

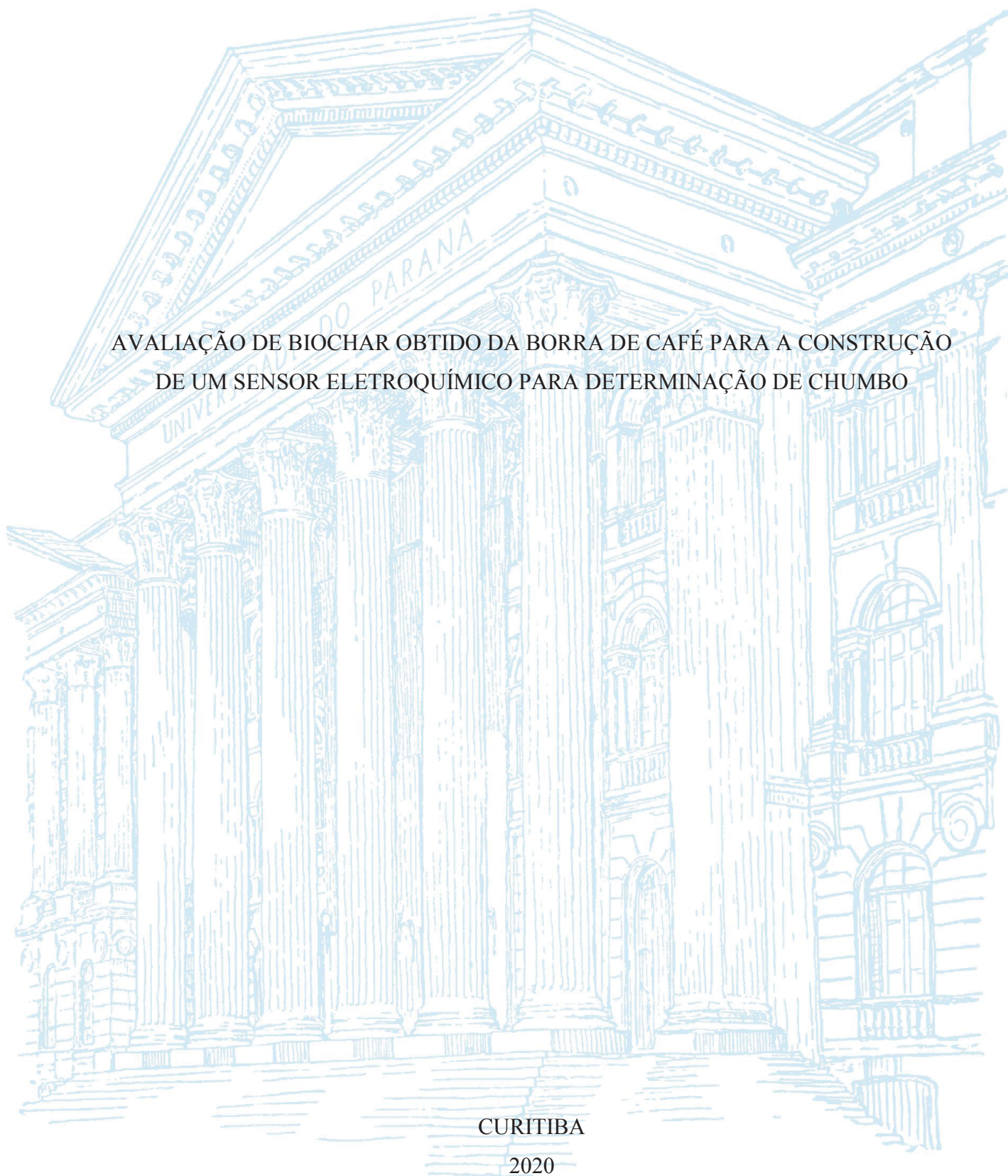
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GEOVANE ARRUDA DE OLIVEIRA

AValiação de Biochar obtido da Borra de Café para a Construção  
de um Sensor Eletroquímico para Determinação de Chumbo

CURITIBA

2020



GEOVANE ARRUDA DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DE BIOCHAR OBTIDO DA BORRA DE CAFÉ PARA A CONSTRUÇÃO  
DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO PARA DETERMINAÇÃO DE CHUMBO

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Júnior

Coorientadora: Dra. Ava Gevaerd

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

O48a Oliveira, Geovane Arruda de  
Avaliação de biochar obtido da borra de café para a construção de um sensor eletroquímico para determinação de chumbo [recurso eletrônico] / Geovane Arruda de Oliveira. – Curitiba, 2020.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.

Orientador: Luiz Humberto Marcolino Júnior.  
Coorientadora: Ava Gevaerd.

1. Borra de café. 2. Chumbo. 3. Voltametria. 4. Eletrodos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Marcolino Júnior, Luiz Humberto. III. Gevaerd, Ava. IV. Título.

CDD: 543.4

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -  
40001016026P2

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **GEOVANE ARRUDA DE OLIVEIRA** intitulada: **Avaliação de biochar obtido da borra de café para a construção de um sensor eletroquímico para determinação de chumbo**, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 17 de Fevereiro de 2020.

LUIZ HUMBERTO MARCOLINO JUNIOR

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

DÊNIO EMANUEL PIRES SOUTO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

FERNANDO CAMPANHÃ VICENTINI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS)

Dedico esta dissertação aos meus pais Luiz Antonio e Márcia, à minha irmã Larissa, que sempre acreditaram no meu potencial e nunca deixaram de me apoiar em nenhum momento da minha vida. Também dedico à minha namorada Thaís, com quem compartilhei todos os momentos dessa caminhada.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Júnior, Prof. Dr. Márcio Fernando Bergamini e Dra. Ava Gevaerd, pela orientação nesses últimos 6 anos. Por confiarem no meu potencial e compartilharem seus conhecimentos sempre que necessitei. Agradeço pela confiança que depositaram em mim e por permitirem liberdade de pesquisa.

Aos professores que compõem a banca avaliadora, Prof. Dr. Dênio Emanuel Pires Souto e Prof. Dr. Fernando Campanhã Vicentini, por fazerem parte desta dissertação e avaliarem meu potencial a mestre em Química. Ao Dr. Deonir Agustini, pela participação e contribuição na banca de qualificação de mestrado e pelas tantas ajudas no LABSENSE, além da aquisição de imagens de SEM e espectros Raman pelo Centro de Microscopia Eletrônica (CME).

Aos meus colegas do LABSENSE, como dizem eles, “por me aguentarem” todos esses anos juntos de muito aprendizado e alegrias. Aos que já deixaram o laboratório e aos que ainda estão presentes. Vocês fizeram meus dias melhores.

À Ava, por ter me ajudado desde a iniciação científica, pelas risadas, suporte, compreensão e muita paciência.

Ao LABPPAM, em especial ao Prof. Dr. Antonio Sálvio Mangrich, por disponibilizar os fornos de seu laboratório para que fosse possível obter todas as amostras de biochar utilizadas neste trabalho. Da mesma maneira, agradeço à Dra. Tassya Matos pelo auxílio na produção das amostras.

À Prof. Dra. Andrea Pinto de Oliveira, à Patrícia e à Sheisa.

Ao GQM, por disponibilizar o equipamento do DRX.

Ao Santa Mônica Clube de Campo, em especial ao delegado da polícia civil do estado do Paraná e diretor de tiro Luis Fernando Artigas e ao gerente de tiro Rafael Lubel Nascimento, por disponibilizarem o estande de tiro para que fosse possível obter as amostras de resíduos de armas de fogo.

À instituição de ensino UFPR e aos órgãos de fomento CAPES, Fundação Araucária e CNPq.

Ao Departamento de Química da UFPR (DQ-UFPR) e aos professores em geral, pela excelente formação que me foi proporcionada.

À minha terapeuta Jamila, que me ajudou a vencer a ansiedade juntamente com problemas da vida e da universidade.

Aos amigos da vida e da faculdade que entenderam quando eu não podia fazer algo com eles devido à rotina corrida. Que saíram comigo quando tinham um tempo livre e me fizeram mais feliz.

À Família da minha namorada Thaís em especial à Oma e Liliane que conviveram comigo nesses últimos 4 anos, me aguentando e me apoiando sempre, além de me receberem de braços abertos em sua casa.

À minha amada namorada Thaís, que me apoiou, chorou e riu comigo todas as vezes juntos. Sem seu suporte e compreensão nada disso seria como foi.

À minha família em geral, do Paraná e Minas Gerais, por todo apoio.

Em especial aos meus pais Luiz e Márcia, à minha irmã Larissa e à minha cachorra Cacau, por estarem do meu lado todas as vezes que necessitei. Por serem apenas quem são, pois sem eles não seria a pessoa que me tornei.

*“Quando descubro que cheguei ao meu limite,  
descubro que tenho forças para ir além.”*

***Ayrton Senna.***

## RESUMO

O biochar é um material carbonáceo obtido pela pirólise controlada de uma biomassa em baixa quantidade de oxigênio. Este material apresenta grupos funcionais em sua superfície, o que é bastante interessante do ponto de vista analítico, devido a sua capacidade em adsorver compostos tanto orgânicos como inorgânicos. Diante disto, no presente trabalho foram preparadas amostras de biochar a partir da borra de café variando as temperaturas de pirólise entre 200 e 700 °C. Além disso, uma etapa de tratamento químico utilizando ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) como agente oxidante a 60 °C por 3 horas sob refluxo foi realizada para um possível aumento nos grupos superficiais do material. Foram utilizadas diversas técnicas para as caracterizações dos materiais obtidos, como: Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Titulações Potenciométricas, Espectroscopia Raman, Mapeamento Químico por EDS e difratometria de raios-X (DRX). As caracterizações do material tratado quimicamente, em relação ao material precursor, se mostraram superiores principalmente em relação ao aumento de grupos funcionais, comprovados por FTIR com aparecimento de novas e intensas bandas de grupos carboxílicos e o aumento de grupamentos ácidos totais, possíveis de serem quantificados por Titulação Potenciométrica. Além disso, o aumento das intensidades da relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, calculadas a partir dos espectros Raman obtidos, também indicam aumento nos defeitos e inserção de heteroátomos na superfície do material após o tratamento químico. Posteriormente, as amostras de biochar, tratadas e não tratadas, foram empregadas como agente modificador de eletrodos de pasta de carbono (EPCM), utilizados para a pré-concentração e posterior determinação de íons chumbo (II) presentes em amostras de resíduos de armas de fogo (RAF) e tintura capilar. O desempenho analítico do sensor proposto foi avaliado utilizando o método de redissolução anódica adsortiva por pulso diferencial, com soluções separadas para as etapas de pré-concentração, em circuito aberto, e de medida. O melhor desempenho eletroquímico foi verificado para as amostras submetidas ao tratamento químico com ácido, sendo que, dentre as amostras tratadas, o EPCM preparado com o biochar pirolisado na temperatura de 300 °C, EPCM-BCfA300, apresentou a melhor resposta eletroquímica para a redissolução de íons chumbo (II), o que possibilitou o desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica para a determinação deste metal. Após otimizadas todas as condições experimentais, o procedimento mostrou resposta linear de  $1,0 \times 10^{-8}$  a  $2,44 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, com limite de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) de  $4,5 \times 10^{-9}$  e  $1,5 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. A metodologia proposta foi aplicada para a determinação de chumbo (II) em amostras de resíduos de arma de fogo provenientes de alvos simulados em que os valores encontrados estão de acordo com outros trabalhos já relatados em literatura, uma vez que não houve tratamento prévio além de extração e diluição das amostras. Ainda, foi possível quantificar este metal em amostras de tintura capilar, em que notou-se que a concentração de chumbo (II) encontrada na amostra de tintura capilar ( $0,0106 \pm 0,007$  % m/m) está de acordo com a legislação prevista pela ANVISA.

Palavras-chave: Eletrodo de pasta de carbono modificados. Borra de café. Biochar. Chumbo. Voltametria.

## ABSTRACT

Biochar is a carbonaceous material obtained by controlled pyrolysis of a biomass in low amount of oxygen. This material has functional groups on its surface, which is very interesting from an analytical point of view because of its ability to adsorb both organic and inorganic compounds. Therefore, in the present work, biochar samples were prepared from spent coffee grounds varying pyrolysis temperatures between 200 and 700 °C. In addition, a chemical treatment step using nitric acid (HNO<sub>3</sub>) as oxidizing agent at 60 °C for 3 hours under reflux was performed for a possible increase in surface groups of the material. Several techniques were used to characterize the obtained materials, such as: Thermogravimetry Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Fourier Transform Infrared (FTIR), Potentiometric Titrations, Raman Spectroscopy, EDS Chemical Mapping and X-ray Diffractometry (XRD). The characterizations of the chemically treated material in relation to the precursor material were superior mainly in relation to the increase of functional groups, confirmed by FTIR with the appearance of new and intense carboxylic group bands and the increase of total acid groups, which can be quantified by Potentiometric Titration. In addition, the increase in I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> ratio intensities, calculated from the obtained Raman spectra, also indicate an increase in defects and insertion of heteroatoms on the material surface after chemical treatment. Subsequently, treated and untreated biochar samples were used as a carbon paste electrode modifying agent (CPME), used for the preconcentration and subsequent determination of lead ions present in samples of gunshot residues (GSR) and hair dye. The analytical performance of the proposed sensor was evaluated using the differential pulse adsorptive anodic stripping method, with separate solutions for the preconcentration steps, in open circuit, and the measurement. The best electrochemical performance was verified for samples submitted to chemical acid treatment and, among the treated samples, the CPME prepared with the 300 °C pyrolysed biochar, CPME-ACfB300, showed the best electrochemical response for lead ion redissolution, which allowed the development of an electroanalytical methodology for the determination of this metal. After optimizing all experimental conditions, the procedure showed linear response from  $1.0 \times 10^{-8}$  to  $2.44 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, with limit of detection (LOD) and quantification (LOQ) of  $4.5 \times 10^{-9}$  and  $1.5 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>, respectively. The proposed methodology was applied for the determination of lead in samples of gunshot residues from simulated targets in which the values found are in agreement with other studies already reported in the literature, since there was no previous treatment besides extraction and dilution of samples. It was also possible to quantify this metal in hair dye samples, in which it was noted that the lead (II) concentration found in the hair dye sample ( $0.0106 \pm 0.007\%$  w/w) is in accordance with the legislation envisaged by ANVISA.

Keywords: Carbon paste modified electrode. Spent coffee grounds. Biochar. Lead. Voltammetry.

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> - FUNCIONAMENTO DE UM ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO, NO QUAL OCORRE A REAÇÃO DE INTERESSE (O1 E R1); INIBIÇÃO DE REAÇÕES CONCOMITANTES (O2 E R2).....	21
<b>FIGURA 2</b> - MUDANÇAS ESTRUTURAIS VISUALIZADAS NO BIOCHAR DEVIDO AO AUMENTO DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE, SENDO (I) ABAIXO DE 400 °C, (II) ACIMA DE 600 °C E (III) ACIMA DE 1000 °C.....	24
<b>FIGURA 3</b> - SUGESTÃO DA ESTRUTURA DO BIOCHAR COM SUPERFÍCIE FUNCIONALIZADA E ESTRUTURA INTERNA ANÁLOGA AO GRAFITE [11,19,20]. (A) ESTRUTURA SEMELHANTE AO GRAFITE (B) SUPERFÍCIE ALTAMENTE FUNCIONALIZADA COM OS PRINCIPAIS GRUPOS RESPONSÁVEIS PELA ADSORÇÃO DE ESPÉCIES DE INTERESSE E (C) HETEROÁTOMOS E GRUPOS FUNCIONAIS PRESENTES NA SUPERFÍCIE DE BIOCHAR ATIVADOS. ....	25
<b>FIGURA 4</b> – PROPRIEDADES BENÉFICAS DO BIOCHAR NA REMEDIAÇÃO E CONDICIONAMENTO DE SOLOS ASSIM COMO SEUS BENEFÍCIOS PARA A ATMOSFERA. ....	25
<b>FIGURA 5</b> - POSSÍVEIS MECANISMOS DE INTERAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO BIOCHAR COM COMPOSTOS INORGÂNICOS (A) E ORGÂNICOS (B). ....	26
<b>FIGURA 6</b> - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA BORRA DE CAFÉ EM g/100g DE MATERIAL SECO.....	29
<b>FIGURA 7</b> - PROCEDIMENTO ADOTADO PARA A REALIZAÇÃO DAS TITULAÇÕES DE Boehm (POTENCIOMÉTRICAS).....	36
<b>FIGURA 8</b> - TODOS OS COMPONENTES UTILIZADOS PARA COMPOSIÇÃO DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO PROPOSTOS: (A) SUPORTE DE PVC, (B) FIO DE COBRE, (C) PASTA DE CARBONO. ELETRODO DE PASTA DE CARBONO JÁ CONTENDO A PASTA EM UMA DAS EXTREMIDADES (D). ....	36
<b>FIGURA 9</b> - ETAPAS DO PROCEDIMENTO VOLTAMÉTRICO UTILIZADO.....	38
<b>FIGURA 10</b> – PISTOLA IMBEL 9MM UTILIZADO PARA REALIZAÇÃO DOS DISPAROS.....	41

<b>FIGURA 11</b> - FOTO CORRESPONDENTE AOS DISPAROS EFETUADOS PELO ATIRADOR PARA POSTERIOR COLETA DOS PANOS 100 % ALGODÃO UTILIZADOS COMO ALVOS. ....	41
<b>FIGURA 12</b> - CURVAS DE TGA E DTG (A) E TGA E DSC (B) PARA A BIOMASSA DE BORRA DE CAFÉ IN NATURA, EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO. ....	43
<b>FIGURA 13</b> - PERCENTUAL DE RENDIMENTO DAS AMOSTRAS DE BIOCHAR OBTIDOS A PARTIR DA BORRA DE CAFÉ PIROLISADOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS .....	45
<b>FIGURA 14</b> - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS PARA AS AMOSTRAS DE BIOCHAR EM DIFERENTES TEMPERATURAS COM (A) E SEM ATIVAÇÃO (B) E DA BIOMASSA DE BORRA DE CAFÉ, COM RAZÃO DE AQUECIMENTO DE 5 °C min <sup>-1</sup> , EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO. ....	46
<b>FIGURA 15</b> - ESPECTROS FTIR PARA AS AMOSTRAS DE BIOCHAR NÃO TRATADOS QUIMICAMENTE (A) E TRATADOS QUIMICAMENTE (B). ....	47
<b>FIGURA 16</b> - ESPECTROS FTIR REALIZADOS PARA AS AMOSTRAS DE BIOCHAR COM (--) E SEM (--) ATIVAÇÃO QUÍMICA. ....	48
<b>FIGURA 17</b> - CURVAS TITULOMÉTRICAS JUNTAMENTE COM A PRIMEIRA DERIVADA PARA AS AMOSTRAS DE BCf 300 (A) E BCfA 300 (B) COM NaOH. ....	50
<b>FIGURA 18</b> - ESPECTROS Raman OBTIDO NA REGIÃO DE 0 A 4000 cm <sup>-1</sup> PARA AS AMOSTRAS DE BCf 300 E BCfA 300. ....	52
<b>FIGURA 19</b> - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X REFERENTES ÀS AMOSTRAS DE BIOCHAR NÃO TRATADOS (A) E TRATADOS QUIMICAMENTE (B). ....	54
<b>FIGURA 20</b> - VARIAÇÃO DA CORRENTE DE PICO ANÓDICA PARA AS DIFERENTES AMOSTRAS DE BIOCHAR TRATADAS E NÃO TRATADAS QUIMICAMENTE (A). VOLTAMOGRAMAS DE PULSO DIFERENCIAL OBTIDOS EM SOLUÇÃO ACETATO pH 3,6 COM EPC, EPCM-BCf 300 E EPCM-BCfA 300 COM A PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Pb <sup>2+</sup> 1,0 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> , DURANTE 5 MINUTOS COM AGITAÇÃO CONSTANTE, EM CONDIÇÃO DE CIRCUITO ABERTO. ....	56

<b>FIGURA 21</b> - IMAGENS DE SEM (A) E MAPEAMENTO QUÍMICO OBTIDO POR EDS PARA A AMOSTRA BCFA 300 PARA OS ELEMENTOS: CHUMBO (B), NITROGÊNIO, OXIGÊNIO E CHUMBO SOBREPOSTOS (C).....	57
<b>FIGURA 22</b> – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA POSSÍVEL INTERAÇÃO ENTRE OS ÍONS CHUMBO (II) PRESENTES EM SOLUÇÃO E OS GRUPOS SUPERFICIAIS OXIGENADOS DA SUPERFÍCIE DO CARBONÁCEO. 58	58
<b>FIGURA 23</b> - VARIAÇÃO DA INTENSIDADE DE CORRENTE DE PICO ANÓDICA E OS RESPECTIVOS VOLTAMOGRAMAS DE PULSO DIFERENCIAL EM FUNÇÃO DOS DIFERENTES VALORES DE pH DA SOLUÇÃO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO (A,B), MEDIDA (C,D) E TEMPO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO (E,F).....	59
<b>FIGURA 24</b> - DIAGRAMA DE ESPÉCIES PARA ÍONS CHUMBO (II) EM RELAÇÃO AO VALOR DO pH DA SOLUÇÃO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO. ....	60
<b>FIGURA 25</b> - VARIAÇÃO DA INTENSIDADE DE CORRENTE DE PICO ANÓDICA E O RESPECTIVO VOLTAMOGRAMA DE PULSO DIFERENCIAL (A,B) DE ÍONS CHUMBO (II) EM FUNÇÃO DA PROPORÇÃO DE BIOCHAR NA PASTA DE CARBONO.....	62
<b>FIGURA 26</b> - VARIAÇÃO DA INTENSIDADE DE CORRENTE DE PICO ANÓDICA E OS RESPECTIVOS VOLTAMOGRAMAS DE PULSO DIFERENCIAL EM FUNÇÃO DO POTENCIAL APLICADO DE -1,1 V A -0,7 V (A,B) E CORRELAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES TEMPOS DE REDUÇÃO E AS INTENSIDADES DE CORRENTE DE PICO OBTIDAS (C,D). ....	64
<b>FIGURA 27</b> - ESTUDO DE TEMPO DE PERMANÊNCIA NA CÉLULA ELETROQUÍMICA .....	65
<b>FIGURA 28</b> - RESULTADOS OBTIDOS PARA O ESTUDO DA AMPLITUDE DE PULSO UTILIZANDO O SENSOR EPCM-BCfA300 PARA A DETERMINAÇÃO DE CHUMBO (II). $C_{Pb^{2+}} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; SOLUÇÃO ACETATO pH 7,0. ....	66
<b>FIGURA 29</b> - RESULTADOS OBTIDOS PARA O ESTUDO DE TEMPO DE PULSO EMPREGANDO O SENSOR EPCM-BCfA300 NA DETERMINAÇÃO DE CHUMBO (II). $C_{Pb^{2+}} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; SOLUÇÃO ACETATO pH 7,0. .	67
<b>FIGURA 30</b> - VARIAÇÃO DA CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO. O VALOR DA CORRENTE FARADÁICA ( $I_F$ ) DIMINUI MAIS LENTAMENTE QUE O	

	DA CORRENTE CAPACITIVA ( $I_c$ ), PERMITINDO QUE SEJA POSSÍVEL DISCRIMINÁ-LAS. ....	67
<b>FIGURA 31</b>	- RESULTADOS OBTIDOS PARA O ESTUDO DE VELOCIDADE DE VARREDURA EMPREGANDO O SENSOR EPCM-BCfA300 NA DETERMINAÇÃO DE CHUMBO (II). $C_{PB^{2+}} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; SOLUÇÃO ACETATO pH 7,0.....	68
<b>FIGURA 32</b>	- ESTUDO DE REPETIBILIDADE (A) E REPRODUTIBILIDADE (B) OBTIDOS UTILIZANDO O SENSOR EPCM-BCfA300 NA PRESENÇA DE $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ DE CHUMBO (II) EM SOLUÇÃO ACETATO DE SÓDIO pH = 7,0.....	69
<b>FIGURA 33</b>	- VOLTAMOGRAMA DE PULSO DIFERENCIAL DA REGIÃO LINEAR OBTIDA PARA O SENSOR EPCM-BCfA300 NA DETERMINAÇÃO DE CHUMBO (II) (A); CURVA ANALÍTICA OBTIDA (B). SOLUÇÃO ACETATO pH = 7,0; $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ; AMPLITUDE = 100 mV; TEMPO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO = 5 min; $R^2 = 0,998$ .....	70
<b>FIGURA 34</b>	- VARIAÇÃO NO POTENCIAL DE PICO PARA CONCENTRAÇÕES SUCESSIVAS DE CHUMBO (II) PARA O EPCM-BCfA300 PROPOSTO POR ESSE TRABALHO (A) E PARA O SEM MODIFICAÇÃO (EPC) EM (B).....	71
<b>FIGURA 35</b>	- VARIAÇÃO DAS CORRENTES DE PICO ANÓDICA OBTIDAS PARA $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ DE CHUMBO (II) EM FUNÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS CONCOMITANTES, EM CONCENTRAÇÕES DE $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (A), $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (B) E $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (C).....	72
<b>FIGURA 36</b>	- FOTO REPRESENTATIVA DE UM PEDAÇO DE PANO DE ALGODÃO 100% UTILIZADO COMO ALVO PARA REALIZAÇÃO DOS DISPAROS DE ARMAS DE FOGO (A). VOLTAMOGRAMA REFERENTE À AMOSTRA DE ALVO COM DISPAROS EFETUADOS PELA PISTOLA IMBEL 9 MM. (B). ....	73
<b>FIGURA 37</b>	- CURVA DE ADIÇÃO DE PADRÃO OBTIDA POR DPV COM O SENSOR EPCM-BCfA300 PARA A DETERMINAÇÃO DE CHUMBO (II) PRESENTE EM RESÍDUOS DE ARMAS DE FOGO, NA QUAL A FIGURA REPRESENTA A AMOSTRA OBTIDA DO ALVO COM DISPAROS A PARTIR DA PISTOLA IMBEL 9MM. ....	73

<b>FIGURA 38</b> - CURVA DE ADIÇÃO DE PADRÃO OBTIDA POR DPV COM O SENSOR EPCM-BCfA300 PARA A DETERMINAÇÃO DE CHUMBO (II) PRESENTE NA AMOSTRA DE TINTURA CAPILAR, NA QUAL A FIGURA REPRESENTA OS VOLTAMOGRAMAS (A) E AS CORRENTES DE PICO ANÓDICO (B) PARA A AMOSTRA.....	76
<b>FIGURA 39</b> - MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS DE COSMÉTICOS (A); TÉCNICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TÓXICOS EM COSMÉTICOS (B). .....	77

