



JULIANA GARCIA

**PREPARO E APLICAÇÃO DE ELETRODO DE PASTA
DE CARBONO MODIFICADO COM BIOCÁRVÃO DE
TUCUMÃ (*ASTROCARYUM ACULEATUM*) PARA
DETERMINAÇÃO DE PIRIDINA EM EFLUENTE
INDUSTRIAL UTILIZANDO TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS**

**LAVRAS – MG
2024**

JULIANA GARCIA

**PREPARO E APLICAÇÃO DE ELETRODO DE PASTA DE CARBONO
MODIFICADO COM BIOCÁRVÃO DE TUCUMÃ (*ASTROCARYUM ACULEATUM*)
PARA DETERMINAÇÃO DE PIRIDINA EM EFLUENTE INDUSTRIAL
UTILIZANDO TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS**

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

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

Prof.^a Dr.^a Tatiana Cardoso e Bufalo
Coorientadora

**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).**

Garcia, Juliana.

Preparo e aplicação de eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão de tucumã (*Astrocaryum Aculeatum*) para determinação de piridina em efluente industrial utilizando técnicas voltamétricas / Juliana Garcia. - 2024.

71 p.

Orientador(a): Adelir Aparecida Saczk.

Coorientador(a): Tatiana Cardoso e Bufalo.

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

Bibliografia.

1. Química. 2. Química analítica. 3. Eletroanalítica. I. Saczk, Adelir Aparecida. II. Bufalo, Tatiana Cardoso e. III. Título.

JULIANA GARCIA

**PREPARO E APLICAÇÃO DE ELETRODO DE PASTA DE CARBONO
MODIFICADO COM BIOCARVÃO DE TUCUMÃ (*ASTROCARYUM ACULEATUM*)
PARA DETERMINAÇÃO DE PIRIDINA EM EFLUENTE INDUSTRIAL
UTILIZANDO TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS**

**PREPARATION AND APPLICATION OF CARBON PASTE ELECTRODE
MODIFIED WITH TUCUMÃ BIOCHAR (*ASTROCARYUM ACULEATUM*) FOR
DETERMINATION OF PYRIDINE IN INDUSTRIAL EFFLUENT USING
VOLTAMMETRIC TECHNIQUES**

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

APROVADA em 15 de fevereiro de 2024

Prof.^a Dr.^a Zuy Maria Magriotis, UFLA

Prof. Dr. Tiago Almeida Silva, UFV

Prof.^a Dr.^a Tatiana Cardoso e Bufalo

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

Prof.^a Dr.^a Tatiana Cardoso e Bufalo
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2024**

*A Deus, Nossa Senhora das Graças e aos meus pais
que foram meu alicerce durante toda minha vida. E
a todos os meus familiares e amigos que sempre me
apoiam e acreditaram em minha vitória.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a Nossa Senhora das Graças, por tantas bênçãos recebidas durante minha vida acadêmica e por sempre ter me guiado nos momentos mais desafiadores da minha vida acadêmica e pessoal.

Agradeço também à Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Química (DQI), pela oportunidade de realizar minha graduação.

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

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

À minha professora orientadora Dra. Adelir Aparecida Saczk, por sua disponibilidade em ensinar e pelo apoio nos momentos difíceis. A minha coorientadora Tatiana Cardoso e Búfalo que apoiou e incentivou nos trabalhos realizados.

Ao Matheus por ter sido um amigo e um segundo orientador durante toda minha graduação e pós-graduação. Por ter me ensinado tantas coisas com paciência e dedicação, e acima de tudo por ser um dos meus maiores exemplos na UFLA.

A todos os técnicos e professores do DQI por trabalharem incansavelmente e nos proporcionar um ótimo aprendizado.

Aos meus pais, Marina e Francisco, por todo o amor e carinho, que foram cruciais para me ajudarem a chegar até esse momento.

Aos meus irmãos Eduardo e Gustavo, pelo apoio dado durante todos os momentos da minha vida. O amor de vocês é essencial para mim. Aos meus sobrinhos, Lara, Lucas, Luan e Laura, por todo o carinho e amor, proporcionando momentos especiais em minha vida. Espero sempre ser uma inspiração para vocês.

Às minhas tias Sirley e Dalva, por terem me acolhido em sua casa com muito carinho, por ter tido paciência durante esses oito anos de vida acadêmica, e sempre me incentivarem e darem forças em todos os momentos da minha vida.

Aos colegas do LAE e da UFLA, Gabriela, Marcela, Shayani, Danilo, Gabriel, Pedro, Thiago e Matheus pelas conversas descontraídas, conselhos e ajudas em diversos momentos do trabalho.

À minha amiga Nancy, pelas conversas e descontrações que foram essenciais nos momentos difíceis, me ajudando a seguir em frente. A todos meus familiares que torceram por mim e me colocaram em suas orações.

E a todos que de forma direta ou indireta me ajudaram nessa etapa da minha vida.

MUITO OBRIGADA!

RESUMO

A piridina é uma molécula nitrogenada heterocíclica pertencente a classe dos alcalóides, presente em plantas e no petróleo. Essa substância apresenta propriedades tóxicas, podendo causar doenças renais, hepáticas e levar a morte. No entanto, essa molécula é amplamente empregada em diversos setores industriais, gerando quantidades significativas de resíduos, que podem causar a contaminação de rios e solos. Por isso, a piridina é considerada um contaminante ambiental, fazendo-se necessário sua determinação em efluentes industriais. A determinação da piridina nesses efluentes pode ser realizada por meio de técnicas voltamétricas, que são rápidas e apresentam sensibilidade e limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) adequados para a quantificação deste composto. Para melhorar a seletividade e sensibilidade dessas técnicas modificações podem ser realizadas nos eletrodos de trabalho, utilizando materiais como o biocarvão, capaz de melhorar a interação do eletrodo com a molécula de interesse. Assim, o objetivo desse trabalho foi o desenvolvimento de um sensor eletroquímico de pasta de carbono modificado com biocarvão de tucumã (BT) para determinação de piridina em efluentes industriais. Para o desenvolvimento da metodologia, diferentes proporções de pastas foram avaliadas, sendo escolhida a proporção 40:30:30 de grafite:BT:aglutinante. O BT foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho, que demonstrou grande quantidade de grupamentos funcionais podendo auxiliar na interação da superfície do eletrodo com a piridina. A pasta de carbono modificada foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura, que apresentou diferenças na morfologia da pasta demonstrando a presença do modificador. A voltametria cíclica foi utilizada para caracterizar o processo de transferência de carga e massa do sistema eletroquímico, mostrando que a reação ocorre com a transferência de dois elétrons e se trata de uma reação irreversível controlado por difusão. A avaliação do eletrólito de suporte determinou o KCl acidificado com solução tampão BR em pH 2, como melhor eletrólito para a análise da piridina. Sob essas condições, o voltamograma obtido apresentou um pico de redução para a piridina, próximo a -1,50 V. Quatro curvas analíticas foram construídas, utilizando a voltametria de pulso diferencial, para o cálculo do efeito matriz (EM). A curva analítica na ausência de matriz apresentou boa linearidade com r^2 de 0,994, LOD de 25,0 nmol L⁻¹ e LOQ de 85,0 nmol L⁻¹. As curvas analíticas na presença de matriz apresentaram boas linearidades para os três efluentes com r^2 de 0,991, 0,997 e 0,995, respectivamente. Os LOD para os efluentes 1, 2 e 3 foram de 34,9, 5,5 e 36,8 nmol L⁻¹, respectivamente. Os LOQ foram de 116,6, para o efluente 1, 18,4 para o efluente 2 e 122,6 nmol L⁻¹ para o efluente 3. O EM, foi avaliado para os três efluentes, apresentando valores acima de 50,0%, indicando EM forte. A quantificação da piridina nos efluentes foi realizada utilizando as curvas matrizadas. O método apresentou recuperações próximas à 100% para os três efluentes. Os estudos de repetibilidade e reprodutibilidade do método apresentaram RSD%, próximos a 100% demonstrando que o método tem potencial aplicação na quantificação de piridina em efluentes têxteis.

Palavras Chave: Molécula Nitrogenada Heterocíclica; Resíduos Industriais; Contaminação de rios e solos; Eletrodos modificados; Biocarvão; Voltametria cíclica; Voltametria de Pulso Diferencial.

ABSTRACT

The pyridine is a nitrogen molecule heterocyclic belonging to the alkaloid class, find in plants and petroleum. This substance has toxic properties, can cause kidney and liver disease and lead to death. However, this molecule is widely used in several industrial sectors, generating significant quantities of waste, which can cause contamination of rivers and soil. Therefore, pyridine is considered an environmental contaminant. The determination of pyridine these effluents can be carried out using voltammetric techniques, which are fast and show sensitivity and limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) suitable for the quantification of this compound. To improve the selectivity and sensitivity of these techniques, modifications can be made to the working electrodes, using materials such as biochar, able of improving the interaction of the electrode with the molecule of interest. Thus, the aim of this work was the development of electrochemical sensor made of carbon paste modified with tucuma biochar (BT) for the determining pyridine in industrial effluents. To develop the methodology, different proportions of pastes were evaluated, with the 40:30:30 ratio of graphite: BT: binder being chosen. The BT was characterized by infrared spectroscopy, which demonstrated a large number of functional groups that could assist in the interaction of the electrode surface with the pyridine. The modified carbon paste was characterized by scanning electron microscopy, which showed differences in the morphology of the paste demonstrating the presence of the modifier. Cyclic voltammetry was used to characterize the charge and mass transfer process of the electrochemical system, showing that the reaction occurs with the transfer of two electrons and is an irreversible reaction controlled by diffusion. The evaluation of the supporting electrolyte determined KCl acidified with BR buffer solution at pH 2 as the best electrolyte for pyridine analysis. Under these conditions, the voltammogram obtained showed a reduction peak for pyridine, close to -1.50 V. Four analytical curves were constructed, using differential pulse voltammetry, to calculate the matrix effect (EM). The analytical curve in the absence of matrix showed good linearity with r^2 of 0.994, LOD of 25.0 nmol L⁻¹ and LOQ of 85.0 nmol L⁻¹. The analytical curves in the presence of matrix showed good linearity for the three effluents with r^2 of 0.991, 0.997 and 0.995, respectively. The LOD for effluents 1, 2 and 3 were 34.9, 5.5 and 36.8 nmol L⁻¹, respectively. The LOQ were 116.6 for effluent 1, 18.4 for effluent 2 and 122.6 nmol L⁻¹ for effluent 3. The ME was evaluated for the three effluents, presenting values above 50.0 %, indicating strong EM. Quantification of pyridine in effluents was carried out using matrix curves. The method showed recoveries close to 100% for the three effluents. The repeatability and reproducibility studies of the method showed RSD%, close to 100%, demonstrating that the method has potential application in the quantification of pyridine in textile effluents.

Keywords: Nitrogen Molecule Heterocyclic; Industrial effluents; Contamination of rivers and soil; Modified electrodes; Biochar; Cyclic Voltammetry; Differential Pulse Voltammetry.

SÚMARIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 OBJETIVOS.....	13
2.1 Objetivo geral	13
2.2 Objetivos específicos	13
3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 Piridina.....	14
3.2 Piridina em efluentes industriais	16
3.3 Técnicas voltamétricas.....	17
3.4 Sensores eletroquímicos e eletrodos modificados.....	21
3.5 Biocarvão	23
3.6 Biocarvão de Tucumã	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 Reagentes	26
4.2 Soluções	26
4.3 Amostras	26
4.4 Equipamento e célula eletroquímica	27
4.5 Eletrólito de suporte.....	27
4.6 Distribuição de espécies	27
4.7 Preparo e escolha da melhor proporção de pasta de carbono modificada	27
4.8 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	28
4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura	28
4.10 Estudo da molécula de piridina no sistema eletroquímico utilizando voltametria cíclica	29
4.11 Otimização dos parâmetros utilizando a técnica Voltametria de Pulso Diferencial	29

4.12	Quantificação e validação do método de determinação de piridina utilizando a técnica de Voltametria de Pulso Diferencial.....	30
4.12.1	Curva analítica na ausência de matriz.....	30
4.12.2	Curva analítica na presença de matriz	30
4.12.3	Validação do método de determinação de piridina em efluentes industriais.....	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	Estudo do comportamento eletroquímico da piridina frente ao eletrólito de suporte e o pH.....	31
5.2	Escolha da melhor proporção de pasta de carbono modificada para a determinação de piridina no eletrólito de suporte.....	34
5.3	Estudo da molécula de piridina no sistema eletroquímico utilizando voltametria cíclica	40
5.4	Otimização do método de quantificação (DPV)	45
5.5	Parâmetros analíticos de desempenho	51
5.6	Quantificação da piridina em efluentes	57
5.7	Repetibilidade e Reprodutibilidade do EPCM/BT	60
6	CONCLUSÃO	62
	REFERÊNCIAS.....	63

1 INTRODUÇÃO

A piridina é um alcalóide, que pode ser encontrado em plantas e no petróleo. Essa molécula apresenta propriedades tóxicas, no entanto ela é empregada em indústrias de pesticidas, corantes e drogas como solvente e/ou intermediário de reação (AKANBI; YUSOF; ABDULLAH; SULAIMAN *et al.*, 2017).

Por apresentar ampla gama de aplicação essa substância pode ser encontrada em resíduos industriais e petrolíferos, causando a contaminação de rios e solos devido a sua alta solubilidade, já que ela apresenta um nitrogênio em seu anel heterocíclico, deixando-a mais polar (AKANBI; YUSOF; ABDULLAH; SULAIMAN *et al.*, 2017; SAHARIAH; ANANDKUMAR; CHAKRABORTY, 2018; XU; ZHANG; ZHANG, 2018).

A *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) considera a piridina um contaminante ambiental, em razão das propriedades físico-químicas e poder de contaminação dessa molécula, sendo necessário seu controle em resíduos industriais (MA; BIAN; DING; WU *et al.*, 2017; SAHARIAH; ANANDKUMAR; CHAKRABORTY, 2018).

A técnica analítica recomendada pela USEPA para monitoramento desse contaminante é a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS). Essa técnica é utilizada, pois a piridina é volátil a altas temperaturas, apresentando ponto de ebulição próximo a 115°C, sendo essa molécula compatível com a técnica e o tipo de detecção. Além disso, a técnica apresenta boa sensibilidade e limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) apropriados para o monitoramento ambiental desse composto (MATSOSO; MUTUMA; BILLING; RANGANATHAN *et al.*, 2018; MICHALKIEWICZ; SKORUPA; JAKUBCZYK, 2021; TEIXEIRA; FELIX; THOMASI; MAGRIOTIS *et al.*, 2019).

Em contrapartida, técnicas como espectroscopia e voltametria, também podem ser utilizadas para quantificação dessa molécula, já que a piridina é solúvel em meio aquoso e estável a temperatura ambiente. Dentre essas técnicas, a voltametria tem ganhado destaque devido a sua instrumentação mais barata e simples, ausência de etapa de preparo de amostra e resposta mais rápida que a técnica GC-MS. Novas metodologias utilizando eletrodos de trabalho modificados, têm mostrado limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) e sensibilidade próxima à técnica recomendada de análise. Por esse motivo, as técnicas voltamétricas tornam-se viáveis para o uso no controle de contaminantes ambientais (MATSOSO; MUTUMA; BILLING; RANGANATHAN *et al.*, 2018; MICHALKIEWICZ; SKORUPA; JAKUBCZYK, 2021; TEIXEIRA; FELIX; THOMASI; MAGRIOTIS *et al.*, 2019).

Dentre os diferentes eletrodos de trabalho que podem ser utilizados nas técnicas voltamétricas está o eletrodo de pasta de carbono. Este eletrodo apresenta baixo custo, baixa corrente de fundo e resistência ôhmica, alta efetividade e fácil renovação da superfície do eletrodo. Além disso, modificações podem ser realizadas nos eletrodos, por meio de adições de materiais à mistura da pasta, melhorando a sensibilidade e seletividade do método (WENNINGER; BRAČIČ; ALEXANDER *et.al.*, 2021).

Dentre os materiais modificadores o biocarvão é um material atrativo na utilização em sensores eletroquímicos, pois além de ser um material obtido de matéria orgânica de resíduos, é um ótimo material carbonáceo que possui grande diversidade de grupos funcionais, que auxiliam na interação entre o analito e o eletrodo. Além disso, o biocarvão pode ser ativado promovendo o aumento da sua capacidade adsortiva, porosidade, área superficial e grupos funcionais melhorando o desempenho do sensor (DE ALMEIDA; ORESTE; MACIEL; HEINEMANN *et al.*, 2020).

Para a produção do biocarvão pode-se utilizar o tucumã, que é um fruto da região amazônica muito utilizado na culinária local, e que gera grande quantidade de resíduos devido ao descarte de grande quantidade de cascas desse fruto, fazendo o seu uso interessante para dar destino ambientalmente correto e agregar valor aos resíduos gerados (DIDONET; FERRAZ, 2014).

O biocarvão de tucumã produzido apresenta grande quantidade de grupos funcionais aromáticos, compostos oxigenados (cetonas, ésteres e éteres), parafinas e grupos naftênicos, sendo esses grupos importantes para melhorar a sensibilidade do sensor, devido a possibilidade de diferentes interações com os analitos (SANTOS; VIEIRA; MENDONÇA; NAPOLITANO *et al.*, 2017).

Levando-se em conta as boas características que o biocarvão de tucumã apresenta, o uso em sensores eletroquímicos se torna atrativo e nenhum trabalho foi verificado durante a realização da pesquisa bibliográfica. Por isso, o desenvolvimento de métodos voltamétricos utilizando esse material pode auxiliar na redução de resíduos, e no desenvolvimento de um método mais rápido e econômico para a quantificação de contaminantes como a piridina.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver um método voltamétrico, utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão de tucumã, para determinação de piridina em efluentes industriais, utilizando técnicas voltamétricas.

2.2 Objetivos específicos

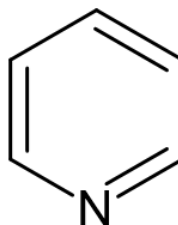
- a) Avaliar o comportamento eletroquímico da piridina utilizando o eletrólito KCl e NH₄Cl (0,1 mol L⁻¹) acidificado com solução tampão Britton Robinson (BR) 0,02 mol L⁻¹, em pH de 2 a 4;
- b) Estudar a distribuição de espécies na faixa de pH avaliado;
- c) Definir a melhor proporção da pasta de carbono contendo o biocarvão;
- d) Estudar a molécula de piridina no sistema eletroquímico utilizando voltametria cíclica;
- e) Definir as melhores condições eletroquímicas para a técnica de voltametria pulso diferencial (DPV) (step, modulação da amplitude, tempo de modulação e tempo de pulso);
- f) Validar o método desenvolvido, por meio da obtenção de parâmetros como linearidade da curva analítica, limite de detecção e quantificação e repetibilidade;
- g) Determinar a piridina em efluentes industriais por meio da DPV utilizando o eletrodo modificado.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Piridina

A piridina é uma molécula nitrogenada heterocíclica, de fórmula molecular C_5H_5N , e é composta por um anel heterocíclico de seis membros, contendo um átomo de nitrogênio substituindo um carbono, e insaturações por toda sua estrutura (Figura 1). Essa substância é solúvel em água e apresenta massa molar de $79,1 \text{ g mol}^{-1}$, densidade de $0,9819 \text{ g cm}^{-3}$, ponto de ebulição de $115,2^\circ\text{C}$ e pK_b de 8,96. Essa molécula pode sofrer oxidação por agentes oxidantes fortes e ser oxidada em altas temperaturas por oxigênio molecular e hidroperóxidos, além de ser um composto de alta estabilidade térmica (MAHMOOD; ALJAMALI, 2020; SILVEIRA, 2014; SUSHMA, 2017; ZALAT; ELSAYED, 2013).

Figura 1- Molécula de piridina



Fonte: Do autor (2024)

Essa molécula pertence ao grupo dos alcalóides, que são metabolitos secundários de plantas, produzidos a partir do triptofano e aminoácidos. A piridina também pode ser encontrada naturalmente no petróleo e em resíduos industriais, como resíduos farmacêuticos e gaseificação de coque. Ela pode ser sintetizada por duas outras moléculas o acetaldeído e a amônia, na presença de catalisadores ácidos, básicos, metais de transição e até mesmo zeólitas (AKANBI; YUSOF; ABDULLAH; SULAIMAN *et al.*, 2017; GRIGORIEVA; KOSTYLEVA; BUBENNOV; BIKBAEVA *et al.*, 2019).

Pelo fato de ser uma molécula com funções diversificadas a piridina pode ser empregada em vários setores industriais, para produção de pesticidas, corantes e drogas e por isso é encontrada com frequência em águas residuais industriais, como das indústrias de carvão e petróleo (AKANBI; YUSOF; ABDULLAH; SULAIMAN *et al.*, 2017; SAHARIAH; ANANDKUMAR; CHAKRABORTY, 2018; XU; ZHANG; ZHANG, 2018).

Por se tratar de uma molécula reativa a piridina apresenta diversos derivados que são muito utilizados em medicamentos, como o Sorafenib I e o BRN-103 V, derivado da nicotinamida, que são medicamentos eficazes contra o câncer (EL-NAGGAR; ALMAHLI; IBRAHIM; *et al.*, 2018). Outro derivado da piridina, a 1,2,3-triazol de imidazo-

[1,2-a]-piridina-3-carboxamidas também é usada em medicamentos para o tratamento da leishmaniose (NANDIKOLLA; SRINIVASARAO; KUMAR et.al., 2020).

No entanto, a dose de piridina e derivados deve ser controlada, já que em casos de altas dosagens a piridina pode causar hepatotoxicidade, doença renal crônica e levar até a morte. Segundo Pollock (1943), duas mortes por síndrome hepatorenal foram registradas após um estudo realizado em pacientes epiléticos. Os principais efeitos da inalação imediata de piridina são: vermelhidão no rosto, pulso e respiração acelerados, dor de cabeça temporal, tontura e sonolência. As doses mínimas de piridina recomendadas ainda não foram determinadas, mas sabe-se que doses maiores que 500mg/kg podem levar a morte (JONES, T. E.; SELBY P. R.; MELLOR C. S.; CHEAM, D. B., 2019).

