

NOEMÍ CRISTINA SILVA DE SOUZA

**SÍNTESE DE BIOCÁRVÃO DECORADO COM FERRITA DE COBALTO:
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Multiêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira

Coorientadores: Tiago Almeida Silva
Gustavo Alves Puiatti

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

S729s Souza, Noemí Cristina Silva de, 1996-
2023 Síntese de biocarvão decorado com ferrita de cobalto:
caracterização e aplicações / Noemí Cristina Silva de Souza. –
Viçosa, MG, 2023.

1 dissertação eletrônica (78 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Renata Pereira Lopes Moreira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2023.

Referências bibliográficas: f. 67-78.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.630>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Biocombustíveis. 2. Biomassa florestal. 3. Carvão
vegetal. 4. Ferro. 5. Cobalto. 6. Catálise. I. Moreira, Renata
Pereira Lopes, 1979-. II. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Química de Minas Gerais. III. Título.

CDD 22. ed. 662.88


NOEMÍ CRISTINA SILVA DE SOUZA

**SÍNTESE DE BIOCÁRVÃO DECORADO COM FERRITA DE COBALTO:
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**


Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 20 de julho de 2023.

Assentimento:

Documento assinado digitalmente
 NOEMI CRISTINA SILVA DE SOUZA
Data: 13/10/2023 09:09:36-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Noemí Cristina Silva de Souza
Autora

Documento assinado digitalmente
 RENATA PEREIRA LOPES MOREIRA
Data: 16/10/2023 20:22:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Renata Pereira Lopes Moreira
Orientadora

Aos meus pais, Rosa e João Mateus

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre estar ao meu lado e me dar coragem para enfrentar todos os desafios que surgiram em meu caminho, e a Nossa Senhora e São José por intercederem por mim junto a Ele.

Aos meus pais, João Mateus e Rosa, que sempre estiveram ao meu lado, torcendo pelo meu sucesso, por todo amor e dedicação depositados em mim durante minha criação, para que eu pudesse ser quem sou hoje. Às minhas irmãs, Rute, Ákila e Ana Cláudia, que sempre estiveram presentes, me incentivando e torcendo por mim.

Ao meu namorado Matheus, pelo seu apoio e por acreditar em mim, mesmo quando eu não acreditava que seria capaz de chegar até aqui. Ter você ao meu lado foi essencial durante essa caminhada.

À professora Renata, gostaria de deixar meu muito obrigada pela sua paciência, seu amor ao orientar e por sempre acreditar e confiar em mim. É lindo ver sua dedicação ao seu trabalho. Você é uma grande inspiração como profissional. Ao meu co-orientador Gustavo, por sempre estar disposto a me ajudar e tirar minhas dúvidas. E ao meu co-orientador professor Tiago, com quem tive muito orgulho de trabalhar. É admirável a paixão que você tem por ensinar. Meu agradecimento a você por todos os ensinamentos.

Aos meus colegas do LANAQUA, por quem cultivei um carinho muito grande ao longo desses dois anos, e às minhas grandes amigas, que o mestrado me trouxe, Aline e Gessiquinha. Sorte de ter tido vocês para compartilhar alegrias e angústias. Vocês fizeram meus dias muito melhores. À Genaina, pela parceria no projeto que desenvolvemos e pela amizade.

Ao Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa, pelas análises realizadas.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química pela oportunidade e ao programa de pós-graduação Multicêntrico em Química pela oportunidade de realizar a pós-graduação.

À fundação de amparo à pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) (APQ-00083-21 e RED-00144-22), ao conselho Nacional de desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), (Processos 312400/2021-7 e 405828/2022-5), a coordenação de Aperfeiçoamento pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Sociedade de Investigação Florestal (SIF-Embrapii) pelo apoio financeiro.

RESUMO

SOUZA, Noemí Cristina Silva de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2023. **Síntese de biocarvão decorado com ferrita de cobalto: Caracterização e aplicações.** Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira. Coorientadores: Tiago Almeida Silva e Gustavo Alves Puiatti.

Melhores técnicas de manejo de resíduos de biomassa vêm sendo incentivadas, visando-se minimizar os impactos ambientais gerados pelo seu descarte inadequado. Dentre essas, destaca-se a conversão da biomassa por processos termoquímicos, para a obtenção de biocarvão (BC). Este pode ser utilizado como suporte de catalisadores, como as ferritas, por exemplo. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo produzir um BC, derivado de eucalipto, decorado com ferrita de cobalto (BC/CoFe₂O₄), caracterizá-lo e aplicá-lo em diferentes fins. A CoFe₂O₄ foi sintetizada por co-precipitação na presença do BC. O BC e o BC/CoFe₂O₄ apresentaram 5,8 e 8,4% de umidade, teor cinzas de 24,1 e 30,0%, e voláteis de 75,5 e 69,5%, respectivamente. Os teores de C e O foram de 58 e 12,5% para BC e 52 e 13,9% BC/CoFe₂O₄. A razão H/C foi ~0,5 e O/C ~0,2 para ambos os materiais. Ambos os materiais se mostraram estáveis termicamente, com perdas de massas ~40% em TGA/DTG em temperaturas acima de 400 °C. Ambos os materiais apresentaram grupos oxigenados, observados por FTIR. O pH_{PCZ} do BC foi 7,01 e BC/CoFe₂O₄ 6,78. Por espectroscopia Raman verificou-se a presença das bandas **D** em 1363 cm⁻¹ e **G** em 1607 cm⁻¹, e razão I_D/I_G, de 1,07 no BC e 0,74 no BC/CoFe₂O₄. Por DRX, foi observado que o BC apresentou picos referentes a quartzo, dolomita e calcita e o BC/CoFe₂O₄ picos característicos da CoFe₂O₄. Por MEV foi observado que BC apresentou superfície em forma de placas e o BC/CoFe₂O₄ apresentou esferas irregulares atribuídas a CoFe₂O₄. Foi possível observar por MET a presença de esferas irregulares, com 6,6 ± 0,9 nm, nas lamelas de carbono do BC/CoFe₂O₄. O padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) do BC/CoFe₂O₄ apresentou planos de cristalinos da CoFe₂O₄. Os elementos O (74,97%), Co (8,86%) e Fe (16,17%) foram observados no BC/CoFe₂O₄ por Dispersão em Energia (EDS) e confirmados por ICP-OES. Os materiais foram aplicados (1) na degradação do corante têxtil vermelho direto 80 (VD80) e (2) na modificação de eletrodo de pasta de carbono para detecção de paracetamol. O monitoramento foi realizado por Absorção Molecular

UV-Vis em 526 nm. Obteve-se ~100% de remoção após 180 minutos nas seguintes condições: Dose de BC/CoFe₂O₄ = 1 g L⁻¹, [VD 80] = 25 mg L⁻¹, pH 3, temperatura 30 ± 5 °C e luz UV. A lacuna (h⁺) e O₂^{•-} são as espécies responsáveis pela degradação. A modificação de eletrodo de pasta de carbono para detecção de paracetamol (PAR) foi realizada em eletrodo de pasta de carbono (CPE), o CPE BC/CoFe₂O₄ 25 apresentou limite de detecção 0,028 μmol L⁻¹ e faixa linear 0,416 a 31,5 μmol L⁻¹.

Palavras-chave: Nanomateriais. Processos Oxidativos Avançados. Voltametria. Paracetamol. Fotocatálise. Corantes têxteis.

ABSTRACT

SOUZA, Noemí Cristina Silva de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July 2023. **Synthesis of biochar decorated with cobalt ferrite: Characterization and applications.** Adviser: Renata Pereira Lopes Moreira. Co-advisers: Tiago Almeida Silva and Gustavo Alves Puiatti.

Best practices for biomass waste management have been encouraged to minimize the environmental impacts resulting from improper disposal. Among these practices, the conversion of biomass through thermochemical processes to obtain biochar (BC) stands out. BC can be used as a catalyst support, such as ferrites, for instance. In this context, this study aimed to produce BC derived from eucalyptus, decorated with cobalt ferrite (BC/CoFe₂O₄), characterize it, and apply it for different purposes. CoFe₂O₄ was synthesized by co-precipitation in the presence of BC. BC and BC/CoFe₂O₄ had moisture contents of 5.8% and 8.4%, ash contents of 24.1% and 30.0%, and volatiles of 75.5% and 69.5%, respectively. Carbon and oxygen contents were 58% and 12.5% for BC and 52% and 13.9% for BC/CoFe₂O₄. The H/C ratio was approximately 0.5, and O/C was approximately 0.2 for both materials. Both materials showed thermal stability, with mass losses of approximately 40% in TGA/DTG at temperatures above 400°C. Both materials presented oxygenated groups, as observed by FTIR. The pHPZC was 7.01 for BC and 6.78 for BC/CoFe₂O₄. Raman spectroscopy revealed the presence of D bands at 1363 cm⁻¹ and G bands at 1607 cm⁻¹, with an I_D/I_G ratio of 1.07 for BC and 0.74 for BC/CoFe₂O₄. X-ray diffraction (XRD) analysis showed that BC exhibited peaks related to quartz, dolomite, and calcite, while BC/CoFe₂O₄ exhibited characteristic CoFe₂O₄ peaks. Scanning electron microscopy (SEM) revealed that BC had plate-like surfaces, whereas BC/CoFe₂O₄ had irregular spheres attributed to CoFe₂O₄. Transmission electron microscopy (TEM) showed the presence of irregular spheres, with a size of 6.6 ± 0.9 nm, on the carbon lamellae of BC/CoFe₂O₄. The selected area electron diffraction (SAED) pattern of BC/CoFe₂O₄ displayed crystal planes of CoFe₂O₄. The elements oxygen (74.97%), cobalt (8.86%), and iron (16.17%) were observed in BC/CoFe₂O₄ by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and confirmed by ICP-OES. The materials were applied (1) in the degradation of the textile dye Direct Red 80 (DR80) and (2) in the modification of a carbon paste electrode for paracetamol detection. Monitoring was carried out by UV-Vis Molecular Absorption at 526 nm.

Approximately 100% removal was achieved after 180 minutes under the following conditions: BC/CoFe₂O₄ dose = 1 g L⁻¹, [DR80] = 25 mg L⁻¹, pH 3, temperature 30 ± 5 °C, and UV light. The generation of holes (*h*⁺) and O₂^{•-} were responsible for the degradation. The modification of the carbon paste electrode for paracetamol (PAR) detection was performed on a carbon paste electrode (CPE), with CPE BC/CoFe₂O₄ 25 displaying a detection limit of 0.028 μmol L⁻¹ and a linear range of 0.416 to 31.5 μmol L⁻¹.

Keywords: Nanomaterials. Advanced Oxidative Processes. Voltammetry. Paracetamol. Photocatalysis. Textile dyes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 Estrutura de um biocarvão.	19
Figura 1.2 Célula unitária da estrutura da ferrita tipo espinélio	21
Figura 1.3 Figura 1.3. Processos de sínteses utilizados para produção de ferritas ..	21
Figura 1.4 Fórmula estrutural do Vermelho Direto 80	27
Figura 1.5 Fórmula estrutural do paracetamol.....	28
Figura 2.1 Diagrama de Van Krevelen para o biocarvão (BC) e o biocarvão decorado com ferrita de cobalto (BC/CoFe ₂ O ₄).	39
Figura 2.2 Termogramas (TGA/DTG) dos materiais (a) BC e (b) BC/CoFe ₂ O ₄	39
Figura 2.3 Espectro na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do BC e BC/CoFe ₂ O ₄	41
Figura 2.4 Ponto de carga zero (pH _{PCZ}) do BC e BC/CoFe ₂ O ₄	42
Figura 2.5 Espectro Raman do BC e BC/CoFe ₂ O ₄	43
Figura 2.6 Difração de raio X (a) BC e BC/CoFe ₂ O ₄ (b) BC-calcinado e BC/CoFe ₂ O ₄ -calcinado	44
Figura 2.7 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (a) BC e (b) BC/CoFe ₂ O ₄	44
Figura 2.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) (a) BC e (b) BC/CoFe ₂ O ₄ .	45
Figura 2.9 Difração de elétrons de área selecionada (SAED) do BC/CoFe ₂ O ₄	46
Figura 2.10 Espectro de raio X por energia dispersiva (EDS) do BC/CoFe ₂ O ₄	47
Figura 2.11 Espectros de absorção molecular UV/Vis para soluções de VD80 em diferentes concentrações (1,0 a 10 mg L ⁻¹).	48
Figura 2.12 Curva analítica curva analítica do VD80, λ= 526 nm (R ² = 0,9994). Insete: Gráfico de resíduos da curva analítica de VD80	48
Figura 2.13 Remoção do VD 80 por BC/CoFe ₂ O ₄	49
Figura 2.14 Fotodegradação do corante VD 80.	50
Figura 2.15 Efeito do pH na fotodegradação do corante VD80 mediada por BC/CoFe ₂ O ₄	50

Figura 2.16 Efeito da dose de material na fotodegradação do VD 80 mediada por BC/CoFe ₂ O ₄	51
Figura 2.17 Avaliação das espécies responsáveis pela fotodegradação do corante VD80 mediado por BC/CoFe ₂ O ₄	52
Figura 2.18 Degradação do corante VD 80 por BC/CoFe ₂ O ₄	53
Figura 3.1 Esquema do preparo dos eletrodos	56
Figura 3.2 Voltamogramas cíclicos obtidos em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7) ...	58
Figura 3.3 Voltamogramas cíclicos obtidos para PAR em diferentes pHs do eletrólito suporte utilizando-se o CPE BC/CoFe ₂ O ₄ 25.....	60
Figura 3.4 Gráficos de (a) I_{pa} vs. pH e (b) E_{pa} vs. pH obtidos para o PAR	61
Figura 3.5 Voltamogramas de pulso diferencial obtidos utilizando-se o CPE BC/COFe ₂ O ₄ 25 e Curva analítica obtida para o PAR (I_{pa} vs. c(PAR))	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Processos termoquímicos utilizados na carbonização de biomassa para produção de biocarvões	19
Tabela 1.2 Aplicações de ferritas como catalisadores na degradação de Contaminantes Emergentes	24
Tabela 1.3 Uso de ferritas como modificadores de eletrodos para uso como sensor	29
Tabela 2.1. Teor de umidade (%), cinzas (%) e teor de voláteis (%) do BC e BC/CoFe ₂ O ₄	37
Tabela 2.2 Análise elementar CHNS do BC e BC/CoFe ₂ O ₄	38
Tabela 3.1 Composição da parte carbonácea dos eletrodos de pasta de carbono (% m/m)	56
Tabela 3.2 Parâmetros eletroquímicos extraídos dos voltamogramas cíclicos obtidos para a molécula de paracetamol utilizando-se os diferentes eletrodos de trabalho ..	59
Tabela 3.3 Otimização dos parâmetros técnicos da voltametria de pulso diferencial (DPV)	62
Tabela 3.4 Métodos eletroquímicos para determinação de paracetamol	63
Tabela 3.5 Taxa de recuperação do PAR em amostra de urina sintética	64

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	14
1.1 INTRODUÇÃO	15
1.2 OBJETIVOS	17
1.2.1 OBJETIVO GERAL	17
1.2.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS	17
1.3 REVISÃO DA LITERATURA	18
1.3.1 BIOCÁRVÕES	18
1.3.2 FERRITAS	20
1.3.3 CORANTES TÊXTEIS	26
1.3.4 PARACETAMOL	27
1.3.5 ELETRODOS MODIFICADOS A BASE DE FERRITAS APLICADOS COMO SENSOR ELETROQUÍMICO	28
CAPÍTULO 2	30
2.1 METODOLOGIA.....	31
2.1.1 PADRÕES E REAGENTES	31
2.1.2 OBTENÇÃO DO BIOCÁRVÃO E PROCESSAMENTO	31
2.1.3 SÍNTESE DO BIOCÁRVÃO DECORADO COM A FERRITA DE COBALTO	31
2.1.4 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	32
2.1.5 REMOÇÃO DO VD80 POR BC/CoFe ₂ O ₄	34
2.1.6 REÚSO DO BC/CoFe ₂ O ₄ NA REMOÇÃO DO VD80	36
2.1.7 ESTUDOS DE LIXIVIAÇÃO	36
2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
2.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAIS.....	37
2.2.2 FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE VD80 MEDIADO POR BC/CoFe ₂ O ₄	47
2.3 CONCLUSÃO PARCIAL	53
CAPÍTULO 3	54
3.1 METODOLOGIA.....	55
3.1 PADRÕES E REAGENTES	55

3.2 PREPARO DE ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADOS	55
3.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	56
3.4 ENSAIOS DE REPETIBILIDADE	57
3.5 PREPARO DA AMOSTRA DE URINA SINTÉTICA	57
3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
3.6.1 ESTUDO DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO PARACETAMOL	57
3.6.2 ESTUDO DO EFEITO DO pH	59
3.6.3 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA TÉCNICA DE DPV	61
3.6.4 CURVA ANALÍTICA	62
3.6.5 REPETIBILIDADE (INTRA E INTER DIAS)	63
3.6.6 ANÁLISE DE AMOSTRAS DE URINA SINTÉTICA	63
3.7 CONCLUSÃO PARCIAL	64
CAPÍTULO 4	65
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	66
4.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66
REFERÊNCIAS.....	67

1.1. INTRODUÇÃO

No mundo, são gerados anualmente 20 bilhões de toneladas de resíduos de biomassa lenhosa, incluem partes de árvores, madeira, serragem e outros materiais similares (SARAVANAKUMAR *et al.*, 2023). Visando minimizar os impactos ambientais gerados pelo manejo inadequado desses resíduos, pesquisas baseadas em uma economia circular vêm sendo incentivadas (PEREIRA LOPES e ASTRUC, 2021). Dentre essas, destaca-se a carbonização da biomassa para obtenção de biocarvões. Estes podem ser definidos como materiais ricos em carbono, com alta porosidade e superfície funcionalizada com grupos oxigenados. Tais materiais podem ser usados como adsorventes, aditivos do solo, suportes de catalisadores, entre outros (DONG *et al.*, 2022).

A Organização das Nações Unidas (ONU) e seus países parceiros criaram 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). Dentre esses, o manejo adequado de resíduos de biomassa e a sua utilização para os diversos fins podem ser relacionados ao Objetivo 3: Água potável e saneamento; Objetivo 9: Indústria, inovação e infraestrutura; Objetivo: 11: Cidades e comunidades sustentáveis e Objetivo 14: Vida na água. Tais objetivos visam estimular o desenvolvimento industrial de forma sustentável, contribuindo para a proteção do ambiente (NAÇÕES UNIDAS BRASIL, 2023).

Em relação aos catalisadores, as ferritas têm se destacado devido às suas propriedades. As ferritas são compostos químicos com propriedades ferromagnéticas, obtidas na forma de pó, e tem o óxido de ferro como principal componente, como, por exemplo, Fe_2O_3 e FeO . Estes compostos podem ser parcialmente modificados por outros óxidos de metais de transição (MOHALLEM *et al.*, 2012). As ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) merecem destaque devido a sua alta atividade catalítica, estabilidade estrutural e propriedade magnética (ZHANG *et al.*, 2017). Tais propriedades tornam a CoFe_2O_4 uma boa candidata para a fabricação de sensores magnéticos (RANGA *et al.*, 2021), sistemas de carregamento de fármacos (DE *et al.*, 2021), utilização para diagnóstico médico (CHEN e TANG, 2007), na degradação de compostos orgânicos (DONG *et al.*, 2022), utilização como fotocatalisador (GERBALDO *et al.*, 2021), entre outros.

Devido às propriedades magnéticas das ferritas, elas se agregam facilmente, diminuindo, assim, a sua atividade catalítica. A utilização de biocarvões como suporte de nanomateriais consiste em uma alternativa atraente para diminuir essa agregação, aumentando a área superficial e reatividade desses materiais (DONG *et al.*, 2022).

Assim, o emprego de um biocarvão como suporte de materiais ferromagnéticos, como a ferrita de cobalto, aponta-se como promissor no desenvolvimento de um material para ser utilizado como catalisador e modificador de sensores eletroquímicos.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho consistiu em decorar um biocarvão, derivado de resíduo de madeira de eucalipto, com ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), caracterizá-lo e utilizá-lo em aplicações diferentes.

1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Decorar o biocarvão obtido de resíduo de eucalipto com ferrita de cobalto pelo método de co-precipitação;
- Caracterizar os materiais obtidos por Microscopia Eletrônica de transmissão, Microscopia Eletrônica de Varredura, Difratomia de Raios X, Espectroscopia Raman, Determinação do ponto de carga zero, Espectroscopia na região do Infravermelho, Análise elementar CHNS, Análise termogravimétrica, Espectrofotometria de Emissão Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente;
- Aplicar o material obtido na fotodegradação do corante vermelho direto 80;
- Aplicar na modificação de eletrodo de pasta de carbono para seu estudo eletroanalítico na identificação de paracetamol em urina sintética.

1.3. REVISÃO DA LITERATURA

1.3.1. BIOCARVÕES

O agronegócio tem expressiva importância na economia brasileira. Segundo o Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (Cepea) da ESALQ/USP, em parceria com a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA), no ano de 2021, o agronegócio teve participação de 27,5% no Produto interno bruto brasileiro (PIB) (CEPEA, 2021). Ainda, segundo a Organização das Nações Unidas Para a Alimentação e a Agricultura (FAO), 25% da produção mundial de alimentos para o consumo humano é descartada e/ou desperdiçada durante a sua cadeia de produção e fornecimento, gerando toneladas de resíduos (FAO, 2017). Assim, buscando-se garantir processos mais sustentáveis e que promovam a segurança ambiental, pesquisas estão sendo voltadas para que ocorram o menor desperdício nas cadeias de produção. O desenvolvimento de tecnologias voltadas para uma economia circular no agronegócio é um dos direcionamentos estratégicos na sustentabilidade dessas cadeias produtivas.

