



**MARIA JOSE DE SOUZA SEVERINO**

**AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS ELETROQUÍMICAS  
DE COMPOSTOS PIRIDÍNICOS POR MEIO DA TÉCNICA DE  
VOLTAMETRIA CÍCLICA**

**LAVRAS-MG  
2023**

**MARIA JOSE DE SOUZA SEVERINO**

**AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS ELETROQUÍMICAS DE COMPOSTOS  
PIRIDÍNICOS POR MEIO DA TÉCNICA DE 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

**LAVRAS-MG  
2023**

**MARIA JOSE DE SOUZA SEVERINO**

**AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS ELETROQUÍMICAS DE COMPOSTOS  
PIRIDÍNICOS POR MEIO DA TÉCNICA DE VOLTAMETRIA CÍCLICA**

**EVALUATION OF THE ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF  
PYRIDINIC COMPOUNDS USING THE CYCLIC VOLTAMMETRY TECHNIQUE**

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

APROVADA em 01 de dezembro de 2023  
Dra. Tatiana Cardoso e Bufalo UFLA  
Me. Matheus Julien Ferreira Bazzana UFLA

Profa. Dra. Adelir Aparecida Saczk  
Orientadora

**LAVRAS-MG  
2023**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus que me guiou durante todo o percurso da graduação, bem como no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Departamento de Química que me acolheu durante todos estes anos no curso de Bacharelado em Química.

Agradeço aos órgãos de fomento, CAPES, CNPq e FAPEMIG que auxiliam o Laboratório de Analítica e Eletroanalítica (LAE) da UFLA a galgar recursos e aprimorar as pesquisas.

Agradeço à minha orientadora Dra. Adelir Aparecida Saczk pela oportunidade e pelos conhecimentos transmitidos. Como também, agradeço a Juliana Garcia e Gabriela Vilela pelos auxílios do desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a minha família Angelita, Luiz Fernando, Maria, Rosa e Maria Rita que sempre estiveram presente, incentivaram e me ajudaram durante todo o período da graduação.

Agradeço aos professores e em especial aos de química da UFLA, pelos conhecimentos e por proporcionar a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

## RESUMO

A piridina e seus derivados, como a quinolina e o ácido nicotínico (AN), são amplamente utilizados como medicamentos, materiais precursores de síntese e solventes, em diversos setores da indústria. No entanto, sem o seu uso controlado, essas substâncias podem causar riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Por isso, é necessário avaliar a reatividade e as características físico-químicas desses compostos. Uma maneira de fazer essa caracterização e determinação destes compostos é por meio de técnicas voltamétricas, como a voltametria cíclica, que permite a avaliação dos processos de transferência de massa e carga do sistema eletroquímico. Pode-se também fazer um estudo teórico concomitante a essa técnica, utilizando um gráfico de distribuição de espécies para avaliar a interação dos compostos estudados no sistema eletroquímico. Assim, o objetivo do trabalho é analisar as moléculas de piridina, quinolina e ácido nicotínico, avaliando as características eletroquímicas por meio da técnica de voltametria cíclica. As análises voltamétricas foram realizadas em uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: o eletrodo de trabalho de pasta de carbono modificado com biocarvão de tucumã (BT) com proporção (30% de aglutinante, 30% de BT e 40% de grafite) e biocarvão de murumuru (BM) com proporção (36,7% de aglutinante, 31,5% de BM e 31,5% de grafite), o eletrodo de referência de  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$  e o contra eletrodo de fio de platina. Os eletrólitos suportes utilizado para as análises foram: solução tampão BR 0,02 mol  $\text{L}^{-1}$  contendo  $\text{KCl}$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , para a piridina; solução tampão BR 0,02 mol  $\text{L}^{-1}$  contendo  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  para a quinolina, e para o AN foi utilizado a solução de ácido perclórico 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  contendo  $\text{KCl}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ . O teste de transferência de massa apresentou diminuição da corrente de pico para todos os compostos estudados, o que infere que há adsorção das moléculas na superfície do eletrodo. A partir do teste de transferência de carga foi possível inferir que para todos os analitos o processo redox é irreversível. A avaliação das velocidades de varredura mostrou que para todos os analitos o processo de transferência de massa ocorre por difusão. Por meio do gráfico de distribuição de espécies, observou-se que, como as moléculas estão protonadas no pH 2, há uma interação eletrostática entre a superfície do eletrodo e o analito.

**Palavras-chave:** Voltametria cíclica; distribuição de espécies; piridina; quinolina; ácido nicotínico; transferência de massa e de carga.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>7</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>10</b>
2.1. Objetivo Geral.....	10
2.2. Objetivos Específicos.....	10
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>11</b>
3.1. Piridina.....	11
3.2. Quinolina.....	13
3.3. Ácido nicotínico.....	14
3.4. Técnicas voltamétricas.....	15
3.5. Eletrodos de trabalho modificados.....	16
3.6. Biocarvão.....	17
3.7. Biocarvão de tucumã e murumuru.....	18
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>20</b>
4.1. Reagentes e soluções.....	20
4.2. Equipamentos.....	20
4.3. Preparo das pastas de carbono modificados com biocarvões.....	20
4.4. Estudo do comportamento das moléculas de derivados piridínicos por voltametria cíclica.....	21
4.4.1. Transferência de massa.....	21
4.4.4. Transferência de carga.....	22
4.4.5. Gráfico de distribuição de espécies.....	22
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>22</b>
5.1. Caracterização do processo de transferência de massa e adsorção dos analitos.....	22
5.3. Avaliação da velocidade de varredura.....	30
5.4. Curvas de distribuição de espécies.....	34
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>36</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>37</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os alcalóides são um grupo de compostos heterocíclicos que se caracterizam por possuir um átomo de nitrogênio em sua estrutura molecular (ZIEGLER; FACCHINI, 2008). As moléculas pertencentes a este grupo são metabólitos secundários, sendo encontrados principalmente em plantas, possuem natureza altamente reativa, baixo peso molecular e atividade biológica (DEY, *et al.*, 2020). Devido a estas características, estas moléculas são aplicadas em diversos setores da indústria, principalmente na indústria farmacêutica (XU, *et al.*, 2016).

Dentre os alcalóides estão a piridina e seus derivados, a quinolina e o ácido nicotínico. A piridina é alvo de diversas pesquisas de interesse farmacológico, sendo utilizada como síntese de medicamentos para o tratamento de doenças como leucemia e câncer de mama (TIWARI, *et al.*, 2022). Esta molécula também é aplicada na produção de herbicidas, solventes orgânicos na indústria de tintas e borrachas, aromatizante de alimentos, como também é usada como material de partida para diversas sínteses orgânicas (MOHAMMAD ABU-TAWEEL, *et al.*, 2022; RAJPUT; MISHRA, 2019; VAITHEGI, *et al.*, 2023).

A quinolina atua como reagente na síntese de vários medicamentos como a quinina (anti malárico). Esta substância também está presente no processo de refino do petróleo e na indústria de papel e celulose (AHMED; AHMARUZZAMAN, 2016).

Já o ácido nicotínico (niacina), principal constituinte da vitamina B3, é essencial para o funcionamento do organismo humano. Esta molécula possui efeitos no tratamento de doenças neurodegenerativas como Parkinson e Alzheimer, além da esquizofrenia e doenças cardiovasculares (CHEN; LIU; ZHOU, 2022; GASPERI, *et al.*, 2019; SILVEIRA, *et al.*, 2023). Apesar de ser sintetizada no organismo humano, a principal fonte de consumo da niacina é por meio de alimentos de origem vegetal e animal (GASPERI, *et al.*, 2019). No entanto, seu excesso pode causar efeitos colaterais e, em casos mais graves, pode causar hepatotoxicidade. Esse composto é utilizado em indústrias farmacêuticas, cosméticas e alimentícias (LEUNG, *et al.*, 2018; LISICKI; NOWAK; ORLIŃSKA, 2022; YANG; WANG, 2008).

Apesar das diversas aplicações, esses compostos podem apresentar toxicidade aos seres humanos e ao meio ambiente. A exposição direta a piridina, pode gerar irritação à pele, e sua inalação pode causar náuseas e em períodos prolongados pode acarretar danos ao

sistema nervoso além de ser cancerígeno (HE, *et al.*, 2023). Além disso, esses compostos nitrogenados apresentam baixa degradabilidade, podendo permanecer por longos períodos no solo e na água (YANG, *et al.*, 2019).

Devido a toxicidade destas moléculas, torna-se necessário estudar a reatividade, bem como a determinação dos processos redox dessas substâncias. Esta avaliação pode ser realizada por meio de estudos teóricos e por análises qualitativas desenvolvidas por técnicas voltamétricas. Dentre as técnicas voltamétricas tem-se a voltametria cíclica, que pode ser utilizada no estudo qualitativo de moléculas eletroativas, uma vez que esta técnica possibilita a caracterização de processos físicos químicos como os processos redox e adsorção (PACHECO, *et al.*, 2013; PRISCILLAL; WANG, 2023; TEIXEIRA, *et al.* 2019).

Para realizar as análises voltamétricas é usado um sistema com três eletrodos: eletrodo de referência, eletrodo auxiliar e eletrodo de trabalho. A reação redox dos analitos ocorre na interface entre a superfície do eletrodo trabalho e a solução eletrolítica. Para aumentar a sensibilidade do método eletroanalítico, o eletrodo de trabalho pode ser modificado (PACHECO, *et al.*, 2013). Dentre os eletrodos de trabalho está o eletrodo de pasta de carbono, amplamente utilizado, uma vez que possuem características, como fácil modificação, baixa toxicidade, além de serem baratos e sensíveis (PRISCILLAL; WANG, 2023; RANĐELOVIĆ, *et al.*, 2017). Os eletrodos de pasta de carbono modificados são preparados a partir da mistura entre aglutinante, grafite em pó e modificador. Existem diversos tipos de modificadores, dentre eles estão materiais carbonáceos, como os biocarvões (WENNINGER, *et al.*, 2021).

O biocarvão é um material rico em carbono, o qual é produzido por meio da pirólise da biomassa de resíduos agrícolas e industriais (MAŠEK, *et al.*, 2018; MENDONÇA, *et al.*, 2023; SANT'ANNA, *et al.*, 2020). Sua eficácia está relacionada com a sua área superficial, que contém grupos funcionais em sua superfície, além de possuir características físico-químicas que permitem que substâncias inorgânicas e orgânicas sejam adsorptivas em sua superfície (DOUMER, *et al.*, 2016; MENDONÇA, *et al.*, 2023; SANT'ANNA, *et al.*, 2020). O biocarvão, dependendo de seu material e processo de produção pode apresentar alta condutividade elétrica, e capacidade de sorção, tendo bastante afinidade por metais pesados (SUGUIHIRO, *et al.*, 2013; QIAN, *et al.*, 2015). Além disso, este material é sustentável e tem um ótimo custo benefício, bem como possui um processo de fácil produção quando comparado a materiais de origem petroquímica (LIU, *et al.*, 2019). Devido a essas características o biocarvão apresenta potencial para ser aplicado como modificador de sensores eletroquímicos, sendo utilizados na determinação de diversos compostos (MA, *et al.*, 2023).

O tucumã e murumuru são exemplos de matéria prima que podem ser utilizados para a produção de biocarvão. Esses frutos característicos da região norte do Brasil, são utilizados em diversas áreas da indústria, como a indústria agrícola, cosmética, farmacêutica, química e petroquímica, além da alimentícia por serem ricos em fibras alimentares, ácidos graxos e compostos fenólicos (CORRÊA, *et al.*, 2023; MACHADO, *et al.*, 2022). Assim, os resíduos gerados desses frutos apresentam um grande potencial, oferecendo uma alternativa sustentável e possibilitando a valorização desses resíduos. Desse modo, a utilização da biomassa desses frutos para a produção de biocarvões é uma alternativa de agregação de valor, a esses resíduos gerados, uma vez que, estes possuem caráter adsorptivos, os quais são provenientes de grupos fenólicos e ácidos graxos presentes em sua composição. Ademais, o tucumã e o murumuru são uma ótima opção de novas matérias primas para o desenvolvimento de métodos analíticos mais aprimorados (COSTA, *et al.*, 2021; MACHADO, *et al.*, 2022; ZHENG; YU; FU, 2023).

Assim, o uso dos biocarvões de murumuru e tucumã como modificadores de sensores eletroquímicos tornam-se uma alternativa viável para a análise qualitativa de derivados piridínicos por voltametria. Desse modo, devido a toxicidade dos compostos piridínicos, faz-se necessário um controle rigoroso, bem como um estudo dessas substâncias, o que pode ser feito por meio da voltametria cíclica, uma técnica eficiente e de baixo custo. Além disso, as curvas de distribuição de espécies possibilitam a avaliação da interação dos compostos piridínicos com a superfície do eletrodo de trabalho modificados, e como o pH e eletrólito de suporte influenciam nas análises eletroquímicas.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Analisar as moléculas de piridina, quinolina e ácido nicotínico, avaliando as características eletroquímicas por meio da técnica de voltametria cíclica

### **2.2. Objetivos Específicos**

- a) Estudar o mecanismo de transferência de carga e transferência de massa por meio da voltametria cíclica;
- b) Avaliar a reversibilidade das reações por meio da voltametria cíclica;
- c) Estudar a interação entre os eletrodos de trabalho e os analitos;
- d) Desenvolver curvas de distribuição de espécies dos derivados piridínicos avaliados para auxiliar nos estudos das interações dos compostos piridínicos com os eletrodos de trabalho modificados.