A piridina apresenta diversas aplicações em setores industriais, mas sua toxicidade também preocupa profissionais da saúde e do meio ambiente, já que houve um aumento significativo da produção industrial nos últimos anos. Dentre as indústrias que mais descartam resíduos contendo piridina está a têxtil, que utiliza grande quantidade de água em sua linha de produção (RAMOS; CLÁUDIO; REZENDE; et.al., 2020).

Um trabalho realizado em 2023 por Wu e colaboradores realizou a determinação de piridina, anilina e nitrobenzeno em águas residuais de impressão e tingimento utilizando cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS). Para a piridina a faixa linear ficou entre 1,00µg/L e 30,0µg/L, com LOD de 0,93µg/L. As concentrações de piridina, detectadas nos efluentes variaram de 1,10µg/L a 1,13µg/L. As recuperações médias das amostras foram de 73,6% a 105,8%, com desvios padrão relativos (RSD%) de 5,9% a 14,2% (n=8), mostrando ser um método eficaz na quantificação de piridina em efluentes (WU; LAI; LU; LIN, 2023).

A piridina possui alta solubilidade em meios aquosos, devido ao nitrogênio em seu anel heterocíclico, contaminando facilmente águas subterrâneas (CHU; YU; WANG, 2018). Por isso, a United States Environmental Protection Agency (USEPA) a considera um contaminante ambiental. Os NHCs, como a piridina, apresentam potenciais carcinogênicos, mutagênicos e tóxicos, sendo seu potencial mutagênico aumentado com o número de anéis em sua estrutura. Além disso, estudos mostraram que a piridina e seus derivados levam ao desenvolvimento de problemas cardiológicos e descontrole da pressão arterial. Por isso, o tratamento dos efluentes industriais é muito importante para que não haja a contaminação do ambiente, e consequentes danos à saúde humana. (MA; BIAN; DING; WU *et al.*, 2017; SAHARIAH; ANANDKUMAR; CHAKRABORTY, 2018).

Os tratamentos mais utilizados para a remoção dos NHCs, são a degradação microbiológica, adsorção físico-química, degradação catalítica, biossorção e adsorção dos contaminantes (YANG; ZHANG; WANG; WANG *et al.*, 2019). No entanto, mesmo havendo o tratamento desses efluentes é necessário o monitoramento desses compostos para que haja um controle efetivo dos contaminantes no meio ambiente, porém, mesmo com a alta demanda, poucos trabalhos de determinação de piridina nesses resíduos foram encontrados. Dessa forma, torna-se necessário o desenvolvimento de metodologias eficientes para o controle deste contaminante nos efluentes industriais.

3.2 Piridina em efluentes industriais

Os NHCs, como a piridina, estão presentes nos efluentes industriais em uma concentração que varia entre 20-300 mg dm⁻³, podendo chegar a concentrações de até 600–1000 mg dm⁻³ em derramamentos de emergência. Segundo a USEPA, a concentração máxima permitida de piridina em águas residuárias é de 30 µg L⁻¹, e a concentração mínima que leva riscos a saúde humana é de 2130 µg L⁻¹. Por isso, o tratamento e a quantificação desses efluentes tornam-se imprescindível (SHI; XU; HAN; HAN, 2019; TEIXEIRA; FELIX; THOMASI; MAGRIOTIS *et al.*, 2019).

Para a remoção da piridina em efluentes, os principais métodos utilizados são: o tratamento biológico, tratamento de bioaumentação, processo de oxidação avançada (POA), oxidação catalisada por ozônio, fotocatalise e eletrocatalise (LIU; QIN; QIN, 2024).

Para degradação dos contaminantes em águas residuárias pode-se utilizar uma combinação dos métodos descritos. O trabalho realizado por Zhang, *et al.* (2021), mostra a utilização de biocarvão na adsorção de radicais livres produzidos durante o processo de oxidação avançada (POA). Resultados mostraram que o biocarvão foi um bom meio para ativação de oxidantes que geram radicais transitórios, como $\bullet\text{SO}_4^-$ e $\bullet\text{OH}$, visto que radicais livres centrados no carbono são mais reativos do que radicais livres centrados no oxigênio. Sendo assim, o trabalho mostrou que os biocarvões podem ser utilizados tanto em métodos físicos de adsorção, como em métodos químicos de degradação, podendo auxiliar na remoção de contaminantes ambientais (ZHANG; XU; LIU; WANG *et al.*, 2021).

No entanto, mesmo havendo a degradação dos contaminantes nos efluentes é necessário o controle dessas substâncias em águas residuárias, já que a maioria dos métodos de remoção de contaminantes não alcançam 100% de eficiência. Processos de remoção utilizando adsorção, por exemplo, apresentam no máximo 90% de eficiência sendo a técnica dependente muitas vezes de tratamento adicional (DUAN; TANAKA; KISHIDA; WATANABE, 2022). Órgãos

regulamentadores tem indicado o uso de cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) como técnica padrão de análise. No entanto, alguns trabalhos têm utilizado técnicas eletroquímicas como alternativa para quantificação dessas substâncias em amostras aquosas (TEIXEIRA; FELIX; THOMASI; MAGRIOTIS *et al.*, 2019).

Um trabalho realizado por Teixeira e colaboradores em 2019, mostra a utilização de voltametria cíclica (CV), voltametria de pulso diferencial (DPV) e voltametria de onda quadrada (SWV) para determinação de piridina e quinolina em amostras ambientais, utilizando um eletrodo de carbono modificado com carvão ativado. Para o estudo da reação eletroquímica, a CV foi utilizada para elucidar o mecanismo da reação e alguns parâmetros eletroquímicos envolvidos. A faixa linear de estudo variou de $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $0,9 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os LOD e LOQ do método foram de aproximadamente $0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $0,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. O método apresentou recuperações acima de 92% na quantificação de piridina e quinolina em amostras de gasolina e efluentes têxteis, mostrando-se promissor na determinação dos compostos nitrogenados em amostras ambientais (TEIXEIRA; FELIX; THOMASI; MAGRIOTIS *et al.*, 2019).

Portanto, o desenvolvimento de métodos voltamétricos de análises são importantes por se tratar de uma alternativa mais rápida, que utiliza menos reagentes e menos etapas de preparo de amostras, apresentando-se como um método com grande potencial de aplicação na identificação de contaminantes (TEIXEIRA; FELIX; THOMASI; MAGRIOTIS *et al.*, 2019).

3.3 Técnicas voltamétricas

Nos últimos anos o desenvolvimento de técnicas voltamétricas tem ganhado destaque por se mostrar eficiente na identificação e quantificação de analitos. Em termos de precisão, LOD e LOQ, seus parâmetros tem sido semelhantes às convencionais técnicas cromatográficas. No entanto, as técnicas voltamétricas se destacam devido o preparo de amostras mais simples ou até mesmo a ausência dessa etapa, aplicabilidade em diferentes tipos de amostras, equipamentos mais simples, uso de menor volume de solvente devido a utilização de células de tamanho pequeno, resposta rápida e seletiva e ótimo custo-benefício se comparado a outras técnicas como cromatografia e espectroscopia (MATSOSO; MUTUMA; BILLING; RANGANATHAN *et al.*, 2018; MICHALKIEWICZ; SKORUPA; JAKUBCZYK, 2021).

Nas técnicas voltamétricas é utilizada uma célula eletroquímica composta por um eletrólito suporte e três eletrodos, sendo eles, o eletrodo de trabalho (WE), eletrodo de referência (RE) e o contra eletrodo (CE). No WE ocorrerá a reação redox, esse eletrodo ficará ao lado do RE que irá ter um potencial constante para que o potencial do WE seja controlado,

além disso o potencial não deve passar pelo RE para que seu potencial padrão não seja variado. O CE ou eletrodo auxiliar servirá para fechar o sistema eletroquímico, já que nele ocorrerá a reação contrária ao do WE (WANG, 2000; YAMADA; YOSHII; ASAHI; CHIKU *et al.*, 2022).

Esse sistema irá mudar de acordo com a aplicação da técnica, pois o WE deve ser escolhido de acordo com a faixa de potencial em que o analito irá oxidar e/ou reduzir e com a compatibilidade de interação entre analito e eletrodo. Além disso, modificações podem ser realizadas na superfície do eletrodo de trabalho para deixar a detecção mais específica e/ou sensível (LU; LIANG; NIYUNGEKO; ZHOU *et al.*, 2018).

Além das modificações, outra forma de melhorar a sensibilidade é a utilização da voltametria de redissolução ou stripping, onde são realizadas duas etapas: a pré-concentração e a dissolução. Na primeira etapa, o analito é acumulado na superfície do WE por meio da reação de Faraday ou adsorção. No caso da reação de Faraday, o analito será reduzido ou oxidado sob a aplicação de um potencial, e então será depositado sob o WE. Já para a adsorção, o analito interage com os grupos funcionais da superfície do eletrodo, ficando sob o WE. Por fim, ocorre a dissolução do analito na solução eletrolítica por meio da aplicação de um potencial contrário ao aplicado na etapa de pré-concentração, medindo-se a corrente gerada nesse processo e associando ao analito de interesse (WANG; GAO; LI; WANG, 2020; LU; LIANG; NIYUNGEKO; ZHOU *et al.*, 2018).

Muitos trabalhos são relatados na literatura sobre essa técnica, um deles é o trabalho realizado por Li e colaboradores no ano de 2020, em que foi realizada a determinação de íon mercúrio (Hg^{2+}) em amostras de água, utilizando a voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial. Nesse estudo, um eletrodo de carbono vítreo modificado com grafeno reduzido dopado com nitrogênio (GCE-NRGO), foi utilizado como WE mostrando bons resultados analíticos. A faixa linear obtida variou de 1 a 800 nmol L^{-1} com uma sensibilidade de 2,69 $\mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$, e LOD de 0,58 nmol L^{-1} . Além disso, o método se mostrou seletivo para o Hg^{2+} , sendo que interferentes como Fe(III), Co(II), Ni(II), não se mostraram significantes na análise. Portanto, a utilização desse método em análises de águas naturais contaminadas pode apresentar bons resultados (LI; QIU; FENG; LI *et al.*, 2020).

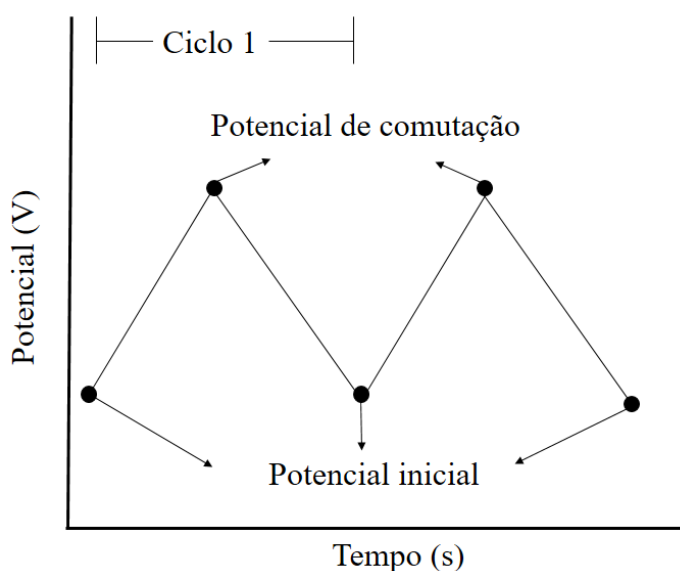
Outro trabalho realizado em 2019 por Itkes e colaboradores, apresentou boas respostas para a determinação de fenitroton (FT) em águas naturais e suco de laranja. Para esse estudo os autores utilizaram a voltametria de adsorção catódica de pulso diferencial, com um eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com nanochifres de carbono de parede simples (SWCNH) e zeína (ZE), como WE. O método apresentou boa resposta linear com variação entre 0,99 a 12 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com sensibilidade de 4,93 $\mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$, e LOD de 12 nmol L^{-1} , mostrando-se uma

técnica sensível e com grande potencial na determinação de FT em águas naturais e suco de laranja (ITKES; DE OLIVEIRA; SILVA; FATIBELLO *et al.*, 2019).

Dentre as técnicas voltamétricas utilizadas tanto modo stripping quanto de forma convencional, pode-se destacar a voltametria cíclica (CV) e a voltametria de pulso diferencial (DPV). Essas técnicas se diferem na forma em que os pulsos são produzidos e aplicados, o que leva a uma diferença na sensibilidade das técnicas sendo a DPV mais sensível que a CV (LU; LIANG; NIYUNGEKO; ZHOU *et al.*, 2018).

Na CV a varredura de potencial ocorre sob uma taxa de varredura constante, em que um potencial inicial é definido e após atingir um potencial de comutação a direção da varredura é invertida, finalizando a varredura no potencial inicial, conforme mostrado na Figura 2. Com a CV é possível também realizar caracterizações eletroquímicas, já que ela permite a realização de mais de um ciclo de potencial e a variação da velocidade de varredura tanto no sentido anódico quanto catódico (WANG, 2000).

Figura 2 – Representação do potencial em função do tempo aplicado para técnica de voltametria cíclica

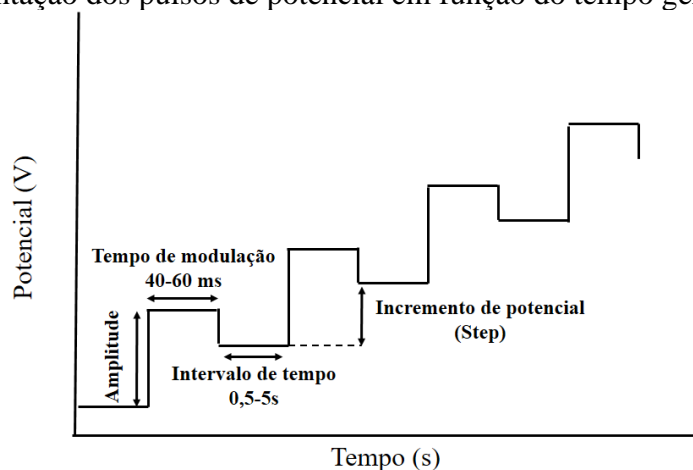


Fonte: Adaptado de Wang (2000)

No entanto, mesmo sendo uma técnica que consegue gerar muitas respostas a CV não apresenta boa sensibilidade para ser utilizada como técnica de quantificação, para tanto técnicas de pulso, como a DPV, tem sido empregadas na quantificação de espécies químicas (HOYOS-ARBELAEZ; VAZQUEZ; CONTRERAS-CALDERON, 2017).

Na DPV a corrente é medida por meio da diferença entre a corrente inicial e final de pulsos de potencial fixo aplicados a uma rampa linear de potencial. A aplicação do potencial na técnica de DPV é mostrado na Figura 3 (WANG, 2000).

Figura 3 – Representação dos pulsos de potencial em função do tempo gerados na DPV



Fonte: Adaptado de Wang (2000)

Os pulsos de potencial na DPV tem duração de cerca de 40 a 60 ms e os intervalos de pulso variam de 0,5 a 5 s. Os voltamogramas gerados nessa técnica apresentam picos de corrente onde a altura do pico gerado tem relação direta com a concentração do analito (WANG, 2000).

Como a corrente é medida em dois diferentes pontos a contribuição da corrente capacitiva é baixa o que diminui o sinal de fundo, além disso a resolução dos picos é mais alta. Na DPV as resoluções entre os picos podem ficar separados em cerca de 50 mV o que permite a análise simultânea de diferentes compostos (DU; XIE; WANG, 2021; HOYOS-ARBELAEZ; VAZQUEZ; CONTRERAS-CALDERON, 2017).

Portanto, devido a essas características muitos trabalhos podem ser desenvolvidos utilizando as técnicas de CV e DPV, dentre eles pode-se destacar o trabalho realizado por Cetinkaya et.al, 2021, em que os autores desenvolveram um método para determinação de axitinibe (AXT) em amostras farmacêuticas e biológicas, utilizando o eletrodo de carbono vítreo e diamante dopado com boro. A CV foi utilizada para caracterização eletroquímica do processo de oxidação do AXT. Para o método de quantificação foram realizadas duas curvas analíticas uma para o método de AdSDPV com o eletrodo de carbono vítreo, em uma faixa de $8,0 \times 10^{-8}$ a $2,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e outro com DPV com o eletrodo de diamante dopado com boro, com faixa linear variando de $6,0 \times 10^{-7}$ a $8,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Os LOD e LOQ para o primeiro método foi de 1,11 e 2,84 nmol L⁻¹, enquanto para o segundo método foi de 40,9 e 36,7 nmol L⁻¹, mostrando que o método de AdSDPV é mais sensível para a determinação de AXT. Para a quantificação em amostras farmacêuticas as recuperações médias foram de 103,67 e 102,36% para os métodos com carbono vítreo e diamante dopado com boro, respectivamente. Já para as amostras de soro sanguíneo e urina as recuperações foram em torno de 100% para todos os métodos. Portanto, os métodos avaliados se mostraram sensíveis na determinação de AXT,

sendo o uso da AdSDPV mais sensível para essa determinação (CETINKAYA; TOPAL; ATICI; OZKAN, 2021).

Outra aplicação dessas técnicas eletroquímicas foi realizada por Eisele e colaboradores no ano de 2019, em que foi desenvolvido um método para determinação simultânea de dopamina (DOP) e paracetamol (PAR), por meio da DPV, utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado com polissacarídeo carboximetil-botriosferano (CMB) e negro de fumo nanoestruturado (CB) (CMB-CB/GCE). Para a quantificação dos compostos fenólicos foram utilizadas as faixas lineares de 0.099 a 2.9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 0.70 a 19 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para a DOP e PAR, respectivamente. O LOD, LOQ para a DOP foram de 0,013 e 0,043 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e as repetibilidades inter e intra dia foram de 4,1 e 5,3%, respectivamente. Já para o PAR os LOD e LOQ foram de 0,11 e 0,36 $\mu\text{mol L}^{-1}$, e as repetibilidades foram de 4,5 e 6,9%. O método foi aplicado em amostras de urina, apresentando recuperações na faixa de 93,3 a 113%, mostrando-se eficaz na determinação da DOP e PAR em fluido biológico (EISELE; VALEZI; MAZZIERO; DEKKER *et al.*, 2019).

Como visto nessas técnicas a interação entre o analito e o eletrodo é muito importante, por isso modificações na superfície do sensor pode aumentar a interação analito/eletrodo, ajudando na sensibilidade do método. Portanto, o desenvolvimento de novos materiais para modificação de eletrodos pode ajudar no desenvolvimento de novos métodos analíticos de quantificação.

3.4 Sensores eletroquímicos e eletrodos modificados

As técnicas voltamétricas se baseiam na redução e/ou oxidação de espécies eletroativas na superfície do WE, por isso dentre outros parâmetros, como tipo de solvente, eletrólito de suporte e otimização de parâmetros eletroquímicos (potencial, velocidade de varredura, entre outros), faz-se necessário a escolha de um eletrodo de trabalho eficiente (MICHALKIEWICZ; SKORUPA; JAKUBCZYK, 2021).

Os eletrodos de trabalho (WE's) em voltametria devem atender a algumas condições como alta condutividade elétrica, grande área superficial, estabilidade mecânica, inércia a solventes e eletrólito de suporte, faixa de potencial ampla, corrente de fundo baixa, resposta reprodutível, não envenenamento da superfície do eletrodo pelas espécies contidas na célula eletroquímica e superfície de fácil regeneração (BONETTO; MUNOZ; DIZ; SACCO *et al.*, 2018; MICHALKIEWICZ; SKORUPA; JAKUBCZYK, 2021).

O primeiro WE produzido foi o eletrodo gotejante de mercúrio, que apresenta alta reprodutibilidade por ter sua superfície de trabalho sempre renovada, mantendo a dupla camada

elétrica da superfície constante. Além disso, a janela de potencial da região catódica é ampla, o que aumenta a sua gama de aplicação (LIPSKIKH; KOROTKOVA; KHRISTUNOVA; BAREK *et al.*, 2018; YOSYPCHUK; BAREK; FOJTA, 2006).

No entanto, esse eletrodo apresenta estreita faixa de potencial anódico, deslocando ainda mais essa faixa quando há presença de substâncias que formam complexos ou sais insolúveis com o mercúrio. Outro fato que vale ressaltar é a toxicidade do mercúrio, que fez esse eletrodo cair em desuso (LIPSKIKH; KOROTKOVA; KHRISTUNOVA; BAREK *et al.*, 2018; YOSYPCHUK; BAREK; FOJTA, 2006).

Para contornar essa situação outros eletrodos foram desenvolvidos como o eletrodo de pasta de carbono feito por Ralph N. Adams em 1958, o eletrodo de grafite produzido por Humphrey Davy ainda no século 19 para análise de metais alcalinos e eletrodos sólidos de ouro, platina, carbono vítreo, diamante dopado com boro, dentre outros (MICHALKIEWICZ; SKORUPA; JAKUBCZYK, 2021).

Para melhorar as propriedades desses eletrodos, pode-se fazer modificações em sua constituição, conferindo-os maior seletividade e sensibilidade. As modificações podem ser realizadas com diferentes materiais como complexos metálicos, nanopartículas de óxido metálico, nanotubos de carbono, biocarvões, entre outros (KALINKE; DE OLIVEIRA; SAN EMETERIO; GONZALEZ-CALABUIG *et al.*, 2019).

Para realizar essas modificações pode-se adicionar um modificador à pasta, ou realizar modificações na composição química do grafite ou aglutinante (WENNINGER; BRAČIČ; ALEXANDER *et al.*, 2021).

Em um trabalho feito em 2021, por Amerkhanova e colaboradores, a pasta de carbono foi modificada com óxido de ferro III, obtida por meio da carbonização de queratina animal extraída da lã de ovelha. Titulações potenciométricas utilizando o eletrodo modificado foram realizadas para quantificar íons ferro em soluções. O eletrodo foi preparado misturando 0,1g do modificador, 0,2g de grafite e 0,04 mL de alfabromoftaleno. Os estudos mostraram que em meio a íons Na^+ e NO_3^- , o eletrodo apresentou boa reprodutibilidade, e um limite de detecção (LOD) de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$, mostrando ser um sensor com potencial para aplicação em análises eletroquímicas (AMERKHAANOVA; SHLYAPOV; UALI; BELGIBAEVA, 2021).