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1</b> – DIFERENTES TIPOS PIRÓLISES E RESPECTIVOS RENDIMENTOS. ....	23
<b>TABELA 2</b> - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE PIRÓLISE PARA OBTENÇÃO DE BIOCHAR. ....	34
<b>TABELA 3</b> - PROCESSOS TÉRMICOS A PARTIR DAS TERMOGRAVIMETRIAS REALIZADAS, PARA AS AMOSTRAS DE BIOMASSA E BIOCHAR NÃO TRATADOS. ....	44
<b>TABELA 4</b> - PROCESSOS TÉRMICOS A PARTIR DAS TERMOGRAVIMETRIAS REALIZADAS, PARA AS AMOSTRAS DE BIOMASSA E BIOCHAR TRATADOS QUIMICAMENTE. ....	44
<b>TABELA 5</b> - QUANTIFICAÇÃO DOS GRUPOS ÁCIDOS SUPERFICIAIS TOTAIS DAS AMOSTRAS DE BIOCHAR TRATADOS PELO MÉTODO DE Boehm. ...	51
<b>TABELA 6</b> - VALORES CORRESPONDENTES À RAZÃO $I_D/I_G$ PARA AS AMOSTRAS DE BIOCHAR TRATADOS E NÃO TRATADOS QUIMICAMENTE (N=2). ....	53
<b>TABELA 7</b> - DESEMPENHO ANALÍTICO OBTIDO PARA O SENSOR EPCM-BCfA300 NA DETERMINAÇÃO DE CHUMBO (II). ....	70
<b>TABELA 8</b> - CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO (II) ENCONTRADO NO ALVO SIMULADO PARA A PISTOLA IMBEL 9 MM ATRAVÉS DAS TÉCNICAS DE DPAdSV E GFAAS. ....	74
<b>TABELA 9</b> – COMPARATIVO ENTRE DIFERENTES ELETRODOS MODIFICADOS NA DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE RAF. ....	75
<b>TABELA 10</b> - CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO (II) ENCONTRADO NA AMOSTRA DE TINTURA CAPILAR ATRAVÉS DA TÉCNICA DE DPAdSV. ....	76

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

BC	- Biochar
BCf	- Biochar de café
BCfA	- Biochar de café ativado
BM	- Biomassa
CS	- ( <i>do inglês, coffee silverskin</i> ) joio de café
DPA <sub>AdSV</sub>	- ( <i>do inglês, differential pulse adsorptive stripping voltammetry</i> ) voltametria de redissolução adsortiva por pulso diferencial
DPV	- ( <i>do inglês, differential pulse voltammetry</i> ) voltametria de pulso diferencial
DSC	- ( <i>do inglês, differential scanning calorimetry</i> ) calorimetria exploratória diferencial
EDS	- ( <i>do inglês, energy dispersive spectroscopy</i> ) espectroscopia de energia dispersiva
EPC	- ( <i>do inglês, Carbon Paste Electrode</i> ) eletrodos de pasta de carbono
EPCM	- ( <i>do inglês, Carbon Paste Modified Electrode</i> ) eletrodos de pasta de carbono modificados
EQM	- Eletrodos quimicamente modificados
FTIR	- ( <i>do inglês, Fourier transform infrared spectroscopy</i> ) espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
GFAAS	- ( <i>do inglês, grafite furnace atomic absorption</i> ) absorção atômica em forno de grafite
ICO	- ( <i>do inglês, international coffee organization</i> ) organização internacional de café
LDR	- ( <i>do inglês, linear detection range</i> ) faixa linear de trabalho
LOD	- ( <i>do inglês, limit of detection</i> ) limite de detecção
LOQ	- ( <i>do inglês, limit of quantification</i> ) limite de quantificação
PVC	- ( <i>do inglês, polyvinyl chloride</i> ) policloreto de vinila
RAF	- Resíduos de armas de fogo
SCAA	- ( <i>do inglês, Specialty Coffee Association of America</i> ) associação de cafés especiais da América
scans	- Varreduras
SCG	- ( <i>do inglês, spent coffee grounds</i> ) borra de café
SEM	- ( <i>do inglês, scanning electron microscope</i> ) microscopia eletrônica de varredura
TGA	- ( <i>do inglês, thermogravimetric analysis</i> ) análise termogravimétrica

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$  - alfa

Å - angstrom

$\Phi$  - diâmetro

$\lambda$  - lambda

® - marca registrada

$\mu$  - micro

$\Omega$  - ômega

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>21</b>
1.1	ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS.....	21
1.2	BIOCHAR .....	22
1.2.1	Ativação química do biochar.....	30
1.3	CHUMBO .....	31
<b>2</b>	<b>OBJETIVO .....</b>	<b>33</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	33
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	33
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>34</b>
3.1	REAGENTES E SOLUÇÕES.....	34
3.2	OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIOCHAR.....	34
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR.....	35
3.4	PREPARAÇÃO DE ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADOS COM BIOCHAR .....	36
3.5	MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS .....	37
3.5.1	Caracterização voltamétrica dos eletrodos modificados .....	37
3.5.2	Avaliação da resposta dos eletrodos frente a espécies de interesse .....	37
3.5.3	Estudo do pH da solução de pré-concentração e leitura e do tempo de pré-concentração 39	
3.5.4	Composição da pasta de carbono .....	39
3.5.5	Etapa de redução eletroquímica .....	39
3.5.6	Parâmetros instrumentais .....	39
3.5.7	Estudos de reprodutibilidade e repetibilidade do EPCM-BCfA .....	40
3.5.8	Estudo de espécies concomitantes.....	40
3.5.9	Desempenho analítico do método proposto .....	40
3.5.10	Coleta e preparo das amostras dos resíduos de arma de fogo (RAF).....	41
3.5.11	Preparo e coleta da amostra de tintura capilar.....	42
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR OBTIDO EM DIFERENTES TEMPERATURAS .....	43
4.1.1	Análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..	43
4.1.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) ..	47

4.1.3	Titulações Potenciométricas.....	50
4.1.4	Espectroscopia Raman .....	52
4.1.5	Difratometria de Raios-X.....	54
4.1.6	Avaliação voltamétrica e potencialidade dos eletrodos de pasta de carbono modificados .....	55
4.2	<b>OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS.....</b>	<b>58</b>
4.2.1	pH da solução de pré-concentração e leitura.....	58
4.2.2	Composição da pasta de carbono .....	62
4.2.3	Etapa de redução eletroquímica .....	63
4.2.4	Otimização dos parâmetros instrumentais.....	66
4.2.5	Repetibilidade e Reprodutibilidade.....	68
4.2.6	Curva Analítica.....	69
4.2.7	Estudo de Espécies Concomitantes .....	72
4.2.8	Análise das amostras de Resíduos de Armas de Fogo .....	73
4.2.9	Análise voltamétrica da amostra de tintura capilar .....	76
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>78</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>79</b>
	<b>APÊNDICE 1 – DESEMPENHO ACADÊMICO .....</b>	<b>88</b>
	<b>APÊNDICE 2 – PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....</b>	<b>89</b>

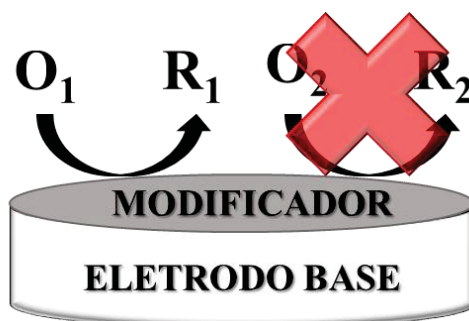
# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi inicialmente introduzido na eletroquímica por Murray e colaboradores [1], no ano de 1975, referindo-se à inserção de espécies quimicamente ativas na superfície de um eletrodo inerte. Quando estabilizadas na superfície deste eletrodo, consegue-se pré-estabelecer e também controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução uma vez que a superfície obtida possui novas características e propriedades provenientes do agente modificador [2]. A espécie adicionada à superfície altera a reatividade da interface eletrodo/solução, permitindo que as reações de interesse ocorram e minimizando ou inibindo reações não desejadas [3]. São descritos na literatura uma grande variedade de materiais que podem ser utilizados como modificadores de eletrodos, os quais podem ser escolhidos de acordo com a disponibilidade, característica ou aplicação final do dispositivo. Ao realizar a modificação dos eletrodos, dependendo das características do material empregado, são observados fenômenos relacionados às características do modificador, como a possibilidade de pré-concentração do analito, exclusão de interferentes pela interação preferencial entre analito/modificado, e também a eletrocatalise [2]. A partir destes fenômenos de interação, pode-se obter um aumento significativo em termos de sensibilidade e seletividade, possibilitando a elaboração de diferentes eletrodos para inúmeras aplicações [3,4].

As duas partes principais em que o EQM pode ser dividido são: eletrodo base e o agente modificador, conforme **FIGURA 1**.

**FIGURA 1** - FUNCIONAMENTO DE UM ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO, NO QUAL OCORRE A REAÇÃO DE INTERESSE (O<sub>1</sub> E R<sub>1</sub>); INIBIÇÃO DE REAÇÕES CONCOMITANTES (O<sub>2</sub> E R<sub>2</sub>).



FONTE: O Autor.

O material base deve possuir algumas características eletroquímicas favoráveis, como por exemplo, inércia química, estabilidade, apresentar facilidade de modificação, entre outras [2,3]. Dependendo da natureza do eletrodo base, diferentes estratégias de modificação podem ser empregadas, entre elas adsorção e formação de ligação covalente. Outra abordagem é a formação de eletrodos compósitos, sendo os eletrodos de pasta de carbono (EPC) os mais difundidos na literatura, os quais oferecem diversas vantagens, tais como baixo custo, versatilidade, baixas correntes de fundo e facilidade na renovação da superfície [5,6]. Ainda, além da possibilidade da utilização em eletrodos de pasta de carbono, este método pode ser usado em eletrodos impressos e grafite-epóxi. Além destas, a facilidade de modificação da composição dos eletrodos de pasta de carbono amplia sua potencialidade, dando origem a novos eletrodos chamados eletrodos de pasta de carbono modificados (EPCM). A composição de um EPC é, tradicionalmente, uma fase condutora (geralmente a base de carbono) e uma fase aglutinante (geralmente um líquido orgânico), já os EPCM são compostos, além do aglutinante e do pó condutor, pelo material modificador, que quando misturados formam um material modificado e com características diferentes daquelas apresentadas pelos componentes de maneira individual. [6,7]. Como modificadores, normalmente são utilizados materiais que possuam características interessantes e que irão agregar alguma característica ao eletrodo base, como grupos e/ou sítios trocadores que apresentem a capacidade de interagir/complexar com espécies de interesse.

## 1.2 BIOCHAR

Geólogos e naturalista que viajavam pela Amazônia a partir do ano de 1870, repararam em manchas profundas provenientes de solo escuro e bastante fértil, o que não correspondia ao solo pobre existente naquela região. Uma vez que estas terras estavam associadas a ocupações indígenas antigas, essas novas manchas foram então nomeadas de *terras pretas de índios da Amazônia*. Estas terras dizem respeito ao povo pré-colombiano, ainda que não seja claro que a produção da mesma tenha sido realizada intencionalmente ou um subproduto de atividades agrícolas ou até mesmo de habitação. Desta forma, o biochar, ou biocarvão, vem sendo estudado em todo o Brasil e no exterior, com seus primeiros estudos com o intuito na produção de um fertilizante orgânico e condicionador de solos, similar àquele solo encontrado (*terras pretas*). No entanto, visto que apresenta uma propriedade adsorvente bastante elevada, este vem sendo empregado em diferentes aplicações na remediação de solos e também de matrizes aquosas [8,9].

O biochar é um material que apresenta elevado teor de carbono, granulação fina entre 40 e 80 mesh, estrutura altamente porosa e resistente à decomposição. A obtenção do biochar geralmente é realizada pela pirólise de uma biomassa em baixas quantidades ou na ausência de oxigênio. O processo de pirólise pode ser classificado como lento, intermediário ou rápido, dependendo das condições empregadas (temperatura, tempo de permanência), conforme exemplificado pela **TABELA 1** [10].

**TABELA 1** – DIFERENTES TIPOS PIRÓLISES E RESPECTIVOS RENDIMENTOS.

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: Adaptada de Lehmann e colaboradores [11].

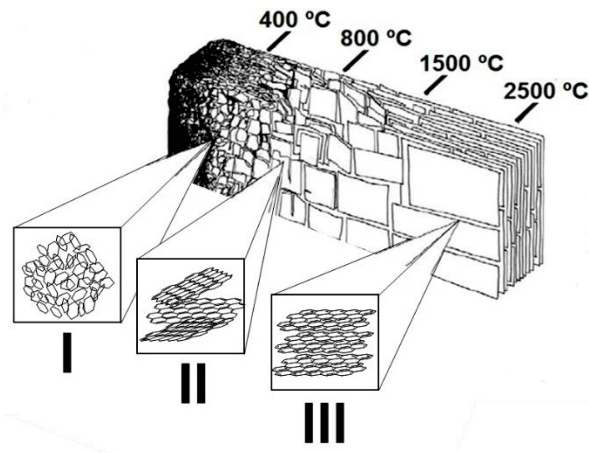
Ao se realizar a pirólise de materiais lignocelulósicos, ocorre a formação de três produtos principais: uma fase líquida, conhecida como bio-óleo, uma fase sólida (biochar) e a última fase, gasosa. O rendimento na produção dos produtos finais é dependente do tipo de pirólise empregado, ou seja, alterando-se um ou outro parâmetro no processo e/ou mudando as condições usadas, ocasiona-se diferenças nos valores de rendimento de cada produto [12].

O maior rendimento obtido para o biochar (fase sólida) nos diferentes tipos de pirólise ocorre para a lenta, sendo possível a obtenção de produtos secundários, bio-óleo e gases, que apresentam um elevado potencial energético possuindo outras funções e finalidades em relação ao biocarvão [13,14].

Tendo em vista o biochar como fase de interesse, algumas observações em relação ao processo de pirólise devem ser levadas em consideração na obtenção do produto final, por exemplo, a temperatura de pirólise e a biomassa precursora (matéria-prima).

Em relação ao processo de pirólise, é observada uma diminuição do rendimento, em massa, com o uso de temperaturas mais elevadas, uma vez que há a decomposição mais efetiva da biomassa. Com base nisso, a temperatura é um dos fatores que mais influencia nas características finais do carbonáceo, conforme mostrado na **FIGURA 2** em que é possível notar as mudanças estruturais decorrentes do aumento da temperatura durante o processo de pirólise.

**FIGURA 2** - MUDANÇAS ESTRUTURAIS VISUALIZADAS NO BIOCHAR DEVIDO AO AUMENTO DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE, SENDO (I) ABAIXO DE 400 °C, (II) ACIMA DE 600 °C E (III) ACIMA DE 1000 °C.



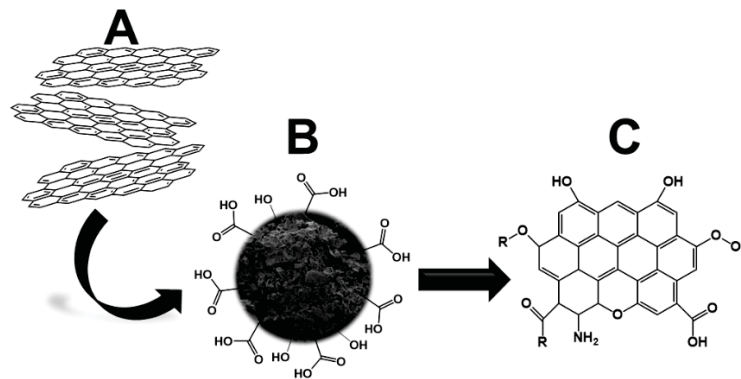
FONTE: Adaptado de Lehmann e colaboradores [11].

Analisando a **FIGURA 2** pode-se observar mudanças na estrutura do material obtido, as quais se destacam três regiões: I) Abaixo da temperatura de 400 °C, têm-se materiais com uma maior predominância de carbonos alifáticos, possuindo estruturas com elevada desordem. Temperaturas superiores à 400 °C, verifica-se um acréscimo da proporção dos carbonos aromáticos, porém ainda há hegemonia da desordem contendo a maior parte de carbonos amorfos, além de que em temperaturas menos elevadas o caráter do biochar obtido é ácido com maiores quantidades de grupos funcionais em sua superfície. A região II) mostra que acima da temperatura de 600 °C ocorre a eliminação de oxigênio e hidrogênio decorrente das reações de desidratação e desoxigenação do carbonáceo. Devido a isso, se obtém um aumento significativo de carbono, que formam uma maior quantidade de estruturas aromáticas próximas à temperatura de 800 °C, evidenciando ainda uma perda dos grupos ácidos superficiais do biochar devido à eliminação de oxigênio e hidrogênio já citada anteriormente [15]. Por fim, a região III) ocorre a partir da temperatura de 1000 °C, sendo composta majoritariamente por carbono e hidrogênio. Assim, realizando a pirólise e variando-se as condições usadas para tal, pode-se gerar estruturas grafíticas, próximas à temperatura de 2500 °C [11].

Sendo assim, a obtenção do biochar pode ser modulada a partir da variação das condições experimentais, direcionado também a sua aplicação final. Por exemplo, em temperaturas não tão elevadas (250 – 400 °C), o biochar obtido, apresenta composição interna majoritária de carbono amorfo, podendo apresentar porções grafíticas dependendo da temperatura empregada [11], e com um elevado número de grupos funcionais superficiais periféricos, conforme representado na **FIGURA 3**. Dentre esses possíveis grupos, os oxigenados são os mais comumente encontrados na superfície do material, além de menores

quantidades de grupos tais como aminos e fosfatos [16], o que torna esse material reativo para muitos compostos, como moléculas orgânicas, inorgânicas, água e íons metálicos [17,18].

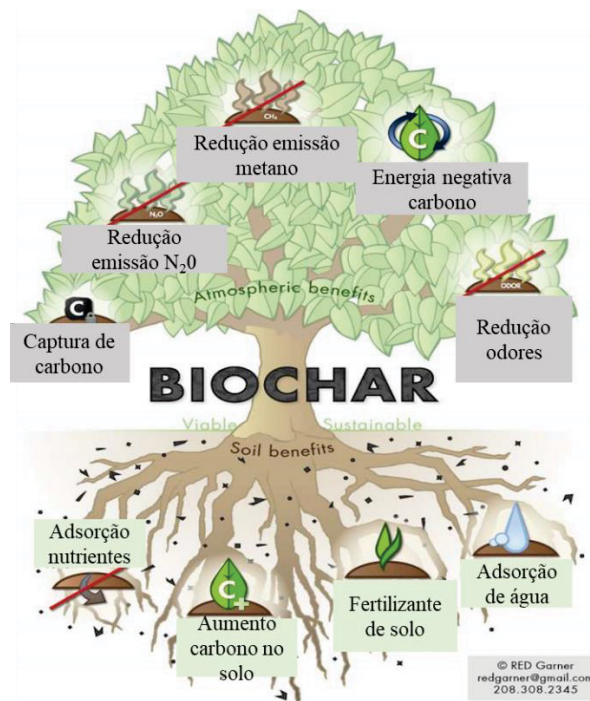
**FIGURA 3** - SUGESTÃO DA ESTRUTURA DO BIOCHAR COM SUPERFÍCIE FUNCIONALIZADA E ESTRUTURA INTERNA ANÁLOGA AO GRAFITE [11,19,20]. (A) ESTRUTURA SEMELHANTE AO GRAFITE (B) SUPERFÍCIE ALTAMENTE FUNCIONALIZADA COM OS PRINCIPAIS GRUPOS RESPONSÁVEIS PELA ADSORÇÃO DE ESPÉCIES DE INTERESSE E (C) HETEROÁTOMOS E GRUPOS FUNCIONAIS PRESENTES NA SUPERFÍCIE DE BIOCHAR ATIVADOS.



FONTE: Adaptado de Lehmann e colaboradores [11] e Rezende e colaboradores [20].

Devido às propriedades anteriormente discutidas, as primeiras aplicações do biochar foram na agricultura como remediador e condicionador de solos, elevando a produtividade de muitas culturas, o que pode ser evidenciado na **FIGURA 4** abaixo.

**FIGURA 4** – PROPRIEDADES BENÉFICAS DO BIOCHAR NA REMEDIAÇÃO E CONDICIONAMENTO DE SOLOS ASSIM COMO SEUS BENEFÍCIOS PARA A ATMOSFERA.



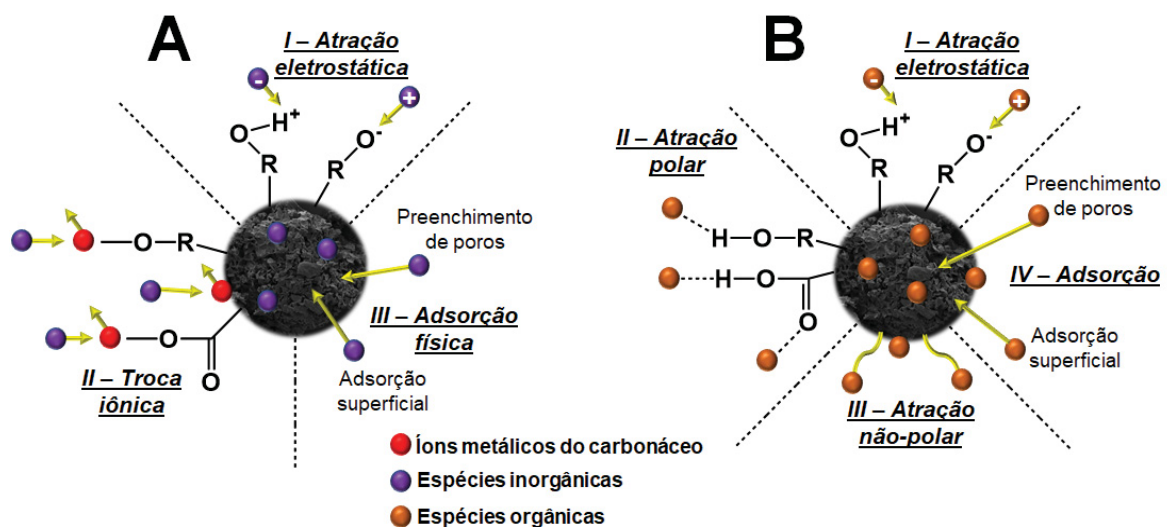
FONTE: Adaptado de International Biochar Initiative [21].

Geralmente, os materiais utilizados são obtidos em um valor de temperatura não superior a 400 °C, essa condição permite manter um elevado número de grupos superficiais que interagem com as espécies no solo. Diversos estudos sugerem que a melhoria observada está associada ao fato do biochar atuar como quelante de íons essenciais (nutrientes) e adsorvendo água por ligações de hidrogênio [11,22].

Glab [23] e colaboradores empregaram diferentes biocarvões, com diferentes frações de tamanho, na retenção de água do solo arenoso em um padrão de zona de raízes de grama natural. O biochar foi produzido usando duas diferentes biomassas de espécies de plantas (miscanthus e trigo de inverno). Na etapa de pirólise foi empregada temperatura de 300 °C com tempo de permanência de 15 minutos. Posteriormente, as amostras de biochar foram separadas por diferentes tamanhos: 0 a 500 µm, 500 a 1000 µm e 1000 a 2000 µm. Os resultados mostraram que a utilização do biocarvão na remediação do solo melhorou as propriedades físicas do solo arenoso testado.

Tendo em vista essa melhora causada pela presença do biochar nos solos, alguns mecanismos de interação foram propostos para justificar os resultados obtidos, como os exemplificados na **FIGURA 5**.

**FIGURA 5** - POSSÍVEIS MECANISMOS DE INTERAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO BIOCHAR COM COMPOSTOS INORGÂNICOS (A) E ORGÂNICOS (B).



FONTE: O Autor.

O biochar é considerado muito versátil devido aos diferentes mecanismos que podem ocorrer entre os grupos superficiais abundantes e espécies de interesse, podendo ter fortes interações com metais pesados, como por exemplo: troca iônica, atração iônica, atração/repulsão eletrostática, complexação ou por adsorção física [19,24]. Essas interações

podem ser mostradas a partir das mudanças nesses grupos funcionais antes e após a adsorção do metal [25,26].

Dong e colaboradores [27], utilizando biochar obtido a partir de rejeito de beterraba, mostraram a remoção efetiva de Cr (VI) via atração eletrostática com os grupos superficiais do biochar, redução de Cr (VI) à Cr (III) e complexação entre Cr (III) e os grupos funcionais do carbonáceo foram os responsáveis pela remoção total de Cr (VI) pelo biocarvão. A melhor resposta para remoção de Cr (VI) foi utilizando uma solução pH 2,0, obtendo uma capacidade de sorção de 123 mg g<sup>-1</sup>.

Lu e colaboradores [28] propuseram também que os grupos funcionais do biochar possuem um papel importante na adsorção de íons Pb<sup>2+</sup>. Além disso, utilizando um biocarvão derivado de lodo, foi verificada a troca iônica de K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> devido à interação eletrostática e complexação com grupos carboxil e hidroxil livres e com grupamentos hidroxila livres.

Explorando tais mecanismos e propriedades apresentadas pelo biochar, outra possível aplicação deste carbonáceo é na construção de EPCM e posterior aplicação como sensor eletroquímico. Isso porque, a utilização de materiais com propriedades adsorventes, como por exemplo o biochar, acrescentam à metodologia uma etapa de pré-concentração que pode ser crucial durante a determinação das espécies de interesse. Nesse contexto, o trabalho pioneiro de Suguihiro e colaboradores [29], descreve a utilização de biochar obtido da pirólise de farelo da mamona para modificação de um eletrodo de pasta de carbono para a pré-concentração dos íons metálicos chumbo (II) e cádmio (II), em amostras de água de torneira. O eletrodo proposto mostrou-se eficaz para a pré-concentração destes diferentes íons, proporcionando maiores valores de intensidade de corrente em comparação ao eletrodo não modificado (ausência de biochar). Esta melhora no sinal foi atribuída ao biochar apresentar elevada quantidade de grupos superficiais (majoritariamente oxigenados), o que permitiu uma melhor pré-concentração destas espécies, pela interação efetiva entre os grupamentos e os íons metálicos.

A partir deste, outros trabalhos empregando biochar como modificador de eletrodos foram descritos na literatura, para a determinação de espécies, não só de origem inorgânica, mas também para compostos orgânicos, como o trabalho de Kalinke e colaboradores [30], que descreve a influência da variação da temperatura de pirólise do biochar no desempenho do sensor na determinação do pesticida paraquat (PQ<sup>2+</sup>). O melhor resultado voltamétrico foi apresentado pelo biochar obtido a 400 °C, sendo possível a realização de uma curva analítica que apresentou uma região linear de trabalho entre 3,0 x 10<sup>-8</sup> e 1,0 x 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>, limite de detecção de 7,5 x 10<sup>-9</sup> mol L<sup>-1</sup>, o que confirmou a eficácia do método aplicado para quantificação do analito em amostras de água de coco.

Além da utilização do biochar na determinação direta de íons previamente adsorvidos, este pode ser utilizado para imobilizar espécies que possam melhorar o desempenho eletroquímico dos eletrodos. Gevaerd e colaboradores [17] descreveram, pela primeira vez, a utilização de um eletrodo de pasta de carbono modificado com biochar empregado como suporte para ancorar microestruturas de antimônio para determinação do pesticida  $PQ^{2+}$ . Os autores obtiveram uma curva analítica com região de concentração linear de 0,2 a 2,9  $\mu\text{mol L}^{-1}$  com limite de detecção e quantificação de 34 e 113  $\text{nmol L}^{-1}$ , respectivamente, podendo ser aplicado com sucesso na determinação de  $PQ^{2+}$  em amostras de sucos cítricos.

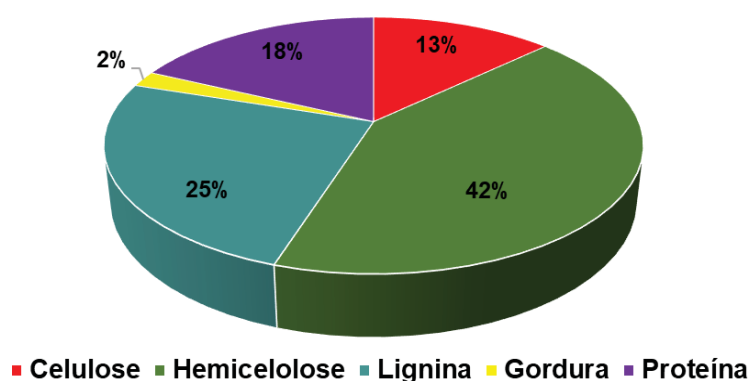
Uma vez que o biochar obtido tem suas características influenciadas por dois principais fatores, sendo eles temperatura de pirólise, já discutida, e a biomassa precursora, a escolha da matéria-prima é de suma importância para as características dos produtos finais durante o processo de pirólise [11], sendo a composição da biomassa o fator predominante. A preparação de biochar pode ser realizada a partir de diferentes biomassas, de origem animal ou vegetal de baixo valor agregado, tais como farelo da mamona [20], serragem de eucalipto [14], palha de trigo [31] e pinus [32], ou também a borra de café, biomassa explorada para o desenvolvimento desse projeto.

