



PEDRO AUGUSTO SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO DE PASTA DE
CARBONO MODIFICADO COM BIOCARVÃO DE TUCUMÃ
PARA DETERMINAÇÃO DE QUINOLINA EM AMOSTRAS
DE EFLUENTES POR MEIO DE TÉCNICAS
VOLTAMÉTRICAS**

**LAVRAS - MG
2024**

PEDRO AUGUSTO SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO
COM BIOCARVÃO DE TUCUMÃ PARA DETERMINAÇÃO DE QUINOLINA EM
AMOSTRAS DE EFLUENTES POR MEIO DE TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Prof.^a Dr.^a Adelir Aparecida Saczk
Orientadora

**LAVRAS - MG
2024**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da
Biblioteca Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a)
autor(a).**

Santos, Pedro Augusto.

Desenvolvimento de eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão de tucumã para determinação de quinolina em amostras de efluentes por meio de técnicas voltamétricas / Pedro Augusto Santos. - 2024.

57 p. : il.

Orientador(a): Adelir Aparecida Saczk.

Dissertação (mestrado acadêmico) – Universidade Federal de Lavras, 2024.

Bibliografia.

1. Efluentes. 2. Técnicas voltamétricas. 3. Quinolina. I. Saczk, Adelir Aparecida. II. Título.

PEDRO AUGUSTO SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO
COM BIOCARVÃO DE TUCUMÃ PARA DETERMINAÇÃO DE QUINOLINA EM
AMOSTRAS DE EFLUENTES POR MEIO DE TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS**

**DEVELOPMENT OF MODIFIED CARBON PASTE ELECTRODE WITH
TUCUMÃ BIOCHAR TO DETERMINE QUINOLINE IN WASTE THROUGH
VOLTAMMETRIC TECHNIQUES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA EM 13/08/2024

Prof. Dr. Leonardo Luiz Okumura - UFV

Prof.^a Dra. Tatiana Cardoso e Bufalo - UFLA

Prof.^a Dr.^a Adelir Aparecida Saczk
Orientadora

**LAVRAS – MG
2024**

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro ao Laboratório de Analítica e Eletroanalítica da UFLA.

Ao Laboratório de Analítica e Eletroanalítica (LAE) e ao Laboratório de Catálise e Biocombustível, por ceder o biocarvão de tucumã para o desenvolvimento do sensor eletroquímico.

Ao Programa de Pós-graduação em Agroquímica por conceder um curso stricto sensu e à Universidade Federal de Lavras pela infraestrutura disponibilizada.

À minha orientadora Adelir, que sempre disponibilizou o seu tempo para discutir o que fosse necessário e pelo espaço do laboratório onde desenvolvi os experimentos e este trabalho. Também devo agradecer o carinho, cuidado e atenção que a professora Adelir tem para com os seus alunos, trazendo a harmonia para o local onde estudamos e nos reunimos.

Aos colegas do laboratório, pelo intercâmbio de ideias, suporte para execução dos experimentos e momentos de desabafo quando era necessário. Em especial à Juliana, que me acompanhou durante o desenvolvimento deste projeto.

Gostaria de expressar minha mais profunda gratidão ao meu companheiro Pedro, cujo suporte e encorajamento constante foram essenciais para a conclusão desta pós-graduação. Sua paciência, compreensão e amor me deram forças nos momentos mais desafiadores. Agradeço por todos os abraços, palavras de apoio e carinho, sempre celebrando minhas vitórias e me consolando nas dificuldades. Dentre todas as satisfações que tive neste período, a maior de todas, ao final, foi te encontrar.

À minha mãe Regilena, que sempre acreditou em mim, mesmo nos momentos em que eu duvidava de minhas próprias capacidades, e seu exemplo de força e resiliência me inspirou a

nunca desistir. Agradeço por cada sacrifício feito em prol do meu bem-estar e educação, por cada conselho dado com carinho e por ser meu porto seguro em todas as circunstâncias. Seu apoio foi fundamental para que eu pudesse alcançar meus objetivos.

RESUMO

A quinolina é uma substância química orgânica pertencente à classe dos alcalóides e pode ser encontrada em plantas. Esta molécula é empregada na síntese de fármacos e defensivos agrícolas, entretanto, possui elevada toxicidade quando em contato com seres humanos, podendo causar doenças hepáticas e renais além de apresentar riscos significativos ao meio ambiente. Contudo, devido ao seu uso pelo setor industrial para o desenvolvimento de diversos produtos, essa substância pode ser detectada em resíduos industriais, resultando na contaminação de solos, rios e lençóis freáticos. Logo, a determinação de quinolina em amostras de efluentes é fundamental, dado o seu risco a ecossistemas. Uma das formas de determinar quinolina é por meio das técnicas voltamétricas, conjunto de técnicas eletroanalíticas que contam com baixa geração de resíduos, são relativamente baratas e versáteis. Devido a sua versatilidade, podem ser realizadas modificações nos sensores eletroquímicos para a determinação de substâncias com maior sensibilidade e seletividade. O presente estudo teve como objetivo o desenvolvimento de um eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão de tucumã para determinação de quinolina em efluentes têxteis. Para isso, foi otimizada a proporção da pasta de carbono e a que apresentou melhor resposta foi a pasta com proporção de 40:30:30 (grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante). O sistema eletroquímico consistiu em uma célula eletroquímica contendo 10 mL de solução tampão BR 0,02 mol L⁻¹ em eletrólito de suporte cloreto de amônio (NH₄Cl) 0,5 mol L⁻¹, com pH 2. Os eletrodos utilizados foram o eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão de tucumã (EPCM/BT), o eletrodo de referência Ag|AgCl e o eletrodo auxiliar de fio de platina. Para a determinação de quinolina, foi investigada a influência do pH e os parâmetros da técnica de voltametria de pulso diferencial. Sendo assim, foram construídas curvas analíticas na ausência e presença de matriz (efluente têxtil) e foram testados três efluentes diferentes. A curva elaborada na ausência de efluente, apresentou intervalo de concentração de $3,00 \times 10^{-7}$ a $9,00 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ de quinolina e demonstrou r^2 igual a 0,995, além de apresentar LOD igual a 2,32 µmol L⁻¹ e LOQ de 7,73 µmol L⁻¹. As curvas construídas na presença de efluente têxtil apresentaram r^2 igual a 0,994, 0,996 e 0,992, para os efluentes 1, 2 e 3 respectivamente. Os limites de detecção para os efluentes de 1 a 3 foram iguais a 3,28, 2,48 e 8,26 nmol L⁻¹, já os limites de detecção para as mesmas amostras, corresponderam a 5,46, 0,3648 e 1,22 nmol L⁻¹. Também foram calculados os efeitos matriz (EM) para cada curva analítica e os efluentes 2 e 3 apresentaram EM alto, e o efluente 1 demonstrou EM médio. Os valores de desvio padrão (n=10) referentes aos ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade, se mantiveram próximos a 100%. Por fim, a recuperação da quinolina variou de 98 a 100%, indicando que a determinação de quinolina nas amostras de efluentes têxteis, pelo método desenvolvido, foi bem-sucedida.

Palavras-chave: Efluentes; quinolina; voltametria cíclica; voltametria de pulso diferencial; eletrodo modificado, biocarvão de tucumã.

ABSTRACT

Quinoline is an organic chemical substance belonging to the class of alkaloids and can be found in plants. This molecule is employed in the synthesis of pharmaceuticals and agricultural pesticides. However, it possesses high toxicity when in contact with humans, potentially causing liver and kidney diseases in addition to presenting significant environmental risks. Nonetheless, due to its use by the industrial sector in the development of various products, this substance can be detected in industrial waste, resulting in the contamination of soils, rivers, and groundwater. Therefore, the determination of quinoline in effluent samples is essential, given its risk to ecosystems. One method for determining quinoline is through voltammetric techniques, a set of electroanalytical techniques that generate low waste, are relatively inexpensive, and versatile. Due to their versatility, modifications can be made to electrochemical sensors for the determination of substances with greater sensitivity and selectivity. The present study aimed to develop a carbon paste electrode modified with tucumã biochar for the determination of quinoline in textile effluents. For this, the proportion of the carbon paste was optimized, and the best response was obtained with the paste proportion of 40:30:30 (graphite: tucumã biochar: binder). The electrochemical system consisted of an electrochemical cell containing 10 mL of BR buffer solution 0.02 mol L^{-1} in ammonium chloride (NH_4Cl) 0.5 mol L^{-1} support electrolyte, with pH 2. The electrodes used were the carbon paste electrode modified with tucumã biochar (EPCM/BT), the Ag|AgCl reference electrode, and the platinum wire auxiliary electrode. For the determination of quinoline, the influence of pH and the parameters of the differential pulse voltammetry technique were investigated. Thus, analytical curves were constructed in the absence and presence of matrix (textile effluent), and three different effluents were tested. The curve prepared in the absence of effluent showed a concentration range of 3.00×10^{-7} to $9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ of quinoline and demonstrated r^2 equal to 0.995, in addition to showing a LOD equal to $2.32 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ and LOQ of $7.73 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. The curves constructed in the presence of textile effluent presented r^2 equal to 0.994, 0.996, and 0.992 for effluents 1, 2, and 3 respectively. The limits of detection for effluents 1 to 3 were 3.28, 2.48, and 8.26 nmol L^{-1} , while the limits of quantification for the same samples were 5.46, 0.3648, and 1.22 nmol L^{-1} . The matrix effects (ME) were also calculated for each analytical curve, and effluents 2 and 3 presented high matrix effect, while effluent 1 demonstrated medium ME. The standard deviation values ($n=10$) for repeatability and reproducibility tests remained close to 100%. Finally, quinoline recovery ranged from 98 to 100%, indicating that the determination of quinoline in textile effluent samples by the developed method was successful.

Keywords: Waste, quinoline, cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry, modified electrode, tucumã biochar.

INDICADORES DE IMPACTO

O desenvolvimento de um eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão de tucumã para a detecção de quinolina em efluentes têxteis apresenta impactos socioambientais e econômicos de significativa relevância. A quinolina, substância tóxica utilizada na síntese de fármacos e defensivos agrícolas, é encontrada em resíduos industriais e pode contaminar solos, rios e lençóis freáticos, representando sérios riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Essa contaminação pode levar a doenças hepáticas e renais em seres humanos e à degradação de ecossistemas aquáticos. A aplicação de técnicas voltamétricas para o monitoramento de quinolina, como sugerido neste projeto, oferece uma abordagem sustentável, uma vez que gera poucos resíduos e é de baixo custo. A modificação do eletrodo com biocarvão de tucumã, um material de origem renovável, contribui para a economia circular e promove o uso de recursos naturais de forma responsável. Com a recuperação da quinolina variando entre 98% e 100% nas amostras de efluentes, o projeto demonstra grande eficiência para a detecção dessa substância tóxica. Do ponto de vista ambiental, o projeto reduz a contaminação de corpos d'água, protege a biodiversidade e os ecossistemas. A preservação da qualidade da água também beneficia diretamente as populações que dependem desses recursos, como as comunidades rurais e pesqueiras, melhorando sua qualidade de vida e promovendo o desenvolvimento sustentável. Em termos econômicos, a tecnologia desenvolvida pode ser adotada por indústrias, especialmente do setor têxtil, para o monitoramento e tratamento de seus efluentes, evitando custos com multas por descumprimento de normas ambientais. Além disso, o desenvolvimento de sensores eletroquímicos de baixo custo pode abrir oportunidades de negócios no setor de monitoramento ambiental, beneficiando tanto empresas quanto órgãos reguladores. Assim, o projeto oferece uma solução eficiente e sustentável para o problema da contaminação por quinolina, trazendo benefícios para a saúde pública, o meio ambiente e a economia.

IMPACT INDICATORS

The development of a carbon paste electrode modified with tucumã biochar for the detection of quinoline in textile effluents presents socio-environmental and economic impacts of significant relevance. Quinoline, a toxic substance used in the synthesis of pharmaceuticals and agricultural pesticides, is found in industrial waste and can contaminate soils, rivers, and groundwater, posing serious risks to human health and the environment. This contamination can lead to liver and kidney diseases in humans and to the degradation of aquatic ecosystems. The application of voltammetric techniques for monitoring quinoline, as proposed in this project, offers a sustainable approach, as it generates little waste and is cost-effective. The modification of the electrode with tucumã biochar, a renewable material, contributes to the circular economy and promotes the responsible use of natural resources. With quinoline recovery rates ranging from 98% to 100% in effluent samples, the project demonstrates high efficiency in detecting this toxic substance. From an environmental standpoint, the project reduces water body contamination, protecting biodiversity and ecosystems. The preservation of water quality also directly benefits populations that depend on these resources, such as rural

and fishing communities, improving their quality of life and promoting sustainable development. Economically, the developed technology can be adopted by industries, especially in the textile sector, for the monitoring and treatment of their effluents, avoiding costs associated with fines for non-compliance with environmental regulations. Additionally, the development of low-cost electrochemical sensors could open up business opportunities in the environmental monitoring sector, benefiting both companies and regulatory bodies. Thus, the project offers an efficient and sustainable solution to the problem of quinoline contamination, providing benefits to public health, the environment, and the economy.

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE.....	12
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1 Quinolina	16
2.2 Técnicas voltamétricas	18
2.2.1 Voltametria cíclica (VC)	18
2.2.2 Voltametria de pulso diferencial (DPV)	20
2.3 Eletrodos de pasta de carbono	21
2.3.1 Modificadores eletroquímicos	22
2.3.2 Biocarvões	24
2.3.3 Biocarvão de Tucumã.....	26
3. REFERÊNCIAS.....	29
SEGUNDA PARTE – ARTIGO 1	36
1. INTRODUÇÃO.....	37
2. MATERIAIS E MÉTODOS	38
2.1 Materiais e soluções.....	38
2.2 Amostras	38
2.3 Caracterização do biocarvão de tucumã.....	38
2.4 Equipamentos e célula eletroquímica.....	38
2.5 Preparo do eletrodo de pasta de carbono modificada	39
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
3.1 Caracterização do biocarvão de tucumã.....	39
3.2 Estudos voltamétricos	41
3.3 Determinação de quinolina em amostras de efluentes.....	47
4. CONCLUSÃO.....	51
5. REFERÊNCIAS.....	52

TERCEIRA PARTE.....	56
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	57

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

A quinolina é uma substância orgânica, com peso molecular igual a $129,16 \text{ g mol}^{-1}$, que quando exposta à radiação luminosa adquire uma coloração amarelo-escura. É considerada uma base terciária fraca, que facilmente forma sais em meios ácidos, além de participar de reações de substituição nucleofílica e atuar como eletrófilo de reações orgânicas (MATADA et al., 2021).

O interesse comercial da quinolina teve seu início em meados do ano 1920, quando foi sintetizado um dos primeiros fármacos (Pamaquina®) com atividade contra o vírus *Plasmodium falciparum*, vetor da malária (GANESAN et al., 2020). A malária pode provocar sintomas como febre baixa, sudorese intensa, calafrios, tosse, dor abdominal e vômito (LONG et al., 2024).

Esta substância é também definida como um alcaloide e pode ser isolado de extratos vegetais, mais especificamente de plantas do gênero *Dictamnus* (AJANI et al., 2022). Os alcaloides pertencem a uma classe de compostos biossintetizados por plantas a partir de terpenos e aminoácidos, totalizando cerca de 27000 compostos identificados até à presente data. A biossíntese destes compostos pelas plantas é uma característica adaptativa, que as permite ajustar condições ambientais além de promover defesa contra patógenos e herbivoria (BUI et al., 2023).

