conforme demonstrado pela Tabela 9, foram obtidos os valores das constantes de velocidade  $k_2$ , dos coeficientes de correlação  $R^2$  e das quantidades adsorvidas  $q_e$  ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em comparação a valores reportados pela literatura. Vale ressaltar, que tais valores utilizados para comparação, levam em consideração a utilização de metodologias diferentes. Sendo que, normalmente, os estudos da capacidade adsorptiva do biochar não são realizados mediante a utilização de métodos voltamétricos.

**Tabela 9** – Parâmetros cinéticos de adsorção obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem

Cátion	Parâmetros cinéticos			Literatura
	$k_2$	$R^2$	$q_e$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
$\text{Pb}^{2+}$	0,266	0,978	$15,9 \pm 0,09$	11,8 [46]
$\text{Cd}^{2+}$	0,165	0,966	$4,29 \pm 0,13$	~4,00 [137]
$\text{Cu}^{2+}$	0,049	0,912	$2,38 \pm 0,39$	~2,00 [137]

É possível observar que as constantes de velocidade  $k_2$  estão diretamente relacionadas às quantidades adsorvidas, sendo que o chumbo foi mais facilmente adsorvido à superfície do biochar do que os demais íons estudados, apresentando também maior constante de velocidade de adsorção e melhor linearidade. É importante ressaltar que o comportamento de interação do biochar é variável e está correlacionado com as características intrínsecas de cada composto, seja ele de natureza orgânica ou inorgânica. Além disso, os mecanismos de adsorção também podem depender das características do próprio adsorvente, incluindo: grupos funcionais de superfície, área superficial, porosidade, composição elementar e mineral, pH, aromaticidade, entre outras [51].

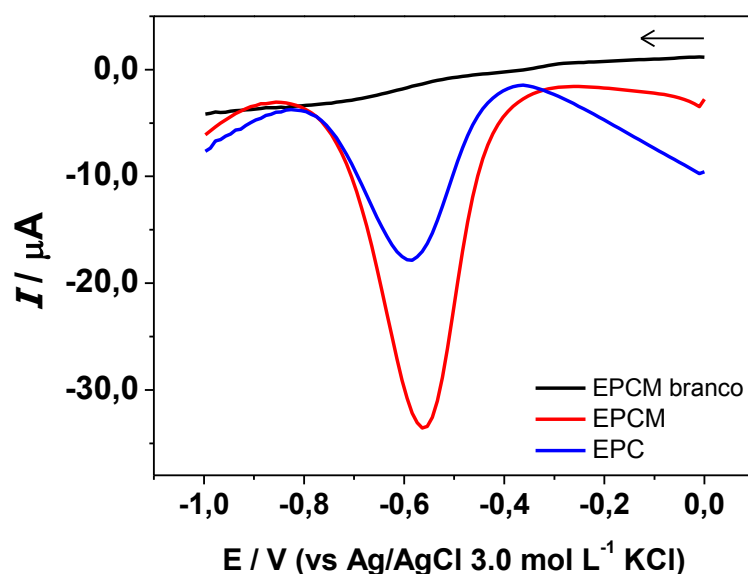
O biochar apresenta uma série de propriedades que contribuem para o aumento da sua capacidade adsorptiva. No entanto, a área superficial e a estrutura porosa parecem não apresentar um efeito tão significativo em relação à adsorção de íons metálicos [51]. Samsuri e colaboradores [138] demonstraram através do uso de amostras de biochar com diferentes áreas superficiais, que a amostra com menor área superficial exibiu uma capacidade de adsorção para íons metálicos superior à amostra com maior área superficial. Neste sentido, a elevada capacidade e/ou habilidade de interagir com íons em solução é devida, principalmente, a superfície altamente funcionalizada do biochar [17].

Além dos processos adsorptivos de interação entre os íons metálicos e os grupamentos funcionais presentes no biochar, também podem ocorrer concomitantemente outros fenômenos superficiais, tais como:

- Troca iônica, onde os íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  em solução podem produzir uma troca com outros cátions presentes na superfície do biochar;
- Atração eletrostática, onde grupamentos do biochar, carregados negativamente, podem atrair os cátions metálicos;
- Complexação entre os íons metálicos e os sítios ativos ou óxidos minerais do biochar [50, 51, 139].

### 4.3 AVALIAÇÃO VOLTAMÉTRICA DOS EPCM COM BIOCHAR NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE PARAQUAT

Visando a avaliação voltamétrica dos eletrodos modificados com biochar na pré-concentração de compostos orgânicos, experimentos foram realizados na presença de paraquat em concentração de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . A pré-concentração foi realizada em solução tampão acetato pH 5,0 durante 5 minutos, sob agitação e em circuito aberto. Em seguida, o eletrodo foi retirado da solução de pré-concentração, lavado e submetido a medidas voltamétricas de pulso diferencial, em uma célula eletroquímica contendo como eletrólito suporte (tampão acetato, pH 5,0). As medidas foram realizadas com varredura de potenciais entre 0,0 e -1,0 V. A Figura 38 apresenta o comportamento voltamétrico do EPCM com biochar pirolizado em 400 °C, comparado ao eletrodo de pasta de carbono sem modificação (EPC), bem como o eletrodo modificado sem a pré-concentração (branco).

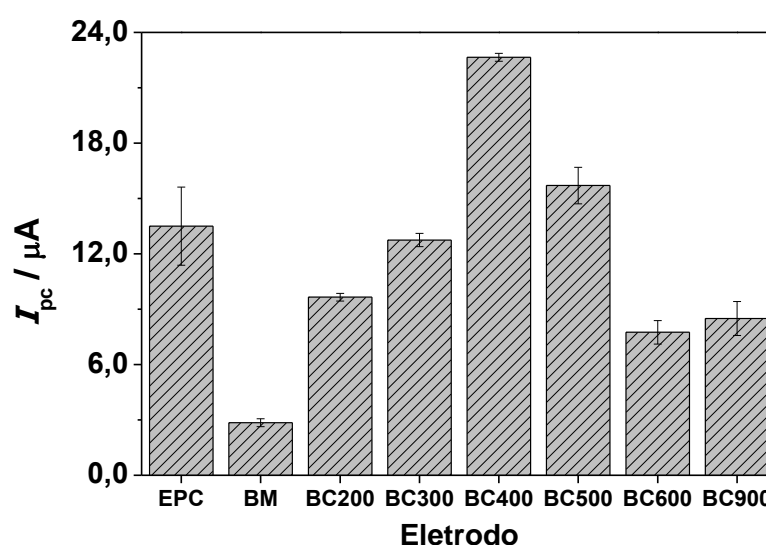


**Figura 38** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o EPC e o EPCM, em solução tampão acetato pH 5,0 contendo paraquat  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto

Com base nos resultados é possível verificar que após serem submetidos a etapa de pré-concentração na presença de paraquat, os perfis voltamétricos verificados para os eletrodos EPC e EPCM apresentaram sinais faradâicos referentes à redução do paraquat na região de potencial entre -0,55 e -0,60 V (vs. Ag/AgCl 3,0 mol L<sup>-1</sup> de KCl) [89].

Assim, é possível comprovar a potencialidade do eletrodo modificado com biochar em adsorver compostos orgânicos, sendo que este apresentou um sinal faradáico mais pronunciado, com  $I_{pc} = 31 \mu A$ , em comparação ao eletrodo não modificado,  $I_{pc} = 15 \mu A$ . Com base nos resultados observados, a resposta voltamétrica apresentada corresponde à primeira redução do paraquat, no qual o dicátion paraquat  $PQ^{2+}$  é convertido a um cátion radical  $PQ^{+}$ . Este radical pode ser adsorvido na superfície do eletrodo, e através de varreduras de potenciais mais negativos, pode ser mais reduzido para formação da espécie neutra  $PQ^0$ , em potenciais em torno de  $-1,0 V$  [140, 141]. Esta segunda redução não foi observada nas condições experimentais adotadas. Desta maneira, para o desenvolvimento do método analítico proposto para a determinação de paraquat, levou-se em consideração o primeiro processo de redução, envolvendo o cátion  $PQ^{2+}$ .

A partir disso, foram realizados estudos comparativos com outros eletrodos modificados com outras amostras de biochar obtido em diferentes temperaturas de pirólise e com a biomassa não pirolisada, a fim de avaliar a potencialidade destes em relação ao composto orgânico. As medidas de DPV foram realizadas a partir da pré-concentração em solução de tampão acetato pH 5,0 contendo  $1,0 \times 10^{-4} mol L^{-1}$  de paraquat, durante 5 minutos e sob agitação constante. A Figura 39 mostra a variação da intensidade de corrente de pico catódico, obtida a partir de medidas voltamétricas, em relação às temperaturas de pirólise do modificador.



**Figura 39** – Variação da intensidade das correntes de pico catódicas obtidas a partir de medidas de voltametria de pulso diferencial ( $n=3$ ), em solução contendo  $1,0 \times 10^{-4} mol L^{-1}$  de  $PQ^{2+}$ , para EPCM com biomassa (BM) e biochar (BC) obtidos em diferentes temperaturas, em comparação ao EPC sem modificação

Em comparação às diferentes temperaturas de pirólise, a amostra obtida a 400 °C (BC400) foi a que apresentou a maior intensidade de corrente de pico, tanto em comparação ao EPC (não modificado), quanto com os EPCM com biomassa e as demais amostras de biochar. Fato que foi também evidenciado para os estudos realizados com compostos inorgânicos, comprovando que a amostra BC400 é a que apresente maior capacidade em pré-concentrar espécies de interesse, sejam elas de natureza orgânica ou inorgânica. Alguns mecanismos visam explicar as interações existentes entre o biochar e os compostos orgânicos, e podem estar relacionados com os processos de adsorção (física e química); atração eletrostática; e também através da interação de grupamentos presentes no biochar com compostos polares ou apolares [50, 139].

É possível constatar que as amostras de biochar obtidas em temperaturas intermediárias foram as que apresentaram melhores respostas em relação à pré-concentração do analito. Resultados semelhantes foram reportados por Shi e colaboradores [142], que observaram um aumento acentuado na adsorção de paraquat foi obtido em biochar pirolisado em temperatura de 300 °C (BC300). Os autores atribuem este fato ao aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) em amostras obtidas em temperaturas moderadas, o que pode estar relacionado à sua capacidade de adsorver cátions  $PQ^{2+}$ . Assim, a presença de grupamentos superficiais com cargas negativas no biochar poderia interagir eletrostaticamente com o cátion paraquat  $PQ^{2+}$ . Neste caso, supõe-se que a amostra BC400 apresenta maior quantidade destas características, tal como grupos contendo oxigênio, em comparação às demais amostras, o que pode ter contribuído para a sua capacidade de interação com o pesticida.

A diminuição dos sinais de resposta obtidos para as amostras BC600 e BC900 pode ser devida a uma diminuição de cargas carregadas negativamente na superfície das amostras de biochar obtidos em temperaturas elevadas. Assim, tem-se uma diminuição dos sítios disponíveis para a adsorção de  $PQ^{2+}$  na superfície do biochar [50, 126]. Depois de verificada a eficiência das amostras na pré-concentração de paraquat, a amostra BC400 (obtida a 400 °C) foi escolhida para o desenvolvimento da metodologia analítica para determinação de paraquat.

### 4.3.1 Otimização de Parâmetros Analíticos para a Determinação de Paraquat Utilizando o EPCM-BC400

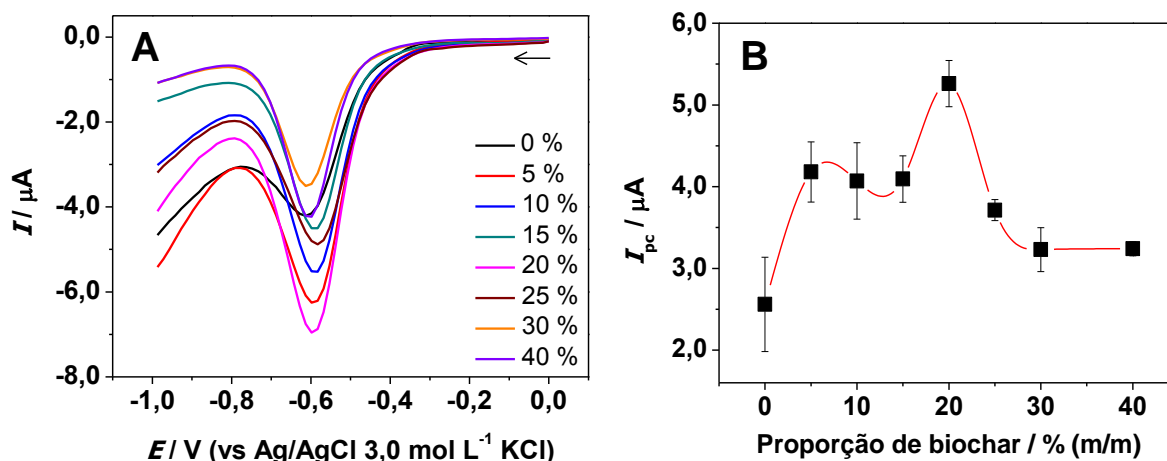
Para avaliar o perfil de pré-concentração do paraquat sobre o EPCM com biochar pirolisado a 400 °C, foram realizados estudos de otimização dos parâmetros relacionados à composição da pasta de carbono, às soluções de pré-concentração e de leitura e à técnica de voltametria de pulso diferencial. Visando assim, o desenvolvimento um método eletroanalítico para a determinação de paraquat.

Posteriormente, foram realizados estudos de reprodutibilidade do dispositivo proposto, além da investigação da região linear de estudo, onde foram obtidas figuras de mérito. Também foi verificado o efeito de possíveis interferentes sobre a resposta voltamétrica do dispositivo e finalmente, foi realizada a aplicação do EPCM-BC400 na determinação de  $PQ^{2+}$  em amostras enriquecidas.

#### 4.3.1.1 Composição da pasta de carbono

O estudo da composição da pasta de carbono teve como objetivo avaliar a influência da quantidade de modificador do EPCM com biochar obtido a 400 °C. Neste sentido, foram preparadas pastas de carbono utilizando diferentes proporções: biochar de 0 a 40 % (m/m), óleo mineral de 25 % (m/m), e grafite de 35 a 75 % (m/m). As pastas de carbono foram homogeneizadas e compactadas aos eletrodos. Sendo estes submetidos à etapa de pré-concentração em solução de contendo  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de paraquat, durante 5 minutos, em condições de circuito aberto e sob agitação constante.

A Figura 40-A mostra os voltamogramas obtidos por voltametria de pulso diferencial, realizadas em triplicata para cada pasta de carbono. A Figura 40-B apresenta a variação da corrente de pico em função das diferentes proporções de biochar presentes na pasta de carbono.