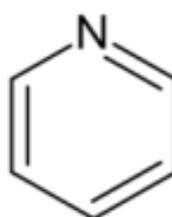
### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1. Piridina

A piridina, de fórmula molecular  $C_5H_5N$  (Figura 1), é uma molécula orgânica constituída por um anel heterocíclico de seis membros, que possui um átomo de nitrogênio em sua estrutura substituindo o carbono 1 da molécula de benzeno (MOHAMMAD ABU-TAWEEL, G. *et al.*, 2022). Esta molécula possui caráter básico e polar devido a presença do nitrogênio, que garante a piridina características como resistência à oxidação e alto caráter eletronegativo (ZAKHARYCHEV; KUZENKOV; MARTSYNKEVICH, 2020).

O anel piridínico é encontrado em diversas estruturas moleculares, como a nicotina presente no tabaco ( $C_{10}H_{14}N_2$ ), a piridoxina do complexo B6 ( $C_8H_{11}NO_3$ ) e o ácido nicotínico (vitamina B3) (MAHMOOD; ALJAMALI, 2020).

Figura 1 - Estrutura molecular da piridina



Fonte: Do autor (2023)

Os compostos piridínicos são uma classe de compostos importantes devido sua atividade biológica, ocorrendo na natureza de modo espontâneo e tendo grande aplicabilidade na área medicinal, já que essas moléculas possuem atividades antimicrobiana, antioxidante e antitumoral (RADWAN *et al.*, 2020).

Dessa forma, esses compostos vêm recebendo grande interesse nos últimos anos, principalmente em pesquisas farmacológicas. Os compostos piridínicos são utilizados no tratamento de doenças como leucemia mieloide e câncer de mama (TIWARI, *et al.*, 2022).

Além disso, os derivados piridínicos possuem alta afinidade por vários íons como também espécies neutras, assim, podendo ser utilizados como quimiossensores bastante eficazes para a determinação de diferentes espécies. Esses compostos podem ser usados para detecção de poluentes ambientais em amostras agrícolas e biológicas. Devido a ampla aplicação dos derivados piridínicos, a piridina é amplamente utilizada como material de partida para diversas sínteses orgânicas (MOHAMMAD ABU-TAWEEL, *et al.*, 2022).

A utilização da piridina em tratamentos médicos apresenta crescimento exponencial. No entanto, é necessária a administração adequada, uma vez que o acúmulo deste composto no organismo causa hepatotoxicidade, doença renal crônica, podendo levar à morte. Consoante aos estudos realizados por Pollock (1943) foram apontados dois óbitos por síndrome hepatorenal após determinado estudo realizado em pacientes epiléticos.

Estudos de Terry e colaboradores (2019), apontam que doses superiores a 500 mg/kg podem levar à morte. A inalação imediata de piridina pode causar sintomas como dor de cabeça, sonolência, taquipneia, tontura e vermelhidão na face. Devido à alta toxicidade da piridina a dose diária aceitável por ingestão é de aproximadamente  $1\mu\text{g kg}^{-1}$  e a dose tolerável diariamente no ar corresponde a  $120\mu\text{g m}^{-3}$  (LIJZEN, *et al.*, 2001).

A piridina apresenta diversas aplicações em diversos setores industriais, como a indústria agroquímica, farmacêutica, alimentícia e de tintas e borrachas (RAJPUT; MISHRA, 2019; VAITHEGI, *et al.*, 2023). No entanto, sua toxicidade demonstra caráter alarmante ao meio ambiente e aos profissionais da saúde, visto que, o aumento na quantidade de produção mundial, vem crescendo de maneira exponencial. Dentre os setores industriais com maiores índices de resíduos piridínicos, destaca-se o setor têxtil, com produção anual no Brasil de 2,16 milhões de toneladas. O aumento da utilização desse composto na indústria promove a necessidade do desenvolvimento de metodologias econômicas, eficientes e rápidas, bem como estudos aprofundados para a determinação de piridina nesses resíduos, a fim de realizar um controle deste contaminante nos efluentes têxteis de modo satisfatório (RAMOS; *et al.*, 2020).

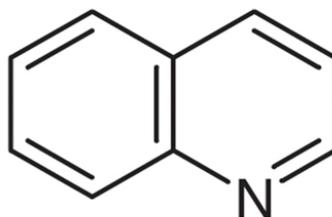
A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) recomenda a utilização da técnica de cromatografia líquida acoplada a um detector de espectrometria de massa (GC-MS) para determinar a quantidade de compostos piridínicos como contaminante.

Entretanto, as técnicas voltamétricas são rápidas e econômicas se comparadas à cromatografia, além de permitir a caracterização qualitativa via processos de transferência de massa e carga, como também, a determinação quantitativa destes compostos. Pode-se também fazer um estudo teórico concomitante a essa técnica, utilizando um gráfico de distribuição de espécies para avaliar a interação dos compostos estudados no sistema eletroquímico (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 2009; TEIXEIRA, *et al.*, 2019).

### 3.2. Quinolina

A quinolina (Figura 2) é um derivado piridínico descoberto e isolado por Friedlieb Ferdinard Runge em 1834. Desde a década de 80 seus derivados vêm despertando o interesse de pesquisadores, sendo utilizados em processos farmacêuticos e no tratamento de diversas infecções antimicrobianas (AJANI, IYAYE; ADEMOSUN, 2022). Este composto é caracterizado por ser uma base terciária fraca, podendo formar um sal quando reage com vários ácidos, além de exibir reações parecidas com a piridina e o benzeno (MATHADA, 2022).

Figura 2 - Estrutura molecular da quinolina



Fonte: AJANI; IYAYE; ADEMOSUN (2022)

A quinolina e seus derivados apresentam alguns malefícios à saúde humana tais como distúrbios neurológicos, levando a danos no sistema nervoso, uma vez que são considerados genotóxicos e mutagênicos (CHAWLEY; JAGADEVAN, 2023). Um exemplo são os derivados quinolínicos, como a dictamnine,  $\gamma$ -fagarine, skimmianine, além da própria quinolina, presentes nas raízes da planta medicinal (BXP) utilizada no tratamento de doenças como rubéola, doenças cutâneas e irritações de pele, que podem causar hepatotoxicidades (CHANG *et al.*, 2021).

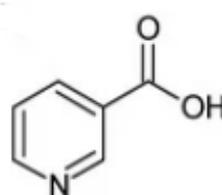
A quinolina está presente em efluentes de refino do petróleo, no processamento do carvão, bem como na indústria farmacêutica e de papel e celulose. Além disso, este composto também é utilizado como matéria prima para obtenção de tintas, herbicidas, entre outros produtos químicos (AHMED; AHMARUZZAMAN, 2016).

Devido a presença do nitrogênio, em seu ciclo, a quinolina se acumula facilmente em efluentes industriais, sendo uma ameaça ao ecossistema, pois além de ser uma substância tóxica, ela possui baixa biodegradabilidade, podendo permanecer presente por longos períodos na água e no solo, afetando o meio ambiente durante anos (AHMED; AHMARUZZAMAN, 2016; YANG, *et al.*, 2019).

### 3.3. Ácido nicotínico

O ácido nicotínico (Figura 3) é a principal forma livre da vitamina B3 (CHEN; LIU; ZHOU, 2022). Esta molécula e seus derivados, niacinamida, o dinucleotídeo de nicotinamida adenina (NAD<sup>+</sup>) e o fosfato de dinucleotídeo de nicotinamida adenina (NADP), desempenham um papel importante no metabolismo energético e nas reações celulares de oxidação e redução (SILVEIRA, *et al.*, 2023; QIU; SONG, 2023).

Figura 3 - Estrutura molecular do ácido nicotínico



Fonte: LISICKI; NOWAK; ORLIŃSKA (2022)

Esse composto possui diversas funções biológicas, como o tratamento de distúrbios lipídicos e doenças cardiovasculares. Além disso, o ácido nicotínico, também possui potencial atividade anticancerígena, podendo atuar reduzindo a propagação das células cancerígenas no organismo. Esta molécula também participa da síntese da maioria dos polissacarídeos e proteínas existentes no corpo humano, desempenhando um papel fundamental na resposta ao DNA, incluindo o reparo e manutenção do genoma (CHEN; LIU; ZHOU, 2022).

Devido sua importância para manter o bom funcionamento do corpo, diversos estudos correlacionam a vitamina B3, com a redução dos níveis de triglicerídeos e lipoproteína de baixa densidade (colesterol LDL) e o aumento dos níveis de lipoproteína de alta densidade (colesterol HDL). Além disso, o ácido nicotínico também é utilizado no tratamento de diversas doenças mentais como a esquizofrenia, além de também possuir propriedades dermatológicas, sendo usadas em alguns produtos cosmetológicos e no tratamento de acnes (LISICKI; NOWAK; ORLIŃSKA, 2022; SILVEIRA, *et al.*, 2023).

Apesar de ser sintetizada pelo organismo a partir do aminoácido triptofano (seu precursor) tanto no fígado quanto no intestino. A principal forma de obtenção dessa vitamina é por meio da alimentação, podendo ser encontrada através de alimentos como carne, sardinha, couve e leite. Além disso, a suplementação pode ser feita por meio de cápsulas de ácido nicotínico e também por multivitamínicos (GASPERI, *et al.*, 2019; YANG, WANG,

2008). Sua deficiência no organismo pode causar o pelagra, doença caracterizada por causar diarreia, dermatite, afetando também o epitélio, o sistema nervoso, e em casos graves levando a morte. No entanto, quando consumida em excesso pode levar a diversos problemas de saúde como rubor, náuseas, hepatotoxicidade e desconforto abdominal (BOO, 2021; MCKENNEY, 2004; YANG, WANG, 2008).

Por ser essencial para a saúde, a vitamina B3, alimentos como pão, farinhas e bebidas podem ser enriquecidos com ácido nicotínico. Além disso, este composto também pode ser adicionado como aditivos em alimentos para aves, suínos entre outros animais, uma vez que sua deficiência pode prejudicar o crescimento e reprodução de alguns animais (LISICKI; NOWAK; ORLIŃSKA, 2022).

### 3.4. Técnicas voltamétricas

Para monitorar compostos em amostras complexas, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos que sejam eficientes. As técnicas eletroanalíticas são uma alternativa viável pois possuem vantagens, como, baixo custo, sensibilidade e seletividade, apresentando-se como uma boa alternativa se comparada às técnicas de cromatografia, que fazem uso de grandes volumes de solventes orgânicos e tempo de preparo de amostras (PRISCILLAL; WANG, 2023; TEIXEIRA, *et al.*, 2019)

Dentre as técnicas eletroanalíticas, estão a coulometria, a potenciometria e a voltametria. Elas são utilizadas para avaliar reações eletroquímicas e determinar analitos. Intrínseco a técnicas voltamétricas, engloba-se a voltametria cíclica, sendo uma técnica amplamente utilizada, com a finalidade de se obter resultados qualitativos, já que este método geralmente é utilizado na avaliação dos analitos eletroativos, no estudo da reversibilidade das reações, cinética e transferência de elétrons, além de possuir resposta rápida da termodinâmica de processos redox, como também processo de adsorção (PACHECO, *et al.*, 2013; RYU, 2020).

Para a execução da voltametria, são utilizados três eletrodos, eletrodo de trabalho (ET), responsável pela reação redox, eletrodo de referência (ER) com potencial constante e contra eletrodo (CE). Desta forma, a resposta do analito são obtidas, por meio da corrente resultante do eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, quando se aplica uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho, este o qual o potencial é aplicado, e o eletrodo de referência, o qual tem o objetivo de fazer a leitura e manter o potencial constante durante o processo, já o contra eletrodo fecha o sistema eletroquímico (PACHECO, *et al.*, 2013).

Na voltametria cíclica, o potencial é aplicado quando ainda não ocorre nenhuma reação, posteriormente acontece a varredura do potencial no sentido catódico, e quando atinge um ponto que as reações cessam, ocorre a inversão do sentido em que estava ocorrendo a varredura. Durante esse processo, pode ocorrer a redução e a oxidação dos analitos, gerando picos que são proporcionais às concentrações das espécies químicas que estão presentes na solução (PACHECO, *et al.*, 2013). Entretanto, para que esse processo ocorra é imprescindível a utilização de um eletrólito suporte, constituída de uma solução inerte, para garantir a interação entre o eletrodo e a molécula alvo, a condutividade elétrica do sistema, além de facilitar a condução iônica e o controle do pH (PACHECO, *et al.*, 2013; PRISCILLAL; WANG, 2023; SKOOG, *et al.*, 2015).

### **3.5. Eletrodos de trabalho modificados**

Visando aumentar a sensibilidade e a seletividade da voltametria, o eletrodo de trabalho pode ser modificado, uma vez que a modificação de eletrodos possui inúmeros benefícios (JAVANSHIRI-GHASEMABADI; SADEGHI, 2023). Desta forma, com a adição de modificadores ocorre uma aceleração no processo de transferência de elétrons para a superfície do eletrodo, onde ocorre a reação redox do analito, assim, resultando em correntes de pico mais altas, além de aumentar a seletividade do eletrodo de trabalho (ANHUSADAR, 2023; ARHAM, KURNIAWAN; PRISCILLAL; WANG, 2023).

Desse modo, vários tipos de eletrodos de trabalho podem ser usados nas análises eletroanalíticas. Os eletrodos podem ser produzidos a partir de diferentes materiais, tais como metais (platina e ouro) carbono vítreo, diamante, fibra de carbono, pasta de carbono e semicondutores (óxido de estanho ou de índio) (MARCH; NGUYEN; PIRO, 2015; SKOOG, *et al.*, 2015).