Além da síntese de fármacos, a quinolina pode ser utilizada para a produção de tintas, corantes, defensivos agrícolas dentre outros aditivos químicos (BALASUBRAMANIYAN et al., 2023). Entretanto, existem alguns riscos associados ao contato com a substância, sendo eles: hepatotoxicidade, potencial carcinogênico, mutagênico e teratogênico (LI et al., 2023). Ainda, a quinolina pode se infiltrar nos lençóis freáticos por meio da lixiviação do solo e contaminar reservatórios de água assim como impactar a biodiversidade do local (USEPA – United States Environmental Protection Agency, 2001), percebe-se então a periculosidade deste composto para o meio ambiente.

Determinar a presença de quinolina em efluentes têxteis é de suma importância devido à sua natureza tóxica e à sua utilização na indústria têxtil para a tintura de tecidos. A exposição a este composto pode produzir alterações em rotas metabólicas como a produção de receptores de dopamina, além de promover estresse oxidativo e alterar a expressão gênica causando o desenvolvimento de doenças neurodegenerativas (GUERRERO-RUBIO et al., 2023). Sabendo que a quinolina é reconhecida como uma substância prejudicial ao meio ambiente e à saúde humana, e que pode causar danos significativos quando liberada sem controle no meio ambiente, este composto deve ser determinado em amostras de efluentes têxteis para a

segurança da população. Além disso, a sua detecção nos efluentes permite a implementação de medidas de tratamento adequadas, contribuindo para a redução do impacto negativo desses resíduos na qualidade da água e na preservação dos ecossistemas aquáticos. Assim, a análise da presença de quinolina em efluentes têxteis não só promove a conformidade com regulamentações ambientais, como também é essencial para a promoção de práticas industriais sustentáveis e responsáveis (FATIMA et al., 2024).

A técnica empregada tradicionalmente para a identificação de quinolina são a cromatografia gasosa (CG) acoplada à espectrofotometria de massas (LI et al., 2020; PAUK et al., 2021). Porém, existem algumas desvantagens associadas à análise cromatográfica, como por exemplo o alto custo associado e elevado tempo de análise (ALAMPANOS et al., 2021).

Em contrapartida às técnicas citadas tem-se a voltametria, conjunto de técnicas eletroanalíticas que estuda a corrente em função do potencial. As técnicas voltamétricas são facilmente operadas no laboratório, oferecem alta sensibilidade e repetibilidade, possibilitando a análise de um vasto espectro de substâncias como por exemplo: antibióticos (MEGALE et al, 2023), carotenoides (ČIŽMEK et al, 2020) e defensivos agrícolas (OLIVEIRA et al., 2020). Logo, a voltametria se apresenta como uma técnica com potencial para a determinação de quinolina, já que em temperatura ambiente a molécula se encontra em estado líquido. Ainda, os sensores eletroquímicos podem ser modificados de forma relativamente simples e barata, contribuindo ainda mais para a detecção sensível e quantificação de substâncias (MURTADA et al, 2020).

A combinação de um material modificador com elevada área superficial com as técnicas eletroanalíticas é promissora para o desenvolvimento de metodologias capazes de identificar contaminantes ambientais como a quinolina. Logo, no presente trabalho foi utilizada a voltametria cíclica (VC) e a voltametria de pulso diferencial (DPV) para a identificação de quinolina em amostras de efluentes têxteis. Considerando que estas técnicas elucidam processos eletroquímicos ocorrendo entre espécies eletroativas, é uma ferramenta prática para a quantificação de moléculas orgânicas em diferentes matrizes (LU et al., 2018).

A superfície dos eletrodos de trabalho (ET – eletrodo de trabalho), onde ocorrem as reações de oxirredução, é alvo de estudo da eletroanalítica desde o seu surgimento. Com o desenvolvimento de novas tecnologias, vêm sendo relatados diferentes materiais que apresentam alta aplicabilidade para a construção de eletrodos de trabalho. Sendo assim, o interesse em realizar modificações nos eletrodos de trabalho tem como objetivo a obtenção de sinais mais confiáveis, reproduzíveis e construir sensores mais sensíveis e seletivos (DONAR et al., 2024).

Um dos materiais com elevado potencial para a modificação de WE é o biocarvão, este pode ser obtido de diferentes matrizes e contribuir para a detecção eletroquímica. O biocarvão trata-se de um material carbonáceo com alta condutividade elétrica, e de acordo com os estudos de caracterização, apresentam grupos funcionais orgânicos que auxiliam as reações de transferência de elétrons, aumentando a sensibilidade do sensor e os limites de detecção e quantificação das metodologias eletroanalíticas (WANG et al., 2024).

A produção de biocarvões é uma das formas de agregar valor aos resíduos da produção agrícola, que comumente são descartados, promovendo então uma prática ambientalmente sustentável. Dentre os frutos que são utilizados para a produção de biocarvões, está o tucumã, um fruto rico em tocoferóis originalmente encontrado na região amazônica, na palmeira *Astrocaryum aculeatum* (THUE et al., 2020). Com o desenvolvimento de produtos contendo o tucumã, tais como cremes e óleos hidratantes e alimentos como geleias e sorvetes, são gerados altos volumes de resíduos que podem ser reaproveitados para a produção de biocarvões (AMORIM et al., 2024).

A estratégia de modificação do eletrodo de trabalho com biocarvão de tucumã é um exemplo de desenvolvimento sustentável, que traz benefícios à eletroanálise como a ampliação da faixa linear de trabalho além de contribuir para menores limites de detecção e aumentar a sensibilidade do sensor eletroquímico (LI et al., 2022).

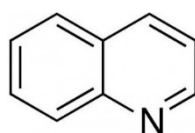
Em suma, é possível inferir que a combinação das técnicas eletroanalíticas com o uso de modificador como o biocarvão de tucumã para a construção de eletrodos de trabalho pode resultar no desenvolvimento de uma metodologia sensível para a determinação de quinolina em amostras de efluentes têxteis, já que se trata de um composto amplamente utilizado pela indústria, além de promover o redirecionamento sustentável dos resíduos deste fruto (WANG et al., 2024).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Quinolina

A quinolina é uma base terciária fraca, com estrutura aromática heterocíclica que contém um heteroátomo de nitrogênio (Figura 1) e se apresenta como um líquido oleoso incolor, higroscópico, de fórmula molecular C_9H_7N , massa molecular de 129,16 g, solubilidade em água (a 20°C) igual a 6 g L⁻¹ e, ainda, apresenta ponto de ebulição de 237,2°C. Esta molécula vem sendo aplicada para a produção de corantes, fármacos e para a síntese de defensivos agrícolas (BALASUBRAMANIYAN et al., 2023; FATIMA et al., 2024; GANESAN et al., 2020). A quinolina apresenta atividade anti-bacteriana, anti-fúngica, anti-inflamatória e pode promover analgesia (MARELLA et al., 2013).

Figura 1 – Representação da estrutura molecular da quinolina.



Fonte: Autor (2024)

Os primeiros vestígios da molécula orgânica quinolina são datados em 1834, quando Runge isolou compostos do resíduo de carvão e identificou a quinolina em uma forma impura, assim como isoquinolina e diversas outras substâncias. Entretanto, como a separação de todos estes compostos era dificultada pela falta de metodologias, a quinolina só se tornou disponível em uma forma pura anos depois. A quinolina pode ser encontrada naturalmente em extratos vegetais da planta Cinchona, mas também em raízes da espécie *Zanthoxylum Uraiense* e em petróleo (DIAS et al., 2020; MA et al., 2024; MATADA et al., 2021).

Em razão da presença de elétrons π em sua estrutura, a quinolina é amplamente utilizada na produção de novos materiais empregados em células fotovoltaicas para a captação de luz. Suas características optoeletrônicas têm permitido a síntese de uma variedade de corantes derivados desta molécula, além da formação de complexos metálicos (LEWINSKA et al., 2021).

Devido à possibilidade de funcionalização da quinolina, torna-se viável o desenvolvimento de fármacos com atividade biológica antibacteriana, antiviral e leishmanicida. Entre as estratégias de funcionalização disponíveis, destacam-se: funcionalização C-H, metalação dirigida, reações de acoplamento e reações de substituição aromática (FERREIRA et al., 2021).

Adicionalmente, pesquisas indicam a aplicação da quinolina na síntese de novos defensivos agrícolas. Embora o controle biológico (que utiliza outras espécies animais) seja eficaz na preservação das culturas agrícolas, a utilização de defensivos agrícolas continua sendo uma ferramenta essencial. O inseticida mais recente desenvolvido é a Flometoquina[®], uma substância com eficácia contra o inseto *Frankliniella occidentalis*, comumente conhecido como trips das flores ocidentais. Além de atacar flores, essa espécie também parasita plantações de melão e cebola (KOBAYASHI et al., 2023).

O ser humano tem contato com a quinolina por meio da atividade antropogênica como a produção industrial em massa, uso de gás em ambientes domésticos e o uso de petróleo por veículos. Dado o seu amplo uso, há a contaminação do ar pela emissão dos gases provenientes da queima de combustível fóssil além da contaminação do solo e lençóis freáticos pelo descarte dos resíduos industriais (KHAN et al., 2020).

Apesar da vasta gama de aplicação da quinolina para a síntese de diferentes produtos (farmacológicos, cosméticos, alimentares), há uma alta toxicidade associada ao contato humano com os produtos derivados da quinolina, como o amarelo de quinolina (corante alimentar), que pode provocar alterações conformacionais à estrutura da mioglobina (proteína presente no sangue), impedindo a atividade comum desta no corpo humano (KHAN et al., 2019).

Ainda, estudos recentes relatam os possíveis efeitos neurotoxicológicos do fármaco Mefloquina[®], derivado da quinolina, tradicionalmente utilizado para a profilaxia e tratamento da malária, onde foi constatado que este pode causar sequelas permanentes e irreversíveis tais como vertigens e perda de equilíbrio, devido ao alto tempo de meia-vida do medicamento no corpo humano este acaba por permanecer no sistema nervoso central (AHMAD et al., 2021).

De acordo com o relatório da USEPA (United States Environmental Protection Agency), a quinolina é uma substância com potencial carcinogênico em humanos. Esta advertência partiu de observações em ratos expostos à substância, que provocou tumores malignos, em estudos experimentais utilizando doses orais, subcutâneas e intraperitoneais. Os tumores relatados foram identificados no fígado dos ratos e incluíram mudanças no peso do órgão além de promoverem o acúmulo de gordura no corpo. Ainda, foi constatado pelo mesmo relatório que há um risco ao ingerir água contendo quinolina em concentrações iguais ou superiores a $9,00 \times 10^{-5} \mu\text{g L}^{-1}$.

Dada a toxicidade da quinolina reportada por diversos estudos, incluindo de agências governamentais, faz-se necessária a quantificação de quinolina em amostras de efluentes têxteis, visto que a molécula é amplamente utilizada pela indústria para o desenvolvimento de produtos variados. A presença da quinolina é preocupante não só nos produtos consumidos pelo

ser humano mas também em efluentes têxteis que podem contaminar corpos de água (rios, lençóis freáticos), o solo e até mesmo o ar.

2.2 Técnicas voltamétricas

Nas últimas décadas foram desenvolvidas inúmeras metodologias eletroanalíticas baseadas nas técnicas voltamétricas para a determinação de compostos de interesse. Algumas das metodologias envolvem a identificação de substâncias orgânicas como a dopamina (ZHANG et al., 2023), a determinação de anfetaminas em amostras forenses (NOVAIS et al., 2022), estabilizadores de combustíveis (difenilamina) (MCKEEVER et al., 2022) e também metais em fluídos biológicos (FAHEEM et al., 2022).

Com isso, as técnicas voltamétricas apresentam alto potencial para a determinação de quinolina em amostras de efluentes. Isso se deve à sua versatilidade, baixo custo, simplicidade e alta sensibilidade, além de fornecerem elevada repetibilidade, e LOD (Limit of Detection) na ordem de nanogramas por mL (GLINKA et al., 2020; FARIA et al., 2021). Ao passo que as técnicas convencionais como a cromatografia em fase líquida e gasosa e a espectrometria, contam com extensos períodos de análise, preparos de amostra complexos, instrumentos de alto custo e geração de elevados volumes de resíduos (DU et al., 2021).

Com o avanço da nanotecnologia os sistemas eletroquímicos foram sendo aprimorados por meio da utilização de nanomateriais que contribuem para a sensibilidade e seletividade do sistema. O sistema eletroquímico mais comum é composto por uma célula eletroquímica contendo solução eletrolítica (inerte do ponto de vista redox) e três eletrodos, sendo eles: (i) eletrodo de trabalho (ET) (ii) eletrodo auxiliar (EA) e (iii) eletrodo de referência (ER) (RAMÓN et al., 2019; SKOOG, 2014).

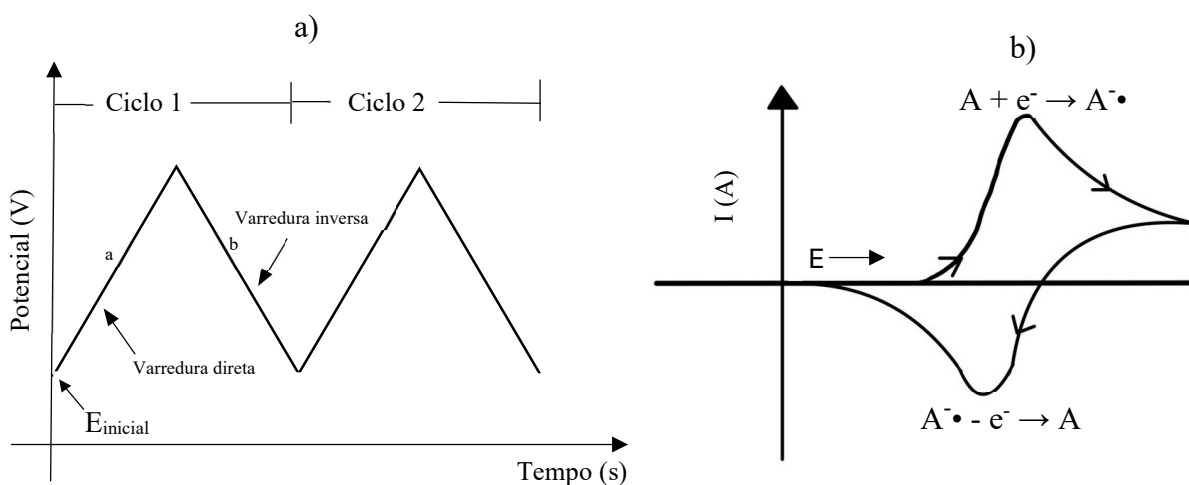
Abrangendo um grupo de métodos eletroanalíticos, a voltametria é utilizada para investigar quali e quantitativamente analitos em amostras (FENTON et al., 2022), e consiste na medida da corrente (I) como função do potencial (E) aplicado. Algumas das técnicas voltamétricas são: (a) voltametria cíclica (CV), (b) voltametria de pulso diferencial (VPD) e (c) voltametria de onda quadrada (VOQ) (WANG, 2006).