O café é uma das bebidas mais consumidas em todo o mundo, além de ser considerado um produto essencial da agricultura. Sete é o número de países considerados os precursores na produção de café, sendo eles: Brasil, Vietnã, Colômbia, Indonésia, Índia, Etiópia e Honduras. Ademais, segundo a Organização Internacional de Café (ICO), 80% de toda produção de café mundial provém de apenas dez países, sendo o Brasil responsável por produzir 2.859.502 toneladas/ano, além de ser o maior país exportador desta matéria-prima, seguido de Vietnã, Colômbia, Indonésia, Etiópia, Índia, Honduras, Uganda, Peru e por fim Guatemala. É importante ressaltar que aproximadamente 50% da produção de café mundial é utilizado como bebida. Além do mais, pode-se gerar quantidades inesperadas de resíduos, tal como pele de prata do café durante a transformação da fruta em grãos de café, devido a algumas etapas do processamento [33].

No ano de 2014 foi despejado em aterros um número extremamente grande de grãos de café usados, em torno de 9 milhões de toneladas, sendo que o ciclo de vida destes cafés gera diversos resíduos. Segundo as informações supracitadas, as borras de café geradas são consideradas recursos não comestíveis, não incluídas nas dietas alimentícias, portanto, não causam impacto nos valores dos alimentos. Porém, existem outros fins para esta borra de café gerada, como a conversão em biocombustíveis, espumas de poliuretano, antioxidantes fenólicos, biossorbentes, compósitos, carvão ativado e o biochar [33].

Diversos grupos de pesquisa fazem uso destas borras de café para a produção de inúmeros produtos devido à elevada quantidade de carboidratos, carbono, óleos e substâncias contendo nitrogênio [33,34]. Devido a isso, a composição química do café pode variar com diferentes fatores, dos quais os mais importante são a localização geográfica onde o café é plantado, a idade da planta de café, o clima da região, as condições do solo e por último, mas não menos importante, os tipos de plantas de café utilizados [33,35]. Diversas análises mostram que o café é composto por lipídios, biomassa celulósica, nitrogênio não proteico, além de outros materiais de carbono [36,37], mostrados na **FIGURA 6**.

**FIGURA 6** - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA BORRA DE CAFÉ EM g/100g DE MATERIAL SECO.



FONTE: Figura adaptada de Karmee e colaboradores [33].

Além da composição mostrada acima, na borra de café é encontrado uma quantidade significativa de açúcares, tais como a galactose, glucose, manose e a arabinose, nas proporções de aproximadamente 32, 24, 37 e 7%, respectivamente [33,37]. Uma vez detectada a presença de lipídios na borra de café, em sua composição são ainda encontrados ácidos graxos com predominância de dois principais ácidos, o linoleico e o palmítico, podendo conter ainda oleico, esteárico, entre outros [34].

Vardon e colaboradores [34] utilizaram borra de café para a produção de bio-óleo, biodiesel e biochar. Pela extração dos lipídios, estes foram convertidos em biodiesel, enquanto para a produção de bio-óleo e biochar foi utilizada a borra de café descartada. Para realização da pirólise lenta, adicionaram aproximadamente 100 g de matéria-prima em um forno tubular, até uma temperatura final de 450 °C, com uma taxa de aquecimento de 50 °C min<sup>-1</sup>. Os autores relataram que a utilização deste biochar como armazenamento de carbono em solos apresentou uma melhora, evidenciando valores de 27,6 a 28,6% de carbono da biomassa inicial retido.

Ballesteros e colaboradores [37] avaliaram a composição química, propriedades funcionais e características estruturais de borras de café (SCG) e joio de café (CS), considerados resíduos agroindustriais e analisaram algumas características da reutilização dos mesmos em

processos industriais. Segundo os autores, ambos os materiais são de origem lignocelulósicos, sendo açúcares polimerizados nas frações de hemicelulose e celulose correspondendo a 40,45 e 50,5 % m/m, respectivamente. Além disso, os materiais se mostraram interessantes para a adsorção de água, óleo, atividade de emulsão e estabilidade, além de apresentarem possibilidades de reutilização para diferentes processos biotecnológicos.

Outra observação a ser levada em conta provém da torra realizada no processo de obtenção do café. Melo [38] exemplificou a influência das diferentes torras que o café pode sofrer. Entre outras informações, relatou que é de se esperar que à medida que a torra se torna mais forte, por conseguinte, o grão se torna mais escuro, podendo ocorrer à carbonização de alguns componentes presentes nestes grãos.

### 1.2.1 Ativação química do biochar

Dependendo do material precursor e também da temperatura de pirólise, o biochar pode não apresentar uma quantidade efetiva de grupos funcionais em sua superfície, que são de suma importância para a interação e capacidade de adsorção do mesmo com diferentes compostos. Contudo, ainda é possível realizar uma etapa de ativação da superfície destes materiais, que pode ocorrer tanto física quanto quimicamente. A primeira necessita da utilização de temperaturas elevadas e a presença de gases oxidantes, como por exemplo dióxido de carbono e vapor d'água [39]. Já a segunda faz o uso de agentes químicos que visam a modificação do biochar, tais como ácido nítrico [40], ácido sulfúrico [41], peróxido de hidrogênio [19], entre outros.

Muitos trabalhos encontrados na literatura relatam esse tipo de tratamento para a inserção de uma maior quantidade de grupos oxigenados na superfície de materiais carbonáceos, tal como o biochar [42–44]. Ademais, a utilização destes tipos de tratamento, como soluções ácidas, tendem a aumentar grupamentos ácidos superficiais, como por exemplo carboxílicos, fenólicos e lactônicos [40], e dessa forma, pode-se aumentar a capacidade de interação do biochar com diferentes compostos. Isso porque o aumento desses grupos melhora as interações que podem ocorrer na superfície do biochar, anteriormente discutidas, como por exemplo a melhora das interações eletrostáticas entre o carbonáceo, devido ao aumento nas cargas negativas superficiais, com cátions metálicos [45,46].

Esse melhor desempenho apresentado pelo biochar a partir de uma etapa de tratamento ácido é descrita por Kalinke e colaboradores [40], que relataram a utilização de biochar quimicamente ativado como modificador em um eletrodo de pasta de carbono para

determinação de íons níquel (II). A ativação do carbonáceo ocorreu em refluxo com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) para promover um aumento dos grupos oxigenados na superfície do biochar, fazendo com que este pré-concentrasse uma maior quantidade de íons níquel (II) em sua superfície em comparação aos eletrodos com biochar não ativado e sem modificação. No trabalho citado, foi monitorado o íon níquel (II) através do par redox Ni(II)/Ni(III) formado em meio básico, sendo uma metodologia alternativa, visto que não houve a necessidade da utilização de agentes complexantes. Além disso, foi realizada uma curva analítica com região linear de 1,0 a 30,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , com limite de detecção de 0,25  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , apresentando valores de recuperação de 103 e 109 %, comprovando a eficácia para determinação deste íon em bioetanol combustível e água de descarte.

### 1.3 CHUMBO

Um dos metais pesados em maior abundância na Terra, o chumbo dificilmente é encontrado como um elemento puro, e geralmente se encontra acompanhado de outros elementos, como por exemplo oxigênio e enxofre formando uma ampla gama de minerais [47]. Além disso, este metal contamina o meio ambiente devido a ações humanas, como por exemplo fundições, minerações, reciclagem, entre outros, além de produtos que possam conter este contaminante em sua própria composição. Assim sendo, ele pode chegar ao ser humano por diversos meios, tais como pelo ar, alimentos, solo e água, pois uma quantidade considerável de chumbo pode contaminar águas subterrâneas e superficiais.

Vale ressaltar que de acordo com dados estatísticos de 2016, este metal é responsável por aproximadamente 540.000 mortes por todo o mundo, além de ser associado a 0,6% das cargas mundiais de doenças [48]. Considerando as informações mencionadas, é de grande importância a determinação deste metal. Ainda, uma das principais aplicações deste metal consiste na fabricação de baterias chumbo-ácido, correspondendo 71 % de seu consumo mundial. Além disso, pode ser utilizado em ligas metálicas, revestimentos de cabos, soldas [48] e como um dos componentes principais de pólvoras e tinturas capilares [49]. As pólvoras são de extrema importância para munições e armamentos militares como pistolas, revólveres, entre outros. Assim, sua composição se dá majoritariamente pelos elementos carbono, enxofre e por nitrato de potássio, porém outros elementos são também encontrados. Vermelho e colaboradores [49] avaliaram a composição física e química da pólvora e verificaram que o elemento comum em maior quantidade é o chumbo.

Deste modo, o chumbo encontra-se em munições e, por conseguinte, em resíduos de armas de fogo devido à pólvora contida nos cartuchos e projéteis entrarem em contato com o objeto em questão. Salles e colaboradores [50] realizaram a determinação de chumbo em resíduos de disparos de armas de fogo provenientes de alvos. Os autores realizaram duas metodologias distintas para tal determinação. A primeira utilizando um microeletrodo de ouro modificado com filme de bismuto em meio alcalino, em contrapartida, a segunda foi usando um microeletrodo de ouro sem modificação e em meio ácido com cloreto. Os autores relataram que as duas metodologias foram eficazes e adequadas para análises de chumbo nestes tipos de amostras.

Como mencionado anteriormente, este metal pode ainda ser encontrado em amostras de tinturas capilares. Desta maneira, há uma maior atenção com produtos relacionados à beleza devido ao possível dano ao ser humano. Desta forma, o governo de vários países tem estabelecido valores máximos de elementos químicos considerados tóxicos nestes produtos. No entanto, estes valores podem variar de país para país. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelece um valor máximo calculado como chumbo de no máximo 0,6 % (m/m) [51,52].

Estes metais, como por exemplo o chumbo na forma de acetato de chumbo, são bastante utilizados neste tipo de amostra, devido a sua interação com a proteína presente no cabelo, fazendo com que a coloração capilar permaneça por um longo período de tempo [51,53]. Porém, o que se sabe é que a presença deste e de outros metais extremamente tóxicos nos materiais cosméticos podem causar diversos danos à saúde humana, como por exemplo má formação congênita, reações alérgicas, mentais, respiratórias, entre outras [53]. Sabendo da possível toxicidade do chumbo ao entrar em contato com o ser humano pelo uso de tinturas capilares, aplicou-se a metodologia proposta para uma possível determinação deste metal em uma amostra de tinta capilar.

Uma vez que esse metal se mostra um contaminante extremamente tóxico para a saúde humana e ser bastante conhecido seus processos eletroquímicos, ele será utilizado com sonda eletroquímica para a potencialidade do material proposto.

Tendo isso em mente, nesse projeto foram utilizadas diferentes amostras de biochar obtido da borra de café e posterior avaliação do tratamento químico com ácido nítrico. Além disso, para comprovar a potencialidade do sensor proposto, o metal pesado chumbo (II) foi utilizado como sonda eletroquímica para tal, sendo ainda possível a determinação da quantidade deste metal em resíduos de armas de fogos provenientes de alvos simulados e tintura capilar.

## 2 OBJETIVO

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo geral preparar, caracterizar e avaliar o uso de biochar ativado, obtido a partir da borra de café, como modificador de um eletrodo de pasta de carbono, visando a determinação de íons chumbo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (i) Obter diferentes amostras de biochar utilizando como biomassa pó de café usado variando as condições de pirólise (temperatura);
- (ii) Realizar tratamento químico nas amostras de biochar utilizando ácido nítrico;
- (iii) Caracterizar as alterações morfológicas e estruturais do biochar ativado empregando métodos espectroscópicos, térmicos e morfológicos;
- (iv) Avaliar o desempenho dos materiais preparados na adsorção de espécies inorgânicas, tal como o íon chumbo.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes empregados neste trabalho apresentaram grau analítico e foram utilizados sem purificação prévia. Para todas as soluções e diluições realizadas, foi utilizada água ultrapura Milli-Q (Millipore), a qual apresentou resistividade superior a  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ .

#### 3.2 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIOCHAR

A obtenção do biochar foi a partir da pirólise da biomassa na ausência de oxigênio, utilizando como matéria-prima a borra de café extra forte arábica, realizada no Laboratório de Processos e Projetos Ambientais (LabPPAm), coordenado pelo professor Dr. Antonio Salvio Mangrich. Como descrito por Mangrich e colaboradores [8], a biomassa passou por um processo de homogeneização, em moinho de bolas bp Engenharia, modelo CB2-T, seguido da passagem da amostra por peneiras até obtenção do tamanho das partículas entre 40 e 80 mesh de granulometria. Para realização do processo de pirólise, a biomassa foi acomodada em um suporte interno para o forno EDG FT-40, composto por um tubo de vidro. Após feito isso, havia apenas saída para compostos voláteis em uma das extremidades, uma vez que o tubo é vedado na face oposta. As condições experimentais controladas estão descritas conforme **TABELA 2**.

**TABELA 2** - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE PIRÓLISE PARA OBTENÇÃO DE BIOCHAR.

<b>Parâmetro</b>	<b>Condição</b>
Tempo de permanência	60 min
Taxa de aquecimento	$5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$
Temperatura final	300 a $700 \text{ }^\circ\text{C}$

As amostras de biocarvão foram caracterizadas e avaliadas após a etapa de pirólise. Em seguida, parte das amostras de biochar foram submetidas ao processo de ativação química da superfície, visando aumentar a quantidade de grupos funcionais superficiais. Para isso, uma solução de 100 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  50% (v/v)) (agente oxidante) foi adicionado a 2,0 g de biochar precursor. As dispersões obtidas foram adicionadas em um sistema de refluxo, sob

agitação constante, com duração de 3 horas, em temperatura de 60 °C. Posteriormente, as misturas foram filtradas, lavadas com água destilada até pH neutro, secas em estufa na temperatura de 100 °C durante 24 h e armazenada para posterior utilização como modificador de eletrodo [40].

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR

Para a caracterização do carbonáceo, foram utilizadas técnicas morfológicas, espectroscópicas e termogravimétricas, como Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Espectroscopia da região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difratomia de Raios-X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA) e Espectroscopia Raman. Todas as caracterizações foram realizadas no parque instrumental da Universidade Federal do Paraná (UFPR), especificamente no Departamento de Química e Centro de Microscopia Eletrônica (CME).

Foram realizadas análises de mapeamento químico por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os espectros foram obtidos através de um espectroscópio Oxford, modelo 200, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

Para as medidas de FTIR, a amostra foi homogeneizada em brometo de potássio (KBr), sendo manualmente prensada para a formação de uma pastilha e posterior análise em um espectrômetro BOMEM, modelo MB100, na qual realizaram-se 64 varreduras (*scans*) na região de 4.000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

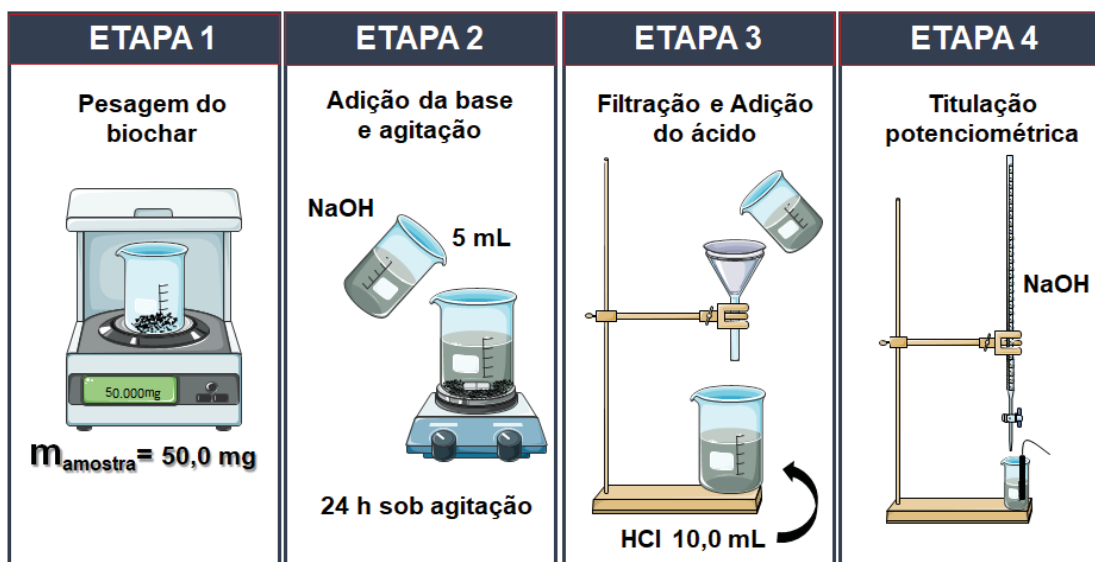
Para as análises de DRX, uma pequena quantidade das amostras de biochar foi depositada em um porta-amostra para posterior análise em um equipamento Shimadzu XRD-6000. A radiação utilizada para operação do aparelho assim como a voltagem e corrente foram,  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), 40 kV e 30 mA, respectivamente.

Análises de TGA e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas no equipamento da marca Netzsch STA 449F3, sob atmosfera de nitrogênio, com razão de aquecimento de 5 °C  $\text{min}^{-1}$  e temperatura final de 1000 °C.

Foram efetuadas as titulações dos grupos ácidos totais contidos na superfície das diferentes amostras de biochar produzidos em diferentes temperaturas através de Titulações Potenciométricas, baseada no método de Boehm [54]. Para isso, 50,0 mg de biochar foram pesadas em béqueres de 25 mL. Primeiramente, 5,0 mL de NaOH padronizado foram adicionados nas amostras já previamente pesadas, sendo esse sistema deixado sob agitação constante por um período de 24 h. Em seguida, as amostras de biochar foram filtradas e ao

filtrado foram adicionados 10,0 mL de HCl padronizado, sendo posteriormente realizada uma retrotitulação potenciométrica, **FIGURA 7**.

**FIGURA 7** - PROCEDIMENTO ADOTADO PARA A REALIZAÇÃO DAS TITULAÇÕES DE Boehm (POTENCIOMÉTRICAS).



FONTE: O Autor.

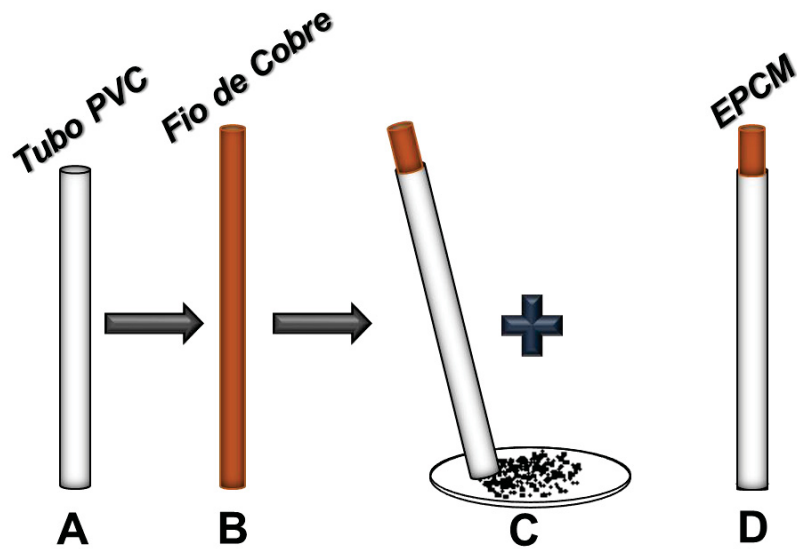
### 3.4 PREPARAÇÃO DE ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADOS COM BIOCHAR

Foram construídos eletrodos de pasta de carbono segundo a metodologia utilizada em trabalhos já relatados na literatura [18,55]. As amostras de biochar obtidas em diferentes temperaturas, tratadas e não tratadas, foram utilizadas na preparação dos eletrodos modificados com a finalidade de avaliar o desempenho do material na sorção de espécies de interesse.

Primeiramente, foram preparadas pastas de carbono modificada empregando-se 25% de óleo mineral (Nujol<sup>®</sup>) como aglutinante, 55% de pó de grafite (Aldrich) e 20% de biochar como agente modificador. Essa mistura foi homogeneizada em vidro relógio e com pistilo. As pastas preparadas foram inseridas em um suporte para o eletrodo, que consiste de um tubo de PVC ( $\Phi_{int} = 3 \text{ mm}$ ), contendo no interior uma haste de cobre, que tem como propósito a compactação da pasta e o contato elétrico do eletrodo, conforme mostrado na **FIGURA 8**. Eletrodo de pasta de carbono (EPC) sem a modificação foi construído para uma posterior comparação das respostas voltamétricas, sendo então elaborados na proporção de 25% de óleo mineral (Nujol<sup>®</sup>) e 75% de pó de grafite (Aldrich).

**FIGURA 8** - TODOS OS COMPONENTES UTILIZADOS PARA COMPOSIÇÃO DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO PROPOSTOS: (A) SUPORTE DE PVC, (B) FIO DE COBRE, (C) PASTA DE

CARBONO. ELETRODO DE PASTA DE CARBONO JÁ CONTENDO A PASTA EM UMA DAS EXTREMIDADES (D).



FONTE: O Autor.

### 3.5 MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS

#### 3.5.1 Caracterização voltamétrica dos eletrodos modificados

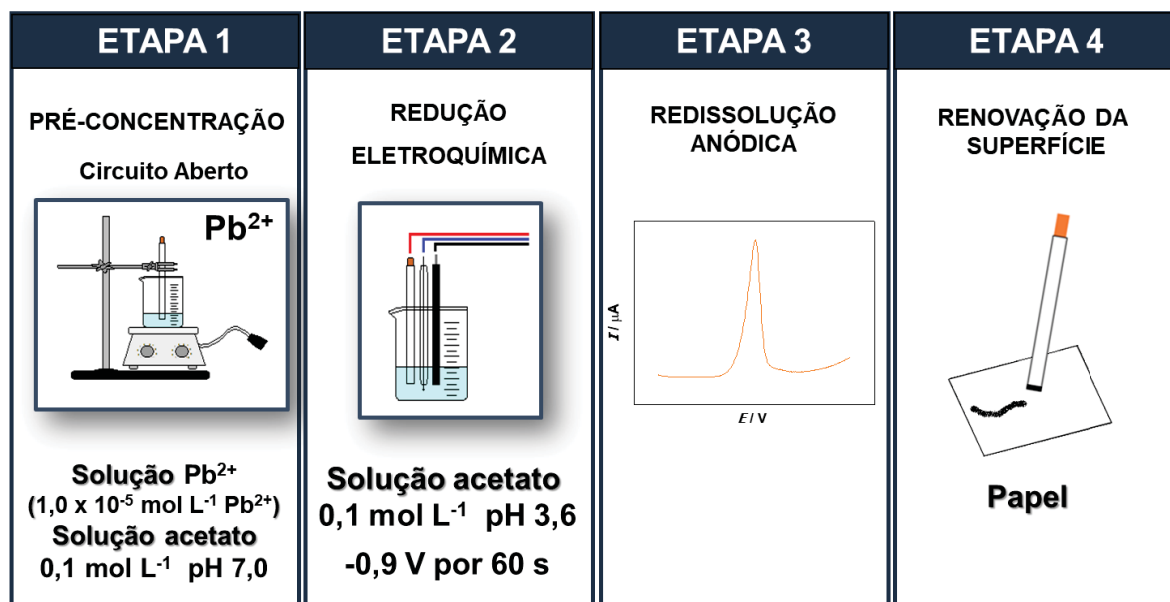
As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato-Galvanostato ( $\mu$ Autolab Tipo III), gerenciado pelo software NOVA 2.1. As medidas voltamétricas foram realizadas em células eletroquímicas (10,0 mililitros) convencionais de três eletrodos em que o EPC e EPCM com biochar, foram utilizados como eletrodos de trabalhos, enquanto eletrodos de Ag/AgCl em solução de KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup> e de platina atuaram como eletrodo de referência e contra eletrodo, respectivamente.

#### 3.5.2 Avaliação da resposta dos eletrodos frente a espécies de interesse

A potencialidade do eletrodo modificado em pré-concentrar espécies de interesse foi investigada para o íon metálico chumbo (II). Inicialmente, foram avaliados 14 diferentes eletrodos, um deles sem a modificação (EPC), e os demais EPCM com as diversas amostras de biochar de café (BCf) e biochar de café ativado (BCfA), sendo elas BCf 200, BCfA 200, BCf 300, BCfA 300, BCf 400, BCfA 400, BCf 500, BCfA 500, BCf 600, BCfA 600, BCf 700, BCfA 700, e um modificado com a biomassa sem pirólise (borra de café, BM). Neste processo,

empregou-se um procedimento experimental envolvendo várias etapas que podem ser sumarizadas na **FIGURA 9**.

**FIGURA 9** - ETAPAS DO PROCEDIMENTO VOLTAMÉTRICO UTILIZADO.



FONTE: O Autor.

**Etapa 1:** Os EPCM foram submetidos a etapa de pré-concentração de íons chumbo (II) em concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Esta etapa foi realizada em solução de acetato de sódio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  com pH ajustado em 7,0 em condição de potencial de circuito aberto, durante 5 minutos sob agitação.

**Etapa 2:** Após a etapa anterior, cada eletrodo foi lavado levemente com água destilada e transferido para uma célula eletroquímica de medida, em solução de solução de acetato de sódio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  com pH igual a 3,6. Nessa etapa, primeiramente foi aplicado um potencial suficientemente negativo de  $-0,9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  por 60 s para promover a redução dos íons pré-concentrados na superfície do eletrodo.

**Etapa 3:** Então, o EPCM foi submetido à varredura de potencial para valores menos negativos (anódico), com intervalo de potencial de  $-0,9 \text{ V}$  a  $-0,2 \text{ V}$ , visando a promoção de reações anódicas das espécies previamente reduzidas na superfície do eletrodo. Os parâmetros referentes à técnica voltamétrica de pulso diferencial foram: amplitude de pulso de  $100 \text{ mV}$ , tempo de pulso de  $25 \text{ ms}$  e velocidade de varredura de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

**Etapa 4:** Por fim, o eletrodo foi submetido à etapa de limpeza da superfície, visando remover qualquer espécie remanescente após a etapa de varredura de potencial, na qual poderia

ocasionar efeitos de memória ao eletrodo. A limpeza foi realizada com o polimento da superfície do eletrodo contendo a pasta de carbono modificada em papel sulfite.

### 3.5.3 Estudo do pH da solução de pré-concentração e leitura e do tempo de pré-concentração

Para realização dos estudos referentes à solução de pré-concentração, variou-se o pH entre os valores de 4,0 a 7,5 (4,0; 4,75; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0 e 7,5), todos em solução ácido acético/acetato em concentrações de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Posteriormente, para avaliação da solução de leitura, a solução acima descrita foi novamente utilizada, porém com os valores de pH variando de 2,4 a 5,5 (2,4; 3,6; 4,0; 4,75; 5,0 e 5,5).

Em seguida, realizou-se a avaliação do tempo de pré-concentração de íons chumbo (II),  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em circuito aberto sob agitação constante, na superfície do eletrodo. Para isso, o eletrodo proposto foi submetido à etapa de pré-concentração variando o tempo de exposição na faixa de 0,5 a 20 min: 0,5; 2; 3; 5; 10; e 20 min.

