



PEDRO AUGUSTO SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO DE PASTA DE CARBONO
MODIFICADO PARA IDENTIFICAÇÃO DE QUINOLINA EM
AMOSTRAS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS POR MEIO DA
VOLTAMETRIA CÍCLICA**

Lavras - MG

2022

PEDRO AUGUSTO SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO
PARA IDENTIFICAÇÃO DE QUINOLINA EM AMOSTRAS DE EFLUENTES
INDUSTRIAIS POR MEIO DA VOLTAMETRIA CÍCLICA**

Monografia apresentada à
Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do Curso
de Química, para a obtenção do
título de Bacharel

Profa. Dra. Adelir Aparecida Saczk

Orientadora

Matheus Julien Ferreira Bazzana

Coorientador

Lavras - MG

2022

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

Santos, Pedro Augusto.

Desenvolvimento de eletrodo de pasta de carbono modificado
para identificação de quinolina em amostras de efluentes industriais
por meio da voltametria cíclica / Pedro Augusto Santos. - 2022.

40 p. : il.

Orientador(a): Adelir Aparecida Saczk.

Coorientador(a): Matheus Julien Ferreira Bazzana.

Monografia (graduação) - Universidade Federal de Lavras,
2022.

Bibliografia.

1. Ciências da natureza. 2. Química analítica. 3. Eletroquímica.

I. Saczk, Adelir Aparecida. II. Bazzana, Matheus Julien Ferreira.

III. Título.

PEDRO AUGUSTO SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO DE PASTA DE CARBONO
MODIFICADO PARA IDENTIFICAÇÃO DE QUINOLINA EM
AMOSTRAS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS POR MEIO DA
VOLTAMETRIA CÍCLICA**

**DEVELOPMENT OF MODIFIED CARBON PASTE ELECTRODE FOR
IDENTIFICATION OF QUINOLINE IN INDUSTRIAL RESIDUE
SAMPLES THROUGH CYCLIC VOLTAMMETRY**

Monografia apresentada à
Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do Curso
de Química, para a obtenção do
título de Bacharel

APROVADA/REPROVADA em XX de JUNHO de 2022

Dra. Zuy Maria Magriotis (Escola de Engenharia/UFLA)

Dra. Profa. Dra. Meryene de Carvalho Teixeira (IFMG)

Me. Matheus Julien Ferreira Bazzana (ICN/UFLA)

Profª. Dra. Adelir Aparecida Sazck

Orientadora

Me. Matheus Julien Ferreira Bazzana

Coorientador

Lavras – MG

2022

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Química, pela oferta de um curso de graduação rigoroso que conta com professores carismáticos e pesquisadores excelentes.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro concedido por meio de bolsas ao longo do período da minha graduação.

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

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

Ao Matheus, meu coorientador, por sempre ensinar rigorosamente os fenômenos da ciência que estudamos e por nortear os projetos que desenvolvi no Laboratório de Analítica e Eletroanalítica (LAE), assim pude amadurecer o meu olhar à ciência.

À Regilena, minha mãe que sempre me auxiliou a vencer os desafios que fui encontrando como sujeito e como acadêmico, sempre deixando ensinamentos e falas confortantes das quais não consigo atribuir valor, tamanha a sua importância.

À minha tia Claudirene, agradeço por permanecer ao meu lado desde o momento em que ingressei na universidade, com as mais puras intenções de me auxiliar com o que fosse necessário.

Aos meus colegas de laboratório pelo intercâmbio de informações técnicas, assim como suporte e acompanhamento em cada etapa dos projetos desenvolvidos no LAE, especialmente a Gabriela e Juliana que se disponibilizaram para me auxiliar.

RESUMO

A quinolona é estudada há algumas décadas para a síntese e desenvolvimento de fármacos, que combatem doenças transmitidas por protozoários, tais como a malária. Entretanto, estudos realizados para avaliação do potencial toxicológico da quinolona identificaram que mesmo em doses baixas ocorreram complicações hepáticas e renais, indicando que esta molécula deve ser manipulada com cautela. Além de apresentar toxicidade à seres vivos, a quinolona também é ecotóxica, sendo danosa ao solo e à lençóis freáticos. A determinação de quinolona ocorre tradicionalmente por métodos cromatográficos, porém existem algumas desvantagens associadas ao uso destes métodos, que empregam solventes tóxicos, exigem o preparo de amostras, dentre outras desvantagens, o que o torna dispendioso. Como alternativa aos métodos convencionais, podem-se desenvolver métodos voltamétricos, que apresentam vantagens como alta sensibilidade, custo relativamente baixo, geração de menos resíduos e curtos períodos de análise. O uso de materiais carbonáceos, como o biocarvão, confere maior sensibilidade e aumento da transferência de carga entre as espécies eletroativas a métodos eletroquímicos, uma vez que apresentam grande área superficial e propriedades adsorptivas. Portanto, neste trabalho objetivou-se o desenvolvimento de um sensor eletroquímico de pasta de carbono modificado com biocarvão de murumuru para determinação de quinolona em efluentes têxteis. Os eletrodos utilizados foram o eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão de murumuru (EPCM/BM) (20:40:40 biocarvão de murumuru: grafite em pó: agente aglutinante), o eletrodo de referência Ag|AgCl|(KCl_{sat.}) e o eletrodo auxiliar de fio de platina. O sistema eletroquímico otimizado consistiu de uma célula eletroquímica contendo 10 mL de solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ em eletrólito de suporte cloreto de amônio (NH₄Cl) supersaturado, com pH 2 e velocidade de varredura de 100 mvs⁻¹. Foram construídas duas curvas analíticas, uma na ausência de matriz e a segunda na presença de efluente têxtil. A curva na presença de matriz apresentou intervalo de concentração de 3,0 a 7x10⁻⁴ mol L⁻¹ de quinolona, com R² 0,9972, o que indica elevada linearidade do método desenvolvido, além de apresentar LOD igual a 1,78x10⁻⁵ e LOQ de 5,94x10⁻⁵. O uso de modificadores na confecção de pasta de carbono promoveu um aumento significativo na sensibilidade da técnica, e de acordo com os resultados obtidos nos ensaios, foi possível inferir que o uso deste contribuiu também para a repetibilidade do método, promovendo menor ruído nos voltamogramas e maior estabilidade do eletrodo. Por fim, a recuperação de quinolona em amostras de efluentes têxteis obteve resultados igual a 103%.

Palavras-chave: Quinolona; Toxicidade; Voltametria Cíclica; EPCM/BM; Biocarvão de murumuru.

“O lugar que figura sob o desejo é o da verdade”

Jacques Lacan

SUMÁRIO

1. Introdução	10
2. Objetivo(s).....	11
2.1 Geral	11
2.2 Específicos	11
3. Referencial teórico	12
3.1 Quinolina.....	12
3.2 Voltametria cíclica.....	13
3.3 EPC - Eletrodo de Pasta de Carbono.....	13
3.3.1 Modificadores eletroquímicos.....	14
3.4 Biocarvões	15
3.4.1 Biocarvão de murumuru	17
4. Materiais e métodos.....	19
4.1 Reagentes e soluções.....	20
4.2 Equipamentos.....	20
4.3 Sequência analítica de análises voltamétricas.....	20
4.3.1 Estudos iniciais de varredura de potencial.....	21
4.3.2 Determinação da faixa de pH de trabalho.....	21
4.3.3 Avaliação da influência do eletrólito de suporte.....	21
4.3.4 Modificação do EPC com biocarvão de murumuru.....	21
4.3.5 Investigação do parâmetro velocidade de varredura.....	22
4.3.6 Ensaio de repetibilidade.....	22
4.3.7 Curva analítica na ausência de efluente têxtil.....	23
4.3.8 Curva analítica na presença de efluente têxtil.....	23
5. Resultados e discussão.....	23
5.1 Determinação do pH do estudo.....	23
5.2 Avaliação da influência dos eletrólitos de suporte.....	24
5.3 Estudo das proporções de pasta de carbono com modificador.....	26
5.4 Influência da velocidade de varredura.....	29
5.5 Curva analítica na ausência e presença de matriz.....	31
5.6 Quantificação de quinolina em efluentes têxteis.....	35
5.7 Ensaio de repetibilidade.....	36
6. Conclusão.....	37

7. Referências bibliográficas.....	38
------------------------------------	----

1. INTRODUÇÃO

A quinolina é uma substância orgânica, com peso molecular igual a $129.16 \text{ g mol}^{-1}$, que quando exposta à radiação luminosa adquire uma coloração amarelo-escuro. Esta é uma base terciária fraca, que facilmente forma sais em meios ácidos, além de participar de reações de substituição nucleofílica e atuar como eletrófilo de reações orgânicas (Matada et al, 2021). O interesse comercial da quinolina teve seu início em meados do ano 1920, quando foi sintetizado um dos primeiros fármacos (Pamaquina[®]) com atividade contra o vírus *Plasmodium falciparum*, vetor da malária (NEVIN et al, 2014). A malária provoca sintomas como calafrios, anemia, mialgia (dor muscular) e sudorese, no sujeito (OLIVEIRA et al, 2009).

O anel quinólico é identificado em sistemas vegetais, nas moléculas denominadas alcalóides. Os alcalóides constituem uma classe de compostos biossintetizados por plantas, a partir de terpenos e aminoácidos, estes são encontrados em mais de 40 espécies vegetais (CABRAL et al, 2015).

O uso da quinolina é vasto, entretanto existem alguns riscos associados ao seu uso, a toxicidade da quinolina para animais foi relatada por Hirao et. al. (1976), onde três grupos de ratos receberam doses baixas, moderadas e altas do analito citado, e foram avaliadas as funções fisiológicas dos animais pelo período de 40 semanas. Após este período, identificou-se nos respectivos grupos de ratos o surgimento de tumores cancerígenos no fígado e metástases do tumor no pulmão dos pacientes. Percebe-se então a periculosidade deste reagente químico não somente para os animais, mas também para o meio ambiente como um todo, visto que a quinolina pode se infiltrar nos lençóis freáticos por meio da lixiviação do solo e contaminar reservatórios de água assim como impactar a biodiversidade do local (USEPA – United States Environmental Protection Agency, 2001; NEUWOEHNER et al (2008)).

O amarelo de quinolina é um dos produtos derivados do anel quinólico, amplamente utilizado em formulações farmacológicas e cosméticas, e esta molécula é também aplicada para a produção de corantes alimentícios (FLORIAN et al, 2002). Estudos realizados por Wang et al (2018) descrevem os possíveis malefícios do uso contínuo do amarelo de quinolina em produtos alimentares. Pelo fato deste corante se ligar à estrutura da albumina presente no corpo humano, provoca alterações nas ligações de hidrogênio da proteína, modificando a sua conformação e consequentemente sua função metabólica.