No estudo realizado por Rahim *et al.* (2020) um eletrodo de pasta de carbono para reforço de quinolil grafite (Q/GRCPE) foi utilizado para quantificação de Cu (II), utilizando a voltametria adsortiva por redissolução. Para caracterizar a pasta de carbono e otimizar a metodologia de quantificação foram utilizados a microscopia eletrônica de varredura e a VC. A pasta apresentou grande área superficial e alta porosidade, permitindo a complexação com o

radical quinolil, o que garantiu maior sensibilidade ao método desenvolvido. Além disso, foi obtido alta recuperação e resultados reprodutíveis para a detecção em água encanada, água subterrânea e água do rio Nilo, com um limite de detecção (LOD) de $2,1 \times 10^{-11}$ mol L⁻¹ (RAHIM; AHMED; ESRAA; et.al., 2020).

Como visto nos trabalhos anteriores as modificações nos eletrodos podem aumentar a sensibilidade e seletividade dos eletrodos de trabalho, por esse motivo os materiais modificadores e suas formas de modificação devem ser cada vez mais estudados, para que metodologias mais eficientes sejam propostas. Dentre as opções de materiais está o biocarvão, que apresenta características importantes para o uso como modificador eletroquímico (DE ALMEIDA; ORESTE; MACIEL; HEINEMANN *et al.*, 2020).

3.5 Biocarvão

O biocarvão é um material constituído de carbono, preparado por meio da pirólise (processo de combustão em temperaturas elevadas sob a ausência ou pequenas quantidades de gás oxigênio) de matérias primas abundantes naturais, também conhecida como biomassa (SPANU; BINDA; DOSSI; MONTICELLI, 2020).

O processo de pirólise para obtenção de biocarvão ocorre em temperaturas entre 350 a 900°C, no entanto, para melhorar o rendimento, o grau de cristalinidade e aumentar a área superficial reativa do biocarvão, a pirolise é feita acima de 600°C. Temperaturas maiores que 900°C não são recomendadas, pois há uma diminuição significativa nos rendimentos dos produtos (SPANU; BINDA; DOSSI; MONTICELLI, 2020).

Além disso, o tipo de pirólise também influencia nos tamanhos das partículas e nos grupos funcionais presentes nos biocarvões. Quando produzido a partir da pirólise rápida (taxa de aquecimento $>2^\circ\text{C s}^{-1}$) o biocarvão apresenta pequenos tamanhos de partículas e grupos carboxílicos e hidroxila em sua superfície. Já quando produzido por pirólise lenta (taxa de aquecimento de 0,01 a 2°C s^{-1}) há a formação de partículas maiores e grupos aromáticos superficiais (SPANU; BINDA; DOSSI; MONTICELLI, 2020).

Outro elemento importante na produção do biocarvão é a escolha da matéria prima e de sua ativação, que influenciam nas propriedades e aplicações do material. A ativação do material carbonáceo pode ser realizada por ativadores físicos ou químicos. Para realizar a ativação física a matéria prima é pirolisada e depois ativada, já na ativação química a pirólise ocorre após a adição do ativador na matéria prima e o processo ocorre sob uma atmosfera inerte. A ativação pode conferir inúmeras propriedades para o biocarvão, como aumento da capacidade adsortiva,

porosidade, área superficial e introdução de diferentes grupos funcionais (DE ALMEIDA; ORESTE; MACIEL; HEINEMANN *et al.*, 2020).

Dentre as aplicações do biocarvão, o desenvolvimento de eletrodos de carbono modificados (CME) tem se destacado devido a sua versatilidade, baixo custo, simplicidade de produção e contribuição científica e ambiental dos diferentes biocarvões. As principais vantagens desses sensores são os altos valores de área superficial específica (*specific surface area*- SSA), tamanho de poro e compatibilidade para aplicação em diferentes sistemas eletrolíticos. Além disso, os biocarvões apresentam boa estabilidade eletroquímica, suportando meios ácidos e aplicações altas de potenciais, fatores estes são importantes nas análises eletroquímicas (DE ALMEIDA; ORESTE; MACIEL; HEINEMANN *et al.*, 2020; CRAPNELL; BANKS, 2023).

Um trabalho realizado em 2023, por Qu e colaboradores, mostra a aplicação de biocarvão de casca de tangerina modificado com nanocompósito de óxido de ferro / carbono dopado com nitrogênio na construção de um sensor eletroquímico para determinação de nitrito em amostras ambientais. Antes da pirólise o biocarvão foi tratado com KOH, etanol e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. O biocarvão produzido apresentou alta porosidade e grande quantidade de grupamentos funcionais. Para a quantificação do nitrito foram utilizadas as técnicas CV e de varredura linear (LCV). As faixas lineares para os dois métodos foram de 0,01 a 160,00 mmolL^{-1} e 0,10 a 190,00 mmolL^{-1} , respectivamente. O LOD para a CV foi de 0,32 μmolL^{-1} e para a LCV foi de 1,25 μmolL^{-1} . O eletrodo modificado com biocarvão apresentou boa detecção nas amostras solo, espinafre e mostarda, com recuperações variando entre 97,3 e 104,0% (QU; HU; LI, 2023).

Outro trabalho realizado por Sant'Anna e colaboradores (2020), apresentaram a utilização de biocarvão de aguapé com pasta de carbono e óxido de grafeno reduzido para a determinação de carbedazin. O trabalho utilizou a DPV como técnica para quantificação, apresentando resposta linear variando de 30 a 900 nmolL^{-1} , LOD de 2,3 nmolL^{-1} e LOQ de 7,7 nmolL^{-1} . As quantificações do carbedazin foram realizadas em amostras de suco de laranja integral enriquecido, folhas de alface, água potável e águas residuais. As determinações foram realizados de modo *in-situ* e *ex-situ*, sendo a metodologia *ex-situ* a que demonstrou melhores recuperações variando entre 77,7% a 122,0% (SANT'ANNA; CARVALHO; GEVAERD; SILVA *et al.*, 2020).

Portanto, o estudo de eletrodos utilizando biocarvões como modificadores eletroquímicos é de grande importância para o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos eficientes, pois eles podem auxiliar na detecção de diversos analitos em diferentes matrizes, além de agregar valor à resíduos orgânicos que podem ser prejudiciais ao meio ambiente. Um

exemplo de biomassa a ser utilizado para a produção de biocarvão é o tucumã, que pode ser produzido de todas as partes do fruto, e ser utilizado em diferentes sensores eletroquímicos devido a suas propriedades físicas e químicas (LIRA; BERRUTI; PALMISANO; BERRUTI *et al.*, 2013).

3.6 Biocarvão de Tucumã

O tucumã é um fruto da região amazônica, produzido pela palmeira da família *Arecaceae*, chamada *Astrocaryum aculeatum* Meyer. O fruto é utilizado na culinária local na fabricação de sorvetes, tortas, pizzas, entre outros. O tucumã apresenta alta concentração de carotenoides, antocianinas, beta-carotenoides, flavonoides e ácidos graxos insaturados, conferindo ao fruto propriedades anti-inflamatórias, antioxidante e antimicrobiana, podendo auxiliar no tratamento de câncer, doenças respiratórias, infecções, infestações e distúrbios do sistema digestivo (CABRAL; BERNARDES; PASSOS; DE OLIVEIRA *et al.*, 2020; GUEX; CASSANEGO; DORNELLES; CASOTI *et al.*, 2022).

Devido ao alto consumo desse fruto na região amazônica, o acúmulo de resíduos tem aumentado cada vez mais. Estudos realizados por Didonet (2014) mostraram que cerca de 270 toneladas de resíduos de tucumã são descartadas nas feiras de Manaus por ano. Já os resíduos industriais do fruto chegam a uma média mensal de 22,4 toneladas. Por isso, agregar valor a esse resíduo tem se tornado um desafio para ambientalistas (DIDONET; FERRAZ, 2014).

Uma forma de diminuir o acúmulo desses resíduos é a fabricação do biocarvão, estudos mostram que a semente de tucumã apresenta boas características para a produção do biocarvão, devido sua baixa umidade em torno de 7,19%, teor de cinza de 3,49%, alto valor de carbono fixo (aproximadamente 54,87%), que o confere um alto valor energético, podendo dessa maneira, utilizar a fração líquida proveniente do processo de pirólise como biocombustível (LIRA; BERRUTI; PALMISANO; BERRUTI *et al.*, 2013; SANTOS; VIEIRA; MENDONÇA; NAPOLITANO *et al.*, 2017).

O biocarvão de tucumã apresenta algumas propriedades que são interessantes para sua aplicação em sensores eletroquímicos, devido a presença de grupos funcionais aromáticos, compostos oxigenados (cetonas, ésteres e éteres), parafinas e grupos naftênicos (SANTOS; VIEIRA; MENDONÇA; NAPOLITANO *et al.*, 2017). Esses grupos funcionais conferem ao biocarvão características adsorptivas e favorecem as interações entre o analito e a superfície do sensor, o tornando um ótimo modificador eletroquímico (DE ALMEIDA; ORESTE; MACIEL; HEINEMANN *et al.*, 2020).

Portanto, a utilização do tucumã para produção de biocarvão tem se mostrado promissora para utilização como materiais adsorventes. Apesar de apresentarem propriedades importantes na aplicação em eletrodos, até o momento nenhum trabalho foi encontrado na literatura para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos utilizando este material, tornando-se um material atrativo para se estudar a determinação de piridina em efluentes industriais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

O padrão de piridina ($\geq 99,0\%$), os ácidos bórico (99,5%), e acético (99,0%) e o sal cloreto de potássio (KCl, 99,0%), foram adquiridos da Sigma Aldrich (EUA). O ácido fosfórico ($\geq 85,0\%$) e o sal cloreto de amônio (NH_4Cl , 98,0%) foram adquiridos da Synth. O óleo mineral Nujol® (99,9%) foi adquirido da Hypera, o pó de grafite (99,9%) foi adquirido da Synth. O biocarvão de tucumã (BT) foi cedido pelo Laboratório de Catálise e Biocombustível (LACAB) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), o material foi preparado à uma temperatura de 400°C , em fluxo de N_2 , e apresentou granulometria entre 0,106 e 0,355 mm (SANTOS, 2013).

4.2 Soluções

As soluções tampão Britton-Robinson (BR) foram preparadas na concentração de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, em pH variando de 2 a 4. A solução padrão de piridina foi preparada em água ultrapura fornecida pelo sistema de purificação Millipore-MilliQ (Milli-Q® Corporation Bedford, EUA) ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega$), à temperatura ambiente, na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A partir dessa solução, foram preparadas soluções diluídas na concentração de $1,0 \times 10^{-2}$, $1,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

4.3 Amostras

Os efluentes têxteis foram cedidos por uma indústria de produção de tecidos e papeis, de São Gonçalo do Pará, MG (efluente 1) e pela Diretoria de Qualidade e Meio Ambiente da UFLA (DQMA-UFLA) (efluente 2). O efluente de curtume (efluente 3) foi cedido pelo Laboratório de Inorgânica do Departamento de Química da UFLA.

O resíduo do efluente 1 não teve sua composição química especificada, mas sabe-se que essa indústria utiliza diferentes corantes para tingimento de tecidos e papeis. Já o efluente 2, continha dois corantes, vermelho de metila e verde de bromocresol, além de ácido bórico, álcool e ácido clorídrico. O resíduo de curtume (efluente 3) também não teve sua composição especificada, mas sabe-se que ele apresentava alta concentração de cromo hexavalente.

4.4 Equipamento e célula eletroquímica

O potenciostato utilizado nas análises foi o μ -Autolab Type III (Metrohm®) e os dados foram coletados por meio do software NOVA 2.1 (Metrohm®). As análises foram realizadas em uma célula eletroquímica de 15 mL composta por três eletrodos. O eletrodo auxiliar foi de fio de platina, o eletrodo de referência foi de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$ e o eletrodo de trabalho foi o de pasta de carbono modificado com biocarvão de tucumã (EPCM/BT). O EPCM/BT foi montado em um eletrodo com haste de teflon de 7,0 cm de comprimento, diâmetro interno de 3,0 mm, comprimento interno de 2 mm e área de 32,97 mm². Esse arranjo foi utilizado tanto para as análises por CV quanto DPV.

4.5 Eletrólito de suporte

Para a escolha do melhor eletrólito de suporte foram realizados testes com as soluções tampão BR (pH 2 a 4), em uma concentração de 0,02 mol L⁻¹. Os testes foram feitos pela CV, em uma faixa de potencial variando de -1,2 a -1,9 V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{KCl}_{\text{sat}})$, com velocidade de varredura (v) de 100 mVs⁻¹. A célula eletroquímica continha 10 mL de solução eletrolítica (KCl ou NH₄Cl) na concentração de 0,5 mol L⁻¹, na presença de 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de piridina. Todas as análises foram realizadas após a desaeração do sistema eletroquímico com N₂, por cerca de 1 minuto. O eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão de tucumã em uma proporção de 30% tucumã, 40% grafite e 30% aglutinante foi utilizado como eletrodo de trabalho.

4.6 Distribuição de espécies

Para o estudo das espécies presentes no sistema eletroquímico foi feito um gráfico de distribuição de espécies da piridina, utilizando as planilhas eletrônicas (excel e origin). O gráfico foi obtido por meio da constante de dissociação da piridina ($\text{pK}_b=8,96$), encontrada na literatura. Por meio do diagrama de distribuição de espécies foram obtidas as espécies em equilíbrio e a fração dissociada dessas espécies nos diferentes pH (SILVEIRA, 2014).

4.7 Preparo e escolha da melhor proporção de pasta de carbono modificada

As pastas de carbono modificadas (PCM) foram obtidas misturando o modificador (BT) ao grafite e ao óleo mineral, em um vidro de relógio, homogeneizando a pasta por cerca de 1 minuto com auxílio de uma espátula, nas proporções pré-determinadas, conforme indicados no trabalho de Teixeira et.al. (2019). As proporções de pastas estão indicadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Proporção de pastas de carbono estudadas

Pastas	% Grafite (m/m)	% Biocarvão de Tucumã (m/m)	% Aglutinante (m/m)
1	60	0	40
2	60	10	30
3	50	20	30
4	40	30	30
5	30	30	40
6	20	40	40
7	10	50	40
8	0	60	40

Fonte: Do autor (2024)

Os testes foram realizados por meio da CV, com eletrólito suporte de KCl (0,5 mol L⁻¹) acidificado com tampão BR (0,02 mol L⁻¹) em pH 2, contendo 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de piridina. O sistema eletroquímico foi desaerado por cerca de 1 minuto em fluxo de N₂. A janela de potencial utilizada foi de -1,2 a -1,9V vs. Ag|AgCl (KCl_{sat}), com v de 100 mV s⁻¹.

4.8 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A fim de analisar os grupamentos funcionais presentes no BT foi realizada a análise por FTIR, por Refletância Total Atenuada (ATR), em uma faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 8 cm⁻¹ e 16 varreduras. A análise foi realizada no LABMAI-UFLA em um equipamento da Bruker Vertex 70 V.

4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para obter informações sobre a morfologia das pastas com e sem modificação foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras. O aparelho utilizado foi o LEO EVO 40 XVP. Foram realizadas análises da pasta de carbono sem modificador (60% grafite e 40% aglutinante) e com 30% de BT (60% grafite, 30% BT e 30% aglutinante), as amostras foram colocadas sobre um suporte de alumínio coberto com fita de carbono e avaliadas com uma tensão de 20 KeV.

4.10 Estudo da molécula de piridina no sistema eletroquímico utilizando voltametria cíclica

Os estudos do comportamento cíclico da piridina foram realizados em eletrólito suporte contendo KCl 0,5 mol L⁻¹ acidificado com solução tampão BR 0,02 mol L⁻¹ em pH 2. Os testes foram realizados após a desaeração do eletrólito de suporte com N₂, por cerca de 1 minuto. O EPCM/BT foi utilizado na proporção de 40% de grafite, 30% de BT e 30% de aglutinante.

Para estudar o processo de transferência de massa da piridina frente ao EPCM/BT, foram realizados 5 ciclos de varredura, sem a limpeza mecânica da superfície do eletrodo de trabalho, em uma janela de potencial variando de -1,0 a -1,8 V vs. Ag|AgCl|KCl_(sat), com velocidade de 100 mVs⁻¹, contendo uma concentração de piridina de 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹.

A fim de estudar a interação do analito na superfície do EPCM/BT foi realizado um teste de adsorção. Para isso, foi obtido um voltamograma do eletrólito de suporte com o EPCM/BT, em seguida, o eletrodo foi submerso, por 10 minutos, sem aplicação de potencial, em uma solução estoque contendo piridina, na concentração de 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹. Após esse tempo foi realizada uma nova leitura, para avaliar se houve adsorção na superfície do eletrodo de trabalho.

Foi realizado também o estudo do processo de transferência de carga da molécula de piridina, para avaliar se o processo é reversível, quasi-reversível ou irreversível e propor o mecanismo de redução da piridina frente ao EPCM/BT. Para tanto, foram realizadas varreduras em uma faixa de potencial variando de -1,0 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat) até -2,0 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat), seguindo em sentido oxidativo até 2,0 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat), terminando o ciclo em -1,0 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat). Para esse teste foram realizadas varreduras em três v de 10, 100 e 200 mVs⁻¹, com uma concentração de piridina de 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹.

O teste de velocidade de varredura foi realizado para avaliar tanto a transferência de carga quanto a transferência de massa da piridina no sistema eletroquímico. Para isso, a v foi variada de 30 a 500 mVs⁻¹, em uma faixa de potencial variando de -1,2 a -1,7 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat). A concentração de piridina utilizada no teste foi de 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹.

4.11 Otimização dos parâmetros utilizando a técnica Voltametria de Pulso Diferencial

Para as análises em DPV foram avaliados o incremento de varredura (step) na faixa de 1 a 25 mV, a amplitude de pulso (A) de 20 a 500 mV, o tempo de modulação (t) de 1 a 20 ms e intervalo de tempo (Δt) de 0,025 a 1,0 s. A escolha foi feita com base na maior corrente de pico catódica (I_{pc}), menor alargamento de pico e ruído. Os testes foram realizados em KCl 0,5 mol L⁻¹ acidificado com solução tampão BR 0,02 mol L⁻¹ em pH 2. A faixa de potencial

utilizada foi de -1,0 a -1,7 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat). A concentração de piridina utilizada para este teste foi de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

4.12 Quantificação e validação do método de determinação de piridina utilizando a técnica de Voltametria de Pulso Diferencial

Para a quantificação e validação do método de determinação de piridina em efluentes industriais foram construídas curvas analíticas na presença e ausência dos efluentes, e foram calculados os parâmetros analíticos de desempenho além da análise de repetibilidade e reprodutibilidade do método. Para tanto, foram utilizados o eletrólito suporte contendo KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com solução tampão BR $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 2, e o EPCM/BT na proporção de 40% de grafite, 30% de BT e 30% de aglutinante. A faixa de potencial analisada foi de -1,2 a -1,7 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat). Os testes foram realizados após a desaeração do eletrólito de suporte com N₂, por cerca de 1 minuto. O step, a amplitude de pulso, o tempo de pulso e o intervalo de tempo utilizados foram de 10 mV, 200 mV, 1 ms e 0,1 s, respectivamente.

4.12.1 Curva analítica na ausência de matriz

A curva analítica foi realizada, em uma faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, por meio de adições sucessivas de uma solução estoque de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de piridina.

4.12.2 Curva analítica na presença de matriz

A curva analítica matrizada foi realizada na presença de 1,0 mL de efluente industrial. A curva do efluente 1 foi realizada em uma faixa de concentração de $2,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, por meio de adições sucessivas de uma solução estoque de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de piridina. Já as curvas dos efluentes 2 e 3, foram feitas com adições sucessivas de uma solução estoque de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em concentrações variando de $2,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Para o cálculo do efeito de matriz (EM) os coeficientes angulares das curvas matrizadas foram comparados com os da curva sem matriz, seguindo a Equação 1 (HU; QI; WANG; ZHOU *et al.*, 2020).

$$EM\% = \left(\frac{b_m}{b_s} - 1 \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde, b_m e b_s são os coeficientes angulares das curvas com e sem matriz, respectivamente.

4.12.3 Validação do método de determinação de piridina em efluentes industriais

Para o cálculo dos limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram utilizadas as Equações 2 e 3. O desvio padrão do branco (Sb) foi calculado por meio de dez análises em

branco, medidos no mesmo potencial de pico (Epc) do analito (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC, 1997).

$$\text{LOD} = \frac{3xS_b}{b} \quad (2)$$

$$\text{LOQ} = \frac{10xS_b}{b} \quad (3)$$

Em que, S_b é o desvio padrão do branco e b é a inclinação da curva analítica.

Foram também realizados testes de repetibilidade e reprodutibilidade do método, utilizando 9,0 mL de KCl 0,5 mol L⁻¹ acidificado com solução tampão BR 0,02 mol L⁻¹ em pH 2 e 1,0 mL dos efluentes analisados. As análises foram realizadas por meio de 10 replicatas, com concentrações de piridina de 6,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ para o efluente 1 e 6,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ para os efluentes 2 e 3. Para o teste de repetibilidade as análises foram realizadas sem a renovação da superfície do eletrodo de trabalho, já para o teste de reprodutibilidade o eletrodo foi polido manualmente a cada análise.

