



Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Biociências de Botucatu

Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia

Desenvolvimento de sensores eletroquímicos à base de
hydrochar e nanopartículas de antimônio para
determinação de metais pesados em amostras de chás

Aline Giuli Melaré

Botucatu

2025

ALINE GIULI MELARÉ

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS À BASE DE
HYDROCHAR E NANOPARTÍCULAS DE ANTIMÔNIO PARA A
DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS EM AMOSTRAS DE CHÁ

Versão original

Dissertação apresentada ao Instituto de
Biociências, Câmpus de Botucatu, UNESP, para
obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-
Graduação em Biotecnologia.

Área de concentração: Biotecnologia Ambiental.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ivana Cesarino.

Botucatu

2025

Ficha Catalográfica

M517d

Melaré, Aline Giuli

Desenvolvimento de sensores eletroquímicos à base de hydrochar e nanopartículas de antimônio para determinação de metais pesados em amostras de chás / Aline Giuli Melaré. -- Botucatu, 2025

129 p. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências, Botucatu

Orientadora: Ivana Cesarino

1. Análise eletroquímica. 2. Sensores. 3. Hydrochar. 4. Nanopartículas de antimônio. 5. Metais pesados. I. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Botucatu



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ALINE GIULI MELARÉ, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA, DO INSTITUTO DE BIOCIÊNCIAS - CÂMPUS DE BOTUCATU.

Aos 16 dias do mês de abril do ano de 2025, às 9h, no(a) Laboratório Central (LACEN), realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de ALINE GIULI MELARÉ, intitulada **Desenvolvimento de sensores eletroquímicos à base de *hydrochar* e nanopartículas de antimônio para a determinação de metais pesados em amostras de chás**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Profa. Dra. IVANA CESARINO LEÃO (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu - Unesp, Profa. Dra. CARLA DOS SANTOS RICCARDI (Participação Presencial) do(a) Departamento de Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu - Unesp, Dr. MARTIN KÁSSIO LEME DA SILVA (Participação Presencial) do(a) Departamento de Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu - Unesp. Após a exposição pela mestranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Profa. Dra. IVANA CESARINO LEÃO

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, Paulo e Regina, já que, sem eles, eu não teria chegado até aqui. O apoio e amor incondicionais que recebo diariamente foram essenciais para que eu conseguisse trilhar esse caminho sem medo, e com a certeza de que sempre terei com quem contar.

À Professora Ivana, por toda paciência e compreensão que demonstrou a mim, especialmente durante esse período do mestrado, pela oportunidade de continuar trabalhando ao seu lado, pelo carinho e ensinamentos que me foram passados desde a graduação, sou extremamente grata. Estar sob sua orientação foi essencial, não só para minha formação profissional, mas também para meu amadurecimento pessoal.

À Gloria, sua amizade e companheirismo foram essenciais para mim nesse último ano e meio. Obrigada pelos momentos leves e descontraídos, mas por também estar presente nos momentos difíceis. Apesar de nos conhecermos desde a graduação, essa aproximação aconteceu apenas no mestrado, mas espero que nossa proximidade perdure mesmo após cada uma ter encontrado seu caminho.

À Milene, que segue sendo uma das pessoas mais importantes da minha vida. Sinceramente, não há palavras que consigam descrever como sua amizade é fundamental para mim. Apenas obrigada por ser você, e por estar sempre presente na minha vida, mesmo que estejamos fisicamente longe uma da outra.

Aos meus colegas do LEN, em especial Martin e Francisco, que estão sempre dispostos a estender o braço e me guiar no caminho tortuoso que, muitas vezes, a pesquisa é. Sem o direcionamento de ambos, não teria chegado onde cheguei.

À UNESP, ao IBB e ao LACEM pelo fornecimento de toda estrutura necessária para o desenvolvimento dessa pesquisa.

À CAPES pelo financiamento.

“Tudo bem não saber todas as respostas. É melhor admitir ignorância do que acreditar em verdades que são falsas. Fingir saber de tudo fecha as portas para que a gente enxergue a realidade da forma como ela é.”