### 3.5.4 Composição da pasta de carbono

Para obtenção e avaliação da melhor composição da pasta de carbono modificada com biochar, diferentes proporções de biochar foram utilizadas variando-se de 0 a 35% (m/m), sendo elas: 0; 5; 10; 15; 20; 25; 30 e 35 %. Para isso, as quantidades de óleo mineral foram fixadas em 25% (m/m) e, uma vez que foram variadas as proporções do modificador utilizado, as quantidades referentes ao grafite também variaram, porém na proporção de 40 a 75% (m/m).

### 3.5.5 Etapa de redução eletroquímica

Para realização do estudo da aplicação do potencial de condicionamento, foram avaliados diferentes valores de potenciais variando de -1,1 a -0,7 V (-1,1; -1,0; -0,9; -0,8 e -0,7 V). Após isso, foram realizadas redissolução anódica adsortiva por pulso diferencial (DPAdSV) para cada valor acima descrito. O tempo de redução eletroquímica também foi avaliado, sendo este o tempo em que cada potencial estudado foi aplicado, no intervalo de 30 a 180 s (30, 60, 90, 120 e 180 s).

### 3.5.6 Parâmetros instrumentais

Foram avaliados os seguintes parâmetros referentes à técnica de voltametria de pulso diferencial: incremento de potencial, amplitude de pulso e tempo de pulso. Para tal, os valores aplicados referentes ao incremento de potencial foram de 1,0 a 6,2 mV, correspondendo aos valores de velocidade de varredura entre 2 a 12,5 mV s<sup>-1</sup>. Além disso, a amplitude de pulso foi variada entre os valores de 10 a 150 mV e o tempo de pulso entre os valores de 5 a 75 ms.

### 3.5.7 Estudos de reprodutibilidade e repetibilidade do EPCM-BCfA

Para o estudo de reprodutibilidade, foram preparados 5 eletrodos modificados sendo realizadas medidas de DPV, em que cada eletrodo foi submetido às etapas já supracitadas no tópico 3.5.2. Já para o estudo de repetibilidade, foram realizadas 5 medidas de DPV contendo a mesma superfície de pasta de carbono modificada com biochar de café ativado, na presença de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de íons chumbo (II).

### 3.5.8 Estudo de espécies concomitantes

Para este estudo, medidas de voltametria de pulso diferencial foram realizadas utilizando o sensor proposto, EPCM-BCfA300, para a pré-concentração de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de chumbo (II) na presença de possíveis concomitantes presentes nas amostras de pólvora. Os metais testados foram adicionados separadamente diretamente na solução de pré-concentração (solução acetato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0). Desta forma, utilizou-se três diferentes concentrações em relação aos concomitantes, sendo elas 0,1, 1 e 10 vezes superiores à concentração do chumbo (II). As espécies metálicas estudadas como possíveis concomitantes nas concentrações de  $1,0 \times 10^{-4}$ ,  $1,0 \times 10^{-5}$  e  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> foram: Sb (III), Fe (II), Cu (II) e Cr (III).

### 3.5.9 Desempenho analítico do método proposto

Após todas as otimizações, foi possível realizar estudos para a verificação da região de resposta linear do EPCM-BCfA para os íons chumbo (II) com valores de intervalo de concentração de  $1,0 \times 10^{-8}$  a  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Ademais, a partir dos parâmetros analíticos, foram calculados os valores referentes ao limite de detecção e quantificação (LOD e LOQ) além da obtenção da sensibilidade do método pela inclinação da curva analítica.

### 3.5.10 Coleta e preparo das amostras dos resíduos de arma de fogo (RAF)

A metodologia para coletas das amostras de resíduos de armas de fogo foi realizada conforme descrito por Salles e colaboradores [50] e foi efetuada no estande de tiros do Santa Mônica Clube de Campo localizado na Rodovia Régis Bittencourt, Km 6, 5000 – Mauá, Colombo-PR, 83413-663, com o auxílio do Delegado da Polícia Civil do Estado do Paraná e diretor de tiro do Santa Mônica Clube de Campo, Luis Fernando Viana Artigas Júnior e do gerente de tiro Rafael Lubel Nascimento.

Para realização dos disparos, foi utilizado uma pistola IMBEL 9 mm. A **FIGURA 10** abaixo mostra a arma utilizada para a coleta das amostras.

**FIGURA 10** – PISTOLA IMBEL 9MM UTILIZADO PARA REALIZAÇÃO DOS DISPAROS.



Para obtenção dos resíduos de armas de fogo, foram coletadas amostras de alvos (tecidos 100% algodão) inseridos em um suporte de alvo no estande de tiro a uma distância de aproximadamente 5 metros, como exemplificado pela **FIGURA 11** abaixo. Posteriormente, os panos foram retirados do suporte e adicionados em sacos plásticos.

**FIGURA 11** - FOTO CORRESPONDENTE AOS DISPAROS EFETUADOS PELO ATIRADOR PARA POSTERIOR COLETA DOS PANOS 100 % ALGODÃO UTILIZADOS COMO ALVOS.



Para a extração, foram adicionados 10 mL de HNO<sub>3</sub> 10% (m/m) ao frasco Falcon® estéril já contendo um pedaço do pano 100% algodão simulando o alvo de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> da região em que a perfuração ocorreu. Logo após, os frascos preparados foram adicionados em um banho ultrassônico durante 2 h em uma temperatura de aproximadamente 60 °C.

### 3.5.11 Preparo e coleta da amostra de tintura capilar

A metodologia utilizada para digestão da amostra de tintura capilar foi uma adaptação da descrito por Batista e colaboradores [56] que consistiu na pesagem de aproximadamente 140 mg de amostra, diretamente em um béquer de 10 mL, seguido da adição de 5,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 2,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, deixados sob aquecimento a 100 °C durante 2 horas, para a digestão da matéria orgânica contida na amostra.

A mistura resultante foi avolumada para 100,0 mL em eletrólito (solução acetato pH 7,0), e submetida a análise voltamétrica pela metodologia desenvolvida. Para tal, 2,0 mL da solução final foram adicionados à célula de pré-concentração contendo 10,0 mL de solução de acetato pH 7,0 (solução de pré-concentração), e posteriormente foi realizada a medida de DPV.

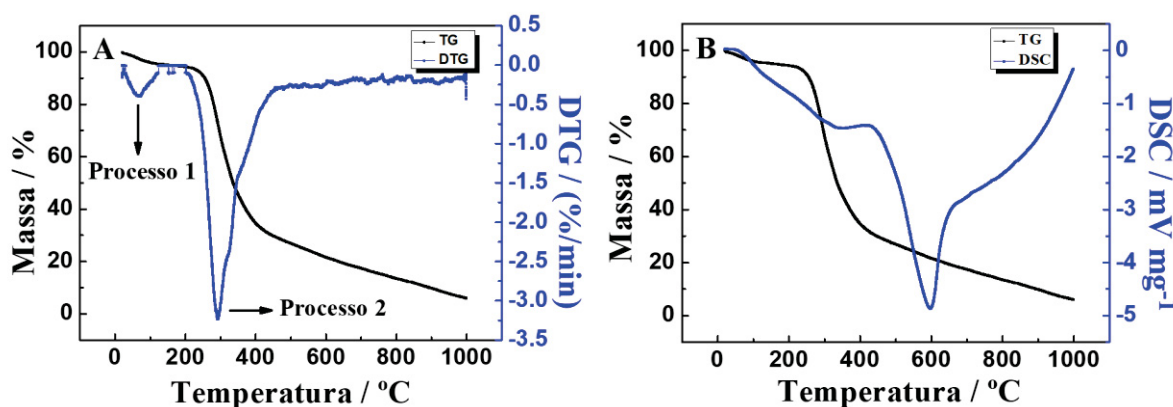
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR OBTIDO EM DIFERENTES TEMPERATURAS

#### 4.1.1 Análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As técnicas de TGA e DSC fornecem informações a respeito do comportamento térmico das amostras de acordo com a variação das massas (TGA) ou da energia consumida ou liberada no evento térmico durante o processo do aquecimento (DSC), podendo ao final determinar as perdas de massa, além da natureza destes processos térmicos correlacionados a essas variações. A **FIGURA 12** exibe as curvas referentes ao TGA e DSC para a biomassa de borra de café em atmosfera inerte sob taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , com temperatura inicial e final de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  [19], respectivamente.

**FIGURA 12** - CURVAS DE TGA E DTG (A) E TGA E DSC (B) PARA A BIOMASSA DE BORRA DE CAFÉ IN NATURA, EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO.



A partir dos resultados mostrados acima nota-se que, para a taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , houve a presença do Processo 1 verificado próximo a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  referente à perda de água e materiais orgânicos voláteis [57,58]. A segunda variação observada, Processo 2, entre  $200$  e  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  refere-se à decomposição térmica da celulose e hemicelulose, juntamente com a decomposição térmica da lignina entre as temperaturas de  $350$  e  $455\text{ }^{\circ}\text{C}$ , responsáveis pela maior quantidade perdida de massa [58] (**FIGURA 12A**). É importante ressaltar que, para algumas amostras, houve a presença de um terceiro processo próximo à temperatura de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  referente à degradação da celulose, podendo ocorrer conjuntamente a degradação de lignina contida na amostra [19].

A **TABELA 3** e a **TABELA 4** exibem as perdas de massa e as temperaturas equivalentes aos processos observados através dos termogramas obtidos e registrados para as amostras de biochar (BC) com e sem tratamento e para a biomassa sem a etapa de pirólise (BM).

**TABELA 3** - PROCESSOS TÉRMICOS A PARTIR DAS TERMOGRAVIMETRIAS REALIZADAS, PARA AS AMOSTRAS DE BIOMASSA E BIOCHAR NÃO TRATADOS.

Amostra	Processo 1		Processo 2		Processo 3	
	T (°C)	Perda de massa (%)	T (°C)	Perda de massa (%)	T (°C)	Perda de massa (%)
BM	70	5	293	65	*	*
BCf300	53	5	368	62	*	*
BCf400	54	4	*	*	472	33
BCf500	58	5	*	*	586	32
BCf600	51	5	*	*	590	30
BCf700	61	3	*	*	550	25

\* Não foram observadas alterações nos termogramas.

**TABELA 4** - PROCESSOS TÉRMICOS A PARTIR DAS TERMOGRAVIMETRIAS REALIZADAS, PARA AS AMOSTRAS DE BIOMASSA E BIOCHAR TRATADOS QUIMICAMENTE.

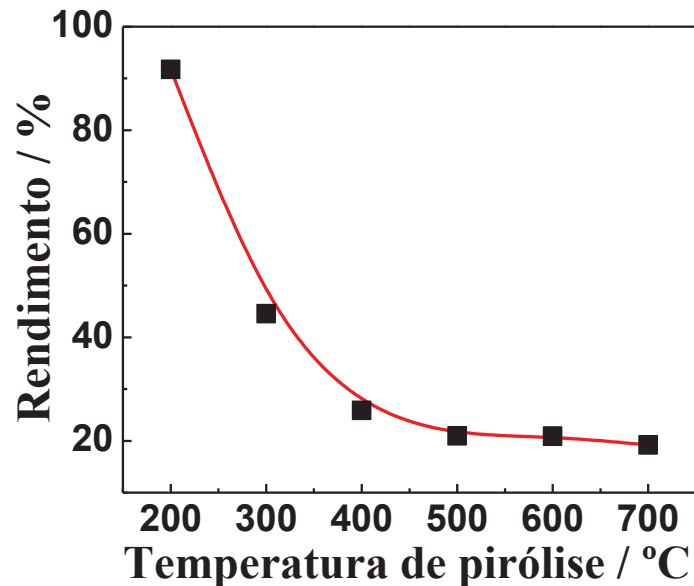
Amostra	Processo 1		Processo 2		Processo 3	
	T (°C)	Perda de massa (%)	T (°C)	Perda de massa (%)	T (°C)	Perda de massa (%)
BCfA300	53	2	251	49	606	31
BCfA400	60	3	230	23	591	47
BCfA500	58	3	*	*	620	69
BCfA600	66	5	*	*	589	49
BCfA700	67	3	154	6	625	24

\* Não foram observadas alterações nos termogramas.

Além disso, pode-se comprovar a degradação ocorrente a partir da **FIGURA 12B**, a qual apresenta o termograma da biomassa juntamente com a curva DSC. A partir dos resultados, nota-se a presença dos dois processos já mencionados anteriormente, os quais correspondem a processos exotérmicos, relacionado à degradação de compostos celulósicos, tal como da hemicelulose, celulose e lignina [19,58].

Para complementar os resultados discutidos anteriormente para as análises de TGA e DSC, a **FIGURA 13** apresenta o percentual de rendimento (m/m) para as diferentes amostras de biochar preparadas em diferentes temperaturas de pirólise.

**FIGURA 13** - PERCENTUAL DE RENDIMENTO DAS AMOSTRAS DE BIOCHAR OBTIDOS A PARTIR DA BORRA DE CAFÉ PIROLISADOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS



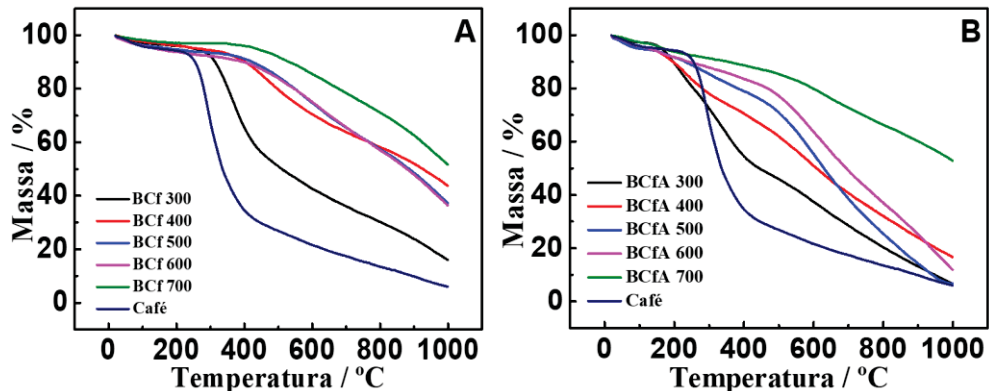
As amostras obtidas possuíram diferentes características, tanto visuais como a coloração após término da pirólise, quanto por características morfológicas e estruturais. Nota-se a real influência da temperatura, visto que, para maiores temperaturas, ocorreu uma maior degradação da biomassa, levando a menores valores de rendimento final do biochar sendo estes valores obtidos da subtração da massa inicial e final do material. As mudanças mais pronunciadas decorrentes da decomposição da biomassa por meio de processos térmicos, podem ser explicadas principalmente como: pirólise, carbonização, desidratação e análise termogravimétrica.

Rezende e colaboradores [20] descrevem que, na rampa de aquecimento de  $5\text{ °C min}^{-1}$ , a decomposição da celulose ocorre em temperaturas acima de  $315\text{ °C}$ , com máxima decomposição em aproximadamente  $345\text{ °C}$ . Yang e colaboradores [59], utilizando uma rampa de aquecimento de  $10\text{ °C min}^{-1}$ , relataram que a decomposição da hemicelulose ocorre entre as temperaturas de  $220$  e  $310\text{ °C}$ , sendo o máximo de perda ocorrendo em torno de  $268\text{ °C}$ . Já para a celulose, a decomposição ocorre entre as temperaturas de  $315$  a  $400\text{ °C}$ , com sua taxa máxima de perda na temperatura de  $355\text{ °C}$ .

Para complementar, a **FIGURA 14** exhibe todos os resultados obtidos a partir das análises termogravimétricas, na qual observa-se o comportamento térmico da biomassa (BM)

em relação aos diferentes biochar obtidos para diferentes temperaturas de pirólise com e sem o processo de ativação.

**FIGURA 14** - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS PARA AS AMOSTRAS DE BIOCHAR EM DIFERENTES TEMPERATURAS COM (A) E SEM ATIVAÇÃO (B) E DA BIOMASSA DE BORRA DE CAFÉ, COM RAZÃO DE AQUECIMENTO DE  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO.



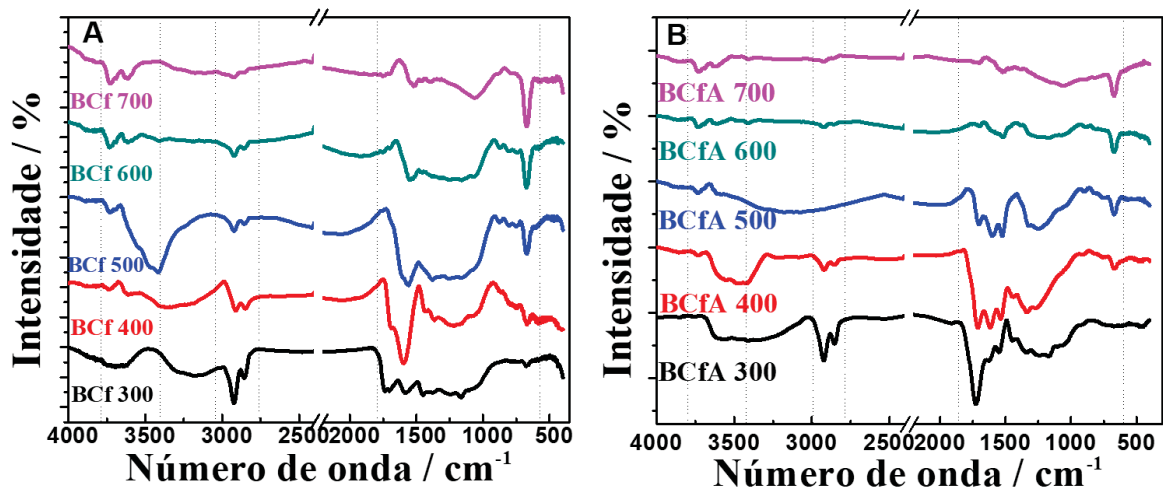
As curvas termogravimétricas apresentadas para as amostras sem (**FIGURA 14A**) e com processo de ativação (**FIGURA 14B**) indicaram que a perda de massa observada concorda com a variação da temperatura realizada na pirólise para cada amostra de biochar. Como visto, para menores temperaturas de pirólise foram observadas maiores perdas de massa, o que foi diminuindo com a elevação da temperatura para a produção das amostras de biochar.

Além disso, comparando as curvas acima mostradas, constata-se que a massa final do carbonáceo obtido com a ativação, para as temperaturas de pirólise variando de 300 a 600  $^{\circ}\text{C}$  e também para a biomassa, ocorrem mais próximas a zero, enquanto para a amostra a 700  $^{\circ}\text{C}$  isso não se observa ( $\sim 60\%$ ). Supõe-se que seja um indicativo da existência de carbono fixo presente no material ao final do teste [58]. Da mesma forma que para o biochar de 700  $^{\circ}\text{C}$  com ativação, as amostras pirolisadas de 400 a 700  $^{\circ}\text{C}$  sem ativação (**FIGURA 14A**) apresentaram massa final próximas a 50%, indicando novamente a maior presença de carbono fixo no material final [58]. Entretanto, a biomassa e a amostra pirolisada em menor temperatura mostraram-se próximas a zero, tal como descrito anteriormente para as amostras tratadas com temperaturas de 300 a 600  $^{\circ}\text{C}$ . Desta forma, pôde-se concluir com o experimento realizado que após o tratamento químico com ácido nítrico, as amostras apresentaram uma menor quantidade de carbono fixo, ou seja, carbono restante ao final da análise, quando comparado as amostras que não passaram pelo tratamento químico. Assim, a degradação é mais eficiente quando se realiza o tratamento oxidativo que pode estar degradando o próprio material.

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

Análises de espectroscopia na região do Infravermelho apresentaram informações pertinentes aos grupos funcionais que estão presentes na superfície do carbonáceo. A **FIGURA 15** apresenta os espectros FTIR obtidos para as amostras de biochar (BC) em diferentes temperaturas, sem ativação (**FIGURA 15A**) e com ativação (**FIGURA 15B**).

**FIGURA 15** - ESPECTROS FTIR PARA AS AMOSTRAS DE BIOCHAR NÃO TRATADOS QUIMICAMENTE (A) E TRATADOS QUIMICAMENTE (B).

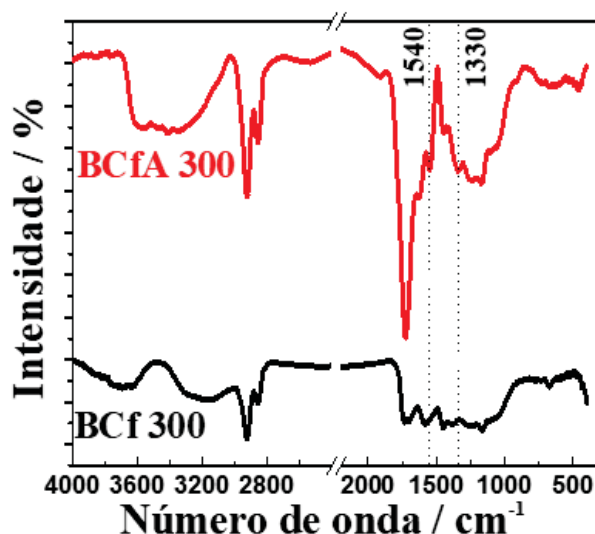


Os espectros de FTIR obtidos para ambas as amostras tratadas e não tratadas (**FIGURA 15**), apresentam bandas principais características, tal como estiramento da ligação O-H e N-H em aproximadamente  $3473\text{ cm}^{-1}$ , observado nas amostras de biochar pirolisados em temperaturas inferiores a  $500\text{ °C}$  (**FIGURA 15A**). É importante ressaltar que antes e após a ativação do biochar, nos espectros de BCf 600, BCf 700, BCfA 600 e BCfA 700, ocorreu uma diminuição significativa desta banda, que pode ser atribuída a possível desidratação da biomassa utilizada com a elevação da temperatura de pirólise [60]. Alongamentos de ligações C-H alifáticos podem ser observados em  $2925$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$ , e que são degradados aumentando-se a temperatura de pirólise [61]. Bandas existentes entre  $1800$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a alongamentos da ligação C=O de ácidos carboxílicos e cetonas, além de alongamentos da ligação N-H de amins secundárias [61]. Além disso, nota-se a presença de uma banda em  $1451\text{ cm}^{-1}$  referente a ligação simétrica  $\text{CH}_3$ . Próxima a essa, a banda em torno de  $1365\text{ cm}^{-1}$  diz respeito a ligações N-H e alongamentos da ligação -OH de ácidos carboxílicos e fenóis. Bandas simétricas de  $\text{CH}_3$  podem ser vistas novamente em  $1246\text{ cm}^{-1}$ . Uma banda de intensidade média foi observada em  $1158\text{ cm}^{-1}$  referente a vibrações C-O-C, supondo a presença dos componentes celulósicos na amostra. Alongamentos das vibrações C-OH foram observados em  $1063\text{ cm}^{-1}$  e,

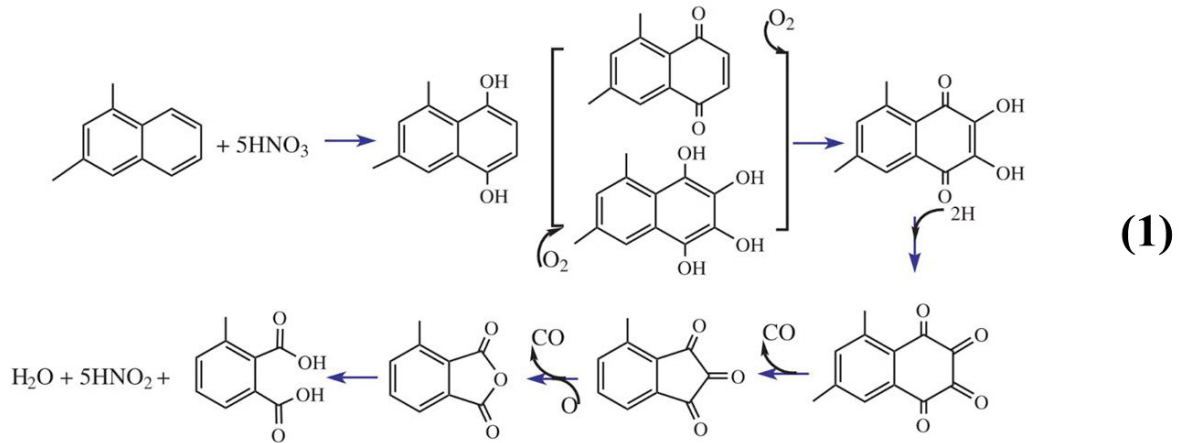
por fim, uma banda característica de vibrações de deformação fora do plano de grupamentos C-H em estruturas aromáticas aparece em  $673\text{ cm}^{-1}$  [61,62].

Uma vez realizada a etapa da ativação química do carbonáceo **FIGURA 15B**, os espectros de FTIR apresentam algumas modificações referentes aos grupamentos funcionais presentes, entre o biochar antes e após ativação, como mostra a **FIGURA 16** a qual apresenta uma comparação entre o biochar pirolisado a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  antes e após o tratamento.

**FIGURA 16** - ESPECTROS FTIR REALIZADOS PARA AS AMOSTRAS DE BIOCHAR COM (--) E SEM (-) ATIVAÇÃO QUÍMICA.



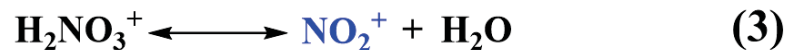
Após a realização da ativação, nota-se a presença de outros grupos funcionais na superfície do carbonáceo, como as bandas em  $1540\text{ cm}^{-1}$  e  $1330\text{ cm}^{-1}$  confirmando a presença de grupamentos nitro formados na superfície do biochar, que são associadas a estiramentos simétrico e assimétrico do  $-\text{NO}_2$ . Isto indica que a reação de nitração e oxidação podem estar ocorrendo simultaneamente [63]. Assim, para que a oxidação aconteça, reações de desidratação e adição de oxigênio levam à oxidação de compostos aromáticos presentes no carbonáceo devido à adição do ácido nítrico. Neste processo, o anel se abre gerando dois grupos carboxila, como pode ser observado na reação (1) a seguir.



FONTE: Adaptado de Shi e colaboradores e Sajjadi e colaboradores [64,65].

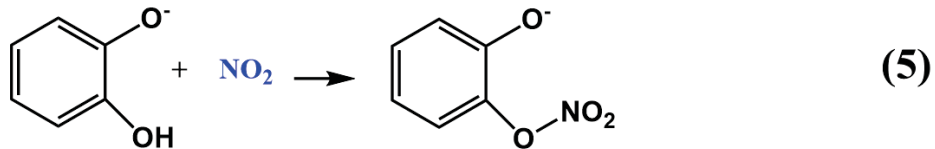
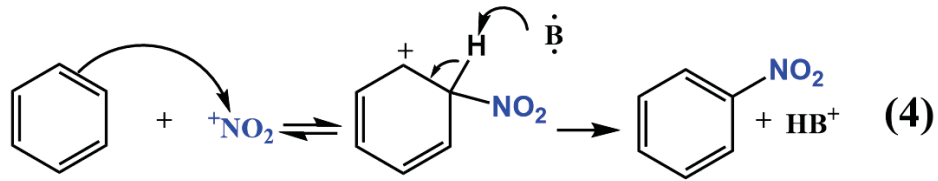
Assim sendo, a oxidação utilizando como agente oxidante o ácido nítrico, eleva a quantidade de oxigênio e de grupos carboxílicos na superfície do material além de diminuir a aromaticidade [64,65]. Ademais, além da oxidação de grupamentos aromáticos, pode ocorrer a oxidação de cadeias laterais alifáticas gerando grupos ésteres, aldeídos ou álcool. Desta forma, esta oxidação das cadeias laterais influencia no aumento de grupos alifáticos, mas reduzindo a quantidade de carbono metílico e, também, o comprimento desta cadeia [66].