Dentre os eletrodos de trabalho citados, o eletrodo de pasta de carbono tem atraído muita atenção, mediante sua vasta gama de benefícios, como renovabilidade, baixa resistência ôhmica e estabilidade. Este eletrodo é preparado a partir da mistura de grafite em pó e um aglutinante adequado para dar liga à pasta (ZHU, *et al.*, 2018). A pasta de carbono é um dos materiais mais utilizados na preparação dos eletrodos modificados, por ser de fácil modificação (JAVANSHIRI-GHASEMABADI; SADEGHI, 2023).

Com o desenvolvimento de novas técnicas e metodologias, modificações começaram a ser implementadas visando o aperfeiçoamento de eletrodos construídos a partir de pasta de carbono, logo, o aumento da seletividade e sensibilidade do sensor eletroquímico passou a ser algo mais eficiente. As possíveis modificações que podem ser feitas são modificações no

grafite e a adição de modificadores na pasta (WENNINGER, *et.al.*, 2021).

Segundo estudos de JAVANSHIRI-GHASEMABADI e SADEGHI (2023), foi-se desenvolvido um eletrodo de pasta de carbono, com nanoestruturas de nitreto de carbono grafítico e óxido de manganês, para a detecção dos antibióticos sulfapiridina (SP) e sulfatiazol (SPTZ) em alimentos como mel, leite e água. O eletrodo desenvolvido no trabalho exibiu boa atividade eletroanalítica em relação aos analitos de interesse.

Dentre os materiais que podem ser utilizados para modificar a pasta de carbono destaca-se o biocarvão. Este material apresenta um baixo custo e pode ser produzido a partir de resíduos agrícolas e industriais, sendo considerado um material ambientalmente amigável. Devido às suas características e propriedades, o biocarvão pode ser utilizado como modificador para eletrodos (MENDONÇA, *et al.*, 2023; SANT'ANNA, *et al.*, 2020).

### **3.6. Biocarvão**

O biocarvão é um material rico em carbono produzido a partir do tratamento térmico da biomassa (MENDONÇA, *et. al.*, 2023). O tratamento térmico mais usado é a pirólise, processo realizado em temperaturas que variam de 300 °C a 1000 °C na ausência ou presença de baixos teores de oxigênio (MENDONÇA, *et al.*, 2023; SANT'ANNA, *et al.*, 2020; WHITE *et al.*, 2011).

As características do biocarvão como porosidade e formação de grupos funcionais, dependem das condições de pirólise como, taxa de aquecimento, temperatura, tempo de resistência e também da matéria prima utilizada em sua produção. Suas propriedades físico-químicas de formação de grupos funcionais como hidroxila e fenólicos, permitem que substâncias orgânicas e inorgânicas sejam adsorptivas em sua superfície (MENDONÇA, *et al.*, 2023; SANT'ANNA, *et al.*, 2020).

A eficácia deste material está relacionada a sua área superficial, bem como sua porosidade e condutividade elétrica. Este material também pode ser modificado visando seu melhoramento, sendo possível aumentar a porosidade do biocarvão e promover a formação de grupos químicos de superfície, os quais podem interagir com diferentes espécies químicas (MENDONÇA, *et al.*, 2023; SANT'ANNA, *et al.*, 2020).

Devido suas características, os biocarvão podem ser utilizados como modificadores de eletrodos de trabalho, sendo estes altamente eficazes para a pré concentração de contaminantes orgânicos, podendo ser utilizado no desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para determinação de compostos orgânicos (SANT'ANNA, *et al.*, 2020). Os biocarvões podem ser aplicados em conjunto com as técnicas eletroanalíticas para a

determinação de poluentes e compostos orgânicos.

Desse modo, o desenvolvimento de sensores eletroquímicos modificados com biocarvão para determinação de compostos orgânicos torna-se uma alternativa viável, uma vez que este material pode possuir características como desempenho eletroquímico estável, alta porosidade, troca iônica, alta condutividade elétrica e área superficial (ALMEIDA, *et al.*, 2020; ZHENG; YU; FU, 2023). Além disso, a conversão da biomassa em biocarvão é uma forma de agregar valor aos resíduos gerados por diversos setores da indústria. Dessa maneira, os biocarvões de tucumã e murumuru apresentam potencialidade para serem aplicados como modificadores de sensores eletroquímicos (ZHENG; YU; FU, 2023).

### **3.7. Biocarvão de tucumã e murumuru**

O tucumã é um fruto encontrado nas regiões da América Central e América do Sul. Este fruto possui diversos ácidos graxos, polifenóis e atividades bioativas. Por este motivo, ele é utilizado em diversas áreas, como na área farmacêutica, alimentícia, agrícola, química e petroquímica (MACHADO, *et al.*, 2022).

As palmeiras do tucumã pertencem a família da *Arecaceae* e são encontradas, em sua grande maioria próximas a rios, em matas secundárias, bem como em partes do cerrado e pastagens e por toda a floresta amazônica (MACHADO, *et al.*, 2022). A planta é capaz de tolerar solos degradados como também longos períodos de seca (LIRA, *et al.*, 2013).

Por ser um material biodegradável esse fruto pode ser utilizado como matéria prima para a construção civil (MACHADO, *et al.*, 2022). O tucumã também é utilizado como fonte alternativa de biomassa, para a produção de biocombustíveis, além da tradicional culinária da região amazônica (MACHADO, *et al.*, 2022; MISHRA, *et al.*, 2023).

Estudos apontam que o consumo deste fruto na região amazônica vem se potencializando ao longo dos anos, acarretando em aproximadamente 270 toneladas de resíduos descartados nos comércios locais de Manaus e 22,4 toneladas de resíduos provenientes da indústria. Assim, agregar valor a esse resíduo tem se tornado um desafio para ambientalistas. (DIDONET, 2014).

Uma forma de diminuir o acúmulo desses resíduos é a fabricação do biocarvão. Segundo Lira (2013), a semente de tucumã apresenta boas características para a produção do biocarvão, devido sua baixa umidade, teor de cinza e 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.

A semente do tucumã pode ser utilizada para produção de adsorvente por meio de aquecimento utilizando micro-ondas. Segundo estudos de UMPIERRES e colaboradores (2018), a utilização de carvão ativado com frutos de tucumã apresentam bons resultados, mostrando alta eficiência de adsorção de compostos fenólicos.

Outro fruto amazônico encontrado ao longo do rio Amazonas e seus efluentes é o murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.), e por meio das amêndoas deste fruto se extrai uma manteiga, produto de alto valor agregado em indústrias cosméticas (BASTOS, *et al.*, 2020). Além disso, a casca do caroço deste fruto apresenta-se como um resíduo agroindustrial com alto potencial de reaproveitamento (CORRÊA, *et al.*, 2023).

Segundo trabalhos de Costa e colaboradores (2021) o biocarvão produzido a partir do endocarpo do murumuru apresentou bons resultados para a remoção de ibuprofeno e naproxeno em sistemas de tratamento de efluentes. Os estudos também obtiveram respostas satisfatórias referentes à adsorção dos contaminantes estudados na superfície do biocarvão.

A biomassa do murumuru também pode ser utilizada para a produção de biodiesel, assim o biocarvão produzido dos resíduos do fruto pode atuar como um catalisador ácido. No estudo de Bastos e colaboradores (2020), o biocarvão sulfonado de murumuru foi utilizado como um catalisador ácido, para a produção de biodiesel a partir do óleo de jupati. Além disso, neste trabalho os resíduos do murumuru, também foram utilizados como material adsorvente, ajudando a remover a clorofila, presente nos óleos do jupati, esta a qual se mostrou como um interferente na reutilização do catalisador.

Na literatura não foram encontrados resultados sobre a utilização de biocarvão de murumuru e tucumã para a aplicação em eletrodos. Entretanto, esses materiais possuem propriedades com grandes potenciais para serem aplicados a sensores eletroquímicos, pois além de serem uma alternativa sustentável, a reutilização da biomassa desses frutos agrega valor aos resíduos, os quais poderiam ser prejudiciais ao meio ambiente. A utilização desses biocarvões como modificadores eletroquímicos é viável, uma vez que esses frutos possuem um grande potencial adsorptivo, provenientes dos grupos fenólicos em sua composição. Dessa maneira, neste trabalho foram utilizados o biocarvão de tucumã para estudos qualitativos da piridina, quinolina e ácido nicotínico.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Reagentes e soluções

Para o preparo das pastas de carbono foram utilizados o grafite em pó (Synth), óleo mineral (Nujol®), biocarvão de tucumã (BT) e biocarvão de murumuru (BM), ambos cedidos pelo Laboratório de Catálise e Biocombustível (LACAB) da Universidade Federal de Lavras (UFLA). Os biocarvões foram preparados por Santos (2013) e caracterizados por Gândara (2019). A pirólise foi realizada em fluxo de  $N_2$ , à uma temperatura de  $400^\circ C$ , com granulometria variando entre 0,106 e 0,355 mm.

Para o preparo dos eletrólitos de suporte, foram utilizados os sais de cloreto de potássio KCl (KCl 99%, Merck) e cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ , 98%, Synth). Para acidificação do meio foi utilizada uma solução de ácido perclórico  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (70,0%) da marca Vetec (Química Fina) (Brasil), e uma solução tampão BR (Britton-Robinson)  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  (ácido bórico (pró-química, ácido acético (CRQ) e ácido fosfórico (Synth)), em pH 2.

Foram preparadas soluções estoques de piridina, quinolina e ácido nicotínico em uma concentração de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

### 4.2. Equipamentos

Para as análises voltamétricas foi utilizado o potenciostato Ivium vertex (Ivium technologies) e o software IviumSoft foi utilizado para a coleta de dados.

As análises foram realizadas utilizando uma célula eletroquímica de 15 mL, composta por três eletrodos, o eletrodo de trabalho de pasta de carbono modificado com biocarvão de tucumã e murumuru, eletrodo de referência  $Ag|AgCl|KCl_{(sat)}$ , e um contra eletrodo de fio de platina. O eletrodo utilizado nas análises tinha um comprimento de 7,0 cm, diâmetro interno de 3,0 mm, comprimento interno de 2,0 mm e área de  $32,97 \text{ mm}^2$ .

### 4.3. Preparo das pastas de carbono modificados com biocarvões

Para o preparo das pastas foram misturados os modificadores (BT e BM) ao grafite e ao óleo mineral. Para a pasta de carbono modificada com BT (EPCM/BT) a proporção foi de 40% pó de grafite, 30% BT e 30% aglutinante. A pasta de carbono modificada com BM (EPCM/BM) foi preparada nas proporções de 31,6% de pó de grafite, 31,6% de BM e 36,7% de aglutinante.

#### **4.4. Estudo do comportamento das moléculas de derivados piridínicos por voltametria cíclica**

##### **4.4.1. Transferência de massa**

Para estudar o processo de transferência de massa do sistema eletroquímico foram realizados 5 ciclos de varredura, com velocidade de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , em uma concentração de ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) para a piridina, ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) para a quinolina e ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) para o ácido nicotínico. A janela de potencial utilizada foi de  $-1,0$  a  $-1,9 \text{ V vs. Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$  para a piridina,  $-0,6$  a  $-1,4 \text{ V vs. Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$  para a quinolina e  $-1,0$  a  $-1,6 \text{ V vs. Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$  para o ácido nicotínico. O eletrólito suporte utilizado para a piridina foi o KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  acidificado com solução tampão BR  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 2. Para a quinolina foi usado o  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  acidificado com solução tampão BR  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 2. Para o ácido nicotínico o eletrólito suporte foi o KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  acidificado com ácido perclórico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 2.

##### **4.4.2. Mecanismo de interface do eletrodo (teste de adsorção)**

Para estudar a interação dos analitos na superfície do eletrodo foi realizada uma primeira varredura nas mesmas condições (eletrólito de suporte e janela de potencial) do teste de transferência de massa. O mesmo eletrodo foi submerso, por 10 minutos, em soluções estoque contendo os analitos (piridina, quinolina e ácido nicotínico) todas na concentração de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Após esse tempo foi realizada nova leitura, em uma célula eletroquímica contendo apenas a solução do eletrólito de suporte, para avaliar se houve adsorção na superfície do eletrodo.

##### **4.4.3. Estudo da irreversibilidade da reação dos compostos quinolina, piridina e ácido nicotínico**

O estudo da irreversibilidade da reação dos analitos, foi realizado por meio da variação da velocidade de varredura ( $v$ ) em uma concentração de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  para a piridina,  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  para a quinolina e  $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  para o ácido nicotínico. A faixa de  $v$  avaliada foi de  $10$  a  $500 \text{ mVs}^{-1}$ . A  $v$  foi otimizada em uma janela de potencial de  $-1,2$  a  $-1,8 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$  para piridina,  $-0,9$  a  $-1,4 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$  para o ácido nicotínico e  $-1,0$  a  $-1,6$  para a quinolina. As  $v$  foram avaliadas em eletrólito suporte de KCl ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) acidificado com tampão BR ( $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ) em pH 2 para a piridina;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ )

acidificado com tampão BR ( $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ) em pH 2 para a quinolina, KCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) acidificado com ácido perclórico ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) em pH 2 para o AN.

#### 4.4.4. Transferência de carga

O processo de transferência de carga foi realizado no mesmo eletrólito suporte do teste de transferência de massa. A janela de potencial avaliada foi de 1,5 a -1,8 V vs. Ag|AgCl|KCl<sub>(sat)</sub>, para a piridina e AN e para a quinolina a faixa foi de 1,5 a -1,5 V vs. Ag|AgCl|KCl<sub>(sat)</sub>. Esse processo foi avaliado em três  $v$  10, 100, 200  $\text{mV s}^{-1}$ , em uma concentração de ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) e ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) para piridina, quinolina e ácido nicotínico, respectivamente.