As técnicas empregadas tradicionalmente para a identificação de quinolina são a cromatografia (cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta performance) e a espectrofotometria (MATADA et al, 2021). Estudos realizados por Oliveira et al (2004)

demonstram a aplicação da cromatografia para a separação e determinação de quinolina em amostras de gasolina e diesel, fazendo uso de resinas de troca iônica. Também é utilizada a espectrofotometria no desenvolvimento de metodologias para a detecção da quinolina e hidroxiquinolina em amostras, assim como descreve Deng et al (2011).

Ainda que os métodos citados sejam reprodutíveis, estes contam com algumas desvantagens tais como o preparo de amostras, extenso período de análise, uso de solventes tóxicos, alto custo associado e geração de volume de resíduos relativamente alto. Em contrapartida às técnicas citadas tem-se a voltametria, técnica eletroanalítica que estuda a corrente em função do potencial. As técnicas voltamétricas são facilmente operadas no laboratório, com um sistema simples e acessível que oferece alta sensibilidade e repetibilidade, possibilitando a análise de um vasto espectro de moléculas (PACHECO et al, 2013).

No presente trabalho foi empregada a voltametria cíclica (VC) para a identificação de quinolina em sistemas aquosos. Considerando que esta técnica elucidada processos eletroquímicos ocorrendo entre espécies eletroativas, é uma ferramenta prática para a quantificação de moléculas orgânicas e inorgânicas em diferentes sistemas. Pela formação de um pico de corrente máxima diretamente proporcional à concentração do analito, a VC é utilizada para a determinação dos intermediários do processo redox (SKOOG et al, 2015).

É possível observar que a estratégia de modificação do eletrodo de pasta de carbono (EPC) com biocarvão de murumuru tem um potencial vantajoso, trazendo benefícios à análise como a ampliação da faixa linear de trabalho, contribui para menores limites de detecção e aumenta a repetibilidade da técnica.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Desenvolver um sensor eletroquímico modificado com biocarvão de murumuru (*Astrocaryum murumuru*) para determinação de quinolina em efluentes têxteis.

2.2 Específicos

Determinar a escolha do melhor eletrólito de suporte e pH;

Determinar a melhor pasta de carbono modificada com biocarvão de murumuru;

Determinar o melhor parâmetro da velocidade de varredura;

Avaliar o mecanismo de transporte de massa da quinolina até o eletrodo de trabalho;

Determinar a quinolina em efluentes têxteis utilizando o método desenvolvido;

Estudar a repetibilidade do método eletroquímico desenvolvido para determinação de quinolina em efluentes têxteis.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Quinolina

Os primeiros vestígios da molécula orgânica quinolina são datados em 1834, quando Runge (1834) isolou os compostos do resíduo de carvão e identificou, dentre outras, a quinolina em uma forma impura. A Quinolina é uma amida que se apresenta como um líquido oleoso incolor, higroscópico, de fórmula molecular C_9H_7N e solubilidade 6 g L^{-1} em água a 20°C . Esta molécula vem sendo aplicada para a produção de corantes alimentícios e também empregada para a síntese de pesticidas (FLORIAN et al, 2002). Xu et al (2014) descreve os processos adotados pela indústria para o desenvolvimento de novos produtos desta classe, como por exemplo o Afoxolaner[®], inseticida utilizado para o controle de mosquitos e pulgões, demonstrando atividade inseticida extremamente elevada.

O anel quinólico pode ser utilizado para a síntese de novos fármacos, apresentando atividade antirretroviral, anti-inflamatória e antibiótica (SATO et al, 2006). Em seu estudo, Sato et al (2006) relata a descoberta de um novo medicamento para o tratamento da AIDS derivado da quinolina, capaz de inibir a enzima integrase, responsável pela inserção do DNA viral nas células saudáveis do paciente. Pode-se verificar a estrutura da quinolina na Figura 1.

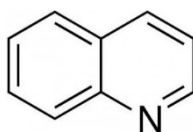


Figura 1 – Representação da estrutura molecular da quinolina.

Fonte: Autor, 2022

De acordo com os estudos realizados por Khan et al (2019), o consumo do corante amarelo de quinolina pode provocar alterações conformacionais à estrutura da mioglobina, proteína presente no sangue, comprovando a toxicidade desta molécula para os seres humanos.

Ainda, estudos recentes relatam os possíveis efeitos neurotoxicológicos do fármaco Mefloquina[®], derivado do anel quinólico. Utilizado tradicionalmente para a profilaxia e

tratamento de malária, foi constatado que este pode causar sequelas permanentes e irreversíveis tais como vertigens e perda de equilíbrio, devido ao alto tempo de meia-vida do medicamento no corpo humano, este acaba por permanecer no sistema nervoso central (NEVIN, 2014).

3.2 Voltametria cíclica

Com o aprimoramento de componentes eletroeletrônicos, foi possível o aperfeiçoamento da técnica de polarografia, surgindo então as técnicas voltamétricas, que se baseiam na avaliação da corrente (A) do sistema, em função do potencial (E) aplicado (SKOOG et al, 2015). Dentre as técnicas voltamétricas foi selecionada a voltametria cíclica para a execução do presente trabalho, por se tratar de uma técnica simples, com baixos limites de detecção, alta reprodutibilidade, sensibilidade, robustez e baixo custo operacional (FLORIAN et al, 2002).

Na voltametria, a corrente de pico medida após uma análise corresponde à concentração da espécie em estudo e este processo se dá quase que inteiramente na superfície do eletrodo de trabalho, que é responsável pela polarização da seção da solução onde está localizado (PACHECO et al, 2013). A polarização dada pelo eletrodo de trabalho movimenta as moléculas do seio da solução eletrolítica até à sua proximidade, ocorrendo então a reação de oxidação ou redução (SKOOG et al, 2015).

A solução eletrolítica irá envolver os eletrodos contidos na célula eletroquímica e esta é responsável por auxiliar os mecanismos de transporte de carga e massa, que carregam as espécies eletroativas do seio da solução até à superfície do eletrodo de trabalho. A configuração da célula eletroquímica pode variar, sendo descrito o uso de células com dois, três e, até mesmo, quatro eletrodos. Inicialmente as células continham apenas dois eletrodos: o de trabalho e o referência. Entretanto, o uso desta configuração apresentou algumas desvantagens, como: alta resistência da solução eletrolítica em meio não-aquoso, causando aumento da corrente, distorcendo os voltamogramas e; interferência na resposta do eletrodo de referência. (PACHECO et al, 2013).

A introdução do contra-eletrodo ao sistema buscou corrigir as desvantagens geradas pelo sistema com dois eletrodos, oferecendo maior flexibilidade na escolha de eletrólitos de suporte e demonstrar menor distorção do sinal de excitação obtido nos voltamogramas. Ao aumentar a resistência da corrente no eletrodo de referência e diminuir no eletrodo auxiliar, o sinal passa por menos interferência, gerando voltamogramas mais límpidos e sem distorção (BARD et al, 2000).

Dentre as técnicas voltamétricas está a voltametria cíclica, que consiste na medição da corrente de resposta do eletrodo de trabalho em uma solução eletrolítica, por um curto período de tempo. A obtenção de voltamogramas para esta técnica consiste na aplicação de potencial no

eletrodo de trabalho, e assim que é atingido o pico de corrente máxima, o potencial é invertido e regressa ao valor inicial, conforme demonstrado pela Figura 2- I, assim formando ciclos como representado pela Figura 2- II (BONTEMPELLI et al, 2016).

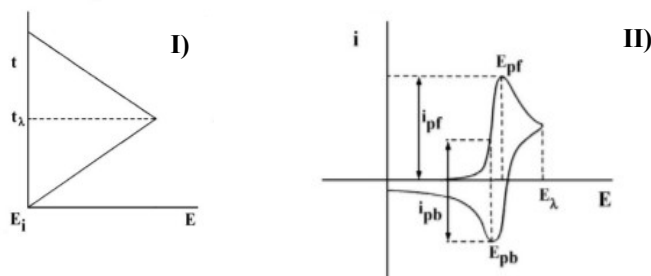


Figura 2 – Representação gráfica do processo que dá origem à voltametria cíclica, avaliando a variação do potencial em função do tempo em (I), e em função da corrente em (II).

Fonte: Bontempelli et al, 2016 (ADAPTADO)

Os dados e informações fornecidos pelas técnicas citadas não se limitam à determinação de analitos e/ou avaliação do potencial de oxidação/redução de uma espécie, mas também são o objeto de estudo para pesquisas de sistemas termodinâmicos. Além de elucidar a cinética dos processos de transferência de energia na solução e adsorção, também podem ser estudadas propriedades termodinâmicas em sistemas eletroquímicos por meio da proposta de mecanismos de reação (SKOOG et al, 2015).

3.3 Eletrodo de pasta de carbono

Os eletrodos de pasta de carbono (EPC) foram introduzidos à eletroquímica na década de 60 por um grupo de pesquisa alemão, e a pasta consistia em uma mistura binária de pó de grafite com um líquido orgânico não-eletrolítico. O líquido orgânico a ser utilizado na pasta deve ser inerte, imiscível em água, não-volátil, isolante e possuir baixa pressão de vapor para garantir a estabilidade mecânica e a longevidade do eletrodo (ŠVANCARA et al, 2001).

O uso de grafite em pó oferece algumas vantagens tais como alta condutividade, excelente estabilidade mecânica e estrutura em camadas, com fracas interações entre si, facilitando a renovação da superfície de trabalho do eletrodo (FESTINGER et al, 2020).

Pelo fato de apresentar estas características, o EPC garante a reprodutibilidade e repetibilidade de metodologias eletroanalíticas, sem a necessidade de adaptações extremas ao laboratório ou ao sistema em investigação (KALCHER, 1990). Também por ser um material de baixo custo e fácil manuseio, grupos de pesquisa com pouco financiamento ou pesquisadores que

desejam realizar testes sem investir elevados montantes de dinheiro, podem conseguir adquirir os componentes da mistura para o EPC.

Ainda, os eletrodos de pasta de carbono são reconhecidos pela sua alta sensibilidade, possuem também uma ampla faixa linear de trabalho e apresentam uma corrente residual baixa (ŠVANCARA et al, 2001). Dada a sua versatilidade, a literatura conta com um número extenso de estudos fazendo uso deste tipo de eletrodo, como exemplo há a pesquisa realizada por Fallah et al (2019), que fez uso do EPC para a determinação de Buserelina[®], um medicamento anticancerígeno, através da voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Após a otimização das condições experimentais como o pH, velocidade de varredura e eletrólito de suporte, foi possível desenvolver um método eletroanalítico capaz de detectar o fármaco, com análises rápidas, sensíveis e de baixo custo.

Uma diferente aplicação do eletrodo de pasta de carbono é relatada por Fiorucci et al (2002), que por meio da voltametria cíclica e da voltametria de onda quadrada, desenvolve um método para a identificação de triptofano, um aminoácido essencial, e ao comparar os resultados obtidos pelo EPC com aqueles obtidos pelo eletrodo de carbono vítreo, foi possível confirmar que o EPC apresentou melhor desempenho. Esse fato é justificado pelo autor, que possivelmente se deve à área superficial ativa do EPC ser superior à do eletrodo de carbono vítreo.