Neil deGrasse Tyson

RESUMO

Os metais pesados, ainda hoje, são utilizados nos mais variados setores industriais e seu descarte incorreto acarreta em danos significativos à fauna e à flora, e impactam a saúde humana. A *Camellia sinensis* é uma das plantas que são afetadas por esse descarte de resíduos, o que causa preocupação, visto que as folhas desse arbusto são responsáveis por produzir os chás, dentre eles, o chá preto e o chá verde. É necessário que existam técnicas simples e de baixo custo que sejam capazes de detectar a presença de metais pesados nessa bebida com o intuito de minimizar a exposição humana a esses contaminantes. Esse trabalho visa desenvolver um sensor eletroquímico baseado em *hydrochar* (HDC) e nanopartículas de antimônio (SbNPs) para a detecção dos metais cádmio, chumbo, cobre e mercúrio em chá verde e chá preto. O uso do *hydrochar* está sendo investigado como uma possível alternativa a outros materiais carbonáceos, visto que esse material é produzido a partir de biomassas que não possuem um destino final apropriado, e também acarretam em sérios impactos ambientais. A caracterização morfológica dos materiais foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) e a caracterização eletroquímica se deu por meio da voltametria cíclica (CV) e impedância eletroquímica. As técnicas demonstraram que a modificação do HDC pelas SbNPs foi bem-sucedida. Foram realizados experimentos de otimização utilizando-se da técnica de voltametria de onda quadrada de redissolução anódica (SWASV), no qual se avaliaram os seguintes parâmetros: porcentagem de SbCl_3 presente no compósito, concentração do filme depositado na superfície do eletrodo, eletrólito de suporte mais adequado, pH da solução fosfato, potencial de acumulação, tempo de acumulação, frequência e amplitude de pulso. Os valores otimizados foram, respectivamente: 40% (m/m), 1,0 mg/mL, solução fosfato, pH 3,0, -1,0 V, 75 s, 50 Hz e 50 mV. A correlação linear com as concentrações dos íons metálicos foi alcançada e os seus limites de detecção (LOD) foram calculados: 134 (Cd^{2+}), 34 (Pb^{2+}), 92 (Cu^{2+}) e 219 (Hg^{2+}) $\mu\text{g L}^{-1}$. A complexidade da matriz dos chás e a interação entre os íons metálicos em solução afetou a quantificação correta dos metais, por isso também foram realizadas análises simultâneas em água da torneira, bem como análises individuais de cada metal nos chás verde, preto e em água. Para as análises simultâneas nos chás e na água, assim como as análises individuais realizadas nos chás, foram observadas interferências, sendo quantificados valores muito inferiores ao das concentrações adicionadas. As análises individuais em água da torneira foram as únicas que consistentemente foram capazes de quantificar valores de concentrações superiores ao

adicionado. Apesar das dificuldades encontradas, o sensor foi desenvolvido e obteve certo sucesso ao se detectar os íons metálicos em solução.