Em relação à outra reação possível, a nitração, para que a mesma aconteça, deve-se obter a geração do íon nitrônio ( $\text{NO}_2^+$ ), sendo este íon de total importância uma vez que é ele o eletrófilo desta reação, podendo ser obtido pelas reações (2) e (3) abaixo:



FONTE: O Autor.

Desta maneira, a nitração em compostos aromáticos é chamada de substituição eletrofílica aromática, na qual eleva a quantidade de nitrogênio e oxigênio na superfície do material modificado. Nesta reação, a ligação dupla contida no anel aromático reage com o grupamento  $\text{NO}_2^+$  (íon nitrônio) e posteriormente forma um grupo nitro por uma reação de desprotonação, conforme exemplificado pela reação (4). Ainda, compostos aromáticos que apresentam apenas um átomo de oxigênio, tais como fenólicos, cetonas ou quinonas, podem formar estruturas  $-\text{O}-\text{NO}_2$ , como exemplificado pela reação (5).

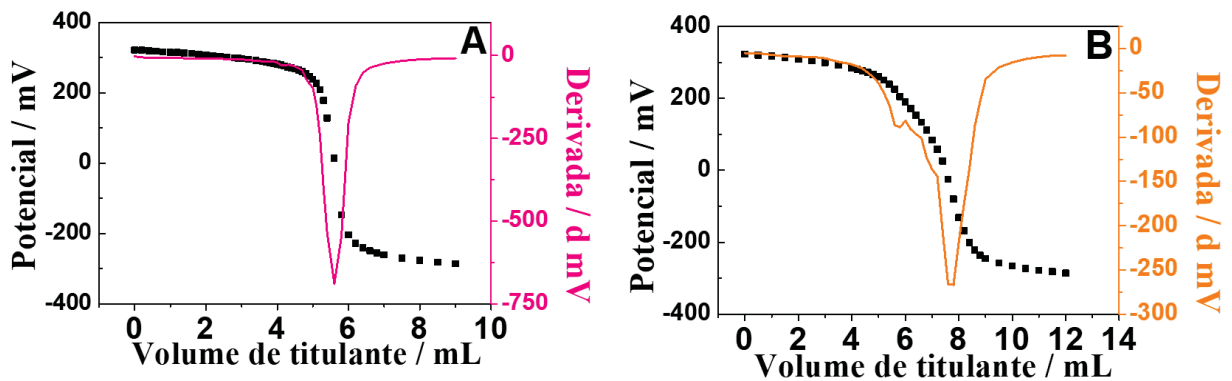


FONTE: O Autor.

#### 4.1.3 Titulações Potenciométricas

A estimativa da quantidade de grupos ácidos presentes nas amostras de biochar foi realizada a partir de titulações Potenciométricas baseadas no método de Boehm [67]. O método utilizado quantifica os diferentes grupos ácidos de diferentes forças, como por exemplo carboxílicos, fenólicos e lactônicos, a partir da interação e neutralização com bases, que também possuem variação de forças, como por exemplo bicarbonato de sódio, carbonato de sódio e hidróxido de sódio. Neste breve estudo, apenas o hidróxido de sódio foi empregado, uma vez que essa base proporciona a quantidade de grupos ácidos totais presentes na superfície do carbonáceo, que podem ser quantificados a partir dos volumes finais obtidos pelas curvas de primeira derivada. As curvas potenciométricas obtidas para as amostras de BCf 300 e BCfA 300 juntamente com a primeira derivada são apresentadas na **FIGURA 17**.

**FIGURA 17** - CURVAS TITULOMÉTRICAS JUNTAMENTE COM A PRIMEIRA DERIVADA PARA AS AMOSTRAS DE BCf 300 (A) E BCfA 300 (B) COM NaOH.



A partir dos gráficos acima mostrados, é possível observar diferentes valores de volume da base utilizada de 5,6 e 7,6 para o biochar sem tratamento e com tratamento, respectivamente,

na obtenção do ponto de equivalência, e se deve a diferença entre a quantidade de grupos ácidos totais que as amostras com e sem tratamento possuem. Assim, uma maior quantidade de grupos irá consumir maior quantidade de base para neutralização, que irá refletir na quantidade de ácido livre a ser retrotitulado, que por sua vez irá consumir mais base na segunda titulação. Então, a partir das curvas obtidas, foi possível obter as quantidades de grupamentos ácidos totais por cálculos de retrotitulação. A **TABELA 5** traz os valores correspondentes aos grupos para as diferentes amostras de biochar.

**TABELA 5** - QUANTIFICAÇÃO DOS GRUPOS ÁCIDOS SUPERFICIAIS TOTAIS DAS AMOSTRAS DE BIOCHAR TRATADOS PELO MÉTODO DE Boehm.

Amostra	Grupamentos ácidos (mEq / g)
	Totais
BCfA 300	3,50
BCfA 400	3,35
BCfA 500	1,23
BCfA 600	0,08
BCfA 700	*

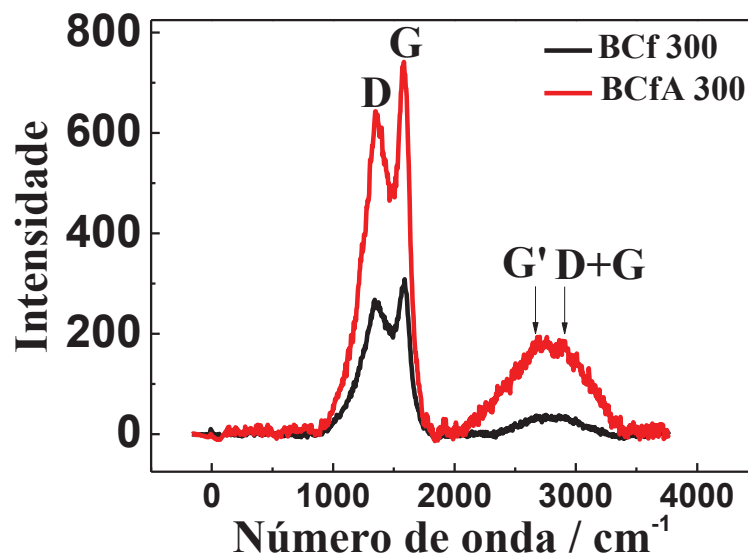
Os resultados mostrados acima evidenciam que as amostras pirolisadas em menores temperaturas obtiveram os maiores valores de grupamentos ácidos totais. Novak e colaboradores [68] relataram que a quantidade de grupos ácidos presentes nos materiais carbonáceos podem variar grandemente de acordo com a matéria prima utilizada, além da temperatura de pirólise. Ainda, descrevem em estudos realizados para a biomassa de noz pecan, que esta tendência foi observada claramente, uma vez que, para a temperatura de 350 °C, a quantidade de grupos ácidos totais apresentada foi de 2,5 mEq/g, enquanto em temperatura elevada, como 700 °C, estes grupos não são mais visualizados. Al-Wabel e colaboradores [69] apresentaram resultados semelhantes a Novak [68], obtendo-se valores de grupamentos ácidos totais de 4,2 mEq/g utilizando temperatura de pirólise de 200 °C, 1,5 e 0,2 mEq/g para as temperaturas de 400 e 800 °C, respectivamente. Os valores obtidos por esses diferentes autores são concordantes com este trabalho, dado que, para menores temperaturas de pirólise, os materiais apresentaram maiores quantidades em grupamentos ácidos totais, além de ser realizado com uma diferente biomassa, neste caso a borra de café.

Além disso, é importante ressaltar que as amostras contidas na tabela acima passaram por um prévio tratamento químico com ácido nítrico, como já descrito em seções anteriores. Devido a isso, houve um aumento significativo dos grupamentos ácidos superficiais do biochar, o que pôde ser comprovado quando os resultados das titulações da **TABELA 5** foram comparados com os obtidos para as amostras não tratadas, que não apresentaram uma elevada quantidade de grupos superficiais. Para as amostras apenas pirolisadas, o consumo da base inicialmente adicionada não foi significativo, indicando uma menor quantidade de grupos oxigenados ácidos disponíveis para interagir, que pudesse ser posteriormente quantificado. Tal característica pode ser atribuída ao processo de torra do café, que acaba tornando a biomassa pobre em estruturas que não as compostas apenas por carbono e hidrogênio [38].

#### 4.1.4 Espectroscopia Raman

Espectros Raman foram obtidos para as diferentes amostras na região de 0 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , para avaliar o grau de desordem das amostras. Os espectros obtidos para o BCf 300 e BCfA 300 são apresentados na **FIGURA 18**.

**FIGURA 18** - ESPECTROS Raman OBTIDO NA REGIÃO DE 0 A 4000  $\text{cm}^{-1}$  PARA AS AMOSTRAS DE BCf 300 E BCfA 300.



A partir dos espectros na **FIGURA 18**, é possível observar a presença de bandas características comumente encontradas em materiais grafíticos, como por exemplo as bandas D, G, G' e D+G. A banda D, geralmente próxima a valores de 1350  $\text{cm}^{-1}$ , pode ser associada a falhas contidas na estrutura grafítica (ligações  $\text{sp}^2$ ) e também ao efeito de borda. A banda G, normalmente centrada em 1580  $\text{cm}^{-1}$ , é relacionada aos estiramentos C=C das estruturas

grafíticas. Informações contidas nessa banda, tal como a intensidade e posição, dizem respeito ao grau de grafitação da referida amostra. Além disso, pode ocorrer uma diminuição neste grau à medida em que se verificam deslocamentos para maiores números de onda. Em contrapartida, o alargamento desta banda sugere uma desordem na estrutura do material ou uma maior heterogeneidade. A banda G', centrada em  $2700\text{ cm}^{-1}$ , pode ser relacionada à organização estrutural no plano bidimensional e as bandas D+G em aproximadamente  $2900\text{ cm}^{-1}$ , também podem ser observadas no espectro [70].

Ainda, analisando os espectros, pode-se observar um aumento na intensidade da banda D para o BCfA 300 em relação ao material não tratado (BCf 300). Estes resultados estão de acordo com o esperado, visto que após a etapa de oxidação do material, há a presença de novas ligações ditas como incompletas, além da presença de heteroátomos ligados ao biochar. Ainda, nota-se que a amostra de biochar precursor (BCf 300) apresentou uma menor quantidade de defeitos, visto que a banda D possui uma menor intensidade em relação à amostra tratada quimicamente [70]. Além disso, observa-se que o laser utilizado influenciou diretamente na intensidade das bandas G, que se apresentaram mais intensas ao utilizar o laser verde em relação ao vermelho em que apresentou muita fluorescência [70].

Com base nos resultados obtidos foi possível calcular a correlação entre as bandas  $I_D$  e  $I_G$ , sendo que a razão entre estas bandas indica um aumento de defeitos no material, causadas pela presença de heteroátomos, por exemplo. Isto pode ser comprovado pelo aumento de  $I_D/I_G$  de 1,03 para 1,10 para a amostra precursora e após o tratamento químico, respectivamente [70]. O mesmo cálculo foi realizado para as outras amostras e o resultado consta na **TABELA 6**.

**TABELA 6** - VALORES CORRESPONDENTES À RAZÃO  $I_D/I_G$  PARA AS AMOSTRAS DE BIOCHAR TRATADOS E NÃO TRATADOS QUIMICAMENTE (N=2).

Temperatura °C	Razão $I_D/I_G$	
	Não Tratado	Tratado
<b>300</b>	$1,03 \pm 0,02$	$1,10 \pm 0,04$
<b>400</b>	$1,07 \pm 0,05$	$1,13 \pm 0,11$
<b>500</b>	$1,00 \pm 0,07$	$1,02 \pm 0,04$
<b>600</b>	$1,02 \pm 0,08$	$1,07 \pm 0,03$
<b>700</b>	$1,02 \pm 0,01$	$1,07 \pm 0,05$

Kalinke e colaboradores [40] apresentaram resultados semelhantes em relação a estes resultados. Os autores descreveram que os valores referentes a razão  $I_D/I_G$  aumentaram de 1,07

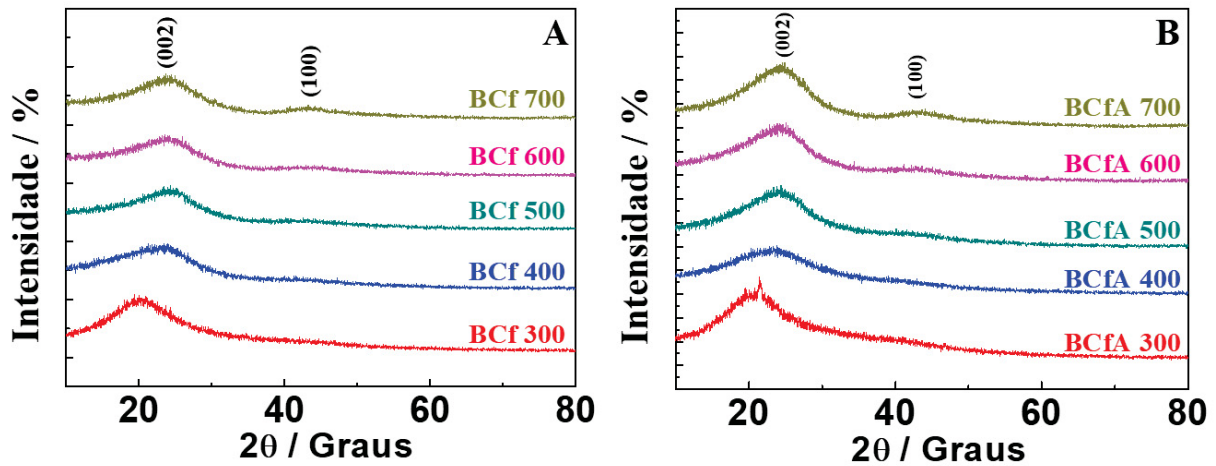
para 1,29 após realizada a etapa de ativação do biochar utilizando como agente químico o ácido nítrico. Ademais, Jiang e colaboradores [71] também relataram um aumento no valor correspondente a  $I_D/I_G$  de 1,05 para 1,18 com a utilização do  $HNO_3$  para ativação. Assim sendo, os dados indicam a introdução de grupos oxigenados gerados na superfície do material através da ativação química com ácido nítrico.

#### 4.1.5 Difratomia de Raios-X

A difratometria de raios-X possibilitou a análise de componentes presentes no material, por meio da emissão de feixe de elétrons. Desta forma, é possível apurar algumas características contidas na amostra, tal como distâncias interplanares, planos cristalográficos, densidades de átomos ao longo do plano, entre outras [70].

Para isso, um feixe de elétrons em angulação de  $2\theta$  foi usado em uma faixa variando de 10 a  $80^\circ$ . Assim, os difratogramas de raios-X para as diferentes amostras de biochar constam na **FIGURA 19**.

**FIGURA 19** - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X REFERENTES ÀS AMOSTRAS DE BIOCHAR NÃO TRATADOS (A) E TRATADOS QUIMICAMENTE (B).



Analisando os difratogramas de raios-X acima mostrados, tanto para os materiais tratados e não tratados, observa-se que todas as amostras exibiram elevada intensidade de radiação de fundo, indicando que os diferentes materiais possuem uma quantidade significativa de carbono amorfo. Além da estrutura do carbonáceo se mostrar principalmente amorfa, pode-se encontrar algumas estruturas cristalinas associadas, em um primeiro momento, a minerais inorgânicos ou até mesmo a compostos aromáticos [19]. Ademais, nota-se a presença de um halo amorfo mais intenso e largo próximo à região de  $20^\circ$  referente ao plano (002) característico

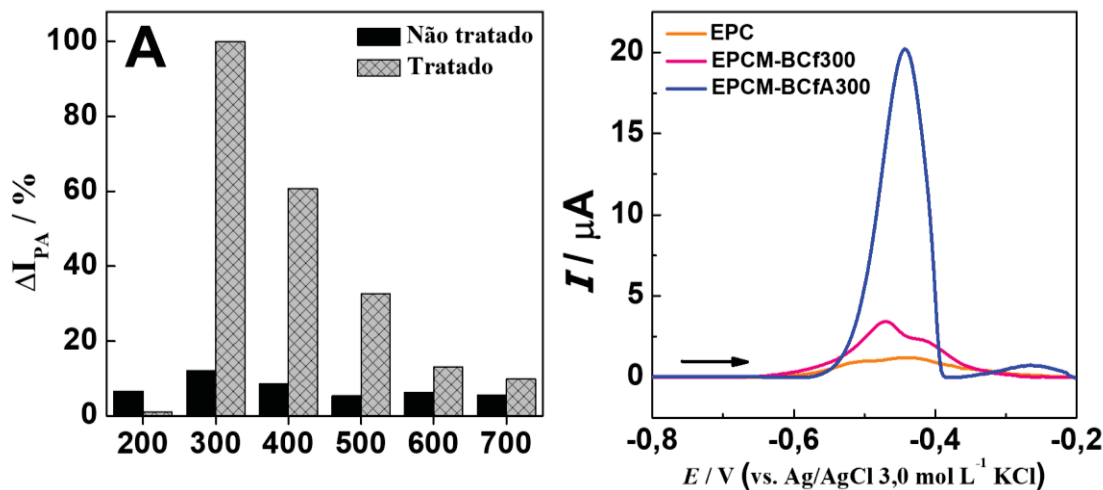
de estruturas grafíticas e materiais carbonáceos. Cabe ressaltar que a intensidade deste halo diminui com a elevação da temperatura, o que pode levar a um acréscimo de carbono aromático, deixando uma estrutura com maior organização [19]. Ainda, para as amostras pirolisadas em maiores temperaturas, 600 e 700 °C, verifica-se a presença de um segundo halo, menos intenso, próximo a 43° relativo ao plano (100), também característico de estruturas grafíticas e materiais de carbono [70]. Em relação à amostra precursora (**FIGURA 19A**) e ativada (**FIGURA 19B**), quando os espectros são comparados, é possível observar que a realização do tratamento altera apenas a intensidade dos halos, que aumentam, não ocorrendo a formação de novos sinais.

#### 4.1.6 Avaliação voltamétrica e potencialidade dos eletrodos de pasta de carbono modificados

A fim de avaliar a potencialidade dos materiais obtidos, diferentes eletrodos foram construídos empregando as amostras de biochar obtidas em diferentes temperaturas de pirólise e utilizados na pré-concentração de chumbo (II) e posteriormente medidas voltamétricas foram realizadas. Estes primeiros estudos auxiliaram na avaliação da capacidade do biochar em pré-concentrar espécies de maneira espontânea em condição de circuito aberto.

Assim, a pré-concentração dos íons chumbo (II) foi realizada em solução acetato 0,10 mol L<sup>-1</sup> pH 7,0, em circuito aberto, com duração de 5 minutos. A técnica utilizada para obtenção dos sinais referentes à oxidação deste íon foi a voltametria de pulso diferencial. Primeiramente foi realizado estudo para comparação entre as diferentes amostras obtidas em diferentes temperaturas, o EPC não modificado, o EPCM contendo o biochar precursor e o EPCM contendo biochar tratado quimicamente (**FIGURA 20**).

**FIGURA 20** - VARIAÇÃO DA CORRENTE DE PICO ANÓDICA PARA AS DIFERENTES AMOSTRAS DE BIOCHAR TRATADAS E NÃO TRATADAS QUIMICAMENTE (A). VOLTAMOGRAMAS DE PULSO DIFERENCIAL OBTIDOS EM SOLUÇÃO ACETATO pH 3,6 COM EPC, EPCM-BCf 300 E EPCM-BCfA 300 COM A PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE  $Pb^{2+}$   $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, DURANTE 5 MINUTOS COM AGITAÇÃO CONSTANTE, EM CONDIÇÃO DE CIRCUITO ABERTO.



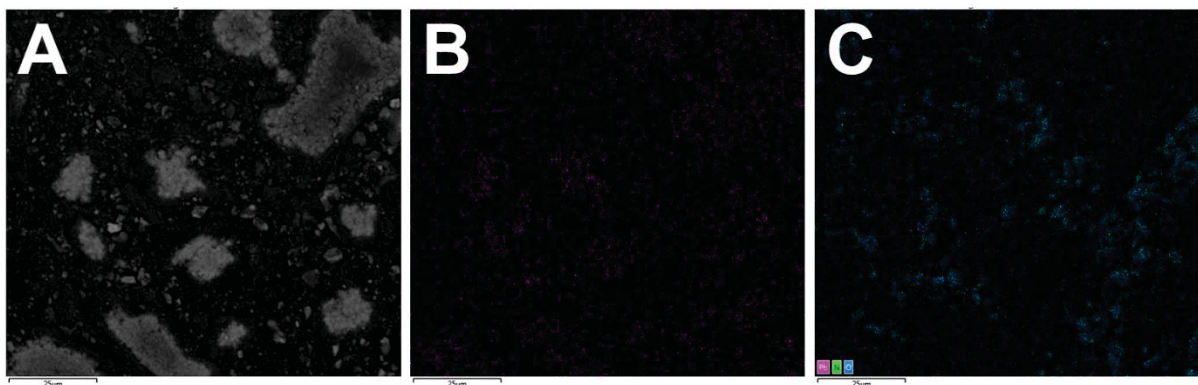
Para a comparação do efeito do tratamento, os resultados obtidos estão na **FIGURA 20A**, que correlaciona a corrente de pico apresentada para cada amostra de biochar, obtidas em diferentes temperaturas, antes e depois da etapa de ativação química. É possível observar que as amostras que foram submetidas ao tratamento químico apresentaram sinais de resposta superiores em relação aos materiais sem tratamento, que pode ser atribuída à presença de grupos funcionais, que interagem de maneira mais efetiva com o analito, gerando respostas superiores. O eletrodo que exibiu os melhores resultados preliminarmente foi construído com a amostra de biochar pirolisado na temperatura de 300 °C após ativação química (BCfA 300), sendo essa amostra a empregada para os demais estudos.

A **FIGURA 20B** mostra o perfil voltamétrico característico para a oxidação de chumbo, em que o processo faradáico observado em  $\sim -0,5$  V (*vs.* Ag/AgCl KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>) é referente a oxidação de Pb para Pb(II), já estabelecido em literatura [18]. A **FIGURA 20B** mostra as respostas obtidas empregando diferente eletrodos, em que é possível observar que os voltamogramas adquiridos com o eletrodo contendo a amostra BCfA 300 quando comparado ao eletrodo modificado com o biochar sem ativação (precursor – BCf 300) e ao eletrodo não modificado (EPC) apresenta corrente de pico de 20  $\mu$ A, cerca de 6 vezes maior em comparação ao sinal referente ao BCf 300 e 14 vezes superior ao EPC. Essa melhora é atribuída, então, às características do carbonáceo ativado, anteriormente discutidas.

Para que seja possível entender melhor as interações que ocorrem entre o chumbo e os grupos superficiais presentes no carbonáceo, o estudo de mapeamento químico da superfície da

pasta de carbono modificada foi realizado. Para tal, o EPCM foi exposto a uma solução contendo íons chumbo (II) na concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  para a pré-concentração espontânea na superfície da pasta. Após isso, a pasta de carbono contendo o analito já pré-concentrado foi então retirada do suporte do eletrodo e submetidas a análise de EDS, acoplado ao SEM, para obtenção de resultados referentes à superfície da mesma. Dessa forma, diferentes imagens foram obtidas, uma para cada elemento analisado. Assim, a **FIGURA 21** apresenta a imagem de SEM obtida juntamente com o mapeamento químico por EDS para os seguintes elementos: chumbo e nitrogênio, oxigênio e chumbo sobrepostos.

**FIGURA 21** - IMAGENS DE SEM (A) E MAPEAMENTO QUÍMICO OBTIDO POR EDS PARA A AMOSTRA BCFA 300 PARA OS ELEMENTOS: CHUMBO (B), NITROGÊNIO, OXIGÊNIO E CHUMBO SOBREPOSTOS (C).

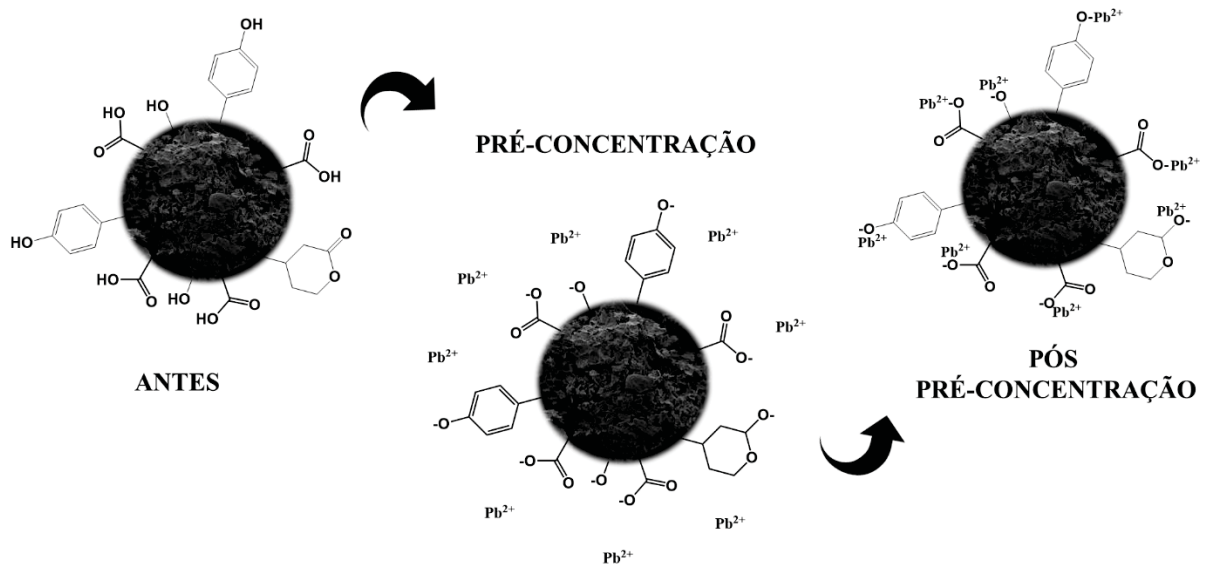


A região escolhida para realização das imagens de SEM e EDS foi considerada homogênea e representativa para toda extensão da pasta de carbono tanto para o biochar quanto para o grafite. Analisando a **FIGURA 21A**, pode-se observar os dois componentes em maior proporção na pasta de carbono, grafite e biochar, este (biochar) sendo a parte mais clara enquanto aquele (grafite) a parte mais escura do material. A presença de chumbo foi verificada pelo mapeamento químico apresentado na **FIGURA 21B**. Já a presença de oxigênio, nitrogênio e chumbo sobrepostos pode ser observada na **FIGURA 21C**.

Dessa forma, examinando as imagens anteriores, observou-se que a região na qual o chumbo (região rosa) se encontra coincide na mesma região onde encontra-se a presença de oxigênio (região azul), e em menores regiões que correspondem ao nitrogênio (região verde). A sobreposição das regiões entre oxigênio e chumbo sugerem que as interações que ocorrem na superfície do biochar se dão pela presença dos grupos oxigenados presentes em maiores quantidades após a etapa da ativação química, que é um comportamento que já é difundido na literatura. Como já discutido anteriormente, existem alguns mecanismos pelos quais a interação entre os íons chumbo e o biochar pode acontecer, entre eles o mecanismo de atração

eletrostática, que se dá, neste caso, pelos grupos oxigenados desprotonados com os cátions de chumbo disponíveis nas condições empregadas. A **FIGURA 22** traz uma representação esquemática da interação que ocorre antes da etapa de pré-concentração, na pré-concentração e após a pré-concentração dos íons chumbo (II) e pode ser observada nas imagens de mapeamento anteriormente discutidas.