**Figura 40** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a determinação de paraquat, em função da variação da proporção de biochar incorporada na pasta de carbono (A). Variação das correntes de pico catódicas obtidas por pulso diferencial, em função da proporção de biochar (B)

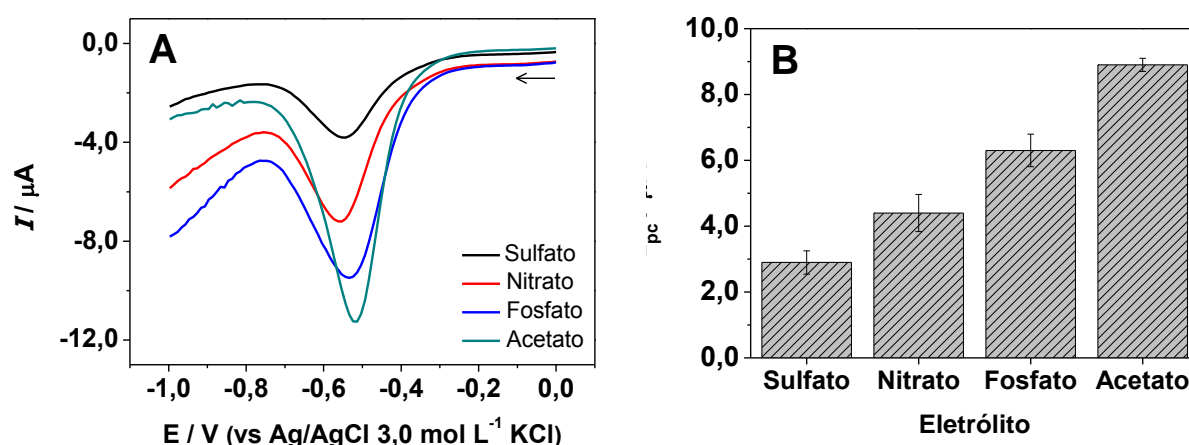
A partir da variação da proporção de biochar nas pastas de carbono, é possível notar que ocorrem também variações em relação ao sinal de resposta faradaica correspondentes ao paraquat. Neste sentido, para a pasta de carbono não modificada a corrente de pico catódica é menos pronunciada do que quando há a presença do modificador. Isto sugere que o modificador apresenta influência durante a pré-concentração do analito, contribuindo para que o eletrodo apresente maior sensibilidade, o que é indicado pelo ganho no sinal de corrente.

Quando são utilizadas quantidade de biochar entre 5,0 e 20 %, é observado um aumento da corrente de pico em relação a pasta não modificada. A partir da proporção de 25 % ocorre um decaimento da corrente de pico, o que pode ser associado à substituição de grafite, que é o material condutor, pelo biochar que não possui essa característica. À medida que a proporção de grafite diminui, tem-se um aumento de resistência elétrica do eletrodo, e ocorre um decréscimo de condutividade elétrica [143]. Também pode ser observado que com a utilização de 30 a 40 % de biochar na pasta de carbono, não são registradas mudanças em relação à intensidade de corrente, o que pode ser atribuído à saturação dos sítios ativos presente na superfície do biochar. Assim, a proporção de modificador (biochar) otimizada e utilizada para a preparação das pastas de carbono foi fixada em 20 % (m/m). Conseqüentemente, as proporções de óleo mineral e de grafite foram de 25 % (m/m) e 55 % (m/m), respectivamente.

#### 4.3.1.2 Solução de leitura

Para o estudo da solução de leitura, foram avaliados dois parâmetros: o eletrólito suporte utilizado na célula eletroquímica e o pH do meio. As medidas foram realizadas utilizando o EPCM-BC400, após pré-concentração em solução tampão acetato pH 5,0 contendo  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de paraquat, durante 5 minutos.

Primeiramente, realizou-se o estudo do eletrólito suporte utilizado para a realização das medidas voltamétricas. Foram avaliadas as soluções de sulfato de potássio, nitrato de potássio, tampão fosfato e tampão acetato em concentrações de  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . Os resultados obtidos através da aplicação da técnica de voltametria de pulso diferencial podem ser visualizados na Figura 41.

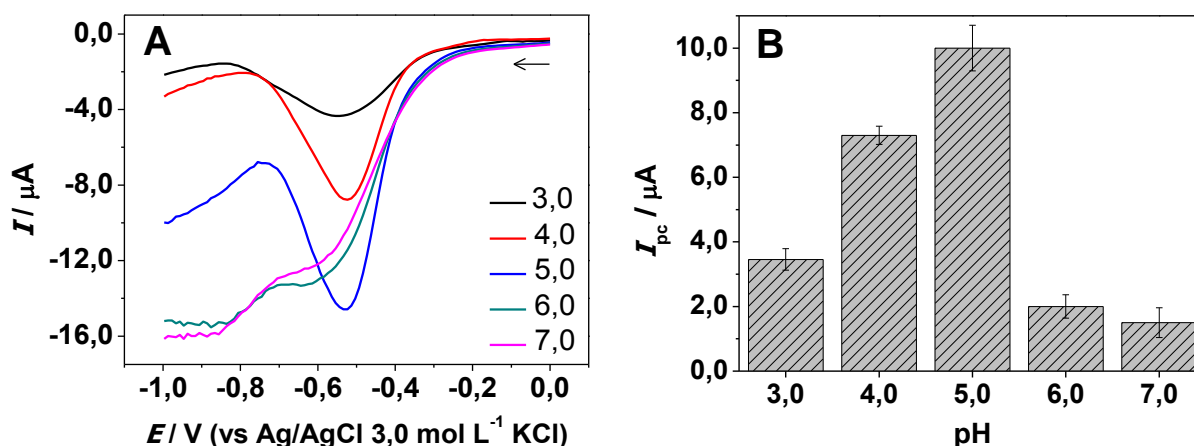


**Figura 41** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o EPCM-BC400 com pré-concentração de paraquat em solução de tampão acetato pH 5,0 e leituras realizada em diferentes eletrólitos (A). Variação das correntes de pico catódicas obtidas a partir das medidas voltamétricas em função de diferentes soluções de leitura (B)

Conforme pode ser observado pelos resultados da Figura 41, as menores intensidades de corrente para o  $\text{PQ}^{2+}$  foram registradas para as soluções compostas por sulfato e nitrato de potássio. Sendo que o melhor sinal de resposta foi observado para a solução de tampão acetato, o qual foi escolhido.

Em seguida, foram realizados estudos do efeito da composição da solução de leitura através da variação dos valores de pH do meio. Para isso, utilizou-se uma célula contendo solução de ácido acético/acetato de sódio, com valores de pH ajustados entre 3,0 e 7,0. A Figura 42 apresenta os voltamogramas obtidos mediante a aplicação de medidas de voltametria de pulso diferencial e as variações de intensidade de corrente de pico em relação a variação do pH da solução.





**Figura 42** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o EPCM-BC400 com pré-concentração de paraquat em solução de tampão acetato pH 5,0 e leitura realizada em solução tampão acetato em diferentes valores de pH (A). Variação das correntes de pico catódicas obtidas a partir das medidas voltamétricas em função de diferentes valores de pH da solução de leitura (B)

Os resultados demonstram que o processo de redução do paraquat é influenciado pela variação do pH na célula eletroquímica. Pode-se observar que a variação dos valores de pH provocaram um aumento gradual nos valores correntes de pico até pH 5,0. Sendo que abaixo deste valor, há um excesso de íons  $H^+$  presentes em solução, e que podem deslocar e competir com o  $PQ^{2+}$  pelos sítios disponíveis na superfície do biochar [142]. Desta forma, a eficiência de adsorção do paraquat é comprometida, ocasionando perda de sinal de resposta correspondente à redução do analito. Em pH 5,0 é observado o melhor sinal de corrente de pico para a determinação de paraquat. Contrariamente, com valores de pH de 6,0 e 7,0 os sinais voltamétricos de resposta para o  $PQ^{2+}$  tiveram uma queda acentuada.

Na Tabela 10 são sumarizados os parâmetros que foram estudados e otimizados durante o estudo do efeito de composição do eletrólito suporte, utilizado para a determinação de paraquat.

**Tabela 10** – Condições de compromisso adotadas para o estudo da solução de leitura na determinação de Paraquat em EPCM-BC400

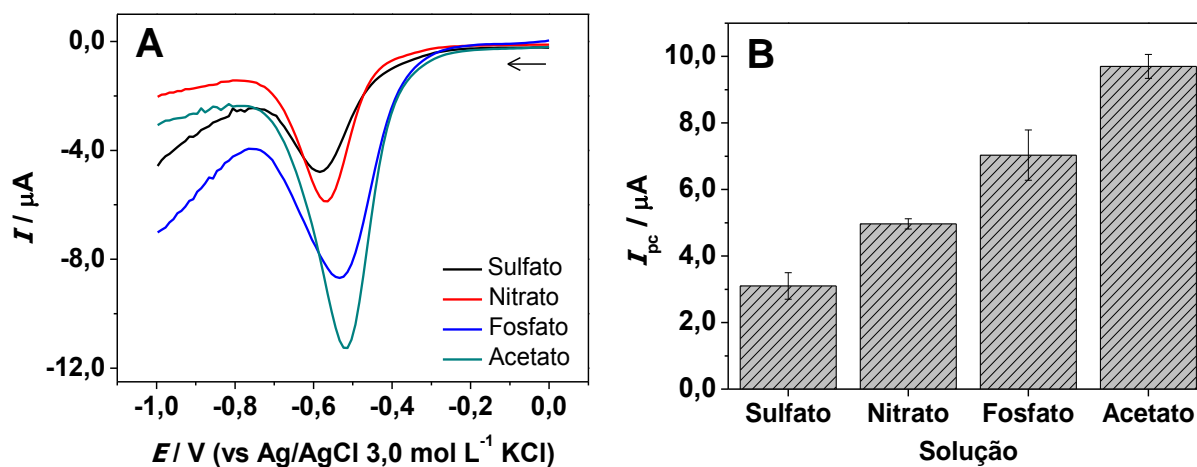
Parâmetro	Faixa estudada	Condição otimizada
Eletrólito	$K_2SO_4$ ; $KNO_3$ ; Tampão fosfato; Tampão acetato	Tampão acetato
pH	3,0 – 7,0	5,0

#### 4.3.1.3 Solução de pré-concentração

Durante a etapa de pré-concentração ocorre a acumulação de espécies na superfície do eletrodo, visando a otimização dos parâmetros relacionados a esta etapa, foram variadas as solução de pré-concentração e o pH da solução. Posteriormente, foi avaliado o tempo de pré-concentração, ou seja, o tempo de contato do eletrodo com a solução contendo o analito  $PQ^{2+}$ .

Para a escolha da solução de pré-concentração, foram estudadas as soluções de sulfato de potássio, nitrato de potássio, tampão fosfato e tampão acetato, fixando o valor de pH igual a 5,0 para todas as soluções. Os eletrodos foram submetidos a cada solução contendo  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $PQ^{2+}$ , durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto.

As medidas voltamétricas de pulso diferencial foram então realizadas em solução de tampão acetato pH 5,0. Os voltamogramas e as variações da corrente de pico catódica obtidas a partir das medidas voltamétricas encontram-se na Figura 43.

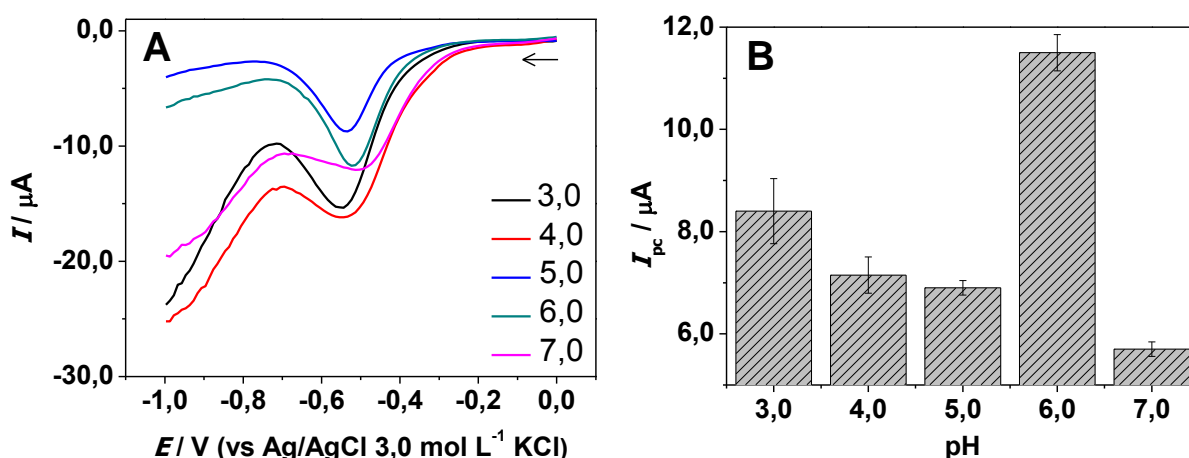


**Figura 43** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o EPCM-BC400 submetido a diferentes soluções de pré-concentração de  $PQ^{2+}$   $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (A). Variação das correntes de pico catódicas obtidas a partir das medidas voltamétricas em função das diferentes soluções de pré-concentração (B)

A partir dos resultados obtidos para o estudo da solução de pré-concentração é possível notar que há uma semelhança em relação aos resultados apresentados anteriormente para a composição da solução de leitura (Figura 41). Neste sentido, pode-se considerar que há uma mesma tendência de preferência para a pré-concentração do paraquat, em relação às soluções testadas.

Para ambos os casos, as soluções de tampão fosfato e acetato apresentaram os melhores sinais faradáicos, fornecendo correntes de pico catódico com maior intensidade. Entretanto, a solução de tampão acetato foi considerada a melhor condição para o processo de redução do paraquat, devido à maior intensidade dos sinais de corrente.

Posteriormente, foram realizados os estudos envolvendo a variação do pH da solução de pré-concentração. Para este estudo, utilizou-se solução de ácido acético/acetato de sódio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , com valores de pH ajustados na faixa de 3,0 a 7,0. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 44.