ABSTRACT

Despite its toxicity, heavy metals are still used today in a wide variety of industrial sectors. Incorrect disposal of these compounds causes significant damage to fauna and flore, impacting human health. *Camellia sinensis* is one of the plants affected by the disposal, which causes concern, given that the leaves of this shrub are responsible for producing one of the most consumed beverages on the planet – teas. There is a need for simple, low-cost techniques that can detect the presence of heavy metals in this beverage in order to minimize human exposure to these contaminants. This work aims to develop an electrochemical sensor based on hydrochar (HDC) and antimony nanoparticles (SbNPs) for the detection of cadmium, lead, copper and mercury in green and black teas. The use of hydrochar is being investigated as a possible alternative to other carbonaceous materials, since HDC is produced from biomasses that do not have an appropriate final destination and also cause serious environmental impacts. The morphological characterization of the materials was carried out using scanning electron microscopy (FEG-SEM) and the electrochemical characterization was carried out using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance. The techniques showed that the modification of HDC by SbNPs was successful. Optimization experiments were carried out using the square wave anodic stripping voltammetry (SWASV) technique, in which the following parameters were evaluated: percentage of SbCl_3 present in the composite, concentration of the film deposited on the electrode surface, most suitable support electrolyte, pH of phosphate, accumulation potential, accumulation time, pulse Frequency and amplitude. The optimized values were, respectively: 40% (m/m), 1.0 mg/mL, phosphate solution, pH 3.0, -1.0 V, 75 s, 50 Hz and 50 mV. The linear correlation with the metal ions concentrations was adjusted and their limits of detection (LOD) were successfully calculated: 134 (Cd^{2+}), 34 (Pb^{2+}), 92 (Cu^{2+}) e 219 (Hg^{2+}) $\mu\text{g L}^{-1}$. The highly complex tea matrix and the interaction between metallic ions in solution affected the correct quantification of the metals. For this reason, the simultaneous analysis in tap water and the individual analysis in both teas and tap water were also conducted. Interferences were observed in both simultaneous analysis and in the individual analysis in tea samples – the concentration values calculated were inferior than the ones that were added. The individual analysis of the metal ions in tap water were the only ones that consistently quantified superior values than what was added. Besides the difficulties, the sensor was developed and was somewhat successful in the detection of the heavy metal ions in solution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Demonstração visual simplificada dos critérios de definição do termo ‘metais pesados’.	23
Figura 2. A) <i>Camellia sinensis</i> em aquarela, século XIX. B) Flor da planta <i>Camellia sinensis</i> em uma plantação, Darjeeling, Índia.	29
Figura 3. Etapas do processamento dos chás derivados da <i>Camellia sinensis</i> .	30
Figura 4. Estrutura química da catequina.	31
Figura 5. Esquema geral dos principais componentes de um sensor químico.	36
Figura 6. Variação do potencial no tempo durante a voltametria cíclica (a2) e perfil de corrente registrado em função do potencial, conhecido como voltamograma cíclico (b2). E_i : potencial inicial; I_{pa} : corrente de pico anódica; E_p : potencial de pico; $E_{1/2}$: potencial de meia-onda; $E_{p/2}$: potencial de meio pico em $I_{p/2}$ do par redox.	37
Figura 7. (a) Esquema de aplicação de potencial na SWV, no qual E_i é o potencial inicial aplicado por um tempo inicial t_0 , ΔE_p é o pulso direto, $-\Delta E_p$ é o pulso reverso de potencial, ΔE_s é o incremento da escada de potencial, τ é o período da escada de potencial e I_1 e I_2 são as correntes amostradas no final dos pulsos direto e reverso, respectivamente. (b) Voltamograma de onda quadrada típico para um processo irreversível; no qual Ψ_1 e Ψ_2 são, respectivamente, as correntes normalizadas do processo anódico (direto) e catódico (reverso), $\Delta\Psi$ ($\Psi_1 - \Psi_2$) é a corrente resultante, n é o número de elétrons, $(E - E^0)$ corresponde à escala de potencial normalizada.	37
Figura 8. Célula eletroquímica de três eletrodos.	38
Figura 9. Estruturas moleculares do hydrochar especuladas pelos estudos de Sevilla & Fuertas (2009) e van Zandvoort et al. (2013) (122,123).	41
Figura 10. A) Chá verde comercial. B) Chá preto comercial. C) Soluções de chá verde (à esquerda) e chá preto (à direita).	54
Figura 11. Chá verde comercial A) pré-digestão; B) após a adição do HNO_3 ; C) após a adição do H_2O_2 ; D) Após 1 hora sob agitação e aquecimento; E) após a segunda adição H_2O_2 .	55
Figura 12. Chá preto comercial A) pré-digestão; B) após a adição do HNO_3 ; C) após a adição do H_2O_2 ; D) Após 1 hora sob agitação e aquecimento; E) após a segunda adição H_2O_2 .	55
Figura 13. Célula eletrolítica de três eletrodos preparada para análise.	56
Figura 14. Microscopia eletrônica de varredura do <i>hydrochar</i> . A) 1 μm e B) 5 μm .	57