2.2.1 Voltametria cíclica (VC)

A voltametria cíclica é utilizada para a aquisição de informações qualitativas de diversas substâncias, como: dopamina (ANUAR et al., 2020), nitritos (ZHAO et al., 2019) e bisfenol-A (BAGHAYERI et al., 2021). Esta técnica permite a investigação dos processos eletroquímicos envolvendo espécies eletroativas como por exemplo o mecanismo transferência de elétrons,

tanto em substâncias de natureza orgânica quanto inorgânica (WANG, 2006). O voltamograma cíclico é obtido pelo registro da corrente de resposta do eletrodo estacionário em uma solução, a partir de uma excitação dada por uma curva triangular de potencial (tensão), conforme demonstrado na Figura 2 a) e esta curva faz a varredura do potencial entre dois valores (BARD et al., 2001).

Figura 2 – a) representação gráfica de um sinal de excitação em voltametria cíclica e b) voltamograma cíclico correspondente.



Fonte: adaptado de Brett et al (1993)

Por meio da voltametria cíclica é possível determinar a reversibilidade do processo redox em estudo, sendo esta dividida em 3 grupos: i) sistema reversível, ii) sistema *quase*-reversível, iii) sistema irreversível (ZIAEIMOUGHADDAM, 2022). Para os sistemas reversíveis (ou Nernstianos), a taxa de transferência de elétrons é muito maior que a taxa de transferência de massa, já nos sistemas quase-reversíveis ambas as taxas de transferência de elétrons e de massa, se dão em uma velocidade semelhante. Por fim, temos os sistemas irreversíveis, onde a taxa de transferência de elétrons é muito menor que a taxa de transferência de massa (ou difusão) (YAMADA et al., 2022).

Para um sistema eletroquímico reversível a corrente é descrita pela equação de Randles-Sevcik (1).

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} (ACD)^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

Onde, I_p = corrente de pico; n = número de elétrons envolvidos no processo; A = área eletroativa do eletrodo de trabalho; C = concentração; D = coeficiente de difusão; v = velocidade de varredura.

Entretanto, para os sistemas irreversíveis e quase-reversíveis a corrente é observada de acordo com a equação (2).

$$I_p = -2,99 \times 10^5 n(\alpha n)^{1/2} (ACD)^{1/2} v^{1/2} \quad (2)$$

Onde, I_p = corrente de pico; n = número de elétrons envolvidos na transferência; α = coeficiente de transferência; A = área eletroativa do eletrodo de trabalho; C = concentração; D = coeficiente de difusão; v = velocidade de varredura.

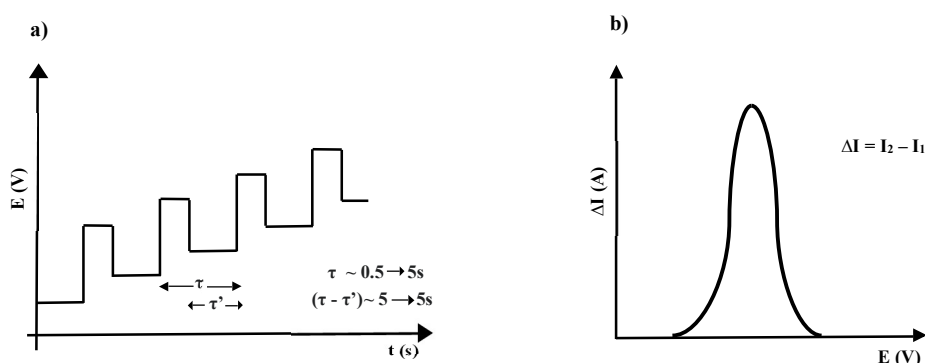
Por meio das expressões matemáticas citadas anteriormente é possível determinar a natureza do processo eletroquímico que ocorre na superfície do eletrodo de trabalho. Além disso, as mesmas expressões elucidam o mecanismo do processo redox, permitindo investigar as transferências de elétrons e as taxas de difusão (BARD et al., 2001; BRETT, C. M. A., 1993; YAMADA et al., 2022).

Ainda que a voltametria cíclica se apresente como uma técnica extremamente útil para o estudo qualitativo de sistemas eletroquímicos, esta carece de sensibilidade para a quantificação de compostos quando comparada às outras técnicas voltamétricas, como a DPV por exemplo (BARD et al., 2001; SKOOG, 2014).

2.2.2 Voltametria de pulso diferencial (DPV)

Dentre as técnicas voltamétricas de pulso, há a voltametria de pulso diferencial e o seu nome se deve à aplicação de pulsos de potencial com incrementos de amplitude crescente, como demonstrado na Figura 3 a).

Figura 3 – Representação gráfica da técnica voltamétrica de pulso diferencial, em a) observa-se a aplicação dos pulsos de potencial e b) apresenta a resposta eletroquímica da corrente em função do potencial.



Fonte: adaptado de Brett et al (1993)

A corrente é registrada imediatamente antes da aplicação do pulso e ao final do mesmo, para então realizar a diferença dos valores registrados. A vantagem do uso desta técnica se deve ao fato de que apenas ocorrem reações faradaicas durante os pulsos, promovendo correntes de pico mais significativas visto que há um menor consumo de espécies eletroativas na superfície do eletrodo, aumentando a sensibilidade da técnica. Para reações reversíveis, a corrente de pico (I_p) é aproximadamente igual à concentração do analito (BRETT, C. M. A., 1993; SKOOG, 2014).

Os limites de detecção das técnicas pulsadas estão compreendidos na ordem de 10^{-7} a 10^{-8} mol L⁻¹. Por se tratar de uma técnica altamente sensível, esta pode ser utilizada para a determinação de compostos de interesse em amostras ambientais, farmacêuticas e até mesmo biológicas. A voltametria de pulso diferencial possibilita a identificação de moléculas orgânicas (FARIA et al., 2021) como por exemplo: semicarbazida (YUDAN et al., 2019), corantes e biomacromoléculas (BALUCHOVÁ et al., 2019).

Dada a sua capacidade de identificar compostos em concentrações extremamente baixas, a técnica DPV apresenta potencial para a quantificação de quinolina em amostras de efluentes têxteis.

2.3 Eletrodos de pasta de carbono

Os eletrodos de pasta de carbono foram introduzidos à eletroquímica na década de 60 por um grupo de pesquisa alemão, e a pasta consistia em uma mistura binária de pó de grafite com um líquido orgânico não-eletrolítico. O líquido orgânico a ser utilizado na pasta deve ser inerte, imiscível em água, não-volátil, isolante e possuir baixa pressão de vapor para garantir a estabilidade mecânica e a longevidade do eletrodo (CARIATI et al., 2019). O uso de grafite em pó oferece algumas vantagens tais como alta condutividade, excelente estabilidade mecânica e estrutura em camadas com fracas interações entre si, facilitando a renovação da superfície de trabalho do eletrodo (FESTINGER et al, 2020). Pelo fato de apresentar as características citadas, o EPC garante a reprodutibilidade e repetibilidade de metodologias eletroanalíticas, além de se tratar de um eletrodo construído de forma simples e barata, no próprio laboratório (NASIMI et al., 2023).

Ainda, os eletrodos de pasta de carbono são reconhecidos pela sua alta seletividade e possuem também uma ampla faixa linear de trabalho (ABEBE et al., 2023). Dada a sua versatilidade, a literatura conta com um número extenso de estudos fazendo uso deste tipo de eletrodo, como exemplo há a pesquisa realizada por Fallah et al (2019), que fez uso do EPC para a determinação de Buserelina[®], um medicamento anticancerígeno, através da voltametria

cíclica e voltametria de pulso diferencial. Após a otimização das condições experimentais como o pH, velocidade de varredura e eletrólito de suporte, foi possível desenvolver um método eletroanalítico capaz de detectar o fármaco, com análises rápidas, sensíveis e de baixo custo.

Uma diferente aplicação do eletrodo de pasta de carbono é relatada por Chikere et al (2021), que por meio da voltametria cíclica e da voltametria de onda quadrada, desenvolve um método para a identificação de ácido gálico em amostras de vinho tinto e branco. Após a otimização das condições experimentais foi obtido um limite de detecção igual a $1,52 \times 10^{-4}$ mmol L⁻¹ em uma faixa de concentração de 1×10^{-4} a 1×10^{-3} mmol L⁻¹. Ainda a corrente registrada, gerada pelo analito, foi igual a 302 µA.

Também o estudo reportado por Moallem et al (2022) faz uso de um eletrodo de pasta de carbono para a determinação simultânea de ácido úrico e dopamina, por meio da voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e cronoamperometria. O sensor construído utilizando o EPC, apresentou um limite de detecção de 0,03 µmol L⁻¹ para a dopamina, em uma faixa de 0,5 a 500 µmol L⁻¹, ao passo que o ácido úrico foi determinado com um LOD igual a 0,2 µmol L⁻¹ em uma faixa de concentração de 0,5 a 600 µmol L⁻¹. Ainda, o autor realizou ensaios de recuperação que demonstraram porcentagens de 96 e 104,4% para a dopamina e ácido úrico, respectivamente. De acordo com o autor, foi possível desenvolver uma metodologia sensível utilizando o EPC, com viabilidade para a identificação e quantificação de ambos os compostos citados.

Visto que os eletrodos de pasta de carbono se apresentam como uma excelente alternativa para a determinação de compostos orgânicos, foi desenvolvido um EPC para o desenvolvimento de um método de identificação e quantificação de quinolina em amostras de efluentes têxteis.

2.3.1 Modificadores eletroquímicos

Embora os eletrodos de pasta de carbono apresentem vantagens como simplicidade de construção, baixo custo e aplicação para determinação de compostos variados, estes podem ter as suas propriedades eletroquímicas maximizadas por meio de materiais modificadores (TAJIK et al, 2020).

Os modificadores eletroquímicos são materiais agregados aos eletrodos de trabalho com o objetivo de aumentar a sensibilidade, a estabilidade mecânica e diminuir os limites de quantificação e detecção. Os materiais mais comumente utilizados para a modificação de ET são nanopartículas metálicas, óxidos metálicos, grafeno, nanotubos de carbono e biocarvões. Os nanomateriais citados podem aumentar a seletividade e estabilidade dos eletrodos pelo fato

de acrescentarem sítios ativos para adsorção por meio do incremento na área superficial eletroativa e podem promover com maior facilidade as transferências de elétrons envolvidas nas reações de oxirredução (GADELHAK et al., 2023).

A modificação de EPCs resulta em uma nova superfície no eletrodo de trabalho, alterando suas propriedades físico-químicas e a interação do eletrodo com o composto de interesse. O processo de modificação do eletrodo pode ser realizado de três formas distintas, sendo elas: 1) adsorção do modificador à superfície do eletrodo por meio da quimiossorção ou eletrossorção; 2) síntese de uma membrana ou filme fino, porosa e de caráter polimérico (podendo conter grupos funcionais diversos em sua superfície, que auxiliam nos processos de transferência de carga); e, por fim, 3) alteração da composição da pasta, substituindo um dos componentes da mistura ou pela adição de um substrato (TAJIK et al, 2020).

Como citado, os componentes da mistura da pasta de carbono podem ser alterados, por exemplo, por meio da substituição do grafite em pó por grafite em flocos ou até mesmo nanotubos de carbono multicamadas. Festinger et al, (2020) produziu um estudo com o objetivo de avaliar o desempenho de diferentes materiais condutores para a modificação de EPCs. Com o auxílio da microscopia de varredura eletrônica, foram caracterizadas as superfícies dos materiais, para posterior análise (via VC e VOQ) de acetaminofeno (comercializado como Paracetamol®). O grafite em flocos apresentou características como alta condutividade térmica anisotrópica horizontal e, por se agregar em camadas, facilitou a renovação da superfície do EPC, já o eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM) com nanotubos de carbono apresentou menores limites de detecção e uma faixa de linearidade mais ampla.

Há também pesquisas relacionadas ao uso de zeólitas como modificador para este tipo de eletrodo, como exemplo há o trabalho realizado por Al-Qahtani et al (2021), que descreve o aumento da sensibilidade do EPCM para a detecção de ciclopentolato®, por empregar um material que contém grupos funcionais diversificados em sua superfície e microporos que facilitam a ancoragem das espécies eletroativas. Em uma faixa de concentração de 48,03 a 725 ng mL⁻¹ o autor obteve limite de detecção 14,53 ng mL⁻¹, logo, foi possível desenvolver uma metodologia eletroanalítica com resultados equiparáveis aos dados obtidos por técnicas clássicas como a cromatografia líquida, para a determinação de ciclopentolato® em amostras de colírio oftalmológico.

Ainda, foi reportado por Javanshiri-Ghasemabadi et al (2023) o uso do material carbonáceo nitreto de carbono grafítico para a determinação de sulfatiazol e sulfapiridina em amostras de leite e mel, empregando a voltametria de pulso diferencial. De acordo com o autor o modificador utilizou promoveu a transferência de elétrons durante o processo redox, além

de ampliar a sensibilidade do sensor em comparação ao eletrodo de pasta de carbono que não continha modificador. Com um tempo de resposta inferior a 20s, foram obtidas recuperações na faixa de 86,5 a 101% e 90,2 a 109,3% para a sulfapiridina e sulfatiazol, respectivamente.

Recentemente, têm sido reportados estudos que investigam a modificação de sensores eletroquímicos utilizando biocarvão. Valenga et al (2024) modificaram eletrodos de pasta de carbono com biocarvão obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e os resultados demonstraram que o biocarvão produzido por pirólise a 400 °C apresentou uma resposta mais intensa na determinação de íons Cu^{2+} . Utilizando voltametria de pulso diferencial, na faixa de concentração de 1,0 a 15,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, foram obtidos limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) de 0,36 e 1,09 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, em amostras de água.

Sendo assim, os materiais carbonáceos enquanto modificadores de eletrodos de trabalho possuem um elevado potencial para a construção de sensores eletroquímicos extremamente seletivos, estáveis e reprodutíveis. Ainda, permitem o desenvolvimento de metodologias analíticas confiáveis e com tempo de análise extremamente curto. Com isso, o presente projeto buscou a aplicação destes materiais para a determinação de quinolina em amostras de efluentes têxteis (GADELHAK et al., 2023; JAVANSHIRI-GHASEMABADI et al., 2023).

2.3.2 Biocarvões

A classe dos biocarvões é empregada há décadas pelo fato de ser um material adsorvente. Estes são utilizados principalmente para a remoção de poluentes e micro poluentes de áreas degradadas, presentes no solo ou em corpos d'água. Também são aplicados para o tratamento de água em estações de tratamento de água (ETAs), e para a recuperação de resíduos gerados em indústrias de baixo, médio e grande porte (CARVALHO et al, 2021). Estudos realizados por Hossain et al (2020), elucidam as potencialidades destes produtos e os benefícios da exploração deste recurso para o tratamento de águas residuárias.

O uso de biocarvões vem sendo explorado exponencialmente e este material apresenta alto potencial para o desenvolvimento de novos produtos. Os estudos realizados por Majumder et al (2019) descrevem a produção de biocarvão a partir de resíduos de colheitas agrícolas. Então, o autor compara os teores de carbono orgânico no solo após aplicação dos resíduos (biomassa não processada) em uma área de cultivo e biocarvão na área restante. Como resultado, é observado que na área onde foi utilizado o biocarvão, haviam teores mais altos de carbono sequestrado no solo, o que pode ser benéfico para as futuras culturas a serem plantadas no local, além de diminuir o índice de carbono na atmosfera.

O biocarvão é um resíduo à base de carbono, derivado da biomassa, cujo arranjo espacial forma um hexágono, porém de acordo com os grupos funcionais do material de partida, esta estrutura pode ser alterada no processo de decomposição térmica, como exemplo desse processo pode-se citar a oxidação de álcoois.