3.3.1 Modificadores eletroquímicos

Apesar da aplicação de eletrodos de pasta de carbono refletir positivamente nos resultados obtidos em análises eletroquímicas, eles podem não se ajustar como esperado em alguns sistemas, por isso podem-se fazer modificações químicas e destes eletrodos, dando origem ao EPCM (Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado), ou do inglês MCPes (Modified Carbon Paste Electrodes).

Embora seja extensa a lista de vantagens associadas ao uso de EPC, percebe-se que os resultados obtidos para a detecção de determinadas moléculas e grupos de compostos, comparados aos dados de análise obtidos por meio de eletrodos modificados, não demonstram tão alta sensibilidade. Além disso, o EPC apresenta baixa velocidade no mecanismo de transferência de elétrons, assim como baixa estabilidade em sistemas cuja amostra possui uma matriz muito complexa (TAJIK et al, 2020).

A modificação de EPCs resulta em uma nova superfície no eletrodo de trabalho, diferente daquela formada na pasta de carbono convencional, alterando suas propriedades físico-químicas. O processo de modificação do eletrodo pode ser realizado de três formas distintas, sendo elas: 1) adsorção do modificador à superfície do eletrodo por meio da quimiossorção ou eletrossorção;

2) síntese de uma membrana ou filme fino, porosa e de caráter polimérico (contendo grupos funcionais diversos em sua superfície, que auxiliam nos processos de transferência de carga); e, por fim, 3) alteração da composição da pasta, substituindo um dos componentes da mistura ou pela adição de um substrato (TAJIK et al, 2020).

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

Os tipos de modificadores que podem ser utilizados no EPC são variados e cada agente modificador contribui de forma diferente para o sistema. Tem-se como exemplo o uso de resinas poliméricas (ou filmes) (PAPI et al, 2019), que foi explorado inicialmente na década de 60 (logo após a descoberta do EPC) e é aplicado de forma bem-sucedida para a pré-concentração de íons (ex: cobre) na análise eletroquímica, pois é capaz de ancorar as eletroespécies.

Há também pesquisas relacionadas ao uso de zeólitas como modificador para este tipo de eletrodo, como exemplo há o trabalho realizado por Al-Qahtani et al (2021), que descreve o aumento da sensibilidade da técnica de voltametria de pulso diferencial, para a detecção de ciclopentolato[®], por empregar um material que contém grupos funcionais diversificados em sua superfície e microporos que facilitam a ancoragem das espécies eletroativas.

Há também o uso dos materiais carbonáceos assim como o negro de carbono, nano-grafite, grafite, negro de acetileno, nanotubos de carbono e carbono vítreo, descritos por Lahcen et al (2016). O autor buscou comparar o desempenho analítico de cada um dos compostos, utilizando como analito do estudo o sulfametoxazol[®] (antibiótico da classe das sulfonamidas) e empregando a voltametria de onda quadrada (SWV). Foi constatado que o grafite e nanopó de grafite demonstraram maior sensibilidade e menores valores para os limites de detecção, em comparação aos outros modificadores.

De acordo com o 3º processo de modificação química de eletrodos referidos anteriormente (alteração da composição da pasta), foi preparado pelo autor o EPCM.

3.4 Biocarvões

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

O biocarvão é um resíduo à base de carbono derivado da biomassa cujo arranjo espacial forma um hexágono, porém de acordo com os grupos funcionais do material de partida, esta estrutura pode ser alterada no processo de decomposição térmica, como exemplo desse processo pode-se citar a oxidação de álcoois (GÂNDARA et al, 2019).

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

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

Alguns estudos relatam o uso de catalisadores em seus sistemas, já que eles podem contribuir com a velocidade do processo e aumentar o rendimento de subprodutos desejados. Ainda, estes catalisadores podem auxiliar as semirreações que ocorrem ao longo da decomposição, ao formar diferentes tipos de compostos orgânicos como ésteres e cetonas, que na ausência do catalisador não seria possível, por exemplo (KABAKCI et al, 2017).

O uso de biocarvões vem sendo explorado exponencialmente e este material apresenta altas potencialidades para o desenvolvimento de novas tecnologias. Os estudos realizados por Majumder et al (2019) descrevem a produção de biocarvão a partir de resíduos de colheitas agrícolas. Então, o autor compara os teores de carbono orgânico no solo após aplicação dos resíduos (biomassa não processada) em uma área de cultivo e biocarvão na área restante. Como

resultado, é observado que na área onde foi utilizado o biocarvão, haviam teores mais altos de carbono sequestrado no solo.

Além do uso de biocarvões no setor agrícola, é descrito no trabalho de Vivekanandhan (2018), o desenvolvimento de supercapacitores a partir de biocarvões, nanodispositivos presentes em células eletroquímicas de armazenamento de energia. Por seu alto teor de carbono, o biocarvão é uma excelente alternativa sustentável para a substituição dos materiais condutores empregados tradicionalmente.

Também foi discutida por Vakros (2018) a aplicação de biocarvão como um catalisador heterogêneo a ser empregado nas reações de transesterificação para a produção de biodiesel. Por serem facilmente ativados através da adição de ácido ou base e se tratar de um material barato, são uma excelente alternativa aos catalisadores convencionais.

No trabalho de Hernandez-Mena et al (2014), a autora buscou realizar a caracterização físico-química da biomassa de bambu e após o processo de pirolise, que se deu entre 300-600°C com uma rampa de temperatura de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio (N₂), foi também caracterizado o biocarvão de bambu. As técnicas utilizadas para a caracterização do material foram a microscopia de varredura eletrônica e a análise termogravimétrica, fornecendo informações como o diâmetro das partículas, morfologia da biomassa e do biocarvão, densidade do biocarvão e bio-óleo, umidade e teor de cinzas. Ainda, a autora avaliou a composição elementar dos produtos, ao determinar as porcentagens de oxigênio (O), enxofre (S), nitrogênio (N), carbono (C) e hidrogênio (H). De acordo com as análises dos materiais foi possível constatar que o biocarvão de bambu possui alta porosidade e teor de carbono, podendo ser ativado, e até mesmo empregado para a produção de energia em câmaras de combustão.

De acordo com o 3º processo (alteração da composição da pasta) de modificação química de eletrodos, citado anteriormente, foi preparado pelo autor o EPCM.

3.4.1 Biocarvão de murumuru

O murumuru é o fruto da espécie de palmeiras *Astrocaryum murumuru* Mart., que possuem alta densidade populacional nas regiões do Pará e Amapá, por serem tradicionais em climas tropicais (Queiroz et al, 2008). A exploração desta família de plantas vem provocando alguns impactos socioeconômicos positivos nas regiões citadas, pois apesar de não ser uma espécie domesticada, há algum tempo a população de microprodutores rurais reconheceu o valor e as aplicabilidades do fruto para a comercialização nos mais diversos polos da indústria (LOPES et al, 2018).

A indústria de alimentos, o setor de desenvolvimento de cosméticos e diversas outras instituições utilizam elevadas quantidades de insumos vegetais, contribuindo em grande parte para a geração de resíduos que sem algumas etapas de processamento não possuem valor agregado nem aplicabilidade prática. O estudo realizado por Narasimmalu et al (2020) relata a problemática da produção de toneladas de resíduo alimentar pelas indústrias de processamento de frutas e vegetais, que não reaproveitam as sementes, cascas, talos e folhagens danificadas. Também discute sobre o setor de laticínios que descarta subprodutos como concentrados proteicos, e determinados extratos oleosos.

O trabalho de Souyoul et al (2018) descreve o reaproveitamento de alguns resíduos alimentares ricos em nutrientes, para a formulação de novos produtos cosméticos. Os bioativos descritos podem apresentar potencial anti-inflamatório, antioxidante e anti-inflamatório.

O biocarvão de murumuru obtido pela decomposição térmica da biomassa de murumuru, um fruto nativo de climas tropicais, foi estudado por Corrêa et al (2020). A biomassa foi pirolisada a 200°C por 4h, na presença de ácido sulfúrico. O objetivo da autora foi sintetizar um catalisador barato para otimizar o processo de esterificação de gorduras. Como os rendimentos dessas reações atingiram valores de 97.2%, é possível afirmar que o biocarvão apresenta elevado potencial para atuar como catalisador de reações químicas.

Então, empregou-se o biocarvão de murumuru como modificador do eletrodo de pasta de carbono do presente trabalho. Este foi sintetizado por Santos (2013), que realizou a pirolise da biomassa de murumuru (com granulometria entre 0,15 e 0.43mm) em uma temperatura de 400°C em uma atmosfera de gás inerte (N₂). Após a decomposição térmica, o biocarvão apresentou granulometria entre 0,106 e 0.355mm.

4. Materiais e métodos

4.1 Reagentes e soluções

A pasta de carbono foi um dos materiais preparado durante a execução do presente trabalho, para isso utilizou-se o óleo mineral Nujol[®] (99.9%, Hypera) e o pó de grafite (99.9%, Synth).

Para os ensaios químicos foram utilizadas soluções tampão, preparadas a partir do ácido bórico (H₃BO₃) (99.0%, Sigma Aldrich - EUA), ácido acético (HAc) (Sigma Aldrich - EUA) e ácido fosfórico (H₃PO₄) (grau HPLC, Sigma Aldrich – Noruega). Ainda, como eletrólito de suporte do sistema em estudo, foram preparadas soluções na concentração de 0,01 mol L⁻¹, 0,1 mol L⁻¹ e supersaturada, de cloreto de amônio (NH₄Cl) (98.0%, Synth) e cloreto de potássio (KCl) nas concentrações de 0,01 e 0,1 mol L⁻¹ (99.0%, Merck). A pasta de carbono foi preparada

utilizando óleo mineral Nujol® (99,9%, Hypera), pó de grafite (99,9%, Synth) e biocarvão de murumuru, o biocarvão foi cedido, produzido e caracterizado pelo Laboratório de Catálise e Biocombustível (LACAB).

A solução padrão de quinolina foi preparada a 14,4% (m/v) em água deionizada utilizando dimetilformamida (DMF) (99,8%, Sigma Aldrich – EUA), para auxiliar a dissolução da quinolina no meio aquoso.

Para a construção da curva analítica, foi preparada uma solução-estoque de quinolina (96,0%, Merck), com concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando a solução de DMF para avolumar o balão.

4.2 Equipamentos

Os ensaios do presente trabalho foram realizados por meio do potenciostato μ -Autolab Type III (Metrohm®) e os dados foram coletados pelo software NOVA 2.1 (Metrohm®).