Figura 15. Microscopia eletrônica de varredura da borra de café antes do processo de carbonização hidrotermal (HTC), 10 μm	58
Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura do <i>hydrochar</i> modificado com as nanopartículas de antimônio. A) 1 μm e B) 5 μm	58
Figura 17. Espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS) do compósito HDC-SbNPs.	59
Figura 18. Diâmetro das nanopartículas presentes no compósito.	59
Figura 19. Voltamogramas obtidos por CV para (a) GC, (b) GC/HDC e (c) GC/HDC-SbNPs. Experimentos realizados em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , potencial variando de -0,9 a 0,6 V e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	60
Figura 20. Voltamogramas cíclicos para os eletrodos GC (a), GC/HDC (b) e GC/HDC-SbNPs. Experimentos realizados em solução de KCl 0,1 mol L^{-1} e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 5,0 mmol L^{-1} e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	61
Figura 21. Diagramas de Nyquist para os eletrodos GC (■), GC/HDC (▲) e GC/HDC-SbNPs (●).	62
Figura 22. Voltamogramas de SWASV para o eletrodo GC/HDC-SbNPs modificado com 20, 30, 40 e 50% do sal de antimônio (SbCl_3). Experimentos realizados em 0,1 mol L^{-1} solução fosfato pH 3,0, frequência de 50 Hz, amplitude de pulso de 50 mV e potencial de acumulação de -1,0 V durante 45 s.	64
Figura 23. Efeito da composição do eletrodo GC/HDC-SbNPs modificado com 20, 30, 40 e 50% de SbCl_3 (m/m).	64
Figura 24. Interferência causada por possíveis contaminantes presentes no compósito HDC-SbNPs. A) 20% (m/m); B) 30% (m/m); C) 40% (m/m) e D) 50% (m/m). Linha tracejada: branco; linha vermelha: 1,5 mg L^{-1} dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+}	65
Figura 25. Voltamogramas de SWASV para a concentração do filme de HDC-SbNPs (40%) variando de 0,50 a 1,50 mg/mL . Experimentos realizados em 0,1 mol L^{-1} solução fosfato pH 3,0, frequência de 50 Hz, amplitude de pulso de 50 mV e potencial de acumulação de -1,0 V durante 45 s.	66
Figura 26. Influência da concentração do filme de HDC-SbNPs na presença de 1,5 mg L^{-1} dos íons metálicos.	67
Figura 27. Interferência causada por possíveis contaminantes presentes no compósito HDC-SbNPs para diferentes concentrações do filme HDC-SbNPs. A) 0,50 mg/mL ; B) 1,00 mg/mL ; C) 1,25 mg/mL e D) 1,50 mg/mL . Linha tracejada: branco; linha vermelha: 1,5 mg L^{-1} dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+}	68

- Figura 28.** Voltamogramas de SWASV para diferentes eletrólitos de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: (1) NaCl, (2) KCl, (3) acetato e (4) fosfato pH 3,0. Experimentos realizados com frequência de 50 Hz, amplitude de pulso de 50 mV e potencial de acumulação de -1,0 V durante 45 s.69
- Figura 29.** Influência do eletrólito de suporte na determinação de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ dos metais pesados em soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de (1) NaCl, (2) KCl, (3) acetato e (4) fosfato pH 3,0.69
- Figura 30.** Comportamento do contaminante presente no compósito HDC-SbNPs para os eletrólitos de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: **A)** NaCl; **B)** KCl; **C)** Tampão acetato e **D)** fosfato pH 3,0. Linha tracejada: branco; linha vermelha: $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} 70
- Figura 31.** Voltamogramas de SWASV para diferentes pH do fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Experimentos realizados em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ solução fosfato, frequência de 50 Hz, amplitude de pulso de 50 mV e potencial de acumulação de -1,0 V durante 45 s.71
- Figura 32.** Influência do pH do eletrólito de suporte na determinação de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ dos metais pesados em soluções de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ fosfato variando-se o pH de 2,0 a 5,0.71
- Figura 33.** Comportamento do contaminante presente no compósito para fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos pH: **A)** 2,0; **B)** 3,0; **C)** 4,0 e **D)** 5,0. Linha tracejada: branco; linha vermelha: $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} 72
- Figura 34.** Voltamogramas de SWASV para os potenciais de acumulação -1,3 a -1,0 V. Experimentos realizados em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ solução fosfato pH 3,0, frequência de 50 Hz e amplitude de pulso de 50 mV durante 45 s.74
- Figura 35.** Influência do potencial de acumulação na presença de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ dos metais.....74
- Figura 36.** Voltamogramas de SWASV para os tempos de acumulação 30 – 75 s. Experimentos realizados em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ solução fosfato pH 3,0, frequência de 50 Hz, amplitude de pulso de 50 mV e potencial de acumulação de -1,0 V.76
- Figura 37.** Influência do tempo de acumulação na presença de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ dos metais.76
- Figura 38.** Voltamogramas de SWASV para diferentes frequências na presença de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ dos íons metálicos. Experimentos realizados em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ solução fosfato pH 3,0, amplitude de pulso de 50 mV e potencial de acumulação de -1,0 V durante 75 s.77
- Figura 39.** Voltamogramas de SWASV para as frequências: **A)** 70 Hz e **B)** 90 Hz.78
- Figura 40.** Influência da frequência na presença de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ dos metais.78
- Figura 41.** Voltamogramas de SWASV para as amplitudes de pulso 25, 50, 75 e 100 mV. Experimentos realizados em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ solução fosfato pH 3,0, frequência de 50 Hz e potencial de acumulação de -1,0 V durante 75 s.79
- Figura 42.** Influência da amplitude de pulso na presença de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ dos íons metálicos. .80