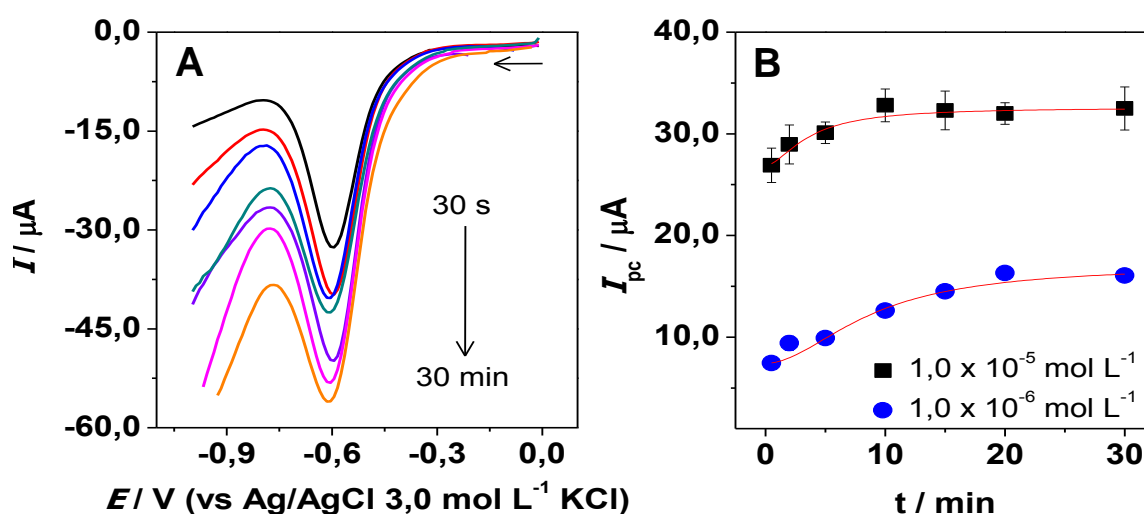


**Figura 44** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o EPCM-BC400, em solução de ácido acético/acetato de sódio em diferentes valores de pH e concentração de  $\text{PQ}^{2+}$   $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (A). Variação das correntes de pico catódicas obtidas a partir as medidas voltamétricas em função de diferentes valores de pH da solução de pré-concentração (B)

Os resultados obtidos pelo estudo do efeito da variação do pH na solução de pré-concentração, pode-se notar que em valores de pH menores do que 6,0 não foram observadas diferenças significativas em relação aos sinais de resposta voltamétrica do  $\text{PQ}^{2+}$ . Em pH ácido, há uma maior disponibilidade de íons  $\text{H}^+$  em solução, e que podem estar competindo com os cátions  $\text{PQ}^{2+}$  pelos sítios ativos presentes no biochar. Assim, a quantidade de analito adsorvido é comprometida, ocasionando em um decréscimo das correntes de pico registradas. O melhor sinal de resposta voltamétrica para o paraquat foi registrado em pH igual a 6,0. Para este caso, foi observado um aumento considerável na intensidade de corrente em relação aos demais valores de pH estudados. Diversos autores atribuem que a adsorção de cátions  $\text{PQ}^{2+}$  é proporcional ao número de sítios negativamente carregados na

superfície do biochar. Assim, o  $PQ^{2+}$  pode interagir com superfície do biochar através de processos de trocas catiônicas [40, 51, 84]. Por outro lado, o cátion  $PQ^{2+}$  pode ser hidrolisado em meios alcalinos, o que pode ter ocasionado o decaimento da intensidade de corrente em pH 7,0. A partir disso, o melhor meio para a pré-concentração de cátions  $PQ^{2+}$  foi observado em solução de tampão acetato pH 6,0.

O último parâmetro avaliado e relacionado à solução de pré-concentração, foi o tempo de contato do eletrodo com a solução contendo paraquat. Visando obter os melhores sinais faradáicos para o paraquat, o eletrodo foi submetido à pré-concentração com variação do tempo de contato de 30 s a 30 min, utilizando solução de tampão acetato pH 6,0 contendo a espécie de interesse em duas concentrações diferentes:  $1,0 \times 10^{-5}$  e  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos pelas medidas voltamétricas de DPV realizadas para este estudo podem ser observados na Figura 45.



**Figura 45** – Voltamogramas de pulso diferencial para determinação de  $PQ^{2+}$   $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> em diferentes tempos de pré-concentração em solução tampão acetato pH 6,0 (A). Variação das correntes de pico catódicas obtidas por pulso diferencial para determinação de  $PQ^{2+}$  em concentrações de  $1,0 \times 10^{-5}$  (■) e  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> (●), em função dos diferentes tempos de pré-concentração (B)

O perfil voltamétrico apresentado na Figura 45-A permite estabelecer uma relação de proporcionalidade entre o tempo de pré-concentração e o sinal de resposta faradáico correspondente ao paraquat. Sendo que quanto maior o tempo de contato do eletrodo com a solução contendo o analito, maior é a intensidade da corrente de pico registrada. A intensidade do sinal tende a aumentar gradativamente, até alcançar uma região de platô, que pode ser caracterizada pela

saturação dos sítios presentes na superfície do biochar [27]. Esse perfil pode ser observado para as ambas às concentrações estudadas de paraquat, conforme apresentado pela Figura 45-B. Para a concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de paraquat esse equilíbrio é alcançado a partir de 15 minutos de pré-concentração, já para a concentração de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  o tempo de equilíbrio pode ser observado a partir de 20 minutos, devido ao fato da quantidade de espécies presentes em solução ser relativamente menor.

Do ponto de vista analítico, o uso de um tempo de pré-concentração de 15 minutos poderia tornar as medidas demoradas. Assim, optou-se em adotar o tempo de pré-concentração de 5 minutos. Na Tabela 11 são apresentados os parâmetros que foram estudados e otimizados para os estudos relacionados à solução de pré-concentração, na determinação de paraquat.

**Tabela 11** – Condições de compromisso adotadas para o estudo da solução de pré-concentração de paraquat em EPCM-BC400

Parâmetro	Faixa estudada	Condição otimizada
<b>Solução</b>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; KNO <sub>3</sub> ; Tampão fosfato; Tampão acetato	Tampão acetato
<b>pH</b>	3,0 – 7,0	6,0
<b>Tempo</b>	30 s – 30 min	5 min

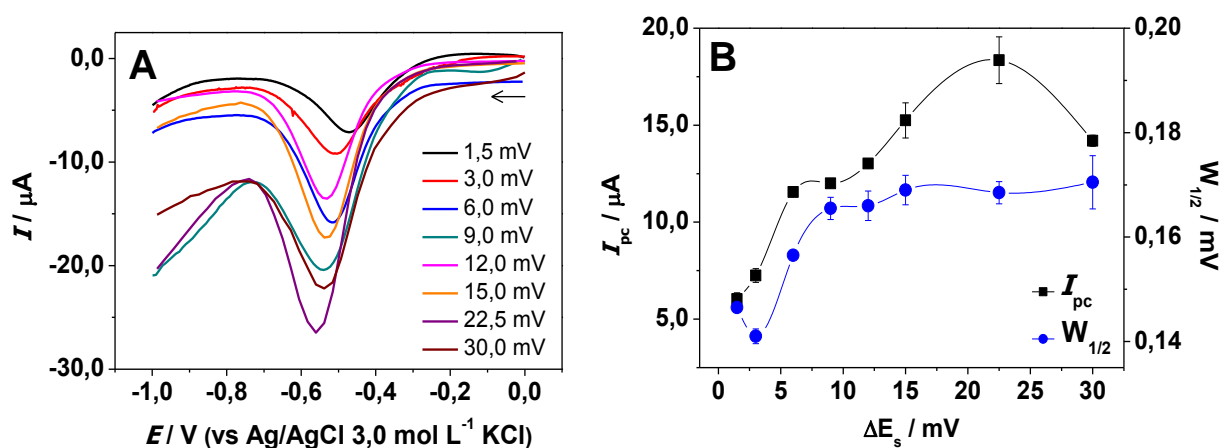
#### 4.3.1.4 Parâmetros da técnica

Visando potencializar a resposta do sistema, foram avaliados e otimizados os parâmetros relacionados à técnica de voltametria de pulso diferencial, sendo eles: incremento de potencial, amplitude de pulso e tempo de pulso. Para isso, utilizou-se os parâmetros relacionados às soluções de pré-concentração e de leitura previamente otimizados. As medidas foram efetuadas em triplicata, com concentrações de paraquat de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

A avaliação dos parâmetros a serem escolhidos como ótimos levou em consideração a magnitude do sinal de corrente obtida ( $I_{pc}$ ) e o alargamento e/ou deformação dos picos, caracterizados pela largura de pico a meia altura ( $W_{1/2}$ ). Este último parâmetro foi levado em consideração uma vez que o alargamento dos sinais de corrente pode ocasionar a sobreposição de picos, podendo interferir na seletividade do método e inviabilizar uma eventual análise multielementar.

## 4.3.1.4.1 Incremento de potencial

Primeiramente, realizou-se o estudo do efeito do incremento de potencial  $\Delta E_s$ , que foi avaliado em razão de estar associado à velocidade de varredura do potencial. Neste sentido, quanto maior o valor do incremento, maior será a velocidade de varredura aplicada e, conseqüentemente, maior será o sinal de resposta obtido. A Figura 46 apresenta os voltamogramas provenientes das medidas voltamétrica do presente estudo, bem como as correntes de pico obtidas em função do tempo de pulso e relacionadas com a largura dos picos ( $W_{1/2}$ ).



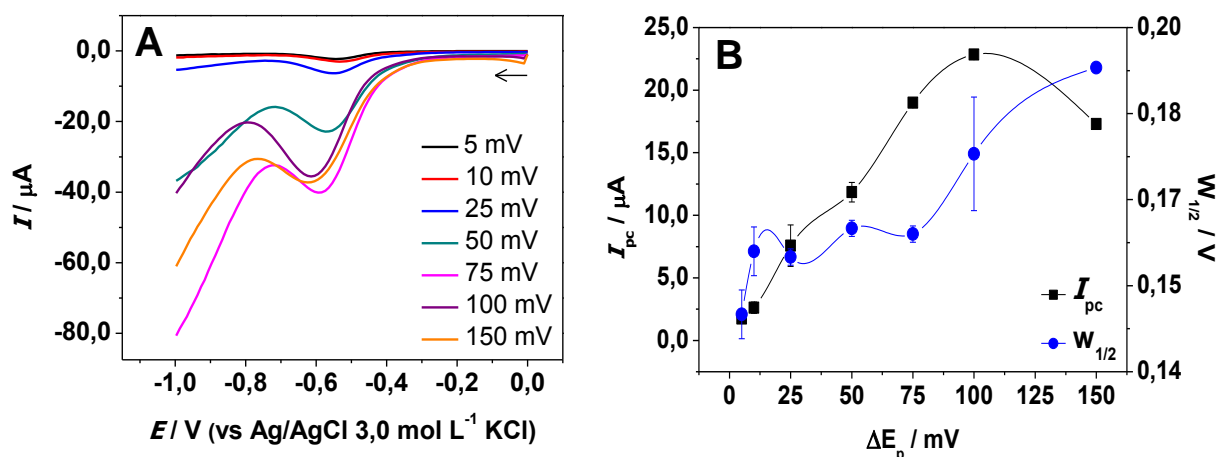
**Figura 46** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para determinação de paraquat com variação dos valores de  $\Delta E_s$  de 1,5 a 30 mV (A). Valores de corrente de pico catódica obtidos por voltametria de pulso diferencial para determinação de paraquat, em função de diferentes valores de incremento de potencial e comparados às larguras de pico a meia altura ( $W_{1/2}$ ) (B)

Na Figura 46 é observado um aumento do sinal de resposta referente ao paraquat em função do aumento do incremento de potencial aplicado. Com relação à largura dos picos (Figura 46-B), é possível notar que este fator tende a aumentar com o aumento do incremento aplicado. Contudo, a partir de 10 mV não são mais verificadas diferenças significativas em relação aos valores de  $W_{1/2}$ .

Entretanto, o que pode ser constatado é a ocorrência da deformação dos picos a partir da aplicação de 15 mV. Sendo que normalmente, a aplicação de velocidades de varredura superiores a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  ocasiona a diminuição do número de pontos que compõe o pico voltamétrico. Com isso, tem-se uma perda de resolução e/ou definição dos sinais obtidos. Desta maneira, e levando em consideração o melhor sinal de resposta voltamétrico, optou-se pela escolha do valor de 15 mV de incremento de potencial.

## 4.3.1.4.2 Amplitude de pulso

Para o estudo do efeito da amplitude de pulso  $\Delta E_p$  (magnitude de oscilação de uma onda) foram aplicados pulsos com valores entre 5 a 150 mV de amplitude, utilizando o valor de incremento de potencial de 15 mV, conforme otimizado anteriormente. Os resultados obtidos a partir do estudo da amplitude pulso podem ser observados na Figura 47.



**Figura 47** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a determinação de paraquat, com variação de  $\Delta E_p$  de 5 a 150 mV (A). Valores de corrente de pico catódica obtidos por voltametria de pulso diferencial para determinação de paraquat, em função de diferentes valores de amplitude de pulso e comparados às larguras de pico a meia altura ( $W_{1/2}$ ) (B)

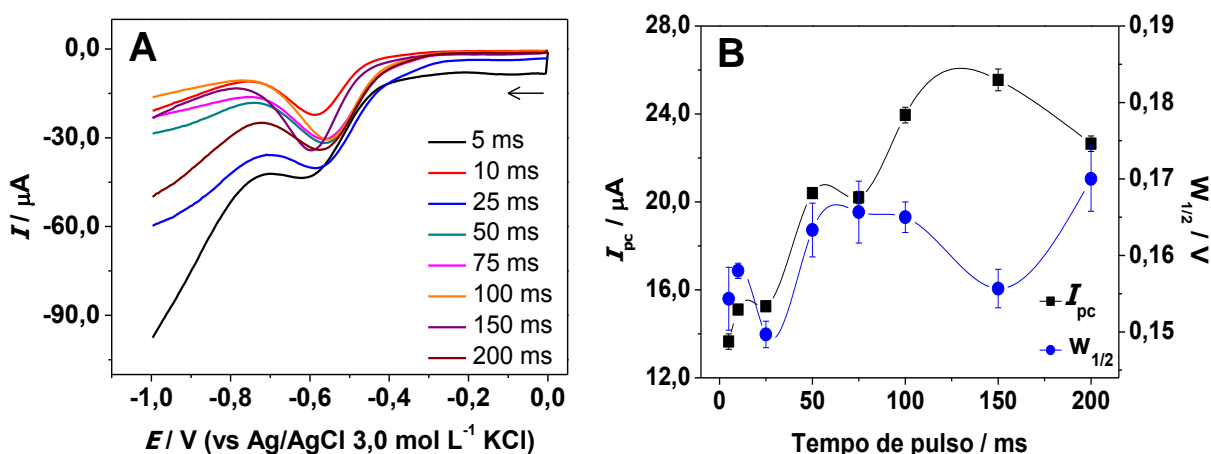
Através dos voltamogramas obtidos para o estudo da magnitude de pulso, é possível observar que ocorre um aumento da intensidade dos picos de corrente com o gradativo aumento da amplitude de pulso até o valor de 100 mV. Sendo que a partir desse valor tem-se uma diminuição do sinal de resposta voltamétrico do paraquat. Paralelamente, pode-se perceber um aumento progressivo dos valores de  $W_{1/2}$ , observado na Figura 47-B, onde a largura dos picos tende a ser proporcional a intensidade das correntes faradaicas. Sendo que a partir de 75 mV de amplitude é registrado um aumento mais acentuado em relação à magnitude da largura dos picos ( $W_{1/2}$ ).