4.3 Sequência analítica de análises voltamétricas

As análises voltamétricas foram realizadas em uma célula eletroquímica com volume total de 15 mL. Os eletrodos dispostos no interior da célula são respectivamente: i) eletrodo de trabalho – eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão de murumuru (EPCM/BM), eletrodo confeccionado em uma haste de teflon de 7 cm e contato elétrico de cobre, contendo um orifício de 0,262 mm de diâmetro, 0,300 mm de profundidade e área de 32,97 mm². ii) eletrodo de referência – Ag|AgCl (KCl_{sat.}); iii) eletrodo auxiliar – eletrodo de fio de platina. Ainda, antes de serem realizadas as análises, era aplicado um fluxo de nitrogênio gasoso por um período de 60s, para desaeração da solução e remoção do oxigênio dissolvido.

4.3.1 Estudo inicial de varredura de potencial

Para a determinação dos potenciais de oxidação e redução da quinolina, utilizou-se o trabalho realizado por Teixeira et al (2017) e por se tratar de uma molécula capaz de ser reduzida, posteriormente utilizou-se a faixa de potencial de -1,0 a -1,8V. Foi aplicado um fluxo N_{2(g)} por um período de 60s, para desaeração do sistema.

4.3.2 Avaliação da influência do eletrólito de suporte

Foram avaliados dois eletrólitos suporte, cloreto de potássio (KCl) 0,01 mol L⁻¹ e cloreto de amônio (NH₄Cl) 0,1 mol L⁻¹. A adição de eletrólito foi testada de duas diferentes formas, sendo a primeira por adição direta do sal à célula, seguida pela homogeneização com agitador magnético e a segunda por adição de soluções do sal à solução tampão para avolumar a solução

tampão, antes do ajuste de pH. A forma de adição utilizada para a continuação dos estudos foi a de preparar a solução tampão em eletrólito, antes de corrigir o pH.

Como os voltamogramas obtidos para as duas concentrações citadas não foi o esperado, foi utilizada uma solução supersaturada de cloreto de amônio (NH_4Cl) como eletrólito de suporte do estudo em solução tampão BR em pH 2.

4.3.3 Modificação do EPC com biocarvão de murumuru

A confecção da pasta de carbono foi realizada misturando em um vidro de relógio, o pó de grafite, o biocarvão de murumuru e o óleo mineral nas proporções apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Estudo da proporção ideal de modificador adicionado à pasta de carbono, realizada por meio da alteração dos componentes da mistura e a sua porcentagem.

Eletrodo	Modificador (%)	Grafite em pó (%)	Óleo mineral (%)
EPCM01	10	50	40
EPCM02	10	60	30
EPCM03	10	70	20
EPCM04	20	40	40
EPCM05	20	50	30
EPCM06	20	60	20
EPCM07	30	40	30
EPCM08	30	50	20
EPCM09	40	30	30
EPCM10	40	40	20

Fonte: Autor (2022)

A janela de potencial utilizada foi de -0,9 a -1,7 V, em 10 mL de solução tampão BR ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com pH 2, em cloreto de amônio supersaturado, com aplicação de fluxo de $\text{N}_{2(\text{g})}$ por 60 segundos. As adições contendo o analito foram realizadas em volumes de $100\mu\text{L}$, a partir de uma solução de quinolina ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), resultando em uma concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

4.2.4 Investigação do parâmetro velocidade de varredura

O processo de determinação da melhor velocidade de varredura foi avaliada na faixa de 20 a 400 mVs^{-1} . O experimento foi realizado em uma janela de potencial de -0,9 a -1,7V, utilizando o EPCM/BM na proporção escolhida anteriormente, como eletrodo de trabalho. A célula eletroquímica continha 10 mL de solução tampão BR ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com eletrólito suporte

de NH_4Cl (supersaturado), onde foram adicionados 100 μL de solução estoque de quinolina ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), resultando em uma concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

4.2.5 Ensaio de repetibilidade

Para determinar a repetibilidade do método preparou-se a célula eletroquímica com 10 mL de solução tampão BR 0,1 mol L^{-1} em eletrólito de suporte NH_4Cl , com pH 2. Após a leitura do branco, e foram realizadas 10 leituras consecutivas, com uma etapa de polimento do EPCM entre as medidas.

4.2.6 Curva analítica na ausência e presença de matriz

O experimento para construção da curva analítica na ausência de matriz foi realizado em uma célula eletroquímica contendo 10 mL de solução tampão BR 0,1 mol L^{-1} em NH_4Cl supersaturado, nas concentrações de quinolina de 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e $7,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A faixa de potencial empregada variou de -0,9 a -1,7V e foi utilizado o eletrodo de pasta de carbono na proporção 20:40:40 (biocarvão de murumuru: grafite em pó: óleo mineral). A técnica utilizada foi à voltametria cíclica.

Para a determinação de quinolina na presença de efluente têxtil foi adicionado em uma célula eletroquímica, 9mL de solução tampão BR 0,1 mol L^{-1} em NH_4Cl supersaturado e 1mL de efluente, no intervalo de concentração de 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e $7,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Em pH 2, com o EPCM 20:40:40 (biocarvão de murumuru: grafite em pó: óleo mineral), faixa de potencial de -0,9 a -1,7V e voltametria cíclica como técnica eletroanalítica. A amostra de efluente foi cedida pela indústria Papi têxtil Ltda., empresa que utiliza corantes sintéticos para o tingimento de tecidos e está instalada em São Gonçalo do Pará – Minas Gerais.

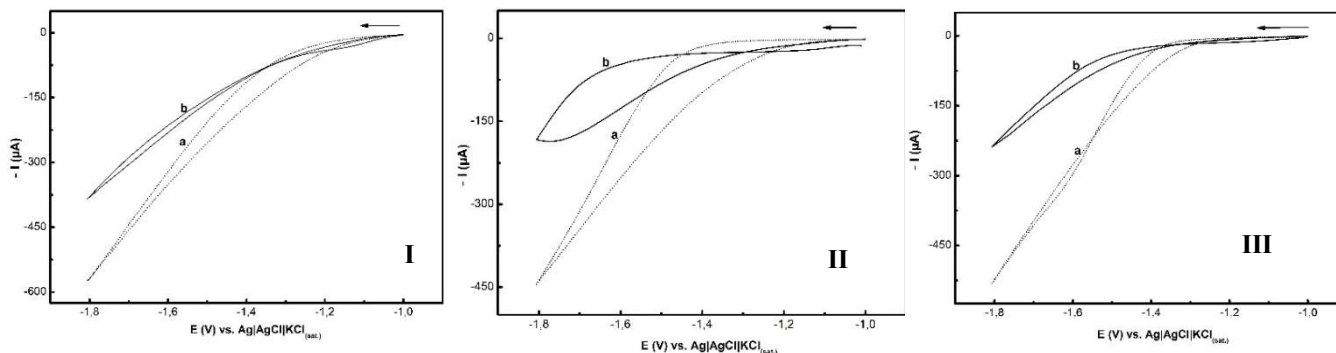
5. Resultados e discussão

5.1 Determinação do estudo do pH

A etapa de determinação do pH é de extrema importância no presente estudo, visto que a molécula de quinolina em soluções ácidas se encontra em uma forma eletrolítica catiônica eletroativa (íon quinólico) (GRIMSHAW, 2000; TEIXEIRA et al, 2019).

Foram realizados ensaios utilizando a solução tampão BR 0,1 mol L^{-1} , por meio da voltametria cíclica, em uma faixa de pH de 2 a 5, na concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de quinolina. A faixa de potencial utilizada nesta etapa foi de -1,0 a -1,8V e foi selecionado o pH 2, que correspondeu à maior corrente de pico para a redução do analito, conforme pode ser visualizado nos voltamogramas da Figura 3 e na Tabela 2.

Figura 3 - Voltamogramas cíclicos: (a) solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹; (b) solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ na presença de quinolina 1,00x10⁻⁴ mol L⁻¹; faixa de potencial -1 a -1,8V, EPCM/BM (10:50:40 biocarvão de murumuru: grafite em pó: óleo mineral). (I) pH 2; (II) pH 3; (III) pH 4. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.



Fonte: Autor (2022)

Tabela 2 – Valores de I_{pc} (μA) e E (V) dos dois eletrólitos (NH_4Cl e KCl), em um potencial de -1 a -1,8V, na presença de tampão BR 0,1 mol L⁻¹ e 1,00x10⁻⁴ mol L⁻¹ de quinolina. EPCM/BM (10:50:40 biocarvão de murumuru: grafite em pó: óleo mineral). $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$

pH	$-I_{pc}$ (μA)	E (V)
2	3.59	-1.13
3	2.17	-1.14
4	1.06	-1.15
5	-	-

Fonte: Autor (2022)

5.2 Avaliação da influência dos eletrólitos de suporte

A escolha do eletrólito de suporte que apresentou maiores contribuições para o sistema em estudo foi baseada nos ensaios de adição dos sais cloreto de amônio (NH_4Cl) e cloreto de potássio (KCl). Teixeira et al (2020) descreve em seus estudos, que ambos os compostos contribuem de forma positiva para as correntes de pico correspondentes à redução da quinolina. Como o NH_4Cl apresentou maior I_{pc} (Tabela 2) em comparação ao KCl , foi realizado um ensaio onde se avolumou o tampão BR na concentração de 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹ com uma solução supersaturada deste sal e pode-se verificar os resultados por meio das Figuras 4 e 5.

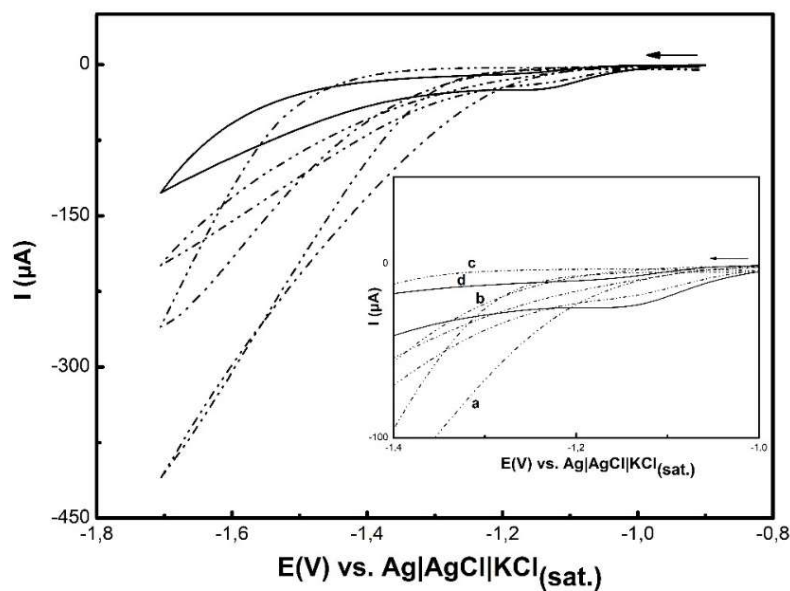
Ressalta-se também que a faixa de potencial selecionada iniciou em potencial (E) demasiadamente próximo ao pico de redução da quinolina, o que impediu a formação do voltamograma para o pH 5 e a baixa resolução para o pico de corrente catódico da mesma molécula, em pH 3.