#### 4.4.5. Gráfico de distribuição de espécies

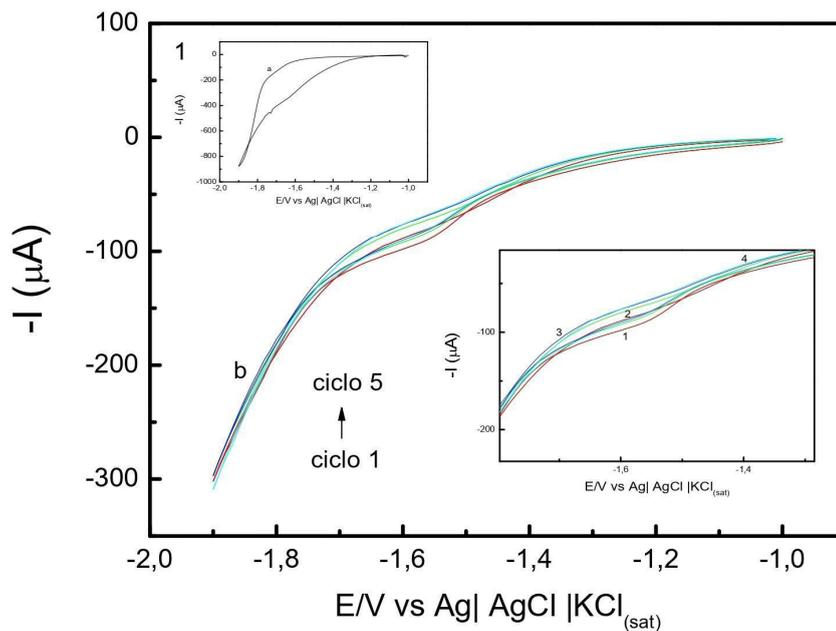
Os gráficos foram obtidos por meio das planilhas eletrônicas (excel e origin) e por meio das constantes de ionização dos derivados piridínicos, encontradas na literatura. Com o diagrama de distribuição de espécies foi possível obter as espécies em equilíbrio, e a fração dissociada dessas espécies nos diferentes pH's de 0 a 14. (APPLEBY; WITTENBERG; WITTENBERG, 1973; MATADA; PATTANASHETTAR; YERNALE, 2021; VOGEL, 2022).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização do processo de transferência de massa e adsorção dos analitos

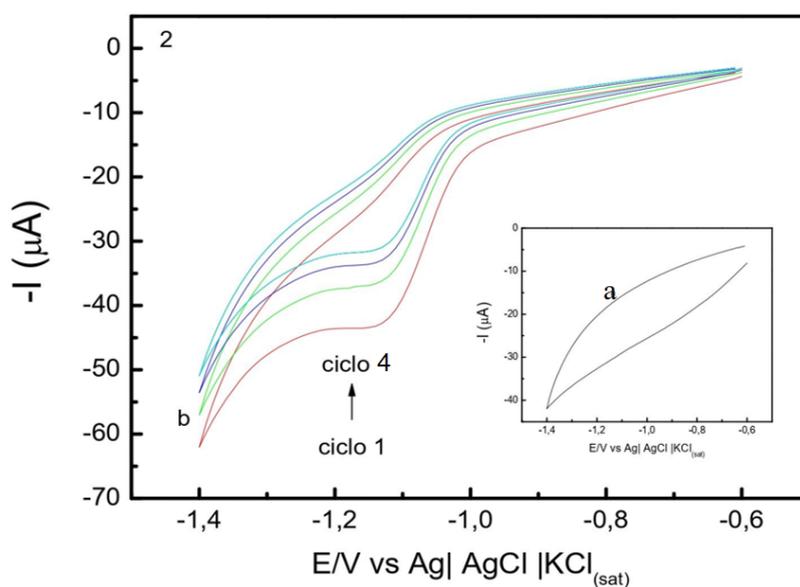
Para avaliar o processo de transferência de massa dos analitos e caracterizar eletroquimicamente os EPCM/BT e EPCM/BM foi utilizado a voltametria cíclica. As análises do comportamento dos compostos orgânicos na superfície dos eletrodos de trabalho foram realizadas por meio de quatro ciclos sucessivos de varredura de potencial. Os voltamogramas foram obtidos sem a limpeza mecânica dos eletrodos, em uma velocidade de varredura de 100  $\text{mV s}^{-1}$ . Nas Figuras 5, 6 e 7 observa-se a diminuição das correntes de pico ( $I_{pc}$ ), sendo o ciclo um com maior  $I_{pc}$  e o ciclo quatro com menor  $I_{pc}$ , para piridina, quinolina e ácido nicotínico, respectivamente.

Figura 5 – Voltamogramas cíclicos de quatro varreduras sucessivas em (a) solução tampão BR  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  contendo KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2, (b) na presença de piridina ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ). Janela de potencial de -1,0 a -1,9 V vs. Ag|AgCl|KCl<sub>(sat)</sub>. EPCM/BT (40:30:30 de grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante),  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .



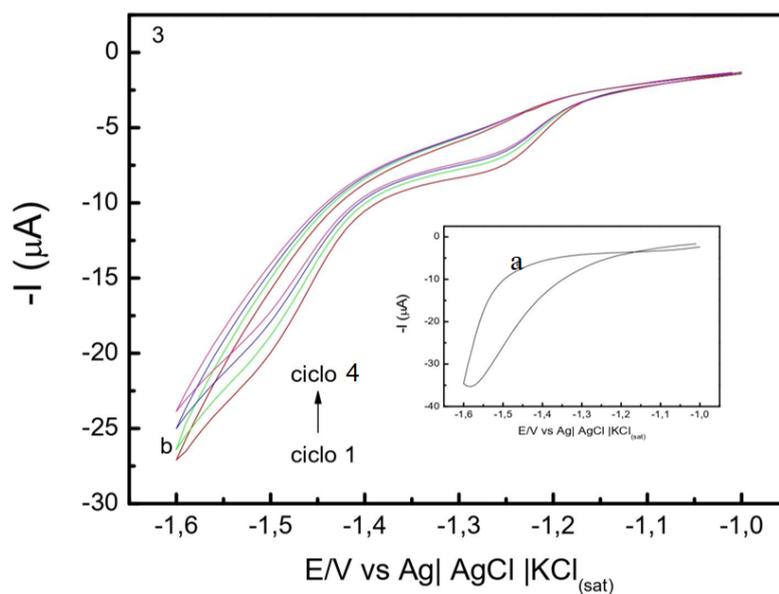
Fonte: Do autor (2023)

Figura 6 – Voltamogramas cíclicos de quatro varreduras sucessivas em (a) solução tampão BR 0,02 mol L<sup>-1</sup> contendo NH<sub>4</sub>Cl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, pH 2, (b) na presença de quinolina (1x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>). Janela de potencial de -0,6 a -1,4 V vs. Ag|AgCl|KCl<sub>(sat)</sub>. EPCM/BT (40:30:30 de grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante).  $v=100\text{ mVs}^{-1}$ .



Fonte: Do autor (2023)

Figura 7 – Voltamogramas cíclicos de quatro varreduras sucessivas em (a) solução de ácido perclórico 0,01 mol L<sup>-1</sup> contendo KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 2 (b) na presença de ácido nicotínico (5x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>). Janela de potencial de -1,0 a -1,6 V vs. Ag|AgCl|KCl<sub>(sat)</sub>. EPCM/BM (31,7: 31,7: 36,6 de grafite: biocarvão de murumuru: aglutinante).  $v=100\text{ mVs}^{-1}$ .



Fonte: Do autor (2023)

Os valores de  $I_{pc}$  referentes a piridina, quinolina e ácido nicotínico para os diferentes ciclos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de  $I_{pc}$  para piridina, quinolina e ácido nicotínico nos quatro ciclos sucessivos realizados para avaliação de transferência de massa.

Ciclos	- $I_{pc}$ (A) Piridina	- $I_{pc}$ (A) Quinolina	- $I_{pc}$ (A) Ácido nicotínico
Ciclo 1	$5,83 \times 10^{-6}$	$1,12 \times 10^{-5}$	$1,58 \times 10^{-6}$
Ciclo 2	$5,28 \times 10^{-6}$	$8,40 \times 10^{-6}$	$1,20 \times 10^{-6}$
Ciclo 3	$4,74 \times 10^{-6}$	$8,36 \times 10^{-6}$	$1,10 \times 10^{-6}$
Ciclo 4	$3,64 \times 10^{-6}$	$7,72 \times 10^{-6}$	$9,65 \times 10^{-7}$

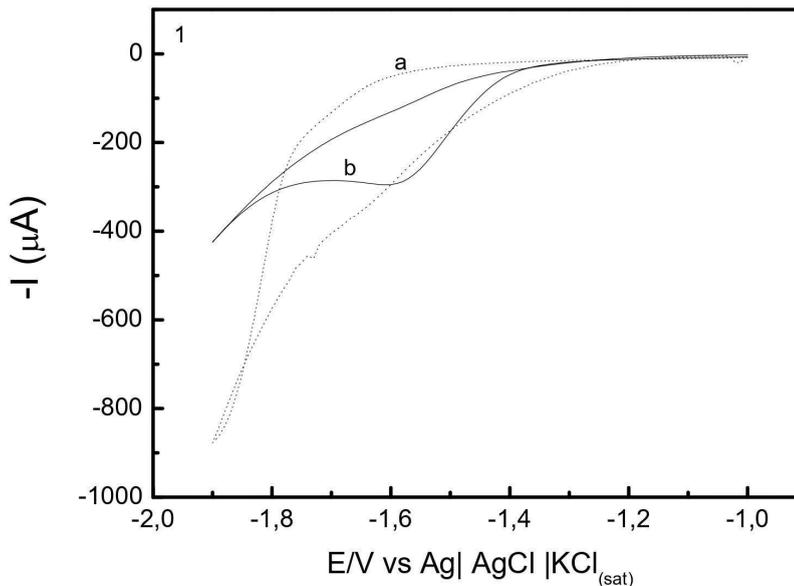
Fonte: Do Autor (2023)

A diminuição das  $I_{pc}$  (Tabela 1) pode ser atribuída ao envenenamento (inativação) do biocarvão na superfície dos eletrodos de trabalho. Esse envenenamento pode ocorrer devido a retenção das moléculas dessorvidas na dupla camada elétrica, o que impede que outras moléculas dos analitos cheguem à superfície do eletrodo. Outro motivo para a inativação, é a elevada energia de ativação dos analitos. Isso faz com que a piridina, quinolina e o ácido nicotínico fiquem retidos nos sítios ativos dos modificadores, impedindo que outras moléculas dos analitos interajam com a superfície do eletrodo (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Para avaliar a adsorção dos analitos na superfície dos eletrodos de trabalho foi realizado um teste de adsorção livre. Este processo consiste na imersão do eletrodo em uma solução do analito durante 10 minutos, sem agitação e/ou passagem de corrente.

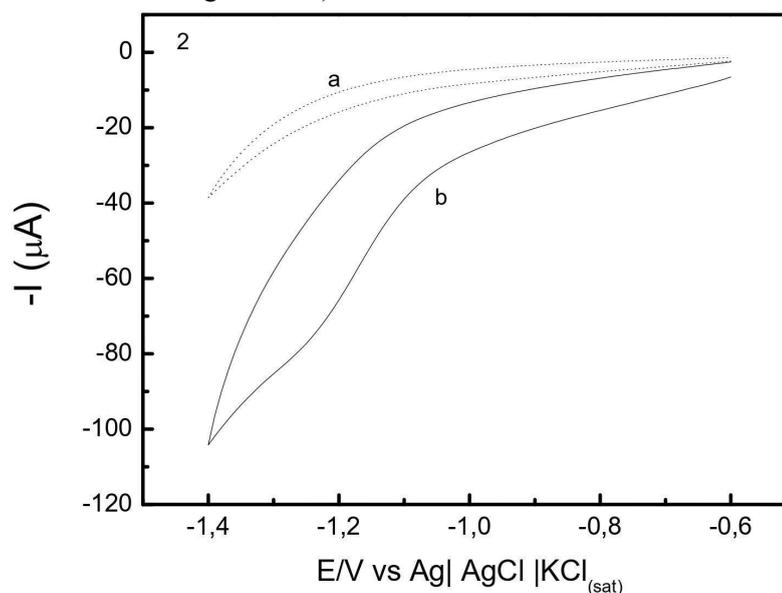
Posteriormente o eletrodo de trabalho foi transferido para uma célula eletroquímica contendo apenas a solução com o eletrólito de suporte, para a realização das análises voltamétricas. Os voltamogramas obtidos para esta análise estão apresentados nas Figuras 8, 9 e 10.

Figura 8 – Voltamogramas cíclicos em (a) solução tampão BR  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  contendo KCl ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2), (b) após 10 minutos de imersão em solução de piridina ( $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ). Janela de potencial de  $-1,0$  a  $-1,9 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$ . EPCM/BT (40:30:30 de grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante).  $v= 100 \text{ mVs}^{-1}$ .