A utilização da biomassa para a geração de energia é uma solução que tem se mostrado interessante no manejo desses resíduos, sendo menos agressiva ao ambiente (SILVA e LOUREIRO, 2016). O aproveitamento dessa biomassa pode ser feito (1) por processos termoquímicos, como a gaseificação, combustão direta ou pirólise, ou (2) por processos biológicos (digestão anaeróbia e fermentação) (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2007). Entre esses processos, os termoquímicos se destacam por converter a biomassa em produtos em pouco tempo, os quais podem ser melhorados com uso de catalisadores para uso em diferentes processos (SEO *et al*, 2022).

Nos processos termoquímicos podem ser gerados três produtos diferentes, o biocarvão no estado sólido, o bio-óleo no estado líquido e o biogás, ou gás de síntese, no estado gasoso. A formação de cada um desses produtos pode ser favorecida de acordo com as condições do processo, como mostrado na Tabela 1.1. A produção de biocarvão também pode ser combinada com a produção de bioenergia através da utilização dos gases que são liberados no processo de pirólise (LEHMANN e JOSEPH, 2015) (PEREIRA LOPES e ASTRUC, 2021).

Tabela 1.1. Processos termoquímicos utilizados na carbonização de biomassa para produção de biocarvões

Processo	Tempo de residência	Faixa de temperatura (°C)	Aspecto da biomassa
Pirólise lenta	Várias horas	300 – 750	Seca
Pirólise rápida	Alguns segundos	300 – 750	Seca
Gaseificação	Alguns segundos ou minutos	>750	Seca
HTC*	Vários minutos a horas	180 – 260	Pode conter alta umidade

Fonte. LENG *et al* (2021) *Carbonização hidrotérmica (HTC)

A pirólise consiste em um dos processos termoquímicos de obtenção de biocarvões. É um processo que ocorre quando a biomassa, tais como madeira, lodos provenientes de tratamento de efluentes ou resíduos do agronegócio, é aquecida com baixo teor de oxigênio. O biocarvão produzido do processo é um produto rico em carbono, com estrutura parecida ao grafeno, sendo denominada como grafeno-like. Essa estrutura apresenta alto grau de aromatização, contendo anéis benzênicos fundidos, como mostrado na Figura 1.1. Esse material também contém vários grupos funcionais de superfície como ácidos carboxílicos, lactona, fenol, lactol, cromeno, cetona e pirano. Também é considerado um carbono poroso hierárquico, que são materiais de carbono com tamanhos de poros diferentes, contendo micro, meso e macroporos. (FU *et al*, 2019). A taxa de aquecimento relativamente baixa associada à temperatura mais branda, proporciona um rendimento de biocarvão elevado durante a pirólise lenta (LENG *et al.*, 2021)

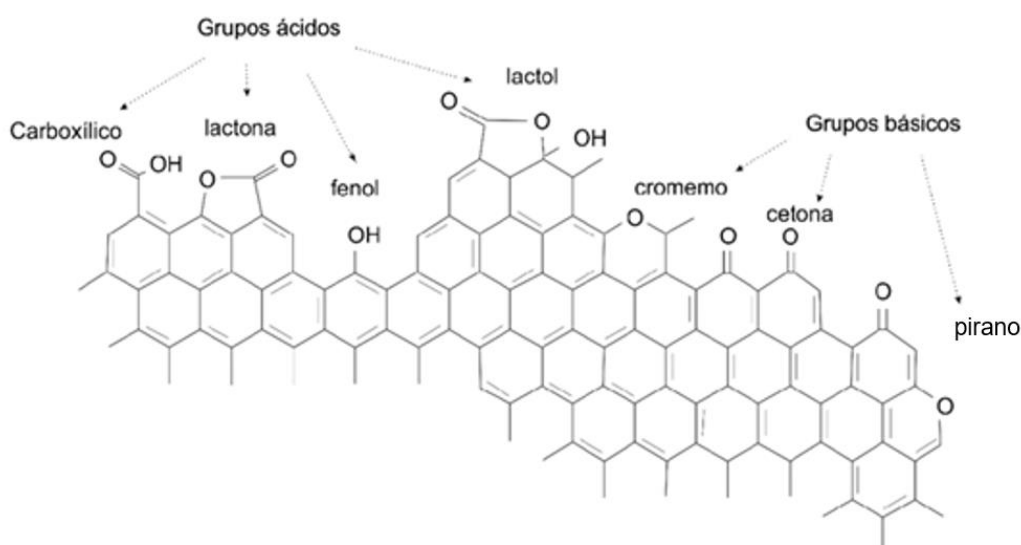


Figura 1.1. Estrutura de um biocarvão. Adaptado de (MONTES-MORÁN *et al.*, 2004).

Os biocarvões podem ser utilizados na agricultura para melhorar as propriedades do solo (LEHMANN e JOSEPH, 2015), remoção de metais de sistema aquoso (GUIMARÃES *et al.*, 2020), remoção de corantes (OLIVEIRA FONTOURA *et al.*, 2022), entres outros. Porém, estes têm se destacado também para uso como suporte de nanocatalisadores. Trabalhos recentes utilizam biocarvões como suporte de ferritas de cobalto derivados de diferentes biomassas, como palha de arroz (YANG *et al.*, 2023), colmos de milho (YOU *et al.*, 2021a), lignina (DONG *et al.*, 2022), entre outros. Tais compósitos são aplicados como catalisadores em Processos Oxidativos Avançados (POA) para degradação de diferentes compostos, como medicamentos (HE *et al.*, 2017), corantes (FERREIRA *et al.*, 2022), entre outros.

1.3.2. FERRITAS

As ferritas são compostos ferromagnéticas obtidos na forma de pó, compostas principalmente de óxido de ferro, como, Fe_2O_3 e FeO , podendo ser modificadas com óxidos de metais de transição. (MOHALLEM *et al.*, 2012).

As ferritas de metais de transição, dopadas e não dopadas, tem atraído atenção devido à sua gama de aplicações, incluindo catálise (KHODABAKHSHI *et al.*, 2017), produção de hidrogênio (AKBAYRAK e ÖZKAR, 2021), em sensores, (HUSSAIN, SADIQ, AHMED BAIG, *et al.*, 2023), entre outras aplicações. Estas podem ser classificadas de acordo com sua estrutura cristalina, como hexagonal ($\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$), granada ($\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) e espinélio (MFe_2O_4), em que o **M** representa um ou mais metais de transição bivalentes, como Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn (KHARISOV *et al.*, 2019; MOHALLEM *et al.*, 2012). As ferritas do tipo espinélio (MFe_2O_4), (Figura 1.2), são importantes classes de materiais magnéticos, em que o oxigênio forma um empacotamento cúbico de face centrada e M^{2+} e Fe^{3+} ocupam sítios intersticiais tetraédricos ou octaédricos (SHAHNAVAZ *et al.*, 2016).

As propriedades das ferritas podem ser modificadas de acordo com o processo escolhido para a sua síntese. Os processos mais comuns são co-precipitação, sol-gel, hidrotermal, método estado sólido e combustão. Outros métodos de sínteses utilizados são condensação de gás inerte (KUZNETSOV *et al.*, 2013), microemulsão (CHEN e CHEN, 2001), método eletroquímico (MAZARÍO *et al.*, 2016), decomposição

térmica (SHARIFI *et al.*, 2016), método de eletrofação (HUANG *et al.*, 2014), entres outros (RANGA *et al.*, 2021). Um esquema contendo os diferentes processos de síntese é mostrado na Figura 1.3.

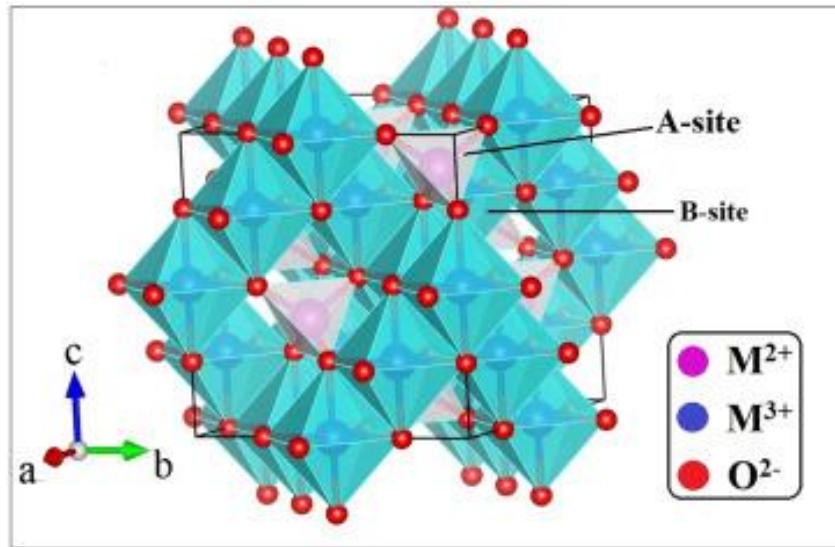


Figura 1.2. Célula unitária da estrutura da ferrita tipo espinélio. Fonte: (RANGA *et al.*, 2021).

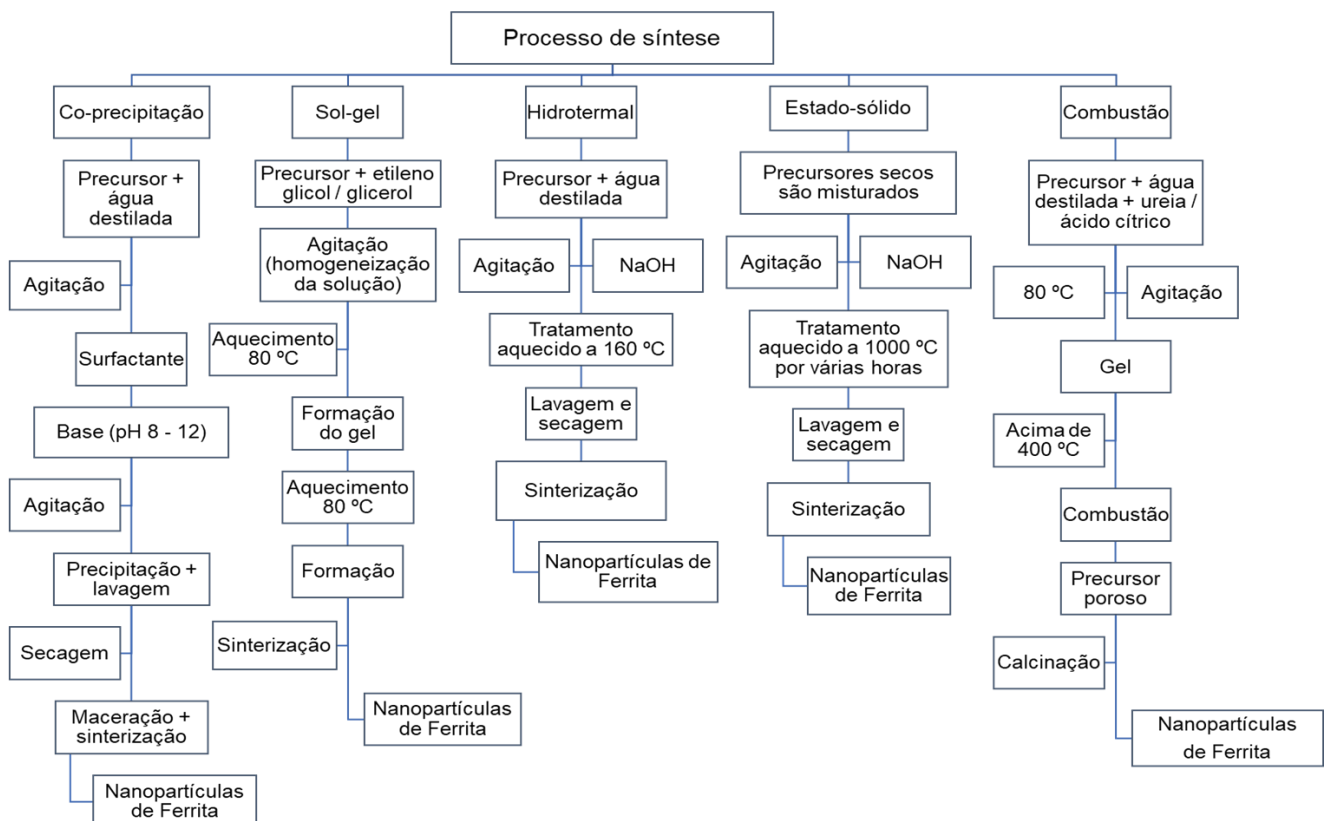


Figura 1.3. Processos de sínteses utilizados para produção de ferritas. Fonte: Adaptado de (RANGA *et al.*, 2021).

As ferritas possuem tamanhos que variam de 2 a 100 nm, sendo esse tamanho dependente do metal de transição precursor e do processo de síntese utilizado (KHARISOV *et al.*, 2019). O método de co-precipitação tem como vantagens a facilidade preparo da ferrita, baixo custo, alto rendimento, e condições amenas de síntese (QIN *et al.*, 2021).

As ferritas possuem comportamento semicondutor. Quando ativadas por luz, são capazes de gerar pares de elétron/lacuna (e^-/h^+) em sua superfície, os quais reagem com as moléculas de água para formar espécies reativas de oxigênio, como o radical hidroxil, ($\bullet\text{OH}$) e o radical superóxido ($\bullet\text{O}_2$), de acordo com as Eq. 1.1-1.3.



Esses radicais formados atuam na degradação ou oxidação das moléculas orgânicas, formando CO_2 , H_2O , compostos inorgânicos e outros subprodutos gasosos (MMELESI *et al.*, 2021). Tais processos são considerados Processos Oxidativos Avançados (POA), muito utilizados na degradação de contaminantes recalcitrantes (GERBALDO *et al.*, 2021).

Trabalhos recentes têm utilizado a ferrita de cobalto como fotocatalisadores na degradação de poluentes. (WEI *et al.*, 2019) prepararam o nanocompósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}@\text{TiO}_2$, que foi usado na degradação fotocatalítica dos corantes alaranjado de metila, rodamina B e azul de metileno. (SOHAIL *et al.*, 2018) sintetizaram o compósito de $\text{CNTs}@\text{CoFe}_2\text{O}_4$, que foi usado na degradação do azul de metileno. (HEIDARI *et al.*, 2019) sintetizaram o nanocompósito a base carvão ativado dopado com CoFe_2O_4 para uso na remoção do corante têxtil reativo vermelho 198. (WELTER *et al.*, 2022) produziram um biocarvão de quitina decorado com ZnFe_2O_4 para degradação de rodamina B em sistema ativado por luz visível. (GERBALDO *et al.*, 2021) produziram CoFe_2O_4 para degradar diclofenaco por sistema foto-Feton ativado por luz UV.

No entanto, espécies de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, potencialmente cancerígenas (MALARD *et al.*, 2007), podem ser lixiviadas da ferrita de cobalto. Tais espécies são de difícil separação do meio líquido, podendo causar poluição secundária. Além disso, o pequeno tamanho e o alto magnetismo da ferrita de cobalto provocam a agregação de nanopartículas, o que diminui a eficiência catalítica. Outra desvantagem consiste na rápida recombinação de fotocarreadores de ferrita de cobalto, o que limita a reatividade fotoinduzida e, portanto, o seu desempenho catalítico. Dessa forma, a combinação destes materiais à compostos a base de carbono tem se mostrado uma alternativa promissora para superar tais desafios (YOU *et al.*, 2021 e WANG *et al.*, 2022).

Os biocarvões decorados com ferritas têm sido muito utilizados como catalisadores na degradação de Contaminantes Emergentes (CE). Os CE podem ser definidos como contaminantes não regulamentados, que podem ser encontrados amplamente na água e apresentam risco potencial para saúde humana (CHEN *et al.*, 2022).

Na Tabela 1.2 são mostradas algumas aplicações de biocarvões decorados com ferritas na degradação de diferentes CE.

1 Tabela 1.2. Aplicações de ferritas como catalisadores na degradação de Contaminantes Emergentes.

Ferrita	Suporte	Síntese da ferrita	Síntese do compósito	Aplicação	Condições	Resultados	Ref.
ZnFe ₂ O ₄	Biocarvão de quitina obtido por pirólise (350 °C, N ₂).	Co-precipitação (pH 11-12) 80 °C, 1 h, lavagem com H ₂ O, seco a 100 °C.	Processo sol-gel com diferentes proporções de ferrita:biocarvão (3:1, 1:1, 1:3).	Degradação Rodamina B.	100 mL de rodamina B concentração: 10 e 50 mg/L; pH 3, 5 e 7; dose do material: 0,5, 1 ou 2 g/L. Condições: 30 min de agitação sem luz e adição de 25, 50 e 100 µL de H ₂ O ₂ (30%) e sob irradiação solar (800 W m ⁻²).	100% de degradação empregando foto-Fenton.	(WELTER <i>et al.</i> , 2022).
CoFe ₂ O ₄	Biocarvão de lignina obtido por pirólise (600 °C, N ₂).	Co-precipitação em pH 11-12 a 40 °C, 30 min, síntese hidrotermal 180 °C, 8 h.	Co-precipitação em pH 11-12 a 40 °C, 30 min, síntese hidrotermal 180 °C, 8 h com adição do biocarvão.	Degradação do sulfametoxazol.	250 mL sulfametoxazol, concentração: 10 mg/L; pH 7; dose do material: 100 mg/L; Condições: 50 µmol/L de ácido peracético e temperatura 25 °C ±2	Remoção de 95,8 % e reúso do material em 5 ciclos.	(DONG <i>et al.</i> , 2022).
MnFe ₂ O ₄	Biocarvão de macroalgas marinhas marrons obtido por pirólise (600 °C, N ₂).	Processo solvotérmico. 3h de agitação, transferida para autoclave revestida de Teflon (100 mL) aquecida a 200 °C por 12 h, lavagem com água e etanol e secagem 60 °C.	Processo solvotérmico com adição do biocarvão de macroalgas marinhas.	Remoção de antimoniato	40 mL de solução de antimoniato concentração: 25 mg/L; pH 3 -10; dose do material 0,04 g; condições: temperatura 15 – 45 °C, rotação 200 rpm.	Remoção de 90% de antimonato de amostras de água reais.	(YONG <i>et al.</i> , 2022).
CoFe ₂ O ₄	Biocarvão magnético derivado de colmos de milho 500 °C/3 h. Adição de FeCl ₃ e FeSO ₄ (2:1) em 100 mL de água	Combustão sol-gel baseado na complexação com citrato. Agitação por 1 h, seguido de agitação em banho-maria a 95 °C por 3 h. Seco a 95 °C por	Combustão sol-gel baseado na complexação com citrato com adição de 0,5 g de biocarvão magnético.	Remoção de cloridrato de lomefloxacina.	50 mL de solução de lomefloxacina. Concentração: 10 mg/L, pH 5,5; dose de catalisador 0,6 g/L e 0,2 g/L de peroximonossulfato.;	86,9 % degradação de cloridrato de lomefloxacina de em 20 min e eficiência de remoção de 85,7% após cinco reúsos.	(YOU <i>et al.</i> , 2021b).

	+ 50 mL de amônia a 25%, agitação de 30 min.	12 h e calcinado a 400 °C por 2 h.			Temperatura de 25 °C, rotação 180 rpm.		
CoFe ₂ O ₄	A palha de arroz lavada, seca ao ar ambiente, triturada e peneirada em malha de 100 mesh.	Processo hidrotermal. (pH 10) 1h de agitação, lavagem com água e etanol, transferida para autoclave revestida de Teflon (100 mL) e aquecida a 140, 180 e 220 °C por 10 h.	Processo hidrotermal com adição de 5 g de pó de palha de arroz na síntese da ferrita.	Degradação simultânea de monoclorobenzeno e <i>p</i> -cloroanilina.	19 mL de monoclorobenzeno e <i>p</i> -cloroanilina; concentração: 50 µ mol/L no cenário de contaminante misto, 100 µ mol/L no cenário de contaminante único; pH 5, 6; dose de catalisador: 0,2 g/L; condições 1 mL de peroximonossulfato 20 mmol/L e temperatura 25 °C.	91,5% de 50 µ mol/L monoclorobenzeno e 97,6% de 50 µ mol/L <i>p</i> -cloroanilina foram removidos simultaneamente sob condições ótimas.	(YANG <i>et al.</i> , 2023).
CoFe ₂ O ₄	A nofibra de carbono derivada de celulose foi obtida por pirólise (400 °C 1h seguida de 800 °C 3h, N ₂)	Processo hidrotermal. Mistura sônica (3h). pH maior que 10 transferida para autoclave revestida de Teflon (100 mL) e aquecida a, 180 °C por 24 h. lavagem e liofilização por 12 h.	Processo hidrotermal com adição de 5 g de pó de A nofibra de carbono derivada de celulose na síntese da ferrita em diferentes porcentagens.	Degradação de dimetil ftalato	50 mL de dimetil ftalato, concentrações: 0,05, mmol/L, dose de catalisador 0,5 g/L; condições peroximonossulfato 1,5 mmol/L.	A nofibra de carbono melhorou efetivamente a capacidade do CoFe ₂ O ₄ evitando a aglomeração e acelerando a taxa de transferência de elétrons das nanopartículas de CoFe ₂ O ₄ .	(GAN <i>et al.</i> , 2019).

1.3.3. CORANTES TÊXTEIS

Os corantes são compostos orgânicos que apresentam em sua composição um grupo cromóforo, que é responsável pela cor. Tais compostos são classificados de acordo com a sua estrutura química ou a forma pelas quais se fixam às fibras dos tecidos (GUARATINI e ZANONI., 2000), como mostrado no Quadro 1.1.