Tabela 2 – Valores de I_{pc} (μA) e E (V) dos dois eletrólitos (NH_4Cl e KCl), em um potencial de -0,9 a -1,7V, na presença de tampão-BR 0,1 mol L^{-1} , pH 2, na presença de $2,00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} de quinolina. EPCM/BM (10:50:40 biocarvão de murumuru: grafite em pó: óleo mineral). $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

Eletrólito (mol L^{-1})	$-I_{pc}$ (μA)	E_{pc} (V)
NH_4Cl (0,01)	8.50	-1.13
NH_4Cl (0,1)	11.10	-1.15
KCl (0,01)	1.98	-1.12
KCl (0,1)	6.87	-1.13
NH_4Cl supersat.	17.44	-1,16

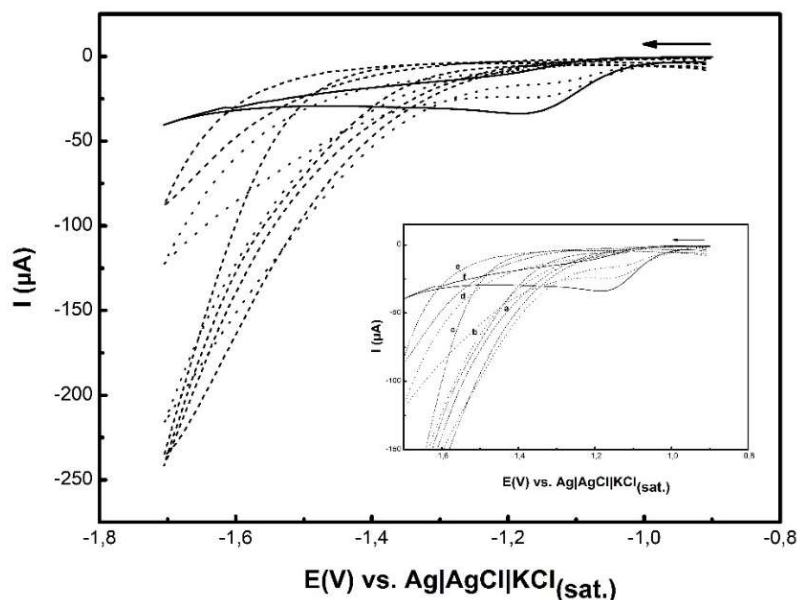
Fonte: Autor (2022)

Figura 4 – Voltamogramas cíclicos: (a) solução tampão BR 0,1 mol L^{-1} em KCl 0,01 mol L^{-1} , pH 2; (b) solução tampão BR 0,1 mol L^{-1} em KCl 0,01 mol L^{-1} , pH 2, na presença de quinolina $2,00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} ; (c) solução tampão BR 0,1 mol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} , pH 2; (d) solução tampão BR 0,1 mol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} , pH 2, na presença de quinolina $2,00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} . Faixa de potencial -0,9 a -1,7V, EPCM/BM (10:50:40 biocarvão de murumuru: grafite em pó: óleo mineral). $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$



Fonte: Autor (2022)

Figura 5 – Voltamogramas cíclicos: (a) solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ em NH₄Cl 0,01 mol L⁻¹; (b) solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ em NH₄Cl 0,01 mol L⁻¹, na presença de quinolina 2,00x10⁻⁴ mol L⁻¹; (c) solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ em NH₄Cl 0,1 mol L⁻¹; (d) solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ em NH₄Cl 0,1 mol L⁻¹, na presença de quinolina 2,00x10⁻⁴ mol L⁻¹; (e) solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ em NH₄Cl supersaturado; (f) solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ em NH₄Cl supersaturado, na presença de quinolina 2,00x10⁻⁴ mol L⁻¹. Faixa de potencial -0,9 a -1,7V, EPCM/BM (10:50:40 biocarvão de murumuru: grafite em pó: óleo mineral). $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$; pH 2.



Fonte: Autor (2022)

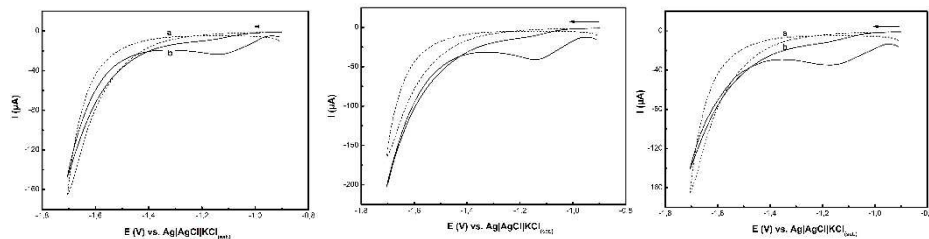
5.3 Estudo das proporções de pasta de carbono com modificador

O desempenho do modificador nas pastas de carbono descritas na Tabela 1 pode ser visualizado pelos voltamogramas cíclicos descritos na Tabela 3.

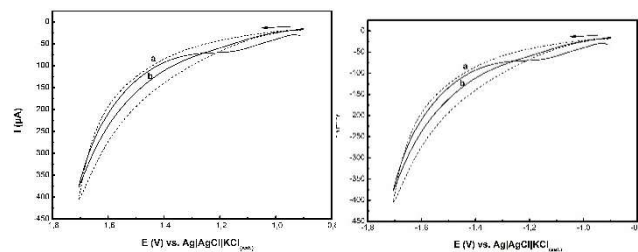
Tabela 3 – Voltamogramas cíclicos das proporções de pasta de carbono modificadas com biocarvão de murumuru, (a) em tampão BR 0,1 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl supersaturado; (b) em tampão BR 0,1 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl supersaturado na presença de quinolina (1,00x10⁻⁴ mol L⁻¹). Janela de potencial -0,9V a -1,7V. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ e pH 2.

Proporção % (m/m)	Voltamograma
Pasta 1 10% modificador, 50% grafite em pó e 40% óleo mineral	

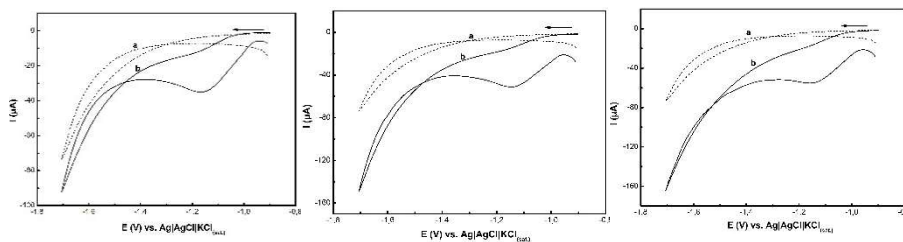
Pasta 2
10% modificador,
60% grafite em pó e
30% óleo mineral



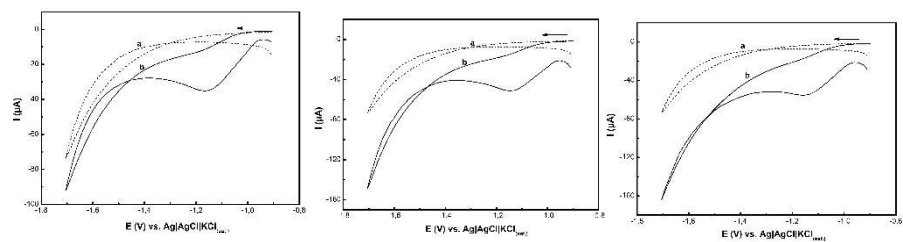
Pasta 3
10% modificador,
70% grafite em pó e
20% óleo mineral



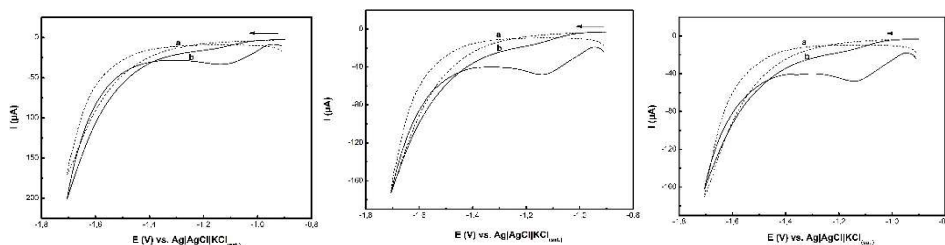
Pasta 4
20% modificador,
40% grafite em pó e
40% óleo mineral



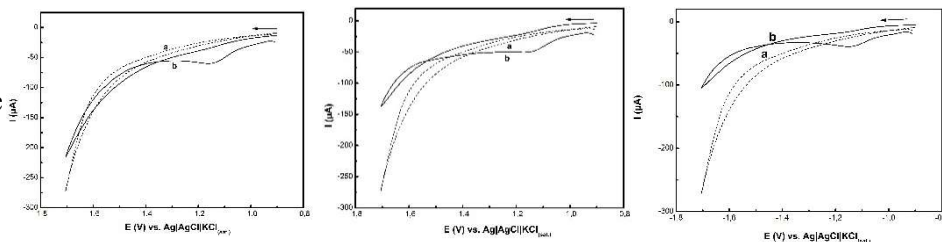
Pasta 5
20% modificador,
50% grafite em pó e
30% óleo mineral



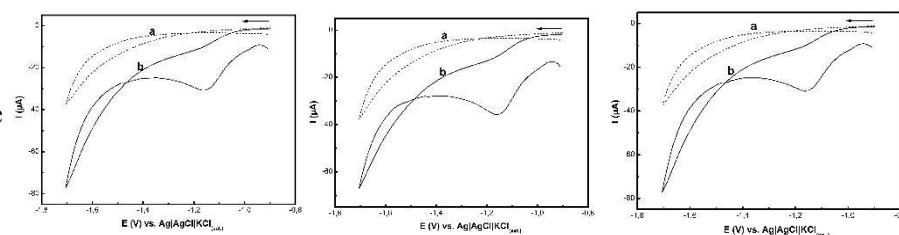
Pasta 6
20% modificador,
60% grafite em pó e
20% óleo mineral



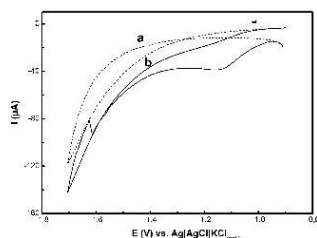
Pasta 8
30% modificador,
50% grafite em pó e
20% óleo mineral



Pasta 9
40% modificador,
30% grafite em pó e
30% óleo mineral



Pasta 10
40% modificador,
40% grafite em pó e
20% óleo mineral



Fonte: Autor (2022)

Para a determinação da melhor condição de modificação da pasta de carbono, foi avaliada a média das correntes de pico catódicas e o desvio padrão, levando em consideração também a corrente residual presente no voltamograma cíclico. Os resultados obtidos pelas análises em triplicata estão descritos na Tabela 3, onde se pode verificar a contribuição do modificador (biocarvão de murumuru) para a I_{pc} . De acordo com a Tabela 4, verifica-se que as três maiores médias de I_{pc} para a redução da quinolina, são referentes às pastas 4/6/7, contendo 20/30/30% de modificador, respectivamente. Ainda que os valores de corrente de pico catódica da pasta 6 estejam relativamente próximos aos da pasta 4, esta apresentou um desvio padrão mais alto que a pasta 4 e uma média (I_{pc}) inferior, demonstrando menor estabilidade do eletrodo durante o processo. Já para a pasta 7 foram obtidos valores de I_{pc} consideráveis, com uma média maior em relação à pasta 4 e 6, porém, com um desvio padrão extremamente elevado. De forma análoga à pasta 6, os valores referentes à pasta 7 evidenciam a instabilidade do eletrodo. A pasta de carbono modificada (PCM) selecionada para o presente estudo foi a 4, na proporção de 20:40:40 (biocarvão de murumuru: grafite em pó: óleo mineral).