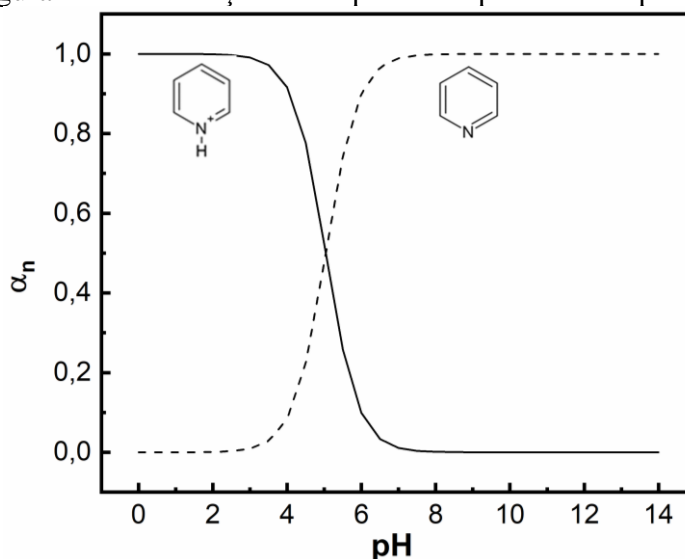
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo do comportamento eletroquímico da piridina frente ao eletrólito de suporte e o pH

Para estudar um pH mais favorável para a reação de redução da piridina foi utilizado o eletrodo de pasta de carbono modificado com 30% de biocarvão de tucumã (EPCM/BT) com os eletrólitos de suporte de KCl e NH₄Cl, ambos na concentração de 0,5 mol L⁻¹, acidificados com solução tampão BR 0,02 mol L⁻¹. A faixa de pH estudada foi definida por meio da avaliação do PCZ do material e o gráfico de distribuição de espécies.

O estudo do potencial elétrico do BT, realizado por Gândara (2019), mostrou que o BT apresenta carga superficial negativa em toda faixa de pH estudada (2 a 12), por esse motivo, espera-se que quando a piridina estiver protonada (íon piridínico), ela irá interagir eletrostaticamente com o material, melhorando a performance do sensor. Por isso, um estudo inicial foi realizado por meio de um gráfico de distribuição de espécies (Figura 4) (GÂNDARA, 2019).

Figura 4 – Distribuição das espécies da piridina nos pH's de 0 a 14.



Fonte: Do autor (2024)

Observando o diagrama de espécies da piridina demonstrado na Figura 4, nota-se que em pH abaixo de 5, a molécula de piridina fica predominantemente na forma de seu íon piridínico, se tornando eletroativa e permitindo uma maior interação com o sensor. Por esse motivo, a faixa de pH estudada foi de 2 a 4, onde a piridina deve apresentar melhores resultados de I_{pc} , devido as interações eletrostáticas com o material.

Para o estudo do eletrólito de suporte foram avaliados dois sais o KCl e NH_4Cl , em uma concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, acidificados com solução tampão BR ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) em pH's de 2 a 4. Esses eletrólitos foram escolhidos, pois segundo Teixeira e colaboradores (2019), os valores obtidos para as correntes de pico catódica (I_{pc}) com relação a redução da piridina foram mais expressivos nesses eletrólitos (TEIXEIRA; FELIX; THOMASI; MAGRIOTIS *et al.*, 2019).

Os resultados obtidos para o KCl e NH_4Cl na faixa de pH estudada são mostrados nas Figuras 5 e 6 e na Tabela 2, respectivamente.

Figura 5 – Voltamogramas cíclicos em: (a) KCl (0,5 mol L⁻¹) acidificado com solução tampão BR 0,02 mol L⁻¹, em pHs: (b) 2; (c) 2,5; (d) 3; (e) 3,5; (f) 4, contendo piridina (1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹). Janela de potencial de -1,2 a -1,9 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat.). EPCM/BT (40:30:30 de grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante). $v= 100 \text{ mVs}^{-1}$.

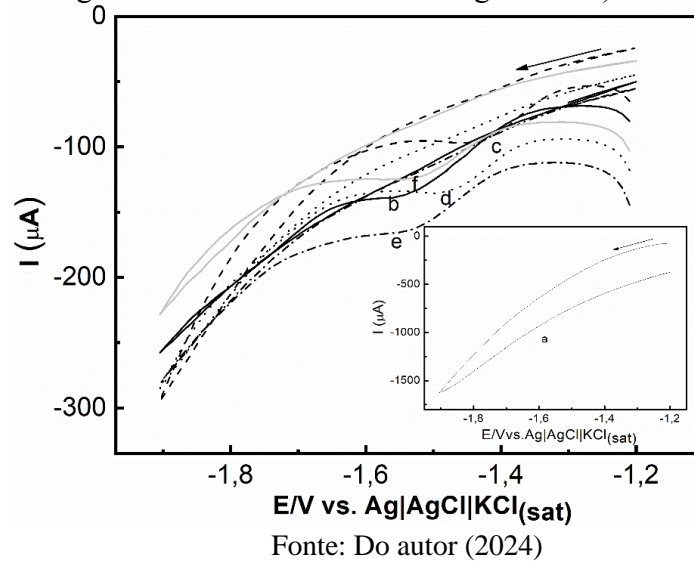


Figura 6 – Voltamogramas cíclicos em: (a) NH₄Cl (0,5 mol L⁻¹) acidificado com solução tampão BR 0,02 mol L⁻¹, em pHs: (b) 2; (c) 2,5; (d) 3; (e) 3,5; (f) 4, contendo piridina (1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹). Janela de potencial de -1,2 a -1,9 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat.). EPCM/BT (40:30:30 de grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante). $v= 100 \text{ mVs}^{-1}$.

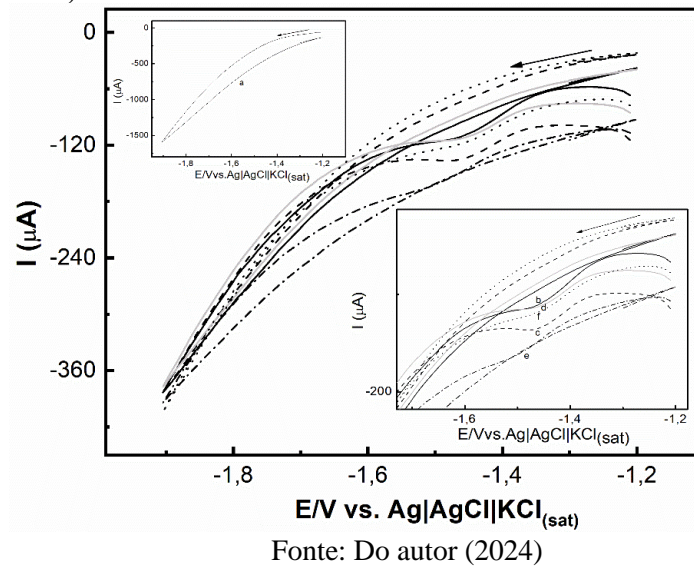


Tabela 2 – Valores de I_{pc} e E_{pc} para KCl e NH_4Cl na faixa de pH de 2 a 4. Janela de potencial de -1,2 a -1,9 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat.). EPCM/BT (40:30:30 de grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante). $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

pH	KCl		NH ₄ Cl	
	I_{pc} (μA)	E_{pc} (V)	I_{pc} (μA)	E_{pc} (V)
2 (a)	-17,62	-1,52	-13,58	-1,46
2,5 (b)	-16,92	-1,42	-14,45	-1,46
3 (c)	-15,88	-1,48	-12,12	-1,46
3,5 (d)	-15,21	-1,52	-6,08	-1,50
4 (e)	-14,56	-1,51	-8,40	-1,45

Fonte: Do autor (2024)

Por meio das I_{pc} e dos voltamogramas obtidos nota-se que o estudo da distribuição de espécies coincide com os resultados experimentais, já que quanto menor o pH maior a I_{pc} . Este resultado comprova que quanto maior a concentração da espécie protonada no meio, maior será a interação entre o analito e a superfície do eletrodo de trabalho melhorando a resposta analítica. Além disso, o estudo do eletrólito de suporte demonstrou que o KCl apresenta I_{pc} maiores se comparadas ao NH_4Cl . Por esse motivo, o eletrólito de suporte escolhido foi o KCl (0,5 mol L⁻¹) acidificado com solução tampão BR (0,02 mol L⁻¹), em pH 2.

5.2 Escolha da melhor proporção de pasta de carbono modificada para a determinação de piridina no eletrólito de suporte

As proporções de modificador nas pastas de carbono foram estudadas para avaliar melhores condições para a quantificação de piridina no eletrólito de suporte escolhido. A Tabela 3 apresenta os voltamogramas das diferentes proporções de pastas estudadas.

Tabela 3 – Voltamogramas cíclicos das proporções de pastas modificadas com BT em: (a) KCl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) acidificado com solução tampão BR $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, em pH 2, (b) na presença de piridina ($1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$). Janela de potencial $-1,2$ a $-1,9\text{V}$ vs $\text{Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat.})}$. $v= 100 \text{ mVs}^{-1}$.

(Continua)

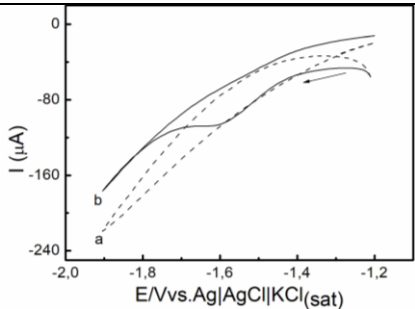
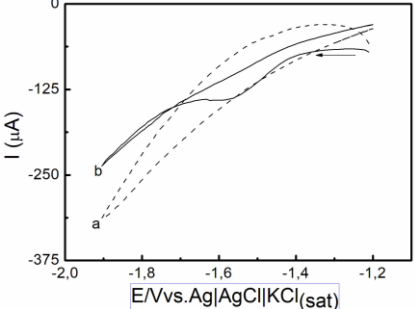
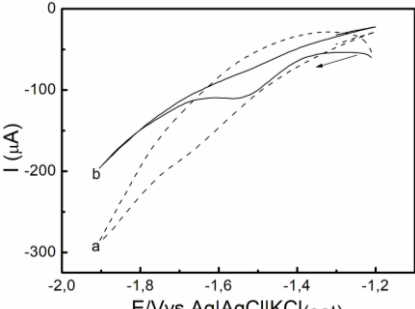
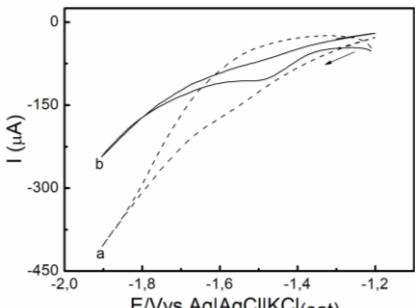
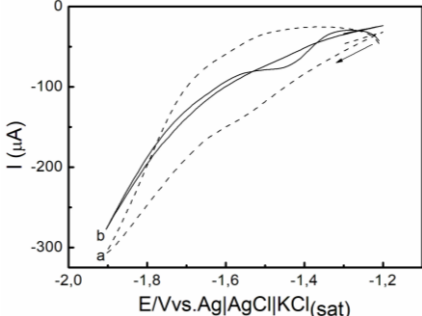
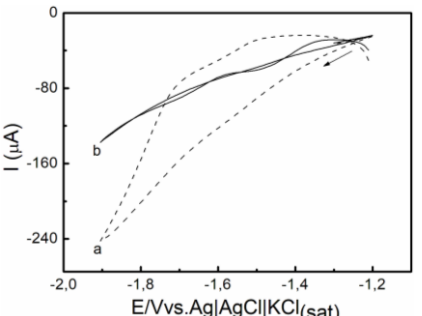
	% Proporção (m/m)	Eletrodo modificado com BT
Pasta 1	60% grafite 0% BT e 40% aglutinante	
Pasta 2	60% grafite 10% BT e 30% aglutinante	
Pasta 3	50% grafite 20% BT e 30% aglutinante	
Pasta 4	40% grafite 30% BT e 30% aglutinante	

Tabela 3 – Voltamogramas cíclicos das proporções de pastas modificadas com BT em: (a) KCl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) acidificado com solução tampão BR $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, em pH 2, (b) na presença de piridina ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Janela de potencial $-1,2$ a $-1,9\text{V}$ vs $\text{Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat.})}$. $v= 100 \text{ mVs}^{-1}$.

		(Final)
Pasta 5	30% grafite 30% BT e 40% aglutinante	
Pasta 6	20% grafite 40% BT e 40% aglutinante	
Pasta 7	10% grafite 50% BT e 40% aglutinante	Não foi possível obter o voltamograma devido a alta quantidade de ruído
Pasta 8	0% grafite 60% BT e 40% aglutinante	Não foi possível obter o voltamograma devido a alta quantidade de ruído

Fonte: Do autor (2024)

Avaliando os voltamogramas da Tabela 3, observa-se que pequenas modificações nas proporções foram suficientes para que análises voltamétricas apresentassem diferenças significativas nas I_{pc} .

As pastas sem modificador (Pasta 1) e contendo 10 % de BT (Pasta 2), apresentaram picos de redução da piridina em potenciais (E_{pc}) próximos a $-1,55 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat.})}$. Já as pastas 3, 4 e 5 com o BT apresentaram um deslocamento para valores mais positivos, apresentando o pico de redução da piridina próximo a $-1,50\text{V vs Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat.})}$. Esse deslocamento do E_{pc} para valores mais positivos e aumento da I_{pc} levam a valores negativos da energia livre de Gibbs, ΔG , indicando a espontaneidade da reação a uma temperatura e pressão

constantes, por isso as pastas nomeadas de 3 a 5 mostraram um melhor desempenho analítico (BROWN, et.al., 2005).

Na Tabela 4 são mostradas as I_{pc} e potenciais de pico catódico (E_{pc}) das proporções de pastas estudadas.

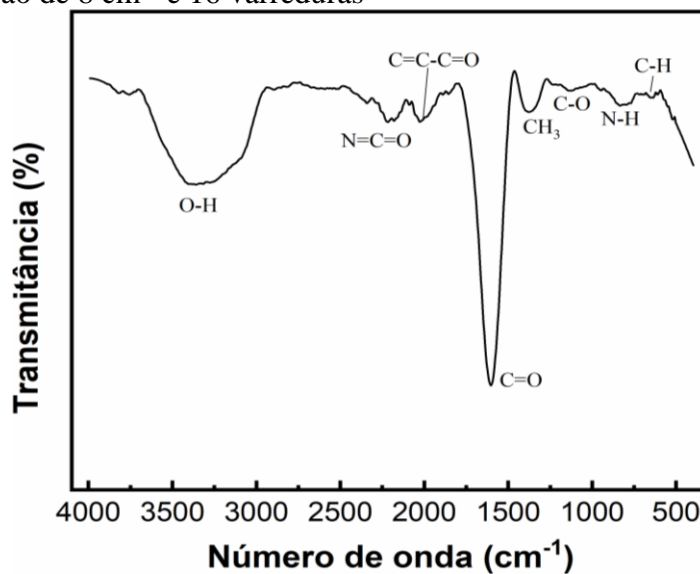
Tabela 4 – Valores de I_{pc} e E_{pc} das proporções de pastas estudadas para o BT. Janela de potencial de -1,2 V a -1,9 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat.). $v= 100 \text{ mVs}^{-1}$.

Pasta	$-I_{pc}$	$-E_{pc}$
1	15,24	1,58
2	19,17	1,56
3	19,07	1,52
4	19,93	1,48
5	15,97	1,44
6	7,82	1,47
7	-	-
8	-	-

Fonte: Do autor (2024)

Como observado nas Tabelas 3 e 4 as pastas de carbono modificadas com o BT (Pastas 2, 3, 4 e 5) apresentaram maiores I_{pc} referentes a redução da piridina, se comparadas a pasta sem modificador (Pasta 1). Um dos possíveis motivos que explica esse aumento é a presença da carga superficial negativa no BT, e sua eletronegatividade proveniente da dissociação dos grupos $-OH$ de álcoois, comprovada pelo FTIR (Figura 7) que apresentou uma banda na região de $3450\text{-}3050 \text{ cm}^{-1}$, que facilitam as trocas iônicas entre o material e o analito. Além disso, o BT também pode realizar interações intermoleculares com a piridina, como interações do tipo $\pi\text{-}\pi$, devido a presença de grupos $C=C$ de alcenos e compostos aromáticos. O FTIR (Figura 7) comprova a presença desse grupamento devido a banda na região entre $1615\text{-}1598$, que está associada a aromatização da hemicelulose presente na biomassa em carbono sp^2 (JIAN; ZHUANG; LI, 2018; TEIXEIRA, FELIX; THOMASI; MAGRIOTIS *et al.*, 2019).

Figura 7 – Espectro FTIR para o biocarvão de tucumã. Faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 8 cm^{-1} e 16 varreduras



Fonte: Do autor (2024)

Além do grupamento -OH e C=C o BT apresenta outros grupos que podem auxiliar na interação com o eletrodo de trabalho (Figura 7), como o grupamento C-H de aromáticos próximo a 700 cm^{-1} , grupos N-H de aminas na região de 875 cm^{-1} , grupo C-O de álcoois e ácidos carboxílicos próximos a 1250 cm^{-1} , grupamentos metila que aparece na região de 1400 cm^{-1} , os grupamentos cetenas (-C=C-C=O) próximos a região de 2000 cm^{-1} e grupos isotiocianatos (-N=C=O) em 2250 cm^{-1} (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2016).

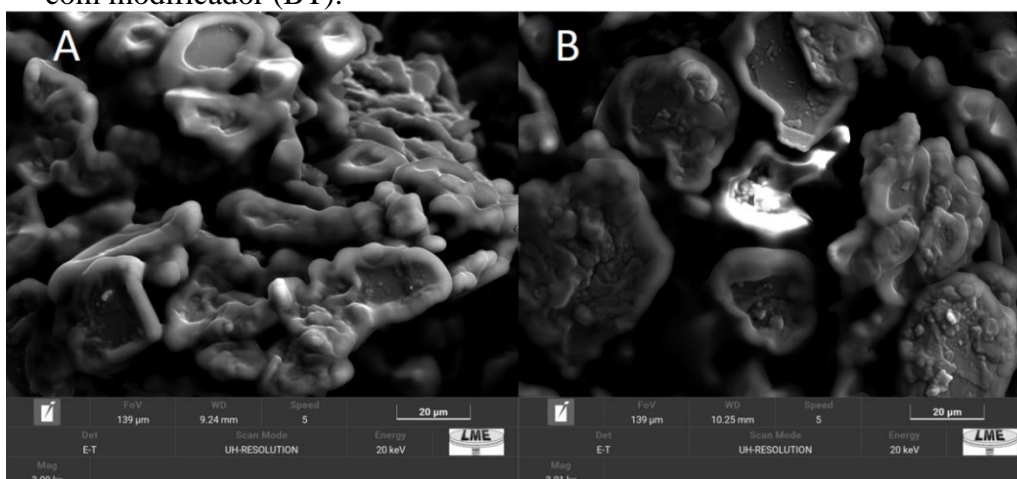
Analisando o FTIR (Figura 7) nota-se que biocarvões produzidos em temperaturas próximas a 400°C , como o BT, apresentam maiores quantidade de grupos funcionais, que auxiliam nas interações eletrostáticas e intermoleculares como interação $\pi\text{-}\pi$ e ligação de hidrogênio, que acontece entre o material e outras substâncias, melhorando sua interação com compostos orgânicos como a piridina. Este fato mostra que o BT é um material promissor para a utilização em sensores voltamétricos (KUMAR; SAINI; BHASKAR, 2020; TOMCZYK; SOKOLOWSKA; BOGUTA, 2020).

No entanto, mesmo com as interações eletrostáticas, o BT não apresenta condutividade suficiente para a utilização em eletrodos, sem a presença de um material condutor como o grafite, por esse motivo, ao utilizar uma pasta com mais de 50% de BT (Pastas 7 e 8) os voltamogramas apresentaram alta quantidade de ruídos. Por essa razão, as pastas não foram mostradas na Tabela 3. Esse fato pode ter acontecido, pois segundo Gabhi e colaboradores (2020), a baixa condutividade do BT se deve a interferência na conversão de polímeros (lignina, hemicelulose, entre outras) em carbono sp^2 , já que o material foi produzido em baixa temperatura (realizada em 400°C). A presença do carbono sp^2 facilita a transferência de elétrons

no material, aumentando assim sua condutividade e diminuindo a quantidade de ruídos (GABHI; BASILE; KIRK; *et.al.*, 2020).

Para analisar a influência da morfologia da pasta de carbono nas análises eletroquímicas foram obtidas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das pastas sem modificador (Figura 8 A) e contendo 30 % de BT (Figura 8 B). A Figura 8 apresenta as imagens obtidas para as pastas avaliadas por MEV, em uma magnitude de 3 Kx.

Figura 8 – Imagens de MEV para (A) Pasta de carbono sem modificador e (B) Pasta de carbono com modificador (BT).



Fonte Do autor (2024)

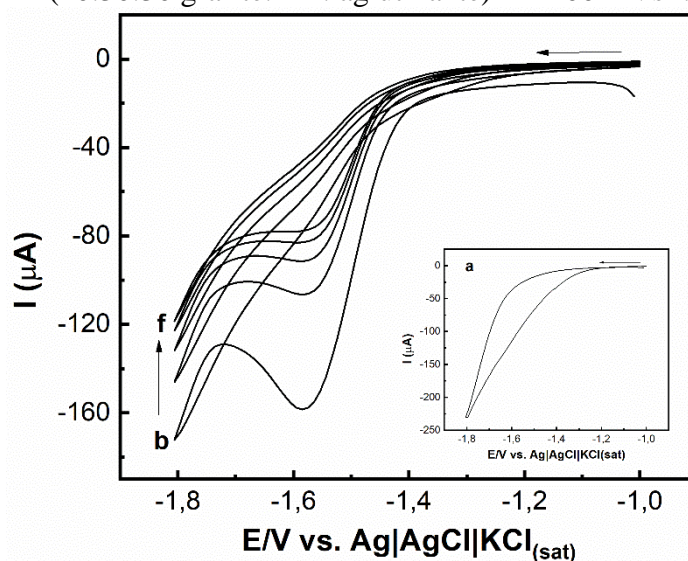
Analisando as imagens da Figura 8 foi possível observar semelhanças entre as duas pastas. Isso indica que o BT foi eficientemente homogeneizado na pasta de carbono modificada. Além disso, tanto a pasta de carbono sem modificação (Figura 8 A) quanto a pasta de carbono modificada (Figura 8 B), apresentaram uma estrutura em bloco que pode ser atribuída a presença do grafite, na constituição das pastas (WONG; DE LIMA; FERREIRA; KHAN *et al.*, 2021). Também é possível observar que as pastas possuem uma estrutura rugosa. No entanto, a pasta modificada (Figura 8 B) apresenta regiões com rugosidades mais acentuadas que podem ser atribuídas a presença do BT (GANESH; KUMARA SWAMY, 2015).