Quadro 1.1. Classificação dos principais grupos de corantes de acordo com sua aplicação

Tipos de corantes	Principal aplicação do corante	Características
Ácidos	Couro, fibras sintéticas (nylon e elastoméricas) e fibras naturais de lã e papel.	Aniônicos e solúveis em água.
Azóicos	Fibras naturais de algodão e fibras sintéticas de poliéster.	Insolúveis em água, geralmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento.
Básicos	Papel e fibras sintéticas acrílicas.	Catiônicos e com baixa solubilidade em água.
Diretos	Fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose, couro e papel.	Solúveis em água e são capazes de tingir fibras de celulose via interações de Van der Waals.
Dispersivos	Fibras sintéticas (poliéster, nylon) e fibras artificiais de acetato e viscose.	Insolúveis em água.
Reativos	Fibras naturais de algodão e lã e fibras artificiais de viscose, couro e papel.	Alta solubilidade em água. Interage com a fibra a partir de ligações covalentes.
Sulfurosos	Fibras naturais de algodão.	Insolúveis em água. Compostos macromoleculares com pontes de polissulfeto.
À Cuba	Fibras naturais de algodão.	Praticamente insolúvel em água.
Pré-metalizados	Tintas, plásticos, couro e papel.	Apresenta hidroxila/carbonila em posição orto ao cromóforo azo, permitindo formação de complexos com íons metálicos.

Fonte: Adaptado de (GUARATINI e ZANONI., 2000).

As indústrias têxteis geram grandes quantidades de efluentes altamente coloridos, devido ao corante que não se fixou à fibra durante o processo de tingimento. Os corantes azo compreendem o maior grupo de corantes têxteis. Eles são caracterizados por apresentar pelo menos um grupo azo (-N=N-) conectando dois anéis aromáticos na maioria dos casos (NICOLAI *et al.*, 2021).

Os processos empregados em estações de tratamento de efluentes (ETE) convencionais não são suficientes para a remover esses corantes dos efluentes. O sistema mais amplamente utilizado em ETE consiste no processo de lodos ativados (KUNZ *et al.*, 2002). Tais processos apresentam uma eficiência de remoção de 80%, porém, ainda insuficiente para impedir que sejam gerados problemas ao ambiente (KUNZ *et al.*, 2002). Uma vez em cursos de água superficiais, os corantes dificultam a penetração de luz, prejudicando os processos de fotossíntese (FERRAZ *et al.*, 2013). Ademais, muitos desses compostos são carcinogênicos (KESHAVA *et al.*, 2023).

O corante vermelho direto 80 (VD80), conhecido como vermelho Sirius F3B, Figura 1.4, é um exemplo de corante têxtil azo. O VD80 faz parte do grupo de corantes diretos, são solúveis em água e capazes de tingir fibras de celulose via interações de Van der Waals (GUARATINI e ZANONI 2000). Possui fórmula molecular $C_{45}H_{26}N_{10}Na_6O_{21}S_6$ e peso molar 1373,1 g/mol.

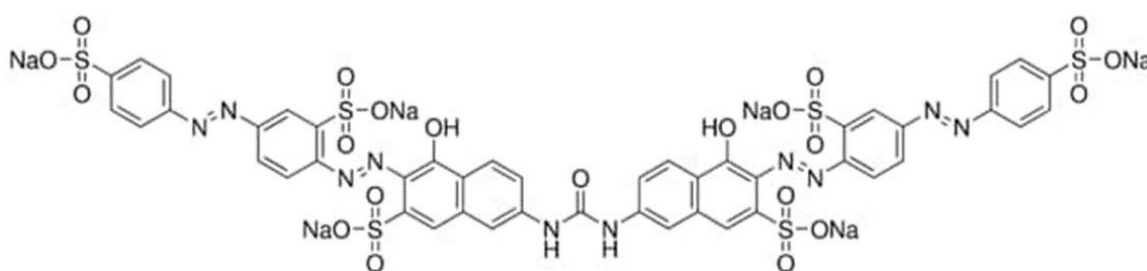


Figura 1.4. Fórmula estrutural do Vermelho Direto 80 (VD80)

1.3.4. PARACETAMOL

O N-acetil-*p*-aminofenol, conhecido como acetaminofenol ou paracetamol, é um ácido fraco com pK_a de 9,38 (BERNAL *et al.*, 2017), (Figura 1.5). O paracetamol é um fármaco amplamente utilizado como antitérmico e analgésico, mas que pode causar efeitos colaterais à saúde humana se utilizado com frequência (ZHAO *et al.*, 2023).

Dentre tais efeitos, destacam-se doenças hepáticas, resultado de uma alta dose de ingestão ou sensibilidade ao uso (GOYAL e SINGH, 2006).

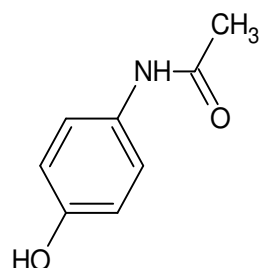


Figura 1.5. Fórmula estrutural do paracetamol

Diante do exposto, o estudo de novas ferramentas analíticas visando a determinação de medicamentos, como o paracetamol, em amostras biológicas é uma linha de pesquisa de grande relevância (BAGHERI *et al.*, 2018). A utilização de métodos eletroanalíticos pode oferecer uma vantagem na detecção desses compostos em comparação a outros mais sofisticados, como a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência e Cromatografia a Gás, as quais podem ou não ser acoplada à Espectrometria de Massas. As vantagens das técnicas eletroanalíticas consistem no baixo custo, elevada sensibilidade e, por muitas vezes, dispensar o pré-tratamento da amostra (BAGHERI *et al.*, 2018; ZAMARCHI e VIEIRA, 2021).

1.3.5. ELETRODOS MODIFICADOS A BASE DE FERRITAS APLICADOS COMO SENSOR ELETROQUÍMICO

A busca por eletrodos mais sensíveis e seletivos para uso na voltametria moderna, tem motivado novas pesquisas no ramo de materiais, obtendo-se eletrodos quimicamente modificados (HUSSAIN, SADIQ, BAIG, *et al.*, 2023). Neste sentido, o uso de nanomateriais vêm chamando a atenção para tais aplicações, devido às suas propriedades catalíticas e eletroquímicas, magnéticas e ópticas diferenciadas, que estão relacionadas à sua escala nanométrica (1 a 100 nm) (ZAMARCHI E VIEIRA, 2021). Considerando-se o seu baixo custo e rapidez de produção, nanoestruturas baseadas em ferritas vêm sendo utilizadas na modificação de eletrodos para uso como sensores eletroquímicos (SHOBANA, 2021).

Na Tabela 1.3 são mostrados alguns trabalhos que utilizaram ferrita como modificador de sensores eletroquímicos. Observa-se que os sensores tiveram baixos limites de detecção, variando de 0,0063 a 0,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para diferentes analitos e com ampla faixa linear.

Tabela 1.3. Uso de ferritas como modificadores de eletrodos para uso como sensor

Analito	Ferrita	Eletrodo	Técnica	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Referência
Dopamina	$\text{K}_2\text{Fe}_4\text{O}_7$	GCE	DPV	1 a 140	0,22	(SUN et al., 2020)
Paracetamol	VFe_2O_4	GCE	DPV	0,05 a 12,0	0,0082	(HUSSAIN, SADIQ, BAIG, et al., 2023)
Salbutamol	CoFe_2O_4	GCE	DPV	0,05 a 3,9	0,004	(KILELE et al., 2022)
Bifenox	MnFe_2O_4	GCE	SWV	0,3 a 4,4	0,09	(MORAWSKI et al., 2021)
4-cianofenol	MgFe_2O_4	SPCE	DPV	0,001 a 700	0,0012	(HWA et al., 2020)
Nitrito	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	GCE	Amperometria	0,02 a 3600	0,0063	(ANNALAKSHMI et al., 2020)
Dapamina (DA) e ácido úrico (UA)	$\text{Mn Fe}_2\text{O}_4$	CPE	SWV	1 a 50 (DA) e 1 a 70 (UA)	0,45 (DA) e 0,19 (UA)	(NAGHIAN et al., 2021)
Dexlansoprazol (DEX) e Granisetron (GRA)	CoFe_2O_4	CPE	SWV	0,22 a 117,6 (DEX) 1,11 a 126,2 (GRA)	0,0245 (DEX) e 0,342 (GRA)	(MOHAMED et al., 2020)
p-nitrofenol	ZnFe_2O_4	GCE	DPV	1 a 100	0,083	(WEI et al., 2021)
Metronidazol	$\text{SrSn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$	GCE	DPV	0,045 a 0,200	0,011	(HUSSAIN, SADIQ, AHMED BAIG, et al., 2023)

Eletrodo de carbono vítreo (GCE, do inglês “*Glassy Carbon Electrode*”), eletrodo de carbono impresso em tela (SPCE, do inglês “*Screen-Printed Carbon Electrode*”), eletrodo de pasta de carbono (CPE, do inglês “*Carbon Paste Electrode*”), voltametria cíclica (CV, do inglês “*Cyclic Voltammetry*”), voltametria de pulso diferencial (DPV, do inglês “*Differential Pulse Voltammetry*”) e Voltametria de onda quadrada (SWV, do inglês “*Square Wave Voltammetry*”).

*Capítulo 2. Degradação do corante Vermelho Direto 80 por fotodegradação
mediada por biocarvão decorado com ferrita de cobalto*

2.1. METODOLOGIA

2.1.1. PADRÕES E REAGENTES

Neste trabalho foram utilizados reagentes químicos de grau analítico, como nitrato de ferro (III) nonahidratado adquirido da Neon (CAS 7782-61-8, PA), nitrato de cobalto (II) hexahidratado 98% adquirido da Vetec (CAS 10026-22-9), peróxido de hidrogênio adquirido da Alphatec 130 vol. (30%) (CAS 7722-84-1); ácido clorídrico 37% fornecido pela Alphatec (CAS 7647-01-0); hidróxido de sódio 99% adquirida da Impex (CAS 1310-73-2), oxalato de sódio adquirido da Reagen 99,9% (CAS. 62-76-0), ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) adquirido da Dinâmica 99 % (CAS. 6381-92-6), carbonato de sódio 99,5% (CAS. 497-19-8) adquirido da Neon e álcool terc-butanol foi adquirido da Exodo Científica 99% (CAS 75-65-0). O corante vermelho direto 80 (VD80), foi fornecido pela Companhia Industrial Itabira do Campo.

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura obtida a partir do sistema de água Milli-Q® (Millipore Corporation) e armazenadas sob refrigeração a 4 °C.

2.1.2. OBTENÇÃO DO BIOCÁRVÃO E PROCESSAMENTO

O biocárvão foi obtido de resíduos lenhosos florestais de *Eucalyptus spp.* A biomassa foi submetida a processo de pirólise lenta 450 °C por 72 h. O material foi coletado para se obter uma amostra composta, cuja coleta foi obtida após três sucessivos quarteamentos. O biocárvão foi peneirado a 270 mesh e armazenado a temperatura ambiente (~25 °C), ao abrigo da luz.

2.1.3 SÍNTESE DO BIOCÁRVÃO DECORADO COM A FERRITA DE COBALTO

A síntese do material foi baseada na metodologia utilizada no trabalho de (WELTER *et al.*, 2022). Para síntese do biocárvão decorado com ferrita de cobalto (BC/CoFe₂O₄), uma massa de 5,50 g de biocárvão processado (BC) foi adicionada a um béquer, juntamente com 25,00 mL de solução de Co(NO₃)₂·6H₂O (0,200 mol L⁻¹) e 25,00 mL de solução de Fe(NO₃)₂·9H₂O (0,400 mol L⁻¹). O pH foi ajustado entre 11,0 e 12,0, com auxílio de uma solução de NaOH

(2,0 mol L⁻¹). Este sistema foi submetido a agitação magnética com aquecimento (60 - 65 °C) por 1 hora. Após esse processo, o precipitado foi submetido à três etapas de lavagem com água destilada. Entre as etapas de lavagem, o sistema foi centrifugado (10 min a 4000 rpm) e o sobrenadante foi descartado. Em seguida material foi seco por 4 horas em estufa à temperatura de 100 °C. Na sequência, o material foi submetido à processo hidrotermal, em que todo material foi adicionado em autoclave com revestimento de Teflon de capacidade de 100 mL. Adicionou-se 50,00 mL de água ultrapura ao sistema que foi submetido a aquecimento em estufa por 8 horas a 150 °C.

2.1.4 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

As características físico-químicas e grupos funcionais de superfície presentes no BC e BC/CoFe₂O₄ foram analisadas por diferentes técnicas de caracterização.

ANÁLISE ELEMENTAR CHNS

A análise elementar CHNS foi realizada no Departamento de Química da Universidade Federal De Viçosa, com a utilização de um analisador elementar LECO, modelo TruSPec Micro, com o intuito de identificar o teor (%) de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. Foi utilizado como padrão a cistina. O tubo de combustão foi mantido a 1050 °C e o tubo de redução a 700 °C.

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada no Departamento de Química da Universidade de Itajubá em equipamento modelo DTG-60H (SHIMADZU). As amostras BC e BC/CoFe₂O₄ foram previamente secas em estufa, por 24 h à temperatura de 105 °C e submetida ao aquecimento de 35 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL min⁻¹.

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada utilizando um equipamento da Varian 660-IR com acessório de reflectância total atenuada PIKE GladiATR, com cristal de diamante, no intervalo de

número de onda 200 a 4000 cm^{-1} . O equipamento pertence ao Departamento de Química da Universidade Federal De Viçosa.

pH NO PONTO DE CARGA ZERO (pH_{pcz})

O pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) do BC e BC/CoFe₂O₄ foi determinado de acordo com metodologia adaptada de SIMSEK *et al.* (2017). Para isso, foram adicionados 20,00 mL de uma solução de KCl (0,100 mol L⁻¹) em frascos erlenmeyer de 150 mL contendo 20 mg do material em 11 diferentes frascos. O pH inicial de cada frasco foi ajustado para 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12, com auxílio de soluções de NaOH e HCl, ambas nas concentrações de 0,100 e 1,0 mol L⁻¹. Os frascos foram mantidos sob agitação (200 rpm) por 24 horas em temperatura ambiente (~25 °C). Posteriormente, o pH final foi determinado. A partir dos resultados obtidos, foi construído um gráfico utilizando a variação de pH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) em função do pH inicial. O ponto onde a curva intercepta o eixo das ordenadas ($y=0$) corresponde ao pH_{PZC} . Os experimentos foram realizados em duplicata.

ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Espectroscopia Raman foi realizada no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa, em um espectrômetro micro-Raman (Renishaw 16 InVia) equipado com um Nd-YAG Ia ($\lambda_0 = 514 \text{ nm}$) e uma lente objetiva 50x (Olympus B x 17 41). O tempo de aquisição do espectro Raman para cada amostra foi definido como 10 s.

DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

O BC e BC/CoFe₂O₄ foram analisados por Difractometria de Raios-X (DRX), cujo equipamento se encontra no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa. As análises foram realizadas em um sistema de difração da Bruker, modelo D8-Discover, com radiação Cu-K α ($\lambda = 0,1541 \text{ nm}$), com variação angular 2θ de 10 a 50°.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As amostras BC e BC/CoFe₂O₄ foram submetidas análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico JEOL, modelo JSM-6010LA, com tensão de aceleração de 20 kV. As análises foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal De Viçosa.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As amostras BC e BC/CoFe₂O₄ foram submetidas análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), realizada no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), utilizando-se um equipamento (Tecnai G2-20 -SuperTwin FEI-200kV) com detector (EDX) para Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS). O software Image J foi utilizado para calcular a distância entre os planos cristalinos da ferrita de cobalto no BC/CoFe₂O₄ a partir das imagens obtidas.

2.1.5. REMOÇÃO DO VD80 POR BC/CoFe₂O₄

Os experimentos envolvendo remoção do corante VD80 foram conduzidos em frascos béquer de capacidade de 250 mL contendo-se 150 mg de BC/CoFe₂O₄ e 150,00 mL de solução de VD80 em determinada concentração. Os frascos foram mantidos sob agitação (30 ± 5 ° C, 150 rpm em reator protegido de luz ambiente). A radiação ultravioleta ($\lambda = 100\text{--}280$ nm) foi provida por quatro lâmpadas UV (LUCMAT LAMPS, lâmpada fluorescente germicida, 15 W GL), contido em uma câmara fechada equipada com dois microventiladores (coolers) para evitar o aquecimento do sistema reacional (GC 8025, 12 V, 0.15 A).

Alíquotas foram recolhidas em diferentes intervalos de tempo, filtradas em membranas de acetato de celulose (0,45 μ m de porosidade e 13 mm de diâmetro) e analisadas em um Espectrofotômetro de Absorção Molecular UV-Vis (Thermo scientific - Evolution Array) no modo varredura. Foi utilizada uma cubeta de quartzo de 10,0 mm de caminho óptico. A eficiência da degradação do corante foi calculada de acordo com a Eq. 2.1, sendo monitorados os valores de absorbância referentes ao comprimento de onda 526 nm.

$$\text{Remoção (\%)} = \left(1 - \frac{A_t}{A_i}\right) \times 100 \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Em que A_i é a absorbância no tempo inicial e A_t é a absorbância em um determinado tempo de reação.

DETERMINAÇÃO DOS PARÂTROS ANALÍTICOS

Uma curva analítica na faixa de concentração do VD80 0,5 a 10 mg L⁻¹. A qualidade do ajuste linear foi avaliada por meio do coeficiente de determinação (R^2) e do gráfico de resíduos. Os parâmetros analíticos limite de detecção (LoD) e limite de quantificação (LoQ) foram determinados de acordo com as Eqs. 2.1 e 2.3 respectivamente.

$$\text{LoD} = 3 \times \frac{s_b}{S} \quad (\text{Eq. 2.2}) \quad \text{LoQ} = 10 \times \frac{s_b}{S} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Em que s_b é o estimador do desvio padrão de 10 medidas do branco e S é a sensibilidade analítica, obtida pelo coeficiente angular da equação da curva analítica.

PARÂMETROS AVALIADOS NA DEGRADAÇÃO DO VD80

As concentrações iniciais de VD80 avaliadas foram 10, 25, 50, 100 mg L⁻¹. O experimento foi realizado como descrito anteriormente, mantendo-se fixo o volume de VD80 em 150,00 mL, 1,00 g L⁻¹ de BC/ CoFe₂O₄, pH inicial do sistema igual a 3.

Foram avaliados diferentes valores de pH inicial do sistema 3, 6, 8, 10. O pH do sistema foi ajustado com soluções de HCl e NaOH, ambas a 0,100 mol L⁻¹. O experimento foi realizado como descrito anteriormente, mantendo-se fixo o volume de VD80 em 150,00 mL a 25 mg L⁻¹ e 1,00 g L⁻¹ de BC/ CoFe₂O₄.

Foram avaliadas diferentes doses do BC/CoFe₂O₄ como 0,50; 1,00 e 1,50 g L⁻¹. O experimento foi realizado como descrito anteriormente, mantendo-se fixo o volume de VD80 em 150,00 mL a 25 mg L⁻¹, o pH inicial do sistema foi ajustado para 3.

Também foram avaliadas as espécies responsáveis pela degradação. Para isso, foram utilizados EDTA, como inibidor de lacunas fotogeradas (h^+) (MMELESI *et*

al., 2021), oxalato de sódio 10 mmol L^{-1} como inibidor de lacunas foto geradas (h^+) (LIU *et al.*, 2020), carbonato de sódio como inibidor de superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (CHEN *et al.*, 2018) e álcool terc-butanol como inibidor hidroxil ($\text{OH}^{\bullet-}$) (CAI *et al.*, 2023). O experimento foi realizado como descrito anteriormente, mantendo-se fixo o volume de VD80 em $150,00 \text{ mL}$ a 25 mg L^{-1} , pH inicial 3, dose de BC/CoFe₂O₄ de $1,00 \text{ g L}^{-1}$.

2.1.6. REÚSO DO BC/CoFe₂O₄ NA REMOÇÃO DO VD80

O reúso do material foi realizado em três diferentes ciclos com a condição otimizada, isto é, o primeiro ciclo com 150 mL de solução de VD80 a 25 mg L^{-1} e fixando-se pH inicial 3,0 e dose de material $1,00 \text{ g L}^{-1}$ e tempo de reação 180 min . Após cada ciclo o catalisador foi separado por centrifugação (4000 rpm por 20 min), lavado três vezes com água destilada, seco em estufa 60°C por 15 horas , sua massa foi determinada e o volume de VD80 foi recalculado de acordo com a massa recuperada.

2.1.7. ESTUDO DE LIXIVIAÇÃO

Para a determinação quantitativa dos metais ferro e cobalto presentes na CoFe₂O₄, foram pesados 10 mg de BC/CoFe₂O₄, que foram transferidos para um tubo Falcon. Adicionaram-se 4 mL de H₂SO₄ 96% e 1 mL de H₂O₂ 130 vol. O material foi aquecido a 60°C por 2 horas e o sistema foi agitado em diferentes intervalos de tempo. Na sequência, o material digerido foi transferido quantitativamente para um balão de $25,00 \text{ mL}$ e completado com água Milli-Q. A amostra foi então diluída 50 vezes e levada para análise por Espectrofotometria de Emissão Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), utilizando um equipamento iCAP 6000 Series Thermo Fisher Scientific. As condições operacionais foram: 1350 W de potência de plasma, fluxo de gás argônio como gás auxiliar e do nebulizador foi de $0,50 \text{ L min}^{-1}$ e $0,80 \text{ L min}^{-1}$ respectivamente. A introdução da amostra se baseou em um sistema de câmara de nebulização ciclônica e um nebulizador concêntrico. O comprimento de onda utilizado para construir a curva analítica para o cobalto foi de $228,6 \text{ nm}$ e para o ferro foi de $238,2 \text{ nm}$.

A determinação de ferro e cobalto lixiviado no efluente gerado pelo reúso do material, isto é, a solução derivada do processo de tratamento, foi realizada por Espectrometria de Massas de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), Shimadzu, modelo 2030. Foram utilizadas as seguintes condições operacionais; 1,20 kW de potência de radiofrequência, o fluxo de gás argônio no plasma, nebulizador e como gás auxiliar foi de 9,0 L min⁻¹, 0,70 L min⁻¹, 6,0 L min⁻¹, respectivamente. Na célula de colisão utilizou-se o gás He à 6,0 L min⁻¹. O isótopo do cobalto utilizado foi o 59 e o isótopo do ferro foi o 56.