Tendo em vista estas observações, e visando a obtenção dos melhores resultados em relação à intensidade de corrente, escolheu-se como melhor valor a amplitude de pulso de 75 mV.

## 4.3.1.4.3 Tempo de pulso

O efeito do tempo de duração do pulso de potencial foi estudado na faixa de 5 a 200 ms, utilizando os valores de incremento de potencial de 15 mV e amplitude de pulso de 75 mV, otimizados anteriormente. Os resultados obtidos a partir do estudo do tempo de pulso estão representados na Figura 48.

x



**Figura 48** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a determinação de paraquat, com variação de tempos de pulso de 5 a 200 ms (A). Valores de corrente de pico catódica obtidos por voltametria de pulso diferencial para determinação de paraquat, em função de diferentes valores de tempo de pulso e comparados às larguras de pico a meia altura ( $W_{1/2}$ ) (B)

De acordo com os resultados obtidos, pode-se notar um aumento relativo em relação à intensidade de corrente de pico, com o aumento do tempo de pulso aplicado, até o valor de 150 ms. Sendo que a partir deste valor, em 200 ms, ocorre um decréscimo do sinal faradáico correspondente ao paraquat. Um sutil aumento da largura dos picos também pode ser observado, sendo que esta se torna constante entre os valores de 50 e 100 ms. Em 150 ms ocorre um decréscimo deste valor, e então, em 200 ms tem-se mais uma vez um aumento da largura dos picos.

A partir disso, foi escolhido o tempo de pulso de 150 ms, o qual apresentou a melhor concordância entre o sinal de resposta voltamétrica, com maior intensidade de corrente de pico, e a menor largura de pico ( $W_{1/2}$ ) do sinal obtido.

Para melhor visualização dos resultados obtidos com a avaliação dos parâmetros referentes à técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV), a Tabela 12 apresenta os valores estudados e otimizados.

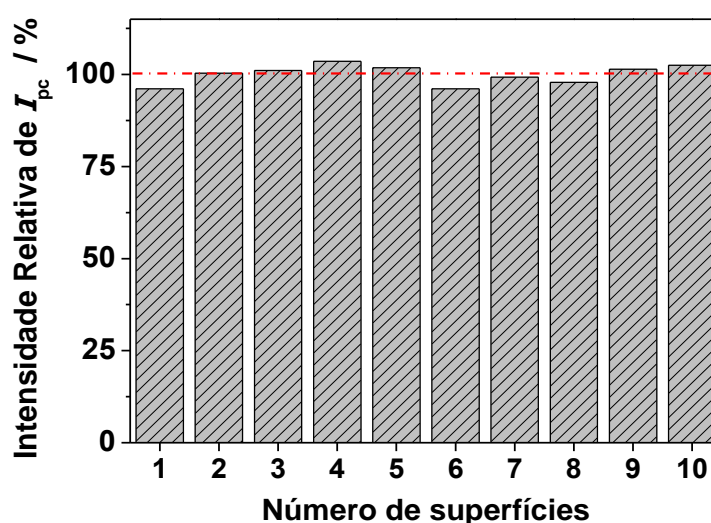


**Tabela 12** – Condições de compromisso adotadas para os estudos referentes à técnica de voltametria de pulso diferencial na determinação de paraquat em EPCM-BC400

Parâmetro	Faixa estudada	Valor otimizado
Incremento de potencial	1,5 – 30 mV	15 mV
Amplitude de pulso	5,0 – 150 mV	75 mV
Tempo de pulso	5,0 – 200 ms	150 ms

#### 4.3.2 Estudo de Reprodutibilidade do EPCM-BC400

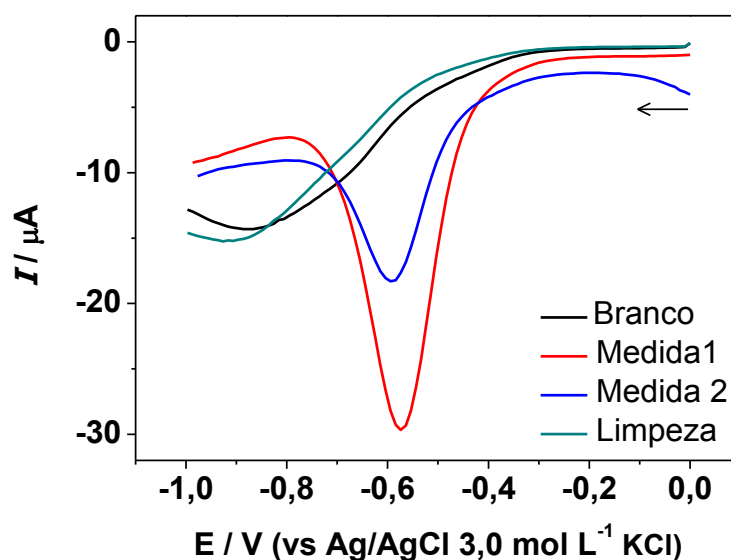
Com o intuito de garantir um bom desempenho analítico, e verificar a variabilidade das respostas voltamétricas, realizou-se estudo de reprodutibilidade para o EPCM-BC400 proposto para a determinação de paraquat. Para isso, foram realizadas medidas de voltametria de pulso diferencial, utilizando o referido eletrodo com diferentes superfícies eletródicas. Foram preparados 10 eletrodos diferentes modificados com 20 % de biochar. A pré-concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{PQ}^{2+}$  foi realizada em solução de tampão acetato pH 6,0 durante 5 minutos, sob agitação constante e em circuito aberto. Cada eletrodo foi submetido à etapa de pré-concentração e, posteriormente, transferido para a célula eletroquímica contendo solução de tampão acetato pH 5,0 para realização da varredura do potencial. As medidas de voltametria de pulso diferencial foram realizadas adotando os parâmetros previamente otimizados. Os resultados da variação de corrente de pico obtidos para os EPCM-BC400 estão representados na Figura 49.



**Figura 49** – Variação das correntes de pico catódicas relativas para  $\text{PQ}^{2+}$   $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  obtidas por voltametria de pulso diferencial a partir de diferentes superfícies eletródicas ( $n=10$ )

Os valores de corrente de pico relativa obtidos para cada medida foram comparados à média de todas as medidas ( $I_{pc} = 27,00 \pm 2,04 \mu A$ ), onde foi observado que as medidas não apresentaram diferenças significativas entre si. Neste sentido, de acordo com as medidas obtidas para diferentes superfícies, é possível constatar que não houve uma variação maior do que  $\pm 3,00 \%$  entre as correntes de pico relativas, o que indica que o método apresenta uma boa reprodutibilidade analítica.

O estudo de repetibilidade, onde a variação de corrente é avaliada a partir de medidas consecutivas em uma mesma superfície, não pode ser realizado. Para o EPCM-BC400, após a varredura do potencial o paraquat não é completamente removido da superfície do eletrodo. Assim, não é possível a realização de medidas voltamétricas consecutivas, sem uma etapa prévia de renovação superficial, conforme pode ser observado na Figura 50.



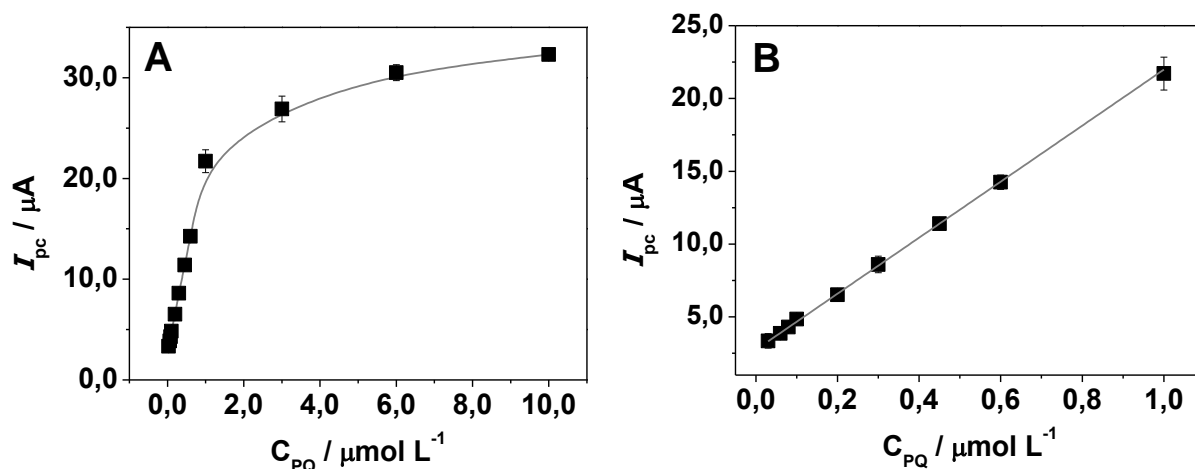
**Figura 50** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a avaliação de efeitos de memória do EPCM-BC na determinação de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{PQ}^{2+}$

A partir dos voltamogramas da Figura 50 é possível constatar que após a realização da primeira medida (Medida 1), quando se realiza uma medida subsequente sem a limpeza da superfície do eletrodo (Medida 2), ainda é observado um sinal faradáico referente ao paraquat, porém com menor intensidade de corrente. Isso demonstra que o paraquat não é completamente reduzido durante a etapa de redissolução, evidenciando o chamado "efeito de memória" [144].

Contudo, após uma etapa de renovação da superfície do eletrodo (Limpeza), com o simples polimento em papel, não se observa mais nenhum sinal característico do paraquat, demonstrando que o analito foi completamente removido do eletrodo. Desta maneira, essa estratégia foi adotada para a construção da curva analítica.

#### 4.3.3 Desempenho Analítico do EPCM-BC400

Após a otimização de todas as condições de medida e parâmetros referentes à determinação de paraquat utilizando o EPCM com biochar, o método foi aplicado para verificar a região de resposta linear para o sensor proposto. Para isso, foram realizadas medidas voltamétricas na região de concentração de  $3,0 \times 10^{-8}$  a  $1,0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de paraquat, conforme mostrado na Figura 51-A. Posteriormente, foi possível determinar a região linear entre  $3,0 \times 10^{-8}$  e  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> de PQ<sup>2+</sup>, de acordo com a curva analítica apresentada na Figura 51-B.



**Figura 51** – Estudo da região linear para determinação de PQ<sup>2+</sup> em concentração de  $3,0 \times 10^{-8}$  a  $1,0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, sob condições otimizadas de pré-concentração e medidas voltamétricas (A). Curva analítica para determinação de PQ<sup>2+</sup> em concentração de  $3,0 \times 10^{-8}$  a  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, sob condições otimizadas de pré-concentração e medidas voltamétricas (B)

É possível observar uma dependência linear dos sinais de corrente de pico gerados em função da adição de paraquat à célula de pré-concentração, onde a reta apresenta um coeficiente de linearidade ( $R^2$ ) de 0,9990. Assim, obteve-se uma sensibilidade de  $19,2 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ , a partir da equação de regressão linear  $I_{pc} = 2,74 + 19,24C_{PQ}$ .

Posteriormente, foram obtidos os valores de limite de detecção (**LD**) e limite de quantificação (**LQ**) para determinação de  $PQ^{2+}$ , calculados a partir das Equações 6 e 7, respectivamente [145].

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

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

Onde, **SD** é desvio padrão do branco (na faixa de potencial referente à redução do paraquat) e **b** corresponde ao coeficiente angular da curva analítica, ou seja, o valor da sensibilidade igual a  $19,24 \mu A L \mu mol^{-1}$ . A Tabela 13 apresenta uma comparação do desempenho analítico do sensor desenvolvido frente a diversos sensores utilizados para determinação de  $PQ^{2+}$  e reportados pela literatura.

**Tabela 13** – Comparativo entre diferentes eletrodos modificados para determinação de paraquat

Eletrodo	Método	LD (mol L <sup>-1</sup> )	LQ (mol L <sup>-1</sup> )	LDR (mol L <sup>-1</sup> )	Ref.
EPCM-BC400	DPV	$7,55 \times 10^{-9}$	$2,52 \times 10^{-8}$	$3,0 \times 10^{-8} - 1,0 \times 10^{-6}$	*
CPE-FAP	SWV	$3,50 \times 10^{-9}$	$1,16 \times 10^{-8}$	$5,0 \times 10^{-8} - 7,0 \times 10^{-5}$	[72]
EDDB	SWV	$1,48 \times 10^{-10}$	$4,94 \times 10^{-10}$	$2,5 \times 10^{-9} - 2,8 \times 10^{-8}$	[81]
RSE	DPV	$7,10 \times 10^{-9}$	$2,39 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-8} - 1,0 \times 10^{-3}$	[85]
GME	SWV	$1,76 \times 10^{-8}$	$5,86 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-6} - 1,66 \times 10^{-4}$	[88]
PGE	SWV	$1,03 \times 10^{-7}$	$3,43 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-7} - 2,9 \times 10^{-5}$	[146]
MWCNT-DHP/CG	SWV	$1,00 \times 10^{-8}$	**	$5,0 \times 10^{-8} - 1,5 \times 10^{-6}$	[147]
CPME-Ag	DPV	$3,30 \times 10^{-9}$	$1,07 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-3}$	[148]
GE/AuNPs/DNA	DPV	$1,90 \times 10^{-6}$	$6,20 \times 10^{-6}$	$0,0 - 3,0 \times 10^{-4}$	[149]
GE/AuNPs/DNA	SWV	$1,30 \times 10^{-6}$	$4,40 \times 10^{-6}$	$0,0 - 1,2 \times 10^{-3}$	[149]
PSTFE	DPV	$5,49 \times 10^{-9}$	$1,83 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-7} - 7,3 \times 10^{-7}$	[150]
SSTFE	DPV	$3,02 \times 10^{-9}$	$1,01 \times 10^{-8}$	$5,0 \times 10^{-8} - 6,0 \times 10^{-7}$	[150]

\*Eletrodo estudado neste trabalho.\*\*Não informado pelos autores. DPV – Voltametria de pulso diferencial; SWV – Voltametria de onda quadrada; CPE-FAP – Eletrodo de pasta de carbono modificado com fluorapatita; EDDB – Eletrodo de diamante dopado com boro; RSE – Eletrodo rotativo de prata; GME – Microeletrodo de ouro; PGE – Eletrodo de grafite pirolítico modificado com metaloftalocianinas; MWCNT-DHP/CG – Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono funcionalizados com filme de DHP; CPME-Ag – Eletrodo de pasta de carbono modificado com partículas de prata; GE/AuNPs/DNA – Eletrodo de ouro modificado com DNA imobilizado em nanopartículas de ouro; PSTFE – Eletrodo modificado com um filme fino de serragem; SSTFE – Eletrodo modificado com serragem tratada com NaOH.

O EPCM-BC400 apresentou baixos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), e um significativo intervalo de resposta linear (LDR), se mostrando comparável a outros eletrodos modificados. Além disso, os baixos limites atingidos com o dispositivo permitem a sua aplicação em diversas matrizes, dentre elas, pode-se considerar produtos de origem alimentícia e águas naturais.