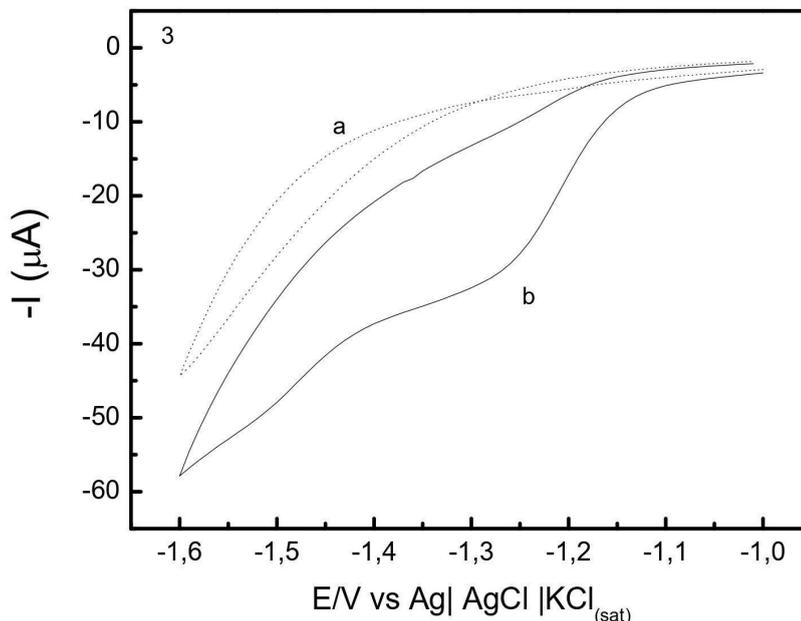
Fonte: Do autor (2023)

Figura 9 – Voltamogramas cíclicos em (a) solução tampão BR  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2), (b) após 10 minutos de imersão em solução de quinolina ( $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ). Janela de potencial de  $-0,6$  a  $-1,4 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$ . EPCM/BT (40:30:30 de grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante).  $v= 100 \text{ mVs}^{-1}$ .



Fonte: Do autor (2023)

Figura 10 – Voltamogramas cíclicos em (a) solução de ácido perclórico  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  contendo KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2, (b) após 10 minutos de imersão em solução de ácido nicotínico ( $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ). Janela de potencial de  $-1,0$  a  $-1,6 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$ . EPCM/BM (31,7:31,7:36,6 de grafite: biocarvão de murumuru: aglutinante).  $v= 100 \text{ mVs}^{-1}$ .



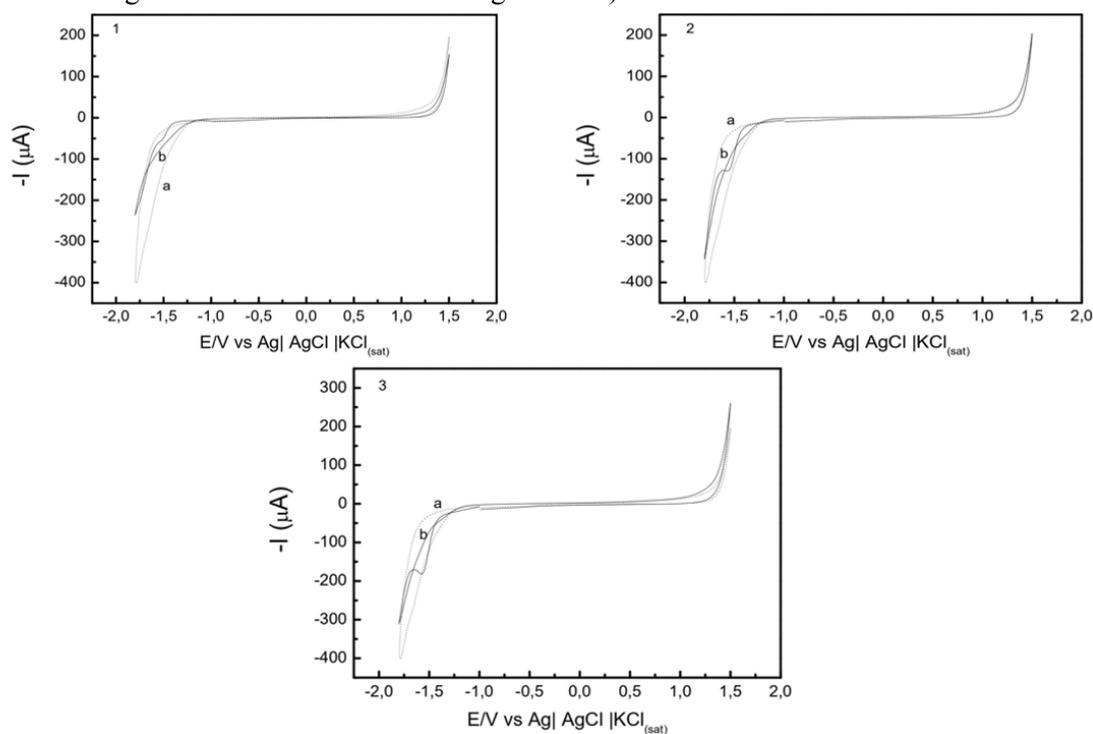
Fonte: Do autor (2023)

Nas Figuras 8, 9 e 10 pode-se observar picos de redução referentes a piridina, quinolina e ácido nicotínico, respectivamente. Sendo assim, infere-se que ocorreu a adsorção dos analitos na superfície dos eletrodos. Essa adsorção pode ser explicada devido a presença de grupamentos funcionais na superfície do eletrodo de trabalho, como hidroxilas de fenóis, álcoois e C=C de alkenos, presentes nos dois biocarvões (biocarvão de murumuru e de tucumã) utilizados como modificadores. Esses grupamentos favorecem interações intermoleculares como dipolo induzido e ligações de hidrogênio entre os analitos e o eletrodo. A interação acontece entre o hidrogênio presente nos compostos piridínicos, e o oxigênio presente nos grupos funcionais dos biocarvões, como também há a atração do polo positivo das moléculas pelos negativos dos biocarvões (GÂNDARA, 2019).

## 5.2. Caracterização do processo de transferência de carga

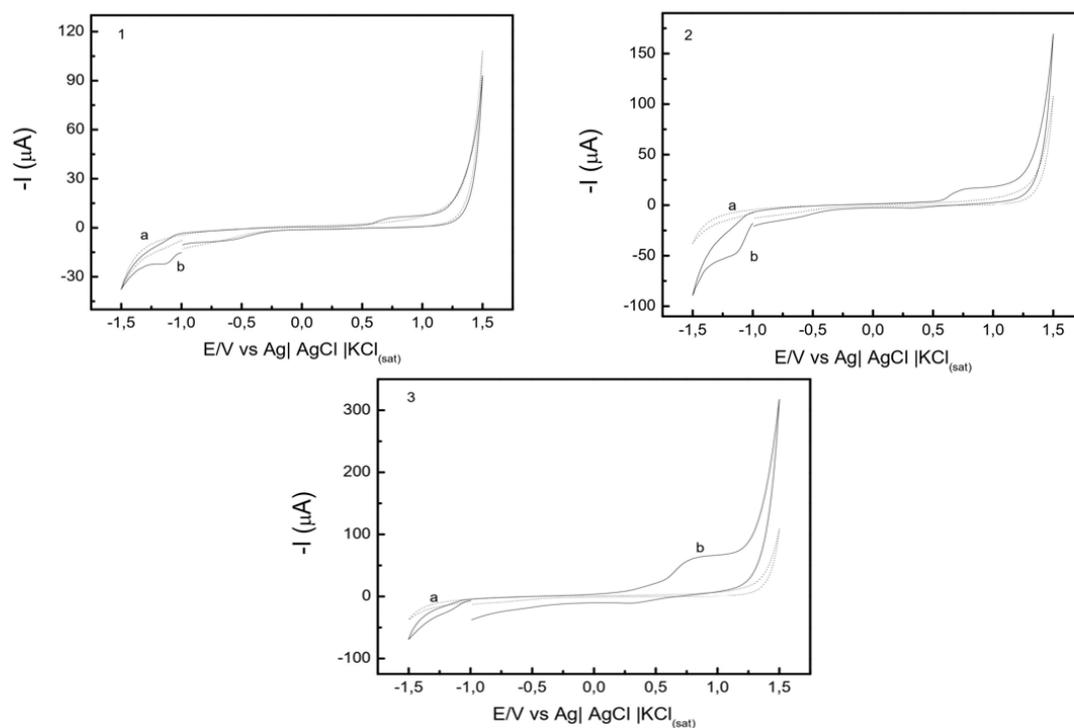
Para avaliar se a transferência de carga que ocorre entre a superfície do eletrodo e o analito, é irreversível, reversível ou quase reversível, utilizou-se os critérios descritos por Nicholson e Shain (1964). A caracterização do processo de transferência de carga para a piridina, quinolina e ácido nicotínico, foram realizadas nas velocidades de 10, 100, e  $200 \text{ mV s}^{-1}$ . Os voltamogramas obtidos a partir da variação na velocidade de varredura são apresentados nas Figuras 11, 12 e 13.

Figura 11 – Voltamogramas cíclicos em (a) solução tampão BR  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  contendo KCl ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2, (b) na presença de piridina ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ). Variando  $v = (1) 10, (2) 100, (3) 200 \text{ mV s}^{-1}$ . Janela de potencial de 1,5 a -1,9 V vs. Ag|AgCl|KCl<sub>(sat)</sub>. EPCM/BT (40:30:30 de grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante).



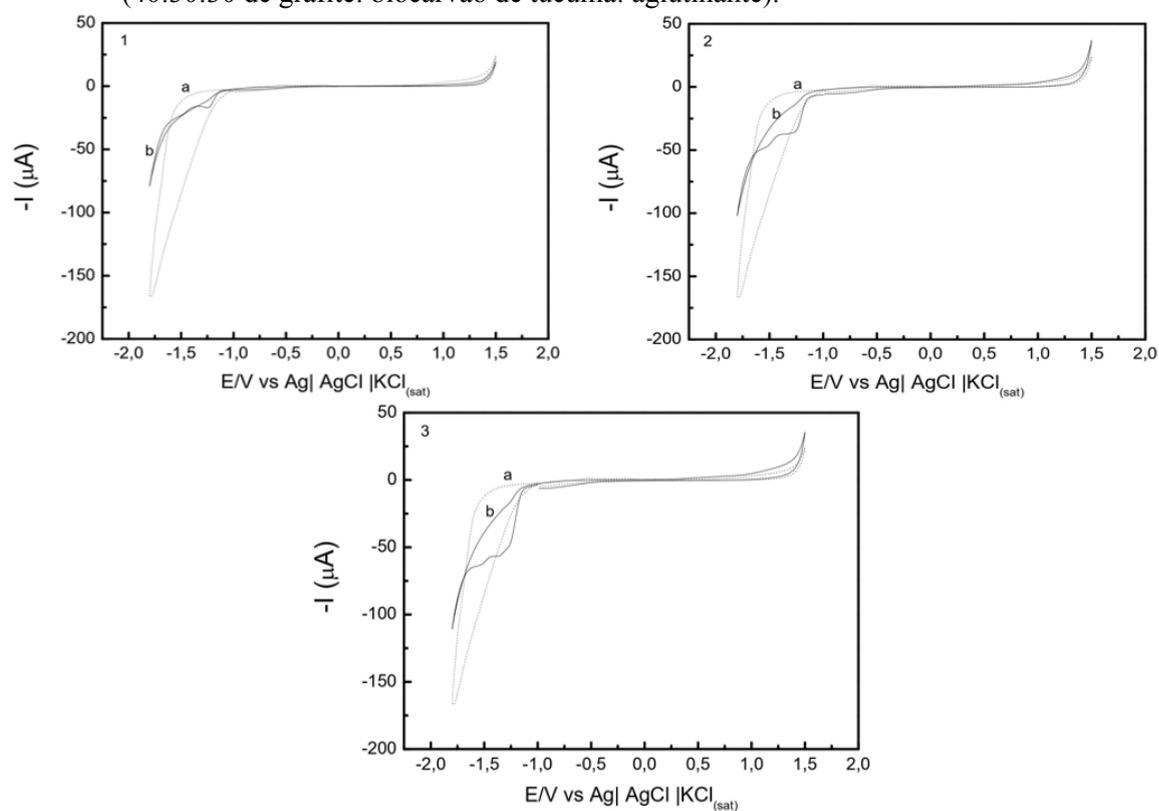
Fonte: Do autor (2023)

Figura 12 – Voltamogramas cíclicos em (a) solução tampão BR  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2, (b) na presença de quinolina ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). Variando  $v = (1) 10, (2) 100, (3) 200 \text{ mV s}^{-1}$ . Janela de potencial de 1,5 a -1,5 V vs. Ag|AgCl|KCl<sub>(sat)</sub>. EPCM/BT (40:30:30 de grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante).



Fonte: Do autor (2023)

Figura 13 – Voltamogramas cíclicos em (a) solução tampão BR  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  contendo KCl ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2, (b) na presença de ácido nicotínico ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ). Variando  $v = (1) 10, (2) 100, (3) 200 \text{ mV s}^{-1}$ . Janela de potencial de 1,5 a -1,9 V vs. Ag|AgCl|KCl<sub>(sat)</sub>. EPCM/BT (40:30:30 de grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante).



Fonte: Do autor (2023)

Os valores de potencial de pico catódico (Epc) e anódico (Epa) obtidos a partir dos voltamogramas para os analitos avaliados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores de Epc e Epa para a piridina, quinolina e ácido nicotínico obtidos a partir do teste de transferência de carga

$v$ (mV s <sup>-1</sup> )	Epc (V) Piridina	Epc (V) quinolina pico 1	Epc (V) quinolina pico 2	Epa (V) quinolina pico 3	Epc (V) Ácido nicotínico pico 1	Epa (V) Ácido nicotínico pico 2
10	-1,500	-1,100	-0,630	0,720	-1,250	-
100	-1,530	-1,130	-0,710	0,790	-1,260	-1,51
200	-1,540	-1,130	-	0,820	-1,280	-1,52

Fonte: Do Autor (2023)

Pelo teste de transferência de carga foi possível notar que para a piridina (Figura 11), observou-se apenas um pico de redução próximo a -1,5 V em todas as velocidades de varredura avaliadas. Isso indica a irreversibilidade do processo, uma vez que os voltamogramas da Figura 11 não apresentam picos anódicos.