Portanto, diante dos estudos realizados para escolha da melhor proporção de pasta de carbono para determinação de piridina em efluentes industriais, foi escolhida a pasta na proporção de 40% grafite, 30% BT e 30% aglutinante devido seu melhor desempenho apresentando maior I_{pc} e menor E_{pc} .

5.3 Estudo da molécula de piridina no sistema eletroquímico utilizando voltametria cíclica

Para estudar a interação da molécula de piridina frente ao EPCM/BT foram realizados cinco ciclos sucessivos, em uma velocidade de varredura de 100 mVs^{-1} . A Figura 9 mostra os voltamogramas obtidos nesse estudo.

Figura 9 – Voltamogramas de cinco ciclos sucessivos de varredura em: (a) KCl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) acidificado com solução tampão BR $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2 (b) na presença de piridina ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Janela de potencial de $-1,2$ a $-1,8 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat.})}$. EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante). $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

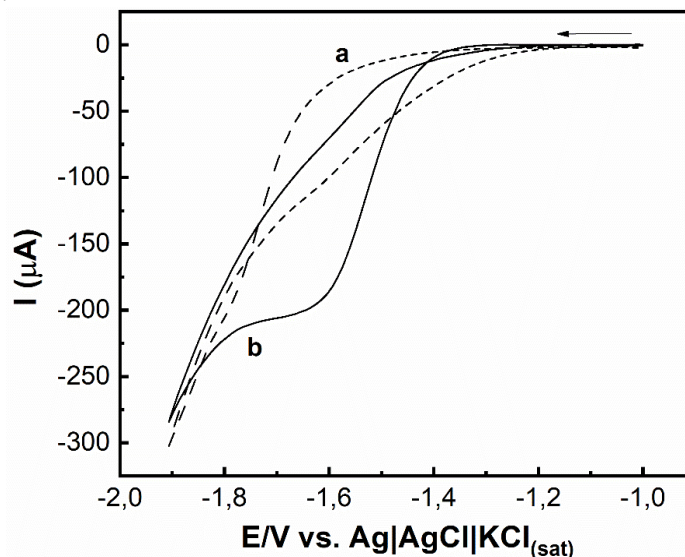


Fonte: Do autor (2024)

Os voltamogramas apresentados na Figura 9 mostram uma diminuição sucessiva das I_{pc} da piridina a medida que aumenta o número de ciclos. Esse fato pode ser explicado pela inativação da superfície do EPCM/BT, devido a dois motivos: (i) a retenção da molécula de piridina na dupla camada elétrica, formada entre superfície do eletrodo de trabalho e a solução eletrolítica, após a dessorção do eletrodo, ou (ii) a retenção da molécula do analito no sítio ativo do EPCM/BT (TEIXEIRA; FELIX; THOMASI; MAGRIOTIS *et al.*, 2019).

Para verificar se a molécula de piridina adsorve na superfície do EPCM/BT foi realizado um teste de adsorção livre. O EPCM/BT foi submerso na célula eletroquímica contendo uma solução de eletrólito de suporte e foi obtido um voltamograma (Figura 10 a). Em seguida, o EPCM/BT foi transferido para uma solução de piridina na concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e, após 10 minutos o EPCM/BT foi transferido para a célula contendo o eletrólito de suporte e a análise voltamétrica foi realizada (Figura 10 b).

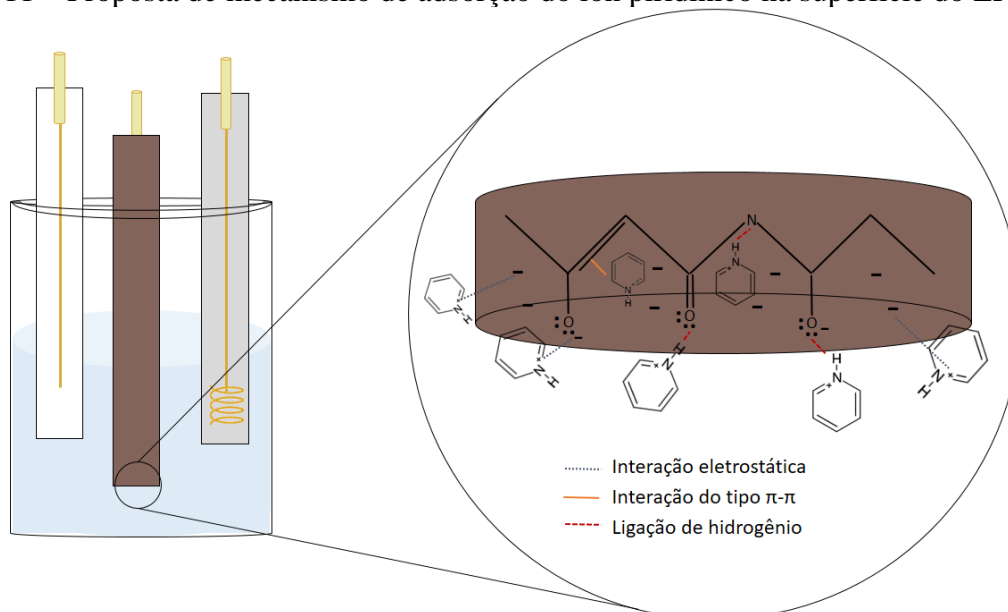
Figura 10 – Voltamogramas de cinco ciclos sucessivos de varredura em: (a) KCl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) acidificado com solução tampão BR $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2 (b) após 10 minutos de imersão em solução $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de piridina. Janela de potencial de $-1,2$ a $-1,9 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat.})}$. EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante). $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.



Fonte: Do autor (2024)

Como resultado, a Figura 10 mostra que, mesmo sem a passagem de corrente no EPCM/BT, ao entrar em contato com uma solução de piridina ocorre a adsorção desta molécula na superfície do sensor voltamétrico. Essa adsorção ocorre por um mecanismo semelhante ao descrito na Figura 11.

Figura 11 – Proposta de mecanismo de adsorção do íon piridínico na superfície do EPCM/BT.



Fonte: Do autor (2024)

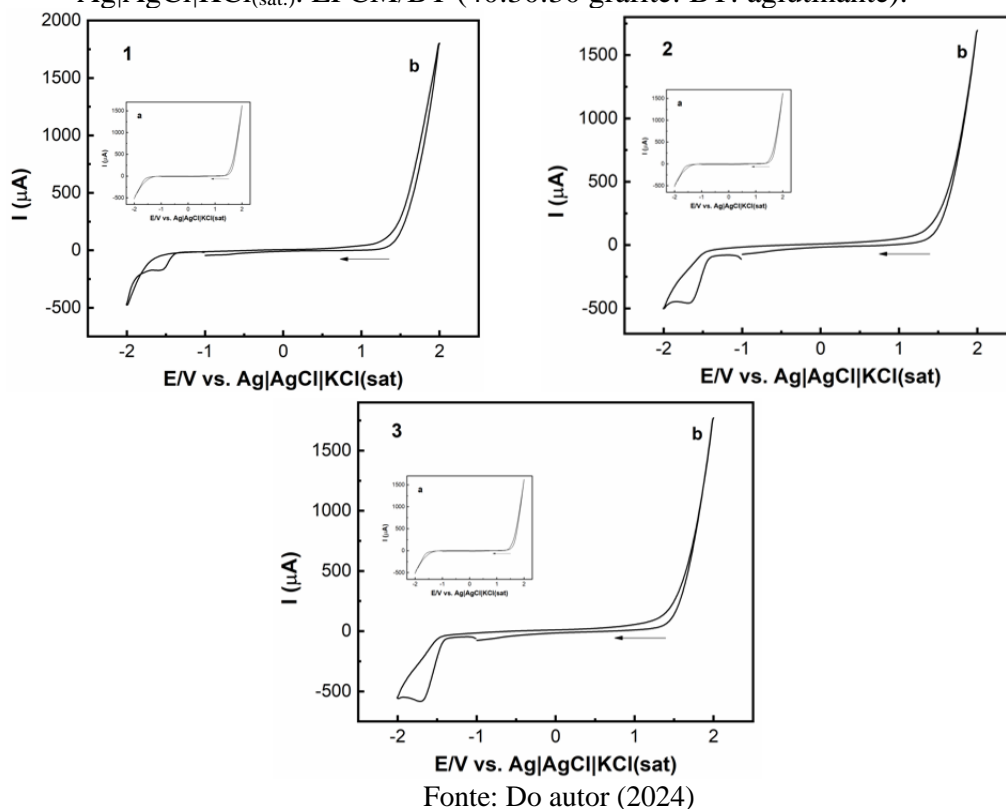
A atração dos íons piridínico pela superfície desprotonada do EPCM/BT pode ocorrer por três mecanismos: i) adsorção por interações do tipo π - π , sendo que a interação ocorre entre os anéis aromáticos da piridina e os carbonos sp^2 presentes na superfície do

EPCM/BT; ii) ligação de hidrogênio que ocorre entre o oxigênio da carbonila e o hidrogênio do íon piridínico e; iii) interação eletrostática entre a superfície desprotonada do EPCM/BT e os íons piridínicos presente no meio. Essas interações indicam que a diminuição das I_{pc} a medida que se fazem as varreduras consecutivas ocorre devido a adsorção da piridina na superfície do EPCM/BT.

Foi realizada também a avaliação do processo de transferência de carga do sistema eletroanalítico referente a redução da piridina. Este estudo foi realizado por meio dos critérios estabelecidos por Nicholson e Shain (1964) onde é possível caracterizar o sistema como reversível, irreversível ou quase-irreversível. Além disso, por esse estudo pode-se inferir o mecanismo redox de moléculas eletroativas, como a piridina. Para isso, foram utilizadas três velocidades de varredura de potencial (v), 10, 100 e 200 mVs^{-1} . O estudo nessas v são realizados, pois algumas moléculas apresentam mudanças nos comportamentos eletroquímicos dependendo da v aplicada.

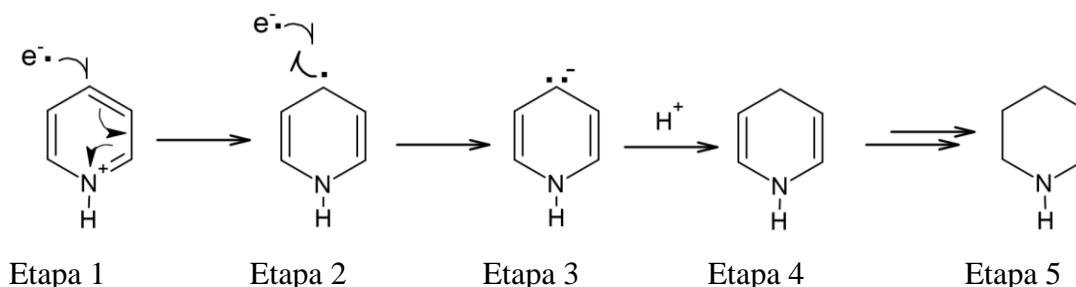
A Figura 12 apresenta as três v avaliadas para o processo de redução da piridina.

Figura 12 – Voltamogramas cíclicos em (a) KCl 0,5 molL⁻¹ acidificado com solução tampão BR 0,02 mol L⁻¹, pH 2,0; (b) na presença de piridina (1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹). Variando v = (1) 10, (2)100, (3) 200 mVs^{-1} . Janela de potencial de -1,2 a -1,9 V vs Ag|AgCl|KCl(sat.). EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante).



Como observado na Figura 12 a piridina apresenta um pico catódico, em torno de -1,55 V, e nenhum pico anódico. A ausência do pico anódico indica que a reação de redução da

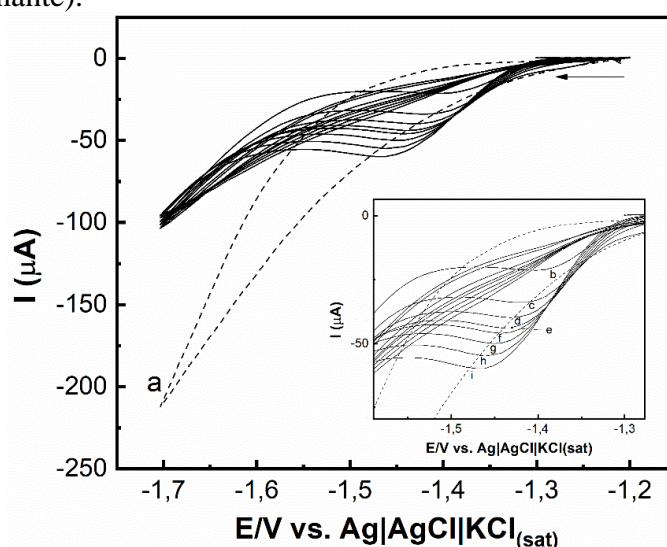
piridina é irreversível. De acordo com o trabalho de Teixeira e colaboradores (2019) a redução da piridina ocorre segundo a reação de Birch, onde há o envolvimento de dois elétrons, passando por um radical e terminando com a formação de piperidina, conforme o mecanismo apresentado.



A etapa inicial da reação acontece com a adição de um elétron na posição 4 do anel piridínico, formando um radical. Na etapa seguinte, o radical irá reagir com outro elétron formando o carbânion, conforme mostrado na etapa 3. O carbânion é protonado formando um ciclodieno (etapa 4) e por fim, o ciclodieno é completamente reduzido até a formação da molécula de piperidina (etapa 5).

Com o intuito de comprovar a irreversibilidade do sistema foram avaliadas v em uma faixa de 30 a 500 mVs^{-1} . A Figura 13 mostra os voltamogramas referentes a redução da piridina realizados nas diferentes v .

Figura 13 – Voltamogramas cíclicos em (a) $\text{KCl } 0,5 \text{ molL}^{-1}$ acidificado com solução tampão BR $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0, (b) 30, (c) 50, (d) 100, (e) 150, (f) 200, (g) 300, (h) 400, (i) 500 mVs^{-1} , na presença de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de piridina. Janela de potencial de -1,2 a -1,9 V vs Ag|AgCl|KCl(sat.) . EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante).



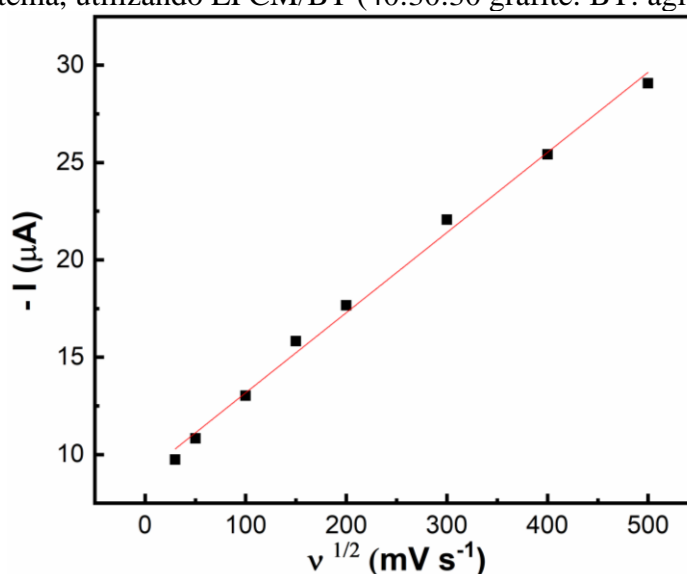
Fonte: Do autor (2024)

Observando os voltamogramas obtidos na Figura 13 percebe-se que os critérios adotados por Nicholson e Shain (1964) para caracterizar um sistema como irreversível foram

atendidos, já que com o aumento da v houve um deslocamento no sentido catódico e um alargamento do pico, caracterizando o sistema como irreversível (NICHOLSON; SHAIN, 1964).

Por meio, da variação da $v^{-1/2}$ em relação a I_{pc} , pode-se avaliar o processo de transferência de massa. Para isso, foi realizada uma curva com regressão linear entre os valores de I_{pc} obtidos na Figura 13 e a $v^{-1/2}$. A Figura 14 mostra a relação linear entre $v^{-1/2}$ e a I_{pc} (MANSANO; SARTORI, 2015).

Figura 14 – Variação da $v^{-1/2}$ com a I_{pc} para a avaliação do processo de transferência de massa do sistema, utilizando EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante).

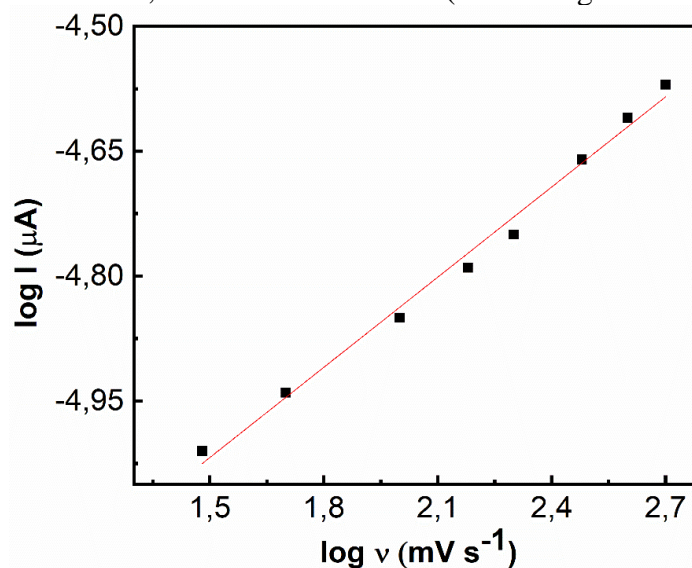


Fonte: Do autor (2024)

A linearidade entre a $v^{-1/2}$ e a I_{pc} obtida na Figura 14 (R^2 de 0,995) indica que o processo de redução da piridina é irreversível e controlado predominantemente por difusão.

Outra maneira de avaliar o processo de transferência de massa é por meio da relação entre o logaritmo da I_{pc} ($\log I_{pc}$) e o logaritmo da v ($\log v$). Quando essa relação é linear e apresenta uma inclinação próxima a $0,5 \mu\text{A mV}^{-1} \text{s}^{-1}$ o processo é controlado por difusão, e quando a inclinação é próxima a $1,0 \mu\text{A mV}^{-1} \text{s}^{-1}$, o processo é controlado por adsorção (KAMENICKÁ, WEIDLICH, SVANCARA, 2024). A Figura 15, mostra a regressão entre o $\log I_{pc}$ e o $\log v$ obtidos por meio dos voltamogramas da Figura 13.

Figura 15 – Variação do $\log v$ com o $\log I_{pc}$ para a avaliação do processo de transferência de massa do sistema, utilizando EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante).



Fonte: Do autor (2024)

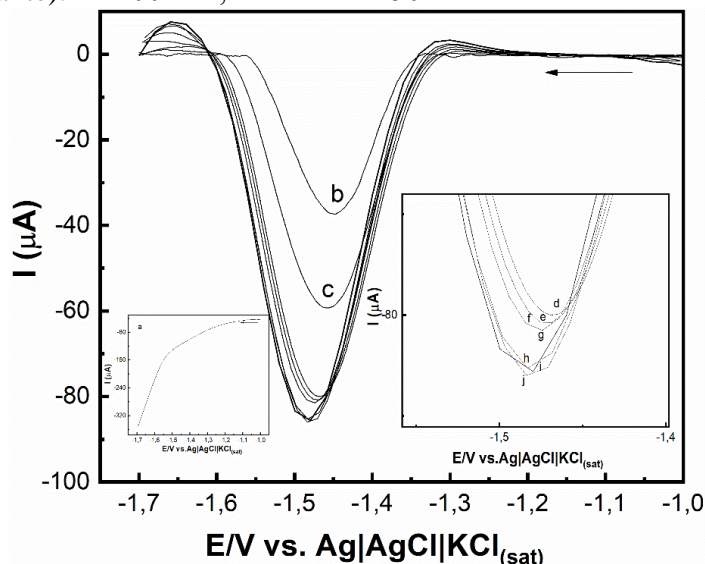
A relação entre o $\log I_{pc}$ pelo $\log v$ também apresentou uma relação linear com uma inclinação de 0,36, sendo esse valor próximo ao valor de inclinação teórico de $0,50 \mu\text{A mV}^{-1} \text{s}^{-1}$, que indica que o processo de transferência de massa da piridina no sistema eletroquímico estudado é controlado por difusão.

5.4 Otimização do método de quantificação (DPV)

A otimização dos parâmetros da DPV foi realizada, a fim de obter voltamogramas com I_{pc} maiores, menos ruídos e com melhor resolução, melhorando assim a determinação da piridina em efluentes industriais. As otimizações foram realizadas com o EPCM/BT nas proporções de 40% grafite, 30% BT e 30% aglutinante, em uma faixa de potencial variando de -1,0 a -1,7 V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat.})}$.

Para a otimização do incremento de potencial (step), ou degrau de potencial, foram fixados a amplitude (A), tempo de modulação (t) e intervalo de tempo (Δt), em 200 mV, 1 ms e 50 ms, respectivamente. O step foi avaliado na faixa de 1 a 25 mV. Os voltamogramas e as I_{pc} obtidos neste estudo estão apresentados na Figura 16 e na Tabela 5.

Figura 16 – Voltamogramas obtidos por DPV em: (a) KCl 0,5 molL⁻¹ acidificado com solução tampão BR 0,02 mol L⁻¹, pH 2,0, Step: (b) 1, (c) 3, (d) 5, (e) 7, (f) 10, (g) 13, (h) 15, (i) 20, (j) 25 mV, na presença de 1,0 x10⁻⁵ mol L⁻¹ de piridina. Janela de potencial de: -1,0 a -1,7 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat). EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante). A: 200 mV, t 1 ms e Δt: 50 ms.



Fonte: Do autor (2024)

Tabela 5 – Valores de I_{pc} e E_{pc} referentes a otimização do step, na faixa de 1 a 25 mV.