#### 4.3.4 Estudo de Substâncias Interferentes

Para o estudo de substâncias interferentes foram utilizados compostos orgânicos e inorgânicos que poderiam causar alguma variação na magnitude de corrente faradaica e/ou no perfil voltamétrico do paraquat. Com o intuito de realizar a determinação de  $PQ^{2+}$  em amostras reais de água potável e água de coco industrializada, foram escolhidas diferentes classes de substâncias que poderiam estar presentes nestas matrizes, tais como íons metálicos, sais minerais, ácidos orgânicos e açúcares.

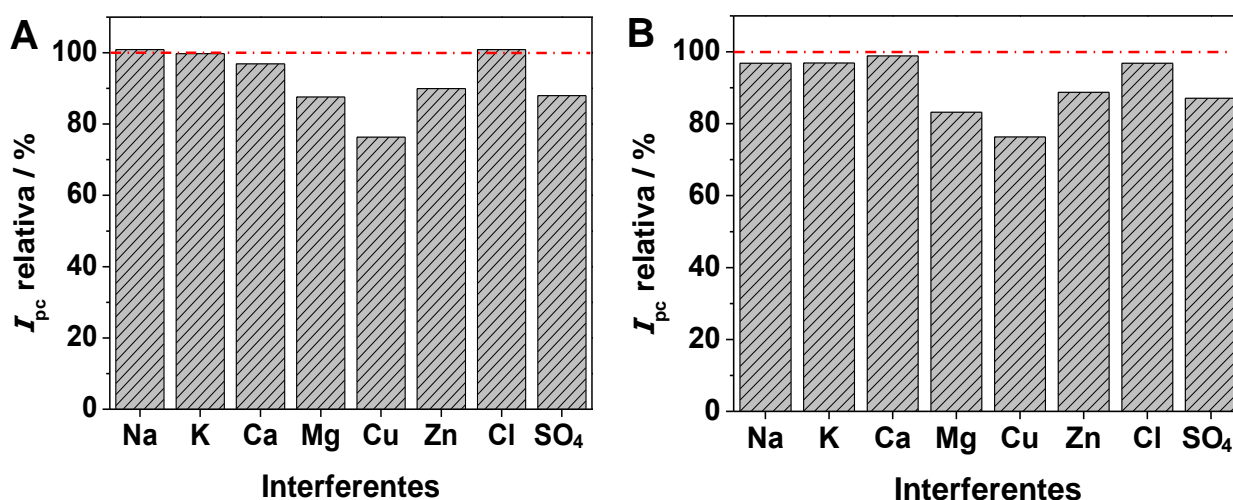
Com relação aos íons metálicos, estes são facilmente encontrados em águas naturais, para tanto, os ácidos húmicos e fúlvicos representam os principais componentes da matéria orgânica natural [151]. Já os sais minerais e os açúcares podem estar naturalmente presentes ou serem adicionados com a finalidade de acrescentar valores nutricionais, em sucos industrializados, o que inclui a água de coco [81].

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental Americana (US-EPA), o limite máximo de lançamento de paraquat em águas naturais é de 100 ppb, o que equivale a  $3,88 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  [152], concentração que encontra-se dentro da região linear de determinação de  $PQ^{2+}$ . Neste sentido, o EPCM-BC400 foi submetido a medidas voltamétricas de pulso diferencial, realizando a etapa de pré-concentração de  $3,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de paraquat em solução de tampão acetato pH 6,0 durante 5 minutos, sob agitação e em circuito aberto. A média dos valores de corrente de pico obtidos para as medidas voltamétricas, em triplicata, foi utilizada como referência e comparada aos valores obtidos para as medidas contendo cada interferente.

Para isso, cada substância estudada foi adicionada à solução de pré-concentração juntamente com o referido pesticida. Foram utilizadas concentrações de interferente 10 e 100 vezes superiores à concentração de  $PQ^{2+}$ .

Assim, na solução de pré-concentração estavam presentes o paraquat em concentração de  $3,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e os interferentes inorgânicos em concentrações de  $3,8 \times 10^{-6}$  e  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Todas as medidas foram realizadas em triplicata, e utilizando os parâmetros instrumentais anteriormente otimizados.

A Figura 52 apresenta as variações das correntes de pico relativas do paraquat em relação às diferentes substâncias inorgânicas, para ambas as concentrações.



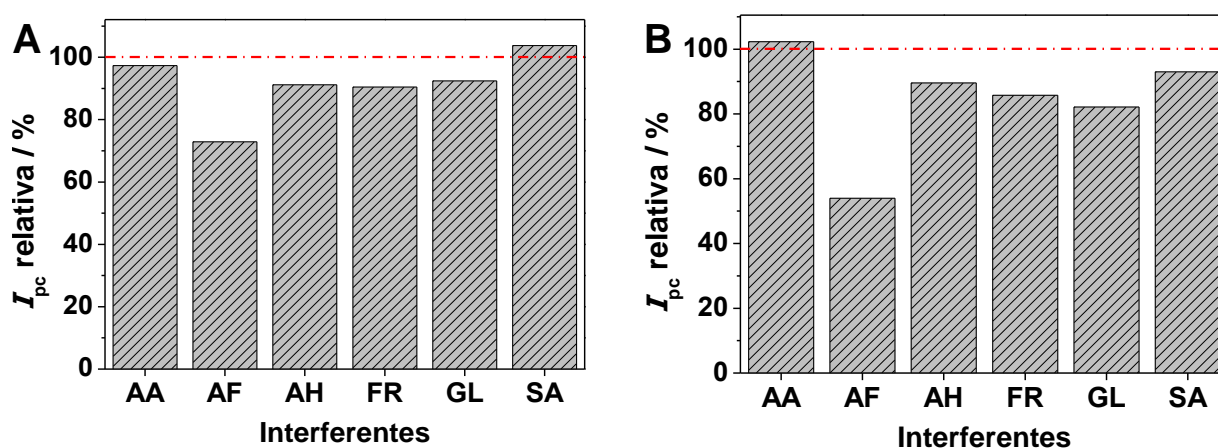
**Figura 52** – Variação das correntes de pico catódicas obtidas para  $3,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de PQ<sup>2+</sup> em função de substâncias interferentes inorgânicas, em concentrações de  $3,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  (A) e  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (B)

Dentre as substâncias inorgânicas estudadas, foram consideradas como potenciais interferentes as que acarretaram em valores de corrente de pico de paraquat com variação de  $\pm 5,0 \%$  em relação ao valor de referência (linha tracejada), ou seja, na ausência de substâncias indesejadas. Desta maneira, as substâncias que apresentaram maior influência no sinal faradáico do paraquat, para as duas concentrações avaliadas, foram Cu<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Zn<sup>2+</sup>. Sendo que para a concentração de  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , 100 vezes superior à concentração de PQ<sup>2+</sup>, foram registradas variações de corrente de pico de 23,6 % na presença de Cu<sup>2+</sup>, seguido pelo Mg<sup>2+</sup> com 16,8 %, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> com 12,9 % e Zn<sup>2+</sup> com variação de 11,2 %.

É sabido que a superfície funcionalizada do biochar apresenta elevada capacidade de interação com íons metálicos, o que pode ter ocasiona a diminuição da pré-concentração do PQ<sup>2+</sup> na presença dos interferentes acima citados.

A fim de investigar a possível interferência de compostos orgânicos no sinal de resposta do paraquat, foram também utilizadas substâncias em duas concentrações distintas. Deste modo, para a etapa de pré-concentração foram adicionados os interferentes: ácido húmico (AH) nas proporções de 1,0 e 5,0 % (m/v); ácido fúlvico (AF) de 1,0 e 5,0 % (v/v); ácido ascórbico (AA), frutose (FR), glicose (GL) e sacarose (SA) foram adicionados nas concentrações de  $3,8 \times 10^{-6}$  e  $3,8 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

A Figura 53-A apresenta as variações das correntes de pico relativas do paraquat em relação às diferentes substâncias orgânicas em concentrações de  $3,8 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> e 1,0 % (AH e AF). Na Figura 53-B é possível observar tais resultados para as concentrações de  $3,8 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e 5,0 % (AH e AF).



**Figura 53** – Variação das correntes de pico catódicas obtidas para  $3,8 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de PQ<sup>2+</sup> em função de substâncias interferentes orgânicas (AA – ácido ascórbico; AF – ácido fúlvico; AH – ácido húmico; FR – frutose; GL – glicose e SA – sacarose), em concentrações de  $3,8 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> e 1,0 % (A); de  $3,8 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e 5,0 % (B)

Com relação aos compostos orgânicos, foi possível verificar que a maioria das substâncias testadas causou interferência no sinal de determinação do PQ<sup>2+</sup>, apresentando uma variação maior do que  $\pm 5,0$  % em relação aos valores de referência. Em concentrações menores (Figura 53-A) apenas a sacarose o ácido ascórbico não foram considerados interferentes. Já em concentrações maiores (Figura 53-B), a sacarose também causou interferência no sinal faradáico do paraquat, com uma variação de corrente de pico de aproximadamente 7,0 %. Assim, de maneira geral, para os interferentes orgânicos, somente o ácido ascórbico não causou variações significativas de corrente de pico referentes ao paraquat.

Tendo em vista que o biochar possui elevada afinidade de interação, tanto com compostos orgânicos quanto com inorgânicos [50, 51], é possível estabelecer algumas relações entre a presença das substâncias indesejadas e as alterações dos sinais voltamétricos observados para o paraquat.

Deste modo, a presença de espécies indesejadas de origem inorgânica pode ter causado a inibição do acúmulo de  $PQ^{2+}$  na superfície do eletrodo, ou seja, essas substâncias podem ter interferido durante a pré-concentração do analito, competindo com o pesticida e ocupando os sítios ativos do biochar [153]. Em decorrência disso, pode ser observado um decaimento no valor do sinal de resposta do  $PQ^{2+}$ , já que os sítios presentes na superfície do biochar estão ocupados pelos interferentes.

Outro ponto a ser levado em consideração, diz respeito às interações existentes entre o paraquat e as substâncias interferentes. Neste caso, o paraquat poderia interagir com os compostos orgânicos presentes em solução através de diferentes mecanismos, tais como atrações eletrostáticas e reações de complexação [51]. Assim, a quantidade de analito em solução disponível para ser pré-concentrada no eletrodo poderia ter sido comprometida, o que justificaria a diminuição da intensidade corrente de pico observada para o paraquat na presença de substâncias orgânicas.

Dentre os possíveis interferentes orgânicos, destacam-se as substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúlvicos), que apresentaram maior influência no presente estudo. O que poderia ser explicado pela presença de grupos funcionais na sua estrutura, e que conferem a estas substâncias uma grande habilidade de interagir e complexar diferentes tipos de compostos [154]. As substâncias húmicas são comumente encontradas em solos e águas naturais, o que poderia comprometer medidas neste tipo de matriz, e conseqüentemente, ocasionar uma diminuição do sinal de resposta observado para o paraquat [141].

Além disso, o fato do ácido fúlvico ter apresentado maior interferência, pode estar associado às próprias características de solubilidade deste material. Enquanto os ácidos fúlvicos são solúveis em todas as faixas de pH, os húmicos são uma fração que é apenas solúvel em soluções com caráter alcalino [154]. Tendo em vista que o pH da solução utilizada para a pré-concentração possui caráter levemente ácido (pH = 6,0), isso pode ter contribuído para a maior interação do ácido fúlvico do que do ácido húmico com o  $PQ^{2+}$  em solução, interferindo no sinal faradáico registrado.



#### 4.3.5 Determinação de Paraquat em Amostras Fortificadas

A fim de validar o método analítico proposto, foi realizada a determinação voltamétrica de paraquat em amostras fortificadas com o pesticida. Para isso, levou-se em consideração a legislação imposta pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) que rege o limite de lançamento de  $3,88 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  de paraquat em águas naturais [152]. Com relação à legislação brasileira, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) regulamenta o limite máximo de resíduos (LMR) para o paraquat em diversos alimentos, incluindo a cultura de coco, sendo este valor de 50 a  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , o que equivale à variação de concentração de  $1,94 \times 10^{-7}$  a  $3,88 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  [71, 75].

A partir disso, optou-se pela utilização de paraquat em concentração inferior às concentrações estabelecidas pelas legislações acima destacadas, tendo em vista que foi possível a obtenção de uma região linear para determinação de paraquat entre  $3,0 \times 10^{-8}$  e  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , assim como valores de limites de detecção e quantificação que permitem a determinação do pesticida em concentrações abaixo dos limites máximos permitidos.

O paraquat representa um risco potencial para a saúde humana e animal, provocando intoxicações, e também para o meio ambiente. Neste sentido, devido à sua elevada solubilidade, o paraquat torna-se um poluente emergente, contaminando facilmente ambientes aquáticos. Sendo esta uma das principais razões de interesse para a determinação de resíduos deste pesticida [75].

A determinação voltamétrica de paraquat já é bem consolidada pela literatura, sendo que vários trabalhos aplicam este método em diversas matrizes de origem alimentar, tais como em amostras de água de coco [81], produtos lácteos [85], azeite de oliva [86] e sucos de frutas [88]. Além disso, existem também diversos relatos de determinações do pesticida em águas naturais [72, 87, 147]. Com base nestas informações, a aplicação do método eletroquímico proposto foi realizada utilizando duas matrizes distintas, uma de água potável e outra de água de coco industrializada.

Conforme observado pelo estudo de interferentes, algumas substâncias podem causar variações nos sinais de resposta para a determinação do  $PQ^{2+}$ , assim, visando diminuir e/ou eliminar possíveis interferências (efeitos de matriz), optou-se pela utilização do método de adição de padrão.