2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais BC e BC/CoFe₂O₄ foram caracterizados por diferentes técnicas, sendo o teor de umidade, cinzas e o teor de voláteis mostrado na Tabela 2.1. O biocarvão (BC) apresentou menor umidade (5,8%) comparada ao BC/CoFe₂O₄ (8,4%), que pode ser atribuída ao processo de síntese da ferrita de cobalto sobre o BC. Ambos os materiais apresentaram alto teor cinzas (24,1 e 30,0%) e voláteis (75,5 e 69,5%), para BC e BC/CoFe₂O₄, respectivamente. Segundo PASTOR-VILLEGAS *et al.* (2006), o teor de cinzas de biocarvões tem elevada variação, chegando a cerca de 20%.

Tabela 2.1. Teor de umidade (%), cinzas (%) e teor de voláteis (%) do BC e BC/CoFe₂O₄.

Material	Umidade (%)	Cinzas (%)	Teor de voláteis (%)
BC	5,8 ± 0,2	24,1 ± 0,3	75,5 ± 0,2
BC/CoFe ₂ O ₄	8,4 ± 0,2	30,0 ± 0,4	69,5 ± 0,1

Na Tabela 2.2 são mostrados os resultados da análise elementar. Pode-se observar que os materiais apresentaram teores de carbono próximos a 58% e 52% para BC e BC/CoFe₂O₄, respectivamente. ILORI *et al.* (2023) obtiveram biocarvões de resíduos de serraria por pirólise lenta, que apresentou teor de carbono de 60%, próximo ao obtido neste trabalho. Os autores utilizaram esse biocarvão para adsorção de fósforo do solo.

O baixo teor de oxigênio do BC (12,5%) pode estar relacionado à perda de grupos funcionais durante a pirólise. BURSZTYN FUENTES *et al.* (2020) obtiveram um teor de oxigênio de 11,5% para o biocarvão produzido a partir de eucalipto, que foi pirolisado à 700 °C por 1 hora. O pequeno aumento do teor de oxigênio do BC/CoFe₂O₄ (13,9%) em relação ao BC pode ser atribuído à presença de ferrita. A baixa razão H/C que os materiais apresentaram, próximas de 0,5 para ambos os materiais, pode estar relacionada ao avanço do grau de aromatização, como discutido por Oliveira Fontoura *et al.* (2022) . A razão O/C, próxima à 0,2 para ambos os materiais, indica o grau de hidrofobicidade, como discutido por Hassan *et al.* (2020).

Tabela 2.2. Análise elementar CHNS do BC e BC/CoFe₂O₄

Material	C	H	N	S	O	H/C	O/C
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
BC	58,023	2,449	0,417	2,489	12,522	0,503	0,182
BC/CoFe ₂ O ₄	51,567	2,045	0,331	2,156	13,901	0,473	0,202

No diagrama de Van Krevelen (Figura 2.1) são obtidas informações gerais sobre a qualidade do material, relacionando as razões H/C e O/C KAMBO e DUTTA, (2015). De acordo com a figura, pode-se observar os processos de descarboxilação (-CO₂), desidratação (-H₂O) e desmetanização (-CH₄) que ocorrem durante a carbonização da biomassa. A diminuição do índice H/C sugere que aconteça a formação de um biocarvão com características mais próximas do antracito, como

indicado na região circular (HAYKIRI-ACMA e YAMAN, 2010; KAMBO e DUTTA, 2015).

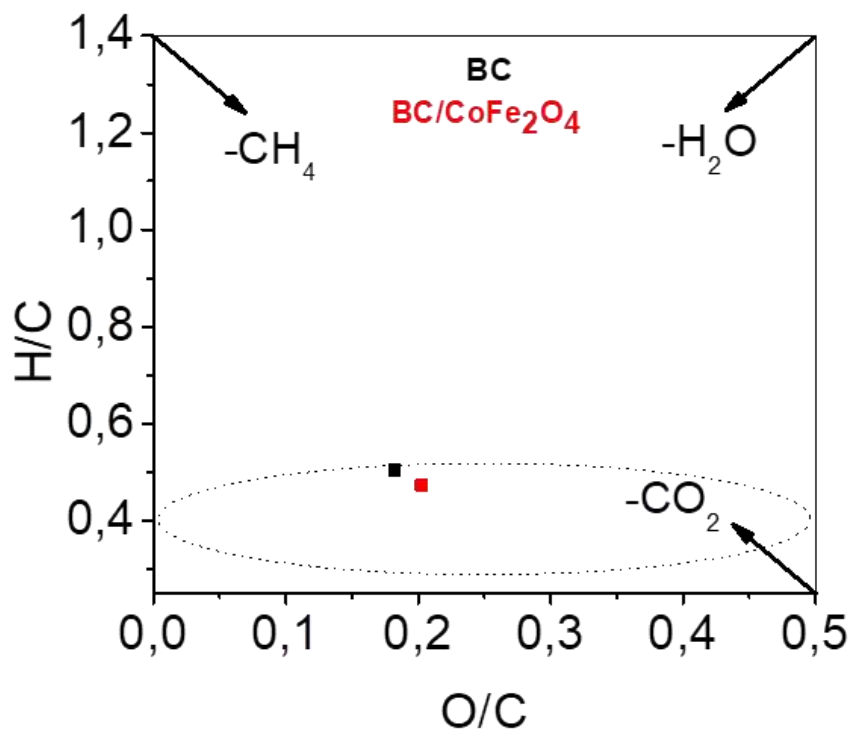


Figura 2.1. Diagrama de Van Krevelen para o biocarvão (BC) e o biocarvão decorado com ferrita de cobalto (BC/CoFe₂O₄). A área destacada corresponde a região atribuída ao antracito.

Os materiais também foram caracterizados por análise termogravimétrica, cujos resultados são mostrados na Figura 2.2.

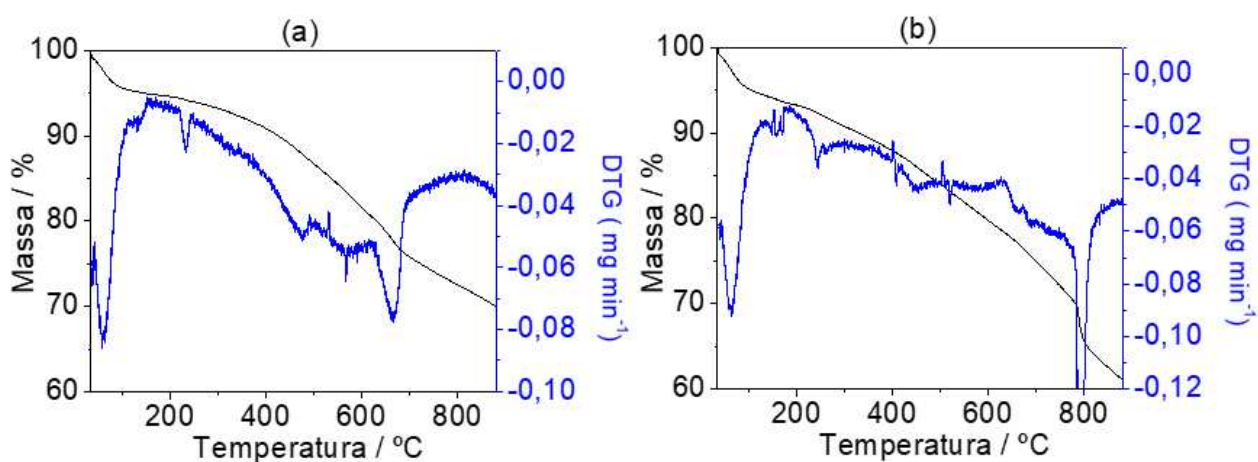


Figura 2.2. Termogramas (TGA/DTG) dos materiais (a) BC e (b) BC/CoFe₂O₄.

Pode-se observar que os materiais são muito similares com perdas de massas de 35 e 40% para o BC e BC/CoFe₂O₄, exceto pelo evento térmico em 800 °C no BC/CoFe₂O₄. O evento térmico em torno de 100 °C é comumente associado à perda de água. Os eventos térmicos entre 500 e 600 °C, mais visível na DTG, podem ser atribuídos a decomposição de compostos orgânicos mais termoresistentes (GHANI *et al.*, 2013). Acredita-se que o pico observado em 800°C Figura 2.2(b) seja devido a algum artefato presente na amostra.

Os materiais também foram caracterizados por Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), cujos resultados são mostrados na Figura 2.3. Os materiais apresentaram espectros muito semelhantes entre si. É possível observar uma banda em 3396 cm⁻¹, que pode ser atribuída ao estiramento da ligação dos grupos hidroxila (νOH), devido à presença de água, ácidos carboxílicos e álcoois nos materiais. A banda em 1700 cm⁻¹ pode ser atribuída a vibração de estiramento de carbonila (νC=O), que pode ser devido à presença de ácidos carboxílicos e ésteres nos materiais. A banda em 1570 cm⁻¹ pode ser atribuída à vibração de estiramento da ligação dupla carbono-carbono (νC=C), muito comum em biocarvões. A banda em 1417 cm⁻¹ pode ser atribuída à vibração de flexão das ligações C-H do carbono sp³ (δC-H). As bandas 1099, 1040 e 1005 cm⁻¹ podem ser atribuídas à vibração do estiramento γC-O, devido à presença de grupos ácidos carboxílicos, ésteres, álcool e éteres nos materiais. You *et al.* (2021) observaram bandas em regiões próximas às observadas neste trabalho. Possivelmente devido à baixa concentração de ferrita de cobalto no BC/CoFe₂O₄, as bandas atribuídas a vibração da ligação oxigênio metal (Fe-O e Co-O) não foram observadas.

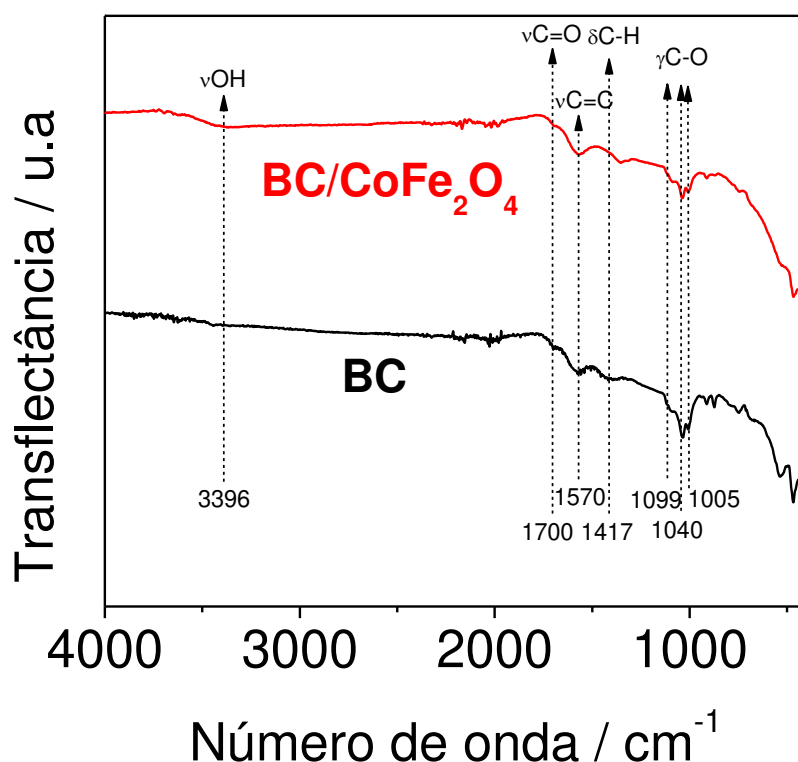


Figura 2.3. Espectro na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do BC e $\text{BC/CoFe}_2\text{O}_4$.

Os resultados do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do BC e $\text{BC/CoFe}_2\text{O}_4$ são mostrados na Figura 2.4. O BC e o $\text{BC/CoFe}_2\text{O}_4$ apresentaram os seguintes valores de pH_{PCZ} e $7,01 \pm 0,04$ e $6,78 \pm 0,01$, respectivamente. POLASTRELI, (2019) obteve biocarvões por via pirolítica a partir de biomassa derivada de eucalipto. Este autor observou que o biocarvão produzido a $350\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou um pH_{PCZ} 6,21, enquanto o biocarvão produzido a $600\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou um pH_{PCZ} 9,25. Segundo Lehmann *et al.* (2011), o aumento da temperatura tende a favorecer a diminuição de grupos funcionais ácidos da superfície do biocarvão, deixando-o mais alcalino. Isso justifica o pH_{PCZ} próximo de 7, uma vez que o BC foi produzido a uma temperatura de pirólise mais moderada ($450\text{ }^\circ\text{C}$). Pode-se observar que a inserção da ferrita de cobalto no BC diminuiu ligeiramente o pH_{PCZ} . Uma possível justificativa para essa diminuição pode ser devido ao fato de a ferrita de cobalto apresentar pH_{PCZ} inferior ao BC, como observado por BARALE *et al.* (2008). Estes autores encontraram um valor de pH_{PCZ} 6,6 para a ferrita de cobalto.

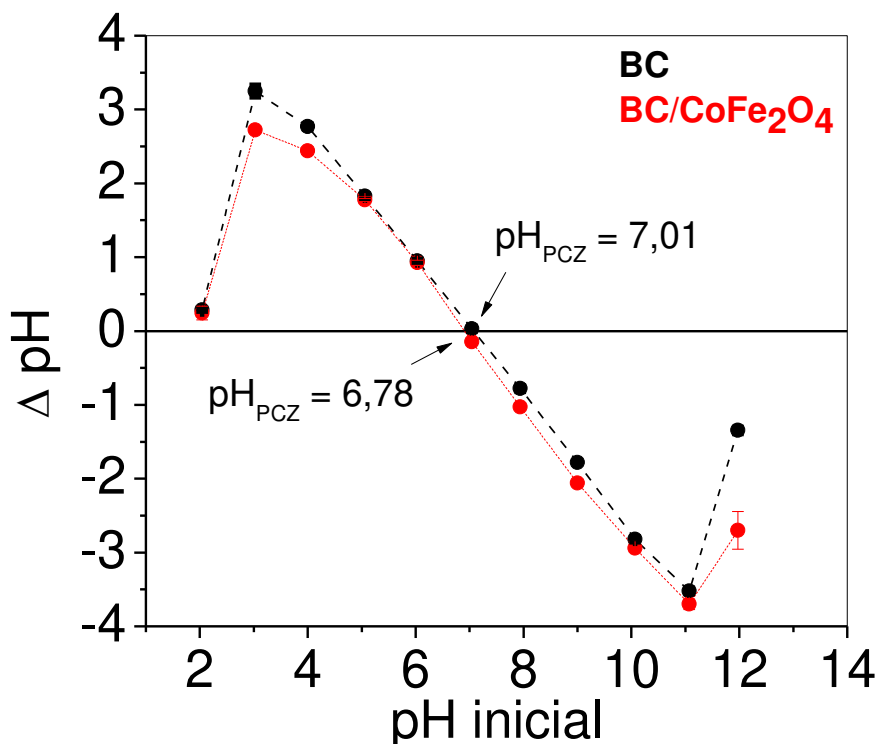


Figura 2.4. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do BC e BC/CoFe₂O₄.

A espectroscopia Raman (Figura 2.5) permitiu identificar a banda **D** em 1363 cm^{-1} , que pode ser atribuída à desorganização ou defeitos nas estruturas do carbono e a banda **G** em 1607 cm^{-1} , que pode ser atribuída a estrutura de carbono grafítico. Resultados semelhantes foram encontrados por DONG *et al.*, (2022), em que sintetizaram um biocarvão a partir de lignina decorado com ferrita de cobalto. Os autores encontram as bandas **D** e **G** torno de 1334 e 1585 cm^{-1} , respectivamente. Observa-se, ainda, um aumento na intensidade dos picos no BC/CoFe₂O₄, em comparação ao BC. A razão $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ passou de 1,07 no BC para 0,74 no BC/CoFe₂O₄. A diminuição na razão $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ sugere uma diminuição nos defeitos da estrutura do biocarvão. OLIVEIRA FONTOURA *et al.* (2022) sintetizaram hidrochar via carbonização hidrotérmica *one-pot*. Os autores atribuíram a diminuição da razão $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ ao aumento da temperatura, que permite a formação de mais espécies reduzidas, como o grafeno. Vale ressaltar que, para a introdução de ferrita de cobalto, o material passou por um processo hidrotérmico à $150^{\circ}\text{C}/8\text{ h}$, o que também pode ter favorecido a formação de uma estrutura semelhante ao grafeno. Não foi identificado o pico referente a ferrita de cobalto após o processo de síntese. Esse resultado pode estar associado à baixa concentração da ferrita na superfície do material sintetizado.

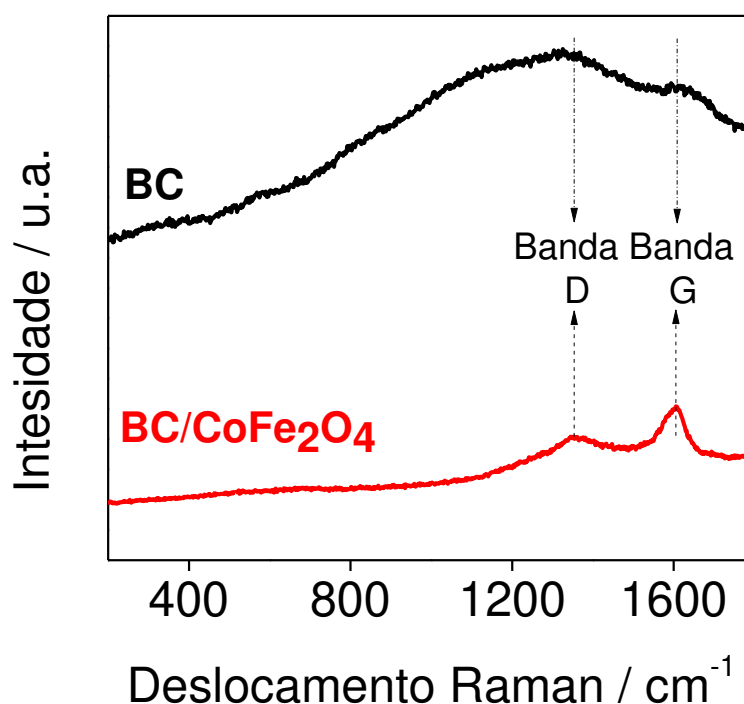


Figura 2.5. Espectro Raman do BC e BC/CoFe₂O₄.

Os materiais foram analisados por difração de raios X, e os resultados são mostrados na Figura 2.6. Pode-se observar que o BC apresentou um perfil muito diferente biocarvões se comparado a outros descritos na literatura, pois foram observados vários picos. Em geral, os biocarvões são amorfos e possuem um pico largo entre $2\theta = 20$ e 30° . Um pico bastante intenso pode ser observado em $2\theta = 26,5^\circ$, que foi conservado no BC/CoFe₂O₄. Esse pico pode ser atribuído ao quartzo (SiO₂), correspondente ao plano cristalino (101) de acordo com o cartão JCPDS 46-1045. Os picos entre 20 e 40° ($20,8$; $24,6$; $35,9$ e $39,4^\circ$) também podem ser atribuídos ao quartzo (SiO₂). Os picos entre 30 a 40° ($35,9$ e $39,4^\circ$) podem ser atribuídos à dolomita (CaMgO(CO₃)₂). Enquanto os picos entre 40 e 60° ($47,5$ e $48,4^\circ$) podem ser atribuídos à calcita (CaCO₃) (MEILI *et al.*, 2019). No BC/CoFe₂O₄, os picos em $20,8$ e $24,6^\circ$, referentes ao quartzo, foram conservados. Pode-se observar também o pico em 60° , pode ser atribuído à calcita. Os planos cristalinos da ferrita não foram observados, que pode ser devido à sua baixa concentração em relação ao BC.

Tendo em vista o elevado teor de cinzas do biocarvão, os materiais foram calcinados (750°C ; 6 horas) e, novamente, submetidos a análise de DRX, como mostrado na Figura 2.6(b). Pode-se observar a presença de picos em $2\theta = 20,8$; $26,5$; $29,3$; $31,1$; $33,1$; $35,5$; $39,5$ e 60° , que podem ser atribuídos ao quartzo, dolomita e

calcita. Por outro lado, o BC/CoFe₂O₄ apresentou picos em $2\theta = 30,2; 35,5; 43,1; 53,5; 57,1$ e $63,75^\circ$, que correspondem aos planos cristalinos de difração (220), (311), (400), (422), (511) e (440), característicos da ferrita de cobalto. Estes picos estão de acordo com o cartão JCPDS nº22-1086. A presença da ferrita de cobalto após a calcinação ocorre devido à sua estabilidade térmica, como observada na análise termogravimétrica.

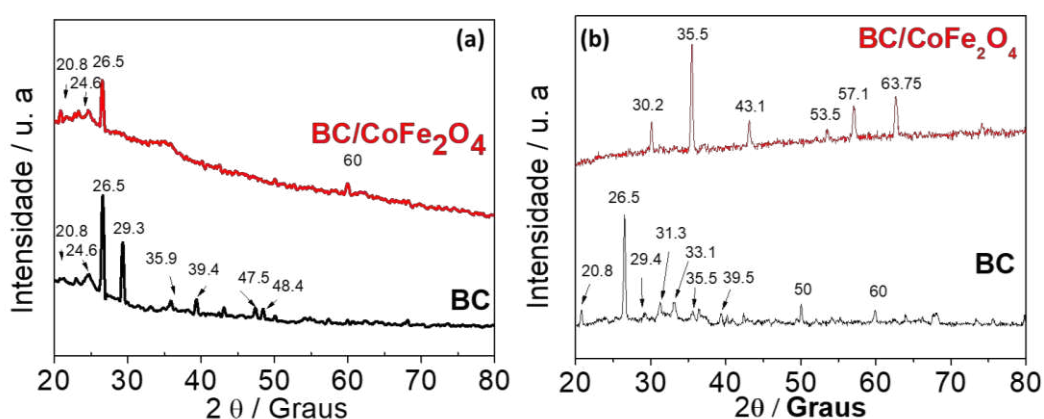


Figura 2.6. Difração de raio X (a) BC e BC/CoFe₂O₄ (b) BC-calcinado e BC/CoFe₂O₄-calcinado.