Para o ácido nicotínico (Figura 13) foram observados dois Epc, próximos a -1,25 V e -1,50 V. Devido à ausência de picos anódicos, pode-se considerar o processo de redução do analito na superfície do eletrodo como sendo irreversível.

Já para a quinolina (Figura 12) foram observados Epc próximos a -1,10 V e -0,65 V, e um Epa próximo a 0,75 V. De acordo com Teixeira e colaboradores (2019), apesar de apresentar picos de oxidação e redução, esse sistema é caracterizado como irreversível, pois a oxidação não leva a formação da quinolina (TEIXEIRA, 2019).

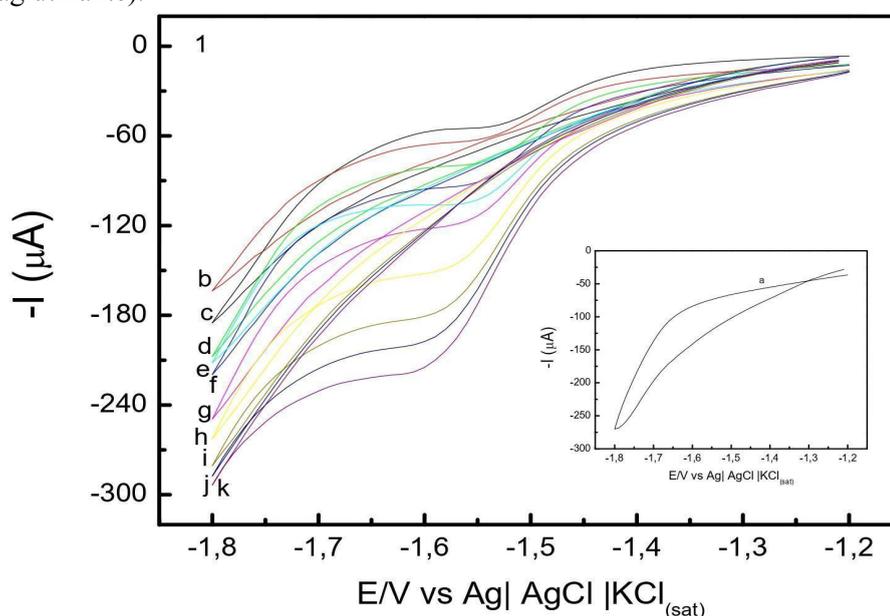
O processo redox dos derivados piridínicos envolveu a transferência de dois elétrons para as moléculas protonadas, por seguinte formando um intermediário carbânion. Posteriormente há adição de hidrogênio, e em decorrência da reação ocorre a redução das moléculas. Todavia, para a quinolina também ocorre um processo de oxidação, em que o hidrogênio é retirado da posição com menor impedimento estérico. Desta forma, ao final dos processos redox propostos nos mecanismos, obteve-se um produto final diferente do original para os três derivados piridínicos, confirmando-se um processo irreversível do sistema (TEIXEIRA, 2019).

### 5.3. Avaliação da velocidade de varredura

Por meio da avaliação da velocidade de varredura ( $v$ ) é possível realizar os estudos da irreversibilidade do sistema e do processo de transferência de massa do seio da solução eletrolítica à interface do eletrodo de trabalho.

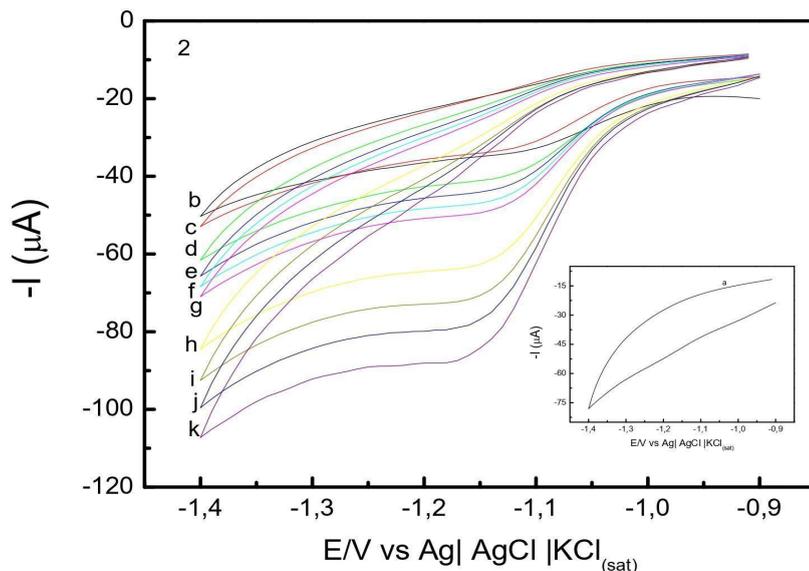
Para fazer essa avaliação foram realizadas análises com  $v$  variando de 10 a 500  $\text{mV s}^{-1}$ , para cada analito. As Figuras 14, 15 e 16 mostram os voltamogramas obtidos.

Figura 14 – Voltamogramas cíclicos em (a) solução tampão BR 0,02  $\text{mol L}^{-1}$  contendo KCl (0,5  $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2, na presença de piridina ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ). Variando em: (b) 10, (c) 20, (d) 40, (e) 60, (f) 80 (g) 100, (h) 200, (i) 300, (j) 400, (k) 500  $\text{mV s}^{-1}$ . Janela de potencial de -1,2 a -1,8 V vs. Ag|AgCl|KCl<sub>(sat)</sub>. EPCM/BT (40:30:30 de grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante).



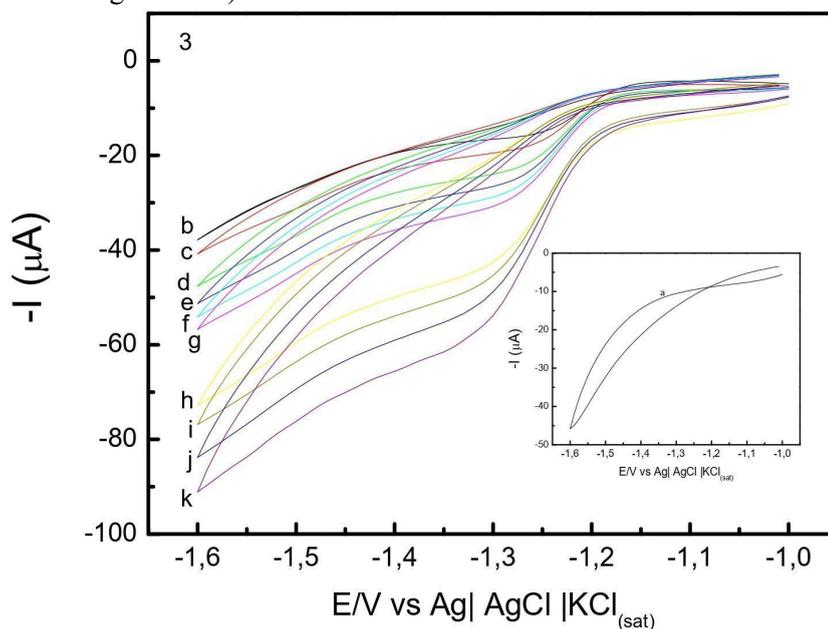
Fonte: Do autor (2023)

Figura 15 – Voltamogramas cíclicos em (a) solução tampão BR 0,02  $\text{mol L}^{-1}$  contendo KCl (0,5  $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2, na presença de quinolina ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). Variando em: (b) 10, (c) 20, (d) 40, (e) 60, (f) 80 (g) 100, (h) 200, (i) 300, (j) 400, (k) 500  $\text{mV s}^{-1}$ . Janela de potencial de -0,9 a -1,4 V vs. Ag|AgCl|KCl<sub>(sat)</sub>. EPCM/BT (40:30:30 de grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante).



Fonte: Do autor (2023)

Figura 16 – Voltamogramas cíclicos em (a) solução tampão BR  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  contendo KCl ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2, na presença de ácido nicotínico ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ). Variando em: (b) 10, (c) 20, (d) 40, (e) 60, (f) 80 (g) 100, (h) 200, (i) 300, (j) 400, (k)  $500 \text{ mV s}^{-1}$ . Janela de potencial de  $-1,0$  a  $-1,5 \text{ V vs. Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$ . EPCM/BT (40:30:30 de grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante).



Fonte: Do autor (2023)

De acordo com Nicholson e Shain (1964) processos irreversíveis são caracterizados por apresentarem corrente de pico ( $I_p$ ) controladas apenas por transferência de carga. Nos voltamogramas apresentados nas Figuras 14, 15 e 16, observou-se que com o aumento da  $v$  houve o deslocamento da  $I_{pc}$  para valores catódicos bem como o alargamento dos picos,

confirmando a irreversibilidade do sistema. Além disso, infere-se que para sistemas irreversíveis com as características citadas, a transferência de carga do sistema eletroquímico é lenta (NICHOLSON; SHAIN, 1964).

Para avaliação do mecanismo de transporte de massa do analito à superfície do eletrodo de trabalho foi estudado a relação entre  $I_{pc}$  e  $v^{1/2}$ . Na Tabela 3, encontram-se os valores obtidos de  $v$ ,  $v^{1/2}$  e  $I_{pc}$  para os derivados piridínicos.

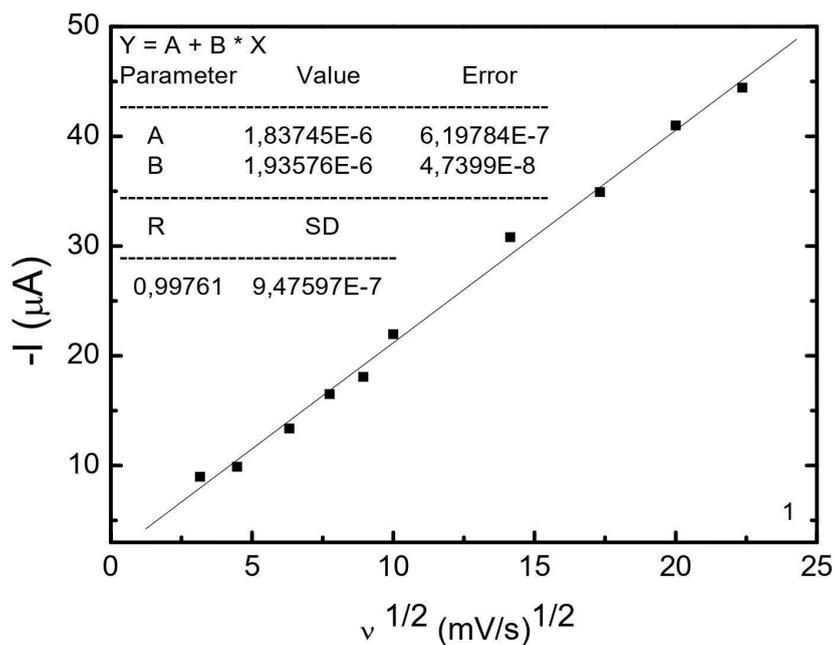
Tabela 3 - Velocidades de varredura,  $v^{1/2}$  e  $I_{pc}$  obtidas para piridina, quinolina e ácido nicotínico

$v$ (mV s <sup>-1</sup> )	$v^{1/2}$ (mV s <sup>-1</sup> )	- $I_{pc}$ (μA) Piridina	- $I_{pc}$ (μA) Quinolina	- $I_{pc}$ (μA) Ácido Nicotínico
10	3,16	8,98 x 10 <sup>-06</sup>	7,57 x 10 <sup>-06</sup>	4,20 x 10 <sup>-06</sup>
20	4,47	9,89 x 10 <sup>-06</sup>	9,88 x 10 <sup>-06</sup>	5,06 x 10 <sup>-06</sup>
40	6,32	1,34 x 10 <sup>-05</sup>	1,11 x 10 <sup>-05</sup>	6,28 x 10 <sup>-06</sup>
60	7,75	1,65 x 10 <sup>-05</sup>	1,35 x 10 <sup>-05</sup>	6,99 x 10 <sup>-06</sup>
80	8,94	1,81 x 10 <sup>-05</sup>	1,45 x 10 <sup>-05</sup>	7,84 x 10 <sup>-06</sup>
100	10	2,20 x 10 <sup>-05</sup>	1,65 x 10 <sup>-05</sup>	8,17 x 10 <sup>-06</sup>
200	14,14	3,08 x 10 <sup>-05</sup>	2,18 x 10 <sup>-05</sup>	9,88 x 10 <sup>-06</sup>
300	17,32	3,49 x 10 <sup>-05</sup>	2,50 x 10 <sup>-05</sup>	1,25 x 10 <sup>-05</sup>
400	20	4,10 x 10 <sup>-05</sup>	2,80 x 10 <sup>-05</sup>	1,35 x 10 <sup>-05</sup>
500	22,36	4,44 x 10 <sup>-05</sup>	2,88 x 10 <sup>-05</sup>	1,45 x 10 <sup>-05</sup>

Fonte: Do autor (2023)

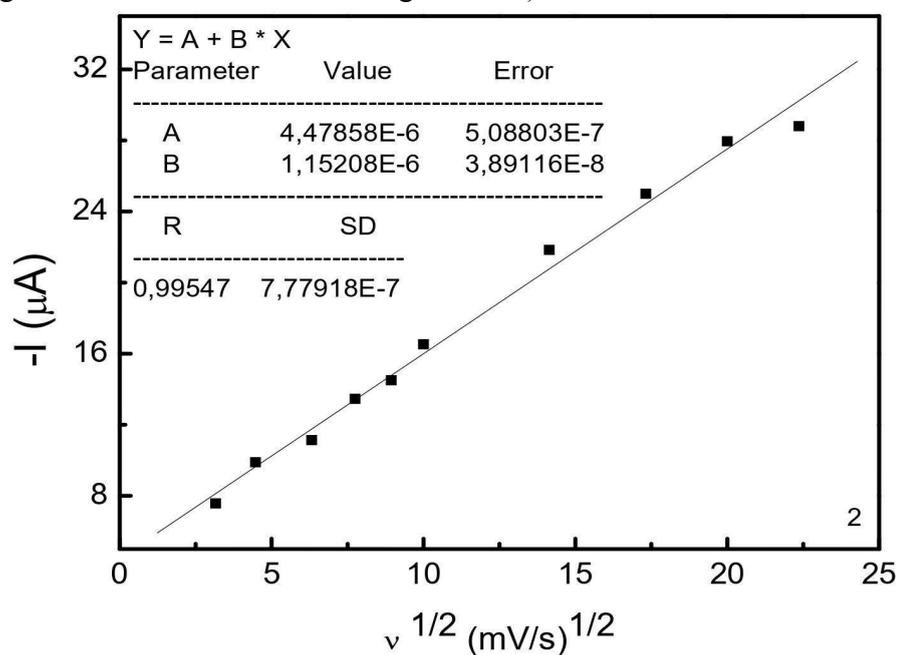
As Figuras 16, 17 e 18 apresentam a regressão linear de  $I_{pc}$  em função da  $v^{1/2}$ .