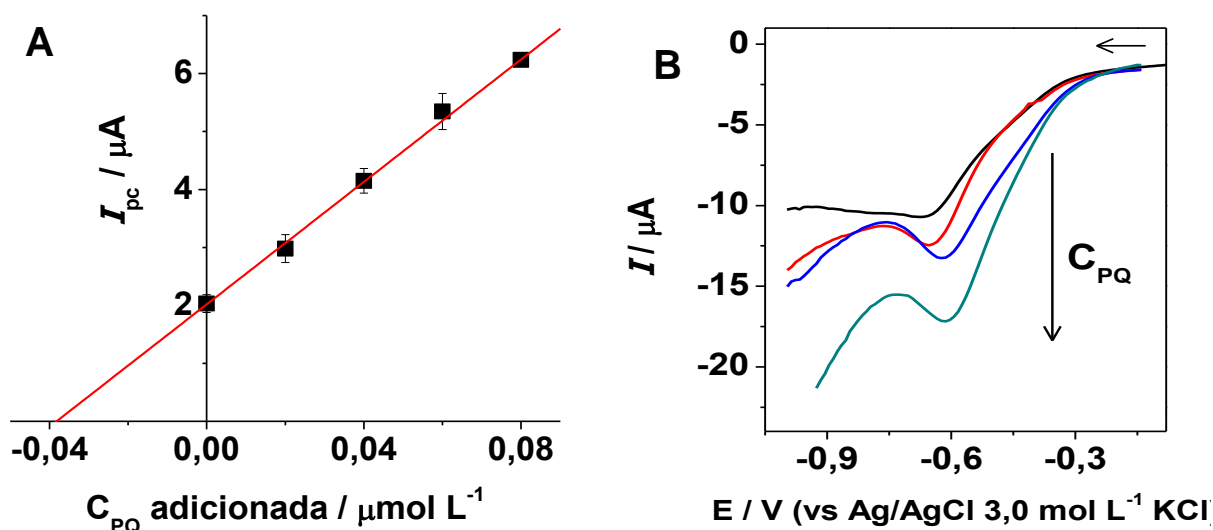
Neste método, uma concentração conhecida do pesticida foi adicionada à solução de pré-concentração, contendo a amostra a ser analisada. Em seguida, os valores de recuperação do herbicida foram calculados a partir da relação existente entre a concentração adicionada e a concentração recuperada, obtida através da extrapolação da curva de adição de padrão, conforme demonstrado pela Equação 8 [155].

$$\% \text{ Recuperação} = \frac{C_{\text{Recuperada}}}{C_{\text{Adicionada}}} \times 100 \quad (8)$$

Primeiramente, o EPCM-BC400 foi submetido à solução de pré-concentração contendo a amostra fortificada (água potável ou água de coco) com  $PQ^{2+}$  em concentração de  $4,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ . Esta etapa foi realizada sob condições de circuito aberto (sem aplicação de potencial elétrico), durante 5 minutos e sob agitação constante.

A seguir, foram realizadas quatro adições de solução padrão de paraquat à solução de pré-concentração, em concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . As varreduras de potencial foram realizadas no sentido catódico, em uma célula eletroquímica contendo solução de tampão acetato  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  pH 5,0. Foram adotados os parâmetros otimizados e relacionados à técnica de voltametria de pulso diferencial: incremento de potencial de 15 mV, amplitude de pulso de 75 mV e tempo de pulso de 150 ms.

A Figura 54 apresenta a curva de recuperação de paraquat a partir da resposta voltamétrica da amostra de água de coco e das sucessivas adições de padrão (Figura 54-A), bem como, os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para este estudo (Figura 54-B).

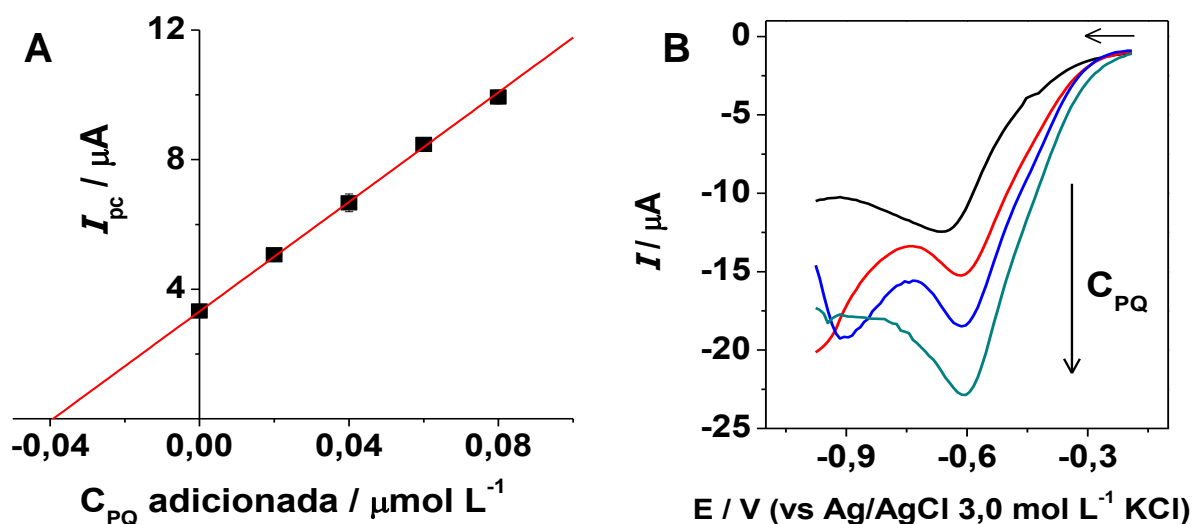


**Figura 54** – Curva de recuperação obtida com o EPCM-BC400 para determinação de  $\text{PQ}^{2+}$  em amostra de água de coco industrializada (A) e voltamogramas de pulso diferencial obtidos para as adições de padrão do pesticida, nas concentrações de  $1,0 \times 10^{-5}$  a  $4,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (B)

A partir da Figura 54 é observado um gradual aumento do sinal faradáico do paraquat em relação às sucessivas adições de padrão. Também nota-se que a curva de recuperação (adição de padrão) é linear, apresentando um coeficiente de linearidade ( $R^2$ ) de 0,9991. A partir da equação de regressão linear que relaciona a corrente de pico catódico  $I_{pc}$  e a concentração de paraquat  $C_{PQ}$ , foi possível a realização dos cálculos pertinentes para a determinação da concentração de paraquat recuperada. Assim, foi obtido um valor de  $3,83 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> de paraquat, conforme pode ser observado pela extrapolação da curva de recuperação (Figura 54-B).

Neste sentido, levando-se em consideração a concentração de  $4,0 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> de paraquat adicionada inicialmente à amostra, foi possível encontrar um percentual de recuperação de 95,8 % para a amostra de água de coco industrializada.

A seguir, foram realizados os estudos de recuperação de paraquat utilizando a amostra de água potável. Na Figura 55 são apresentados os resultados obtidos a partir deste estudo. Sendo que na Figura 55-A tem-se a curva de recuperação obtida para a amostra e as sucessivas adições de padrão de  $\text{PQ}^{2+}$ , e na Figura 55-B são apresentados os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para este estudo.



**Figura 55** – Curva de recuperação obtida com o EPCM-BC400 para determinação de  $PQ^{2+}$  em amostra de água potável (A) e voltamogramas de pulso diferencial obtidos para as adições de padrão do pesticida, nas concentrações de  $1,0 \times 10^{-5}$  a  $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (B)

Os resultados apresentados pela Figura 54 demonstraram concordância entre às concentrações de paraquat adicionadas e os respectivos sinais voltamétricos. Pela equação de regressão linear da curva de recuperação (Figura 55-A) foi obtido um coeficiente de linearidade ( $R^2$ ) de 0,9992. O valor da concentração recuperada de  $PQ^{2+}$  calculado, e indicado pela extrapolação da curva de recuperação, foi de  $3,90 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ . A partir disso, foi possível o percentual de recuperação a amostra de água potável foi de 97,5 %.

De maneira geral, pode-se dizer que a determinação de paraquat, tanto em água de coco quanto em água potável, apresentou resultados satisfatórios. A aplicação do teste estatístico t-Student demonstrou que os valores recuperados são concordantes com os valores adicionados de paraquat, em um nível de confiança de 95 %.

Além disso, os valores de recuperação encontrados para ambas as amostras demonstraram que as substâncias estudadas como possíveis interferentes e que poderiam estar presentes nas amostras não afetaram de maneira significativa a sensibilidade do dispositivo proposto. Isto sugere que a metodologia desenvolvida e aplicada conjuntamente com o eletrodo modificado com biochar, pode ser utilizada para a determinação de paraquat em amostras de águas e alimentos, permitindo também a sua aplicação em outras matrizes semelhantes, tais como sucos de frutas e águas naturais.

## 5 CONCLUSÕES

A caracterização do biochar preparado demonstrou que a temperatura apresenta grande influência sobre diferentes propriedades físicas e químicas do material. Em geral, a perda de massa, bem como o rendimento final de biochar, estão em concordância com a variação da temperatura. Os espectros de FTIR evidenciam a presença de grupos funcionais da superfície do biochar que são “perdidos” com o aumento da temperatura de pirólise, destacando-se bandas de -OH e estiramentos referentes a cadeias alifáticas C-H. Da mesma maneira, as amostras pirolisadas acima de 400 °C apresentaram vibrações características de cadeias aromáticas, e que não eram observadas nas amostras submetidas a temperaturas inferiores. Imagens de MEV apresentaram uma pequena diminuição do tamanho das partículas acima de 400 °C, o que foi concordante com os resultados obtidos pelo método de B.E.T. As amostras também apresentaram aumento da área superficial e de porosidade, concordante com o aumento da temperatura de obtenção.

A avaliação voltamétrica empregando o biochar em EPCM demonstrou que o material apresentou elevada capacidade de pré-concentrar espécies de interesse, e assim potencializar o desempenho voltamétrico do dispositivo. Nesta questão, destaca-se o uso do EPCM-BC400, que apresentou uma significativa melhora voltamétrica em comparação ao eletrodo não modificado (EPC) e aos demais eletrodos modificados com amostras de biomassa e biochar obtidos em diferentes temperaturas de pirólise. Além disso, o eletrodo proposto apresentou melhores respostas em relação ao EPCM com carvão ativado, que é considerado um dos materiais carbonáceos mais utilizados para a adsorção de contaminantes.

O dispositivo foi capaz de pré-concentrar tanto os íons metálicos  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , como o cátion orgânico  $PQ^{2+}$ . Essa habilidade está relacionada principalmente à superfície altamente funcionalizada do biochar, e que contribuiu para as interações entre o modificador e as espécies estudadas. O estudo da estimativa de íons adsorvidos no biochar permitiu sugerir que a cinética de adsorção ocorre com base em fenômenos químicos (quimiossorção). Assim, foi possível estabelecer um procedimento voltamétrico simples para avaliar as características adsorptivas do biochar, em relação aos íons metálicos.

Um método analítico foi proposto para a determinação de paraquat, utilizando a técnica de voltametria de redissolução adsorptiva por pulso diferencial, empregando o EPCM-BC400. O procedimento desenvolvido permitiu que o eletrodo fosse submetido à etapa de pré-concentração sem a aplicação de potencial elétrico (circuito aberto). Tal fato tornou as análises simples, rápidas e com possibilidade de levar os eletrodos à campo, visando a aplicação em matrizes de águas naturais, por exemplo.

Após estudados e otimizados os parâmetros pertinentes ao método, o desempenho analítico apresentado pelo eletrodo proposto mostrou-se comparável a outros métodos voltamétricos, apresentando baixos limites de detecção e de quantificação. O método proposto foi aplicado para a determinação de paraquat em amostras fortificadas de água potável e água de coco industrializada, e os valores de recuperação obtidos foram considerados satisfatórios e concordantes em um nível de confiança de 95 %.

## REFERÊNCIAS

- [1] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental*. Bookman: Porto Alegre, 2005.
- [2] BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. *Electroanalysis*. Chemistry Primer: Oxford, 1998.
- [3] LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. *Química Nova*, 29, 6, p.1318-1325, 2006.
- [4] JOO, S.; BROWN, R. B. Chemical sensors with integrated electronics. *Chemical reviews*, 108, 2, p.638-651, 2008.
- [5] WANG, J. *Analytical electrochemistry*. 3 ed. Wiley-VCH: New York, 2006.
- [6] JANATA, J. *Principles of chemical sensors*. 2 ed. Springer: New York, 2009.
- [7] CHEN, C. H.; HUTCHISON, J. E.; POSTLETHWAITE, T. A.; RICHARDSON, J. N.; MURRAY, R. W. Chemically-modified electrodes by nucleophilic-substitution of chloro silylated platinum oxide surfaces. *Langmuir*, 10, 9, p.3332-3337, 1994.
- [8] KATZ, E.; LÖTZBEYER, T.; SCHLERETH, D. D.; SCHUHMANN, W.; SCHMIDT, H.-L. Electrocatalytic oxidation of reduced nicotinamide coenzymes at gold and platinum electrode surfaces modified with a monolayer of pyrroloquinoline quinone. Effect of Ca<sup>2+</sup> cations. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 373, p.189-200, 1994.
- [9] QUINTINO, M. D. S. M. Desenvolvimento de sensores eletroquímicos associados a batch injection analysis (BIA) para aplicações analíticas. *Tese de doutorado*. Universidade de São Paulo: São Paulo, 2003.
- [10] CARMO, D. R. D.; SILVA, R. M. D.; STRADIOTTO, N. R. Electrocatalytic and voltammetric determination of sulfhydryl compounds through iron nitroprusside modified graphite paste electrode. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14, 4, p.616-620, 2003.

- [11] PEREIRA, A. C.; DE SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. *Química Nova*, 25, 6/A, p.1012-1021, 2002.
- [12] GORTON, L. Carbon paste electrodes modified with enzymes, tissues, and cells. *Electroanalysis*, 7, 1, p.23-45, 1995.
- [13] TALLMAN, D. E.; PETERSEN, S. L. Composite electrodes for electroanalysis: principles and applications. *Electroanalysis*, 2, 7, p.499-510, 1990.
- [14] ŠVANCARA, I.; VYTRÁS, K.; BAREK, J.; ZIMA, J. Carbon paste electrodes in modern electroanalysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 31, 4, p.345, 2001.
- [15] ADAMS, R. N. *Electrochemistry at solid electrodes*. Marcel Dekker: New York, 1969.
- [16] TEIXEIRA, M. F. S.; DOCKAL, E. R.; CAVALHEIRO, É. T. G. Sensor for cysteine based on oxovanadium(IV) complex of Salen modified carbon paste electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 106, 2, p.619-625, 2005.
- [17] MASHHADIZADEH, M. H.; AFSHAR, E. Electrochemical investigation of clozapine at TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified carbon paste electrode and simultaneous adsorptive voltammetric determination of two antipsychotic drugs. *Electrochimica Acta*, 87, p.816-823, 2013.
- [18] DIAB, N.; ABUZUHRI, A.; SCHUHMANN, W. Sequential-injection stripping analysis of nifuroxime using DNA-modified glassy carbon electrodes. *Bioelectrochemistry*, 61, p.57-63, 2003.
- [19] DOMÍNGUEZ, E.; LAN, H. L.; OKAMOTO, Y.; HALE, P. D.; SKOTHEIM, T. A.; GORTON, L.; HAHN-HÄGERDAL, B. Reagent less chemically modified carbon paste electrode based on a phenothiazine polymer derivative and yeast alcohol dehydrogenase for the analysis of ethanol. *Biosensors and Bioelectronics*, 8, p.229-237, 1993.
- [20] RAOOF, J. B.; AZIZI, N.; OJANI, R.; GHODRATI, S.; ABRISHAMKAR, M.; CHEKIN, F. Synthesis of ZSM-5 zeolite: Electrochemical behavior of carbon paste electrode modified with Ni(II) zeolite and its application for electrocatalytic oxidation of methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 20, p.13295-13300, 2011.