**FIGURA 22** – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA POSSÍVEL INTERAÇÃO ENTRE OS ÍONS CHUMBO (II) PRESENTES EM SOLUÇÃO E OS GRUPOS SUPERFICIAIS OXIGENADOS DA SUPERFÍCIE DO CARBONÁCEO.



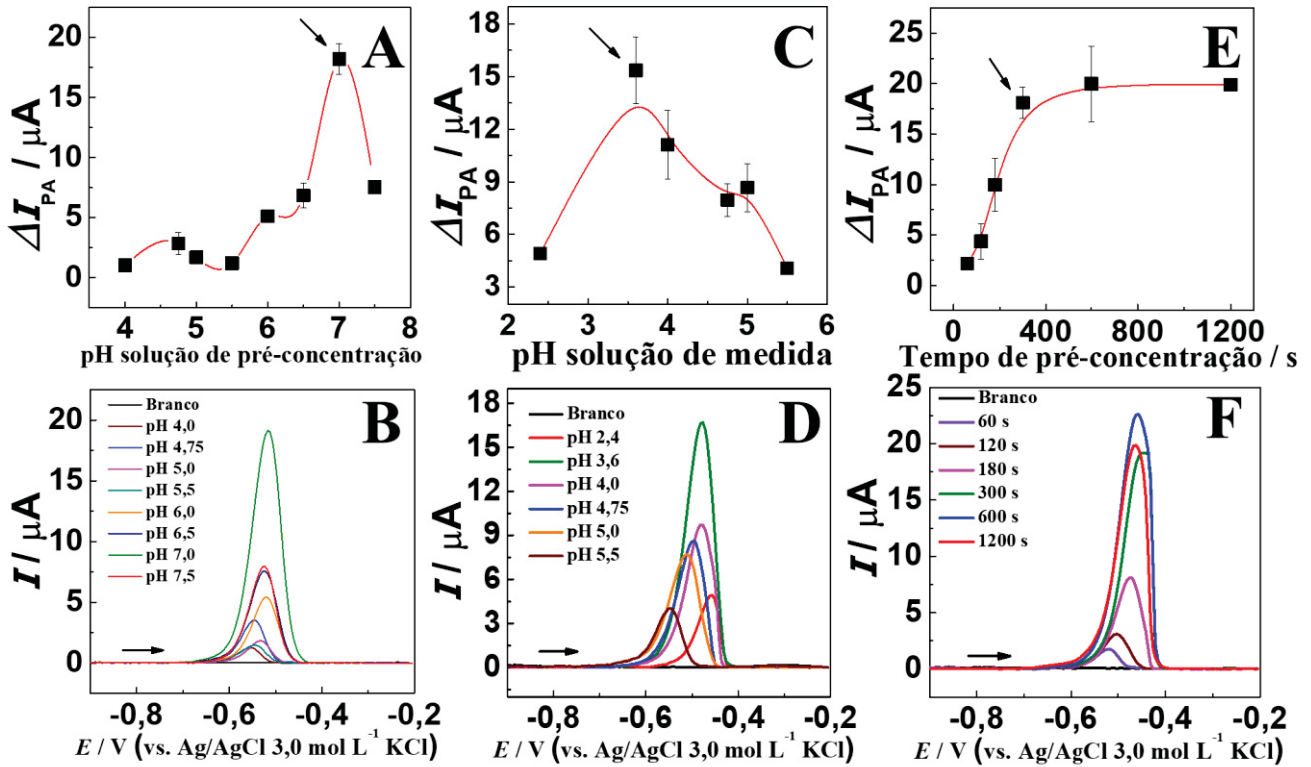
FONTE: O Autor.

## 4.2 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS

### 4.2.1 pH da solução de pré-concentração e leitura

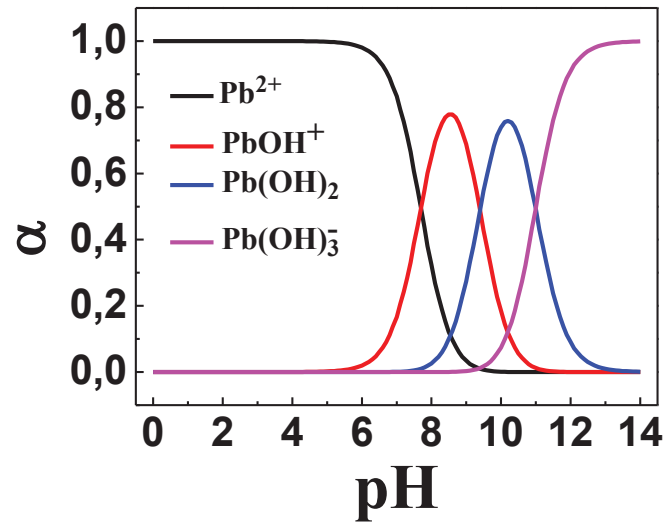
Para analisar os parâmetros referentes à etapa de pré-concentração e leitura, o eletrólito suporte foi definido em uma solução de ácido acético/acetato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  variando apenas o pH de ambas as soluções. Para o estudo da solução de pré-concentração, os valores de pH foram ajustados no intervalo de 4,0 a 7,5, enquanto para a solução de leitura os valores ajustados variaram de 2,4 a 5,5. Os resultados provenientes destes estudos encontram-se na **FIGURA 23**.

**FIGURA 23** - VARIAÇÃO DA INTENSIDADE DE CORRENTE DE PICO ANÓDICA E OS RESPECTIVOS VOLTAMOGRAMAS DE PULSO DIFERENCIAL EM FUNÇÃO DOS DIFERENTES VALORES DE pH DA SOLUÇÃO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO (A,B), MEDIDA (C,D) E TEMPO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO (E,F).



A partir dos resultados, é possível observar um aumento na intensidade de corrente referente ao pico de oxidação do chumbo à medida em que o pH da solução de pré-concentração (**FIGURA 23A**) foi elevado de 4,0 a 7,0, alcançando valor máximo em pH 7,0. Este aumento pode estar associado à melhor interação entre os íons chumbo (II) e os grupos superficiais do biochar, como fenômenos superficiais, tais como troca iônica, atração eletrostática ou complexação entre o íon metálico e os sítios ativos ou até mesmo os óxidos presentes na superfície do carbonáceo, que ficam mais evidentes com a variação do valor de pH [24,45]. Em menores valores de pH, o decréscimo se deve à forte competição dos íons chumbo (II) com os íons H<sup>+</sup> presentes no meio. A partir de pH 7,0, a resposta voltamétrica verificada decresce de maneira significativa em pH 7,5, e tal comportamento observado se deve à formação de hidróxidos de chumbo [47]. Isto pode ser melhor explicado através do diagrama de espécies de chumbo em relação ao pH do meio na **FIGURA 24**, sendo log K: 6,3 para PbOH<sup>+</sup>, log K: 10,9 para Pb(OH)<sub>2</sub> e log K: 13,9 para Pb(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> [72].

**FIGURA 24** - DIAGRAMA DE ESPÉCIES PARA ÍONS CHUMBO (II) EM RELAÇÃO AO VALOR DO pH DA SOLUÇÃO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO.



FONTE: O Autor.

Analisando a **FIGURA 24**, nota-se que, em valores inferiores a pH 6,0, os íons chumbo contidos na solução estão na forma de chumbo (II), indicando que, para quaisquer valores com pH inferior a 6,0, poderá ser utilizado na pré-concentração de chumbo na superfície do sensor proposto. No entanto, em valores de pH muito baixos, há a presença de uma quantidade elevada de íons  $H^+$ , estes fazem com que os sítios ativos presentes na superfície do carbonáceo fiquem então protonados ( $pka < 5,0$  ácidos carboxílicos e  $pka > 10,0$  para lactônicos e fenólicos), dificultando ou até mesmo impossibilitando a interação dos grupos oxigenados com os íons chumbo (II), sendo comprovado pelos baixos valores de corrente de pico observados na **FIGURA 23A**. Porém, em valores de pH superiores a 6,0, mesmo não havendo apenas chumbo (II) livre em solução, o pH do meio favorece a desprotonação dos grupos oxigenados presentes na superfície do material, favorecendo a interação destas espécies com o biochar. Assim, o valor de pH igual a 7,0, evidenciou uma intensidade de corrente de aproximadamente 2 vezes superior ao valor de pH 6,0 e 6,5, mesmo havendo a formação da primeira espécie de chumbo ( $PbOH^+$ ), porém em pouca quantidade, sendo esta espécie ainda catiônica. Assim sendo, o valor escolhido para o decorrer das análises foi o correspondente a pH 7,0.

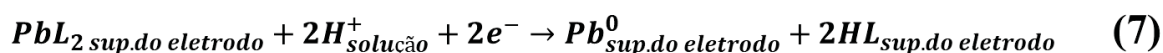
Outro fator de suma importância é o pH da solução de leitura, **FIGURA 23C**, uma vez que a quantidade de íons  $H^+$  presentes na solução pode influenciar diretamente na estabilidade da interação do chumbo (II) e a superfície do eletrodo, diminuindo ou aumentando a resposta eletroquímica do íon. Com isso, à medida em que o pH da solução de leitura aumenta a partir de 2,4, a intensidade de corrente de pico dos íons chumbo (II) aumenta proporcionalmente, até

um máximo em pH 3,6. Para valores superiores a pH 3,6, a resposta eletroquímica do chumbo (II) diminui significativamente, indicando possivelmente uma interação eletrostática entre os íons chumbo (II) e a superfície do carbonáceo, uma vez que estas interações envolvem diretamente os íons  $H^+$ , sendo elas as principais responsáveis pelo acúmulo dos íons chumbo (II) na superfície do eletrodo na etapa de pré-concentração (6). Além disso, os íons  $H^+$  estão presentes nas etapas de redução eletroquímica e redissolução anódica, as quais são favorecidas na presença de íons  $H^+$  no meio [73–75]. Isso pode ser melhor observado pelas reações abaixo:

### ETAPA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO



### ETAPA DE REDUÇÃO



### ETAPA DE REDISSOLUÇÃO



FONTE: Adaptado de Agustine e colaboradores [76].

sendo que HL retrata os sítios ligantes presentes na superfície do material com os quais os íons chumbo (II) interagem de maneira espontânea.

Uma vez que o estudo relacionado à solução de leitura tem efeito direto nas etapas de redução eletroquímica e redissolução anódica, e que observando as reações 7 e 8, em que os íons  $H^+$  são requisitados durante ambas reações, a redução e a redissolução são então favorecidas quando há a presença de íons  $H^+$  em solução [73–75]. Desta forma, um pH próximo a 3,6 possui concentração ideal destes íons para a determinação de chumbo (II). Porém em valores inferiores a pH 3,6 pode ocorrer a dissociação do chumbo presente na superfície do carbonáceo, devido à ainda maior concentração de íons  $H^+$  no meio. Por fim, valores superiores a 3,6, a menor quantidade de  $H^+$  em solução pode comprometer as etapas de redução e redissolução, prejudicando a resposta voltamétrica do íon chumbo (II). Portanto, o valor de pH 3,6 para estes estudos apresenta uma concentração ideal de íons  $H^+$  para a determinação de chumbo (II).

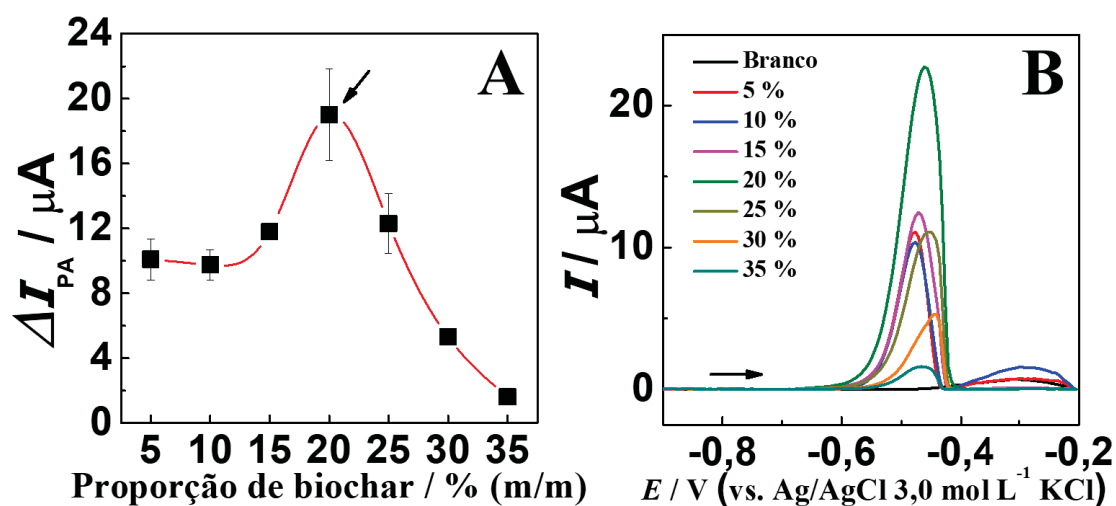
Outro fator importante relacionado com a etapa de pré-concentração é o tempo em que o eletrodo fica submerso na solução que contém os íons chumbo (II), uma vez que é necessária a permanência deste eletrodo por um certo período de tempo para que seja possível que o chumbo (II) ocupe os sítios ativos presentes no carbonáceo. Assim, estudou-se os tempos

variando de 30 a 1200 s, em solução de acetato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 contendo  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de íons chumbo (II), como mostrado na **FIGURA 23E**. Para os íons chumbo (II), o tempo de 5 minutos foi o suficiente para que ocorresse o equilíbrio das espécies na interface entre eletrodo e a solução, dado que nota-se uma tendência de estabilização do sinal de corrente de pico anódica apresentados para tempos maiores de 5 minutos, o qual foi escolhido devido à maior frequência analítica e já ser possível pré-concentrar uma quantidade considerável de íons chumbo (II) na superfície do eletrodo.

#### 4.2.2 Composição da pasta de carbono

Um estudo da quantidade do modificador adicionado na pasta de carbono foi então realizado devido ao fato da quantidade do carbonáceo influenciar diretamente na resposta voltamétrica do eletrodo para os íons chumbo. Assim, foram preparadas diferentes pastas de carbono variando a quantidade de biochar entre 5 e 35% (m/m). Posteriormente, as pastas foram homogêneas e inseridas em uma das extremidades do eletrodo. Por fim, os eletrodos foram adicionados a uma solução já contendo  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de chumbo (II), durante 5 minutos, em condição de circuito aberto. A variação da corrente de pico em função da proporção de biochar consta na **FIGURA 25**.

**FIGURA 25** - VARIÇÃO DA INTENSIDADE DE CORRENTE DE PICO ANÓDICA E O RESPECTIVO VOLTAMOGRAMA DE PULSO DIFERENCIAL (A,B) DE ÍONS CHUMBO (II) EM FUNÇÃO DA PROPORÇÃO DE BIOCHAR NA PASTA DE CARBONO



O carbonáceo utilizado neste estudo foi produzido na temperatura de pirólise de 300 °C, sendo que, nesta temperatura, a quantidade de grupos funcionais presentes neste material é mais elevada, refletindo na maior possibilidade em pré-concentração de íons metálicos.

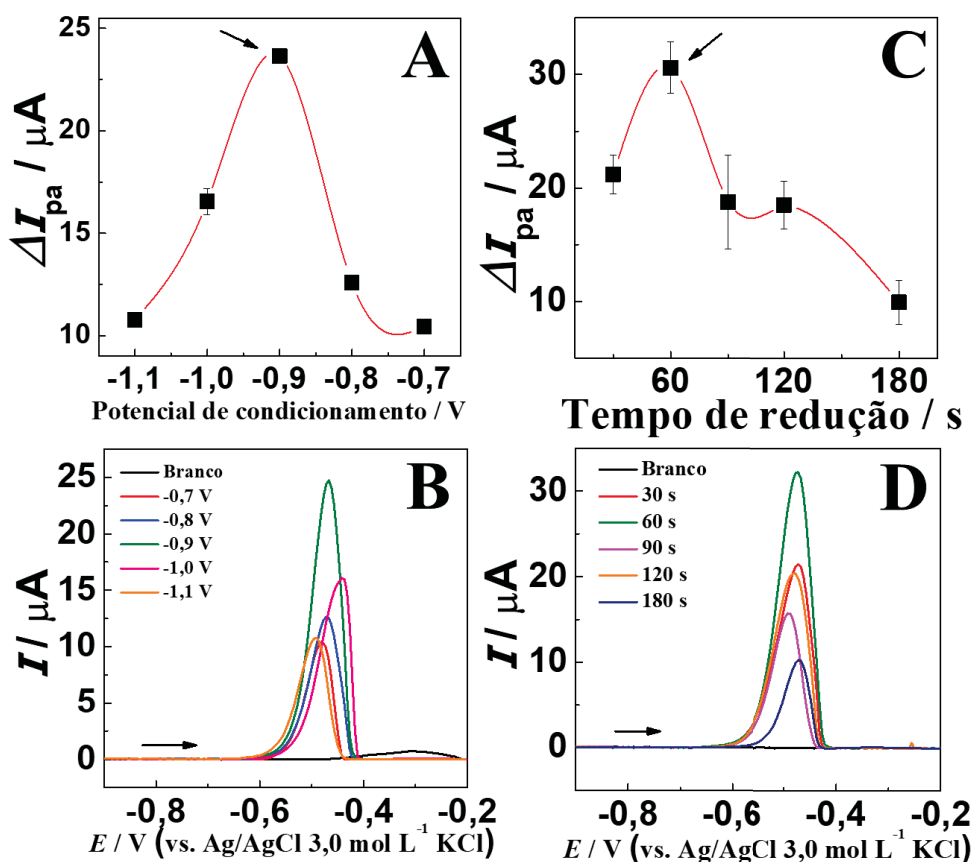
Todavia, em menores temperaturas, como por exemplo 300 °C, o biochar é constituído em sua grande parte de carbono amorfo, não possuindo condutividade elétrica. Assim, é possível observar, na **FIGURA 25A**, um acréscimo de corrente de pico para o chumbo (II) até a quantidade de 20% de biochar, sendo que para valores superiores a 20%, nota-se uma diminuição dos valores de corrente. Desta maneira, a substituição de parte do grafite por biochar diminuirá a condutividade do eletrodo proposto, porém elevará a quantidade de íons chumbo (II) na superfície do eletrodo, como mostrado na **FIGURA 20A**. Portanto, optou-se por utilizar a pasta de carbono em uma proporção de 20% biochar, 25% de óleo mineral e 55% de grafite.

#### 4.2.3 Etapa de redução eletroquímica

Para a técnica utilizada neste trabalho de voltametria de redissolução anódica, há a presença de uma etapa de redução dos íons chumbo (II) a chumbo metálico, para que durante a varredura seja possível observar o processo de oxidação deste metal. Para esta etapa, é necessária a aplicação de um potencial suficientemente negativo durante um período de tempo, para que essa redução ocorra. Portanto, o potencial de redução e o tempo de aplicação desse potencial foram estudados, uma vez que esses valores podem mudar de acordo com a característica de cada sistema utilizado.

O potencial de redução foi avaliado na faixa de -1,1 a -0,7 V, com um tempo de redução fixado em 90 s para todos os valores de potencial estudados. Já o tempo da aplicação deste potencial foi avaliado na faixa de 30 a 180 s. O eletrodo usado para estes estudos foi o EPCM-BCfA300, em uma solução de pré-concentração contendo  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de íons chumbo (II). Os resultados referentes a estes estudos constam na **FIGURA 26**.

**FIGURA 26** - VARIAÇÃO DA INTENSIDADE DE CORRENTE DE PICO ANÓDICA E OS RESPECTIVOS VOLTAMOGRAMAS DE PULSO DIFERENCIAL EM FUNÇÃO DO POTENCIAL APLICADO DE -1,1 V A -0,7 V (A,B) E CORRELAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES TEMPOS DE REDUÇÃO E AS INTENSIDADES DE CORRENTE DE PICO OBTIDAS (C,D).

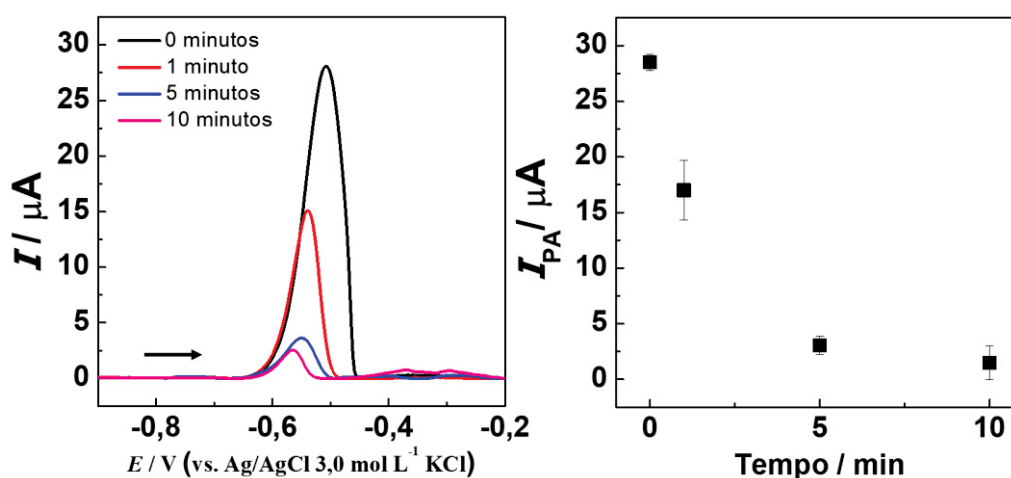


Observando os resultados apresentados na **FIGURA 26A**, nota-se um aumento significativo da corrente de pico a medida que o potencial torna-se menos negativo, que atinge valor máximo no potencial de -0,9 V. Para valores mais negativos que -0,9 V ocorre uma sutil interferência na redução dos íons chumbo (II) devido à provável redução dos íons  $H^+$  presentes no meio. Além do mais, é preferível se trabalhar com valores de potenciais menos negativos, uma vez que podem reduzir espécies eletroativas concomitantes [47]. Assim, o potencial escolhido como ideal para posteriores análises foi de -0,9 V.

Posteriormente, o tempo da aplicação deste potencial foi estudado, sendo que após a etapa de pré-concentração, aplicou-se o potencial otimizado anteriormente de -0,9 V variando o tempo de 30 a 180 s, sendo os resultados apresentados na **FIGURA 26C**. Analisando os resultados, percebe-se que ocorre um significativo aumento de corrente quando se vai de 30 a 60 s de redução, indicando uma maior eficácia na redução dos íons chumbo (II) presentes na superfície do eletrodo. Para tempos maiores que 60 s de redução, nota-se um decréscimo nos valores de corrente de pico. Assim, este tempo foi o escolhido para posteriores análises.

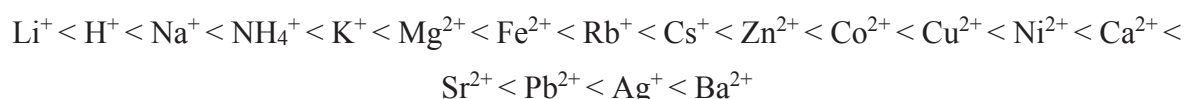
Para compreender a possível queda nos valores de corrente, uma vez que se esperava uma estabilização nestes valores, um estudo do tempo de permanência na célula eletroquímica foi realizado. Para isso, o eletrodo, após ter os íons chumbo (II) pré-concentrados, foi lavado levemente com água e inserido na solução de medida. Desta forma, este sensor permaneceu exposto à solução durante os tempos de 0, 1, 5 e 10 minutos, sob constante agitação, para posteriormente passar pela etapa de redução dos íons chumbo (II). Os resultados podem ser observados na **FIGURA 27**.

**FIGURA 27** - ESTUDO DE TEMPO DE PERMANÊNCIA NA CÉLULA ELETROQUÍMICA



Analisando os gráficos acima, é possível observar uma diminuição nos sinais voltamétricos com o aumento do tempo de exposição do eletrodo a solução de medida. Isto ocorre, pois uma vez que a solução de medida possui um valor de pH baixo, há uma maior quantidade de  $H^+$  no meio, que podem deslocar os íons chumbo (II) presentes na superfície do sensor para o seio da solução, causando, então uma diminuição da corrente de pico, pois estão disponíveis em menor quantidade para as próximas etapas de redução eletroquímica/redissolução anódica como mostrado nas equações 2 e 3 do tópico 4.2.1.

Para complementar, sabe-se que os grupos superficiais do biochar possuem caráter ácido, básico e neutros. Desta forma, uma vez que a solução possui pH relativamente ácido (3,6) o íon trocador seria o  $H^+$ . Assim, a série de Hofmeister pode ser considerada uma boa alternativa para uma possível explicação deste fato, uma vez que a seletividade de troca depende da carga iônica, raio iônico e outros fatores. A série pode ser expressa da seguinte maneira:

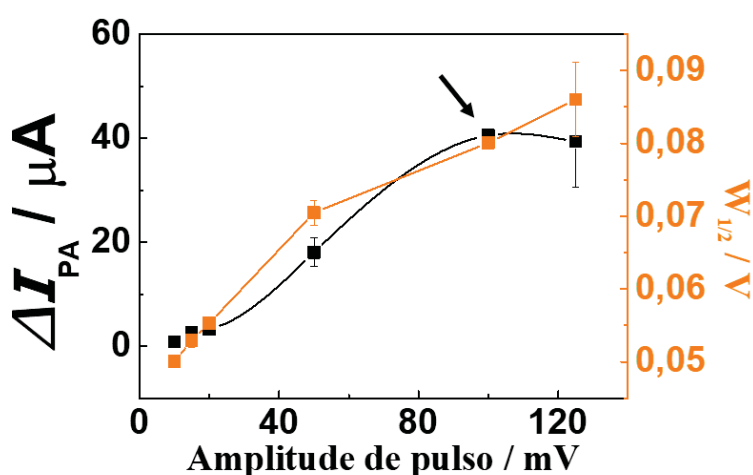


Apesar da série de Hofmeister indicar uma maior preferência de interação do  $\text{Pb}^{2+}$ , a quantidade de chumbo (II) adsorvida é muito menor que a quantidade de  $\text{H}^+$  presente na solução de leitura de modo a ocorrer a troca entre os íons  $\text{H}^+$  e o  $\text{Pb}^{2+}$  mesmo não sendo favorecida, fazendo com que a quantidade de chumbo adsorvida no eletrodo seja diminuída, resultando em um sinal voltamétrico menor [77].

#### 4.2.4 Otimização dos parâmetros instrumentais

Todos os estudos realizados foram a partir da técnica de voltametria de pulso diferencial. Assim, os parâmetros de amplitude de pulso, tempo de pulso e incremento de potencial foram avaliados a fim de se obter a melhor condição para a determinação de íons chumbo (II). Visto isso, não somente os valores de intensidade de corrente foram levados em conta, mas também o alargamento de pico, que é comumente expressado pela largura de pico a meia altura, uma vez que a perturbação realizada ao sistema não potencializa apenas a corrente faradaica, potencializa também a corrente capacitiva, podendo afetar a seletividade das medidas. O primeiro parâmetro avaliado nestes experimentos foi a amplitude de pulso, sendo avaliados valores entre 10 e 150 mV. Os resultados são apresentados abaixo na **FIGURA 28**.

**FIGURA 28** - RESULTADOS OBTIDOS PARA O ESTUDO DA AMPLITUDE DE PULSO UTILIZANDO O SENSOR EPCM-BCfA300 PARA A DETERMINAÇÃO DE CHUMBO (II).  $C_{\text{Pb}^{2+}} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; SOLUÇÃO ACETATO pH 7,0.