Figura 16 – Regressão linear de  $I_{pc}$  em função de  $v^{1/2}$  para piridina EPCM/BT (40:30:30 grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante).



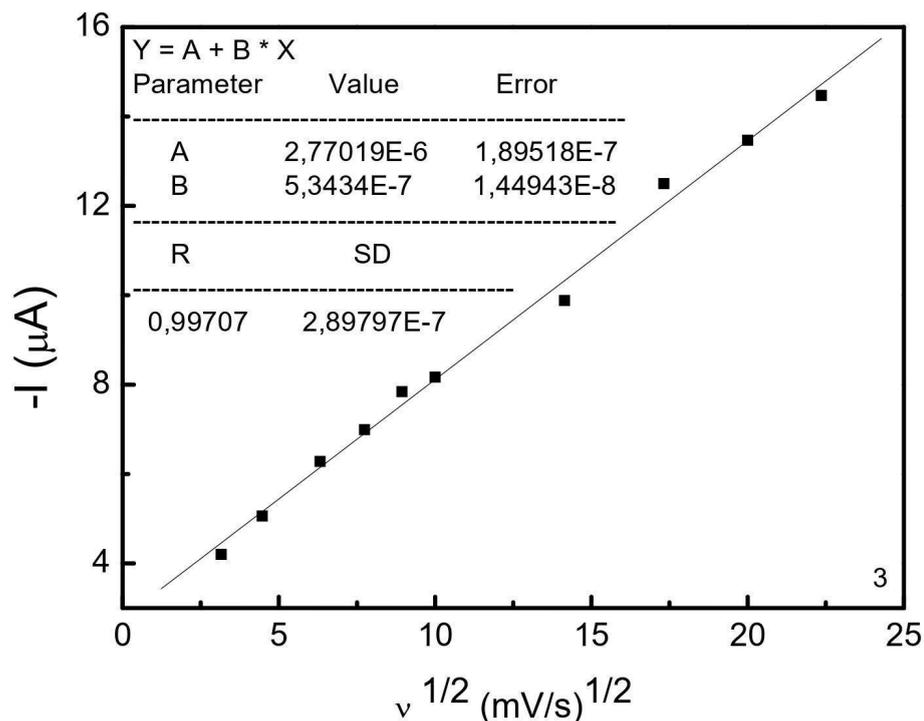
Fonte: Do autor (2023)

Figura 17 – Regressão linear de  $I_{pc}$  em função de  $v^{1/2}$  para a quinolina. EPCM/BT (40:30:30 grafite: biocarvão de tucumã: aglutinante).



Fonte: Do autor (2023)

Figura 18 – Regressão linear de  $I_{pc}$  em função de  $v^{1/2}$  para ácido nicotínico. EPCM/BM (31,6:31,6:36,7 grafite: biocarvão de murumuru: aglutinante).



Fonte: Do autor (2023)

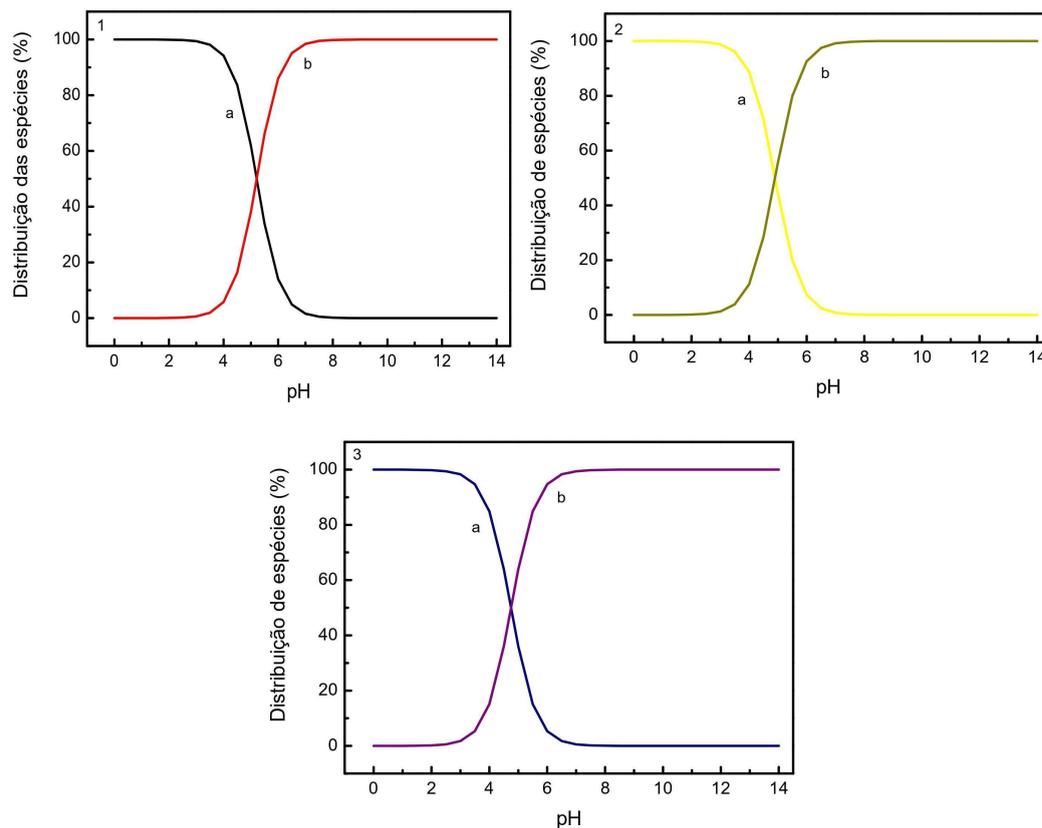
A partir das regressões realizadas observou-se um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,994 para piridina, 0,990 para quinolina e 0,994 para o ácido nicotínico. A partir dos valores obtidos para  $R^2$  infere-se que a transferência de massa é controlada por difusão (MANSANO; SARTORI, 2015).

O processo de difusão é caracterizado pela formação de um gradiente de concentração na solução eletrolítica capaz de causar a movimentação de moléculas ou íons, sem a agitação mecânica, de uma região onde há maior concentração de analito (seio da solução eletrolítica) para uma região de menor concentração (solução eletrolítica próxima ao eletrodo de trabalho) (SKOOG *et al.*, 2016).

#### 5.4. Curvas de distribuição de espécies

O diagrama de espécies (Figura 18) ajuda a elucidar o que ocorre com os derivados piridínicos na solução eletrolítica e na superfície do eletrodo de trabalho. Pode-se observar que após o pH 3, a porcentagem de moléculas protonadas começa a diminuir, e consequentemente há o aumento da porcentagem de moléculas desprotonadas.

Figura 18 - Gráfico de distribuição das espécies de (1) piridina, (2) quinolina e (3) ácido nicotínico, onde as curvas em (a) refere-se às moléculas protonadas e (b) as desprotonadas



Fonte: Do autor (2023)

De acordo com a Figura 18, as moléculas encontram-se protonadas no pH em que as análises voltamétricas foram realizadas (pH 2). O fato dessas moléculas estarem protonadas no meio reacional auxiliam no processo de redução dos compostos piridínicos, favorecendo a interação dos analitos com os eletrodos de trabalho modificados, uma vez que os biocarvões de murumuru e tucumã apresentam carga superficial negativa no pH em que foram realizadas as análises. Sendo assim, é possível promover a adsorção dos analitos por meio de interações eletrostáticas, pois as moléculas com densidade de carga positiva são atraídas pelas de carga negativa presente nos grupos funcionais dos biocarvões (GÂNDARA, 2019).

Pode-se observar também que acima do pH 5, as espécies desprotonadas dos derivados piridínicos começam a estar em maior porcentagem no meio reacional, o que pode ser visualizado na curva b da Figura 18. Sendo assim, pH's em valores mais elevados não são ideais para análises voltamétricas, já que as moléculas desprotonadas não são capazes de realizar interações eletrostáticas com o modificador da superfície dos eletrodos de trabalho.

Por meio das avaliações do gráfico de distribuição de espécies foi possível avaliar que pH's abaixo de três favorecem as interações eletrostáticas entre analitos e a superfície dos eletrodos modificados e, por consequência, as análises voltamétricas.

## 6. CONCLUSÃO

O estudo do processo de transferência de carga do sistema eletroquímico e o estudo da velocidade de varredura demonstrou que a reação redox dos compostos piridínicos estudados são irreversíveis. O estudo da velocidade de varredura, também indicou que a transferência de massa é controlada por difusão. Além disso, o estudo do transporte de massa mostrou que há adsorção dos analitos na superfície do eletrodo de trabalho, demonstrando que ocorreu interações intermoleculares entre os analitos e os grupamentos orgânicos presentes no material modificador. O estudo do diagrama de distribuição de espécies, foi capaz de demonstrar que no pH analisado os derivados piridínicos encontram-se protonados o que favorece as interações eletrostáticas entre analitos e eletrodos modificados, uma vez que neste pH, os biocarvões apresentam carga superficial positiva.

## 7. REFERÊNCIAS

AHMED, Md JK; AHMARUZZAMAN, M. Investigation on the effective remediation of quinoline at solid/solution interface using modified agricultural waste: an inclusive study. **International journal of environmental science and technology**, v. 13, p. 1177-1188, 2016.

AJANI, O. O.; IYAYE, K. T.; ADEMOSUN, O.T. Recent advances in chemistry and therapeutic potential of functionalized quinoline motifs—a review. **RSC advances**, v. 12, n. 29, p. 18594-18614, 2022.

ALMEIDA, L. S. *et al.* Electrochemical devices obtained from biochar: Advances in renewable and environmentally-friendly Technologies applied to analytical chemistry. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, vol. 26, 2020.

APPLEBY, Cyril A.; WITTENBERG, Beatrice A.; WITTENBERG, Jonathan B. Nicotinic acid as a ligand affecting leghemoglobin structure and oxygen reactivity. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 70, n. 2, p. 564-568, 1973.

ARHAM, Z.; KURNIAWAN, K.; ANHUSADAR, L. High electrochemical response of TiO<sub>2</sub>@ C-dots nanocomposites as electrode modifiers for Pb (II) detection. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 160, p. 107466, 2023.

BARBOSA, P. F.P. *et al.* Voltammetric techniques for pesticides and herbicides detection-an overview. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 14, n. 4, p. 3418-3433, 2019.

BASTOS, R. R. C. *et al.* Optimization of biodiesel production using sulfonated carbon-based catalyst from an amazon agro-industrial waste. **Energy Conversion and Management**, v. 205, p. 112457, 2020.

BETTELHEIM, F. A.; *et al.* Introdução à química orgânica: Tradução da 9ª edição norte-americana. São Paulo: Cengage Learning Brasil, 2016, 403p. Disponível em: <<https://integrada.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9788522126378/pageid/151>>. Acesso em 13 de julho de 2023.

BOO, Y. C. Mechanistic Basis and Clinical Evidence for the Applications of Nicotinamide (Niacinamide) to Control Skin Aging and Pigmentation. **Antioxidants**, vol. 10, 2021.

CHANG, K. *et al.* Identification and characterization of quinoline alkaloids from the root bark of *Dictamnus dasycarpus* and their metabolites in rat plasma, urine and feces by UPLC/Qtrap-MS and UPLC/Q-TOF-MS. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 204, p. 114229, 2021.

CHEN, Y.; LIU, H.; ZHOU, M. The phase transition of nicotinic acid under high pressure. **Vibrational Spectroscopy**, v. 120, p. 103361, 2022.

CORRÊA, A. P. da L. *et al.* Study of the activity and stability of sulfonated carbon catalyst from agroindustrial waste in biodiesel production: Influence of pyrolysis temperature on functionalization. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 8, p. 104964, 2023.