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para BC e BC/CoFe₂O₄ são mostradas na Figura 2.7(a)-(b), respectivamente.

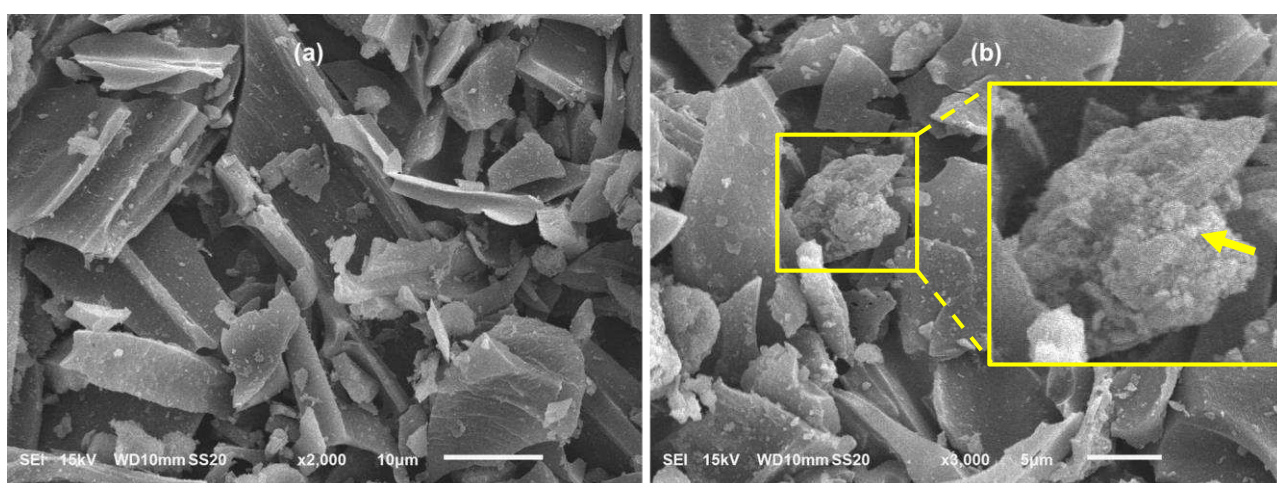


Figura 2.7. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (a) BC e (b) BC/CoFe₂O₄.

Pode-se observar na Figura 2.7(a) que o BC apresenta superfície em forma de placas de aspecto quebradiço. SILVA e ATAÍDE. (2019), obtiveram resultados semelhantes para biocarvão obtidos da madeira de eucalipto. Por outro lado, o material sintetizado (BC/CoFe₂O₄) apresentou esferas irregulares em sua superfície, que podem ser atribuídas à presença de nanopartículas de ferrita de cobalto.

Os materiais BC e BC/CoFe₂O₄ também foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Transmissão, cujas imagens são mostradas nas Figuras 2.8(a)-(b), respectivamente. Na Figura 2.8(a) pode-se observar lamelas característica de biocarvões. Na Figura 2.8(b), pode-se observar a presença de esferas irregulares nas lamelas de carbono após a introdução da CoFe₂O₄. O tamanho médio dessas partículas foi de $6,6 \pm 0,9$ nm, homogeneamente distribuídas no material. Resultados semelhantes foram descritos na literatura. QUYEN *et al.* (2021), obtiveram nanopartículas de ferrita de cobalto de tamanho entre 5 a 10 nm, que também foram sintetizadas pelo procedimento de co-precipitação.

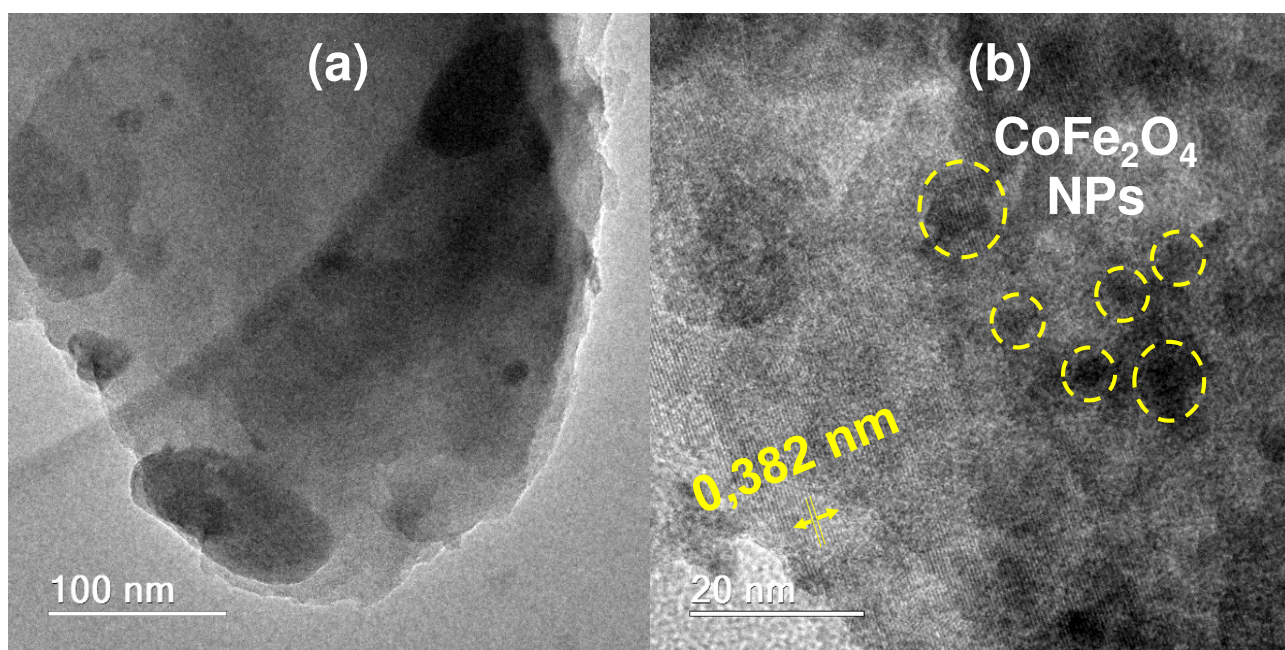


Figura 2.8. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) (a) BC e (b) BC/CoFe₂O₄.

A distância entre os planos do carbono encontrada para o BC/CoFe₂O₄ foi de 0,382 nm, que pode ser atribuída à distância interplanar do carbono plano (002). Tais resultados estão de acordo com os obtidos por LIANG *et al.* (2023), que encontraram uma distância interplanar de 0,350 nm para um biocarvão modificado com óxido de grafeno, que foi usado na remoção de poluentes em sistemas aquosos.

O padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED), Figura 2.9, apresenta dois anéis de difração concêntricos que podem ser atribuídos aos planos (311) e (440) da estrutura do tipo espinélio da ferrita de cobalto. ZAREZADEH *et al.* (2023) também observaram planos de difração nas nanopartículas de ferrita usadas por eles.

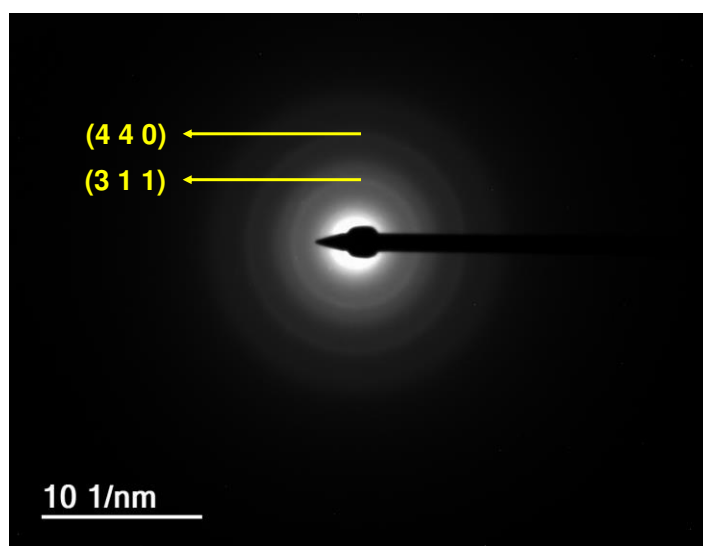


Figura 2.9. Difração de elétrons de área selecionada (SAED) do BC/CoFe₂O₄.

Os elementos O (74,97%), Co (8,86%) e Fe (16,17%) foram observados no material sintetizado por análise EDS mostradas na Figura S6. A razão atômica de Co/Fe foi de cerca de 1:2, o que confirma que o BC/CoFe₂O₄ foi produzido com sucesso. No entanto como o EDS é uma técnica de análise semi-quantitativa os materiais também foram caracterizados ICP-OES. Os resultados encontrados foram de 3,0% m/m de Co e 7,5% m/m de Fe, confirmando os resultados obtidos por EDS. Resultados semelhantes foram obtidos por DONG *et al.* (2022), que sintetizaram biocarvão a partir de lignina decorada com ferrita de cobalto.

Diante dos resultados, conclui-se que foi obtido com sucesso um biocarvão decorado com ferrita de cobalto. Assim, o corante têxtil vermelho direto 80 (VD 80), cuja estrutura é mostrada na Figura 1.4 do capítulo 1, foi selecionado como molécula modelo para avaliar a utilização do BC/CoFe₂O₄ como fotocatalisador no sistema de remoção.

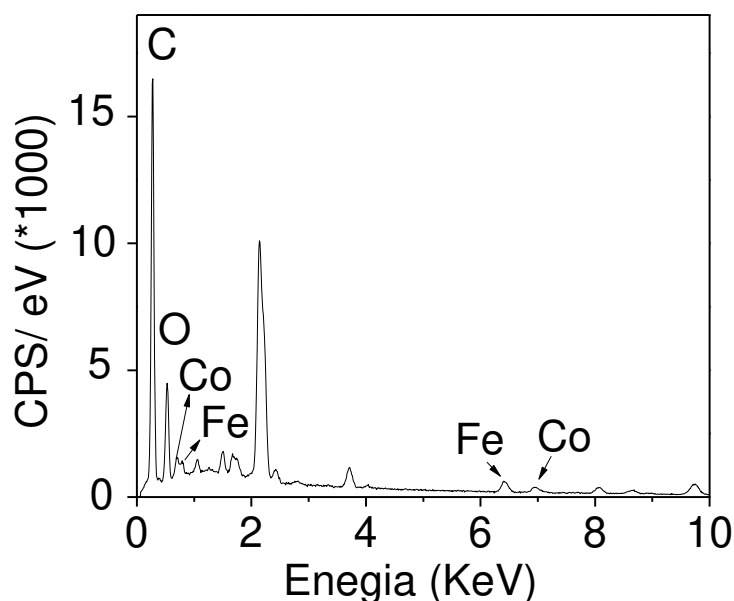


Figura 2.10. Espectro de raio X por energia dispersiva (EDS) do BC/CoFe₂O₄.

2.2.2. FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE VD80 MEDIADO POR BC/CoFe₂O₄

Inicialmente, a qualidade da análise por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis foi investigada. Espectros foram obtidos para soluções do corante VD80 em diferentes concentrações (1,0 a 10 mg L⁻¹), como mostrado na Figura 2.11. Podem-se observar bandas de absorção na região de 225 nm e 282 nm, que podem ser atribuídas às transições $n \rightarrow \sigma^*$, outra na região do visível, de maior absorção, em 526 nm que pode ser atribuída a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo cromóforo (-N=N-). A região do visível, especificamente o comprimento de onda de 526 nm foi selecionado por apresentar maior absorbância e, também, ser mais seletivo, uma vez que poucas espécies absorvem nessa região.

Pode-se observar o aumento da absorbância com o aumento da concentração de VD80 na Figura 2.11, especialmente no comprimento de onda de 526 nm, que foi selecionado para construção da curva analítica. A curva foi construída na faixa de concentração de 0,5 a 10,0 mg L⁻¹, como mostrada na Figura 2.12. A qualidade do ajuste foi avaliada pelo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9975$). O gráfico de resíduos pode ser visto no inserte da Figura 2.12, no qual se pode observar os pontos distribuídos de forma aleatória ao redor do zero. Os parâmetros de LoD e LoQ foram determinados utilizando-se com as Eqs. 2.2 e 2.3. O LoD foi igual a $0,39 \pm 0,19$ mg L⁻¹ e o LoQ foi de $1,30 \pm 0,63$ mg L⁻¹.

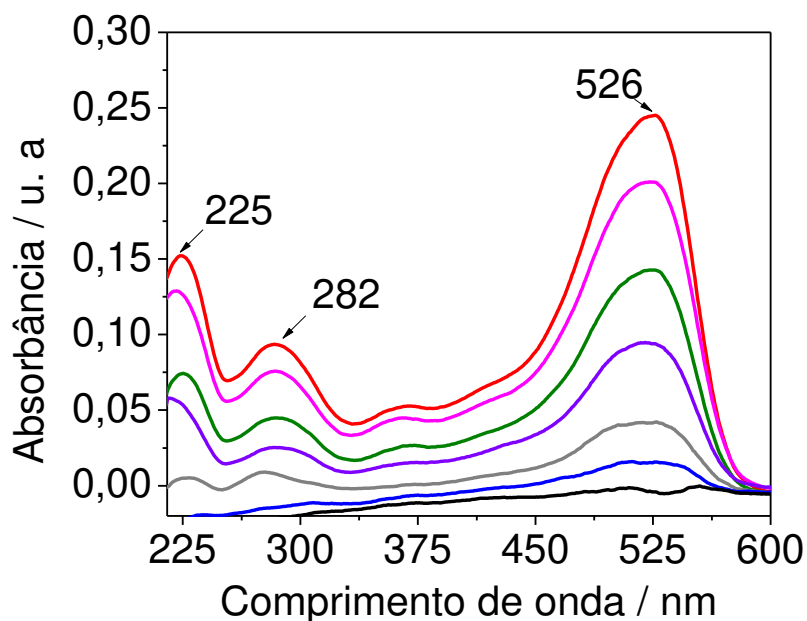


Figura 2.11. Espectros de absorção molecular UV/Vis para soluções de VD80 em diferentes concentrações (1,0 a 10 mg L⁻¹).

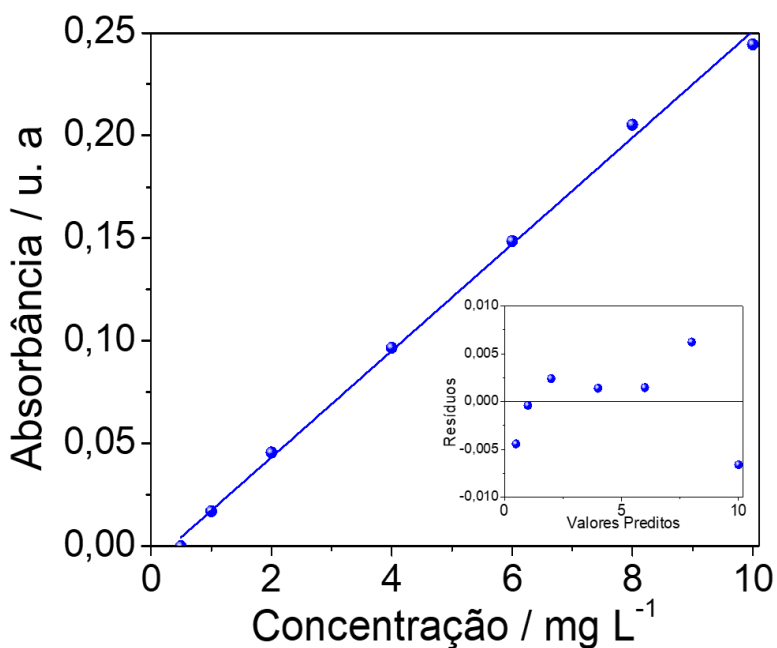


Figura 2.12. Curva analítica do VD80, $\lambda = 526$ nm ($R^2 = 0,9994$). Insete: Gráfico de resíduos da curva analítica de VD80.

Após determinar os parâmetros analíticos, o efeito da concentração inicial do corante VD80, em sua remoção, na presença de ferrita de cobalto foi avaliada e os resultados são mostrados na Figura 2.13. Pode-se observar que a eficiência de remoção diminuiu com o aumento da concentração para ambos os sistemas, i.e., com e sem luz. Porém, o efeito da luz UV é mais proeminente em maiores concentrações,

sendo que o efeito da luz favorece em ~40% a eficiência de remoção. A diminuição da eficiência de remoção, em altas concentrações, pode ser atribuída à saturação dos sítios ativos de adsorção do BC/CoFe₂O₄.

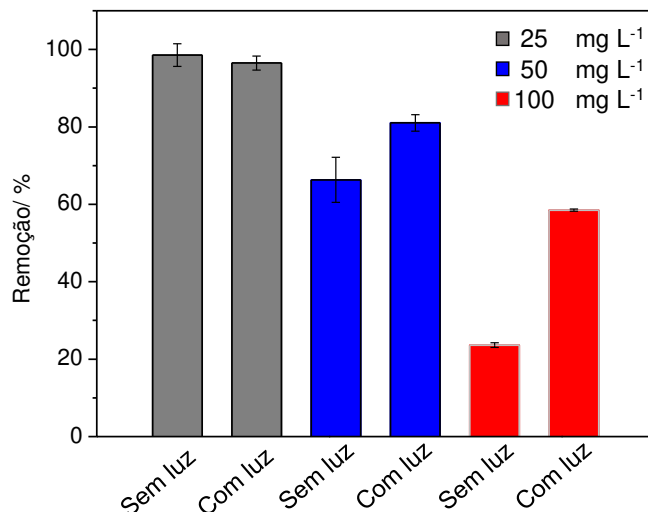


Figura 2.13. Remoção do VD 80 por BC/CoFe₂O₄. Condições reacionais: Tempo de reação = 180 min, pH inicial = 3,00, Dose de BC/CoFe₂O₄ = 1,00 g L⁻¹, T = 30 ± 5 °C, sob luz UV (λ = 100–280 nm); 15 W.

Experimentos controle foram realizados, para avaliar a influência do efeito da luz na fotodegradação do VD80. Os resultados são mostrados na Figura 2.14.

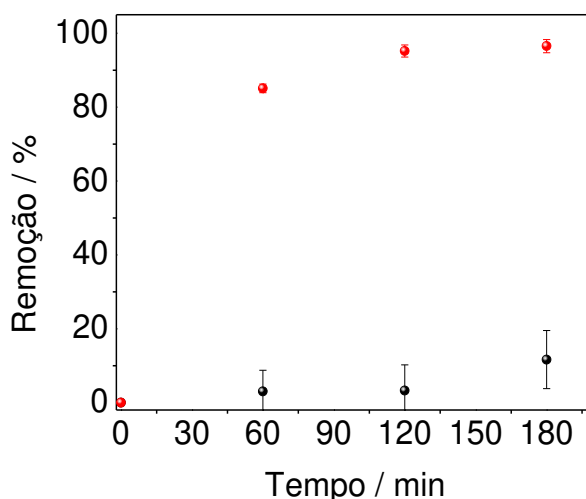


Figura 2.14. Fotodegradação do corante VD 80. Condições reacionais: [VD80] = 25 mg L⁻¹ pH inicial = 3,00, Quatro lâmpadas UV fluorescentes germicidas, 15 W GL (λ = 100–280 nm), T 30 ± 5 °C. (●) Dose de BC/CoFe₂O₄ = 1,00 g L⁻¹ (●) sem catalisador.

Pode-se observar que a remoção de VD 80 é muito baixa sem o catalisador, inferior a 20%. Diferentemente do que ocorre na presença de BC/CoFe₂O₄, onde a

remoção é próxima de 100%. Portanto, pode-se concluir que a fotólise não é a principal via de remoção do VD80.

A influência do pH na fotodegradação do VD80 mediada por BC/CoFe₂O₄ é mostrada na Figura 2.15. Pode-se observar que a melhor eficiência de remoção foi obtida em pH 3,00, seguido pelo pH 6,00.

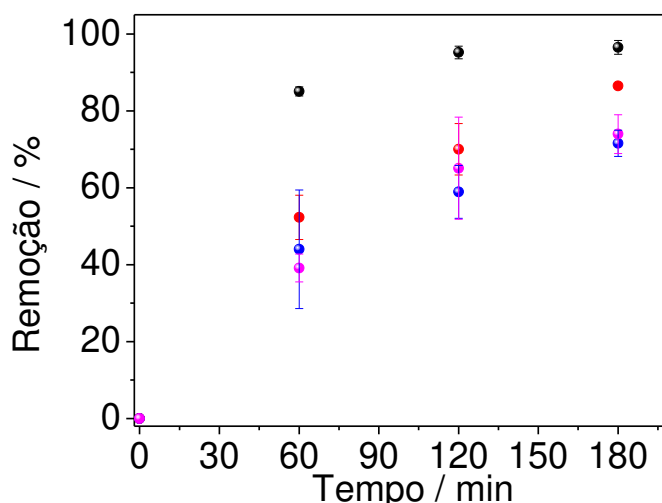


Figura 2.15. Efeito do pH na fotodegradação do corante VD80 mediada por BC/CoFe₂O₄. Condições reacionais: [VD80] = 25 mg L⁻¹, Dose de BC/CoFe₂O₄ = 1,00 g L⁻¹, sob luz UV (λ = 100–280 nm); 15 W; T = 30 ± 5 °C. (●) pH 3,0; (●) pH 6,0; (●) pH 8,0; (●) pH 10,0.