A obtenção de biocarvões se dá pelo processo de pirólise, que é a decomposição térmica de biomassa em uma atmosfera controlada, na presença de pouco ou nenhum oxigênio. Existem alguns fatores importantes a serem controlados ao longo deste procedimento, sendo eles a rampa de aquecimento, o tipo de biomassa, a temperatura de reação, o tempo de permanência, tamanho das partículas e pressão (YAASHIKAA et al, 2020).

Determinados subprodutos formados nesse processo se encontram na fase gasosa, como CO, CO₂ e H₂, já na fase líquida estão os gases que sofreram condensação e na fase sólida pode-se identificar o biocarvão. A pirólise é também um mecanismo de oxirredução, por isso, é comum a alteração da superfície do biocarvão, após a redução/oxidação dos grupos funcionais (FÉLIX et al, 2018).

Alguns estudos relatam o uso de catalisadores durante o processo de pirólise, já que estes podem contribuir com a velocidade do processo e aumentar o rendimento de subprodutos desejados. Ainda, estes catalisadores podem auxiliar as semirreações que ocorrem ao longo da decomposição, ao formar diferentes tipos de grupos funcionais como ésteres e cetonas que na ausência do catalisador não seria possível, enriquecendo o material formado ao final do processo (KABAKCI et al, 2017).

No trabalho de Varma et al (2019) o autor aplicou o processo de pirólise em serragem, para a obtenção de biocarvão e após o processo de pirolise, que se deu entre 350-650°C com uma rampa de temperatura de 50°C/min em atmosfera de nitrogênio (N₂), foram realizadas caracterizações por meio de técnicas como FTIR (Fourier Transformed Infra Red), DRX (Difração de Raio-x) e MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). A partir dos resultados obtidos pelas técnicas de caracterização foram coletadas informações como o diâmetro das partículas, morfologia da biomassa e do biocarvão, densidade do biocarvão e bio-óleo, umidade e teor de cinzas. Ainda, o autor avaliou a composição elementar dos produtos, ao determinar as porcentagens de oxigênio (O), enxofre (S), nitrogênio (N), carbono (C) e hidrogênio (H). De acordo com as análises do biocarvão foi possível constatar que este possui porosidade mediana, contém matéria inorgânica e apresenta um pH de 8,3.

Além do uso de biocarvões no setor agrícola, é descrito no trabalho de Vivekanandhan (2018) o desenvolvimento de supercapacitores a partir de biocarvões, nanodispositivos presentes em células eletroquímicas de armazenamento de energia. Por seu alto teor de carbono,

o biocarvão é uma excelente alternativa sustentável para a substituição dos materiais condutores empregados tradicionalmente.

Foi reportada a síntese de biocarvão a partir da planta trepadeira *Pueraria montana*. O material obtido foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura e a partir dos resultados, Zhang et al (2020) afirmou que a estrutura deste biocarvão apresenta micropartículas com poros o que aumenta a capacidade adsorptiva do biocarvão, beneficiando a eletroanálise pois facilita o mecanismo de adsorção de analitos. Ainda, o material apresentou elevada área superficial efetiva, que também é uma vantagem para a detecção voltamétrica, já que acelera a capacidade de transferência de elétrons. Por fim, o eletrodo desenvolvido demonstrou excelente atividade eletrocatalítica para a determinação de clenbuterol, substância utilizada como broncodilatador e descongestionante, com um limite de detecção igual a $0,75 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Pelo fato da estrutura dos biocarvões ser rica em carbono, estes apresentam elevado potencial para a modificação de eletrodos de pasta de carbono. Como exemplo há o trabalho realizado por Chou et al (2023) onde se buscou construir um EPC utilizando biocarvão de casca de amendoim para a determinação de tetraciclina, um antibiótico de amplo espectro. A performance do eletrodo foi investigada na presença e ausência de interferentes e foram obtidas recuperações que variaram de 86,4 a 116%. Também, foi obtido um desvio padrão de 6% para os ensaios de repetibilidade, demonstrando a aplicação bem-sucedida deste material para a determinação de compostos orgânicos em amostras aquosas.

O biocarvão de palha de milho também é um dos exemplos de biocarvão com aplicação para a modificação de eletrodos, conforme relatado pelo estudo de Wang et al (2023). Com o objetivo de determinar cloranfenicol (antibiótico) em amostras de laticínios, o autor desenvolveu um material compósito utilizando biocarvão de palha de milho, foi possível constatar que o biocarvão é de fácil obtenção, apresenta estrutura rica em poros, área superficial significativa e boa condutividade elétrica. Em um intervalo de concentração de $5,0 \times 10^{-7}$ a $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ o sensor apresentou LOD igual a $2,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

Logo, devido à estrutura rica em carbono e à presença de grupos funcionais na superfície dos biocarvões, estes se dão como um material modificador com elevado potencial para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, que requerem alta condutividade elétrica e se beneficiam com a capacidade de adsorção deste material.

2.3.3 Biocarvão de Tucumã

O tucumã é o fruto da espécie de palmeiras *Astrocaryum aculeatum*, que possuem alta densidade populacional nas regiões do Amazonas, Pará e Amapá, por serem tradicionais em

climas tropicais. A exploração desta família de plantas vem beneficiando a população nas regiões citadas, pois apesar de não ser uma espécie domesticada, há algum tempo os microprodutores rurais reconheceram o valor e as aplicabilidades do fruto para a comercialização nos mais diversos polos da indústria (BASTOS et al., 2020).

A produção do fruto amazônico tucumã varia de 12 a 50 kg ano⁻¹, atingindo o máximo de produção de Janeiro a Abril, entretanto o seu consumo gera elevados volumes de resíduos. Este insumo tem aparência globular, amarela/laranja, textura suave, tamanho de 5 a 6 cm e é utilizado para a produção de vinhos, sorvetes e sucos, pelo seu perfil adocicado (AMORIM et al., 2024).

As indústrias de alimentos e de cosméticos utilizam elevadas quantidades de insumos vegetais, contribuindo em grande parte para a geração de resíduos que sem algumas etapas de processamento possuem baixo valor agregado e pouca aplicabilidade. O estudo realizado por Narasimmalu et al (2020) relata a produção de toneladas de resíduo alimentar pelas indústrias de processamento de frutas e vegetais, que não reaproveitam as sementes, cascas, talos e folhagens danificadas. O trabalho de Souyoul et al (2018) descreve o reaproveitamento de alguns resíduos alimentares ricos em nutrientes para a formulação de novos produtos cosméticos e os bioativos descritos podem apresentar potencial anti-inflamatório, antioxidante e antibacteriano.

Um dos métodos para a reutilização de resíduos orgânicos de frutos, ou biomassa, é a produção de biocarvão. Este material possui uma capacidade de decomposição extremamente baixa, o que pode favorecer sua aplicação no solo, reduzindo a decomposição dos nutrientes utilizados pelas plantas. Devido à sua alta porosidade, condutividade elétrica, estabilidade, baixo custo e biocompatibilidade, o biocarvão também é adequado para a construção de eletrodos (NG et al., 2020).

Além disso, o biocarvão é eficaz na remoção de poluentes como metais pesados, corantes e outras substâncias orgânicas tóxicas. O estudo de revisão realizado por Liu et al (2024) relata a importância da utilização de biocarvão para a remediação ambiental, já que este é um material de fácil obtenção e relativamente barato. Alguns dos mecanismos de adsorção de contaminantes emergentes em biocarvão são: interação cátion- π , interação eletrostática, complexação superficial, oxirredução e fisiosorção. Este material pode ser utilizado para a remoção de contaminantes como Au^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} e Os^{3+} , de sistemas aquosos (LIU et al., 2024).

O estudo realizado por Manzato et al (2017), propôs um novo método de extração de celulose da semente do tucumã, além de realizar a caracterização desta por meio de difração de

raio-x e microscopia de varredura eletrônica. A partir dos resultados, foram observados cristais em uma matriz não-cristalina, com tamanho de 20,0 Å. Ainda, por meio da técnica FTIR foi possível constatar que o material se tratava de celulose tipo II, com fibras micrométricas e espessura variada.

Apesar da potencialidade do biocarvão de tucumã como modificador na construção de eletrodos de pasta de carbono, por meio da pesquisa bibliográfica não foram encontrados estudos que relatem o uso deste para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Sendo assim, o presente trabalho buscou a determinação de quinolina em amostras de efluentes utilizando o biocarvão de tucumã como modificador do EPC.

REFERÊNCIAS

- ABEBE, H. A., DIRO, A., KITTE, S. A. Voltammetric determination of tryptophan at graphitic carbon nitride modified carbon paste electrode. **Heliyon**, vol. 9(10). (2023). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e21033>
- AHMAD, S. S., RAHI, M., RANJAN, V. Mefloquine as a prophylaxis for malaria needs to be revisited. **International Journal for Parasitology: Drugs and Drug Resistance**, vol. 17, 23–26, (2021).
- AJANI, O. O., IYAYE, K. T., ADEMOSUN, O. T. Recent advances in chemistry and therapeutic potential of functionalized quinoline motifs - a review. **RSC Advances** (Vol. 12, Issue 29, p. 18594–18614, (2022). <https://doi.org/10.1039/d2ra02896d>
- ALAMPANOS, V., SAMANIDOU, V. Current trends in green sample preparation before liquid chromatographic bioanalysis. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry** vol. 31, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100499>
- AL-QAHTANI, S. D. et al. Novel Zeolite Modified Carbon Paste Electrode for Differential Pulse Voltammetric Assay of Cyclopentolate hydrochloride. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 16, n. 6, p. 1–14, (2021).
- AMORIM, I. S., AMORIM, D. S., GODOY, H. T. (2024). Amazonian palm tree fruits: From nutritional value to diversity of new food products. **Heliyon**, vol. 10, issue 2, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24054>
- ANUAR, N. S., BASIRUN, W. J., SHALAUDDIN, M. A dopamine electrochemical sensor based on a platinum-silver graphene nanocomposite modified electrode. **RSC Advances**, 10(29), 17336–17344, (2020). <https://doi.org/10.1039/c9ra11056a>
- AZIZPOUR MOALLEM, Q.; BEITOLLAHI, H. Electrochemical sensor for simultaneous detection of dopamine and uric acid based on a carbon paste electrode modified with nanostructured Cu-based metal-organic frameworks. **Microchemical Journal**, v. 177, 1 jun. (2022).
- BAGHAYERI, M., AMIRI, A., FAYAZI, M. Electrochemical detection of bisphenol a on a MWCNTs/CuFe₂O₄ nanocomposite modified glassy carbon electrode. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 261, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124247>
- BALASUBRAMANIYAN, S., USHA MARY, T. M., & SWAMINATHAN, M. Microbial degradation of quinoline by immobilized bacillus subtilis. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, vol. 47, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2023.102604>
- BALUCHOVÁ, S. *et al.* Recent progress in the applications of boron doped diamond electrodes in electroanalysis of organic compounds and biomolecules – A review. **Analytica Chimica Acta**, Elsevier B.V., 24 out. (2019).
- BARD, A. J., & FAULKNER, L. R. Electrochemical methods : fundamentals and applications 2nd Ed, (2001). **John Wiley & Sons, Inc.**

BASTOS, R. R. C., DA LUZ CORRÊA, A. P., DA LUZ, P. T. S. Optimization of biodiesel production using sulfonated carbon-based catalyst from an amazon agro-industrial waste. **Energy Conversion and Management**, vol. 205, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112457>

BRETT, C. M. A., & BRETT., A. M. O. Electrochemistry - Principles, Methods and Applications. **Oxford University Press**, (1994).

BUI, V. H., RODRÍGUEZ-LÓPEZ, C. E., DANG, T. T. T. Integration of discovery and engineering in plant alkaloid research: Recent developments in elucidation, reconstruction, and repurposing biosynthetic pathways. **Current Opinion in Plant Biology** Vol. 74, (2023). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2023.102379>

CARIATI, L. S. S., BUORO, R. M. Evaluation of ionic natural deep eutectic solvents (NADES) modified binders towards the chemical properties of carbon paste electrodes. **Electrochemistry Communications**, vol. 109, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106605>

CARVALHO DIAS, L. et al. Nitrogen compounds as molecular markers: An overview of analytical methodologies for its determination in crude oils and source rock extracts. **Microchemical Journal** 1 set. (2020).

CHIKERE, C. O. et al. Electroanalytical determination of gallic acid in red and white wine samples using cobalt oxide nanoparticles-modified carbon-paste electrodes. **Microchemical Journal**, v. 160, 1 jan. (2021).

CHOU, C. M., DAI, Y. D., YUAN, C. Preparation of an electrochemical sensor utilizing graphene-like biochar for the detection of tetracycline. **Environmental Research**, 236, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116785>

ČIŽMEK, L., KOMORSKY-LOVRIĆ, Š. Electrochemistry as a screening method in determination of carotenoids in crustacean samples used in everyday diet. **Food Chemistry**, 309, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125706>

DIAS, L. C., BOMFIM BAHIA, P. V., NERY DO AMARAL, D. Nitrogen compounds as molecular markers: An overview of analytical methodologies for its determination in crude oils and source rock extracts. **Microchemical Journal** Vol. 157, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105039>

DONAR, Y. O., BILGE, S., BAYRAMOĞLU, D. Recent developments and modification strategies in electrochemical sensors based on green nanomaterials for catechol detection. **Trends in Environmental Analytical Chemistry** Vol. 41, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.teac.2023.e00223>

DU, H., XIE, Y., WANG, J. Nanomaterial-sensors for herbicides detection using electrochemical techniques and prospect applications. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry** Vol. 135, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116178>

FAHEEM, A., CINTI, S. Non-invasive electrochemistry-driven metals tracing in human biofluids. **Biosensors and Bioelectronics**, vol. 200, (2022).

<https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113904>

FALLAH, M. et al. An electrochemical sensor based on a carbon paste electrode for the determination of buserelin. **Analytical Methods**, v. 12, n. 1, p. 33–38, 7 jan. (2019).

FARIA, L. V., LISBOA, T. P., CAMPOS, N. DA S. Electrochemical methods for the determination of antibiotic residues in milk: A critical review. **Analytica Chimica Acta** Vol. 1173, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338569>

FATIMA, M., NABI, F., KHAN, R. H. Investigating the binding interaction of quinoline yellow with bovine serum albumin and anti-amyloidogenic behavior of ferulic acid on QY-induced BSA fibrils. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 313, (2024).. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.124076>

FÉLIX, C. R. de O., Júnior, A. F. A. de, Freitas, C. C., Pires, C. A. de M., Teixeira, V., Frety, R., & Brandão, S. T. Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41. **Matéria (Rio de Janeiro)**, vol. 22, (2018). <https://doi:10.1590/s1517-707620170005.0251>

FENTON, A. M., BRUSHETT, F. R. Using voltammetry augmented with physics-based modeling and Bayesian hypothesis testing to identify analytes in electrolyte solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 904, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115751>

FERREIRA, D. S. P., MURIE, V. E., DOS SANTOS, T. Recent advances in selective functionalization of quinolines. **Quimica Nova** vol. 44, issue 5, p. 599–615, (2021). <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170701>

FESTINGER, N. et al. Voltammetric Determination of an Anti-rheumatoid Drug Acemetacin on Graphite Flake Paste Electrode and Glassy Carbon Electrode. **Electroanalysis**, v. 33, n. 2, p. 314–322, 1 fev. (2021).