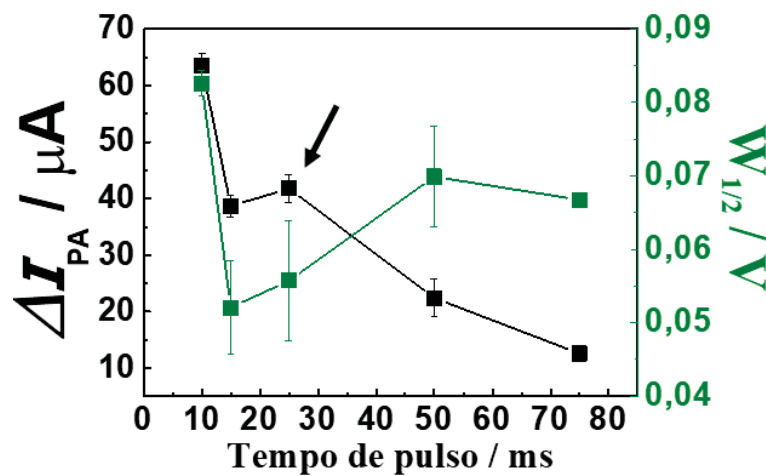


Nota-se que, à medida em que se aumenta a amplitude de pulso, ocorre um aumento nos valores de corrente de pico de 10 a 100 mV. Desta forma, observa-se um aumento proporcional de corrente juntamente com a amplitude de pulso e, a partir de 100 mV, percebe-se uma estabilização no valor não havendo variação significativa. Todavia, constata-se um aumento de

pelo menos 2 vezes em relação à corrente de pico anódico da amplitude de 50 mV e de aproximadamente 13 vezes superior ao das menores amplitudes. Devido a isso, o valor de 100 mV foi o escolhido para próximas análises.

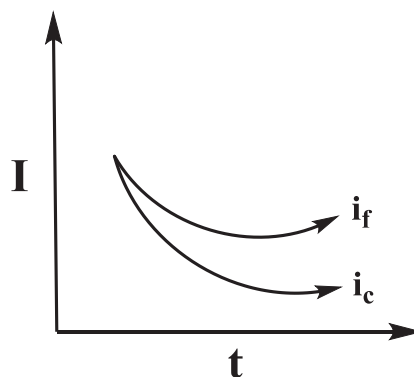
O segundo parâmetro avaliado foi o tempo de pulso, que está diretamente relacionado com a contribuição maior ou menor da corrente de interesse (faradaica). Assim, foi avaliado de 5 a 100 ms, sendo possível visualizar os resultados na **FIGURA 29**.

**FIGURA 29** - RESULTADOS OBTIDOS PARA O ESTUDO DE TEMPO DE PULSO EMPREGANDO O SENSOR EPCM-BCfA300 NA DETERMINAÇÃO DE CHUMBO (II).  $C_{Pb^{2+}} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; SOLUÇÃO ACETATO pH 7,0.



Analisando a **FIGURA 29**, é possível observar que à medida que se aumenta os valores de tempo de pulso de 10 a 75 ms, observa-se uma diminuição considerável em valores de corrente de pico anódico. Porém, há uma diminuição do efeito da corrente capacitiva do sistema conforme exemplificado pela **FIGURA 30** abaixo:

**FIGURA 30** - VARIAÇÃO DA CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO. O VALOR DA CORRENTE FARADÁICA ( $i_f$ ) DIMINUI MAIS LENTAMENTE QUE O DA CORRENTE CAPACITIVA ( $i_c$ ), PERMITINDO QUE SEJA POSSÍVEL DISCRIMINÁ-LAS.

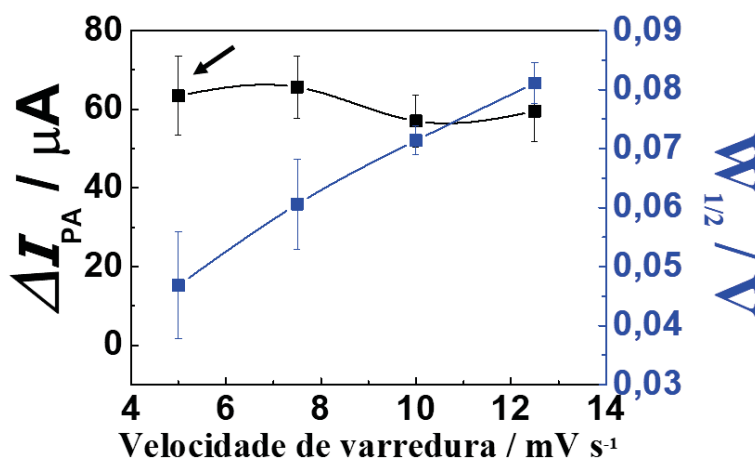


Em que é possível observar que em tempos menores têm-se uma maior contribuição da corrente capacitiva (dupla camada elétrica) e menor contribuição da faradaica (interesse). Dessa forma, para tempos de pulso maiores a corrente faradaica sobressai em relação à capacitiva, porém, sabe-se que pode ocorrer uma diminuição nos valores de corrente, como observado no sistema acima (Figura 29).

Ademais, à medida em que o tempo de pulso se eleva, a largura dos picos aparece sem alteração, conforme exemplificado pelas barras de erro. Assim, optou-se pelo valor correspondente a 25 ms.

Por fim, foram realizados estudos referentes ao incremento de potencial, parâmetro que influencia diretamente na velocidade de varredura. Assim, variou-se o incremento de 5 a 12,5 mV, sendo monitorados os valores de corrente e largura de pico, da mesma forma que os estudos anteriores. Os resultados são apresentados na **FIGURA 31**.

**FIGURA 31** - RESULTADOS OBTIDOS PARA O ESTUDO DE VELOCIDADE DE VARREDURA EMPREGANDO O SENSOR EPCM-BCfa300 NA DETERMINAÇÃO DE CHUMBO (II).  $C_{Pb^{2+}} = 1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>; SOLUÇÃO ACETATO pH 7,0.



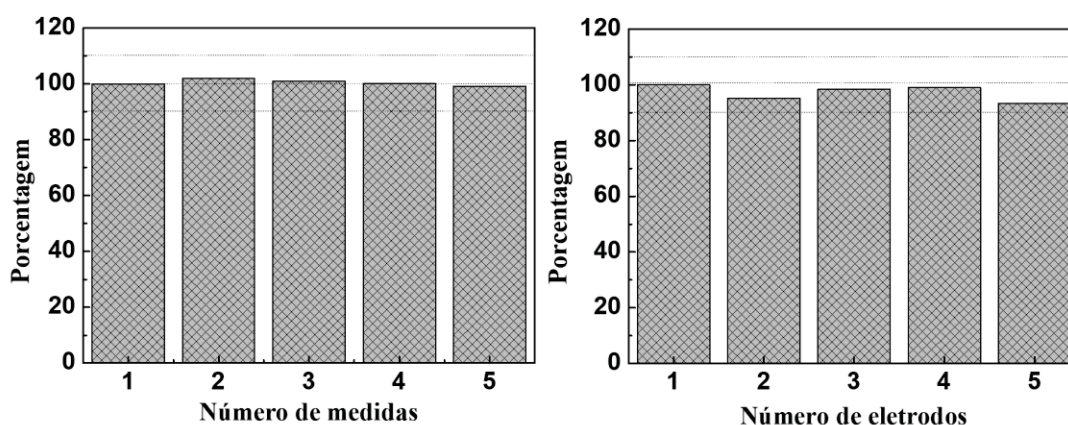
Observando a **FIGURA 31**, tem-se que aumentando os valores de incremento de potencial, nota-se uma estabilização nos valores de corrente de pico anódica correspondentes às velocidades de varredura de 5 a 12,5 mV s<sup>-1</sup>. Desta maneira, o valor escolhido de 2,5 mV (5 mV s<sup>-1</sup>) foi o que apresentou maiores valores de corrente e menores valores de larguras de pico.

#### 4.2.5 Repetibilidade e Reprodutibilidade

Para avaliação das respostas voltamétricas obtidas com o dispositivo proposto, medidas consecutivas com a mesma superfície (repetibilidade) e com diferentes superfícies (renovação

com polimento em papel, reprodutibilidade) foram realizadas, na presença de chumbo (II) na concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . A **FIGURA 32** apresenta os resultados obtidos, sendo que ambos os estudos apresentaram valores de desvio padrão relativo de 1,04 e 2,78 %, respectivamente ( $n = 5$ ), comprovando a eficácia das respostas obtidas utilizando o eletrodo proposto neste trabalho.

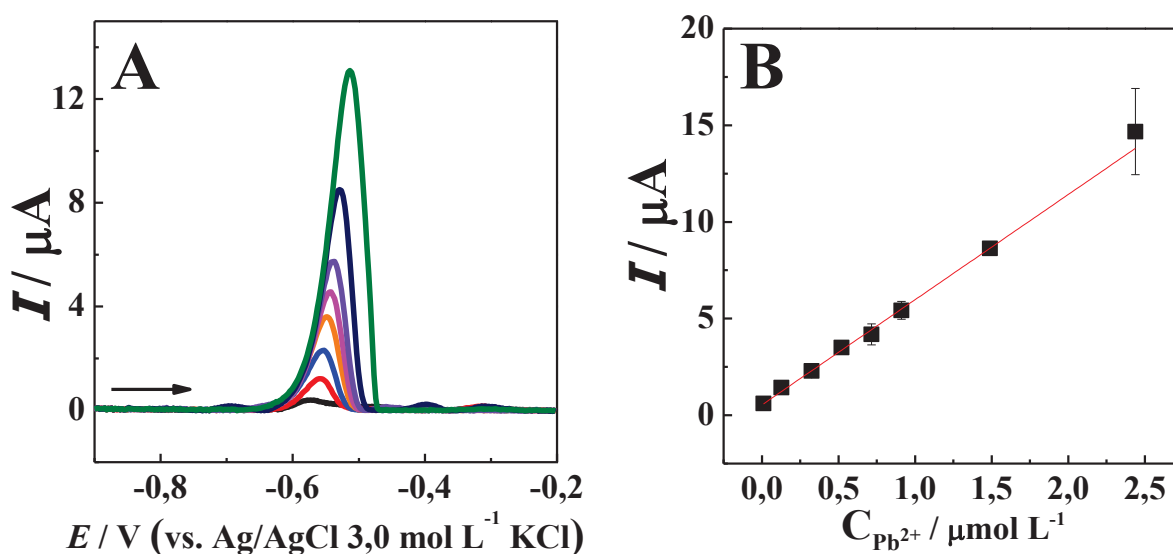
**FIGURA 32** - ESTUDO DE REPETIBILIDADE (A) E REPRODUTIBILIDADE (B) OBTIDOS UTILIZANDO O SENSOR EPCM-BCfA300 NA PRESENÇA DE  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  DE CHUMBO (II) EM SOLUÇÃO ACETATO DE SÓDIO  $\text{pH} = 7,0$ .



#### 4.2.6 Curva Analítica

Após todas as otimizações realizadas tanto para as condições de análise quanto para os parâmetros da técnica, foi possível obter uma curva analítica construída com adições sucessivas de chumbo (II) na cela de pré-concentração, com pré-concentração em condições de circuito aberto, durante 5 minutos. Os resultados podem ser observados na **FIGURA 33**.

**FIGURA 33** - VOLTAMOGRAMA DE PULSO DIFERENCIAL DA REGIÃO LINEAR OBTIDA PARA O SENSOR EPCM-BCFA300 NA DETERMINAÇÃO DE CHUMBO (II) (A); CURVA ANALÍTICA OBTIDA (B). SOLUÇÃO ACETATO pH = 7,0;  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ; AMPLITUDE = 100 mV; TEMPO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO = 5 min;  $R^2 = 0,998$ .



Foi obtido um comportamento linear (LDR) na faixa de concentração de  $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  a  $2,44 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , sendo que, a partir deste valor de concentração, a faixa deixa de ser linear. Pela regressão linear, retirou-se parâmetros analíticos do método, em que os valores de limite de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados utilizando as equações abaixo [78].

$$LOD = \frac{3 \times S_B}{Slope} \quad LOQ = \frac{10 \times S_B}{Slope}$$

Sendo  $S_B$  o desvio padrão do branco e Slope a inclinação da curva analítica.

Assim, a **TABELA 7** condensa todos os parâmetros obtidos da curva analítica realizada.

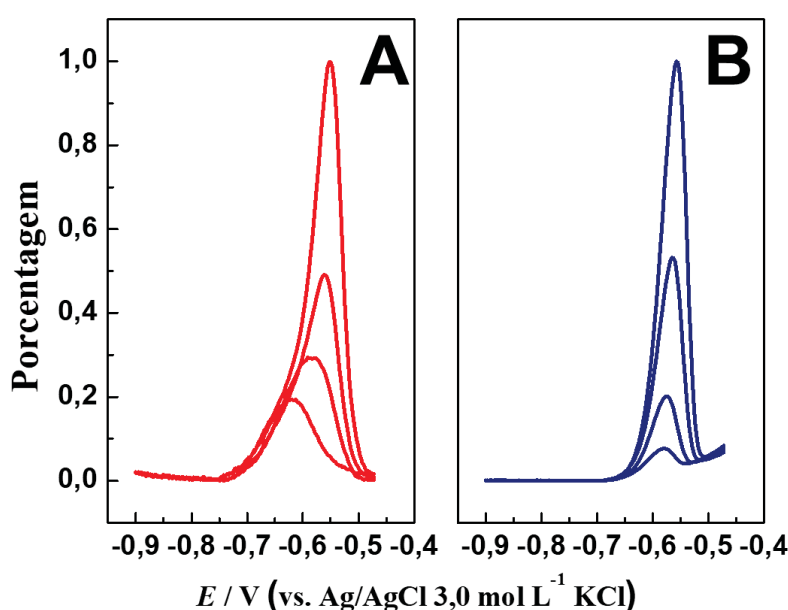
**TABELA 7** - DESEMPENHO ANALÍTICO OBTIDO PARA O SENSOR EPCM-BCfA300 NA DETERMINAÇÃO DE CHUMBO (II).

$R^2$	Sensibilidade ( $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ )	LOD ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	LDR ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )
0,998	5,44	0,0045	0,015	0,01 – 2,44

É importante salientar que analisando os voltamogramas da curva analítica (**FIGURA 33A**) nota-se um deslocamento do potencial de pico para concentrações maiores de chumbo

(II). Para compreender melhor esse fenômeno, associado à efeitos ôhmicos, foram realizados experimentos empregando dois eletrodos: EPCM-BCfA300 proposto por esse trabalho e outro contendo apenas o eletrodo sem modificação (EPC), em que medidas foram realizadas na presença de concentrações crescentes de chumbo, a fim de avaliar o perfil obtido por um eletrodo 100% condutor e outro com condutividade reduzida. Os resultados são apresentados na **FIGURA 34**.

**FIGURA 34** – VARIAÇÃO NO POTENCIAL DE PICO PARA CONCENTRAÇÕES SUCESSIVAS DE CHUMBO (II) PARA O EPCM-BCfA300 PROPOSTO POR ESSE TRABALHO (A) E PARA O SEM MODIFICAÇÃO (EPC) EM (B).



A partir dos voltamogramas é possível observar um pequeno deslocamento de potencial de pico para a oxidação de íons chumbo (II) quando o eletrodo proposto, EPCM-BCfA300 é utilizado, e tal comportamento não é verificado quando o eletrodo de pasta de carbono não modificado, EPC, é submetido ao mesmo estudo. Isso pode ser atribuído ao fato que com o aumento da concentração de chumbo acarreta um aumento da corrente de pico que flui no sistema. Uma vez que o eletrodo modificado com biochar apresenta uma condutividade menor quando comparado ao eletrodo sem modificação, pode-se perceber o aparecimento de um sobrepotencial, o que seria refletido nos voltamogramas pelo deslocamento do pico no sentido de potencial mais positivo (o que indica que o processo está sendo mais difícil de acontecer), é gerado no sistema para que a reação de oxidação ocorra, compensando essa menor condutividade. Como o EPC não apresenta esse problema em relação a condutividade, o deslocamento de potencial de pico não seria observado. Então, na **FIGURA 34**, nota-se este efeito, em que o deslocamento do potencial é observado quando o eletrodo proposto é

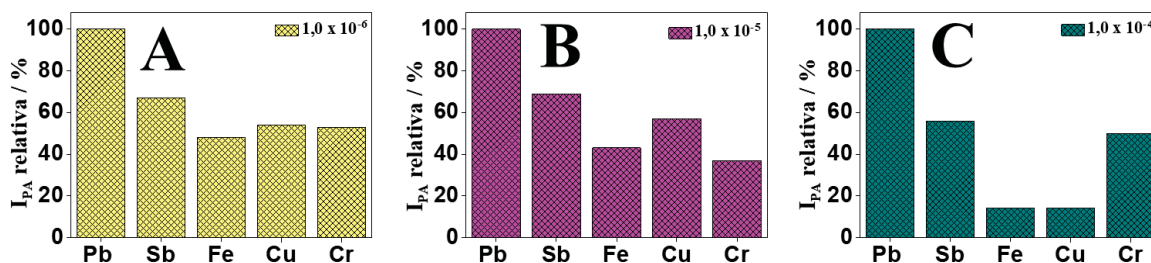
empregado, **FIGURA 34A**, ao passo que se aumenta a concentração de chumbo (II), e ainda quando se compara os resultados usando apenas o EPC, **FIGURA 34B**, esse deslocamento não ocorre, conforme o esperado [79].

#### 4.2.7 Estudo de Espécies Concomitantes

Para o estudo de espécies concomitantes foram utilizados alguns metais que normalmente então contidos nas munições e que poderiam causar variações e interferências na magnitude da corrente de oxidação do analito. Assim, foram testados os metais Sb (III), Cu (II), Cr (III) e Fe (II), uma vez que esses são os mais relatados em trabalhos como principais componentes das pólvoras [49]. Para isso, cada metal testado foi adicionado à solução de pré-concentração juntamente com o íon chumbo (II), na concentração fixa de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , variando de 0,1, 1 e 10 vezes superior ao chumbo (II).

A **FIGURA 35** mostra as variações das correntes de pico do chumbo (II) para os diferentes metais testados conforme descrito acima.

**FIGURA 35** – VARIAÇÃO DAS CORRENTES DE PICO ANÓDICA OBTIDAS PARA  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  DE CHUMBO (II) EM FUNÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS CONCOMITANTES, EM CONCENTRAÇÕES DE  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  (A),  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (B) E  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (C).



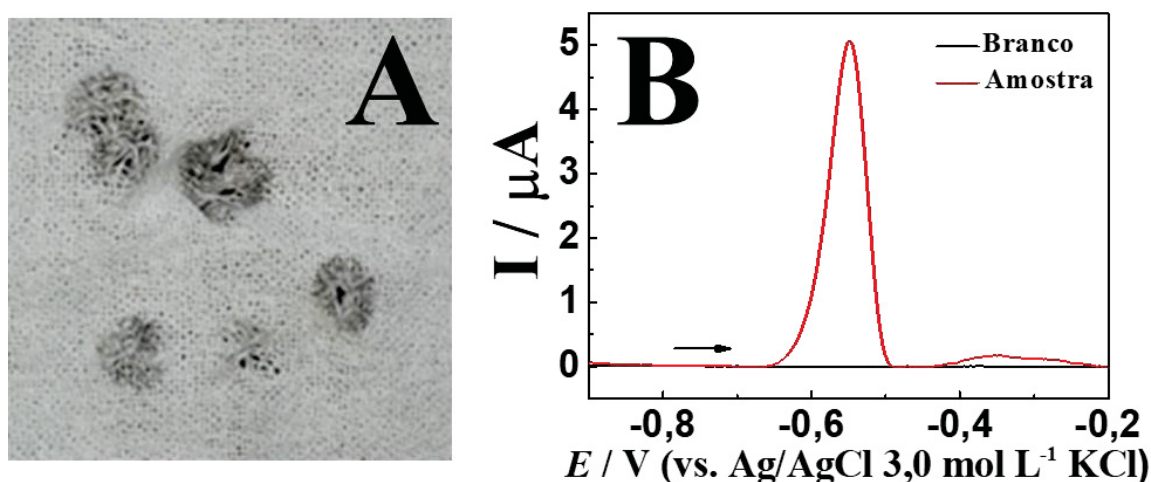
Analisando a **FIGURA 35** é possível observar que todos os metais testados causaram interferência significativa no sinal de determinação do chumbo (II), para concentrações menores, iguais e maiores. Tendo em vista que o carbonáceo possui uma elevada capacidade em interagir com diferentes compostos inorgânicos, pôde-se relacionar as alterações ocorridas nos sinais voltamétricos com a presença das espécies concomitantes.

Dessa forma, a presença destes metais pode ter causado a inibição do acúmulo dos íons chumbo (II) na superfície do eletrodo na etapa de pré-concentração do analito, ocorrendo uma provável competição entre as espécies e o chumbo, ocupando os sítios ativos presentes no biochar [80]. Devido a isso, observou-se um decaimento evidente no sinal de resposta dos íons chumbo (II), dado que os sítios ativos do carbonáceo estão preenchidos pelos concomitantes.

#### 4.2.8 Análise das amostras de Resíduos de Armas de Fogo

A **FIGURA 36** mostra o pano 100% algodão utilizado como simulador de um alvo após alguns disparos realizados a uma distância de aproximadamente 5 metros usando uma pistola IMBEL 9 mm.

**FIGURA 36** - FOTO REPRESENTATIVA DE UM PEDAÇO DE PANO DE ALGODÃO 100% UTILIZADO COMO ALVO PARA REALIZAÇÃO DOS DISPAROS DE ARMAS DE FOGO (A). VOLTAMOGRAMA REFERENTE À AMOSTRA DE ALVO COM DISPAROS EFETUADOS PELA PISTOLA IMBEL 9 MM. (B).

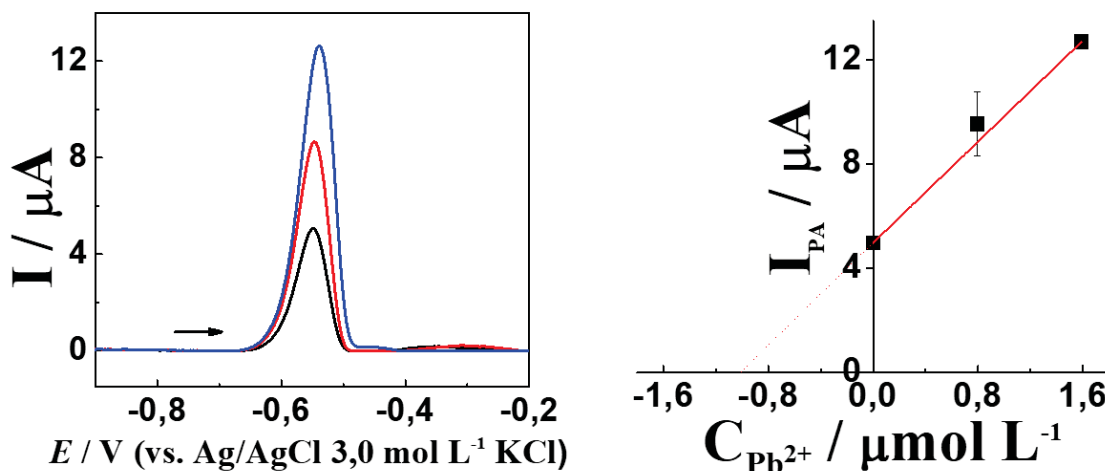


Observando a **FIGURA 36A**, nota-se a presença de uma única zona, chamada de zona de chama ou zona de queimadura, a qual refere-se à queima provocada pelos gases superaquecidos e inflamados que estão presentes no interior da munição e posteriormente expelidos da arma [81].

Observando a **FIGURA 36B**, verifica-se a presença de sinal faradáico característico da oxidação do íon chumbo (II), evidenciando a presença deste metal no alvo simulado. Uma vez que se pode ter influência da matriz da amostra, como demonstrado pelo estudo de concomitantes anteriormente discutido, a quantificação do metal foi realizada a partir do método de adição de padrão. A curva obtida para a amostra de alvo utilizando a pistola IMBEL 9 mm, pode ser observada na **FIGURA 37**.

**FIGURA 37** - CURVA DE ADIÇÃO DE PADRÃO OBTIDA POR DPV COM O SENSOR EPCM-BCfA300 PARA A DETERMINAÇÃO DE CHUMBO (II) PRESENTE EM RESÍDUOS DE ARMAS DE FOGO, NA

QUAL A FIGURA REPRESENTA A AMOSTRA OBTIDA DO ALVO COM DISPAROS A PARTIR DA PISTOLA IMBEL 9MM.



Analisando a curva de adição de padrão realizada juntamente com o respectivo voltamograma da **FIGURA 37**, nota-se a presença de chumbo no alvo analisado para a pistola IMBEL 9 mm utilizada neste trabalho.

Além disso, para a amostra analisada, a curva de adição de padrão foi linear, utilizando como eletrodo de trabalho o sensor proposto por esse projeto (EPCM-BCfA300). Assim, foi possível calcular a quantidade de chumbo presente nesta amostra e posterior comparação com o valor obtido pela técnica de espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS), cujo resultado é mostrado na **TABELA 8** abaixo.

**TABELA 8** - CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO (II) ENCONTRADO NO ALVO SIMULADO PARA A PISTOLA IMBEL 9 MM ATRAVÉS DAS TÉCNICAS DE DPAdSV E GFAAS.

AMOSTRA	DPAdSV ( $\mu\text{g cm}^{-2}$ )	GFAAS ( $\mu\text{g cm}^{-2}$ )	Variação (%)
Pistola IMBEL 9mm	114	125	8,8

Analisando a **TABELA 8**, nota-se um elevado valor de concentração de chumbo (II) encontrado no alvo simulado para a pistola IMBEL 9 mm. Ainda, é possível observar que os valores encontrados por ambas as técnicas obtiveram valores concordantes entre as duas técnicas, com valor de variação de aproximadamente 8 %, sugerindo a potencialidade de aplicação do método proposto na quantificação de chumbo (II) em amostras de resíduos de arma de fogo em alvos simulados.

Além da comparação dos resultados obtidos com um método comparativo, foi também realizada a comparação com outros trabalhos encontrados na literatura, cujos resultados são mostrados na **TABELA 9** abaixo.

**TABELA 9** – COMPARATIVO ENTRE DIFERENTES ELETRODOS MODIFICADOS NA DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE RAF.