- [21] ZHENG, J.; ZHOU, X. Sodium dodecyl sulfate-modified carbon paste electrodes for selective determination of dopamine in the presence of ascorbic acid. *Bioelectrochemistry*, 70, 2, p.408-415, 2007.
- [22] THOMAS, T.; MASCARENHAS, R. J.; NETHRAVATHI, C.; RAJAMATHI, M.; KUMARA SWAMY, B. E. Graphite oxide bulk modified carbon paste electrode for the selective detection of dopamine: A voltammetric study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 659, 1, p.113-119, 2011.
- [23] FLORES-ÁLVAREZ, J. M.; GONZÁLEZ, I.; GARCÍA-DE LA ROSA, L. A.; MANCILLA-PEÑA, F.; REYES-GÓMEZ, J. Carbon paste electrodes modified with biosolids, soils and biocomposites utilized to study the interaction between organic matter and copper. *Journal of Environmental Management*, 92, 3, p.448-456, 2011.
- [24] MANGRICH, A. S.; MAIA, C. M.; NOVOTNY, E. H. Biocarvão: as terras pretas de índios e o sequestro de carbono. *Revista Ciência Hoje*, 47, p.47-52, 2011.
- [25] REZENDE, E. I.; ANGELO, L. C.; DOS SANTOS, S. S.; MANGRICH, A. S. Biocarvão (Biochar) e Sequestro de Carbono. *Revista Virtual de Química*, 3, 5, p.426-433, 2011.
- [26] REZENDE, E. I. P. Preparação e caracterização química e espectroscópica de biocarvão ("biochar") por pirólise de biomassa em baixa temperatura. *Tese de doutorado*. Universidade Federal do Paraná: Curitiba, 2013.
- [27] LEHMANN, J.; JOSEPH, S. *Biochar for environmental management: science and technology*. Routledge: London, 2012.
- [28] YU, X.-Y.; YING, G.-G.; KOOKANA, R. S. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. *Chemosphere*, 76, 5, p.665-671, 2009.
- [29] RINGER, M.; PUTSCHE, V.; SCAHILL, J. Large-Scale Pyrolysis Oil. *Environmental Science*, 17, p.21-33, 2006.
- [30] WRIGHT, M. M.; BROWN, R. C.; BOATENG, A. A. Distributed processing of biomass to bio-oil for subsequent production of Fischer-Tropsch liquids. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2, 3, p.229-238, 2008.
- [31] ANTAL, M. J.; GRØNLI, M. The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 8, p.1619-1640, 2003.

- [32] SIEBENEICHLER, E. A. Características químicas e físicas de carvão de eucalipto (*Eucalyptus cloeziana*). *Tese de doutorado*. Universidade Federal de Viçosa: Viçosa, 2011.
- [33] MAŠEK, O.; BROWNSORT, P.; CROSS, A.; SOHI, S. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. *Fuel*, 103, p.151-155, 2011.
- [34] BRUUN, E. W.; HAUGGAARD-NIELSEN, H.; IBRAHIM, N.; EGSGAARD, H.; AMBUS, P.; JENSEN, P. A.; DAM-JOHANSEN, K. Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil. *Biomass and Bioenergy*, 35, 3, p.1182-1189, 2011.
- [35] REZENDE, E. I. P. D.; MANGONI, A. P.; MANGRICH, A. S.; MESSERSCHMIDT, I.; NOVOTNY, E. H.; VELLOSO, M. H. Preparation of biochar imitating the black lands of indians from Amazon, in *Anais da 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. Águas de Lindóia, 2010.
- [36] GUPTA, A. K.; LILLEY, D. G. *Plastics and the Environment*. Thermal destruction of wastes and plastics. Wiley-Interscience: New Jersey, 2003.
- [37] YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86, 12, p.1781-1788, 2007.
- [38] PARIS, O.; ZOLLFRANK, C.; ZICKLER, G. A. Decomposition and carbonisation of wood biopolymers - a microstructural study of softwood pyrolysis. *Carbon*, 43, 1, p.53-66, 2005.
- [39] HOSSAIN, M. K.; STREZOV, V.; CHAN, K. Y.; ZIOLKOWSKI, A.; NELSON, P. F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, 92, 1, p.223-228, 2011.
- [40] LEI, H.; REN, S.; JULSON, J. The effects of reaction temperature and time and particle size of corn stover on microwave pyrolysis. *Energy & Fuels*, 23, 6, p.3254-3261, 2009.
- [41] NGUYEN, B. T.; LEHMANN, J.; HOCKADAY, W. C.; JOSEPH, S.; MASIELLO, C. A. Temperature sensitivity of black carbon decomposition and oxidation. *Environmental Science & Technology*, 44, 9, p.3324-3331, 2010.

[42] NGUYEN, B. T.; LEHMANN, J. Black carbon decomposition under varying water regimes. *Organic Geochemistry*, 40, 8, p.846-853, 2009.

[43] NOVOTNY, E. H.; HAYES, M. H.; MADARI, B. E.; BONAGAMBA, T. J.; AZEVEDO, E. R. D.; SOUZA, A. A. D.; SONG, G.; NOGUEIRA, C. M.; MANGRICH, A. S. Lessons from the *Terra Preta de Índios* of the Amazon region for the utilization of charcoal for soil amendment. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20, 6, p.1003-1010, 2009.

[44] LEHMANN, J. A handful of carbon. *Nature*, 447, 7141, p.143-144, 2007.

[45] TRAKAL, L.; KOMÁREK, M.; SZÁKOVÁ, J.; ZEMANOVÁ, V.; TLUSTOŠ, P. Biochar application to metal-contaminated soil: evaluating of Cd, Cu, Pb and Zn sorption behavior using single-and multi-element sorption experiment. *Plant Soil Environmental*, 57, 8, p.372-380, 2011.

[46] MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; BRICKA, M.; SMITH, F.; YANCEY, B.; MOHAMMAD, J.; STEELE, P. H.; ALEXANDRE-FRANCO, M. F.; GOMEZ-SERRANO, V.; GONG, H. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, 1, p.57-73, 2007.

[47] DONG, X.; MA, L. Q.; LI, Y. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing. *Journal of Hazardous Materials*, 190, 1, p.909-915, 2011.

[48] CAO, X.; MA, L.; LIANG, Y.; GAO, B.; HARRIS, W. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar. *Environmental Science & Technology*, 45, 11, p.4884-4889, 2011.

[49] TSAI, W.-T.; CHEN, H.-R. Adsorption kinetics of herbicide paraquat in aqueous solution onto a low-cost adsorbent, swine-manure-derived biochar. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10, 6, p.1349-1356, 2013.

[50] AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, p.19-33, 2014.

[51] TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, X.; HU, X.; GU, Y.; YANG, Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, p.70-85, 2015.

- [52] BOEHM, H. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40, 2, p.145-149, 2002.
- [53] MONTES-MORÁN, M.; SUAREZ, D.; MENÉNDEZ, J.; FUENTE, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. *Carbon*, 42, 7, p.1219-1225, 2004.
- [54] JARAMILLO, J.; GÓMEZ-SERRANO, V.; ÁLVAREZ, P. M. Enhanced adsorption of metal ions onto functionalized granular activated carbons prepared from cherry stones. *Journal of Hazardous Materials*, 161, p.670-676, 2009.
- [55] PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85, 22, p.3533-3539, 1963.
- [56] SUGUIHIRO, T. M.; DE OLIVEIRA, P. R.; DE REZENDE, E. I. P.; MANGRICH, A. S.; MARCOLINO JUNIOR, L. H.; BERGAMINI, M. F. An electroanalytical approach for evaluation of biochar adsorption characteristics and its application for lead and cadmium determination. *Bioresource Technology*, 143, p.40-45, 2013.
- [57] OLIVEIRA, P. R.; LAMY-MENDES, A. C.; REZENDE, E. I. P.; MANGRICH, A. S.; MARCOLINO JUNIOR, L. H.; BERGAMINI, M. F. Electrochemical determination of copper ions in spirit drinks using carbon paste electrode modified with biochar. *Food Chemistry*, 171, p.426-431, 2015.
- [58] OLIVEIRA, P. R.; 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*, 151, p.525-530, 2015.
- [59] TUFEKCI, M.; BULUT, V. N.; ELVAN, H.; OZDES, D.; SOYLAK, M.; DURAN, C. Determination of Pb(II), Zn(II), Cd(II), and Co(II) ions by flame atomic absorption spectrometry in food and water samples after preconcentration by coprecipitation with Mo(VI)-diethyl dithiocarbamate. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 2, p.1107-1115, 2013.
- [60] ABBASI, S.; BAHIRAEI, A.; ABBASAI, F. A highly sensitive method for simultaneous determination of ultra trace levels of copper and cadmium in food and water samples with luminol as a chelating agent by adsorptive stripping voltammetry. *Food Chemistry*, 129, 3, p.1274-1280, 2011.

- [61] KEISCH, B.; FELLER, R.; LEVINE, A.; EDWARDS, R. Dating and authenticating works of art by measurement of natural alpha emitters. *Science*, 155, 3767, p.1238-1242, 1967.
- [62] SILBERGELD, E. K.; WAALKES, M.; RICE, J. M. Lead as a carcinogen: experimental evidence and mechanisms of action. *American Journal of Industrial Medicine*, 38, 3, p.316-323, 2000.
- [63] MAY, P. M.; BULMAN, R. A. The present status of chelating agents in medicine. *Progress in Medicinal Chemistry*, 20, p.225-336, 1983.
- [64] WAALKES, M. P. Cadmium carcinogenesis in review. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 79, 1, p.241-244, 2000.
- [65] SOUZA, I. K. F. M., A. H. H.; SOUSA, R. S.; CHAVES, D. F.; SOARES, H. S.; BARROS, I. O.; ARAUJO C. A. S. C.; JÚNIOR, R. A. B.; ORTALANI, E. L. Copper deficiency in sheep with high liver iron accumulation. *Hindawi Publishing Corporation Veterinary Medicine International*, 2012, p.1-4, 2012.
- [66] NELSON, L. S. *Toxicologic Emergencies*. 7 ed. McGraw-Hill: New York, 2002.
- [67] OLIVEIRA, P. R.; STRADIOTTO, N. R.; TANAKA, A. A.; BERGAMINI, M. F. Anodic stripping voltammetric determination of lead (II) and cadmium (II) by using a carbon nanotubes paste electrode modified with ion exchange synthetic resin. *Current Analytical Chemistry*, 8, 4, p.520-527, 2012.
- [68] GANJALI, M. R.; MOTAKEF-KAZAMI, N.; FARIDBOD, F.; KHOEE, S.; NOROUZI, P. Determination of Pb<sup>2+</sup> ions by a modified carbon paste electrode based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and nanosilica. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 1, p.415-419, 2010.
- [69] NASCIMENTO, D. S.; INSAUSTI, M.; BAND, B. S.; LEMOS, S. G. Simultaneous determination of Cu, Pb, Cd, Ni, Co and Zn in bioethanol fuel by adsorptive stripping voltammetry and multivariate linear regression. *Fuel*, 137, p.172-178, 2014.
- [70] SERRANO, N.; GONZÁLEZ-CALABUIG, A.; DEL VALLE, M. Crown ether-modified electrodes for the simultaneous stripping voltammetric determination of Cd (II), Pb (II) and Cu (II). *Talanta*, 138, p.130-137, 2015.

[71] ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *P01 – Paraquat*. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/db75690046561429a5bab599223cd76e/P01++Paraquate.pdf?MOD=AJPERES>>. Acessado em: 02 de fevereiro de 2016.

[72] EL MHAMMEDI, M.; BAKASSE, M.; BACHIRAT, R.; CHTAINI, A. Square wave voltammetry for analytical determination of paraquat at carbon paste electrode modified with fluoroapatite. *Food Chemistry*, 110, 4, p.1001-1006, 2008.

[73] SERRA, A.; DOMINGOS, F.; PRATA, M. M. Paraquat intoxication. *Acta Médica Portuguesa*, 16, 1, p.25-32, 2003.

[74] DA SILVA, Z. A. Determinação simultânea de pesticidas utilizando métodos eletroanalíticos e quimiométricos. *Dissertação de mestrado*. Universidade Federal de São Carlos: São Carlos, 2011.

[75] MENDES, C. A. S. Determinação de paraquat sobre eletrodos de carbono vítreo modificado com ftalocianina tetrassulfonada de níquel em filme de poli-L-lisina. *Dissertação de mestrado*. Universidade Federal do Maranhão: São Luís, 2007.

[76] BRASIL, Decreto nº 474, de 04 de janeiro de 2002. Regulamentação da Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, 05 de janeiro de 2002.

[77] SCHMITT, G. C.; PANIZ, C.; GROTTTO, D.; VALENTINI, J.; SCHOTT, K. L.; POMBLUM, V. J.; GARCIA, S. C. Aspectos gerais e diagnóstico clínico laboratorial da intoxicação por paraquat. *Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial*, 42, p.235-243, 2006.

[78] CUNHA, C. V. T. D. Redução das intoxicações mortais pelo paraquat: progressos e limitações na prevenção e no tratamento. *Dissertação de mestrado*. Universidade de Porto: Porto, 2010.

[79] CASTRO, R.; PRATA, C.; OLIVEIRA, L.; CARVALHO, M. J.; SANTOS, J.; CARVALHO, F.; MORGADO, T. Intoxicação por Paraquat e terapêutica com hemocarboperfusão. *Acta Médica Portuguesa*, 18, p.423-432, 2005.

[80] SENARATHNA, L.; EDDLESTON, M.; WILKS, M.; WOOLLEN, B.; TOMENSON, J.; ROBERTS, D.; BUCKLEY, N. Prediction of outcome after paraquat poisoning by measurement of the plasma paraquat concentration. *QJM*, 102, 4, p.251-259, 2009.