Tais resultados podem ser justificados pelo pH do ponto de carga zero do BC/CoFe₂O₄ (6,78). Em pH inferior à 6,78, o material se encontra carregado positivamente. Como o VD 80 é uma molécula aniônica (Figura 1.4, capítulo 1), ocorre uma atração eletrostática entre ambos, favorecendo o fenômeno de adsorção, seguido de degradação. Por outro lado, em pH superior à 6,78, o material se encontra carregado negativamente, havendo uma repulsão eletrostática entre o material e o VD80, diminuindo a eficiência de degradação.

A influência da dose do material foi avaliada, utilizando-se os valores de 0,50, 1,00 e 1,50 g L⁻¹. Os resultados são mostrados na Figura 2.16. Pode-se observar um aumento considerável na remoção com o aumento da dose de 0,50 para 1,00 g L⁻¹. Tal fenômeno pode estar associado ao aumento dos sítios ativos, responsáveis pela degradação. Porém, quando se utilizou a dose de 1,50 g L⁻¹ de catalisador não houve mudança significativa no processo de remoção. (AHMADI *et al.*, 2023) associam tal resultado à aglomeração das partículas no seio da solução, que diminui a eficiência.

Outra hipótese pode estar relacionada à dispersão da luz pelo biocarvão de cor preta, impedindo a ativação do semicondutor. Portanto, o aumento de dose acima de 1,00 g L⁻¹ poderia significar um desperdício de catalisador.

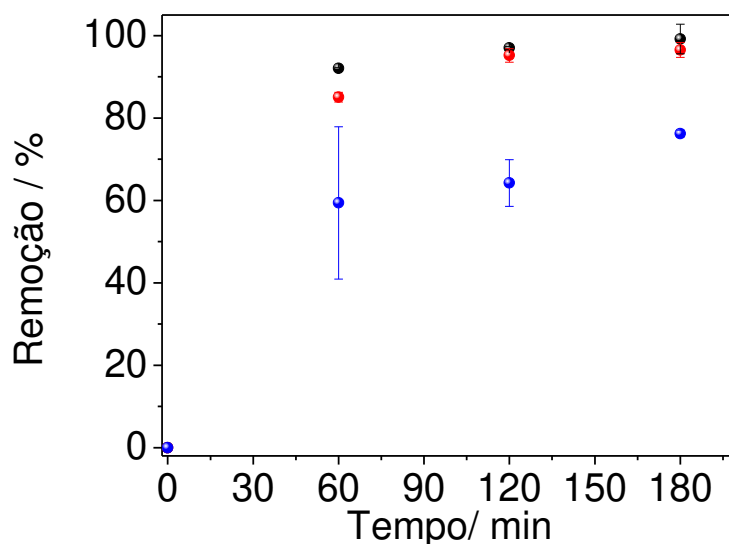


Figura 2.16. Efeito da dose de material na fotodegradação do VD 80 mediada por BC/CoFe₂O₄. Condições reacionais: [VD80] = 25 mg L⁻¹, pH inicial = 3,00, Dose de BC/CoFe₂O₄ = 1,00 g L⁻¹, sob luz UV (λ = 100–280 nm); 15 W; T = 30±5 °C. (●) 1,00 g L⁻¹ (●) 0,50 g L⁻¹ (●) 1,50 g L⁻¹.

Foi estudada a avaliação das espécies responsáveis pela degradação mostrada da Figura 2.17.

O EDTA e o oxalato de sódio foram utilizados como inibidores de lacunas fotogeradas (h⁺), álcool terc-butanol como inibidor hidroxil (•OH⁻) e carbonato de sódio como inibidor superóxido (O₂•⁻). Pode-se observar que houve uma inibição de ~90% pelo EDTA, ~70% pelo oxalato de sódio e ~30 % pelo carbonato de sódio. Não ocorreu inibição com o uso de álcool terc-butanol. Tal resultado sugere que sistema de remoção envolve a lacuna (h⁺) e O₂•⁻ como espécies responsáveis pela degradação do corante VD 80.

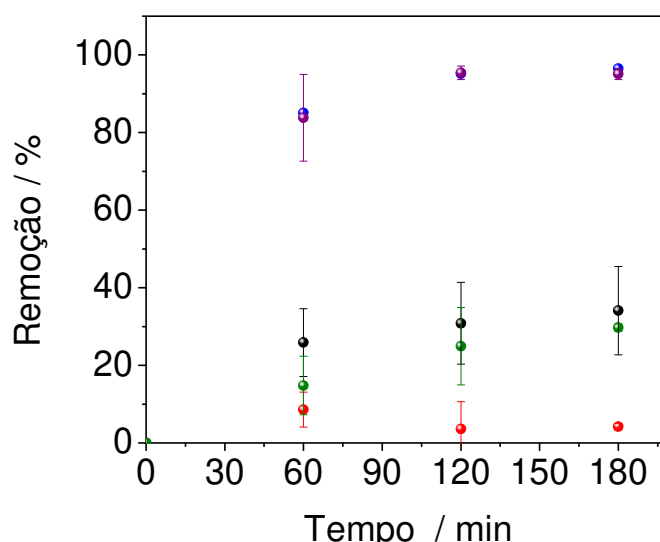


Figura 2.17. Avaliação das espécies responsáveis pela fotodegradação do corante VD80 mediado por BC/CoFe₂O₄. Condições reacionais: [VD80] = 25 mg L⁻¹, Dose de BC/CoFe₂O₄ = 1,00 g L⁻¹, sob luz UV (λ = 100–280 nm); 15 W; T = 30 ± 5 °C. (●) sem inibidor; (●) Na presença de oxalato de sódio; EDTA (●), carbonato de sódio (●) e álcool terc-butanol (●).

A estabilidade do catalisador foi avaliada após 3 ciclos de degradação (Figura 2.18). Pode-se observar uma queda de ~10% entre o primeiro e o segundo ciclo e de 30% entre o segundo e o terceiro ciclo. Buscando-se entender o que causou a diminuição da eficiência no reuso do material foi realizado uma análise de ICP-MS para a determinação de Co e Fe no efluente gerado. A concentração lixiviada de Co no primeiro, segundo e terceiro ciclo foi de 5,10; 2,70 e 4,10 mg L⁻¹, respectivamente. Enquanto a de ferro foi de Fe 0,80; 0,70 e 0,80 mg L⁻¹, respectivamente. Tais resultados sugerem uma perda de carga do catalisador, o que pode ser a causa da diminuição da eficiência. (CAI *et al.*, 2023), em seu trabalho utilizando um biocarvão suportado com ferrita de cobalto na remoção de metrinidazol verificaram que o pH mais ácido era favorável para a reação de remoção, mas o cobalto pode reagir e ser dissolvido na solução.

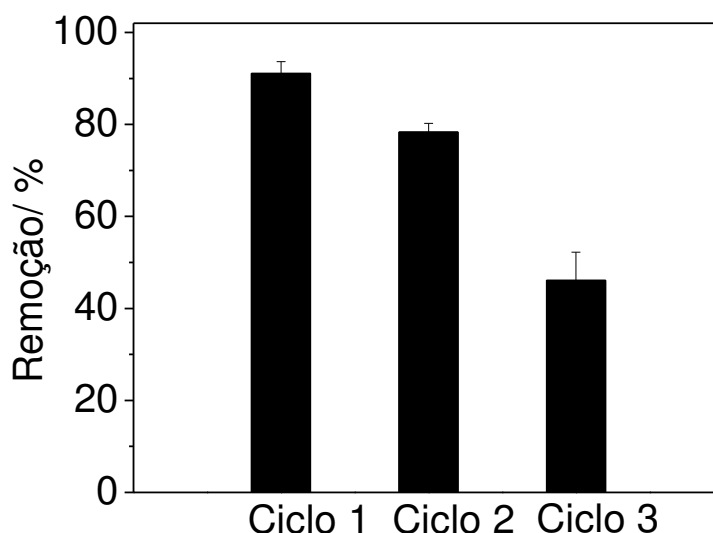


Figura 2.18. Degradação do corante VD 80 por BC/CoFe₂O₄. Condições reacionais: [VD80] = 25 mg L⁻¹, pH inicial do sistema 3,00, 1 g L⁻¹ de BC/CoFe₂O₄, Quatro lâmpadas UV fluorescentes germicidas, 15 W GL ($\lambda = 100\text{--}280$ nm) e T = 30 ± 5 °C.

2.3. CONCLUSÃO PARCIAL

Um biocarvão decorado com ferrita de cobalto (BC/CoFe₂O₄) foi sintetizado com sucesso por co-precipitação. Os resultados mostram que o BC/CoFe₂O₄ pode ser usado com sucesso como catalisador na remoção do corante têxtil vermelho direto 80 (VD80). O BC/CoFe₂O₄ apresentou aproximadamente 100% de eficiência na remoção do VD80 em pH 3, sendo o processo dependente do pH. As principais espécies envolvidas na degradação consistem na lacuna fotoegerada (h⁺) e O₂^{•-}. Estudo de reúso indicou que o material pode ser usado em até dois ciclos catalíticos com sucesso. Portanto, o BC/CoFe₂O₄ foi considerado um catalisador promissor na remoção de VD 80.

Capítulo 3. Desempenho eletroanalítico de eletrodos modificados com biocarvão decorado com ferrita de cobalto (CoFe₂O₄)

3 METODOLOGIA

3.1 PADRÕES E REAGENTES

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica (P.A.). Ácido fosfórico 85% (CAS 7664-38-2), fosfato dissódico dihidratado (pureza de 99%, CAS 10028-24-7), fosfato trissódico (pureza de 99%, CAS 7601-54-9), cloreto de sódio (pureza de 99%, CAS 7647-14-5), cloreto de potássio (pureza de 99%, CAS 7447-40-7), cloreto de cálcio dihidratado (pureza entre 99,0 -105,0%, CAS 10035-04-8), sulfato de sódio (pureza de 99%, CAS 7757-82-6), cloreto de amônio (pureza de 99,5%, CAS 12125-02-9) e ureia (pureza de 99,9%, CAS 57-13-6) foram obtidos da Vetec. Fosfato monossódico (pureza entre 98,0 -102,0%, CAS 7558-80-7) foi obtido da Synth e o padrão de paracetamol (CAS 103-90-2) foi adquirido da Sigma-Aldrich.

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura obtida por um sistema Milli-Q (Millipore) com resistividade maior ou igual a 18 MΩ·cm.

3.2. PREPARO DE ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADOS

Foram preparados diferentes eletrodos de pasta de carbono (CPE) (Figura 3.1) contendo 30% (m/m) de óleo mineral e 70% (m/m) de material carbonáceo. Os eletrodos modificados foram produzidos com diferentes porcentagens mássicas de biocarvão suportado com ferrita (BC/CoFe₂O₄) ou biocarvão sem modificação (BC) e grafite. Na (Tabela 3.1) encontram-se as composições de cada eletrodo.

Para o preparo dos eletrodos, aproximadamente 90 mg de óleo mineral foram pesados e, a partir da massa do óleo mineral e respectivas proporções de massa dos materiais carbonáceos de cada eletrodo, foram calculadas e pesadas as massas dos materiais carbonáceos sólidos. Os constituintes de cada eletrodo foram misturados por 20 minutos em almofariz de ágata, para que todo material carbonáceo fosse envolvido pelo óleo mineral, a fim de ser produzida uma pasta de carbono. Essa pasta foi empacotada em uma seringa de insulina adaptada com êmbolo metálico de cobre. Foi realizado o polimento na superfície do êmbolo em folha de papel A4, realizando movimentos em forma de 8, a fim de obter uma superfície regular e homogênea.



Figura 3.1. Esquema do preparo dos eletrodos. Fonte. Autor

Tabela 3.1. Composição da parte carbonácea dos eletrodos de pasta de carbono (% m/m)

ELETRODO DE TRABALHO	GRAFITE (%)	BC/CoFe ₂ O ₄ (%)	BC (%)
CPE	70	-	-
CPE-BC/CoFe ₂ O ₄ 15	55	15	-
CPE-BC/CoFe ₂ O ₄ 25	45	25	-
CPE-BC/CoFe ₂ O ₄ 50	20	50	-
CPE-BC 15	55	-	15

3.3. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Um potenciostato/galvanostato PGSTAT128 N (Metrohm) controlado pelo software NOVA (versão 2.1.5) foi empregado para as medidas eletroquímicas. Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em uma célula convencional de três eletrodos utilizando um Ag⁰/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) como eletrodo de referência, uma folha de platina (Pt) como eletrodo auxiliar e eletrodo de pasta de carbono (CPE) ou CPE modificado como eletrodo de trabalho (d ~ 4 mm).

A caracterização eletroquímica prévia dos diferentes materiais de eletrodos foi realizada por voltametria cíclica (CV) usando paracetamol (PAR) como analito. Para isso, as medidas de CV foram feitas a uma velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ empregando-se solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ em pH 7,0 como eletrólito suporte na ausência (branco) ou presença de PAR 4,95 × 10⁻⁴ μmol L⁻¹.

As medidas voltamétricas foram realizadas em triplicata. A linha de base dos voltamogramas foi corrigida pelo método da média móvel, utilizando a ferramenta disponível no software NOVA (versão 2.1.5).

3.4. ENSAIOS DE REPETIBILIDADE

Foram estudadas as repetibilidades intra-dia e inter-dias para a técnica DPV. Sendo assim, a repetibilidade intra-dia foi determinada por meio de medições sucessivas ($n = 15$) realizadas para soluções de PAR em três níveis de concentração: 0,83 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 3,29 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 23,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e repetibilidade inter-dias foi determinada por meio de medições sucessivas ($n = 5$), realizadas para soluções de PAR nos mesmos níveis e concentração da repetibilidade intra- dia em, dois dias de trabalho.

3.5. PREPARO DA AMOSTRA DE URINA SINTÉTICA

A urina sintética foi preparada de acordo com o procedimento de (PARHAM, 2001). Para o preparo da urina sintética 0,73 g de cloreto de sódio; 0,40 g de cloreto de potássio; 0,28 g de cloreto de cálcio dihidratado; 0,56 g de sulfato de sódio; 0,35 g de fosfato monopotássico; 0,25 g de cloreto de amônio e 6,25 g de ureia foram pesados e dissolvidos em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,0). O volume final da solução foi completado para 250,00 mL em balão volumétrico, sendo o pH verificado com pHmetro. Para as análises eletroquímicas a urina sintética foi enriquecida com 2,88 e 19,70 $\mu\text{mol L}^{-1}$ do padrão de paracetamol (PAR). As porcentagens de recuperação foram calculadas pela Eq.3.1.

$$\text{Porcentagem de recuperação} = \frac{c(\text{PAR})_{\text{encontrada}}}{c(\text{PAR})_{\text{adicionada}}} \times 100\% \quad \text{Eq.3.1.}$$

3.6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.6.1. ESTUDO DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO PARACETAMOL

Na Figura 3.2 são mostrados os voltamogramas obtidos para PAR usando-se como eletrodo de trabalho CPE não-modificado e o CPE BC/CoFe₂O₄ 25, ou seja, CPE modificado com 25% em massa de BC suportado com ferrita. A partir desta comparação ficou evidente que a incorporação do BC/CoFe₂O₄ na composição do

eletrodo de pasta promoveu uma elevação das correntes de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) registradas para o PAR. Em termos percentuais, sobre o CPE BC/COFe₂O₄25 estas correntes foram 31,7% (I_{pa}) e 84,4% (I_{pc}) mais intensas comparativamente ao CPE. Segundo Arpitha *et al.*, (2023) esse incremento de corrente pode ser atribuído ao aumento da área superficial ativa do CPE após modificação com o BC/COFe₂O₄. Nas Figuras 3.2 (a) e (b), em pontilhado, pode-se observar os CVs obtidos para o branco (ou seja, apenas eletrólito suporte), sendo constatada a ausência de qualquer processo faradaico, apenas corrente capacitiva como desejado.

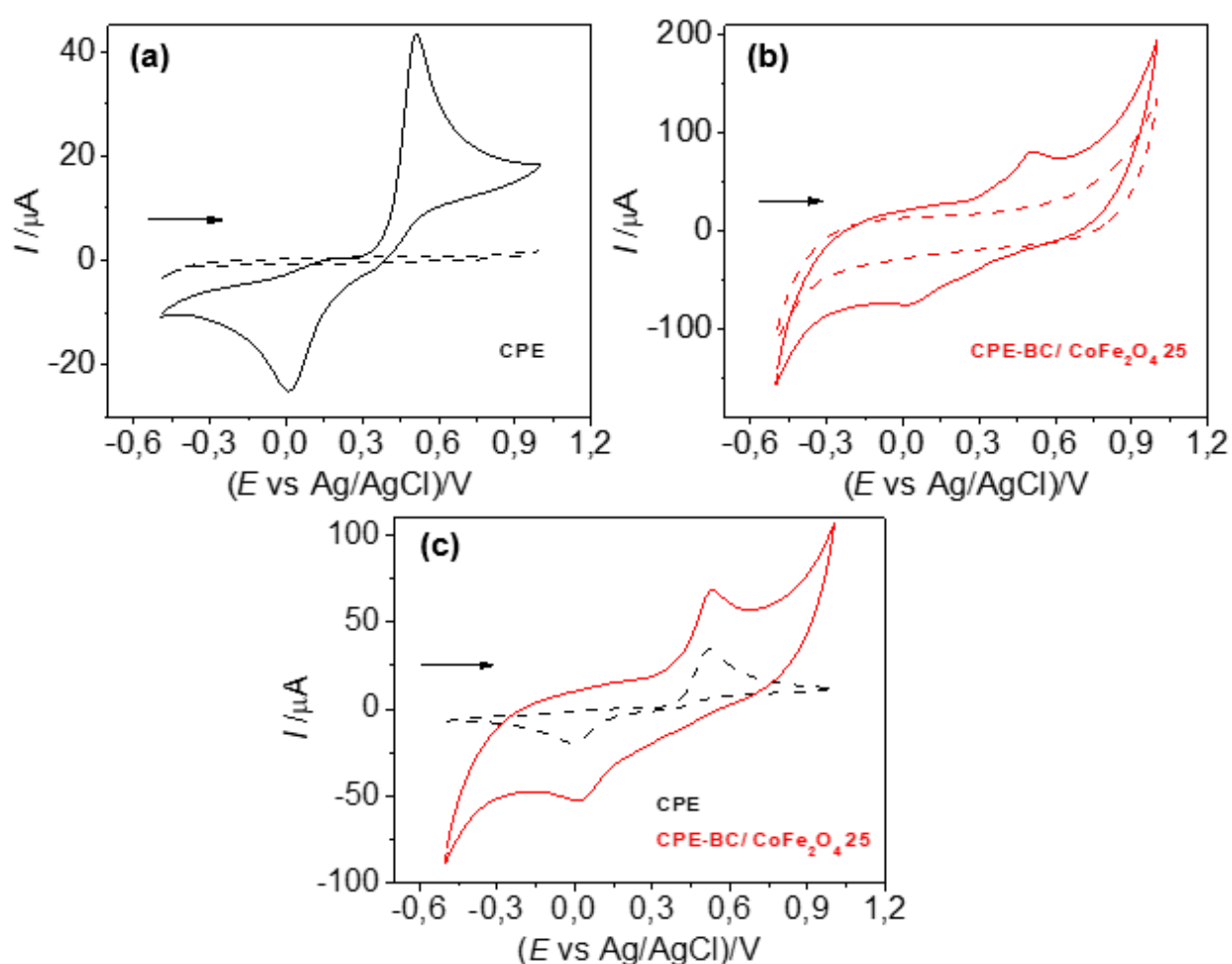


Figura 3.2. Voltamogramas cíclicos obtidos em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7) usando (a) CPE e (b) CPE BC/CoFe₂O₄ 25 na ausência (linha pontilhada) e presença de PAR $4,95 \times 10^{-4}$ μ mol L⁻¹ (linha cheia). $v = 100,0$ mV s⁻¹. (c) Comparação dos voltamogramas cíclicos obtidos com CPE e CPE BC/CoFe₂O₄.

Constatada a possibilidade de melhorar a resposta voltamétrica do analito alvo com o uso de CPEs modificados com biocarvão suportado com ferrita de cobalto, um estudo comparativo foi conduzido utilizando-se eletrodos de pasta de carbono

modificados com diferentes proporções em massa de BC/CoFe₂O₄ ou BC. Na Tabela 3.2 encontram-se os parâmetros eletroquímicos extraídos dos voltamogramas cíclicos obtidos, empregando-se os CPEs modificados com diferentes proporções dos modificadores. Os valores de ΔE_p superiores ao valor teórico de 59,2 mV, e a razão das correntes de pico anódica e catódica (razão I_{pa} / I_{pc}) diferente de 1 indicam que processo redox foi quase reversível (AYAZ *et al.*, 2022). A I_{pa} foi o parâmetro observado para comparação dos eletrodos. Com a diminuição da proporção de 25% para 15% de modificação com BC/CoFe₂O₄, observou-se a diminuição da I_{pa} e, com o aumento da porcentagem de modificador para 50 % não foi observado incremento na I_{pa} . Desta forma, o eletrodo modificado com 25% de biocarvão suportado com ferrita de cobalto (CPE-BC/CoFe₂O₄ 25) foi escolhido para os próximos ensaios.