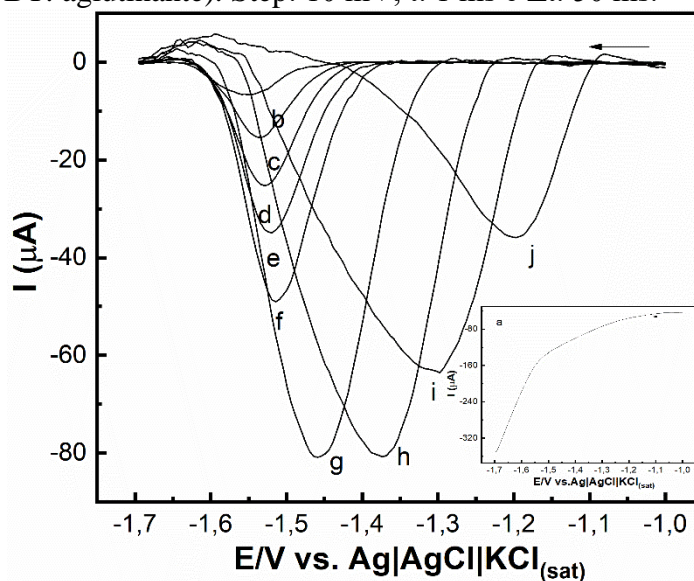
Step (mV)	I_{pc} (μA)	E_{pc} (V)
1	-37,37	-1,45
3	-60,17	-1,45
5	-81,33	-1,47
7	-82,15	-1,47
10	-84,22	-1,47
13	-88,39	-1,47
15	-88,15	-1,48
20	-89,18	-1,48
25	-97,59	-1,48

Fonte: Do autor (2024)

Os resultados apresentados na Figura 16 e Tabela 5 mostram que quanto maior o step maior é a I_{pc} . Esse aumento se deve a rápida extinção da corrente capacitiva em relação a corrente faradáica, que leva a um aumento da relação sinal ruído. No entanto, foi observado que com o aumento do step, ocorre um enquadramento do pico devido ao aumento do degrau de potencial (PACHECO; SEMAAN; ALMEIDA; *et.al.*, 2013). Por isso, o step escolhido foi o de 10 mV que apresenta uma boa I_{pc} sem apresentar um enquadramento no perfil do pico.

Outro parâmetro otimizado foi a amplitude (A). A avaliação desse parâmetro foi realizada de 20 a 500 mV. Para essa otimização o step foi fixado em 10 mV, e a tempo de modulação (t) e intervalo de tempo (Δt), foram fixados em 1 ms e 50 ms, respectivamente. Os voltamogramas e as I_{pc} referentes a redução da piridina estão apresentados na Figura 17 e Tabela 6.

Figura 17 – Voltamogramas obtidos por DPV em: (a) KCl 0,5 molL⁻¹ acidificado com solução tampão BR 0,02 mol L⁻¹, pH 2,0, Amplitude: (b) 20, (c) 40, (d) 60, (e) 80, (f) 100, (g) 200, (h) 300, (i) 400, (j) 500 mV, na presença de 1,0 x10⁻⁵ mol L⁻¹ de piridina. Janela de potencial de: -1,0 a -1,7 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat.). EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante). Step: 10 mV, t: 1 ms e Δt : 50 ms.



Fonte: Do autor (2024)

Tabela 6– Valores de I_{pc} e E_{pc} referentes a otimização da A, na faixa de 20 a 500 mV.

Amplitude (mV)	I_{pc} (μA)	E_{pc} (V)
20	-7,745	-1,55
40	-15,86	-1,53
60	-26,30	-1,52
80	-35,23	-1,52
100	-49,26	-1,51
200	-81,43	-1,46
300	-82,25	-1,37
400	-65,08	-1,30
500	-35,82	-1,20

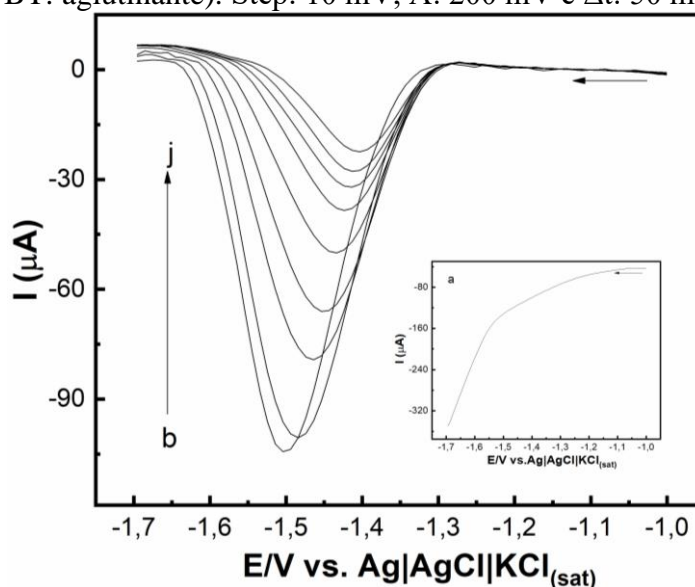
Fonte: Do autor (2024)

Como observado na Tabela 6 e Figura 17, a I_{pc} aumenta até a A de 300 mV, esse aumento está relacionada ao decaimento rápido da corrente capacitiva residual e aumento da corrente

faradáica, que contribuem para o aumento do sinal analítico. No entanto, verifica-se que com o aumento da A ocorre um alargamento do pico que pode ser explicado devido à natureza diferencial dos pontos na técnica de DPV (MORO; SILVESTRI; ULRICI; *et.al.*, 2023). Por esse motivo, a A escolhida para as análises posteriores foi de 200 mV.

Foi avaliado também o tempo de modulação (t), fixando o step e a A nos parâmetros otimizados (10 e 200 mV) e o (Δt) em 50 ms. O t foi variado de 1 a 20 ms. A Figura 18 apresenta os voltamogramas obtidos para este estudo e a Tabela 7 apresenta as I_{pc} referentes a otimização do t .

Figura 18 – Voltamogramas obtidos por DPV em: (a) KCl 0,5 mol L⁻¹ acidificado com solução tampão BR 0,02 mol L⁻¹, pH 2,0, tempo de modulação: (b) 1, (c) 3, (d) 5, (e) 7, (f) 10, (g) 13, (h) 15, (i) 17, (j) 20 ms, na presença de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de piridina. Janela de potencial de: -1,0 a -1,7 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat.). EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante). Step: 10 mV, A: 200 mV e Δt : 50 ms.



Fonte: Do autor (2024)

Tabela 7 – Valores de I_{pc} e E_{pc} referentes a otimização da modulação do tempo, na faixa de 1 a 20 ms.

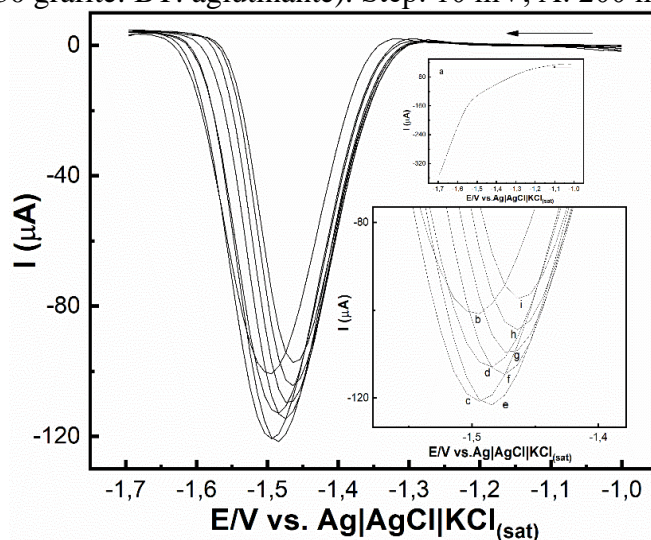
Tempo de modulação (ms)	I_{pc} (μA)	E_{pc} (V)
1	-106,1	-1,50
3	-102,6	-1,48
5	-81,57	-1,46
7	-67,89	-1,45
10	-51,78	-1,43
13	-40,63	-1,42
15	-34,02	-1,41
17	-29,38	-1,41
20	-23,99	-1,40

Fonte: Do autor (2024)

Como observado na Figura 18 e na Tabela 7 as I_{pc} diminuem com o aumento do tempo de pulso, devido a diminuição da corrente faradaica, por isso o tempo de pulso de 1 ms foi fixado para as análises seguintes (MORO; SILVESTRI; ULRICI; *et.al.*, 2023).

Por fim, os parâmetros analisados anteriormente foram fixados (step: 10 mV, A: 200 mV e t: 1 ms) e o intervalo de tempo foi variado de 25 ms a 1 s. Os voltamogramas e as I_{pc} obtidas estão apresentadas na Figura 19 e Tabela 8.

Figura 19 – Voltamogramas obtidos por DPV em: (a) KCl 0,5 molL⁻¹ acidificado com solução tampão BR 0,02 mol L⁻¹, pH 2,0, intervalo de tempo: (b) 0,025, (c) 0,05, (d) 0,075, (e) 0,1, (f) 0,25, (g) 0,5, (h) 0,75, (i) 1 s, na presença de 1,0 x10⁻⁵ mol L⁻¹ de piridina. Janela de potencial de: -1,0 a -1,7 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat.). EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante). Step: 10 mV, A: 200 mV e Δt : 50 ms.



Fonte: Do autor (2024)

Tabela 8 – Valores de I_{pc} e E_{pc} referentes a otimização do intervalo de tempo, na faixa de 25 ms a 1 s.

Tempo de pulso (s)	I_{pc} (μA)	E_{pc} (V)
0,025	-102,7	-1,50
0,05	-122,2	-1,49
0,075	-114,78	-1,48
0,1	-123,1	-1,48
0,25	-116,3	-1,47
0,5	-111,2	-1,47
0,75	-106,0	-1,46
1	-99,92	-1,46

Fonte: Do autor (2024)

Como observado na Figura 19 e na Tabela 8 a I_{pc} tem seu máximo quando o t é de 0,1 s, com um valor de I_{pc} de 123,1 A. Apesar de não apresentar mudanças expressivas na I_{pc} , o t não deve ser muito alto, pois esse parâmetro influencia indiretamente na espessura da camada de difusão, diminuindo a contribuição da corrente faradaíca fazendo a I_{pc} diminuir (MORO; SILVESTRI; ULRICI; *et.al.*, 2023). Por esse motivo, o t de 0,1 foi escolhido para a continuação do trabalho.

Após as otimizações dos parâmetros da DPV, estudo do melhor pH e eletrólito suporte e melhor proporção de pasta de carbono modificada, definiu-se os parâmetros para a continuação do trabalho, apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros analíticos obtidos através dos estudos de pH, eletrólito suporte, proporção de pasta e parâmetros da DPV.

Parâmetros otimizados	Parâmetros definidos
pH e eletrólito de suporte	KCl 0,5 molL ⁻¹ acidificado com solução tampão BR 0,02 molL ⁻¹ , em pH 2
Proporção de pasta de carbono modificada	Proporção de pasta 4 (40:30:30 grafite: BT: aglutinante)
Incremento de varredura (step)	10 mV
Amplitude (A)	200 mV
Tempo de modulação (t)	1 ms
Intervalo de tempo (Δt)	0,1 s

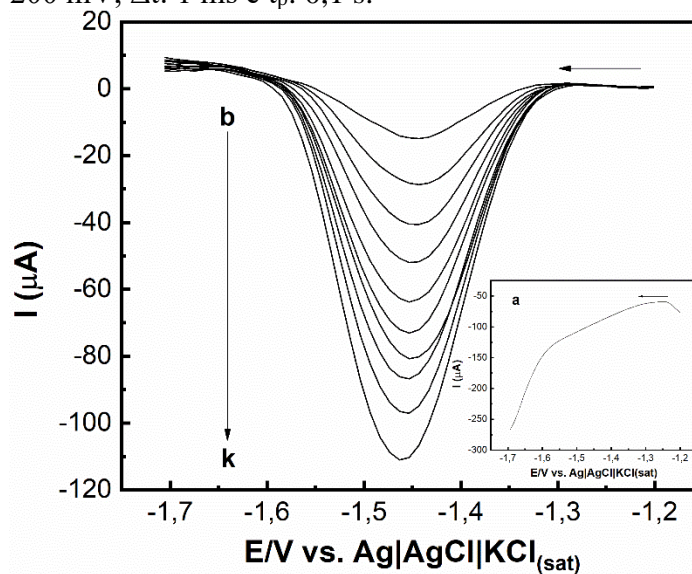
Fonte: Do autor (2024)

5.5 Parâmetros analíticos de desempenho

Após a otimização dos parâmetros da DPV o método foi avaliado por meio da obtenção de parâmetros analíticos de desempenho. Essa determinação foi realizada por meio de uma curva analítica realizada em 10,0 mL de uma solução eletrolítica de KCl 0,5 mol L⁻¹ acidificada com solução tampão BR 0,02 mol L⁻¹, em pH 2, utilizando o EPCM/BT na proporção de 40% grafite, 30% BT e 30% de aglutinante.

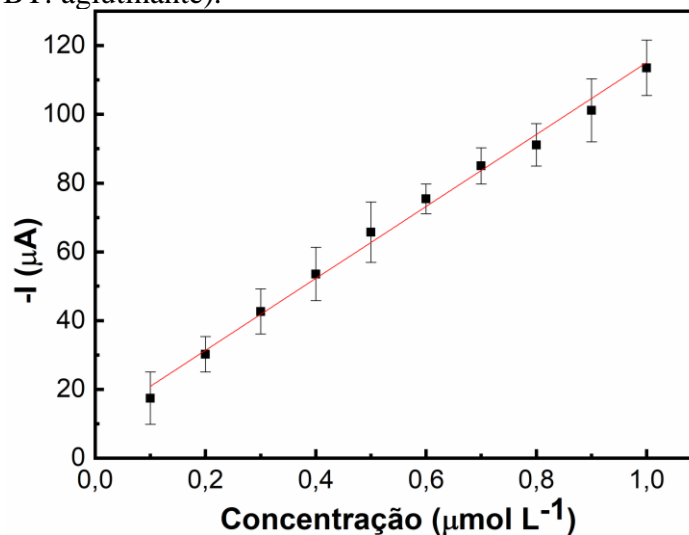
A Figura 20 apresenta os voltamogramas obtidos para essas curvas e a Figura 21 apresenta a curva analítica obtida por meio dos módulos das I_{pc} .

Figura 20 – Voltamogramas obtidos por DPV em: (a) KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com solução tampão BR $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0, com adições de piridina em concentrações de (b) $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $2,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $3,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (e) $4,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (f) $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (g) $6,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (h) $7,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (i) $8,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (j) $9,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (k) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Janela de potencial de -1,2 a -1,7 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat.). EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante). Step: 10 mV, A: 200 mV, Δt : 1 ms e t_p : 0,1 s.



Fonte: Do autor (2024)

Figura 21 – Curva analítica nas concentrações de $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $2,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $3,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $4,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $6,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $7,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $8,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $9,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante).



Fonte: Do autor (2024)

Os parâmetros analíticos obtidos por esta curva estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros analíticos de desempenho obtidos por meio da curva analítica na ausência de matriz, em uma faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante).

Parâmetros analíticos	Valores obtidos
Equação da reta	$103,501 \times + 1,065 \times 10^{-5}$
r^2	0,9942
LOD	25,0 nmolL ⁻¹ 2,0 µg L ⁻¹
LOQ	85,0 nmolL ⁻¹ 6,7 µg L ⁻¹

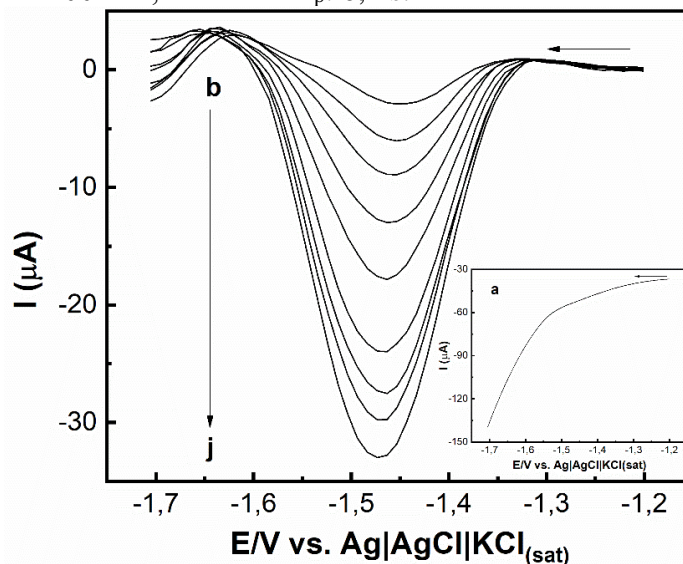
Fonte: Do autor (2024)

A curva apresentou boa linearidade na faixa de concentração estudada. O coeficiente de determinação (r^2) obtido foi de 0,9942, o LOD foi de 2,0 µg L⁻¹ e o LOQ foi de 6,7 µg L⁻¹. Sendo assim, este método se mostrou eficiente para quantificação de piridina, devido a boa linearidade e ao LOQ abaixo do limite estabelecido pela USEPA de 30 µg L⁻¹.

Para o cálculo do efeito de matriz e quantificação das amostras foi realizada uma curva na presença de 1,0 mL do efluente industrial e 9,0 mL da mesma solução eletrolítica. A curva foi realizada sob as mesmas condições eletroanalíticas da curva na ausência de matriz. As faixas lineares utilizadas foram de $2,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ a $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para o efluente 1 e $2,0 \times 10^{-7}$ molL⁻¹ a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para os efluentes 2 e 3.

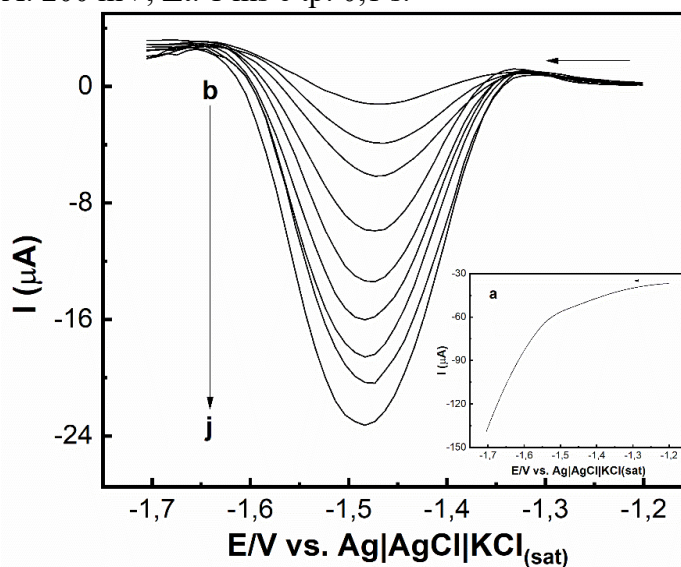
Os voltamogramas obtidos para os efluentes 1, 2 e 3 são apresentados nas Figuras 22, 23 e 24 respectivamente.

Figura 22 – Voltamogramas obtidos por DPV em: (a) KCl 0,5 molL⁻¹ acidificado com solução tampão BR 0,02 mol L⁻¹ e 1 mL do efluente 1, em pH 2,0, com adições de piridina em concentrações de, (b) 2,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, (c) 3,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, (d) 4,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, (e) 5,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, (f) 6,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, (g) 7,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, (h) 8,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, (i) 9,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, (j) 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹. Janela de potencial de -1,2 a -1,7 V vs Ag|AgCl|KCl(sat.). EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante). Step: 10 mV, A: 200 mV, Δt: 1 ms e t_p: 0,1 s.



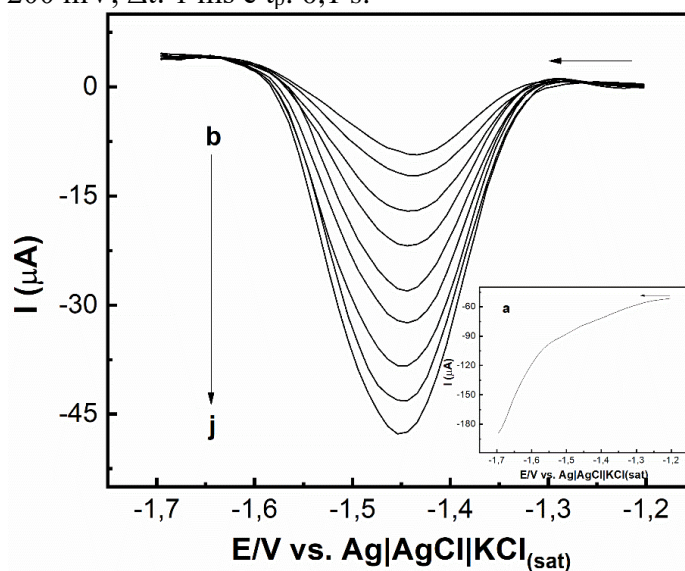
Fonte: Do autor (2024)

Figura 23 – Voltamogramas obtidos por DPV em: (a) KCl 0,5 molL⁻¹ acidificado com solução tampão BR 0,02 mol L⁻¹ e 1 mL do efluente 2, em pH 2,0, com adições de piridina em concentrações de (b) 2,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹, (c) 3,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹, (d) 4,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹, (e) 5,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹, (f) 6,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹, (g) 7,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹, (h) 8,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹, (i) 9,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹, (j) 1,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹. Janela de potencial de -1,2 a -1,7 V vs Ag|AgCl|KCl(sat.). EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante). Step: 10 mV, A: 200 mV, Δt: 1 ms e t_p: 0,1 s.



Fonte: Do autor (2024)

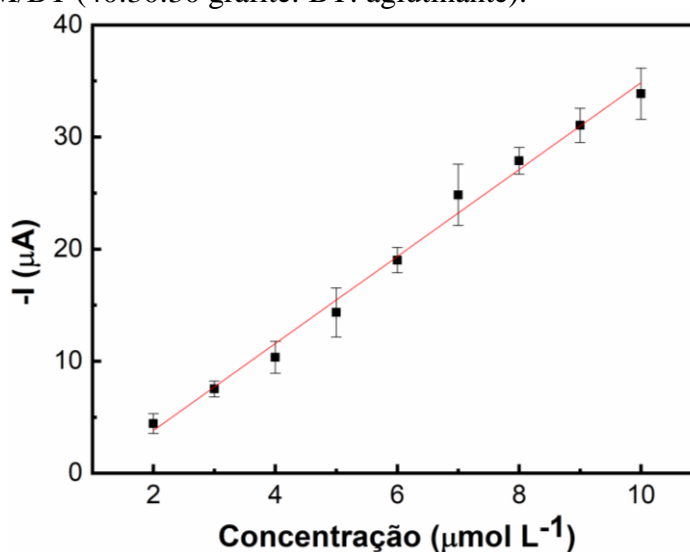
Figura 24 – Voltamogramas obtidos por DPV em: (a) KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com solução tampão BR $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e 1 mL do efluente 3, em pH 2,0, com adições de piridina em concentrações de (b) $2,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $3,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $4,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (e) $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (f) $6,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (g) $7,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (h) $8,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (i) $9,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (j) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Janela de potencial de -1,2 a -1,7 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat.). EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante). Step: 10 mV, A: 200 mV, Δt : 1 ms e t_p : 0,1 s.