- Figura 43.** Respostas voltamétricas por SWASV utilizando o eletrodo HDC-SbNPs na determinação simultânea dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} na faixa de concentração de 2,0 a 4,0 mg L^{-1} . A linha tracejada representa a ausência da adição dos metais. Os experimentos foram realizados em solução fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 3,0, em -1,0 V por 75 s, com frequência de 50 Hz e amplitude de pulso de 50 mV. O compósito utilizado continha 40% do sal de antimônio, e o filme do eletrodo estava em concentração de 1,0 mg/mL81
- Figura 44.** Curvas de calibração ($n=5$) para os íons cádmio, chumbo, cobre e mercúrio, correspondentes às respostas voltamétricas da Figura 43.82
- Figura 45.** Voltamograma de SWASV realizada por eletrodo GC em fosfato 0,1 mol L^{-1} na ausência (linha tracejada) e presença (linha vermelha) dos íons metálicos. Os experimentos foram realizados em solução fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 3,0, em -1,0 V por 75 s, com frequência de 50 Hz e amplitude de pulso de 50 mV.....84
- Figura 46.** Resposta voltamétrica obtidas a partir do eletrodo GC (sem modificação) para os chás **A)** verde e **B)** preto. Os experimentos foram realizados em solução fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 3,0, em -1,0 V por 75 s, com frequência de 50 Hz e amplitude de pulso de 50 mV.85
- Figura 47.** Voltamogramas obtidos durante o experimento de adição de padrão em chá verde, com concentrações variando de 1,5 a 3,75 mg L^{-1} . Os experimentos foram realizados em solução fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 3,0, em -1,0 V por 75 s, com frequência de 50 Hz e amplitude de pulso de 50 mV. O compósito utilizado continha 40% do sal de antimônio, e o filme do eletrodo estava em concentração de 1,0 mg/mL86
- Figura 48.** Voltamogramas obtidos durante o experimento de adição de padrão em chá preto, com concentrações variando de 1,5 a 3,75 mg L^{-1} . Os experimentos foram realizados em solução fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 3,0, em -1,0 V por 75 s, com frequência de 50 Hz e amplitude de pulso de 50 mV. O compósito utilizado continha 40% do sal de antimônio, e o filme do eletrodo estava em concentração de 1,0 mg/mL86
- Figura 49.** Resposta voltamétrica obtidas a partir do eletrodo GC (sem modificação) para os chás **A)** verde e **B)** preto, ambos após a digestão ácida. Os experimentos foram realizados em solução fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 3,0, em -1,0 V por 75 s, com frequência de 50 Hz e amplitude de pulso de 50 mV.87
- Figura 50.** Voltamogramas obtidos a partir da análise simultânea de metais pesados após a digestão ácida das amostras de **A)** chá verde e **B)** chá preto. Os experimentos foram realizados em solução fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 3,0, em -1,0 V por 75 s, com frequência de 50 Hz e amplitude de pulso de 50 mV. O compósito utilizado continha 40% do sal de antimônio, e o filme do eletrodo estava em concentração de 1,0 mg/mL88