Tabela 3.2. Parâmetros eletroquímicos extraídos dos voltamogramas cíclicos obtidos para a molécula de paracetamol utilizando-se os diferentes eletrodos de trabalho

Eletrodo	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)*
CPE	37,2 \pm 0,5	-32 \pm 9	512 \pm 2	11 \pm 1	501
CPE-BC/CoFe₂O₄ 15	38,1 \pm 0,5	-28,5 \pm 20	503 \pm 6	26 \pm 3	477
CPE-BC/CoFe₂O₄ 25	49 \pm 1	-53 \pm 3	514 \pm 14	44 \pm 12	470
CPE-BC/CoFe₂O₄ 50	44,3 \pm 0,9	-59 \pm 4	511 \pm 2	18 \pm 7	493
CPE-BC 15	31 \pm 1	-32 \pm 1	518 \pm 6	-2 \pm 0	520

** $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$

3.6.2. ESTUDO DO EFEITO DO pH

Foi realizado o estudo do efeito do pH sobre a resposta voltamétrica do PAR utilizando-se como eletrólito suporte soluções de tampão fosfato com o pH variando de 2,0 a 10,0. Nas Figuras 3.3 (a) a (f) encontram-se os voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se as diferentes soluções de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ e como eletrodo de trabalho o CPE-BC/CoFe₂O₄ 25. Observa-se que a intensidade da corrente de pico anódica diminuiu e a resolução do pico anódico foi piorada a partir do pH 6,0.

A partir dos CVs da Figura 3.3, os gráficos de I_{pa} vs. pH e E_{pa} vs. pH foram construídos, sendo estes apresentados nas Figuras 3.4 (a) e (b).

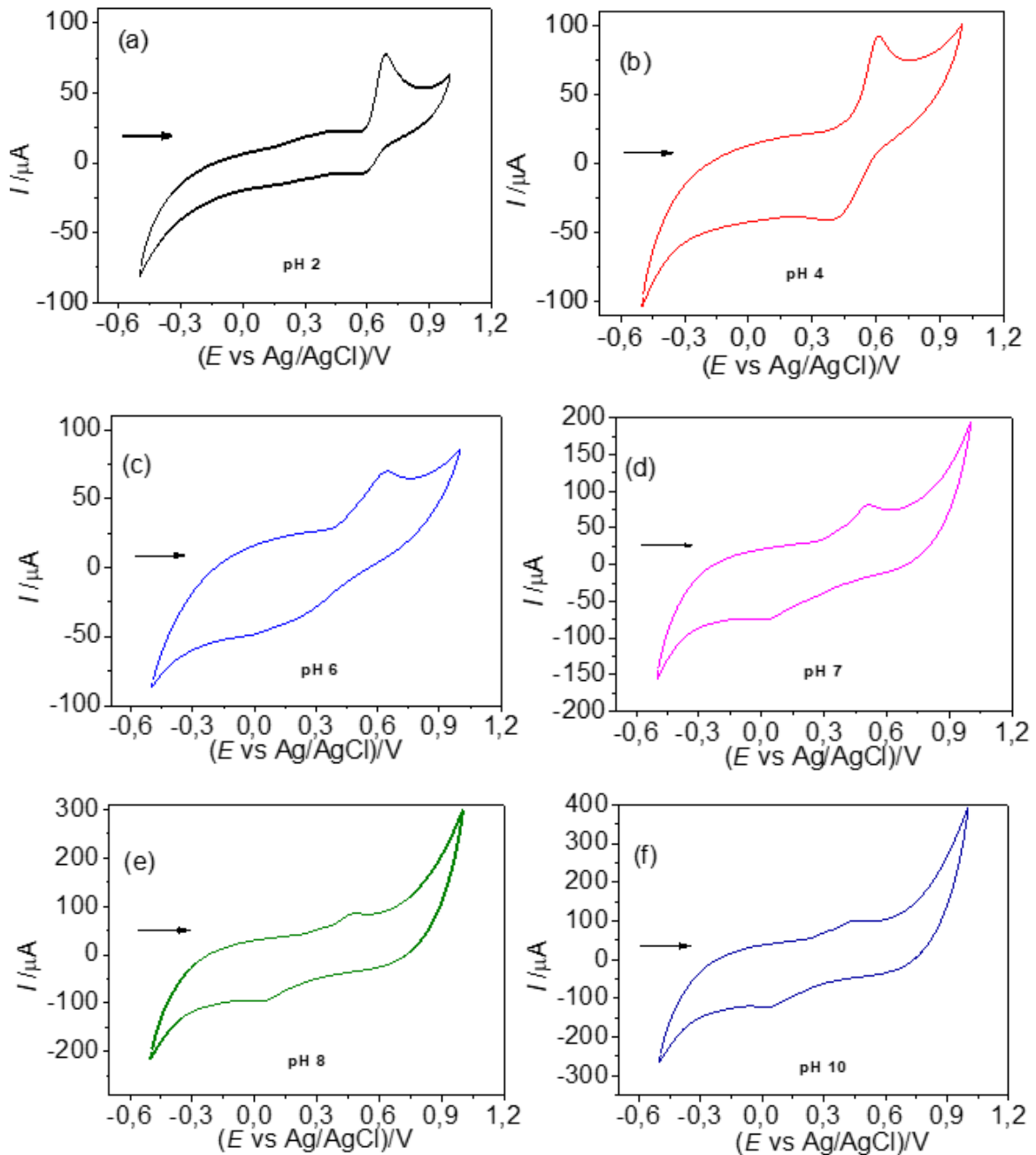


Figura 3.3. Voltamogramas cíclicos obtidos para PAR em diferentes pHs do eletrólito suporte utilizando-se o CPE BC/CoFe₂O₄ 25: (a) 2,0; (b) 4,0; (c) 6,0; (d) 7,0; (e) 8,0 e (f) 10,0. $v = 100,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Com isso, a partir Figura 3.4 (a) foi possível observar com mais clareza o incremento da intensidade do sinal do analito em pH 4,0, se sobressaindo sobre os demais. Portanto, esta foi a condição de pH considerada ótima para realizar a determinação voltamétrica do PAR com o eletrodo proposto. Além disso, observa-se pelo gráfico da Figura 3.4 (b) que o potencial de pico variou linearmente com o pH do

eletrólito suporte, obedecendo à seguinte equação de regressão linear: E_{pa} (mV) = 742,9 – 33,6 pH, $R^2 = 0,989$, sugerindo a participação de prótons no processo redox do paracetamol. O valor encontrado para a inclinação da curva de E_{pa} vs. pH (–33,6 mV pH⁻¹) sugere que o número de prótons envolvidos na reação redox do paracetamol não é igual ao número de elétrons, considerando-se o seu desvio em relação ao valor teórico (–59,2 mV pH⁻¹) (KUMAR *et al.*, 2019).

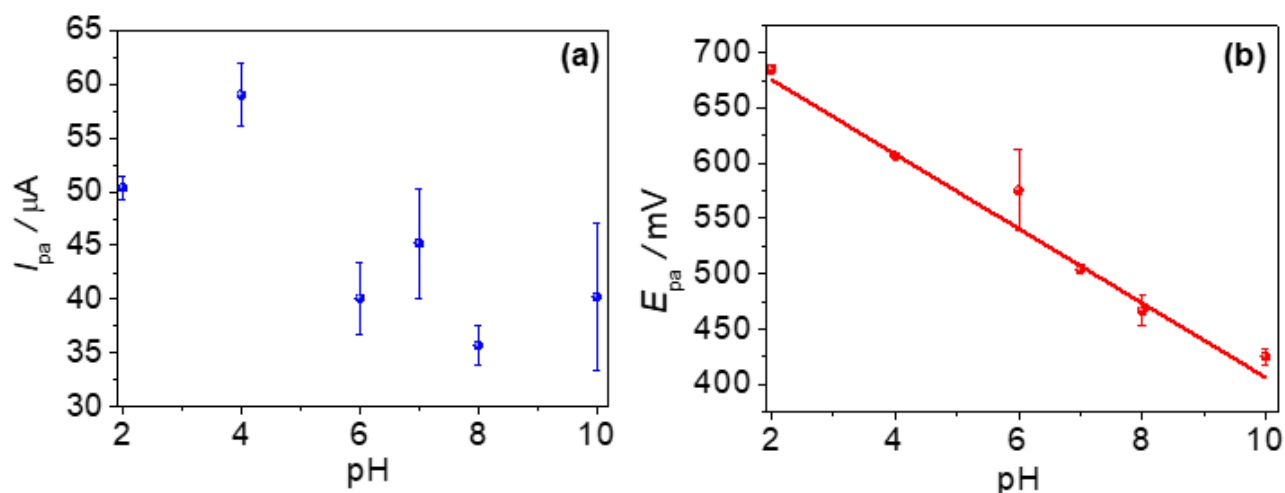


Figura 3.4. Gráficos de (a) I_{pa} vs. pH e (b) E_{pa} vs. pH obtidos para o PAR usando-se o CPE-BC/COFe₂O₄ 25. $\nu = 100,0$ mV s⁻¹.

3.6.3. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA TÉCNICA DE DPV

O desempenho do eletrodo de trabalho proposto (CPE-BC/COFe₂O₄ 25) quanto à detecção de PAR foi avaliado aplicando-se a voltametria de pulso diferencial (DPV), considerando-se a maior sensibilidade desta técnica voltamétrica pulsada. Neste sentido, inicialmente, foi realizada a otimização dos parâmetros técnicos da DPV, sendo estes a amplitude (A), a velocidade de varredura (ν) e o tempo de modulação (t_m). Na Tabela 3.3, se encontram as faixas de valores de cada parâmetro utilizadas na otimização. Os valores ótimos apresentados foram escolhidos de acordo com a obtenção de uma maior intensidade de sinal do analito e melhor definição do pico anódico.

Tabela 3.3. Otimização dos parâmetros técnicos da voltametria de pulso diferencial (DPV)

Parâmetro	Faixa	Valor ótimo
Amplitude (mV)	10 a 120	100
Velocidade de varredura (mV s ⁻¹)	5 a 20	10
Tempo de modulação (ms)	5 a 50	40

3.6.4. CURVA ANALÍTICA

Sob as condições ótimas, partiu-se para construção da respectiva curva analítica para PAR usando-se o eletrodo modificado proposto. Desta forma, foram coletados voltamogramas de pulso diferencial na presença de diferentes concentrações do analito em solução de eletrólito suporte. Os voltamogramas obtidos são mostrados na Figura 3.5 (a) e, a partir destes, construiu-se a curva analítica da Figura 3.5 (b).

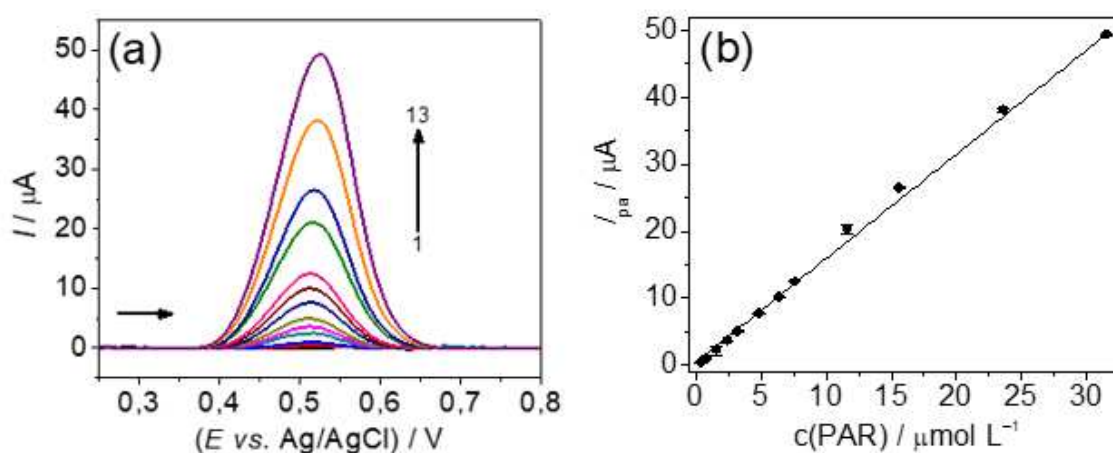


Figura 3.5. (a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos utilizando-se o CPE BC/COFe₂O₄ 25 em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,0) contendo diferentes concentrações de PAR: (1) 0,0; (2) 0,416; (3) 0,830, (4) 1,66, (5) 2,47, (6) 3,29, (7) 4,90, (8) 6,49, (9) 7,66, (10) 11,7, (11) 15,7, (12) 23,6 e (13) 31,5 mol L⁻¹. Parâmetros da DPV: $A = 100$ mV; $v = 10$ mV s⁻¹ e $t_m = 40$ ms. (b) Curva analítica obtida para o PAR (I_{pa} vs. $c(\text{PAR})$).

Assim, a faixa linear encontrada para a curva analítica foi de 0,416 a 31,5 μmol L⁻¹, obedecendo à seguinte equação de regressão linear (Eq. 3.2):

$$I_{pa} (\mu\text{A}) = 1,56 c(\text{PAR}) (\mu\text{mol L}^{-1}) + 0,36, R^2 = 0,999 \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Os valores de LoD e o LoQ foram calculados de acordo com as Eqs. 2.2 e 2.3 do Capítulo 2. Os valores encontrados estão de acordo com a literatura, como pode ser observado na Tabela 3.4, em que o CPE-BC/CoFe₂O₄ 25 forneceu um baixo limite de detecção 0,028 µmol L⁻¹ e quantificação 0,083 µmol L⁻¹ em comparação com os demais e ampla faixa linear de 0,416 a 31,5 µmol L⁻¹. Deve-se enfatizar também a simplicidade de preparação do eletrodo modificado proposto bem como o baixo custo do material de suporte empregado.

Tabela 3.4. Métodos eletroquímicos para determinação de paracetamol

Analito	Eletrodo	Técnica	Limite de detecção (µmol L ⁻¹)	Faixa linear (µmol L ⁻¹)	Referências
VFe ₂ O/GCE	GCE	DPV	0,0082	0,05 a 12	(HUSSAIN, SADIQ, BAIG, <i>et al.</i> , 2023)
ERGO-GCE	GCE	DPV	0,14	4,2 a 69,8	(SILVA <i>et al.</i> , 2023)
AgNP-xGnP/GCE	GCE	SWV	0,085	4,98 a 33,8	(ZAMARCHI E VIEIRA, 2021)
NiFe-CPE	CPE	DPV	0,08	0,6 a 8,5	(KUMAR <i>et al.</i> , 2022)
ZnO/FMWCNT MCPE	CPE	DPV	0,23	0,5 a 13	(KUMAR <i>et al.</i> , 2019)
IOCPE	CPE	DPV	1,16	2 a 150	(VINAY E ARTHOBA NAYAKA, 2019)
CPE-BC/CoFe ₂ O ₄ 25	CPE	DPV	0,028	0,416 a 31,5	Este trabalho

Eletrodo de carbono vítreo (GCE, do inglês “*Glassy Carbon Electrode*”), eletrodo de pasta de carbono (CPE, do inglês “*Carbon Paste Electrode*”), voltametria de pulso diferencial (DPV, do inglês “*Differential Pulse Voltammetry*”) e Voltametria de onda quadrada (SWV, do inglês “*Differential Pulse Voltâmetro*”).

3.6.5. REPETIBILIDADE (INTRA E INTER DIAS)

Os valores de desvio-padrão relativo (do inglês “Relative Standard Deviation”, RSD) determinados foram iguais a 5,6%, 1,9 % e 1,9%, respectivamente. No caso da repetibilidade inter-dias, os sinais de corrente de pico anódica foram coletados em dois dias diferentes de trabalho, sendo verificados RSDs de 2,4%, 3,2 % e 8,2%, respectivamente. Estes resultados demonstram a precisão de medidas do eletrodo modificado proposto.

3.6.6. ANÁLISE DE AMOSTRAS DE URINA SINTÉTICA

A amostra de urina sintética foi analisada pelo método voltamétrico proposto em termos de porcentagem de recuperação. Na Tabela 3.5 estão as porcentagens de recuperação do PAR em amostra de urina sintética e, assim as porcentagens foram de 103% para 2,88 µmol L⁻¹ e 108% para 19,7 µmol L⁻¹. Essas recuperações estão

próximas às encontradas por (Kumar *et al.*, 2019) em que as taxas de recuperação variaram entre 96 e 100 % e, também, às encontradas por (Daneshvar *et al.*, 2016) que variaram entre 95,5 e 104%.

Tabela .3.5. Taxa de recuperação do PAR em amostra de urina sintética

Amostra	c(PAR) (μmol L ⁻¹)		Recuperação (%)
	Adicionada	Encontrada	
Urina sintética	2,88	2,96 ± 0,04	103
	19,7	21,1 ± 0,20	108

3.7. CONCLUSÃO PARCIAL

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que o BC/CoFe₂O₄ foi eficiente na modificação de eletrodo de pasta de carbono para desenvolvimento de um método eletroquímico para determinação de paracetamol. O BC/CoFe₂O₄ melhorou a qualidade do sinal analítico de corrente de pico, permitindo o alcance de um limite de detecção satisfatório, comparando-se com outros trabalhos. O método de análise apresentou ampla faixa linear de trabalho, demonstrando eficiência, rapidez e custo reduzido para identificação de paracetamol, sem necessidade de pré-tratamento

Capítulo 4. Conclusão Geral e Sugestão de Novos trabalhos

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados mostraram que o processo termoquímico via pirólise utilizado para produção de biocarvão foi eficiente para agregar valor a um resíduo de biomassa, como resíduos lenhosos. O biocarvão foi eficiente como suporte da ferrita de cobalto, produzida por processo de co-precipitação. O BC/CoFe₂O₄ mostrou-se promissor para fotodegradação do corante têxtil Vermelho direto 80 e como modificador de eletrodo de pasta de carbono. Portanto, neste trabalho, demonstrou-se o potencial de obtenção de biocarvão funcionalizado, que se adequa aos princípios do desenvolvimento sustentável, alinhando-se aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU).

4.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, sugere-se (1) analisar os subprodutos formados da degradação por Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas para elucidar as espécies geradas após degradação do VD 80, (2) realizar ensaios de toxicidade do efluente gerado e (3) realizar o ensaio comparativo da do método de determinação do PAR em urina sintética utilizando a técnica eletroquímica do CPE BC/CoFe₂O₄ 25 com Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

REFERÊNCIAS

- Ahmadi, A., Hajilou, M., Zavari, S., & Yaghmaei, S. (2023). A comparative review on adsorption and photocatalytic degradation of classified dyes with metal/non-metal-based modification of graphitic carbon nitride nanocomposites: Synthesis, mechanism, and affecting parameters. *Journal of Cleaner Production*, 382, 134967. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134967>
- Akbayrak, S., & Özkar, S. (2021). Cobalt ferrite supported platinum nanoparticles: Superb catalytic activity and outstanding reusability in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 596, 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.03.039>
- Annalakshmi, M., Balaji, R., Chen, S.-M., Chen, T.-W., & Huang, Y. C. (2020). A sensitive and high-performance electrochemical detection of nitrite in water samples based on Sonochemical synthesized Strontium Ferrite Nanochain architectures. *Electrochimica Acta*, 360, 136797. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136797>
- Arpitha, S. B., Kumara Swamy, B. E., & Shashikumara, J. K. (2023). An efficient electrochemical sensor based on ZnO/Co₃O₄ nanocomposite modified carbon paste electrode for the sensitive detection of hydroquinone and resorcinol. *Inorganic Chemistry Communications*, 152, 110656. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110656>
- Avila, D. ', & Polastreli, L. (2019). *CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE BIOCARVÃO PROVENIENTE DACASCA DE EUCALIPTO DA ESPÉCIE "Eucalyptus grandis" EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE PIRÓLISEA.*
- Ayaz, S., Shah, A., & Munir, S. (2022). Investigation of Electron Transfer Mechanistic Pathways of Ferrocene Derivatives in Droplet at Carbon Electrode. *C*, 8(3), 45. <https://doi.org/10.3390/c8030045>
- Bagheri, H., Shirzadmehr, A., Rezaei, M., & Khoshshafar, H. (2018). Determination of tramadol in pharmaceutical products and biological samples using a new nanocomposite carbon paste sensor based on decorated nanographene/tramadol-imprinted polymer nanoparticles/ionic liquid. *Ionics*, 24(3), 833–843. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2252-1>
- Barale, M., Mansour, C., Carrette, F., Pavageau, E. M., Catalette, H., Lefèvre, G., Fedoroff, M., & Cote, G. (2008). Characterization of the surface charge of oxide

- particles of PWR primary water circuits from 5 to 320°C. *Journal of Nuclear Materials*, 381(3), 302–308. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.09.003>
- Bernal, V., Erto, A., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. (2017). Effect of Solution pH on the Adsorption of Paracetamol on Chemically Modified Activated Carbons. *Molecules*, 22(7), 1032. <https://doi.org/10.3390/molecules22071032>
- Bursztyn Fuentes, A. L., Canevesi, R. L. S., Gadonneix, P., Mathieu, S., Celzard, A., & Fierro, V. (2020). Paracetamol removal by Kon-Tiki kiln-derived biochar and activated carbons. *Industrial Crops and Products*, 155, 112740. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112740>
- Cai, H., Zhao, T., & Ma, Z. (2023). Synthesis of magnetic MFe₂O₄@PC (M = Fe, Cu, Co, and Mn) composites and application of heterogeneous photo-Fenton efficient removal of metronidazole under visible light. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 121, 322–330. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.01.035>
- CEPEA. (2021). *PIB do agronegócio brasileiro*. CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA . <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx>
- Chen, D.-H., & Chen, Y.-Y. (2001). Synthesis of Strontium Ferrite Ultrafine Particles Using Microemulsion Processing. *Journal of Colloid and Interface Science*, 236(1), 41–46. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7389>
- Chen, X., Oh, W.-D., & Lim, T.-T. (2018). Graphene- and CNTs-based carbocatalysts in persulfates activation: Material design and catalytic mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 354, 941–976. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.049>
- Chen, Y., Lin, M., & Zhuang, D. (2022). Wastewater treatment and emerging contaminants: Bibliometric analysis. *Chemosphere*, 297, 133932. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133932>
- Chen, Z.-G., & Tang, D.-Y. (2007). Antigen–antibody interaction from quartz crystal microbalance immunosensors based on magnetic CoFe₂O₄/SiO₂ composite nanoparticle-functionalized biomimetic interface. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 30(4), 243–249. <https://doi.org/10.1007/s00449-007-0120-5>
- Daneshvar, L., Rounaghi, G., E'shaghi, Z., Chamsaz, M., & Tarahomi, S. (2016). Electrochemical determination of carbamazepin in the presence of paracetamol using a carbon ionic liquid paste electrode modified with a three-dimensional graphene/MWCNT hybrid composite film. *Journal of Molecular Liquids*, 215, 316–322. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.059>