GADELHAK, Y., HAFEZ, S. H. M., MOHAMED, H. F. M.. Nanomaterials-modified disposable electrodes and portable electrochemical systems for heavy metals detection in wastewater streams: A review. **Microchemical Journal** Vol. 193, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109043>

GANESAN, M. S., RAJA, K. K., MURUGESAN, S., KUMAR, B. K. Synthesis, biological evaluation, molecular docking, molecular dynamics and DFT studies of quinoline-fluoroproline amide hybrids. **Journal of Molecular Structure**, vol. 1217, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128360>

GLINKA, M., WOJNOWSKI, W., WASIK, A. Determination of aminoglycoside antibiotics: Current status and future trends. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**. Vol. 131, (2020). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116034>

GUERRERO-RUBIO, M. A., HERNÁNDEZ-GARCÍA, S., GARCÍA-CARMONA, F. Consumption of commonly used artificial food dyes increases activity and oxidative stress in the animal model *Caenorhabditis elegans*. **Food Research International**, vol. 169, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2023.112925>

HOSSAIN, M. Z. et al. **Biochar and its importance on nutrient dynamics in soil and plant** Biochar Springer Science and Business Media, 1 dez. (2020).

JAVANSHIRI-GHASEMABADI, J., & SADEGHI, S. Facile fabrication of an electrochemical sensor for the determination of two sulfonamide antibiotics in milk, honey and water samples using the effective modification of carbon paste electrode with graphitic carbon nitride and manganese oxide nanostructures. **Journal of Food Composition and Analysis**, 120, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105294>

KABAKCI, S. B. Pyrolysis and combustion characteristics and kinetics of wood sawdust and wood sawdust hydrochar. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 39, n. 2, 1 mar. (2020).

KHAN, M. S., REHMAN, M. T., BHAT, S. A. Food additive dye (quinoline yellow) promotes unfolding and aggregation of myoglobin: A spectroscopic and molecular docking analysis. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 214, p. 216–226, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.01.090>

KHAN, N. A., SHIN, S., HWA JHUNG, S. Cu₂O-incorporated MAF-6-derived highly porous carbons for the adsorptive denitrogenation of liquid fuel. **Chemical Engineering Journal**, vol. 381, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122675>

KOBAYASHI, T., HOTTA, H., MIYAKE, T. Discovery of flometoquin, a novel quinoline insecticide. **Journal of Pesticide Science**, vol. 48(4), p. 168–174, (2023). <https://doi.org/10.1584/jpestics.D23-035>

LEWINSKA, G., SANETRA, J., MARSZALEK, K. W. Application of quinoline derivatives in third-generation photovoltaics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. Vol. 32, issue 14, p. 18451–18465, (2021). <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06225-6>

LI, Y. S., TSENG, W. L., LU, C. Y. Sensitive detection of quinoline-derivatized sitagliptin in small volumes of human plasma by MALDI-TOF mass spectrometry. **Talanta**, vol. 218, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121143>

LI, Y., LI, X., CUI, Z. Probing the toxic effect of quinoline to catalase and superoxide dismutase by multispectral method. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 293, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122449>.

LI, Y., XU, R., WANG, H. Recent Advances of Biochar-Based Electrochemical Sensors and Biosensors. **Biosensors**. Vol. 12, issue 6, (2022). <https://doi.org/10.3390/bios12060377>

LIU, C., BOLAN, N., RAJAPAKSHA, A. U. Critical review of biochar for the removal of emerging inorganic pollutants from wastewater. **Chinese Chemical Letters**, 109960, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2024.109960>

LONG, B., MACDONALD, A., LIANG, S. Y. Malaria: A focused review for the emergency medicine clinician. **American Journal of Emergency Medicine**. Vol. 77, p. 7–16, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.ajem.2023.11.035>

LU, Y. *et al.* A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. **Talanta**, Elsevier B.V., 1 fev. (2018).

LUO, Y. *et al.* A state-of-the-art review of quinoline degradation and technical bottlenecks **Science of the Total Environment**, 10 dez. (2020).

MA, Z. H., DONG, X. Q., LI, S. Molecular identification of nitrogen-containing aromatics for chemical separation from five fractions distilled from a high temperature coal tar. **Journal of the Energy Institute**, vol. 113, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.joei.2024.101534>

MAJUMDER, S. *et al.* Engineered biochar for the effective sorption and remediation of emerging pollutants in the environment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 1 abr. (2023).

MANZATO, L., RABELO, L. C. A., DE SOUZA, S. M. New approach for extraction of cellulose from tucumã's endocarp and its structural characterization. **Journal of Molecular Structure**, vol. 1143, p. 229–234, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.04.088>

MARELLA, A., TANWAR, O. P., SAHA, R. Quinoline: A versatile heterocyclic. **Saudi Pharmaceutical Journal**. Vol. 21, issue 1, p. 1–12, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2012.03.002>

MATADA, B. S., PATTANASHETTAR, R., YERNALE, N. G. A comprehensive review on the biological interest of quinoline and its derivatives. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, vol. 32, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2020.115973>

MATSUMOTO, M. *et al.* Carcinogenicity of quinoline by drinking-water administration in rats and mice. [s.l: s.n.].

MCKEEVER, C., CALLAN, S., WARREN, S. Magnetic nanoparticle modified electrodes for voltammetric determination of propellant stabiliser diphenylamine. **Talanta**, vol.238, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.123039>

MEGALE, J. D., DE SOUZA, D. New approaches in antibiotics detection: The use of square wave voltammetry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. Vol. 234, (2023). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2023.115526>

MURTADA, K., MORENO, V. Nanomaterials-based electrochemical sensors for the detection of aroma compounds - towards analytical approach. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. Vol. 861, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113988>

NARASIMMALU, A.; RAMASAMY, R.; Food Processing Industry Waste and Circular Economy. IOP Conference Series: **Materials Science and Engineering**. Vol. 955, issue 012089, (2020).

NASIMI, H., MADSEN, J. S., ZEDAN, A. H. Electrochemical sensors for screening of tyrosine and tryptophan as biomarkers for diseases: A narrative review. **Microchemical Journal**. Vol. 190, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108737>

NG, H. S., KEE, P. E., YIM, H. S. Recent advances on the sustainable approaches for conversion and reutilization of food wastes to valuable bioproducts. **Bioresource Technology**. Vol. 302, (2020). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122889>

NOVAIS, A. DOS S., ARANTES, L. C., ALMEIDA, E. S. Fast on-site screening of 3,4-methylenedioxyethylamphetamine (MDEA) in forensic samples using carbon screen-printed electrode and square wave voltammetry. **Electrochimica Acta**, vol. 403, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139599>

OLIVEIRA, T. M. B. F., RIBEIRO, F. W. P., SOUSA, C. P. Current overview and perspectives on carbon-based (bio)sensors for carbamate pesticides electroanalysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**. Vol. 124, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115779>

PAUK, V., KREJČÍ, M., LEMR, K. Unified chromatography – Mass spectrometry as a versatile tool for determination of food dyes. **Analytica Chimica Acta**, vol. 1157, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338401>

RAMÓN, J. E., MARTÍNEZ-IBERNÓN, A., GANDÍA-ROMERO, J. M. Characterization of electrochemical systems using potential step voltammetry. Part I: Modeling by means of equivalent circuits. **Electrochimica Acta**, vol. 323, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134702>

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., & CROUCH, S. R. Principles of instrumental analysis. 7a ed. (2014). **Sunder College Publisher**.

SOUYOUL, S. A.; SAUSSY, K. P.; LUPO, M. P. Nutraceuticals: A Review. **Dermatology and Therapy**, v. 8, n. 1, p. 5–16, (2018).

SUMANGALA DEVI, N.; HARIRAM, M.; VIVEKANANDHAN, S. Modification techniques to improve the capacitive performance of biocarbon materials. **Journal of Energy Storage**, 1 jan. (2021).

TAJIK, S., BEITOLLAHI, H.; NEJAD, F. G. Developments and applications of nanomaterial-based carbon paste electrodes. **RSC Advances**, vol. 10(36), p. 21561–21581, (2020).

THUE, P. S., UMPIERRES, C. S., LIMA, E. C. Single-step pyrolysis for producing magnetic activated carbon from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed and nickel(II) chloride and zinc(II) chloride. Application for removal of nicotinamide and propanolol. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 398, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122903>

VALENGA, M. G. P., GEVAERD, A., MARCOLINO-JUNIOR, L. H. Biochar from sugarcane bagasse: Synthesis, characterization, and application in an electrochemical sensor for copper (II) determination. **Biomass and Bioenergy**, vol. 184, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107206>

VARMA, A. K.; MONDAL, P. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 704–717, 1 jan. (2017).

WANG, R., LAN, X., ZHOU, T. Detection of chloramphenicol in dairy products based on biogas residue biochar based electrochemical sensor. **Journal of Food Composition and Analysis**, vol. 125, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105824>

YAASHIKAA, P. R. et al. A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. **Biotechnology Reports**, 1 dez. (2020).

YAMADA, H., YOSHII, K., ASAHI, M. Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals. **Electrochemistry**, vol. 90(10), (2022). <https://doi.org/10.5796/ELECTROCHEMISTRY.22-66082>

YUDAN ZHU *et al.* Sensitive Determination of Semicarbazide in Flour by Differential Pulse Voltammetry. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 74, n. 9, p. 913–919, 1 set. (2019).

ZHANG, D., CHEN, J., CHEN, X. An electrochemical reductive approach for selective determination of dopamine based on its reverse voltammetric preoxidation and intramolecular cyclization. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 946, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117752>

ZHANG, K., GE, Y., HE, S. Development of new electrochemical sensor based on kudzu vine biochar modified flexible carbon electrode for portable wireless intelligent analysis of clenbuterol. **International Journal of Electrochemical Science**, vol. 15, issue 7326–7336, (2020). <https://doi.org/10.20964/2020.08.92>

ZHAO, Z., ZHANG, J., WANG, W. Synthesis and electrochemical properties of Co₃O₄-rGO/CNTs composites towards highly sensitive nitrite detection. **Applied Surface Science**, vol. 485, p. 274–282, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.202>

ZIAEIMOGHADDAM, F.; AREFINIA, R. Investigation of the effect of doping/dedoping on the redox behavior of polyaniline film: Experimental and modeling approach. **Progress in Organic Coatings**, v. 170, 1 set. (2022).

SEGUNDA PARTE – ARTIGO 1

Norma NBR 6022 ABNT (2018)

1 INTRODUÇÃO

A quinolina é uma substância orgânica que pertence à classe dos alcalóides com peso molecular igual a $129,16 \text{ g mol}^{-1}$. Pode ser utilizada para a síntese de fármacos, produção de tintas, corantes alimentares e defensivos agrícolas dentre outros aditivos químicos (BALASUBRAMANIYAN et al., 2023). Entretanto, existem alguns riscos associados ao contato com a substância, sendo eles: hepatotoxicidade, potencial mutagênico e teratogênico (LUO. et al., 2023). Ainda, a quinolina pode se infiltrar nos lençóis freáticos por meio da lixiviação no solo e contaminar reservatórios de água assim como impactar a biodiversidade do local (USEPA – United States Environmental Protection Agency, 2001). Por fim, estudos em ratos indicam a toxicidade desta substância para concentrações na faixa de 0 a $6,19 \text{ mmol L}^{-1}$ (MATSUMOTO et al, 2018).

As agências regulamentadoras recomendam o uso de técnicas como a cromatografia gasosa (CG) e a cromatografia líquida de alta performance (CLAE) associadas à espectrofotometria de massas para a determinação de quinolina (LI et al., 2020; PAUK et al., 2021). Porém, existem algumas desvantagens associadas à análise cromatográfica, como por exemplo o uso de solventes orgânicos tóxicos e de alto custo, elevado tempo de análise, geralmente requer extenso preparo de amostras (que aumenta a probabilidade de erros) e por fim, promove a geração de elevados volumes de resíduos (ALAMPANOS et al., 2021).

Em contrapartida às técnicas citadas, tem-se as técnicas voltamétricas, que é um sistema relativamente simples e acessível, de baixo custo de aplicação, além de oferecerem alta sensibilidade e precisão (FARIA et al., 2021). Para o desenvolvimento de metodologias voltamétricas, são utilizados sensores eletroquímicos e estes podem ser modificados de forma relativamente simples e barata, contribuindo ainda mais para a detecção sensível e quantificação de substâncias (MURTADA, 2020).

O biocarvão é um dos materiais que vem sendo aplicado para a modificação de eletrodos de trabalho, com o objetivo de obter sinais mais reprodutíveis e construir sensores mais sensíveis e seletivos (DONAR et al., 2024). A produção de biocarvões é uma das formas de agregar valor aos resíduos da atividade agrícola, que são comumente descartados, promovendo uma prática ambientalmente sustentável (AMORIM et al., 2024). Trata-se de um material carbonáceo, com alta condutividade elétrica, obtido por meio da pirólise de biomassa e apresenta características como a alta adsorção que pode auxiliar na interação do analito com a superfície do eletrodo de trabalho (WANG et al., 2024).

No presente trabalho foi construído um eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão de tucumã (EPCM/BT) para avaliar o comportamento eletroquímico da quinolina e

realizar a quantificação desta em amostras de efluentes têxteis por meio das técnicas voltamétricas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais e soluções

O padrão de quinolina ($\geq 99,0\%$), os ácidos bórico (99,5%) e acético (99,0%), o cloreto de potássio (KCl, 99,0%) e a dimetilformamida (DMF, 99,8%) foram adquiridos da Sigma Aldrich (EUA). O ácido fosfórico ($\geq 85,0\%$) e o cloreto de amônio (NH_4Cl , 98,0%) foram adquiridos da Synth. O óleo mineral Nujol[®] (99,9%) foi adquirido da Hypera e o pó de grafite (99,9%) foi adquirido da Synth. O biocarvão de tucumã (BT) foi preparado a uma temperatura de 400°C, em fluxo de N_2 , e apresentou granulometria entre 0,106 e 0,355 mm. A solução padrão de quinolina foi preparada em dimetilformamida à temperatura ambiente, na concentração de 1,0 mol L⁻¹. A partir desta solução foram preparadas soluções diluídas na concentração de $1,0 \times 10^{-2}$, $1,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

2.2 Amostras

As amostras de efluentes têxteis foram cedidos pela Diretoria de Qualidade e Meio Ambiente da UFLA (DQMA-UFLA) (efluente 1), pelo Laboratório de Inorgânica do Departamento de Química da UFLA (efluente 2) e por uma indústria de produção de tecidos e papéis absorventes de São Gonçalo do Pará/MG (efluente 3).

2.3 Caracterização do biocarvão de tucumã

Para a caracterização do biocarvão foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), em um equipamento LEO EVO 40 XVP, com uma tensão de 20 KeV. A análise espectroscópica de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi efetuada em um equipamento da Bruker Vertex 70 V, com a faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹, resolução de 8 cm⁻¹ e 16 varreduras. A análise do potencial zeta do biocarvão foi realizada em um medidor Zeta Meter 3.0+, modelo ZM3-D-G (Zeta Meter Inc.), sendo realizadas 20 análises para a representação do potencial médio medido. A suspensão do biocarvão foi previamente moída abaixo de 37 µm, sedimentada e condicionada à temperatura de 22 °C por 2 horas, em pH de 2 a 12. As tensões foram aplicadas no intervalo de 75 a 200 mV.