Tabela 4 – Valores de desvio padrão e média para I_{pc} da quinolina na concentração de $1,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em tampão BR 0,1 mol L⁻¹ pH 2, no intervalo de potencial de -0,9 a -1,7V. EPCM/BM (10:50:40 biocarvão de murumuru: grafite em pó: óleo mineral).

Pasta	$-I_{pc}$ Média (μ A)	Desvio Padrão (A)
1	18,9	$1,91 \times 10^{-6}$
2	14,3	$2,97 \times 10^{-6}$
3	-	-
4	19,7	$1,55 \times 10^{-6}$
5	22,8	$5,68 \times 10^{-6}$
6	18,7	$2,08 \times 10^{-6}$
7	30,3	$1,39 \times 10^{-5}$
8	16,3	$1,94 \times 10^{-6}$
9	15,4	$9,07 \times 10^{-7}$
10	-	-

Fonte: Autor (2022)

Tabela 5 – Valores de I_{pc} (μ A) e E(V) referentes ao EPC (60:40 grafite em pó: óleo mineral) e EPCM/BM (20:40:40 biocarvão de murumuru: grafite em pó: óleo mineral). Janela de potencial de -0,9 a -1,7V, $v = 100 \text{mVs}^{-1}$.

Material	$-I_{pc}$ (μ A)	E (V)
Grafite	14.9	-1,11
Murumuru	19.7	-1.14

Fonte: Autor (2022)

Verifica-se na tabela 5 que as correntes registradas para o biocarvão de murumuru se apresentaram mais elevadas, quando em comparação com o eletrodo de pasta de carbono preparado na proporção de 60:40 grafite em pó: óleo mineral.

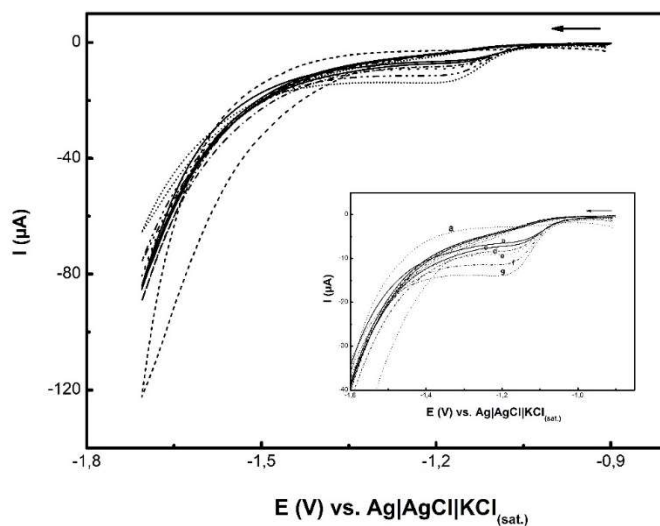
Por fim, deve-se destacar que o voltamograma formado pela pasta de carbono 10 (contendo 40% de modificador) apresentou elevada corrente residual, o que impediu a formação do pico de corrente para a redução da quinolina.

5.4 Influência da velocidade de varredura

A investigação do parâmetro velocidade de varredura (v) foi estudada na faixa de 20 a 300 mVs^{-1} . Este é um parâmetro que influencia diretamente nos processos redox ocorrendo na superfície do sensor eletroquímico e, de acordo com os estudos descritos por Jadresko et al (2020), a reversibilidade de processos na voltametria cíclica depende diretamente da velocidade de varredura pelo fato de afetar a cinética dos processos de transferência de carga e massa.

Foi selecionada a velocidade de 100 mVs^{-1} para o sistema em estudo pois o voltamograma correspondente apresentou melhor resolução e menor corrente residual, conforme pode-se observar pela Figura 6. Ao observar a Tabela 6 verifica-se que a corrente de pico catódica (I_{pc}) aumenta quando a velocidade aumenta. Ainda, na mesma Tabela e por meio da Figura 6 pode-se observar que o potencial para o pico de redução da quinolina foi se deslocando para valores mais negativos à medida que a velocidade aumentava. Estas constatações, de acordo com Nicholson et al (1964), evidenciam o processo de transferência de carga como irreversível.

Figura 6 – Voltamogramas cíclicos: (a) em tampão-BR 0,1 mol L^{-1} contendo NH_4Cl supersaturado; (b) 20; (c) 40; (d) 80; (e) 100; (f) 200; (g) 300 mVs^{-1} , na presença de quinolina ($1,00 \times 10^{-4} \text{mol L}^{-1}$). Janela de potencial -0,9 a -1,7V. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.



Fonte: Autor (2022)

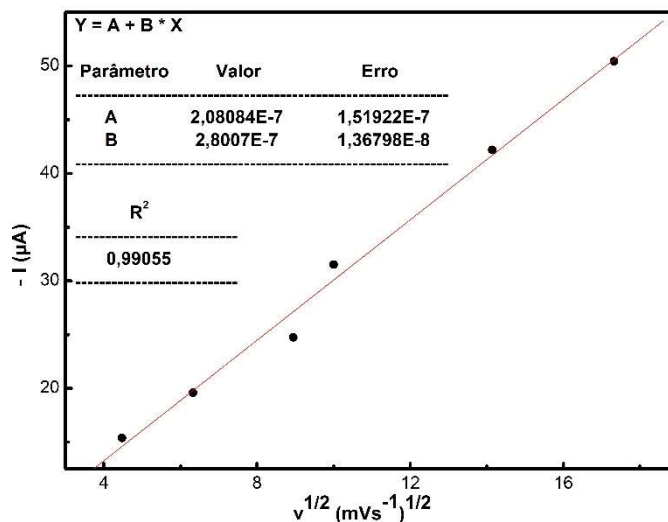
Tabela 6 - Voltamogramas cíclicos das proporções de pasta de carbono modificadas com biocarvão de murumuru, (a) em tampão BR 0,1 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl supersaturado; (b) em tampão BR 0,1 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl supersaturado na presença de quinolina (1,00x10⁻⁴ mol L⁻¹). Janela de potencial -0,9V a -1,7V. $v= 100 \text{ mVs}^{-1}$.

$v \text{ (mVs}^{-1}\text{)}$	$-I_{pc} \text{ (}\mu\text{A)}$	$E \text{ (V)}$
20	1.54	-1,14
40	1.96	-1,14
80	2.48	-1,15
100	3.15	-1,16
200	4.22	-1,17
300	5.04	-1,17

Fonte: Autor (2022)

A linearidade de 0,9905 obtida para a curva da raiz quadrada da velocidade ($v^{1/2}$) em função da corrente de pico catódica ($-I_{pc}$), como pode ser visualizada na Figura 7, que induz que a transferência de massa no sistema em estudo é controlada majoritariamente por difusão (SILVA et al, 2015).

Figura 7 – Variação da I_{pc} com a $v^{1/2}$ para determinação da irreversibilidade do sistema, através do EPCM/BM (20:40:40 biocarvão de murumuru: grafite em pó: óleo mineral).



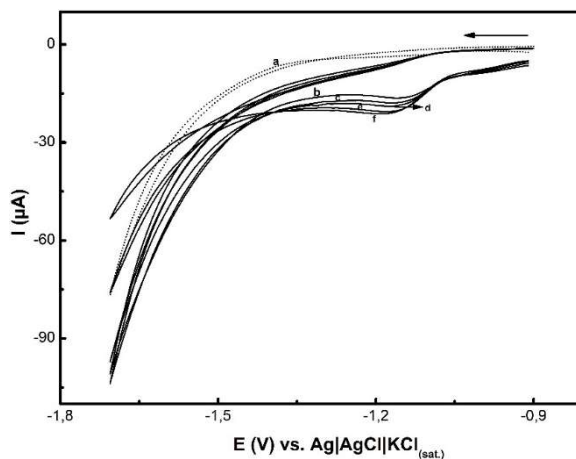
Fonte: Autor (2022)

5.5 Curva analítica na ausência e presença de matriz

Foram construídas curvas analíticas para avaliar a linearidade do método desenvolvido na ausência e presença de matriz. Na Figura 8 são visualizados os voltamogramas correspondentes às análises obtidas sem a presença do efluente têxtil. O R^2 obtido para a curva foi de 0,9922, com limites de detecção e quantificação de $1,95 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $6,51 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$,

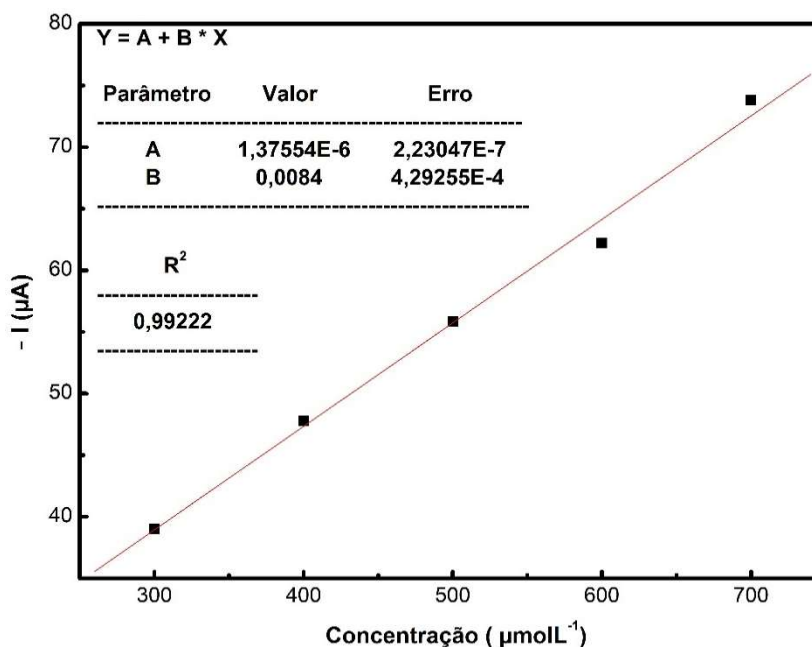
respectivamente, demonstrando boa correlação dos dados referentes ao pico de corrente catódico da quinolina, na faixa de concentração estudada (Figura 9).