<b>Eletrodo</b>	<b>Arma utilizada</b>	<b>Técnica</b>	<b>LOD / <math>\mu\text{mol L}^{-1}</math></b>	<b>LDR / <math>\mu\text{mol L}^{-1}</math></b>	<b><math>C_{\text{Pb}^{2+}}</math> / <math>\mu\text{g}</math></b>	<b>Ref</b>
HMDE	-	DPCAdSV	0,0015	0,002 – 0,32	669 $\mu\text{g}^1$	[82]
MCGE	Smith and Wesson .357	ASV	-	-	63 $\mu\text{g}^1$	[83]
BFE-TCPE	-	MC-DPASV	0,97	1,44 - 48	5,1 $\mu\text{g}^1$	[84]
GC/MFE	Revólver 0.38	DPASV	-	-	0,21 $\mu\text{g}^1$	[85]
$\mu\text{Au}$	Pistola 9 mm	SWV	0,01	0,01 – 0,1	220 $\mu\text{g}^2$	[86]
EPCM-BCfA300	Pistola 9 mm	DPAdSV	0,0045	0,01 – 2,44	114 $\mu\text{g}^2$	**

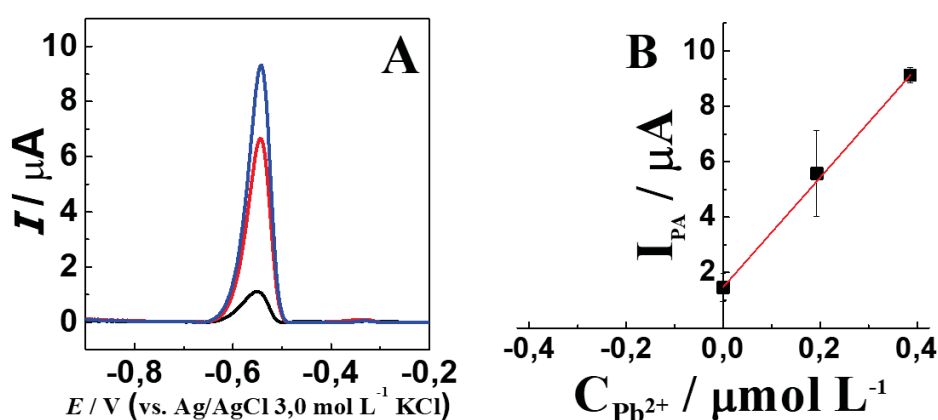
HMDE: Eletrodo de mercúrio de gota suspensa; MCGE: eletrodo de grafite revestido de mercúrio; BFE-TCPE: filmes de bismuto co-depositados em um eletrodo tubular de pasta de carbono; GC/MFE: eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio;  $\mu\text{Au}$ : microeletrodo de ouro; \*\* este trabalho.<sup>1</sup> Amostra coletada da Mão; <sup>2</sup>Amostra de alvo simulado.

Analisando a **TABELA 9**, percebe-se que os parâmetros de mérito analítico se mostraram bastante satisfatórios comparando-se com outros trabalhos já relatados na literatura. Em relação à amostra, é possível observar uma diferença entre os valores encontrados, mesmo entre as amostras similares, e deve-se levar em consideração que a amostra não passou por nenhum tratamento prévio, apenas uma etapa de extração e diluição. Ainda, alguns trabalhos acima citados realizam sua extração de resíduos de armas de fogo retirados das mãos dos atiradores, enquanto outras são retiradas de alvos simulados. Quando comparados os resultados obtidos neste trabalho com o trabalho de Salles e colaboradores [86], neste com os disparos efetuados à uma distância de 50 cm do alvo, observou-se uma boa concordância entre os resultados, uma vez que se encontram na mesma ordem de grandeza.

#### 4.2.9 Análise voltamétrica da amostra de tintura capilar

Assim, a partir dos resultados voltamétricos obtidos, foi possível a quantificação de íons chumbo (II) na amostra empregando o método de adição de padrão, e o valor obtido foi, posteriormente, comparado ao valor máximo permitido pela Legislação Brasileira vigente [52], em que os resultados podem ser observado na **FIGURA 38**.

**FIGURA 38** - CURVA DE ADIÇÃO DE PADRÃO OBTIDA POR DPV COM O SENSOR EPCM-BCfA300 PARA A DETERMINAÇÃO DE CHUMBO (II) PRESENTE NA AMOSTRA DE TINTURA CAPILAR, NA QUAL A FIGURA REPRESENTA OS VOLTAMOGRAMAS (A) E AS CORRENTES DE PICO ANÓDICO (B) PARA A AMOSTRA.



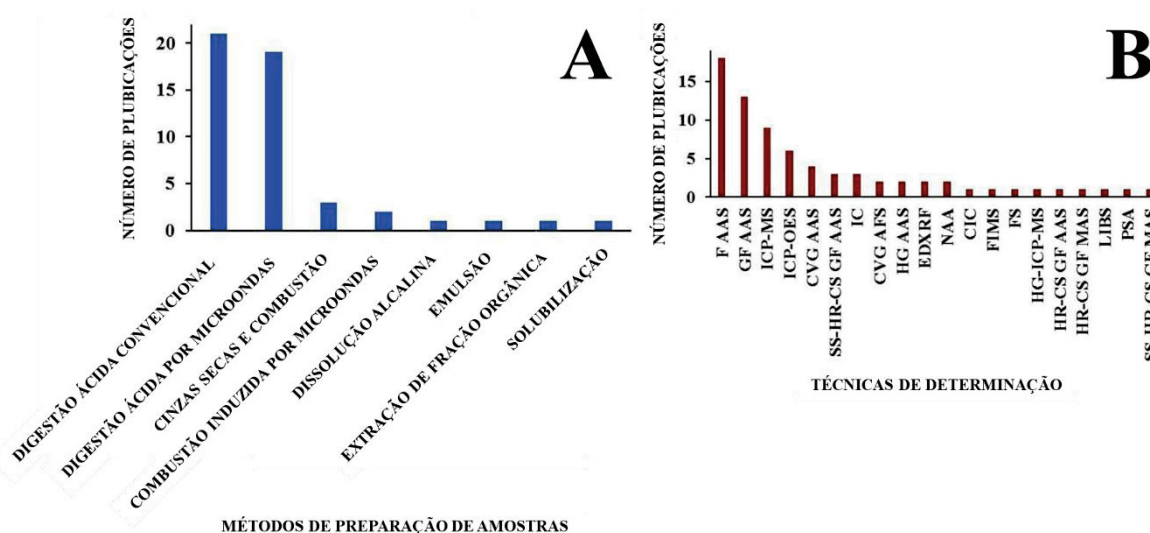
Analisando a curva de adição de padrão realizada juntamente com o respectivo voltamograma em preto, da **FIGURA 38A**, observa-se a presença de um processo faradáico correspondente ao chumbo, que é proveniente da amostra de tintura capilar utilizada, o que confirma a presença do metal na matriz, conforme já estava descrito na embalagem do produto. Além disso, nota-se que a curva de adição de padrão apresentou comportamento linear, após sucessivas adições do padrão de chumbo em concentração conhecida, conforme os voltamogramas em vermelho e azul, da **FIGURA 38A**. A partir desta curva, foi possível calcular a quantidade de chumbo (II) presente na amostra de tintura capilar e posterior comparação com a legislação imposta pela ANVISA. Os resultados são apresentados na **TABELA 10**.

**TABELA 10** - CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO (II) ENCONTRADO NA AMOSTRA DE TINTURA CAPILAR ATRAVÉS DA TÉCNICA DE DPAdSV.

AMOSTRA	DPAdSV (% m/m)	ANVISA (% m/m)
Tintura Capilar	$0,0106 \pm 0,007$	< 0,6

Analisando a **TABELA 10**, nota-se que a concentração de chumbo (II) encontrada na amostra de tintura capilar está de acordo com a legislação prevista pela ANVISA. Ainda é importante ressaltar que, mesmo tendo sido utilizado um método de preparação da amostra bastante reportado, este trabalho empregou métodos eletroquímicos de análise para tal determinação, que é um método pouco relatado em literatura para artigos de quantificação de chumbo (II) em cosméticos, como discutido em recente review por Mesko e colaboradores [51], representados pela **FIGURA 39**, que mostra em A as possibilidades de preparo de amostras, sendo a digestão ácida a metodologia mais descrita, e as técnicas espectroscópicas de absorção e emissão atômica as mais empregadas, como visto em B.

**FIGURA 39** - MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS DE COSMÉTICOS (A); TÉCNICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TÓXICOS EM COSMÉTICOS (B).



F AAS: Espectroscopia de absorção atômica; GF AAS: Espectroscopia de absorção atômica por forno de grafite; ICP-MS: Espectroscopia de massa por plasma acoplado indutivamente; ICP-OES: Espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente; CVG-AAS: Espectroscopia de absorção atômica e geração química de vapor; SS-HR-CS GF AAS: Espectroscopia de absorção atômica e molecular de alta resolução de fonte contínua e forno de grafite de amostragem sólida; IC: Cromatografia iônica; CVG AFS: Espectrometria de fluorescência atômica com geração química de vapor; HG AAS: Espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos; ED-XRF: Análise elementar por fluorescência dispersiva de Raios-X por energia; NAA: Análise de ativação de nêutrons; FIMS: Comutação magnética induzida em campo; HG-ICP-MS: Espectrometria de massa por plasma acoplada indutivamente por geração de hidreto; HR-CS GF AAS: Espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite e de alta resolução com fonte contínua; HR-CS GF MAS: Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e vaporização em forno de grafite; LIBS: Espectroscopia de ruptura induzida por laser; PSA: Adsorção do balanço de pressão; SS-HR-CS GF MAS: Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e vaporização em forno de grafite usando análise direta de sólidos.

FONTE: Adaptado de Mesko e colaboradores [51].

## 5 CONCLUSÕES

As caracterizações dos materiais preparados mostram que a temperatura tem grande influência nas propriedades finais do biochar, como já evidenciados em outros trabalhos. Além disso, as porcentagens em massa juntamente com os rendimentos obtidos para as amostras estão em total acordo com as temperaturas empregadas para os processos. A partir dos espectros de FTIR realizados, foi possível observar a perda de algumas bandas com o aumento da temperatura, porém ao se realizar a etapa de ativação química do material, notou-se a formação de novas e intensas bandas referentes ao agente químico utilizado, permitindo que uma maior quantidade de chumbo (II) fosse adsorvido na superfície do carbonáceo.

A partir do tratamento químico realizado, as amostras apresentaram um melhor desempenho na capacidade de pré-concentrar os íons chumbo (II) em relação ao biochar precursor (sem tratamento), comprovando a potencialidade do material tratado. Além disso, as amostras pirolisadas em menores temperaturas (300 e 400 °C) e posteriormente ativadas sob refluxo com ácido nítrico, com duração de 3h e 60 °C, mostraram os maiores valores de corrente de pico em relação às outras amostras, podendo estar relacionado ao aumento dos grupos ácidos superficiais nestes carbonáceos, o que foi comprovado a partir das titulações potenciométricas (método de Boehm).

Após realizados todos os estudos e otimizações necessárias, um método analítico foi realizado para a determinação de chumbo (II) em resíduos de arma de fogo usando a técnica de voltametria de redissolução adsorptiva por pulso diferencial. O procedimento permitiu que o eletrodo contendo o biochar tratado quimicamente pré-concentrasse os íons chumbo (II) presente em alvos simulados espontaneamente, sem a necessidade da aplicação de um potencial (circuito aberto). Isto permitiu que as análises fossem rápidas, simples e eficazes, sem a necessidade de um preparo de amostra complexo. Ainda, foi possível utilizar o sensor proposto na determinação de chumbo (II) em amostras de tintura capilar, ainda que tenha sido utilizado um método de preparação da amostra, este trabalho empregou métodos eletroquímicos de análise para tal determinação, sendo este um método pouco relatado em literatura para artigos de quantificação de chumbo (II) em tinturas capilares.

## REFERÊNCIAS

- [1] MOSES, P.R.; WLER, L.; et al. Chemically Modified Tin Oxide Electrode. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 12, p. 1882–1886, 1975.
- [2] FÁTIMA BRITO SOUZA, M. De Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: Uma breve abordagem. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 191–195, 1997.
- [3] GEVAERD, A. **Incorporação de antimônio em biochar e posterior construção de um sensor eletrouímico para a determinação de paraquat**. 125 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.
- [4] ZEN, J.M.; KUMAR, A.S.; et al. Recent updates of chemically modified electrodes in analytical chemistry. **Electroanalysis**, v. 15, n. 13, p. 1073–1087, 2003.
- [5] VYTRŠAS, K.; ŠVANCARA, I.; et al. Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 74, n. 10, p. 1021–1033, 2009.
- [6] SVANCARA, I.; VYTRAS, K.; et al. Carbon paste electrodes in modern electroanalysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 311–345, 2001.
- [7] TALLMAN, D.E.; PETERSEN, S.L. Composite electrodes for electroanalysis: Principles and applications. **Electroanalysis**, v. 2, n. 7, p. 499–510, 1990.
- [8] MANGRICH, A.S.; MAIA, C.M.B. DE F.; et al. Biocarvão - As terras pretas de índios e o sequestro de carbono. **Ciência Hoje**, v. 47, n. 281, p. 48–52, 2011.
- [9] REZENDE, E.I.P.; ANGELO, L.C.; et al. Biocarvão (Biochar) e sequestro de carbono. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 426–433, 2011.
- [10] YU, X.Y.; YING, G.G.; et al. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. **Chemosphere**, v. 76, n. 5, p. 665–671, 2009.
- [11] LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management: science and technology**. Routledge: London, 2012. London: 2012.

- [12] ANTAL, M.J.; GRØNLI, M. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production †. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1619–1640, 2003.
- [13] RINGER, M.; PUTSCHE, V.; et al. Large-Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis. n. November, 2006.
- [14] SIEBENEICHLER, E.A. **Características químicas e físicas de carvão de eucalipto (Eucalyptus cloeziana)**. 61 f. Dissertação (Solos e Nutrição de plantas) - Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2011.
- [15] HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V.; et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 1, p. 223–228, 2011.
- [16] MONTES-MORÁN, M.A.; SUÁREZ, D.; et al. On the nature of basic sites on carbon surfaces : An overview. **Carbon**, v. 42, p. 1219–1225, 2004.
- [17] GEVAERD, A.; OLIVEIRA, P.R. DE; et al. Evaluation of antimony microparticles supported on biochar for application in the voltammetric determination of paraquat. **Materials Science and Engineering C**, v. 62, p. 123–129, 2016.
- [18] KALINKE, C.; MANGRICH, A.S.; et al. Biochar prepared from castor oil cake at different temperatures: A voltammetric study applied for Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions preconcentration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 526–532, 2016.
- [19] KALINKE, C. **Avaliação da potencialidade eletroanalítica de biochar, obtido em diferentes temperaturas, em eletrodos modificados para determinação de espécies de interesse**. 140 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.
- [20] REZENDE, E.I.P. DE. **Preparação e caracterização química e espectroscópica de “biochar” por pirólise de biomassa em baixa temperatura**. 149 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- [21] INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE. Disponível em : <<https://biochar-international.org/biochar/>>. Acesso em: 31 jan. 2020

[22] NOVOTNY, E.H.; HAYES, M.H.B.; et al. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon Region for the utilisation of charcoal for soil amendment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 6, p. 1003–1010, 2009.

[23] GŁĄB, T.; PALMOWSKA, J.; et al. Effect of biochar application on soil hydrological properties and physical quality of sandy soil. **Geoderma**, v. 281, p. 11–20, 2016.

[24] AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A.U.; et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–23, 2014.

[25] KHARE, P. Plant refuses driven biochar : Application as metal adsorbent from acidic solutions. **ARABIAN JOURNAL OF CHEMISTRY**, 2013.

[26] TAN, X.; LIU, Y.; et al. Chemosphere Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere journal**, v. 125, p. 70–85, 2015.

[27] DONG, X.; MA, L.Q.; et al. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1–3, p. 909–915, 2011.

[28] LU, H.; ZHANG, W.; et al. Relative distribution of Pb 2 D sorption mechanisms by sludge-derived biochar. **Water Research**, v. 46, n. 3, p. 854–862, 2011.

[29] SUGUIHIRO, T.M.; OLIVEIRA, P.R. de; et al. An electroanalytical approach for evaluation of biochar adsorption characteristics and its application for Lead and Cadmium determination. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 40–45, 2013.

[30] KALINKE, C.; MANGRICH, A.S.; et al. Carbon Paste Electrode Modified with Biochar for Sensitive Electrochemical Determination of Paraquat. **Electroanalysis**, v. 28, n. 4, p. 764–769, 2016.

[31] BRUUN, E.W.; HAUGGAARD-NIELSEN, H.; et al. Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 3, p. 1182–1189, 2011.

[32] MAŠEK, O.; BROWNSORT, P.; et al. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. **Fuel**, v. 103, p. 151–155, 2013.

- [33] KARMEE, S.K. A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 72, p. 240–254, 2018.
- [34] VARDON, D.R.; MOSER, B.R.; et al. Complete utilization of spent coffee grounds to produce biodiesel, bio-oil, and biochar. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 1, n. 10, p. 1286–1294, 2013.
- [35] MURTHY, P.S.; Madhava Naidu, M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition - A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 66, p. 45–58, 2012.
- [36] OLIVEIRA, L.S.; FRANCA, A.S.; et al. Coffee oil as a potential feedstock for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 3244–3250, 2008.
- [37] BALLESTEROS, L.F.; TEIXEIRA, J.A.; et al. Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, n. 12, p. 3493–3503, 2014.
- [38] MELO, W.L. DE B. A importância da informação sobre do grau de torra do café e sua influência nas características organolépticas da bebida. **Embrapa Instrumentação Agropecuária**, p. 1–4, 2004.
- [39] JARAMILLO, J.; GÓMEZ-SERRANO, V.; et al. Enhanced adsorption of metal ions onto functionalized granular activated carbons prepared from cherry stones. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2–3, p. 670–676, 2009.
- [40] KALINKE, C.; OLIVEIRA, P.R.; et al. Activated biochar: Preparation, characterization and electroanalytical application in an alternative strategy of nickel determination. **Analytica Chimica Acta**, v. 983, p. 103–111, 2017.
- [41] LIU, P.; LIU, W.J.; et al. Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 121, p. 235–240, 2012.
- [42] BAZUŁA, P.A.; LU, A.H.; et al. Surface and pore structure modification of ordered mesoporous carbons via a chemical oxidation approach. **Microporous and**

**Mesoporous Materials**, v. 108, n. 1–3, p. 266–275, 2008.

[43] ANGELO, L.C.; MANGRICH, A.S.; et al. Loading of VO<sub>2</sub><sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup> to partially oxidized charcoal fines rejected from Brazilian metallurgical industry. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, n. 2, p. 353–359, 2014.

[44] ESTUPIÑAN, P.R.; GIRALDO, L.; et al. Activated carbon surface oxidation by hno<sub>3</sub> and h<sub>2</sub>o<sub>2</sub>: effect on the removal of nickel (ii) from aqueous solution. **Revista Colombiana de Química**, v. 40, p. 349–364, 2011.

[45] TAN, X.; LIU, Y.; et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 125, p. 70–85, 2015.

[46] CARRIER, M.; HUGO, T.; et al. Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, n. 1, p. 18–26, 2011.

[47] AGUSTINI, D.; MANGRICH, A.S.; et al. Sensitive voltammetric determination of lead released from ceramic dishes by using of bismuth nanostructures anchored on biochar. **Talanta**, v. 142, p. 221–227, 2015.

[48] WHO EXPOSURE TO LEAD: A MAJOR PUBLIC HEALTH CONCERN. **Geneva**, 2010.

[49] VERMELHO, L. C. R. **Caracterização Física e Química da Pólvora**. 63 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Setor de Ciências Exatas, Técnico Lisboa, Lisboa, 2012.

[50] SALLES, M.O. **Desenvolvimento de Sensor Eletroquímico Para Monitoramento de Chumbo em Resíduos de Disparos de Armas de Fogo**. 142 f. Tese (Doutorado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

[51] Mesko, M.F.; Novo, D.L.R.; et al. Toxic and potentially toxic elements determination in cosmetics used for make-up: A critical review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1098, p. 1–26, 2020.

[52] ANVISA, AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, Brasília, Brasil, Resolução nº 15, de 28 de março de 2013, 2013. Disponível em:

<[http://portal.anvisa.gov.br/resultado-de-busca?p\\_p\\_id=101&p\\_p\\_lifecycle=0&p\\_p\\_state=maximized&p\\_p\\_mode=view&p\\_p\\_col\\_id=colu](http://portal.anvisa.gov.br/resultado-de-busca?p_p_id=101&p_p_lifecycle=0&p_p_state=maximized&p_p_mode=view&p_p_col_id=colu)>. Acesso em: 31jan. 2020

[53] OZBEK, N.; AKMAN, S. Determination of lead , cadmium and nickel in hennas and other hair dyes sold in Turkey. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 79, p. 49–53, 2016.

[54] BOEHM, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759–769, 1994.

[55] SHENG, Y.; ZHAN, Y.; et al. Reduced carbon sequestration potential of biochar in acidic soil. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 129–137, 2016.

[56] BATISTA, L.S. **Determinação de chumbo em batons e tinturas capilares por espectrometria de absorção atômica**. 44 f. Trabalho de Graduação (Licenciatura em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal da Fronteira Sul, Rio Grande do Sul, 2017.

[57] BOLIGON, J. **Produção E Caracterização De Carvão Ativado a Partir Da Borra De Café Solúvel**. 87 f. Dissertação (Mestrado Profissional Em Tecnologia De Alimentos) - Setor de Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Londrina, 2015.

[58] SILVA, J.P. DA. **Caracterização da Casca de Café (coffea arábica, L) in natura, e de seus Produtos Obtidos pelo Processo de Pirólise em Reator Mecanicamente Agitado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

[59] YANG, H.; YAN, R.; et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

[60] CHEN, Y.; YANG, H.; et al. Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: Influence of temperature. **Bioresource Technology**, v. 107, p. 411–418, 2012.

[61] ANASTOPOULOS, I.; KARAMESSOUTI, M.; et al. A review for coffee adsorbents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 229, p. 555–565, 2017.

[62] YAKOUT, S.M. Monitoring the Changes of Chemical Properties of Rice Straw – Derived Biochars Modified by Different Oxidizing Agents and Their Adsorptive Performance for Organics. **Bioremediation Journal**, v. 19, n. May, p. 171–182, 2015.

[63] MAHALAKSHMY, R.; INDRANEEL, P.; et al. Surface functionalities of nitric acid treated carbon - A density functional theory based vibrational analysis. **Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry**, v. 48, n. 3, p. 352–356, 2009.

[64] KAI-YI, S.H.I.; XIU-XIANG, T.A.O.; et al. Mechanism of oxidation of low rank coal by nitric acid. **JOURNAL OF COAL SCIENCE & ENGINEERING**, v. 18, n. 4, p. 396–399, 2012.

[65] SAJJADI, B.; ZUBATIUK, T.; et al. Chemical activation of biochar for energy and environmental applications : a comprehensive review. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 35, n. 7, p. 777–815, 2019.

[66] CHEN, J.P.; WU, S. Acid / Base-Treated Activated Carbons : Characterization of Functional Groups and Metal Adsorptive Properties. **Langmuir**, v. 20, n. 1, p. 2233–2242, 2004.

[67] GOERTZEN, S.L.; THÉRIAULT, K.D.; et al. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO<sub>2</sub> expulsion and endpoint determination. **Carbon**, v. 48, n. 4, p. 1252–1261, 2010.

[68] NOVAK, J.M.; LIMA, I.; et al. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. **Annals of Environmental Science**, v. 3, p. 195–206, 2009.

[69] AL-WABEL, M.I.; AL-OMRAN, A.; et al. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 374–379, 2013.

[70] DOMINGUES, S.H. **Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno**. 118 f. Tese (Doutorado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

- [71] JIANG, J.; ZHANG, L.; et al. Highly ordered macroporous woody biochar with ultra-high carbon content as supercapacitor electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 113, p. 481–489, 2013.
- [72] FATIBELLO FILHO, O. **Equilíbrio iônico: aplicações em química analítica**. São Carlos - SP: EduFSCar, 2016.
- [73] DEGEFA, T.H.; CHANDRAVANSI, B.S.; et al. Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetric Determination of Lead ( II ) with N - p -Chlorophenylcinnamohydroxamic Acid Modi ® ed Carbon Paste Electrode. **Electroanalysis**, n. Ii, p. 1305–1311, 1999.
- [74] HONEYCHURCH, K.C.; HART, J.P.; et al. Voltammetric studies of lead at a 1- ( 2-pyridylazo ) -2-naphthol modified screen-printed carbon electrode and its trace determination in water by stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 431, p. 89–99, 2001.
- [75] HONEYCHURCH, K.C.; HART, J.P.; et al. Voltammetric studies of lead at calixarene modi ® ed screen-printed carbon electrodes and its trace determination in water by stripping voltammetry. **Sensors and Actuators B**, v. 77, p. 642–652, 2001.
- [76] AGUSTINI, D. **Nanoestruturas de bismuto suportadas em biochar para determinação de íons chumbo por voltametria de redissolução adsortiva**. 145 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- [77] HARLAND, C.E. **Íon Exchange: Theory and Practice**. 1994.
- [78] MILLER, J.C.; MILLER, J.N. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. Pearson Education, 2000.
- [79] NICHOLSON, R.S. Some Examples of the Numerical Solution of Nonlinear Integral Equations. **Analytical Chemistry**, v. 37, n. 6, p. 667–671, 1965.
- [80] ABDERRAHIM, M.; MHAMMEDI, E.; et al. Square-Wave Voltammetric Determination of Paraquat at Carbon Paste Electrode Modified with Hydroxyapatite. **Electroanalysis**, v. 19, n. 16, p. 1727–1733, 2007.

[81] TOCCHETO, D. **Balística Forense: aspectos técnicos e jurídicos**. Campinas - SP: Millenium, 2005.

[82] ERDEN, S.; DURMUS, Z. Simultaneous Determination of Antimony and Lead in Gunshot Residue by Cathodic Adsorptive Stripping Voltammetric Methods. **Electroanalysis**, v. 23, n. 8, p. 1967–1974, 2011.

[83] KONANUR, N.K.; VANLOON, G.W. Determination of lead and antimony in firearm discharge residues on hands by anodic stripping voltammetry. **Talanta**, v. 24, p. 184–187, 1977.

[84] RODRIGUEZ, J.A.; IBARRA, I.S.; et al. Multicommutated Anodic Stripping Voltammetry at Tubular Bismuth Film Electrode for Lead Determination in Gunshot Residues. **Electroanalysis**, v. 21, n. 3–5, p. 452–458, 2009.

[85] WOOLEVER, C.A.; STARKEY, D.E.; et al. Differential pulse anodic stripping voltammetry of lead and antimony in gunshot residues. **Forensic Science International**, v. 102, p. 45–50, 1999.

[86] SALLES, M.O.; NAOZUKA, J.; et al. A forensic study : Lead determination in gunshot residues. **Microchemical Journal**, v. 101, p. 49–53, 2012.

### APÊNDICE 1 – DESEMPENHO ACADÊMICO

<b>Disciplina</b>	<b>Professor</b>	<b>Conceito</b>
Eletroquímica e Interfaces	Marcio Eduardo Vidotti Miyata	A
Seminários M2	Bruno José Gonçalves da Silva	A
Métodos Analíticos de Separação	Gilberto Abate Bruno José Gonçalves da Silva	A
Química Analítica Avançada	Clarisse Dias Britto do Amaral Noemi Nagata	B
Seminários M1	Maria Rita Sierakowski	A
Tópicos Especiais em Química II – Validação de Métodos Analíticos	Andrea Pinto de Oliveira	C
Tópicos especiais em química IV – Electrochemistry: Fundamental and Applications	Robert Dryfe Aldo José Gorgatti Zarbin	A

## APÊNDICE 2 – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### Artigo publicado:

- ✓ Kalinke, C; Oliveira, P. R.; Oliveira, G. A. et al. Green method for glucose determination using microfluidic device with a non-enzymatic sensor based on nickel oxyhydroxide supported at activated biochar. **Talanta** 200 (2019) 518-525.

### Participação em eventos:

- ✓ XXV Encontro de Química da Região Sul (XXV – SBQSul) – Londrina – PR. 2018.
- ✓ XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (XXII SIBEE) – Ribeirão Preto – SP. 2019.

### Apresentação de trabalho em eventos:

- ✓ Preparação e avaliação de Biochar de café, em diferentes temperaturas, para a pré-concentração de íon  $Pb^{2+}$ . (XXV SBQSul). Londrina – PR. 2018. (Trabalho apresentado pela aluna de iniciação científica).
- ✓ Imidazole functionalized carbon nanotubes as modifier of a glassy carbon electrode for the Paraoxon determination. (XXII SIBEE). Ribeirão Preto – SP. 2019.