2.4 Equipamentos e célula eletroquímica

As análises eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato µ-Autolab Type III (Metrohm[®]) e os dados foram coletados por meio do software NOVA 2.1 (Metrohm[®]). A célula

eletroquímica utilizada para execução dos experimentos possui um volume de 15 mL e composta por três eletrodos, sendo eles: o eletrodo auxiliar de fio de platina, o eletrodo de referência de Ag|AgCl|KCl_(sat.) e o eletrodo de trabalho de pasta de carbono modificado com biocarvão de tucumã (EPCM/BT).

2.5 Preparo do eletrodo de pasta de carbono modificada

As pastas de carbono modificadas (PCM) foram obtidas a partir da mistura do modificador (BT), grafite e óleo mineral, em proporções variando de 0-60% (m/m) para o grafite e BT, e 30-40% (m/m) para o aglutinante (Tabela 1). A escolha da melhor proporção das PCM, foi dada por meio de análises na modalidade de voltametria cíclica (CV), com eletrólito de suporte de solução tampão BR (0,02 mol L⁻¹) pH 2,0 com NH₄Cl (0,5 mol L⁻¹), contendo 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de quinolina. O sistema eletroquímico foi desaerado por cerca de 1 minuto em fluxo de N₂.

Tabela 1 – Proporção das pastas de carbono avaliadas.

Pasta	Grafite % (m/m)	Biocarvão de TC % (m/m)	Óleo mineral % (m/m)	-I _{pc} (μA)
1	70	0	30	9,31
2	60	10	30	12,11
3	50	20	30	13,95
4	40	30	30	18,07
5	30	30	40	11,43
6	20	40	40	6,43
7	10	50	40	-
8	0	70	30	-

Fonte: Autor (2024)

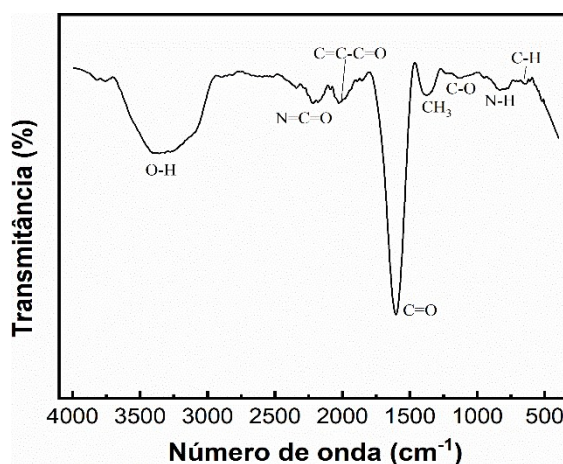
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do biocarvão de tucumã

O FTIR do BT apresentado na Figura 1 apresentou uma banda na região de 3450-3050 cm⁻¹ referente a grupos OH de álcoois e ácidos carboxílicos. A presença de anéis aromáticos no material pode ser comprovada pela presença de uma banda na região entre 1615-1598 referente a grupamento C=C e uma banda próxima a 700 cm⁻¹ referente aos grupamentos C-H de aromáticos. A banda na região de 875 cm⁻¹ é referente a grupos N-H de aminas e a banda na

região de 1250 cm^{-1} está relacionada a grupos C-O de álcoois e ácidos carboxílicos. A banda na região de 1400 cm^{-1} é referente a grupamentos metila, a banda na região 2000 cm^{-1} é referente grupamentos cetonas e a banda na região 2250 cm^{-1} é referente a grupos isocianatos ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) (SELVARAJOO et al., 2022). Essas bandas presentes no BT confirmam a presença de diversos grupos funcionais, que podem auxiliar nas interações eletrostáticas e intermoleculares entre o material e a molécula de quinolina (ZHANG et al, 2023).

Figura 1 – Espectro FTIR para o biocarvão de tucumã.

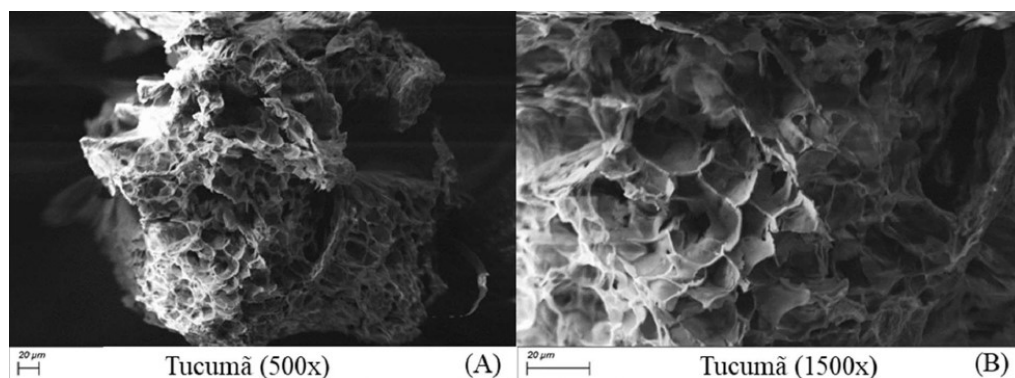


Fonte: Autor (2024)

O comportamento eletrocinético do BT avaliado pela análise de potencial zeta (material suplementar), mostrou que o BT apresenta carga superficial negativa em toda faixa de pH estudada (2 a 12). Esse resultado pode ser explicado devido a desprotonação dos grupos O-H de álcoois e ácidos carboxílicos, deixando a superfície carregada negativamente.

A avaliação morfológica do BT avaliada por SEM, apresentada na Figura 2, demonstrou que o BT apresentou estrutura porosa com aparência esponjosa, que é interessante para aplicação em sensores eletroquímicos, pois os poros permitem uma maior interação do analito com a superfície do material (ZHANG et al., 2020). A Figura 2A apresenta uma ampliação de 500x do material, enquanto, a Figura 2B apresentada uma ampliação de 1500x. Por meio da comparação entre as Figuras é perceptível a estrutura porosa do BT.

Figura 2 - Microscopia eletrônica de varredura do biocarvão de Tucumã em diferentes ampliações (A e B).



Fonte: Autor (2024)

3.2 Estudos voltamétricos

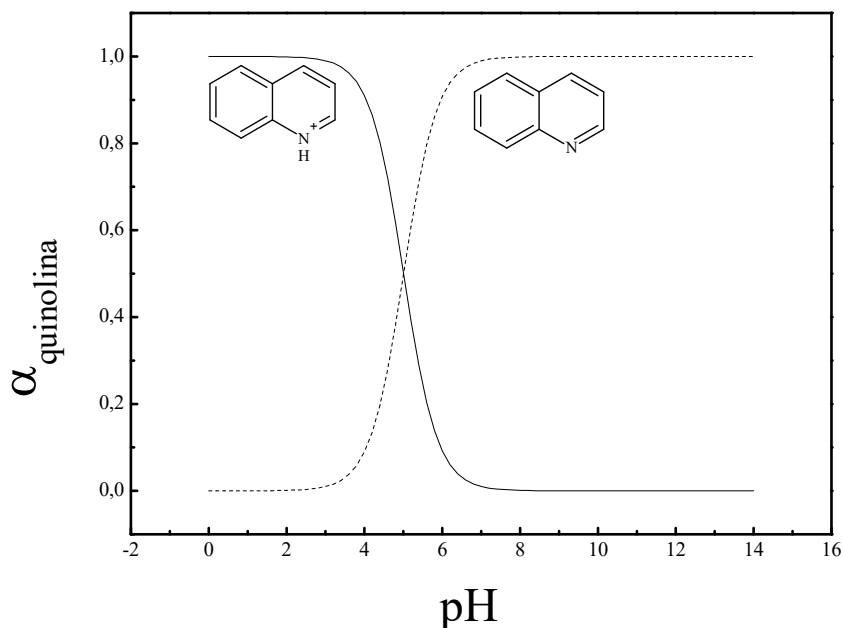
A faixa de pH investigada para a otimização variou entre 2 e 4 (Tabela 2). Em condições de pH mais ácido a concentração de íons H^+ é mais elevada, o que favorece o processo de redução da quinolina. De acordo com o diagrama de distribuição de espécies (Figura 3), a quinolina em pH ácido se encontra na sua forma protonada.

Tabela 2 – Ensaio de pH

pH	$-I_{pc}$ (μA)
2	15,48
2,5	10,81
3	6,47
3,5	4,80
4	3,82

Fonte: Autor (2024)

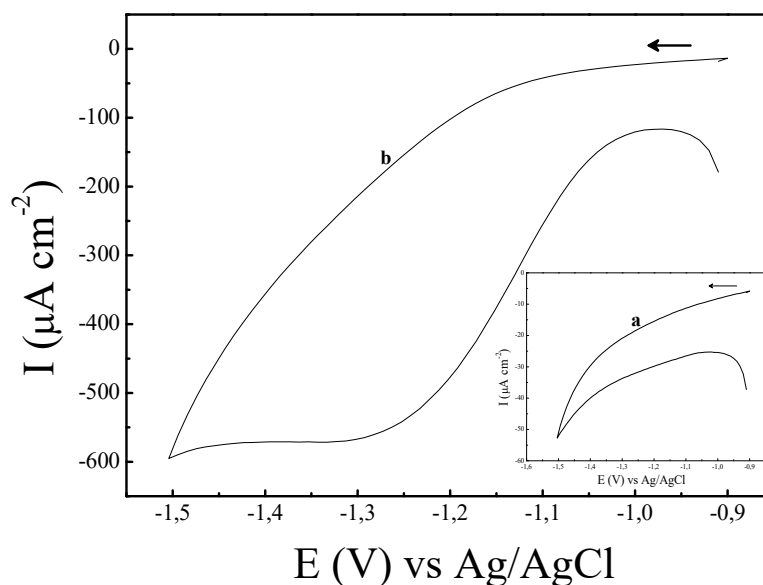
Figura 3 – Diagrama de distribuição de espécies para a quinolina.



Fonte: Autor (2024)

O comportamento eletroquímico da molécula de quinolina foi investigado via VC (Figura 4) utilizando o (EPCM/BT) em solução tampão BR $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2. É observado o processo de redução irreversível da quinolina, já que não há pico na varredura reversa no potencial de -0,9 a -1,5 V. O ensaio foi realizado por meio da submersão do EPCM/BT em 10,0 mL de uma solução de quinolina com concentração igual a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, por um período de 10 minutos (sem aplicação de potencial elétrico). Posteriormente o eletrodo foi transferido para a célula eletroquímica e realizada a leitura na modalidade VC e foi possível constatar que a quinolina sofre um processo de adsorção na superfície do EPCM/BT.

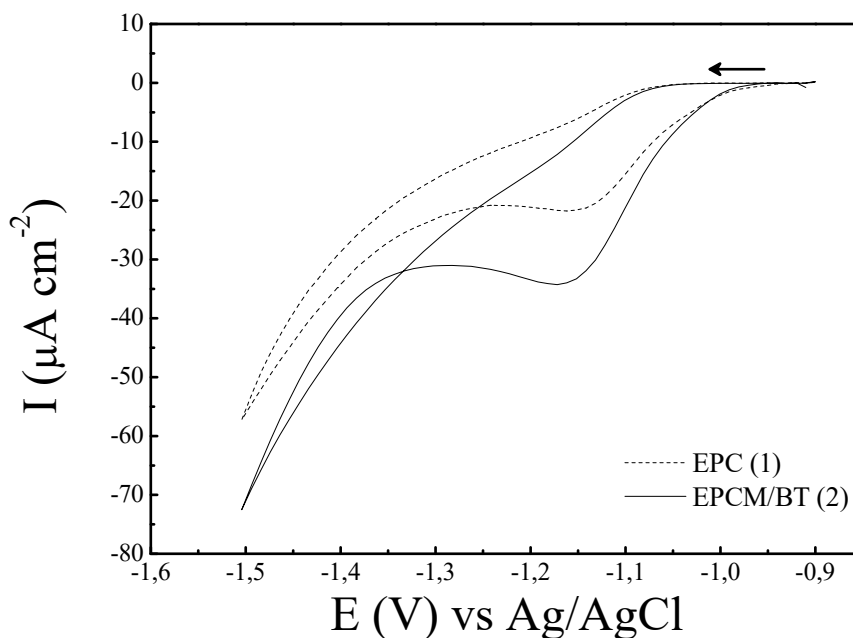
Figura 4 – Voltamogramas cíclicos de varredura em: (a) NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com solução tampão BR $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2 (b) após 10 minutos de imersão em solução $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de quinolina. EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autor (2024)

O EPCM/BT foi testado sob várias condições de preparação da pasta, para isso diversas proporções de grafite (0-60%), BT (0-60%) e óleo mineral (30-40%) foram avaliadas. Os resultados mostraram que, com a proporção de 40:30:30% (m/m/m) para a fabricação do eletrodo de trabalho (Figura 5-1), houve um aumento significativo na I_{pc} em relação às outras proporções e em comparação ao eletrodo de pasta de carbono sem modificador (Figura 5-2), houve um incremento de 94% na corrente de pico catódica. Esse aumento pode ser explicado pela carga negativa presente na superfície do BT e pela sua eletronegatividade, decorrente da dissociação dos grupos hidroxila de álcoois e ácidos carboxílicos, como demonstrado pelo FTIR. Além disso, outros grupos funcionais no BT ajudam nas interações eletrostáticas e intermoleculares, como a interação π - π e a ligação de hidrogênio, que ocorrem entre o material e a quinolina (ZHANG et al, 2023).

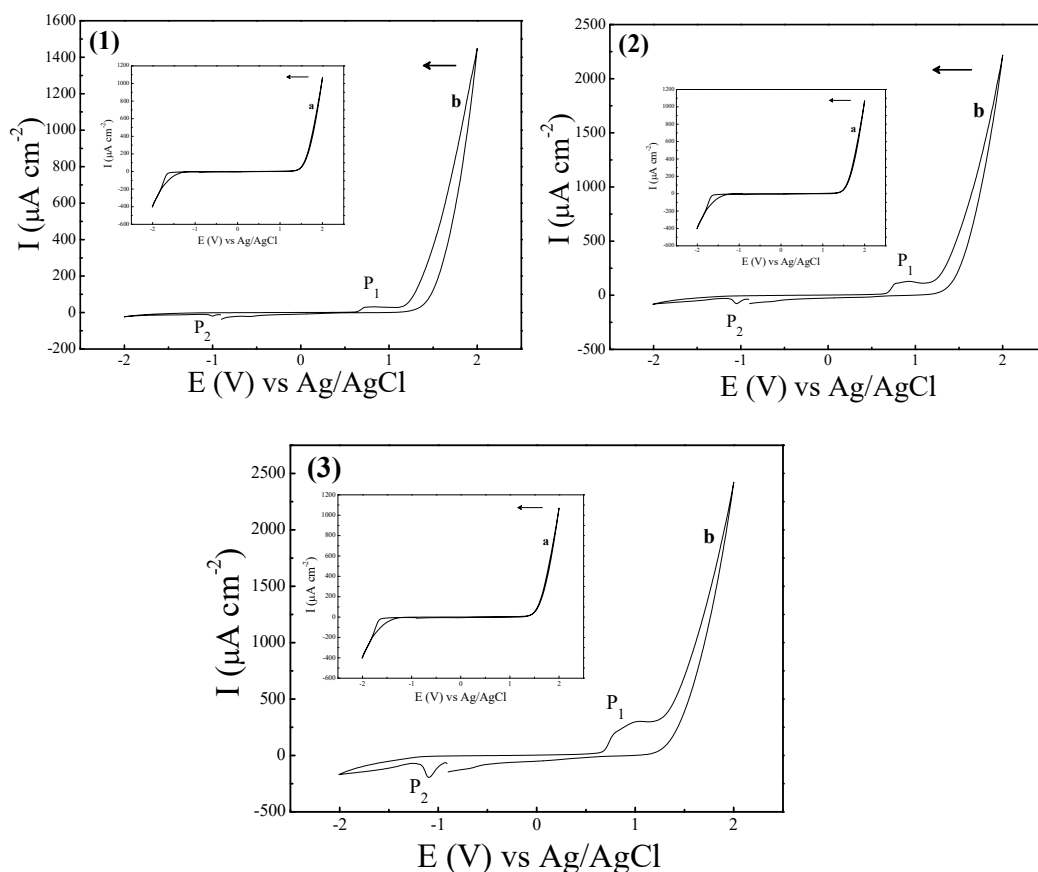
Figura 5 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução tampão BR 0,02 mol L⁻¹ pH 2, na presença de quinolina em concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, em (1) eletrodo de pasta de carbono (60:40 grafite:aglutinante) e em (2) eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão de tucumã (40:30:30 grafite: BT: aglutinante).