Figura 8 - Voltamogramas cíclicos: (a) em tampão-BR 0,1 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl supersaturado pH 2; com adições de quinolina, estabelecendo concentrações de (b) 3,0x10⁻⁴; (c) 4,0x10⁻⁴; (d) 5,0x10⁻⁴; (e) 6,0x10⁻⁴; (f) 7,0x10⁻⁴ mol L⁻¹; Janela de potencial -0,9V a -1,7V. v= 100 mVs⁻¹. EPCM/BM (20:40:40 biocarvão de murumuru: grafite em pó: óleo mineral).



Fonte: Autor (2022)

Figura 9 – Curva analítica nas concentrações de quinolina 3,0 a 7,0x10⁻⁴ mol L⁻¹. EPCM/BM (20:40:40 biocarvão de murumuru: grafite em pó: óleo mineral).

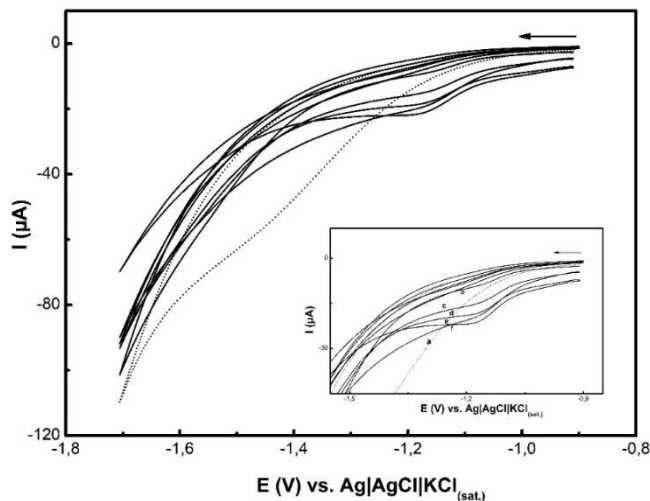


Fonte: Autor (2022)

Na Figura 10 são mostrados os voltamogramas cíclicos da curva analítica na presença do efluente têxtil. O ensaio apresentou R² de 0,9973 confirmando a linearidade da curva no intervalo de concentração estudada por meio da Figura 11. Utilizando a equação da reta e os valores de

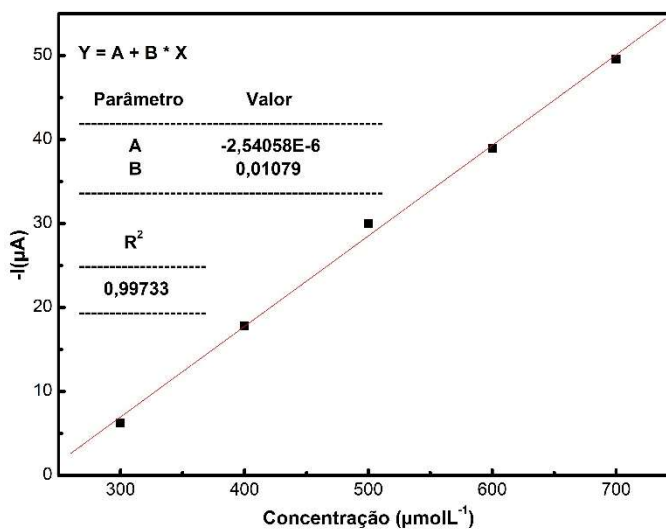
desvio padrão do branco, foram calculados o LOD e o LOQ do método, obtendo resultados de $1,78 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,94 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

Figura 10 - Voltamogramas cíclicos: (a) em tampão-BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NH_4Cl supersaturado, pH 2 e 1 mL de efluente; com adições de quinolina, estabelecendo concentrações de (b) $3,0 \times 10^{-4}$; (c) $4,0 \times 10^{-4}$; (d) $5,0 \times 10^{-4}$; (e) $6,0 \times 10^{-4}$; (f) $7,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; Janela de potencial $-0,9 \text{ V}$ a $-1,7 \text{ V}$. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$. EPCM/BM (20:40:40 biocarvão de murumuru: grafite em pó: óleo mineral).



Fonte: Autor (2022)

Figura 11 – Curva analítica nas concentrações de $3,0 \times 10^{-4}$; $4,0 \times 10^{-4}$; $5,0 \times 10^{-4}$; $6,0 \times 10^{-4}$ e $7,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. EPCM/BM (20:40:40 biocarvão de murumuru: grafite em pó: óleo mineral).



Fonte: Autor (2022)

Por meio da Tabela 7 podem-se verificar os parâmetros analíticos obtidos para as curvas analíticas na ausência e presença de matriz.

Tabela 7 – Parâmetros analíticos obtidos para a curva na ausência e presença de matriz (efluente), em um intervalo de concentração de $3,0$ a $7,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de quinolina. EPCM/BM (20:40:40 biocarvão de murumuru: grafite em pó: óleo mineral).

Parâmetro	Ausência de Efluente	Presença de Efluente
Equação da reta	$0.008397x + 1.37554 \times 10^{-6}$	$0.01078738x - 2.540578$
R ²	0,9922	0,9973
LOD	1.95×10^{-5} mol L ⁻¹	$1,78 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹
LOQ	6.51×10^{-5} mol L ⁻¹	5.94×10^{-5} mol L ⁻¹
EM	-	+28.47%

Fonte: Autor (2022)

A equação (1) foi utilizada para o cálculo do efeito matriz presente no sistema, O ensaio apresentou um efeito matriz igual à +28.47%. Verifica-se o efeito da matriz do efluente por meio dos picos de corrente catódico correspondente à quinolina, visto que os valores de LOD e LOQ obtidos para a curva estão ligeiramente abaixo dos resultados observados na curva analítica sem matriz.

$$\text{EM. (\%)} = \frac{b_m - b_s}{b_s} \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

EM. – Efeito matriz

b_m – coeficiente angular da curva com matriz

b_s – coeficiente angular da curva sem matriz

5.6 Quantificação de quinolina em amostra de efluente

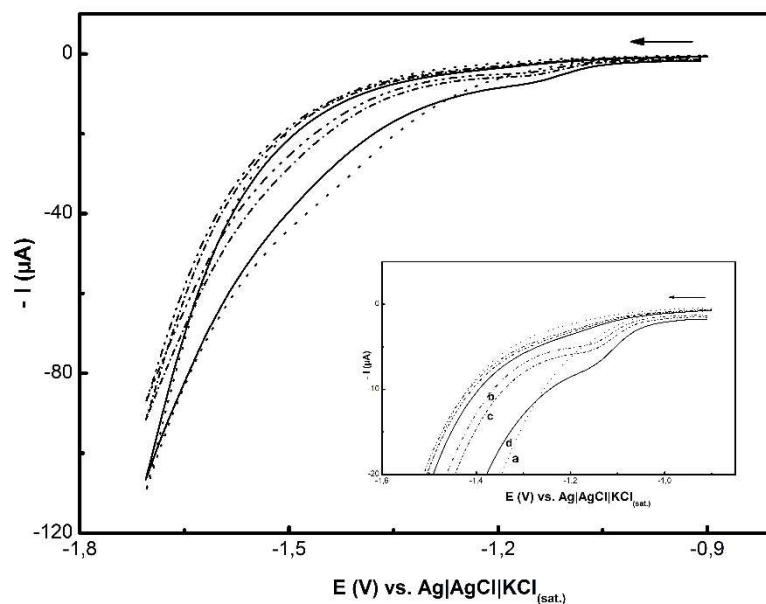
Os valores referentes às concentrações recuperadas na quantificação de quinolina em amostra de efluente estão presentes nas Tabelas 8 e 9, e os voltamogramas obtidos estão destacados na Figura 12.

Tabela 8 – Concentrações, média e desvio padrão ($\mu\text{ mol L}^{-1}$) resultantes do ensaio de recuperação do efluente têxtil contendo quinolina.

Efluente	Parâmetro	Adicionado 300 μL
		294,33
	Concentrações recuperadas ($\mu\text{ mol L}^{-1}$)	312,57
		323,46
1	Média ($\mu\text{ mol L}^{-1}$)	310,12
	Desvio padrão ($\mu\text{ mol L}^{-1}$)	4,01
	Recuperação (%)	103,37

Fonte: Autor (2022)

Figura 12 – Voltamogramas cíclicos: (a) em tampão-BR 0,1 mol L⁻¹ contendo NH₄Cl supersaturado, pH 2 e 1mL de efluente; com adições de quinolina, estabelecendo a concentração de $3,0 \times 10^{-4}$ (b) replicata 1; (c) replicata 2; (d) replicata 3. Janela de potencial -0,9V a -1,7V. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$. EPCM/BM (20:40:40 biocarvão de murumuru: grafite em pó: óleo mineral).



Fonte: Autor (2022)

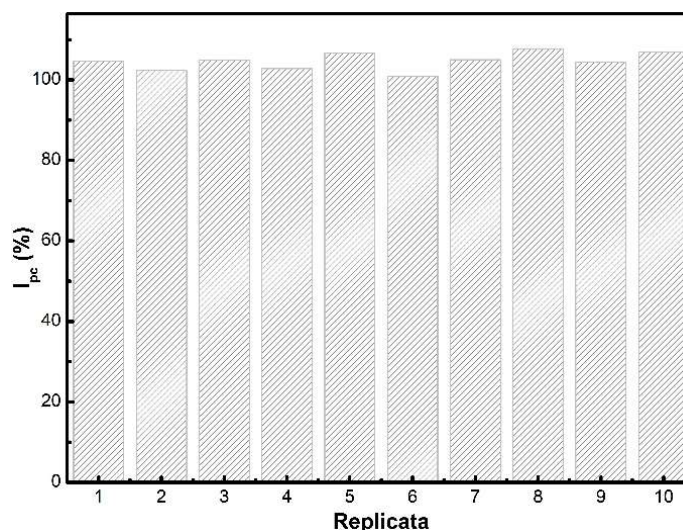
A concentração média recuperada para o ensaio foi de 103.37%, após adição de 300 μL de quinolina. O ensaio de recuperação apresentou resultados acima do esperado, que pode ser justificado devido ao efeito matriz médio (+28,47%) calculado nos testes anteriores, indicando a

possível presença de outros compostos no efluente utilizado, que ampliam a I_{pc} e consequentemente as porcentagens de recuperação observadas.

5.7 Ensaio de repetibilidade

Para a avaliação da repetibilidade do método, foram realizadas dez medidas por meio da voltametria cíclica, na concentração de quinolina de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, com uma etapa de polimento do eletrodo entre cada leitura. A corrente selecionada como sendo 100% foi a de 10.207 μ A, sendo assim, foi obtida a média de 105% e desvio padrão de 2.0% (Figura 13), que permite avaliar o método como satisfatório para a determinação de quinolina.