Fonte: Do autor (2024)

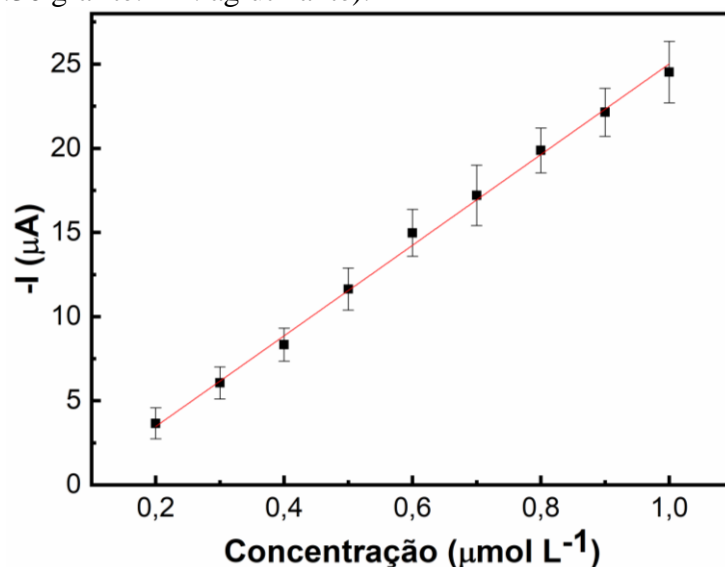
As curvas analíticas dos três efluentes foram construídas utilizando os módulos das I_{pc} referentes aos seus respectivos voltamogramas. As Figuras 25, 26 e 27 apresentam as curvas analíticas dos efluentes 1, 2 e 3, respectivamente.

Figura 25 – Curva analítica referente ao efluente 1 nas concentrações de $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $4,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $7,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante).



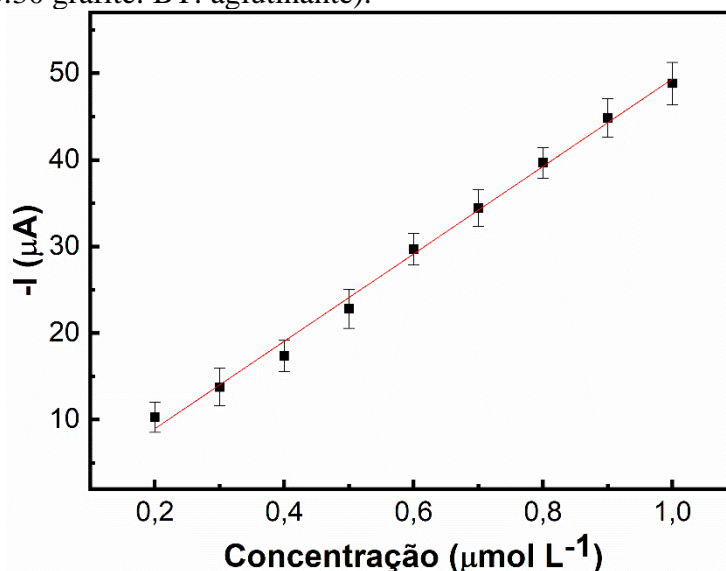
Fonte: Do autor (2024)

Figura 26 – Curva analítica referente ao efluente 2 nas concentrações de $2,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $3,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $4,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $6,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $7,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $8,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $9,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante).



Fonte: Do autor (2024)

Figura 27 – Curva analítica referente ao efluente 3 nas concentrações de $2,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $3,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $4,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $6,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $7,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $8,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $9,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante).



Fonte: Do autor (2024)

Todas as curvas apresentaram-se lineares dentro da faixa de concentração estudada. A curva do efluente 1 (Figura 25) apresentou r^2 de 0,9918, LOD de $34,9 \text{ nmol L}^{-1}$ e LOQ de $116,6 \text{ nmol L}^{-1}$. Já o r^2 , LOD e LOQ obtidos para a curva do efluente 2 (Figura 26) foram de 0,9971, $5,51 \text{ nmol L}^{-1}$ e $18,4 \text{ nmol L}^{-1}$, respectivamente. Por fim, os parâmetros referentes a Figura 27 (efluente 3) foram: r^2 de 0,9952, LOD de $36,8 \text{ nmol L}^{-1}$ e LOQ de $122,6 \text{ nmol L}^{-1}$.

O efeito de matriz (EM) foi calculado para as três curvas utilizando a Equação 1. Os EM das curvas dos efluentes 1, 2 e 3 foram de 96,23, 74,25 e 51,08%, respectivamente. Os três EM calculados foram considerados alto, pois segundo HU, Z. e colaboradores (2020) esse efeito pode ser classificado, como fraco, para valores entre -20% e +20%, médio, para valores entre -50% e -20% e +20% e +50% e forte, para valores abaixo de -50% e acima de +50% (HU; QI; WANG; ZHOU; *et.al.*, 2020).

Os parâmetros analíticos de desempenho referentes aos três efluentes estudados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros analíticos obtidos por meio das curvas analíticas na presença dos efluente estudados, em uma faixa de concentração de $2,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-5}$ molL⁻¹ para o efluente 1 e $2,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ para os efluentes 2 e 3. EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante).

Parâmetros analíticos	Valores obtidos		
	Efluente 1	Efluente 2	Efluente 3
Equação da reta	3,89×- 4,13 x 10 ⁻⁶	26,65×- 1,75x10 ⁻⁶	50,63×- 1,30 x10 ⁻⁶
r²	0,9918	0,9971	0,9952
LOD	34,9 nmol L ⁻¹ 2,77 µg L ⁻¹	5,51 nmol L ⁻¹ 0,436 µg L ⁻¹	36,8 nmol L ⁻¹ 2,9 µg L ⁻¹
LOQ	116,6 nmol L ⁻¹ 9,22 µg L ⁻¹	18,4 nmol L ⁻¹ 1,45 µg L ⁻¹	122,6 nmol L ⁻¹ 9,7 µg L ⁻¹
EM (%)	96,23	74,25	51,08

Fonte: Do autor (2024)

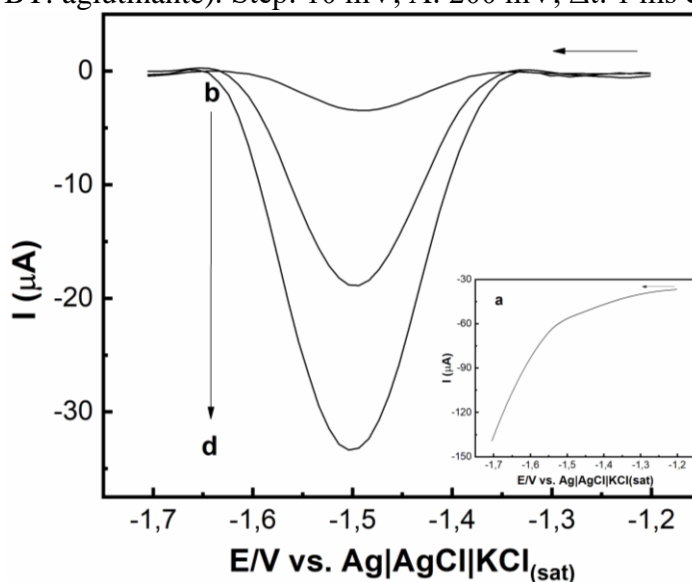
Devido ao alto EM as quantificações foram realizadas utilizando as curvas matrizadas, já que os compostos presentes na matriz podem interferir na resposta analítica. Os resultados obtidos pelas curvas matrizadas mostraram-se satisfatórios, pois apresentaram LOQ abaixo dos limites exigidos pela USEPA para concentração de piridina em águas residuais que é de 30 µg L⁻¹.

5.6 Quantificação da piridina em efluentes

As quantificações da piridina nos efluentes estudados foram feitas com o eletrólito de suporte na presença de 1 mL do efluente industrial. Foram realizadas adições de piridina de 10, 60 e 100 µL resultando em concentrações de $2,0 \times 10^{-6}$, $6,0 \times 10^{-6}$ e $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para o efluente 1 e $2,0 \times 10^{-7}$, $6,0 \times 10^{-7}$ e $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para os efluentes 2 e 3. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

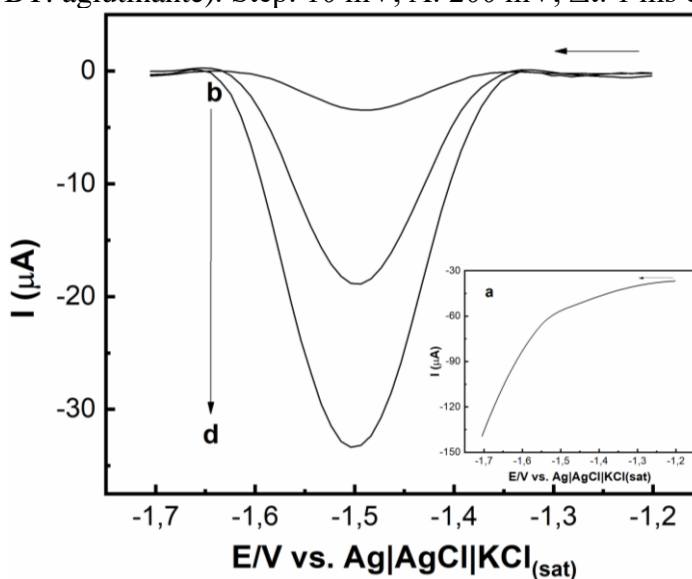
As Figuras 28, 29 e 30 mostram os voltamogramas obtidos para quantificação da piridina nos efluentes 1, 2 e 3, respectivamente.

Figura 28 – Voltamogramas obtidos por DPV em: (a) KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com solução tampão BR $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e 1 mL do efluente 1, em pH 2,0, com adições de piridina em concentrações de (b) $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $6,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Janela de potencial de -1,2 a -1,7 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat.). EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante). Step: 10 mV, A: 200 mV, Δt : 1 ms e t_p : 0,1 s.



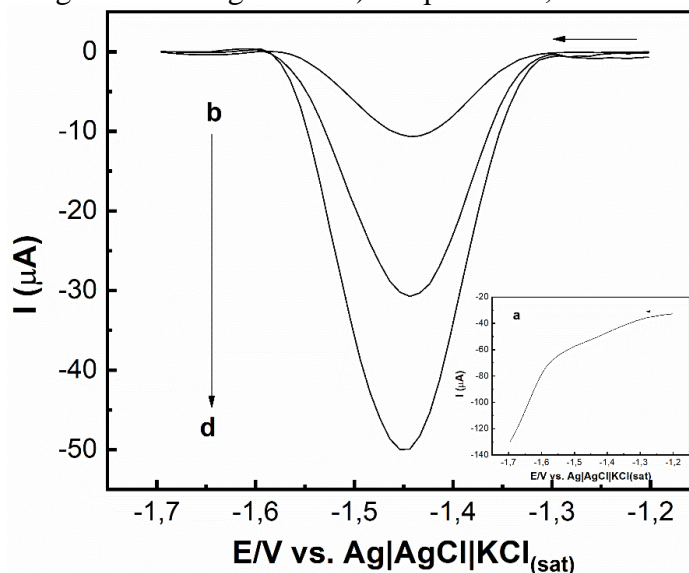
Fonte: Do autor (2024)

Figura 29 – Voltamogramas obtidos por DPV em: (a) KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com solução tampão BR $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e 1 mL do efluente 3, em pH 2,0, com adições de piridina em concentrações de (b) $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $6,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Janela de potencial de -1,2 a -1,7 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat.). EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante). Step: 10 mV, A: 200 mV, Δt : 1 ms e t_p : 0,1 s.



Fonte: Do autor (2024)

Figura 30 – Voltamogramas obtidos por DPV em: (a) KCl 0,5 mol L⁻¹ acidificado com solução tampão BR 0,02 mol L⁻¹ e 1 mL do efluente 3, em pH 2,0, com adições de piridina em concentrações de (b) 1,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹, (c) 2,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹, (d) 1,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, Janela de potencial -1,2 a -1,7 V vs Ag|AgCl|KCl_(sat.). EPCM/BT (40:30:30 grafite: BT: aglutinante). Step: 10 mV, A: 200 mV, Δt: 1 ms e t_p: 0,1 s.



Fonte: Do autor (2024)

A Tabela 12 apresenta os valores obtidos para os três efluentes analisados, a partir das triplicatas dos voltamogramas anteriores.

Tabela 12 – Valor recuperado (μA), média (μA), desvio padrão (μA) e recuperação (%) obtidos para a piridina nos efluentes avaliados.

Efluente	Valor	Adicionado 20 μL	Adicionado 60 μL	Adicionado 100 μL
	Concentração esperada (μmol L⁻¹)	2,0	6,0	10,0
1	Média ± D.P. (μA)	2,21 ± 0,0077	5,95 ± 0,039	9,76 ± 0,036
	Recuperação (%)	110,5	99,22	97,56
	Concentração esperada (μmol L⁻¹)	0,2	0,6	1,0
2	Média ± D.P. (μA)	0,204 ± 0,005	0,62 ± 0,062	9,84 ± 0,039
	Recuperação (%)	102,0	103,9	98,39
	Concentração esperada (μmol L⁻¹)	0,2	0,6	1,0
3	Média ± D.P. (μA)	0,23 ± 0,079	0,61 ± 0,015	0,99 ± 0,056
	Recuperação (%)	117,0	102,17	98,7

Fonte: Do autor (2024)

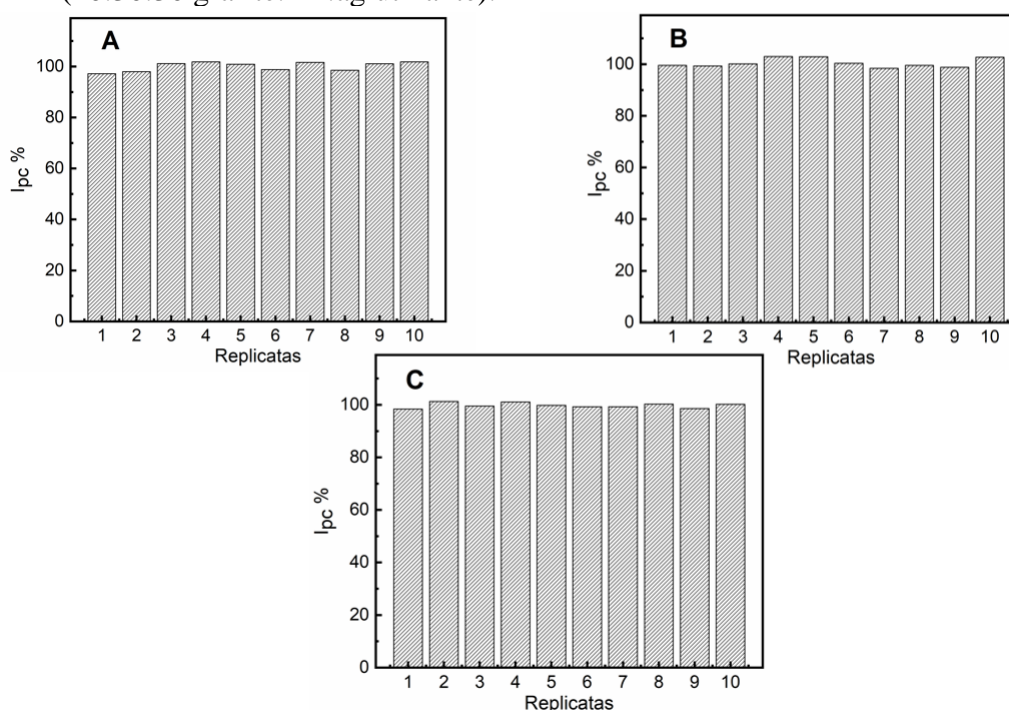
Os dados apresentados na Tabela 12 apresentam as porcentagens de recuperação para os três efluentes. As três amostras apresentaram altas porcentagens de recuperação todas próximas a 100%. No entanto, nenhuma das recuperações feitas nos efluentes foram de 100%. Esse fato se deve ao efeito de matriz, que pode causar supressão ou intensificação do sinal analítico devido aos constituintes das amostras, fazendo com que as taxas de recuperação sofram algumas alterações. Assim, mesmo havendo o efeito de matriz a piridina pode ser quantificada nas amostras de efluentes (PINHO; NEVES; QUEIROZ; SILVÉRIO *et.al.*, 2009).

Portanto, a metodologia se mostrou eficiente para quantificação da piridina em efluentes industriais, pois mesmo com alguns erros associados houve uma alta taxa de recuperação e baixo desvio padrão.

5.7 Repetibilidade e Reprodutibilidade do EPCM/BT

Para avaliar a repetibilidade do método de determinação de piridina em efluentes industriais, foram realizadas dez análises na concentração de $6,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de piridina para o efluente 1, e $6,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ para os efluentes 2 e 3. O valor de I_{pc} utilizado como 100% foi de -19,55 μ A para o efluente 1, -14,22 μ A para o efluente 2 e -30,58 μ A para o efluente 3. As porcentagens de recuperação referente aos efluentes 1, 2 e 3 estão apresentadas na Figura 31.

Figura 31 – Porcentagens de recuperação das replicatas obtidas para o teste de repetibilidade do método para: (A) Efluente 1, (B) Efluente 2 e (C) Efluente 3. EPCM/BT (40:30:30 grafite:BT:aglutinante).

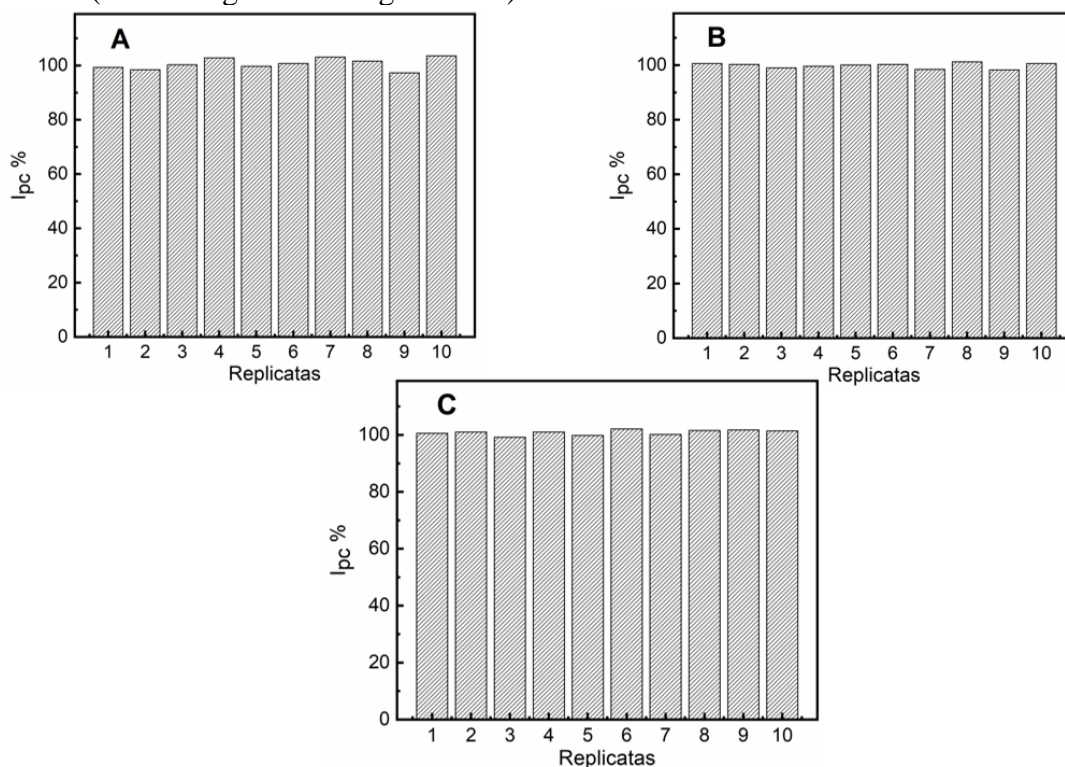


Fonte: Do autor (2024)

Por meio das porcentagens de corrente ($I_{pc}\%$) foram calculadas as médias e os desvios padrão amostral (RSD%), para estimar a repetibilidade do método. Os RSD% para os efluentes 1, 2 e 3 foram de 1,754, 1,749 e 0,9589%, respectivamente. Os resultados demonstraram que o método possui altas taxas de repetibilidade, mostrando que o EPCM/BT pode ser utilizado para mais de uma análise sem que haja prejuízos à resposta analítica.

A reprodutibilidade do método também foi avaliada para os três efluentes utilizando o EPCM/BT nas mesmas condições dos testes de repetibilidade. Após cada análise o EPCM/BT foi polido, para renovação da superfície do eletrodo modificado. As I_{pc} consideradas como 100% para os efluentes 1, 2 e 3 foram de -19,65, -14,68 e 30,02 μA , respectivamente. A Figura 32 apresenta as porcentagens de recuperações para os três efluente analisados.

Figura 32 – Porcentagens de recuperação das replicatas obtidas para o teste de reprodutibilidade do método para: (A) Efluente 1, (B) Efluente 2 e (C) Efluente 3. EPCM/BT (40:30:30 grafite:BT:aglutinante).