Fonte: Autor (2024)

O processo de transferência de carga foi avaliado para a molécula de quinolina, em um potencial de -2,0 a +2,0 V, nas velocidades de 10, 100 e 200 mV s⁻¹ e de acordo com a Figura 6 é possível identificar dois picos P₁ e P₂ correspondentes à oxidação e redução do analito, respectivamente. Por fim, a proposta de mecanismo para a redução da quinolina foi elucidada por Teixeira et al (2019).

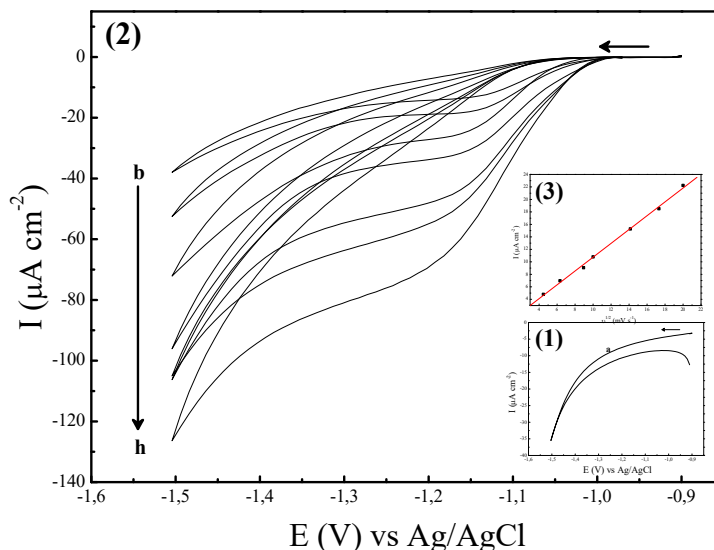
Figura 6 - Voltamogramas cíclicos em (a) NH_4Cl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com solução tampão BR $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2; (b) na presença de quinolina ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), em (1) 10, (2) 100, (3) 200 mV s^{-1} . Janela de potencial de -2 a +2 V. EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante).



Fonte: Autor (2024)

O estudo do transporte de massa da quinolina foi realizado utilizando VC em diferentes velocidades de varredura (v), variando de 20 a 400 mV s^{-1} . A relação entre a corrente de pico catódico (I_{pc}) e a raiz quadrada da v está ilustrada na Figura 7, por meio de uma regressão linear. Os resultados demonstraram um ajuste linear com um coeficiente de determinação (r^2) igual a 0,997, indicando que o transporte de massa da quinolina até à superfície do eletrodo ocorre predominantemente por difusão (GUYASA et al., 2024).

Figura 7 – Variação da $v^{1/2}$ com a I_{pc} (2) para a avaliação do processo de transferência de massa do sistema. Voltamogramas cíclicos (1) em NH_4Cl 0,5 mol L^{-1} acidificado com solução tampão BR 0,02 mol L^{-1} , pH 2,0, (b) 20, (c) 40, (d) 80, (e) 100, (f) 200, (g) 300 e (h) 400 mV s^{-1} , na presença de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} de quinolina, com a respectiva regressão linear em (3). Janela de potencial de -0,9 a -1,6 V. EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante).



Fonte: Autor (2024)

Os experimentos executados na modalidade DPV utilizaram as mesmas condições experimentais já otimizadas na CV, sendo estas: solução tampão BR 0,02 mol L^{-1} em NH_4Cl 0,5 mol L^{-1} pH 2, com o EPCM/BT (40:30:30 grafite:BT: aglutinante). Assim, foram otimizados os parâmetros utilizando a DPV, de acordo com a Tabela 3. Os valores seleccionados foram de 100 mV para a amplitude de pulso, 7 mV para o incremento de varredura, o tempo de modulação foi igual a 14 ms e o intervalo de tempo otimizado correspondeu a 75 ms.

Tabela 3 – Parâmetros avaliados e selecionados para a quantificação de quinolina via voltametria de pulso diferencial.

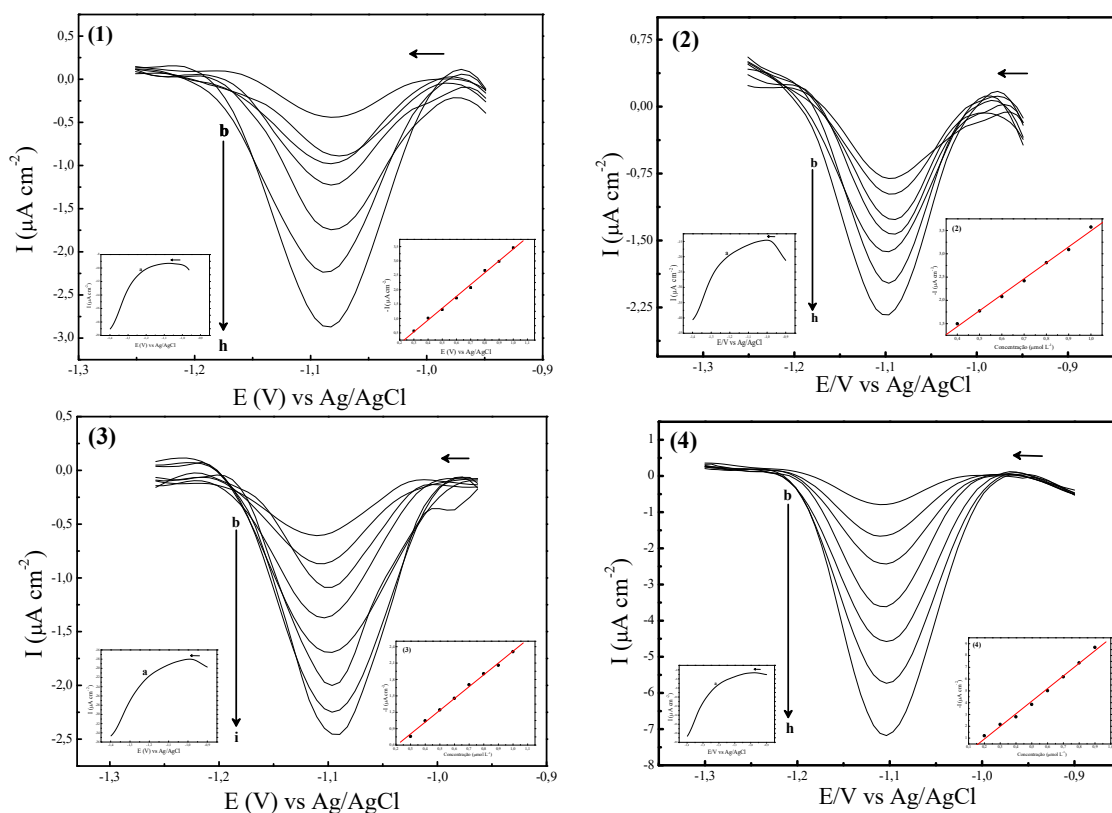
Parâmetro	Faixa avaliada	Valor selecionado
Amplitude de pulso (mV)	20 a 200	100
Incremento de varredura (mV)	1 a 20	7
Tempo de modulação (ms)	1 a 20	14
Intervalo de tempo (ms)	25 a 1000	75

Fonte: Autor (2024)

3.3 Determinação de quinolina em amostras de efluentes

A determinação de quinolina via DPV foi avaliada por meio da construção de curvas analíticas na ausência e presença de efluentes. Para a execução dos experimentos foi utilizada uma célula eletroquímica com volume de 10 mL de solução tampão BR 0,02 mol L⁻¹ contendo 0,5 mol L⁻¹ de NH₄Cl, em pH 2 e as curvas construídas na presença de efluente têxtil apresentavam 9,0 mL desta mesma solução em eletrólito, com o acréscimo de 1,0 mL de efluente têxtil. Os resultados obtidos estão destacados na Figura 8.

Figura 8 – Curvas analíticas construídas na ausência (1) e presença de efluentes têxteis (2), (3) e (4).



Fonte: Autor (2024)

Na Figura 8 - (1) é apresentada a curva analítica construída na ausência de efluente têxtil, em uma faixa de concentração de 0,3 a 0,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Foi obtido um coeficiente de determinação (r^2) de 0,995, LOD igual a 2,32 nmol L^{-1} e LOQ de 7,73 nmol L^{-1} .

Na Figura 8 – (2) está destacada a curva analítica construída na presença do efluente (1), em uma faixa de concentração de 0,4 a 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O coeficiente de determinação (r^2) obtido foi igual a 0,994, já o LOD calculado foi 3,28 nmol L^{-1} e o LOQ 5,46 nmol L^{-1} .

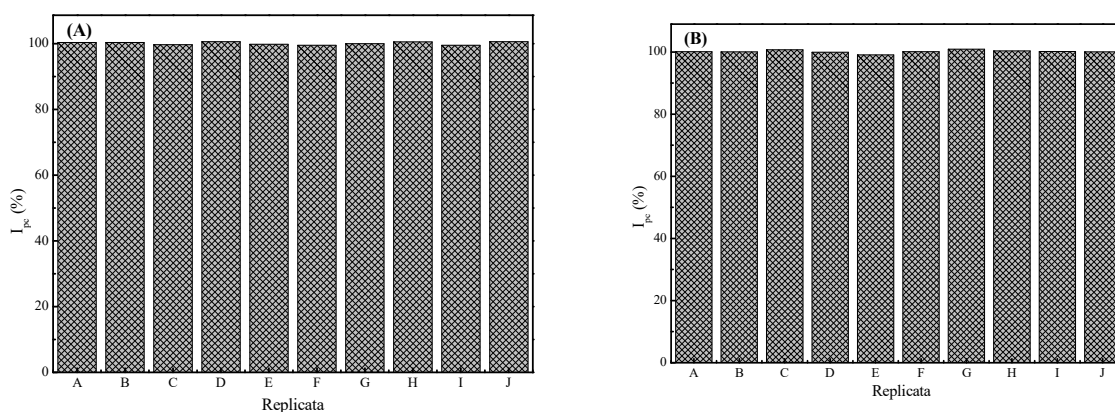
Em seguida, na Figura 8 – (3) e (4) são apresentadas as curvas analíticas construídas na presença dos efluentes (2) e (3), respectivamente. A curva (3) avaliou o intervalo de concentração de 0,3 a 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e a curva (4) investigou o intervalo de concentração de 0,2 a 0,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O coeficiente de determinação (r^2) para ambas as curvas foi de 0,996 e 0,992 respectivamente. Já os limites de detecção e quantificação foram, respectivamente, iguais a 2,48 e 8,26 nmol L^{-1} e 0,3648 e 1,22 nmol L^{-1} .

A partir das regressões lineares, foi calculado o efeito de matriz (EM) para cada efluente. Os efluentes (1), (2) e (3) apresentaram valores iguais a -31,31, -56,69 e 114,38%, respectivamente. Esses resultados indicaram efeito matriz médio para o efluente (1) e EM forte

para os efluentes (2) e (3) (HU et al, 2020). Ainda, as porcentagens de recuperação para os três efluentes se mantiveram próximas a 100%, variando de 98 a 100%.

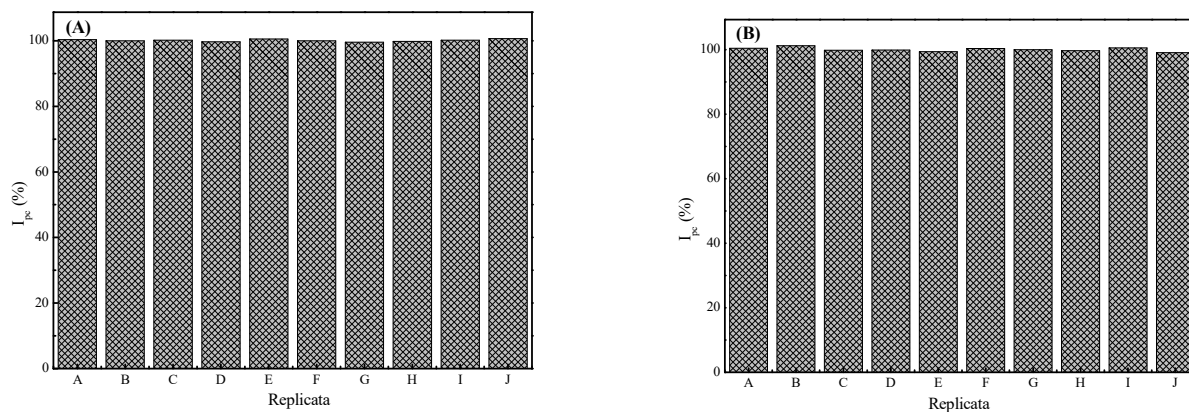
Por fim, a repetibilidade e reprodutibilidade do eletrodo construído foi avaliada. A repetibilidade (n=10) foi de 2,64% para o efluente 1, 1,19% para o efluente 2 e igual a 1,73% para o efluente 3. A reprodutibilidade (n=10) obtida para os efluentes 1, 2 e 3 foram de 1,45%, 1,05% e 2,16%, respectivamente (Figuras 9, 10 e 11). Os resultados indicaram uma variação pequena (<5%) das correntes de pico, demonstrando que o sensor possui uma alta repetibilidade e reprodutibilidade nas análises de quinolina em efluentes (ALVES et al, 2023).

Figura 9 – Porcentagens de recuperação das replicatas obtidas para os ensaios de repetibilidade (A) e reprodutibilidade (B) do efluente 1, por meio da voltametria de pulso diferencial (DPV) em tampão BR 0,02 mol L⁻¹, pH 2 e EPCM/BT 40:30:30 (grafite:BT:aglutinante).