Figura 13 – Valores obtidos (%) para as replicatas do teste de repetibilidade do biocarvão de murumuru. Janela de potencial -0,9V a -1,7V. $v = 100$ mVs⁻¹. EPCM/BM (20:40:40 biocarvão de murumuru: grafite em pó: óleo mineral).



Fonte: Autor (2022)

6. Conclusão

A modificação do eletrodo de pasta de carbono apresentou resultados mais sensíveis quando é observada a corrente de pico catódico, em relação ao EPC sem modificador. O biocarvão de murumuru se apresentou como um potencial modificador para a construção de EPCM, visto que auxiliou na formação de voltamogramas com menor corrente residual, e alta repetibilidade conforme foi constatado pelo desvio padrão obtido (igual a 2.04%) para o ensaio de repetibilidade.

Os ensaios envolvendo a velocidade de varredura demonstraram que o mecanismo de redução da quinolina é controlado por um processo de difusão, visto que a linearidade observada entre a corrente de pico catódica e a raiz quadrada da velocidade, foi igual a 0,9906.

Utilizando as condições otimizadas foi construída uma curva analítica nas concentrações de 3,0 a $7,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de quinolina, na presença de efluente, e a linearidade observada foi de $R^2=0,9973$. Ainda, foram obtidos limites de quantificação e detecção iguais a $1,78 \times 10^{-5}$ e $5,94 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, respectivamente. Ao avaliar todos os parâmetros estudados e o desempenho do sistema eletroquímico, é possível afirmar que o método pode ser empregado para a determinação de quinolina.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-QAHTANI, S. D.; HAMEED, A., ALJUHAN, E.; Novel Zeolite Modified Carbon Paste Electrode for Differential Pulse Voltammetric Assay of Cyclopentolate hydrochloride; International Journal of Electrochemistry (2021).

BARD, A. J.; Faulkner, L. R.; Electrochemical Methods: Principles and Applications, 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, (2000).

BONTEMPELLI, G., DOSSI, N., & Toniolo, R.; Linear Sweep and Cyclic. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. (2016).

Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "Polarography". Encyclopedia Britannica (2018).

CABRAL, C.; PITA, J.R.; Alcalóides – Relevância na Farmácia e no Medicamento, UC/2015.

CARVALHO, R. S. de; Utilização do biocarvão de bagaço de laranja na remoção de tetraciclina em água residuária.v. 26, n. 02, e12980. (2021)

DA LUZ CORRÊA, A. P.; BASTOS, R. R. C.; ROCHA, G. N. F.; Preparation of sulfonated carbon-based catalysts from murumuru kernel shell and their performance in the esterification reaction. RSC Advances, 10(34), 20245–20256. (2020)

DENG, X., CHAI, X., WEI, C., & FU, L.; Rapid Determination of Quinoline and 2-Hydroxyquinoline in Quinoline Biodegradation Process by Tri-Wavelength UV/Vis Spectroscopy. Analytical Sciences, 27(5), 493. (2011)

FALLAH, M., Rahimnejad, M., Asghary, M., & Mashkour, M.; **Electrochemical sensor based on carbon paste electrode for determination of buserelin.** Analytical Methods. (2019)

FÉLIX, C. R. de O., Azevedo Júnior, A. F. de, Freitas, C. C.; **Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41.** Matéria (Rio de Janeiro), 22(suppl 1). (2018)

FESTINGER, N., Morawska, K., Ivanovski, V.; **Comparative Electroanalytical Studies of Graphite Flake and Multilayer Graphene Paste Electrodes.** Sensors, 20(6). (2020)

FIORUCCI, A.R.; CAVALHEIRO, E.T.G.; **The use of carbon paste electrode in the direct voltammetric determination of tryptophan in pharmaceutical formulations,** Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, Volume 28, Issue 5, , Pages 909-915. (2002)

FLORIAN, M., Yamanaka, H., Carneiro, P. A., & Zanoni, M. V. B. (2002). **Determination of brilliant blue FCF in the presence and absence of erythrosine and quinoline yellow food colours by cathodic stripping voltammetry.** Food Additives and Contaminants, 19(9), 803–809. (2002)

Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico – FISPQ. Quinolina. Disponível em: <https://sites.ffclrp.usp.br/cipa/fispq/Quinolina.pdf>.

Fundação Oswaldo Cruz, Instituto de Informação Comunicação Científica e Tecnológica em Saúde. [Rio de Janeiro]: Fiocruz;

HERNANDEZ-MENA L., Pecora A., Beraldo A., **Slow pyrolysis of bamboo biomass: analysis of biochar properties,** Chemical Engineering Transactions, 37, 115-120. (2014)

HOSSAIN, N., NIZAMUDDIN, S., Griffin, G., SELVAKANNAN, P., MUBARAK, N. M.; **Synthesis and characterization of rice husk biochar via hydrothermal carbonization for wastewater treatment and biofuel production.** *Scientific Reports*, 10(1). (2020)

JADRESKO, D.; ZELIC, M.; LOVRIC, M.; **A formal scan rate in staircase and square-wave voltammetry.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 645(2), 103–108. (2010)

KABAKCI, S. B.; Hacıbektaşoğlu, Ş.. **Catalytic Pyrolysis of Biomass.** *Pyrolysis*(2017)

KALCHER, K., **Chemically modified carbon paste electrodes in voltammetric analysis.** *Electroanalysis*, 2: 419-433. (1990)

KHAN, M.S., REHMAN MT, BHAT S.A., Food additive dye (quinoline yellow) promotes unfolding and aggregation of myoglobin: A spectroscopic and molecular docking analysis. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* May 5; 214:216-226. (2019)

MATADA, B. S., Pattanashettar, R., Yernale, N. G. **A comprehensive review on the biological interest of quinoline and its derivatives,** *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, Volume 32, , 115973. (2021)

KISSINGER, P. T., & Heineman, W. R.. **Cyclic voltammetry.** *Journal of Chemical Education*, 60(9), 702. (1983)

LAHCEN, A. A.; ERRAYESS, A.; AMINE, A.; **Voltammetric determination of sulfonamides using paste electrodes based on various carbon nanomaterials.** *Microchemical Acta* 183, 2169–2176 (2016).

LOPES, W. M.; O murumuru na região do Baixo-Tocantins: características, aplicações, comercialização e rotas de processamento na empresa COFRUTA.. 23 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Faculdade de Formação e Desenvolvimento do Campo, Universidade Federal do Pará. (2018)

MAJUMDER, S.; NEOGI, S.; DUTTA, T.; The impact of biochar on soil carbon sequestration: Meta-analytical approach to evaluating environmental and economic advantages, *Journal of Environmental Management*, Volume 250, 2019, 109466.

MIRCESKI, Valentin & Lovric, M. “**Adsorption effects in square-wave voltammetry of an EC mechanism**”. *Croatica Chemical Acta*. 73. 305-329. (2000)

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

NEVIN, R. L.. Idiosyncratic quinoline central nervous system toxicity: Historical insights into the chronic neurological sequelae of mefloquine. *International Journal for Parasitology: Drugs and Drug Resistance*. (2014)

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

OLIVEIRA, A. B.; DOLABELA, M. F.; BRAGA, F. C.; **Plant-derived antimalarial agents: new leads and efficient phythomedicines.** Part I. Alkaloids. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*. (2009)

OLIVEIRA, E. C.; CAMPOS, M. C. V. de; LOPES, A.S.; VALE, M. G. R.; Ion-exchange resins in the isolation of nitrogen compounds from petroleum residues, Journal of Chromatography A, Volume 1027, Issues 1–2, 2004, Pages 171-177.

PACHECO, W. F, F. S Semaan, V. G. K Almeida, A. G. S. L Ritta, and R. Q Aucélio. Voltammetry: A Brief Review About Concepts. Revista Virtual De Química Vol.5 (4). (2013)

PAPI, M. A. P.; BERGAMINI, M. F.; JUNIOR, H. M., Electrochemical behavior of a cation-exchange resin modified with copper ions on non-enzymatic glucose determination, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 835, , Pages 248-253. (2019)

QUEIROZ, J. A. L. de; BEZERRA, V. S.; MOCHIUTTI, S.; A palmeira murumuru (Astrocaryum murumuru Mart.) no estuário do rio Amazonas no Estado do Amapá. EMBRAPA Amapa, (2008).

RUNGE, F. F.; “Sobre alguns produtos de destilação do carvão”. Annalen Der Physik Und Chemie, 107(5), 65–78. (1834)

SANTOS, N. A. V. Pirólise rápida de coprodutos do processo produtivo do biodiesel: efeito das condições de pirólise e caracterização dos produtos. (2013)

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

SATO, M., Motomura, T., Aramaki, H., Novel HIV-1 Integrase Inhibitors Derived from Quinolone Antibiotics. Journal of Medicinal Chemistry, 49(5), 1506–1508. (2006)

SILVA, L. P.; LOURENCAO, B. C.; FATIBELLO, O. F.; **Simultaneous voltametric determination of amlodipine besuylate and hydrochlorothiazide in synthetic urine samples using a boron-doped diamond electrode.** *Química Nova.* (2015)

SKOOG, D. A.; et.al. *Fundamentos de Química Analítica: Tradução da 9ª edição norte-americana.* E-book: Cengage Learning Brasil. (2015).

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

ŠVANCARA, I., Vytřas, K., Barek, J., & Zima, J. **Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis.** *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 31(4), 311–345. (2001)

SUGUIHIRO, T. M., OLIVEIRA, P. R. de, REZENDE, E. I. P. de. **An electroanalytical approach for evaluation of biochar adsorption characteristics and its application for Lead and Cadmium determination.** *Bioresource Technology*, Volume 143, 2013, Pages 40-45.

TAJIK, S., Beitollahi, H.; Nejad, F. G.; Safaei, M.; Zhang, K.; Van Le, Q.; Shokouhimehr, M. **Developments and applications of nanomaterial-based carbon paste electrodes.** *RSC Advances*, 10(36), 21561–21581. (2020)

U.S.E.P.A. Guidelines for carcinogen risk assessment. *Federal Register* 51(185):33992-34003. (1986)

VAKROS, J. **Biochars and Their Use as Transesterification Catalysts for Biodiesel Production: A Short Review.** *Catalysts*, 8(11), 562. (2018)

VIVEKANANDHAN, S. Biochar Supercapacitors: Recent Developments in the Materials and Methods. *Green and Sustainable Advanced Materials*, 223–249. (2018)

WANG, R., HU, X., PAN, J.; Interaction between quinoline yellow and human serum albumin: spectroscopic, chemometric and molecular docking studies. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. (2018).

XU, M., Wagerle, T., Long, J. K., Lahm, G. P., Barry, J. D., & Smith, R. M.. Insecticidal quinoline and isoquinoline isoxazolines. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 24(16), 4026–4030. (2014)

YAASHIKAA, P. R., KUMAR, P. S., VARJANI, S., & SARAVANAN, A.). A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. *Biotechnology Reports*, 28. (2020)