- [81] PACHECO, L. C. M. Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação de resíduos de pesticidas em amostras de alimentos e águas naturais. *Tese de doutorado*. Universidade Federal do Ceará: Fortaleza, 2010.
- [82] WANG, K.-C.; CHEN, S.-M.; HSU, J.-F.; CHENG, S.-G.; LEE, C.-K. Simultaneous detection and quantitation of highly water-soluble herbicides in serum using ion-pair liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 876, 2, p.211-218, 2008.
- [83] GARRIDO, E. M.; DELERUE-MATOS, C.; LIMA, J. L. F. C.; BRETT, A. M. O. Electrochemical methods in pesticides control. *Analytical letters*, 37, 9, p.1755-1791, 2004.
- [84] XIAO, L.; WILDGOOSE, G. G.; COMPTON, R. G. Investigating the voltammetric reduction of methylviologen at gold and carbon based electrode materials. Evidence for a surface bound adsorption mechanism leading to electrode 'protection' using multi-walled carbon nanotubes. *New Journal of Chemistry*, 32, 9, p.1628-1633, 2008.
- [85] FARAHI, A.; LAHRICH, S.; ACHAK, M.; EL GAINI, L.; BAKASSE, M.; EL MHAMMEDI, M. Parameters affecting the determination of paraquat at silver rotating electrodes using differential pulse voltammetry. *Analytical Chemistry Research*, 1, p.16-21, 2014.
- [86] EL HARMOUDI, H.; ACHAK, M.; FARAHI, A.; LAHRICH, S.; EL GAINI, L.; ABDENNOURI, M.; BOUZIDI, A.; BAKASSE, M.; EL MHAMMEDI, M. Sensitive determination of paraquat by square wave anodic stripping voltammetry with chitin modified carbon paste electrode. *Talanta*, 115, p.172-177, 2013.
- [87] LU, T.-H.; SUN, I.-W. Electrocatalytic determination of paraquat using a nafion film coated glassy carbon electrode. *Talanta*, 53, 2, p.443-451, 2000.
- [88] DE SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S. Electrochemical detection of the herbicide paraquat in natural water and citric fruit juices using microelectrodes. *Analytica Chimica Acta*, 546, 1, p.85-91, 2005.
- [89] FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; DOS SANTOS, V. B.; JANEGITZ, B. C.; GUERREIRO, T. B.; FATIBELLO-FILHO, O.; FARIA, R. C.; MARCOLINO-JR, L. H. Differential pulse voltammetric determination of paraquat using a bismuth-film electrode. *Electroanalysis*, 22, 11, p.1260-1266, 2010.

[90] JENKINS, R.; FAWCETT, T.; SMITH, D.; VISSER, J.; MORRIS, M.; FREVEL, L. JCPDS—international centre for diffraction data sample preparation methods in X-Ray Powder Diffraction. *Powder Diffraction*, 1, 2, p.51-63, 1986.

[91] INYANG, M.; GAO, B.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; DING, W.; ZIMMERMAN, A. R. Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 101, 22, p.8868-8872, 2010.

[92] BOEHM, H. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32, 5, p.759-769, 1994.

[93] NÓBREGA, Í. P. C. Efeitos do biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: sequestro de carbono no solo. *Dissertação de mestrado*. Universidade Técnica de Lisboa: Lisboa, 2011.

[94] VAN DE VELDEN, M.; BAEYENS, J.; BREMS, A.; JANSSENS, B.; DEWIL, R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable Energy*, 35, 1, p.232-242, 2010.

[95] LARKIN, P. *Infrared and Raman Spectroscopy; principles and spectral interpretation*. Elsevier: Amsterdam, 2011.

[96] CHEN, Y.; YANG, H.; WANG, X.; ZHANG, S.; CHEN, H. Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: influence of temperature. *Bioresource Technology*, 107, p.411-418, 2012.

[97] KEILUWEIT, M.; NICO, P. S.; JOHNSON, M. G.; KLEBER, M. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science & Technology*, 44, 4, p.1247-1253, 2010.

[98] 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*, 118, p.158-162, 2012.

[99] KAAL, J.; CORTIZAS, A. M.; REYES, O.; SOLINO, M. Molecular characterization of *Ulex europaeus* biochar obtained from laboratory heat treatment experiments - A pyrolysis - GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, p.205-212, 2012.



[100] OUDEMANS, T.; BOON, J.; BOTTO, R. FTIR and solid-state  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectroscopy of charred and non-charred solid organic residues preserved in Roman iron age vessels from The Netherlands. *Archaeometry*, 49, 3, p.571-294, 2007.

[101] MCBRIDE, M. B. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press: London, 1994.

[102] GHANI, W. A. W. A. K.; MOHD, A.; DA SILVA, G.; BACHMANN, R. T.; TAUFUQ-YAP, Y. H.; RASHID, U.; ALA'A, H. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. *Industrial Crops and Products*, 44, p.18-24, 2013.

[103] KNUDSEN, J. N.; JENSEN, P. A.; LIN, W.; FRANDBSEN, F. J.; DAM-JOHANSEN, K. Sulfur transformations during thermal conversion of herbaceous biomass. *Energy & Fuels*, 18, 3, p.810-819, 2004.

[104] RO, K. S.; CANTRELL, K. B.; HUNT, P. G. High-temperature pyrolysis of blended animal manures for producing renewable energy and value-added biochar. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 20, p.10125-10131, 2010.

[105] NOVAK, J. M.; LIMA, I.; XING, B.; GASKIN, J. W.; STEINER, C.; DAS, K.; AHMEDNA, M.; REHRAH, D.; WATTS, D. W.; BUSSCHER, W. J. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Annals of Environmental Science*, 3, 1, p.2, 2009.

[106] ANGIN, D.; ALTINTIG, E.; KÖSE, T. E. Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation. *Bioresource Technology*, 148, p.542-549, 2013.

[107] CHEN, B.; CHEN, Z. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere*, 76, 1, p.127-133, 2009.

[108] FU, P.; YI, W.; BAI, X.; LI, Z.; HU, S.; XIANG, J. Effect of temperature on gas composition and char structural features of pyrolyzed agricultural residues. *Bioresource Technology*, 102, 17, p.8211-8219, 2011.

[109] CHEN, X.; CHEN, G.; CHEN, L.; CHEN, Y.; LEHMANN, J.; MCBRIDE, M. B.; HAY, A. G. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of

hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology*, 102, 19, p.8877-8884, 2011.

[110] CANTRELL, K. B.; HUNT, P. G.; UCHIMIYA, M.; NOVAK, J. M.; RO, K. S. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*, 107, p.419-428, 2012.

[111] ZABANIOTOU, A.; STAVROPOULOS, G.; SKOULOU, V. Activated carbon from olive kernels in a two-stage process: Industrial improvement. *Bioresource Technology*, 99, 2, p.320-326, 2008.

[112] TSENG, R.-L.; TSENG, S.-K. Characterization and use of high surface area activated carbons prepared from cane pith for liquid-phase adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 3, p.671-680, 2006.

[113] YU, C.; TANG, Y.-L.; FANG, M.-X.; LUO, Z.-Y.; CENG, K. Experimental study on alkali emission during rice straw pyrolysis. *Journal of Zhejiang University*, 39, 9, p.1435-1444, 2005.

[114] ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C.; EVERETT, D.; HAYNES, J.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J.; SING, K.; UNGER, K. Recommendations for the characterization of porous solids (technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 66, 8, p.1739-1758, 1994.

[115] CHEN, T.; DENG, C.; LIU, R. Effect of selective condensation on the characterization of bio-oil from pine sawdust fast pyrolysis using a fluidized-bed reactor. *Energy & Fuels*, 24, 12, p.6616-6623, 2010.

[116] ZHANG, T.; WALAWENDER, W. P.; FAN, L.; FAN, M.; DAUGAARD, D.; BROWN, R. Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO<sub>2</sub> activation. *Chemical Engineering Journal*, 105, 1, p.53-59, 2004.

[117] BOURKE, J. Preparation and Properties of Natural, Demineralized, Pure, and Doped Carbons from Biomass; Model of the Chemical Structure of Carbonized Charcoal. *Dissertação de mestrado*. University of Waikato: New Zealand, 2007.

[118] PARR, J. F.; SULLIVAN, L. A. Soil carbon sequestration in phytoliths. *Soil Biology and Biochemistry*, 37, 1, p.117-124, 2005.

[119] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-ray Diffraction*. 3 ed. Pearson: New Jersey, 2001.

[120] POOLE, C. P. J.; OWENS, F. J. *Introduction to Nanotechnology*. Wiley-Interscience: Hoboken, 2003.

[121] GRZESIAK, A. L.; LANG, M.; KIM, K.; MATZGER, A. J. Comparison of the four anhydrous polymorphs of carbamazepine and the crystal structure of form I. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 92, 11, p.2260-2271, 2003.

[122] GAY, R.; GASPAROUX, H.; MARCÉ, P.; PRAT, T. H., Explication des diagrammes de diffraction des rayons X par les carbones graphités, in *Les carbones*. p.63-128. Masson et Cie: Paris, 1965.

[123] YAO, B.; DING, B.; WANG, A.; LI, D.; HU, Z. Preparation of a single-phase bulk Al-Fe (Mo, Si, B) nanostructured alloy under high pressure. *Materials Letters*, 22, 1, p.81-86, 1995.

[124] QADEER, R.; HANIF, J.; SALEEM, M.; AFZAL, M. Characterization of activated-charcoal. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 16, 4, p.229-235, 1994.

[125] FREITAS, J. Estudo de materiais carbonosos obtidos a partir da decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais. *Tese de doutorado*. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas: Rio de Janeiro, 2000.

[126] CHEN, J. P.; LIN, M. Equilibrium and kinetics of metal ion adsorption onto a commercial H-type granular activated carbon: experimental and modeling studies. *Water Research*, 35, 10, p.2385-2394, 2001.

[127] SHINOGI, Y.; KANRI, Y. Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products. *Bioresource Technology*, 90, 3, p.241-247, 2003.

[128] HALE, S.; HANLEY, K.; LEHMANN, J.; ZIMMERMAN, A.; CORNELISSEN, G. Effects of chemical, biological, and physical aging as well as soil addition on the sorption of pyrene to activated carbon and biochar. *Environmental Science & Technology*, 45, 24, p.10445-10453, 2011.

[129] TSECHANSKY, L.; GRABER, E. Methodological limitations to determining acidic groups at biochar surfaces via the Boehm titration. *Carbon*, 66, p.730-733, 2014.

[130] AL-WABEL, M. I.; AL-OMRAN, A.; EL-NAGGAR, A. H.; NADEEM, M.; USMAN, A. R. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresource Technology*, 131, p.374-379, 2013.

[131] BRAIMOH, A.; VLEK, P. The impact of land-cover change on soil properties in northern Ghana. *Land Degradation & Development*, 15, 1, p.65-74, 2004.

[132] MOREIRA, D. A.; DE SOUZA, J. R.; REIS, E.; REIS, C. Estudo da adsorção simultânea de cobre, níquel e zinco por vermicomposto utilizando planejamento fatorial. *Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia*, 9, 2 2012.

[133] KOŁODYŃSKA, D.; WNĘTRZAK, R.; LEAHY, J.; HAYES, M.; KWAPIŃSKI, W.; HUBICKI, Z. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chemical Engineering Journal*, 197, p.295-305, 2012.

[134] VASCONCELOS, H. L. Equilíbrio de adsorção de íons metálicos em solução aquosa por quitosanas modificadas com corantes reativos (RA 2 e RL 16) e agente complexante (H2FMBME). *Tese de doutorado*. Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis, 2008.

[135] WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, 2, p.31-60, 1963.

[136] VASQUES, A. R. Caracterização e aplicação de adsorvente para a remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. *Dissertação de mestrado*. Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis, 2008.

[137] MELO, L. C. A.; COSCIONE, A. R.; ABREU, C. A.; PUGA, A. P.; CAMARGO, O. A. Influence of pyrolysis temperature on cadmium and zinc sorption capacity of sugar cane straw-derived biochar. *BioResources*, 8, 4, p.4992-5004, 2013.

[138] SAMSURI, A.; SADEGH-ZADEH, F.; SEH-BARDAN, B. Characterization of biochars produced from oil palm and rice husks and their adsorption capacities for heavy metals. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11, 4, p.967-976, 2014.

- [139] 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*, 118, p.536-544, 2012.
- [140] BIRD, C.; KUHN, A. Electrochemistry of the viologens. *Chemical Society Reviews*, 10, 1, p.49-82, 1981.
- [141] DE OLIVEIRA, U. M. F.; LICHTIG, J.; MASINI, J. C. Evaluation of a nafion coated glassy carbon electrode for determination of paraquat by differential pulse voltammetry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15, 5, p.735-741, 2004.
- [142] SHI, K.; XIE, Y.; QIU, Y. Natural oxidation of a temperature series of biochars: Opposite effect on the sorption of aromatic cationic herbicides. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 114, p.102-108, 2015.
- [143] BOURLINOS, A.; KARAKASSIDES, M.; STATHI, P.; DELIGIANNAKIS, Y.; ZBORIL, R.; DALLAS, P.; STERIOTIS, T.; STUBOS, A.; TRAPALIS, C. Pyrolytic formation of a carbonaceous solid for heavy metal adsorption. *Journal of Materials Science*, 46, 4, p.975-982, 2011.
- [144] BERGAMINI, M.; VITAL, S.; SANTOS, A.; STRADIOTTO, N. Lead ions determination in ethanol fuel by differential pulse anodic stripping voltammetry using a carbon paste electrode modified with ion-exchange resin Amberlite IR120. *Eclética Química*, 31, 2, p.45-52, 2006.
- [145] MILLER, J. N.; MILLER, J. C. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 6 ed. Pearson: Harlow, 2010.
- [146] LOPES, I. C.; DE SOUZA, D.; MACHADO, S. A.; TANAKA, A. A. Voltammetric detection of paraquat pesticide on a phthalocyanine-based pyrolytic graphite electrode. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 388, 8, p.1907-1914, 2007.
- [147] GARCIA, L. L. C.; FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; OLIVEIRA, G. G.; FATIBELLO-FILHO, O.; BANKS, C. E. Square-wave voltammetric determination of paraquat using a glassy carbon electrode modified with multiwalled carbon nanotubes within a dihexadecylhydrogenphosphate (DHP) film. *Sensors and Actuators B*, 181, p.306-311, 2013.
- [148] FARAHI, A.; ACHAK, M.; EL GAINI, L.; EL MHAMMEDI, M. A.; BAKASSE, M. Silver particles-modified carbon paste electrodes for differential pulse voltammetric

determination of paraquat in ambient water samples. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaubas.2014.06.011>.

[149] RIBEIRO, J. A.; CARREIRA, C. A.; LEE, H. J.; SILVA, F.; MARTINS, A.; PEREIRA, C. M. Voltammetric determination of paraquat at DNA-gold nanoparticle composite electrodes. *Electrochimica Acta*, 55, 27, p.7892-7896, 2010.

[150] DEDZO, G. K.; NANSEU-NJIKI, C. P.; NGAMENI, E. Amperometric sensors based on sawdust film modified electrodes: Application to the electroanalysis of paraquat. *Talanta*, 99, p.478-486, 2012.

[151] FELIX, F. D. S. Novos materiais para aplicações analíticas nas determinações de compostos orgânicos de interesse farmacêutico e ambiental. *Tese de doutorado*. Universidade de São Paulo: São Paulo, 2009.

[152] US-EPA, United States Environmental Protection Agency. *Paraquat*. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/subst/0183.html>>. Acessado em: 31 de janeiro de 2015.

[153] EL MHAMMEDI, M. A.; BAKASSE, M.; CHTAINI, A. Square-wave voltammetric determination of paraquat at carbon paste electrode modified with hydroxyapatite. *Electroanalysis*, 19, 16, p.1727-1733, 2007.

[154] JANOŠ, P. Separation methods in the chemistry of humic substances. *Journal of Chromatography A*, 983, 1, p.1-18, 2003.

[155] HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 6 ed. LTC: Rio de Janeiro, 2005.