COSTA, R. L. T. *et al.* Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) from water with activated carbons synthesized from waste murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.): Characterization and adsorption studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 343, p. 116980, 2021.

DIDONET, A. A.; *et al.* O comércio de frutos de tucumã (*astrocaryum aculeatum* g. meyer - arecaceae) nas feiras de Manaus (Amazonas, Brasil). *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 36, n. 2, p. 353-362, 2014.

DE, A.; SARKAR, S.; MAJEE, A. Recent advances on heterocyclic compounds with antiviral properties. **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, v. 57, n. 4, p. 410-416, 2021.

DEY, Prasanta *et al.* Analysis of alkaloids (indole alkaloids, isoquinoline alkaloids, tropane alkaloids). In: **Recent advances in natural products analysis**. Elsevier, 2020. p. 505-567.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OF UNITED STATES OF AMERICA-USEPA. Hazardous Waste Characteristics: A User-Friendly Reference Document, 2009. Disponível em: Acesso em 13 de julho de 2023.

GALLI, A. *et al.* Electroanalytical techniques for the determination of pesticides in foods. **Quim. Nova**, v. 29, n. 1, 105-112, 2006

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

GASPERI, Valeria *et al.* Niacin in the central nervous system: an update of biological aspects and clinical applications. **International journal of molecular sciences**, v. 20, n. 4, p. 974, 2019.

FACCHINI, P. J.; DE LUCA, V. Opium poppy and Madagascar periwinkle: model non-model systems to investigate alkaloid biosynthesis in plants. **The Plant Journal**, v. 54, n. 4, p. 763-784, 2008.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F.R. *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.

FENTON JR, A. M.; BRUSHETT, F. R. Leveraging graphical models to enhance in situ analyte identification via multiple voltammetric techniques. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 936, p. 117299, 2023.

HAMA, J. R. *et al.* Indole and quinolizidine alkaloids from blue lupin leach to agricultural drainage water. **Science of The Total Environment**, v. 834, p. 155283, 2022.

HE, Falin *et al.* Mechanistic insights into pyridine exposure induced toxicity in model *Eisenia fetida* species: Evidence from whole-animal, cellular, and molecular-based perspectives. **Chemosphere**, p. 139139, 2023.

INYANG, M.; GAO, B.; ZIMMERMAN, A.; ZHANG, M.; CHEN, H. Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube–biochar nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, v. 236, p. 39 – 46, Jan 2014.

JAVANSHIRI-GHASEMABADI, J.; SADEGHI, S. Facile fabrication of an electrochemical sensor for the determination of two sulfonamide antibiotics in milk, honey and water samples using the effective modification of carbon paste electrode with graphitic carbon nitride and manganese oxide nanostructures. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 120, p. 105294, 2023.

LEUNG, Kenneth *et al.* Niacin-Induced Anicteric Microvesicular Steatotic Acute Liver Failure. **Hepatology communications**, v. 2, n. 11, p. 1293-1298, 2018.

LIJZEN, J. P. A. Technical evaluation of the Intervention Values for Soil/sediment and groundwater. **RIVM**, 147 p., 2001.

LIMA, Eder C. *et al.* Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 150, p. 1-17, 2018.

LIRA, Claudio S. *et al.* Fast pyrolysis of Amazon tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seeds in a bubbling fluidized bed reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 23-31, 2013.

LISICKI, Dawid; NOWAK, Kinga; ORLIŃSKA, Beata. Methods to produce nicotinic acid with potential industrial applications. **Materials**, v. 15, n. 3, p. 765, 2022.

LIU, Yang *et al.* Electrochemical enzyme biosensor bearing biochar nanoparticle as signal enhancer for bisphenol a detection in water. **Sensors**, v. 19, n. 7, p. 1619, 2019.

MA, Yongfei *et al.* Ball milling and acetic acid co-modified sludge biochar enhanced by electrochemistry to activate peroxydisulfate for sustainable degradation of environmental concentration neonicotinoids. **Journal of Hazardous Materials**, v. 444, p. 130336, 2023.

MACHADO, A. P. F. *et al.* Brazilian tucumã-do-Amazonas (*Astrocaryum aculeatum*) and tucumã-do-Pará (*Astrocaryum vulgare*) fruits: bioactive composition, health benefits, and technological potential. **Food Research International**, v. 151, p. 110902, 2022

MAHMOOD, R. M. U., Aljamali, N. M. Synthesis, Spectral Investigation and Microbial Studying of Pyridine-Heterocyclic Compounds. *European Journal of Molecular & Clinical Medicine*, Vol. 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*, Vol. 7, No. 1, p. 81-86, 2015.

MARCH, Gregory; NGUYEN, Tuan Dung; PIRO, Benoit. Modified electrodes used for electrochemical detection of metal ions in environmental analysis. **Biosensors**, v. 5, n. 2, p. 241-275, 2015.

MARINHO, Victor HS *et al.* Development of an environmentally friendly formulation of silk fibroin combined with fatty acid from *Astrocaryum murumuru* Mart. effective against *Aedes aegypti* larvae. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 75, p. 103626, 2022.

MAŠEK, Ondřej *et al.* Consistency of biochar properties over time and production scales: A characterisation of standard materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 132, p. 200-210, 2018.

MATADA, Basavarajaiah Suliphuldevara; PATTANASHETTAR, Raviraj; YERNALE, Nagesh Gunavanthrao. A comprehensive review on the biological interest of quinoline and its derivatives. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 32, p. 115973, 2021.

MATHADA, Basavarajaiah Suliphuldevara. The versatile quinoline and its derivatives as anti-cancer agents: an overview. **Polycyclic Aromatic Compounds**, p. 1-13, 2022.

MENDONÇA, Maria Zizi Martins *et al.* Biochar from coffee husks: a green electrode modifier for sensitive determination of heavy metal ions. **Journal of Applied Electrochemistry**, p. 1-11, 2023.

MCKENNEY, James. New perspectives on the use of niacin in the treatment of lipid disorders. **Archives of internal medicine**, v. 164, n. 7, p. 697-705, 2004.

MISHRA, Ranjeet Kumar *et al.* Production and beneficial impact of biochar for environmental application: A review on types of feedstocks, chemical compositions, operating parameters, techno-economic study, and life cycle assessment. **Fuel**, v. 343, p. 127968, 2023.

MOHAMMAD ABU-TAWEEL, Gasem *et al.* Medicinal importance and chemosensing applications of pyridine derivatives: a review. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, p. 1-18, 2022.

MORRISON, R.; BOYD, R.. Química Orgânica. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian. 16ª ed. 2011. 1510p.

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

PACHECO, Wagner Felipe *et al.* Voltamétrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

POLLOCK, L.J., *et al.* Toxicity of pyridine in man. *Archives of internal medicine*, vol. 71, n°1, p. 95- 106, 1943.

PRISCILLAL, I. Jenisha Daisy; WANG, Sea-Fue. Highly sensitive amperometric determination of chlorpromazine hydrochloride in blood serum sample employing antimony vanadate nanospheres as electrode modifier. **Microchemical Journal**, v. 187, p. 108396, 2023.

QIAN, Kezhen *et al.* Avanços recentes na utilização de biochar. **Avaliações de Energia Renovável e Sustentável**, v. 42, p. 1055-1064, 2015.

QIU, Peng; SONG, Zhaorui. Determination of Nicotinic Acid in Food and Pharmaceuticals by a Simple and Rapid Fluorescence Polarization Immunoassay (FPIA). **Analytical Letters**, p. 1-11, 2023.

RADWAN, Mohamed AA *et al.* Synthesis, molecular docking and antimicrobial activity of new fused pyrimidine and pyridine derivatives. **Bioorganic Chemistry**, v. 96, p. 103516, 2020.

RAJPUT, Manish Singh; MISHRA, B. N. Biodegradation of pyridine raffinate using bacterial laccase isolated from garden soil. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 17, p. 32-35, 2019.

RAMOS, M. D. N., *et al.* Análise Crítica das Características de Efluentes Industriais do Setor Têxtil no Brasil. *Revista Virtual de Química*, v.12, n. 4, p. 913-929, 2020.

RYU, Heejeong *et al.* Electrochemical sensors for nitrogen species: A review. **Sensors and Actuators Reports**, v. 2, n. 1, p. 100022, 2020.

RANDELOVIĆ, Marjan S. *et al.* Electrocatalytic behaviour of serpentinite modified carbon paste electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, p. 338-344, 2017.

SANT'ANNA, Mércia VS *et al.* Electrochemical sensor based on biochar and reduced graphene oxide nanocomposite for carbendazim determination. **Talanta**, v. 220, p. 121334, 2020.

ŠVANCARA, I.; KALCHER, K.; WALCARIUS, A.; VYTRAS, K.. Electroanalysis with carbon paste electrodes. *Analytical Chemistry Series*, 2012. 666p.

SILVEIRA, Marcel *et al.* Solubility and thermodynamic parameters of nicotinic acid in different solvents. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 184, p. 107084, 2023.

SHAN, Rui *et al.* A review of recent developments in catalytic applications of biochar-based materials. **Resources, conservation and recycling**, v. 162, p. 105036, 2020.

SKOOG, D. A. *et al.* Fundamentos de Química Analítica. 9 ed São Paulo: **Cengage Learning**, 2015.

SONG, Xian-Rong; YANG, Ruchun; XIAO, Qiang. Recent Advances in the Synthesis of Heterocyclics via Cascade Cyclization of Propargylic Alcohols. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 363, n. 4, p. 852-876, 2021.

SOONMIN H.; RANI A. A Review of recent results on Cyclic voltammetric studies of metal chalcogenide thin films. **Journal of engineering and Applied Sciences**. Vol. 13, nº9, p. 2773-2779, 2018

SREEDEVI, Radhakrishnan *et al.* Recent Trends in Iron-Catalyzed Reactions towards the Synthesis of Nitrogen-Containing Heterocycles. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 361, n. 10, p. 2236-2249, 2019.

SUGUIHIRO, Talita Mayumi *et al.* Uma abordagem eletroanalítica para avaliação das características de adsorção de biocarvão e sua aplicação na determinação de chumbo e cádmio. **Tecnologia de biorecursos**, v. 40-45, 2013.

TEIXEIRA, M. de C. Preparação e aplicação de eletrodos de pasta de carbono modificados com materiais adsorptivos para detecção de compostos organonitrogenados por voltametria. 128 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2017.

TEIXEIRA, M. de C, *et al.* Voltammetric determination of organic nitrogen compounds in environmental samples using carbon paste electrode modified with activated carbono. **Microchemical Journal**. v. 148, p. 66–72, 2019.

TERRY, E. J; *et al.* Ceftazidime stability and pyridine toxicity during continuous i.v. infusion. American Society of Health-System Pharmacists. Vol. 76, n° 4, p. 200-205, 2019.

TIWARI, Shailee V. *et al.* Explorations of novel pyridine-pyrimidine hybrid phosphonate derivatives as aurora kinase inhibitors. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 67, p. 128747, 2022.

UMPIERRES, Cibele S. *et al.* Microwave-activated carbons from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed for efficient removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions. **Environmental technology**, v. 39, n. 9, p. 1173-1187, 2018.

VAITHEGI, Kannan *et al.* Synthesis of substituted pyridines with diverse functional groups via the remodeling of (Aza) indole/Benzofuran skeletons. **Communications Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 112, 2023.

VOGEL, Arthur Israel *et al.* **Análise química quantitativa**. 6 ed. Rio de Janeiro : LTC, 2022.

WANG, Joseph. **Analytical electrochemistry**. 2 ed. Wiley-VCH, 2000

WEI, Xin *et al.* Antitumor pyridine alkaloids hybrid with diverse units from *Alangium chinense*. **Tetrahedron Letters**, v. 61, n. 7, p. 151502, 2020.

WENNINGER, N, *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**, v. 346, 2021.

WHITE, John E.; CATALLO, W. James; LEGENDRE, Benjamin L. Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 1-33, 2011.

XU, Tengfei *et al.* Bioactive heterocyclic alkaloids with diterpene structure isolated from traditional Chinese medicines. **Journal of Chromatography B**, v. 1026, p. 56-66, 2016.

ZAKHARYCHEV, Vladimir V.; KUZENKOV, Aleksandr V.; MARTSYNKEVICH, Andrey M. Good pyridine hunting: a biomimic compound, a modifier and a unique pharmacophore in agrochemicals. **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, v. 56, p. 1491-1516, 2020.

YANG, Nianjun; WANG, Xiaoxia. Thin self-assembled monolayer for voltammetrically monitoring nicotinic acid in food. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 61, n. 2, p. 277-281, 2008.

YANG, Tao *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**, v. 79, n. 11, p. 2086-2094, 2019.

ZHENG, Yuhong *et al.* A scientometric study on application of electrochemical sensors for detection of pesticide using graphene-based electrode modifiers. **Chemosphere**, v. 307, p. 136069, 2022.

ZHENG, Yuhong; YU, Chaoguang; FU, Li. Biochar-based materials for electroanalytical applications: An overview. **Green Analytical Chemistry**, p. 100081, 2023.

ZHU, Mingfang *et al.* Differential pulse stripping voltammetric determination of metronidazole with graphene-sodium dodecyl sulfate modified carbon paste electrode. **Int J Electrochem Sci**, v. 13, n. 4100, p. 73, 2018.

ZIEGLER, Jörg; FACCHINI, Peter J. Alkaloid biosynthesis: metabolism and trafficking. **Annu. Rev. Plant Biol.**, v. 59, p. 735-769, 2008.