- De, D., Upadhyay, P., Das, A., Ghosh, A., Adhikary, A., & Goswami, M. M. (2021). Studies on cancer cell death through delivery of dopamine as anti-cancer drug by a newly functionalized cobalt ferrite nano-carrier. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *627*, 127202. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127202>
- de Oliveira Fontoura, C. R., Dutra, L. V., Guezgüan, S. M., Nascimento, M. A., de Oliveira, A. F., & Lopes, R. P. (2022). Optimization of one-pot H₃PO₄-activated hydrochar synthesis by Doehlert design: Characterization and application. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *168*, 105775. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105775>
- Dong, J., Xu, W., Liu, S., Gong, Y., Yang, T., Du, L., Chen, Q., Tan, X., & Liu, Y. (2022). Lignin-derived biochar to support CoFe₂O₄: Effective activation of peracetic acid for sulfamethoxazole degradation. *Chemical Engineering Journal*, *430*, 132868. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132868>
- FAO. (2017). *FAO apresenta avanços no combate às perdas e ao desperdício de alimentos*. A Organização das Nações Unidas Para a Alimentação e a Agricultura. <https://www.fao.org/brasil/noticias/detail-events/pt/c/1062706/>
- Ferraz, E. R. A., Oliveira, G. A. R., Grandó, M. D., Lizier, T. M., Zanoni, M. V. B., & Oliveira, D. P. (2013). Photoelectrocatalysis based on Ti/TiO₂ nanotubes removes toxic properties of the azo dyes Disperse Red 1, Disperse Red 13 and Disperse Orange 1 from aqueous chloride samples. *Journal of Environmental Management*, *124*, 108–114. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.03.033>
- Ferreira, M. C. M., Praxedes, F. R., Nobre, M. A. L., & Lanfredi, S. (2022). Synthesis of spinel ferrites and application in the photodegradation of Rhodamine in water via pH control assistance. *Optical Materials*, *133*, 113043. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113043>
- Fu, H., Ma, S., Zhao, P., Xu, S., & Zhan, S. (2019). Activation of peroxymonosulfate by graphitized hierarchical porous biochar and MnFe₂O₄ magnetic nanoarchitecture for organic pollutants degradation: Structure dependence and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, *360*, 157–170. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.207>
- Gan, L., Zhong, Q., Geng, A., Wang, L., Song, C., Han, S., Cui, J., & Xu, L. (2019). Cellulose derived carbon nanofiber: A promising biochar support to enhance the catalytic performance of CoFe₂O₄ in activating peroxymonosulfate for recycled

- dimethyl phthalate degradation. *Science of The Total Environment*, 694, 133705. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133705>
- Gerbaldo, M. V., Marchetti, S. G., Elías, V. R., Mendieta, S. N., & Crivello, M. E. (2021). Degradation of anti-inflammatory drug diclofenac using cobalt ferrite as photocatalyst. *Chemical Engineering Research and Design*, 166, 237–247. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.12.009>
- Ghani, W. A. W. A. K., Mohd, A., da Silva, G., Bachmann, R. T., Taufiq-Yap, Y. H., Rashid, U., & Al-Muhtaseb, A. H. (2013). Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. *Industrial Crops and Products*, 44, 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.10.017>
- Goyal, R. N., & Singh, S. P. (2006). Voltammetric determination of paracetamol at C60-modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, 51(15), 3008–3012. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.08.036>
- Guaratini, C. C. I., Valnice, M., & Zanoni, B. (2000). *CORANTES TÊXTEIS* (Vol. 23, Número 1).
- Guimarães, T., De Oliveira, A. F., Lopes, R. P., & De Carvalho Teixeira, A. P. (2020). Biochars obtained from arabica coffee husks by a pyrolysis process: Characterization and application in Fe(II) removal in aqueous systems. *New Journal of Chemistry*, 44(8), 3310–3322. <https://doi.org/10.1039/c9nj04144c>
- Hassan, M., Liu, Y., Naidu, R., Parikh, S. J., Du, J., Qi, F., & Willett, I. R. (2020). Influences of feedstock sources and pyrolysis temperature on the properties of biochar and functionality as adsorbents: A meta-analysis. In *Science of the Total Environment* (Vol. 744). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140714>
- Haykiri-Acma, H., & Yaman, S. (2010). Interaction between biomass and different rank coals during co-pyrolysis. *Renewable Energy*, 35(1), 288–292. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.08.001>
- Heidari, M., Varma, R., Ahmadian, M., Pourkhosravani, M., Asadzadeh, S., Karimi, P., & Khatami, M. (2019). Photo-Fenton like Catalyst System: Activated Carbon/CoFe₂O₄ Nanocomposite for Reactive Dye Removal from Textile Wastewater. *Applied Sciences*, 9(5), 963. <https://doi.org/10.3390/app9050963>
- He, Y., Dai, C., & Zhou, X. (2017). Magnetic cobalt ferrite composite as an efficient catalyst for photocatalytic oxidation of carbamazepine. *Environmental Science*

- and Pollution Research*, 24(2), 2065–2074. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7978-1>
- Huang, X., Zhang, J., Xiao, S., Sang, T., & Chen, G. (2014). Unique electromagnetic properties of the zinc ferrite nanofiber. *Materials Letters*, 124, 126–128. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.03.049>
- Hussain, S., Sadiq, I., Ahmed Baig, J., Sadiq, F., Bux Solangi, I., Akhtar, K., Ahmed Solangi, S., Idress, M., Riaz, S., & Naseem, S. (2023). Electrocatalytic sensing of metronidazole by R-type hexagonal nanoferrites modified electrode. *Inorganic Chemistry Communications*, 153, 110832. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110832>
- Hussain, S., Sadiq, I., Baig, J. A., Sadiq, F., Shahbaz, M., Solangi, I. B., Idrees, M., Saeed, S., Riaz, S., & Naseem, S. (2023). Synthesis and characterization of vanadium ferrites, electrochemical sensing of acetaminophen in biological fluids and pharmaceutical samples. *Ceramics International*, 49(5), 8165–8171. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.340>
- Hwa, K.-Y., Ganguly, A., & Tata, S. K. S. (2020). Influence of temperature variation on spinel-structure MgFe₂O₄ anchored on reduced graphene oxide for electrochemical detection of 4-cyanophenol. *Microchimica Acta*, 187(11), 633. <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04613-z>
- Ilori, A. O. A., Ogbonnaya, O. U., Asaolu, J. I., Shittu, O. S., & Fasina, A. S. (2023). Characterization of biochar and phosphorus adsorption in charnockite-originated soils. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 22(1), 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2022.06.004>
- Kambo, H. S., & Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 45, p. 359–378). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>
- Keshava, C., Nicolai, S., Vulimiri, S. V., Cruz, F. A., Ghoreishi, N., Knueppel, S., Lenzner, A., Tarnow, P., Vanselow, J. T., Schulz, B., Persad, A., Baker, N., Thayer, K. A., Williams, A. J., & Pirow, R. (2023). Application of systematic evidence mapping to identify available data on the potential human health hazards of selected market-relevant azo dyes. *Environment International*, 176, 107952. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107952>

- Kharisov, B. I., Dias, H. V. R., & Kharissova, O. V. (2019). Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian Journal of Chemistry*, *12*(7), 1234–1246. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.049>
- Khodabakhshi, S., Karami, B., Eskandari, K., Hoseini, S. J., & Nasrabadi, H. (2017). Convenient on water synthesis of novel derivatives of dicoumarol as functional vitamin K depleter by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, *10*, S3907–S3912. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.05.030>
- Kilele, J. C., Chokkareddy, R., & Redhi, G. G. (2022). Ultra-sensitive sensor for salbutamol by utilising lipase-CoFe₂O₄-MWCNTs nanocomposite modified glassy carbon electrode. *Materials Chemistry and Physics*, *285*, 126170. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126170>
- Kumar, M., Kumara Swamy, B. E., Reddy, S., Zhao, W., Chetana, S., & Gowrav Kumar, V. (2019). ZnO/functionalized MWCNT and Ag/functionalized MWCNT modified carbon paste electrodes for the determination of dopamine, paracetamol and folic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *835*, 96–105. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.01.019>
- Kumar, M., Kumara Swamy, B. E., Sravanthi, C., Praveen Kumar, C. M., & Jayaprakash, G. K. (2022). NiFe₂O₄ nanoparticle modified electrochemical sensor for the voltammetric study of folic acid and paracetamol. *Materials Chemistry and Physics*, *284*, 126087. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126087>
- Kunz, A., Peralta-Zamora, P., Moraes, S. G. de, & Durán, N. (2002). Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, *25*(1), 78–82. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000100014>
- Kuznetsov, M. V., Morozov, Y. G., & Belousova, O. V. (2013). Synthesis of copper ferrite nanoparticles. *Inorganic Materials*, *49*(6), 606–615. <https://doi.org/10.1134/S0020168513050063>
- Lehmann, J., & Joseph, S. (2015). *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation* (J. Lehmann & S. Joseph, Orgs.; Second). Routledge.
- Lehmann, J., Rillig, M. C., Thies, J., Masiello, C. A., Hockaday, W. C., & Crowley, D. (2011). Biochar effects on soil biota - A review. Em *Soil Biology and Biochemistry* (Vol. 43, Número 9, p. 1812–1836). <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.04.022>

- Leng, L., Yang, L., Chen, J., Hu, Y., Li, H., Li, H., Jiang, S., Peng, H., Yuan, X., & Huang, H. (2021). Valorization of the aqueous phase produced from wet and dry thermochemical processing biomass: A review. *Journal of Cleaner Production*, *294*, 126238. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126238>
- Liang, Y., Xu, X., Yuan, F., Lin, Y., Xu, Y., Zhang, Y., Chen, D., Wang, W., Hu, H., & Ou, J. Z. (2023). Graphene oxide additive-driven widening of microporous biochar for promoting water pollutant capturing. *Carbon*, *205*, 40–53. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.01.023>
- Liu, J., Fan, J., He, T., Xu, X., Ai, Y., Tang, H., Gu, H., Lu, T., Liu, Y., & Liu, G. (2020). The mechanism of aquatic photodegradation of organophosphorus sensitized by humic acid-Fe³⁺ complexes. *Journal of Hazardous Materials*, *384*, 121466. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121466>
- Malard, V., Berenguer, F., Prat, O., Ruat, S., Steinmetz, G., & Quemeneur, E. (2007). Global gene expression profiling in human lung cells exposed to cobalt. *BMC Genomics*, *8*(1), 147. <https://doi.org/10.1186/1471-2164-8-147>
- Mazarío, E., Mayoral, A., Salas, E., Menéndez, N., Herrasti, P., & Sánchez-Marcos, J. (2016). Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles obtained by electrochemical/chemical method. *Materials & Design*, *111*, 646–650. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.031>
- Meili, L., Lins, P. V., Zanta, C. L. P. S., Soletti, J. I., Ribeiro, L. M. O., Dornelas, C. B., Silva, T. L., & Vieira, M. G. A. (2019). MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption. *Applied Clay Science*, *168*, 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.10.012>
- Ministério de Minas e Energia. (2007). *PNE 2030 - Geração Termelétrica (Biomassa)*. www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/spe/publicacoes/plano-nacional-de-energia/plano-nacional-de-energia-2030/livros-1/pne-2030-geracao-termeletrica-biomassa.pdf/view
- Mmelesi, O. K., Masunga, N., Kuvarega, A., Nkambule, T. Tl., Mamba, B. B., & Kefeni, K. K. (2021). Cobalt ferrite nanoparticles and nanocomposites: Photocatalytic, antimicrobial activity and toxicity in water treatment. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *123*, 105523. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105523>

- Mohallem, N., Silva, J., Nascimento, G., & Guimarães, V. (2012). *Study of Multifunctional Nanocomposites Formed by Cobalt Ferrite Dispersed in a Silica Matrix Prepared by Sol-Gel Process* (p. 457–482). <https://doi.org/10.5772/511154>
- Mohamed, M. A., Salama, N. N., Sultan, M. A., Manie, H. F., & El-Alamin, M. M. A. (2020). Cobalt ferrite magnetic nanoparticles as a highly efficient electrochemical platform for simultaneous determination of dexlansoprazole and granisetron hydrochloride. *Microchemical Journal*, *159*, 105424. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105424>
- Montes-Morán, M. A., Suárez, D., Menéndez, J. A., & Fuente, E. (2004). On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. *Carbon*, *42*(7), 1219–1225. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.023>
- Morawski, F. de M., Caon, N. B., Sousa, K. A. P., Faita, F. L., Parize, A. L., & Jost, C. L. (2021). Hybrid chitosan-coated manganese ferrite nanoparticles for electrochemical sensing of bifenoxy herbicide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(5), 106298. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106298>
- Nações Unidas Brasil. (2023). *Objetivos de Desenvolvimento Sustentável*.
- Naghian, E., Mahmoodi, Z., Shahdost-fard, F., Nosratzahi, F., Adib, K., Aghaei, M., Mohamedian, H., & Rahimi-Nasrabadi, M. (2021). Applicability of a carbon paste electrode modified with manganese ferrite nanoparticles (MnFe₂O₄NPs) in simultaneous measurement of uric acid and dopamine. *Materials Today Communications*, *28*, 102548. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102548>
- Nicolai, S., Tralau, T., Luch, A., & Pirow, R. (2021). A scientific review of colorful textiles. *Journal of Consumer Protection and Food Safety*, *16*(1), 5–17. <https://doi.org/10.1007/s00003-020-01301-1>
- Parham, H. (2001). Determination of isosorbide dinitrate in arterial plasma, synthetic serum and pharmaceutical formulations by linear sweep voltammetry on a gold electrode. *Talanta*, *55*(2), 255–262. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00416-7](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00416-7)
- Pastor-Villegas, J., Pastor-Valle, J. F., Rodríguez, J. M. M., & García, M. G. (2006). Study of commercial wood charcoals for the preparation of carbon adsorbents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *76*(1–2), 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.08.002>
- Pereira Lopes, R., & Astruc, D. (2021). Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. Em *Coordination Chemistry*

- Reviews* (Vol. 426, Número 213585). Coordination Chemistry Reviews. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213585>
- Qin, H., He, Y., Xu, P., Huang, D., Wang, Z., Wang, H., Wang, Z., Zhao, Y., Tian, Q., & Wang, C. (2021). Spinel ferrites (MFe₂O₄): Synthesis, improvement and catalytic application in environment and energy field. *Advances in Colloid and Interface Science*, 294, 102486. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102486>
- Quyen, D. H., Hung, N. Q., & Nguyen, H. T. K. (2021). Preparation of Superparamagnetic Cobalt Ferrite Nanoparticles with High Saturation Magnetization by Temperature-Controlled Co-Precipitation Method. *Journal of Nano Research*, 68, 91–102. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.68.91>
- Ranga, R., Kumar, A., Kumari, P., Singh, P., Madaan, V., & Kumar, K. (2021). Ferrite application as an electrochemical sensor: A review. *Materials Characterization*, 178, 111269. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111269>
- Saravanakumar, A., Vijayakumar, P., Hoang, A. T., Kwon, E. E., & Chen, W.-H. (2023). Thermochemical conversion of large-size woody biomass for carbon neutrality: Principles, applications, and issues. *Bioresource Technology*, 370, 128562. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128562>
- Seo, M. W., Lee, S. H., Nam, H., Lee, D., Tokmurzin, D., Wang, S., & Park, Y.-K. (2022). Recent advances of thermochemical conversion processes for biorefinery. *Bioresource Technology*, 343, 126109. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126109>
- Shahnavaz, Z., Woi, P. M., & Alias, Y. (2016). Electrochemical sensing of glucose by reduced graphene oxide-zinc ferrosinels. *Applied Surface Science*, 379, 156–162. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.061>
- Sharifi, I., Zamanian, A., & Behnamghader, A. (2016). Synthesis and characterization of Fe_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄ ferrite magnetic nanoclusters using simple thermal decomposition method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 412, 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.03.091>
- Shobana, M. K. (2021). Nanoferrites in biosensors – A review. *Materials Science and Engineering: B*, 272, 115344. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115344>
- Silva, F. T. M., & Ataíde, C. H. (2019). Valorization of eucalyptus urograndis wood via carbonization: Product yields and characterization. *Energy*, 172, 509–516. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.159>

- Silva, R. M., Sperandio, G. H., da Silva, A. D., Okumura, L. L., da Silva, R. C., Moreira, R. P. L., & Silva, T. A. (2023). Electrochemically reduced graphene oxide films from Zn-C battery waste for the electrochemical determination of paracetamol and hydroquinone. *Microchimica Acta*, *190*(7), 273. <https://doi.org/10.1007/s00604-023-05858-0>
- Silva, T. L. C., & Loureiro, E. C. M. (2016). Utilização de Diversos Tipos de Biomassa em Piro-lisador Multicombustível. Em *Revista de Engenharia e Pesquisa Aplicada* (Vol. 2, Número 1).
- Şimşek, S., Şenol, Z. M., & Ulusoy, H. İ. (2017). Synthesis and characterization of a composite polymeric material including chelating agent for adsorption of uranyl ions. *Journal of Hazardous Materials*, *338*, 437–446. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.059>
- Sohail, M., Xue, H., Jiao, Q., Li, H., Khan, K., Wang, S., Feng, C., & Zhao, Y. (2018). Synthesis of well-dispersed TiO₂/CNTs@CoFe₂O₄ nanocomposites and their photocatalytic properties. *Materials Research Bulletin*, *101*, 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.01.017>
- Sun, X., Zhang, L., Zhang, X., Liu, X., Jian, J., Kong, D., Zeng, D., Yuan, H., & Feng, S. (2020). Electrochemical dopamine sensor based on superionic conducting potassium ferrite. *Biosensors and Bioelectronics*, *153*, 112045. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112045>
- Vinay, M. M., & Arthoba Nayaka, Y. (2019). Iron oxide (Fe₂O₃) nanoparticles modified carbon paste electrode as an advanced material for electrochemical investigation of paracetamol and dopamine. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, *4*(3), 442–450. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2019.07.006>
- Wang, J., Zang, L., Wang, L., Tian, Y., Yang, Z., Yue, Y., & Sun, L. (2022). Magnetic cobalt ferrite/reduced graphene oxide (CF/rGO) porous balls for efficient photocatalytic degradation of oxytetracycline. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *10*(5), 108259. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108259>
- Wei, F., Wang, H., Ran, W., Liu, T., & Liu, X. (2019). Preparation of S–N co-doped CoFe₂O₄@rGO@TiO₂ nanoparticles and their superior UV-Vis light photocatalytic activities. *RSC Advances*, *9*(11), 6152–6162. <https://doi.org/10.1039/C8RA10238D>
- Wei, W., Yang, S., Hu, H., Li, H., & Jiang, Z. (2021). Hierarchically grown ZnFe₂O₄-decorated polyaniline-coupled-graphene nanosheets as a novel electrocatalyst for

- selective detecting p-nitrophenol. *Microchemical Journal*, 160, 105777. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105777>
- Welter, N., Leichtweis, J., Silvestri, S., Sánchez, P. I. Z., Mejía, A. C. C., & Carissimi, E. (2022). Preparation of a new green composite based on chitin biochar and ZnFe₂O₄ for photo-Fenton degradation of Rhodamine B. *Journal of Alloys and Compounds*, 901. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163758>
- Yang, L., Wei, Z., Guo, Z., Chen, M., Yan, J., Qian, L., Han, L., Li, J., & Gu, M. (2023). Significant roles of surface functional groups and Fe/Co redox reactions on peroxymonosulfate activation by hydrochar-supported cobalt ferrite for simultaneous degradation of monochlorobenzene and p-chloroaniline. *Journal of Hazardous Materials*, 445, 130588. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130588>
- Yong Lee, S., Kim, H., Jang, H., Hwang, M.-J., Bong Lee, K., Choi, J.-W., & Jung, K.-W. (2022). Fabrication of manganese ferrite (MnFe₂O₄) microsphere-coated magnetic biochar composite for antimonate sequestration: Characterization, adsorption behavior, and mechanistic understanding. *Applied Surface Science*, 578, 152005. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152005>
- You, Y., Shi, Z., Li, Y., Zhao, Z., He, B., & Cheng, X. (2021a). Magnetic cobalt ferrite biochar composite as peroxymonosulfate activator for removal of lomefloxacin hydrochloride. *Separation and Purification Technology*, 272, 118889. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118889>
- You, Y., Shi, Z., Li, Y., Zhao, Z., He, B., & Cheng, X. (2021b). Magnetic cobalt ferrite biochar composite as peroxymonosulfate activator for removal of lomefloxacin hydrochloride. *Separation and Purification Technology*, 272, 118889. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118889>
- Zamarchi, F., & Vieira, I. C. (2021). Determination of paracetamol using a sensor based on green synthesis of silver nanoparticles in plant extract. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 196, 113912. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2021.113912>
- Zarezadeh, K., Sheibani, S., & Ataie, A. (2023). Photocatalytic and antibacterial characteristics of decorated polyester textile with ceramic nanoparticles of cobalt ferrite. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.134>
- Zhang, F., Wei, C., Wu, K., Zhou, H., Hu, Y., & Preis, S. (2017). Mechanistic evaluation of ferrite AFe₂O₄ (A = Co, Ni, Cu, and Zn) catalytic performance in oxalic acid

ozonation. *Applied Catalysis A: General*, 547, 60–68.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.025>

Zhao, Y., Xia, Y., Zhang, J., Liu, H., Yi, Y., & Zhu, G. (2023). Ag-Ti₃C₂T_x MXenes nanoribbons coupled with carbon nanotubes: Preparation, characterization and application for highly sensitive ratiometric voltammetric sensing of paracetamol. *Microchemical Journal*, 185, 108207.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.108207>