Fonte: Do autor (2024)

As porcentagens de corrente ($I_{pc}\%$), obtidas na Figura 32 foram utilizadas para calcular as médias e os desvios padrão amostral (RSD%), e estimar a reprodutibilidade do método. Os RSD% obtido para os efluentes 1, foi de 2,09%, para o efluente 2, foi 0,98% e para o efluente 3, 0,92%. Os resultados indicaram uma variação pequena das correntes de pico, demonstrando que o método possui uma alta reprodutibilidade nas análises de piridina em efluentes industriais.

A partir desses ensaios foi possível observar que o EPCM/BT apresenta resultados confiáveis em condições normais do sistema, o que confere maior precisão a metodologia proposta.

6 CONCLUSÃO

O biocarvão de tucumã (BT) utilizado como material modificador da pasta de carbono foi promissor para quantificação da piridina em efluentes industriais. O BT apresentou grande quantidade de grupamentos funcionais (C=O, C=C e -OH) e contribuiu para o aumento da área superficial da pasta de carbono, características estas que contribuem para o aumento do sinal analítico.

A proporção adequada da composição da pasta de carbono foi de 40:30:30% m/m de grafite:BT:aglutinante. O melhor eletrólito de suporte para a redução da piridina foi o KCl 0,5 mol L⁻¹ acidificado com solução tampão BR em pH 2.

A voltametria cíclica (CV) possibilitou a caracterização da reação de piridina como irreversível, controlada predominantemente por difusão. Por essa técnica foi possível também inferir um mecanismo para redução da piridina, mostrando que esse processo ocorre pela transferência de dois elétrons e termina com a formação da piperidina, molécula completamente reduzida.

O EPCM/BT utilizado apresentou altos valores de repetibilidade e reprodutibilidade garantindo ao método uma boa precisão, mostrando-se ser um potencial modificador para a análise de piridina em efluentes têxteis.

A metodologia proposta apresentou boa linearidade nas faixas estudadas. A faixa avaliada para o efluente 1 foi de $2,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, com LOD e LOQ de 34,9 e 116,6 nmol L⁻¹. Para o efluente 2 e 3 a faixa linear estudada foi de $2,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, com LOD e LOQ de 5,51 e 18,4 nmolL⁻¹ para o efluente 2 e 36,8 e 122,6 nmolL⁻¹ para o efluente 3. Sendo assim, a quantificação da piridina pode ser realizada pela metodologia proposta, já que apresenta valores de LOQ abaixo dos limites máximos de concentração permitidos pela legislação.

Como o método apresentou bons resultados para determinação de piridina em efluentes industriais outras matrizes aquosas podem ser utilizadas para determinação da piridina. Além disso, o EPCM/BT apresentou grupos funcionais em sua superfície, que podem auxiliar na interação do eletrodo com outros derivados piridínicos, apresentando uma outra aplicação para o método proposto.

REFERÊNCIAS

- AKANBI, F. S.; YUSOF, N. A.; ABDULLAH, J.; SULAIMAN, Y.; *et al.* Detection of quinoline in g. Boninense-infected plants using functionalized multi-walled carbon nanotubes: A field study. **Sensors (Switzerland)**, 17, n. 7, 2017.
- AMERKHAANOVA, Sh.; SHLYAPOV, R., UALI, A.; BELGIBAEVA, D. Prospects of application of iron-containing carbon-paste electrode in electrochemical analysis. **Materials Today: Proceedings**. Journal, 5 p., 2021.
- BROWN, T. L., *et al.* Química a ciência central. Ed. Pearson Education do Brasil Ltda. São Paulo, p. 741, 2005.
- BONETTO, M. C.; MUNOZ, F. F.; DIZ, V. E.; SACCO, N. J.; *et al.* Fused and unzipped carbon nanotubes, electrochemically treated, for selective determination of dopamine and serotonin. **Electrochimica Acta**, 283, p. 338-348, Sep 2018.
- CABRAL, F. L.; BERNARDES, V. M.; PASSOS, D. F.; DE OLIVEIRA, J. S.; *et al.* *Astrocaryum aculeatum* fruit improves inflammation and redox balance in phytohemagglutinin-stimulated macrophages. **Journal of Ethnopharmacology**, 247, 2020.
- CETINKAYA, A.; TOPAL, B. D.; ATICI, E. B.; OZKAN, S. A. Simple and highly sensitive assay of axitinib in dosage form and biological samples and its electrochemical behavior on the boron-doped diamond and glassy carbon electrodes. **Electrochimica Acta**, 386, p. 11, Aug 2021.
- CHU, L. B.; YU, S. Q.; WANG, J. L. Degradation of pyridine and quinoline in aqueous solution by gamma radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, 144, p. 322-328, Mar 2018.
- CRAPNELL, R. D.; BANKS, C. E. Electroanalysis overview: Addressing the green credentials in the use of electroanalytical sensors. **Green Carbon**, 1, n. 1, p. 85-93, 2023/09/01/ 2023.
- DIDONET, A. A.; FERRAZ, I. D. K.; *et al.* O comércio de frutos de tucumã (*astrocaryum aculeatum* g. mey - arecaceae) nas feiras de Manaus (Amazonas, Brasil). **Revista Brasileira de Fruticultura**, 36, n. 2, p. 353-362, 2014.
- DE ALMEIDA, L. S.; ORESTE, E. Q.; MACIEL, J. V.; HEINEMANN, M. G.; *et al.* Electrochemical devices obtained from biochar: Advances in renewable and environmentally-friendly technologies applied to analytical chemistry. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, 26, 2020.

DU, H.; XIE, Y.; WANG, J. Nanomaterial-sensors for herbicides detection using electrochemical techniques and prospect applications. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 135, p. 116178, 2021/02/01/ 2021.

DUAN, C. Y.; TANAKA, M.; KISHIDA, M.; WATANABE, T. Treatment of pyridine in industrial liquid waste by atmospheric DC water plasma. **Journal of Hazardous Materials**, 430, p. 9, May 2022.

EISELE, A. P. P.; VALEZI, C. F.; MAZZIERO, T.; DEKKER, R. F. H.; *et al.* Layering of a film of carboxymethyl-botryosphaeran onto carbon black as a novel sensitive electrochemical platform on glassy carbon electrodes for the improvement in the simultaneous determination of phenolic compounds. **Sensors and Actuators B-Chemical**, 287, p. 18-26, May 2019.

EL-NAGGAR, M., ALMAHLI, H.; IBRAHIM, H. S.; *et.al.* Pyridine-Ureas as Potential Anticancer Agents: Synthesis and In Vitro Biological Evaluation. **Molecules**, 23, n° 6, 26 p., 2018.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OF UNITED STATES OF AMERICA-USEPA - Hazardous Waste Characteristics: A User-Friendly Reference Document, 2009. Disponível em <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-01/documents/hw-char.pdf>>. Acesso em: 12 jan. 2024.

GABHI, R.; BASILE, L.; KIRK, D. W.; *et al.* Electrical conductivity of wood biochar monoliths and its dependence on pyrolysis temperature. **Biochar**. 2, p. 369–378, 2020.

GÂNDARA, A. P. A. Remoção de eteramina utilizando biocarvões de torta de Murumuru e Tucumã. 94 p. 2019. Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2019.

GANESH, P. S.; KUMARA SWAMY, B. E. Simultaneous electroanalysis of hydroquinone and catechol at poly(brilliant blue) modified carbon paste electrode: A voltammetric study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 756, p. 193-200, 2015/11/01/ 2015.

GRIGORIEVA, N. G.; KOSTYLEVA, S. A.; BUBENNOV, S. V.; BIKBAEVA, V. R.; *et al.* A hierarchically zeolite Y for the N-heterocyclic compounds synthesis. **Journal of Saudi Chemical Society**, 23, n. 4, p. 452-460, May 2019.

GUEX, C. G.; CASSANEGO, G. B.; DORNELLES, R. C.; CASOTI, R.; *et al.* Tucuma (*Astrocaryum aculeatum*) extract: phytochemical characterization, acute and subacute oral toxicity studies in Wistar rats. **Drug and Chemical Toxicology**, 45, n. 2, p. 810-821, Mar 2022.

HOYOS-ARBELAEZ, J.; VAZQUEZ, M.; CONTRERAS-CALDERON, J. Electrochemical methods as a tool for determining the antioxidant capacity of food and beverages: A review. **Food Chemistry**, 221, p. 1371-1381, Apr 2017. Review.

HU, Z.; QI, P.; WANG, N.; ZHOU, Q. Q.; *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**, 309, p. 125745, 2020/03/30/ 2020.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, IUPAC. *Pure & Appl. Chem.*, v. 69, n. 2, p. 297-328, 1997.

ITKES, M. P. M.; DE OLIVEIRA, G. G.; SILVA, T. A.; FATIBELLO, O.; *et al.* Voltammetric sensing of fenitrothion in natural water and orange juice samples using a single-walled carbon nanohorns and zein modified sensor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 840, p. 21-26, May 2019.

JIAN, X.; ZHUANG, X.; LI, B.; *et al.* Comparison of characterization and adsorption of biochars produced from hydrothermal carbonization and pyrolysis. **Environmental Technology & Innovation**, 10, p. 27 – 35, Jan 2018.

KALINKE, C.; DE OLIVEIRA, P. R.; SAN EMETERIO, M. B.; GONZALEZ-CALABUIG, A.; *et al.* Voltammetric Electronic Tongue based on Carbon Paste Electrodes modified with Biochar for Phenolic Compounds Stripping Detection. **Electroanalysis**, 31, n. 11, p. 2238-2245, Nov 2019.

KUMAR, A.; SAINI, K.; BHASKAR, T. Hydrochar and biochar: Production, physicochemical properties and techno- economic analysis. **Bioresource Technology**, 310, p. 13, Aug 2020.

KAMENICKÁ, B.; WEIDLICH, T.; SVANCARA, I. Voltammetric determination of flufenamic acid and adsorption studies with biochar in the absence/presence of cetyltrimethylammonium bromide. **Talanta**. 266, p. 11, Jan. 2024.

LI, S., *et al.* Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: A review and data syntheses. **Journal of Cleaner Production**. 215, p. 890-902, 2019.

LI, L.; QIU, Y. R.; FENG, Y.; LI, Y. S.; *et al.* Stripping voltammetric analysis of mercury ions at nitrogen-doped reduced graphene oxide modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 865, p. 9, May 2020.

LIPSKIKH, O. I.; KOROTKOVA, E. I.; KHRISTUNOVA, Y. P.; BAREK, J.; *et al.* Sensors for voltammetric determination of food azo dyes - A critical review. **Electrochimica Acta**, 260, p. 974-985, Jan 2018.

LIRA, C. S.; BERRUTI, F. M.; PALMISANO, P.; BERRUTI, F.; *et al.* Fast pyrolysis of Amazon tucuma (*Astrocaryum aculeatum*) seeds in a bubbling fluidized bed reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 99, p. 23-31, Jan 2013.

LIU, Y.; QIN, L.; QIN, Y.; *et al.* Electrocatalytic degradation of nitrogenous heterocycles on confined particle electrodes derived from ZIF-67. **Journal of Hazardous Materials**, 463, p.1-14, 2024.

LU, Y.; LIANG, X.; NIYUNGEKO, C.; ZHOU, J.; *et al.* A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. **Talanta**, 178, p. 324-338, 2018/02/01/ 2018.

MA, X. J.; BIAN, L. X.; DING, J. F.; WU, Y. P.; *et al.* Electrochemical oxidation of quinoline aqueous solution on beta-PbO₂ anode and the evolution of phytotoxicity on duckweed. **Water Science and Technology**, 75, n. 8, p. 1820-1829, Apr 2017.

MAHMOOD, R. M. U., ALJAMALI, N. M. Synthesis, Spectral Investigation and Microbial Studying of Pyridine-Heterocyclic Compounds. **European Journal of Molecular & Clinical Medicine**, 7, n° 11, p. 4444- 4453, 2020.

MANSANO, G. R., SARTORI, E. R. Oxidação Eletroquímica de Anlodipino e Hidroclorotiazida Sobre o Eletrodo de Diamante Dopado com Boro: Potencialidade de Determinação Simultânea em Urina. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry Journal**, 7, No. 1, p. 81-86, 2015.

MATSOSO, B. J.; MUTUMA, B. K.; BILLING, C.; RANGANATHAN, K.; *et al.* The effect of N-configurations on selective detection of dopamine in the presence of uric and ascorbic acids using surfactant-free N-graphene modified ITO electrodes. **Electrochimica Acta**, 286, p. 29-38, Oct 2018.

MICHALKIEWICZ, S.; SKORUPA, A.; JAKUBCZYK, M. Carbon Materials in Electroanalysis of Preservatives: A Review. **Materials**, 14, n. 24, p. 23, Dec 2021.

MORO, G.; SILVESTRI, A.; ULRICI, A.; *et al.* How to optimize the analytical performance of differential pulse voltammetry: one variable at time versus Design of Experiments. **Journal Solid State Electrochemistry**, nov. 2023. Não paginado.

NANDIKOLLA, A.; SRINIVASARAO, S.; KUMAR, B. K.; *et al.* Synthesis, study of antileishmanial and antitrypanosomal activity of imidazo pyridine fused triazole analogues. **The Royal Society of Chemistry**, 10, p. 38328–38343, 2020.

NICHOLSON, R. S.; SHAIN, I. Theory of stationary electrode polarography. **Analytical Chemistry**, Washington, 36, n. 4, p. 706-723, 1964.

PACHECO; W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; *et.al.*. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química**, 5, No. 4, p. 516-537. 2013

PAVIA, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan J. R.; *et. al.* Introdução à espectroscopia. 2. ed. São Paulo, SP: **Cengage Learning**, 2016. xviii, 733 p. ISBN 9788522123384 (broch.).

PINHO, G. P., NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; SILVÉRIO, F. O.; *et.al.* Efeito de matriz na quantificação de agrotóxicos por cromatografia gasosa. **Química Nova**, 32, No. 4, p. 987-995, 2009.

QU, K.; HU, X.; LI, Q. L. Electrochemical environmental pollutant detection enabled by waste tangerine peel-derived biochar. **Diamond and Related Materials**, 131, p. 11, Jan 2023.

RAHIM, A. M. A., AHMED A. A. G., ESRAA M. M. M.; *et.al.* Fabrication and characterization of extrinsic electrochemically modified graphite reinforcement carbon paste electrode for selective determination of Cu(II) in trace levels. **Applied Surface Science Advances**, 2, 2020. Não paginado.

RAMOS, M. D. N., CLÁUDIO, C. C.; REZENDE, P. H. V.; *et.al.* Análise Crítica das Características de Efluentes Industriais do Setor Têxtil no Brasil. **Revista Virtual de Química**, 12, nº4, p. 913-929, 2020.

SAHARIAH, B. P.; ANANDKUMAR, J.; CHAKRABORTY, S. Pyridine influence on a sequential anaerobic-anoxic-aerobic FMBR system for phenol, thiocyanate and ammonia removal. **Environmental Technology**, 39, n. 14, p. 1786-1794, 2018.

SANT'ANNA, M. V. S.; CARVALHO, S.; GEVAERD, A.; SILVA, J. O. S.; *et al.* Electrochemical sensor based on biochar and reduced graphene oxide nanocomposite for carbendazim determination. **Talanta**, 220, p. 8, Dec 2020.

SANTOS, N. A. V.; VIEIRA, S. S.; MENDONÇA, F. G.; NAPOLITANO, M. N.; *et al.* Biomass wastes from biofuel chains in Brazil: Bio-oil production and byproducts. **Revista Virtual de Química**, 9, n. 1, p. 52-72, 2017.

SHI, J. X.; XU, C. Y.; HAN, Y. X.; HAN, H. J. Enhanced anaerobic biodegradation efficiency and mechanism of quinoline, pyridine, and indole in coal gasification wastewater. **Chemical Engineering Journal**, 361, p. 1019-1029, Apr 2019.

SILVEIRA, A. J. de A.. Química orgânica teórica. Belém: EditAedi, 2014. E-book (308p.). Disponível em: <http://livroaberto.ufpa.br/jspui/handle/prefix/147>. Acesso em: 08/01/2024.

SPANU, D.; BINDA, G.; DOSSI, C.; MONTICELLI, D. Biochar as an alternative sustainable platform for sensing applications: A review. **Microchemical Journal**, 159, p. 21, Dez 2020.

SUSHMA, A. K. S. Treatment of industrial organic raffinate containing pyridine and its derivatives by coupling of catalytic wet air oxidation and biological processes. **Journal of Cleaner Production**, 2017. Não paginado.

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**, 148, p. 66-72, Jul 2019.

JONES, T. E.; SELBY P. R.; MELLOR C. S., CHEAM, D. B.; *et.al.* Ceftazidime stability and pyridine toxicity during continuous i.v. infusion. **American Society of Health-System Pharmacists**. 76, n° 4, p. 200-205, 2019.

TOMCZYK, A.; SOKOLOWSKA, Z.; BOGUTA, P. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. **Reviews in Environmental Science and Bio-Technology**, 19, n. 1, p. 191-215, Mar 2020.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 2^a ed. Danvers: Wiley, 2000.

WANG, L.; GAO, Q. Y.; LI, Z. P.; WANG, Y. T. Improved Removal of Quinoline from Wastewater Using Coke Powder with Inorganic Ions. **Processes**, 8, n. 2, p. 14, Feb 2020.

WENNINGER, N.; BRAČIČ, U.; ALEXANDER, K.; *et.al.* Development of an electrochemical sensor for nitric oxide based on carbon paste electrode modified with Nafion, gold nanoparticles and graphene nanoribbons. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, 346, 2021. Não paginado.

WONG, A.; DE LIMA, D. G.; FERREIRA, P. A.; KHAN, S.; *et al.* Voltammetric sensing of glyphosate in different samples using carbon paste electrode modified with biochar and copper(II) hexadecafluoro-29H,31 phtalocyanine complex. **Journal of Applied Electrochemistry**, 51, n. 5, p. 761-768, May 2021.

WU, Y.; LAI, Y.; LU, G.; LIN, X. Simultaneous Determination of Pyridine, Aniline and Nitrobenzene in Printing and Dyeing Wastewater by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **Yankuang Ceshi**, 42, n. 4, p. 781-792, Ago 2023.

XU, H. J.; ZHANG, X. P.; ZHANG, Y. D. Modification of biochar by Fe₂O₃ for the removal of pyridine and quinoline. **Environmental Technology**, 39, n. 11, p. 1470-1480, 2018.

YAMADA, H.; YOSHII, K.; ASAHI, M.; CHIKU, M.; *et al.* Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals. **Electrochemistry**, 90, n. 10, p. 8, 2022.

YANG, T.; ZHANG, P.; WANG, W.; WANG, Y.; *et al.* Study of pre-treatment of quinoline in aqueous solution using activated carbon made from low-cost agricultural waste (walnut shells) modified with ammonium persulfate. **Water Science and Technology**, 79, n. 11, p. 2086-2094, 2019.

YOSYPCHUK, B.; BAREK, J.; FOJTA, M. Carbon powder based films on traditional solid electrodes as an alternative to disposable electrodes. **Electroanalysis**, 18, n. 11, p. 1126-1130, Jun 2006.

ZALAT, O. A.; ELSAYED, M. A. A study on microwave removal of pyridine from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 137-143, 2013.

ZHANG, Y.; XU, M.; LIU, X.; WANG, M.; *et al.* Regulation of biochar mediated catalytic degradation of quinolone antibiotics: Important role of environmentally persistent free radicals. **Bioresource Technology**, 326, 2021.

INDICADORES DE IMPACTO

A piridina é um alcalóide encontrado em plantas e no petróleo e possui propriedades tóxicas, podendo causar doenças renais, hepáticas e levar a morte. Mesmo apresentando certa toxicidade essa molécula é amplamente empregada em diversos setores industriais, gerando quantidades significativas de resíduos, que podem causar a contaminação de rios e solos, fazendo-se necessário sua determinação em efluentes industriais. Uma forma de realizar a determinação da piridina em efluentes é utilizando técnicas voltamétricas, que apresentam sensibilidade e limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) adequados para a quantificação deste composto. E para melhorar a seletividade e sensibilidade dessas técnicas, materiais como biocarvão, podem ser utilizados para modificar a superfície dos sensores eletroquímicos. Dentre os materiais utilizados para a produção do biocarvão está o tucumã, que é um fruto da região amazônica, produzido pela palmeira da família *Arecaceae*, chamada *Astrocaryum Aculeatum Meyer*. Esse fruto é muito utilizado na culinária local e na produção de cosméticos e ração animal, gerando uma alta quantidade de resíduos, cerca de 270 toneladas por ano em feiras locais, e 22,4 toneladas de resíduos industriais mensalmente. Por isso, agregar valor a esse resíduo se torna muito importante. Uma forma de fazer o reaproveitamento dos resíduos desse fruto é a produção do biocarvão, já que o tucumã apresenta boas características para fabricação deste material, devido sua baixa umidade em torno de 7,19%, teor de cinza de 3,49% e alto valor de carbono fixo (aproximadamente 54,87%). Assim, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão de tucumã (BT) para determinação de piridina em efluentes industriais.

IMPACT INDICATORS

Pyridine is an alkaloid found in plants and petroleum, possessing toxic properties capable of inducing renal and hepatic diseases, ultimately leading to fatality. Despite its inherent toxicity, this molecule finds widespread application across various industrial sectors, yielding significant quantities of waste that can potentially contaminate rivers and soil, necessitating its determination in industrial effluents. One method for pyridine determination in effluents involves voltammetric techniques, known for their sensitivity and adequate limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) for this compound. To enhance the selectivity and sensitivity of these techniques, materials such as biochar can be utilized to modify the surface of electrochemical sensors. Among the materials employed in biochar production is tucumã, a fruit native to the Amazon region, sourced from the palm tree of the Arecaceae family known as *Astrocaryum Aculeatum* Meyer, can be utilized. This fruit finds extensive use in local cuisine, cosmetics, and animal feed production, generating a substantial amount of waste, approximately 270 tons per year in local markets and 22.4 tons of industrial waste monthly. Thus, valorizing this waste becomes crucial. One avenue for waste utilization is biochar production, given tucumã's favorable characteristics for such fabrication, including low moisture content (around 7.19%), ash content of 3.49%, and high fixed carbon content (approximately 54.87%). Therefore, this study aimed to develop a tucumã biochar-modified carbon paste electrode (BT) for the determination of pyridine in industrial effluents.