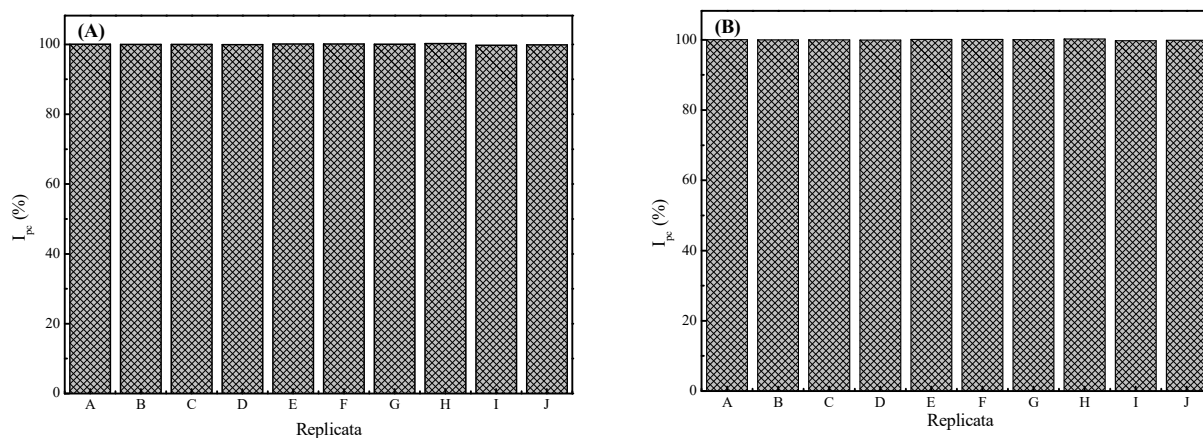
Fonte: Autor (2024)

Figura 10 – Porcentagens de recuperação das replicatas obtidas para os ensaios de repetibilidade (A) e reprodutibilidade (B) do efluente 2, por meio da voltametria de pulso diferencial (DPV) em tampão BR $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2 e EPCM/BT 40:30:30 (grafite:BT:aglutinante).



Fonte: Autor (2024)

Figura 11 – Porcentagens de recuperação das replicatas obtidas para os ensaios de repetibilidade (A) e reprodutibilidade (B) do efluente 3, por meio da voltametria de pulso diferencial (DPV) em tampão BR $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2 e EPCM/BT 40:30:30 (grafite:BT:aglutinante).



Fonte: Autor (2024)

4 CONCLUSÃO

O presente estudo propôs a modificação de um eletrodo de pasta de carbono com o biocarvão de tucumã, além disso, também buscou o desenvolvimento de uma metodologia na modalidade voltametria de pulso diferencial para a determinação de quinolina em amostras de efluentes têxteis. De acordo com os resultados obtidos, é possível afirmar que o sensor construído apresenta boa repetibilidade e reprodutibilidade para a identificação e quantificação do analito, além de demonstrar alta linearidade nas curvas analíticas construídas na ausência e presença de efluente. Ainda, o eletrodo modificado apresentou um acréscimo de 94% para a corrente faradaica quando em comparação ao eletrodo não modificado, o que indica que o biocarvão de tucumã é um material promissor para a modificação de sensores eletroquímicos, visto que pode promover mais facilmente os processos de oxirredução.

REFERÊNCIAS

- ALAMPANOS, V., SAMANIDOU, V. Current trends in green sample preparation before liquid chromatographic bioanalysis. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**. Vol. 31, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100499>
- ALVES, I.C.B., DOS SANTOS, J.R.N., MARQUES, E.P. Electrochemical sensor based on carbon nanotube decorated with manganese oxide nanoparticles for naphthalene determination. **Analytical Sciences**. Vol. 39, p. 1681–1692, (2023). <https://doi.org/ez26.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s44211-023-00374-w>
- AMORIM, I. S., AMORIM, D. S., GODOY, H. T., MARIUTTI, L. R. B., CHISTÉ, R. C., PENA, R. S., JUNIOR, Junior, S. B., CHIM, J. F. Amazonian palm tree fruits: From nutritional value to diversity of new food products. **Heliyon**. Vol. 10, issue 2, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24054>
- BALASUBRAMANIYAN, S., USHA MARY, T. M. M., & SWAMINATHAN, M. Microbial degradation of quinoline by immobilized bacillus subtilis. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, vol. 47, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2023.102604>
- ČIŽMEK, L., KOMORSKY-LOVRIĆ, Š. Electrochemistry as a screening method in determination of carotenoids in crustacean samples used in everyday diet. **Food Chemistry**, vol. 309, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125706>
- DONAR, Y. O., BILGE, S., BAYRAMOĞLU, D., ÖZOYLUMLU, B., ERGENEKON, S., & Sınağ, A. Recent developments and modification strategies in electrochemical sensors based on green nanomaterials for catechol detection. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, vol. 41, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.teac.2023.e00223>
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OF UNITED STATES OF AMERICA-USEPA - Integrated Risk Information System (IRIS), (2001). Disponível em <https://iris.epa.gov/ChemicalLanding/&substance_nmbr=1004>. Acesso em: 12 jan. 2024.
- FARIA, L. V., LISBOA, T. P., CAMPOS, N. S., ALVES, G. F., MATOS, M. A. C., MATOS, R. C., MUNOZ, R. A. A. Electrochemical methods for the determination of antibiotic residues in milk: A critical review. **Analytica Chimica Acta**, vol. 1173, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338569>
- GUYASA, J. N., BEYENE, T. T., ANSHEBO, S. T. Electrochemical syntheses and characterization of some polydyes and their application for the simultaneous determination of ascorbic acid and uric acid. **Journal of Applied Electrochemistry**. (2024). <https://doi.org/10.1007/s10800-024-02126-8>
- HU, Z. et al. Simultaneous determination of multiclass illegal dyes with different Acidic–basic properties in foodstuffs by LC-MS/MS via polarity switching mode. **Food Chemistry**, v. 309, (2020).
- LI, Y. S., TSENG, W. L., LU, C. Y. Sensitive detection of quinoline-derivatized sitagliptin in small volumes of human plasma by MALDI-TOF mass spectrometry. **Talanta**, vol. 218, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121143>

LI, Y., LI, X., CUI, Z., HE, F., ZONG, W., LIU, R. Probing the toxic effect of quinoline to catalase and superoxide dismutase by multispectral method. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 293, (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122449>

LUO, Y. et al. A state-of-the-art review of quinoline degradation and technical bottlenecks. **Science of the Total Environment**. 10 dez. (2020).

MAJUMDER, S. et al. Engineered biochar for the effective sorption and remediation of emerging pollutants in the environment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. 1 abr. (2023).

MEGALE, J. D., & DE SOUZA, D. New approaches in antibiotics detection: The use of square wave voltammetry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. Vol. 234, (2023). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2023.115526>

MURTADA, K., & MORENO, V. Nanomaterials-based electrochemical sensors for the detection of aroma compounds - towards analytical approach. **Journal of Electroanalytical Chemistry** Vol. 861, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113988>

OLIVEIRA, T. M. B. F., RIBEIRO, F. W. P., SOUSA, C. P., SALAZAR-BANDA, G. R., DE LIMA-NETO, P., CORREIA, A. N., & MORAIS, S. Current overview and perspectives on carbon-based (bio)sensors for carbamate pesticides electroanalysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, Vol. 124, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115779>

PAUK, V., KREJČÍ, M., & LEMR, K. Unified chromatography – Mass spectrometry as a versatile tool for determination of food dyes. **Analytica Chimica Acta**, vol. 1157, (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338401>

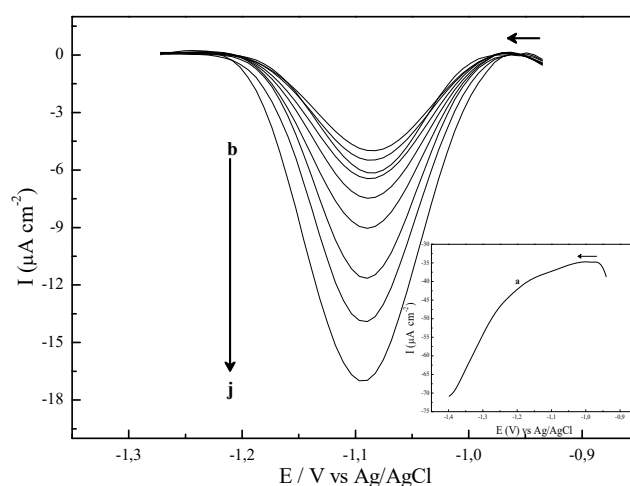
SELVARAJOO, A., WONG, Y. L., KHOO, K. S. Biochar production via pyrolysis of citrus peel fruit waste as a potential usage as solid biofuel. **Chemosphere**, vol. 294, (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133671>

TEIXEIRA, M. D.; FELIX, F. S.; THOMASI, S. S.; MAGRIOTIS, Z. M. *et al.* Voltammetric determination of organic nitrogen compounds in environmental samples using carbon paste electrode modified with activated carbon. **Microchemical Journal**, vol. 148, p. 66-72, Jul (2019).

ZHANG, X., & SUN, R. Construction of an electrochemical sensor for detection of nitrite by gold nanoparticles immobilized on biochar. **International Journal of Electrochemical Science**, vol. 18(8), (2023). <https://doi.org/10.1016/J.IJOES.2023.100219>

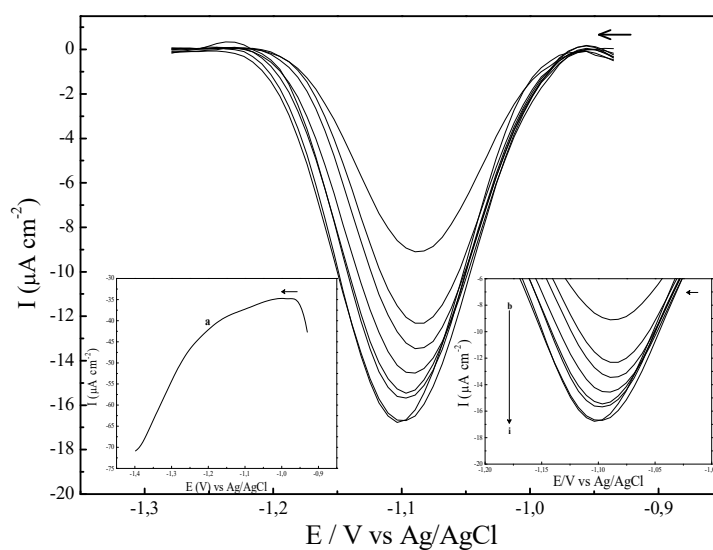
MATERIAL SUPLEMENTAR

Figura 1 – Voltamogramas da otimização do tempo de modulação na técnica de voltametria de pulso diferencial, a) em NH_4Cl acidificado com solução tampão BR $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2 e EPCM/BT 40:30:30 (grafite:BT:aglutinante), em b) 1, c) 3, d) 5, e) 7, f) 10, g) 13, h) 15, i) 17 e j) 20 ms na presença de quinolina em concentração igual a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.



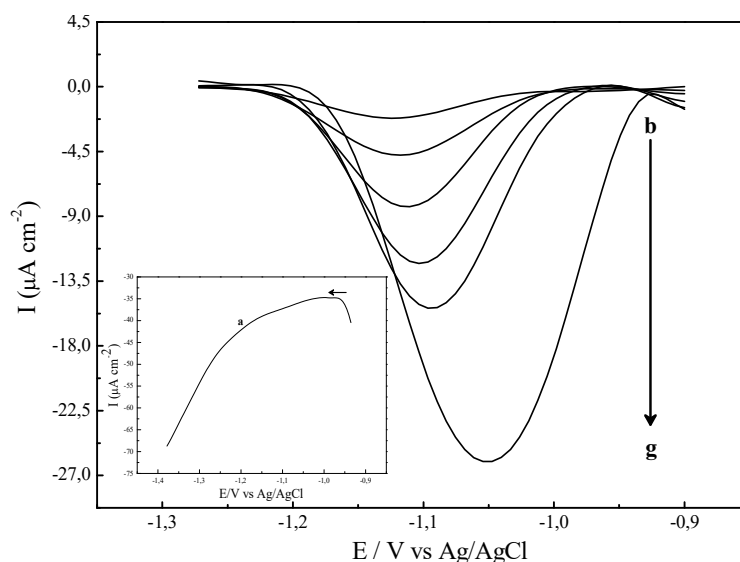
Fonte: Autor (2024)

Figura 2 – Voltamogramas da otimização do intervalo de tempo na técnica de voltametria de pulso diferencial, a) em NH_4Cl acidificado com solução tampão BR $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2 e EPCM/BT 40:30:30 (grafite:BT:aglutinante), em b) 25, c) 50, d) 75, e) 100, f) 250, g) 500, h) 750, i) 1000 ms na presença de quinolina em concentração igual a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.



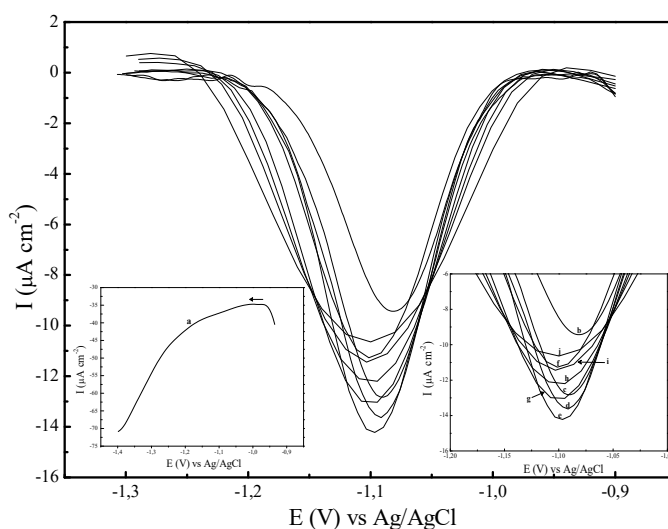
Fonte: Autor (2024)

Figura 3 – Voltamogramas da otimização da amplitude na técnica de voltametria de pulso diferencial, a) em NH_4Cl acidificado com solução tampão BR $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2 e EPCM/BT 40:30:30 (grafite:BT:aglutinante), em b) 20, c) 40, d) 60, e) 80, f) 100, g) 200 mV, na presença de quinolina em concentração igual a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: Autor (2024)

Figura 4 – Voltamogramas da otimização do incremento de potencial na técnica de voltametria de pulso diferencial, a) em NH_4Cl acidificado com solução tampão BR $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2 e EPCM/BT 40:30:30 (grafite:BT:aglutinante), em b) 1, c) 3, d) 5, e) 7, f) 10, g) 13, h) 15, i) 17 e j) 20 mV, na presença de quinolina em concentração igual a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: Autor (2024)

TERCEIRA PARTE

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando a proposta de modificação do eletrodo de trabalho com biocarvão de tucumã para aumentar a atividade eletrocatalítica, pode-se afirmar que houve um incremento de 94% na corrente de pico referente à redução da quinolina em comparação com o eletrodo de pasta de carbono não modificado.

Observa-se a aplicação de resíduos de biomassa provenientes do setor agrícola para a produção de modificadores eletroquímicos, os quais contribuem para a sensibilidade das metodologias eletroanalíticas. Esses resíduos, quando convertidos em biocarvão, oferecem uma alternativa sustentável e econômica aos materiais tradicionalmente utilizados, além de promover a valorização de subprodutos agrícolas. A utilização de biocarvão de tucumã, especificamente, destaca-se por potencializar a interação do eletrodo de trabalho com a quinolina, resultando em melhorias significativas na determinação de contaminantes orgânicos em matrizes aquosas.

Ademais, a metodologia desenvolvida permitiu a detecção e quantificação do contaminante orgânico quinolina em amostras aquosas na ordem de $\mu\text{mol L}^{-1}$, apresentando alta linearidade nos três efluentes analisados. Essa abordagem inovadora não só demonstra a eficácia do biocarvão de tucumã como modificador eletroquímico, mas também reforça a viabilidade de sua aplicação em análises ambientais. A alta sensibilidade obtida evidencia o potencial da metodologia para monitoramento de poluentes em diferentes efluentes, contribuindo significativamente para a área de controle de qualidade ambiental e conformidade regulatória.