Figura 51. Representação visual do experimento de adição de padrão realizado em chá verde.	91
Figura 52. Representação visual do experimento de adição de padrão realizado em chá preto.	92
Figura 53. Voltamogramas obtidos a partir da análise simultânea de metais pesados em água de torneira. Os experimentos foram realizados em solução fosfato 0,1 mol L ⁻¹ pH 3,0, em -1,0 V por 75 s, com frequência de 50 Hz e amplitude de pulso de 50 mV. O compósito utilizado continha 40% do sal de antimônio, e o filme do eletrodo estava em concentração de 1,0 mg/mL.	93
Figura 54. Gráficos de I_{pa} vs. [metais] obtidos a partir do experimento de adição de padrão, realizado em água da torneira.	94
Figura 55. I_{pa} vs. [metais] e seus respectivos voltamogramas nas análises em chá verde.	96
Figura 56. I_{pa} vs. [metais] e seus respectivos voltamogramas nas análises em chá preto.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Efeitos tóxicos de alguns metais pesados à saúde humana.....	27
Tabela 2. Componentes químicos do chá verde e do chá preto e seus efeitos significativos..	32
Tabela 3. Metais e suas respectivas concentrações em folhas de chá e nos solos de cultivo correspondentes, Condado de Puan, China.	34
Tabela 4. Sensores eletroquímicos e suas respectivas modificações para a detecção de metais pesados em água.	45
Tabela 5. Sensores eletroquímicos e suas respectivas modificações para a detecção de metais pesados em chás e alimentos.	46
Tabela 6. Quantidade adicionada de cloreto de antimônio para 40 mg de <i>hydrochar</i>	51
Tabela 7. Composição da solução fosfato em função do pH.....	52
Tabela 8. Valores das correntes de pico anódico dos metais e do branco para cada valor de pH.	73
Tabela 9. Valores das correntes de pico anódico dos íons metálicos para diferentes potenciais de acumulação.	75
Tabela 10. Valores das correntes de pico anódico dos íons metálicos para diferentes tempos de pré-concentração.....	76
Tabela 11. Valores das correntes de pico anódico dos íons metálicos para diferentes amplitudes de pulso.....	80
Tabela 12. LOD dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+}	83
Tabela 13. Análise simultânea dos metais cádmio, chumbo, cobre e mercúrio em chá verde e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), a concentração calculada e o erro relativo observado.....	89
Tabela 14. Análise simultânea dos metais cádmio, chumbo, cobre e mercúrio em chá preto e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), a concentração calculada e o erro relativo observado.....	91
Tabela 15. Análise simultânea dos metais cádmio, chumbo, cobre e mercúrio em água da torneira e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), a concentração calculada e o erro relativo observado.....	94
Tabela 16. Análises em chá verde do íon cádmio.	97
Tabela 17. Análises em chá verde do íon chumbo.	97
Tabela 18. Análises em chá verde do íon cobre.	97

Tabela 19. Análises em chá verde do íon mercúrio.....	98
Tabela 20. Análises em chá preto do íon cádmio.	99
Tabela 21. Análises em chá preto do íon chumbo.	100
Tabela 22. Análises em chá preto do íon cobre.	100
Tabela 23. Análises em chá preto do íon mercúrio.	100
Tabela 24. Análises em água da torneira do íon cádmio. A concentração adicionada variou de 0,05 até 0,25 mg L ⁻¹	101
Tabela 25. Análises em água da torneira do íon chumbo. A concentração adicionada variou de 0,05 até 0,30 mg L ⁻¹	101
Tabela 26. Análises em água da torneira do íon cobre. A concentração adicionada variou de 0,10 até 0,30 mg L ⁻¹	102
Tabela 27. Análises em água da torneira do íon mercúrio. A concentração adicionada variou de 0,15 até 0,35 mg L ⁻¹	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

5-HMF	Furfural
BiFE	Eletrodos a base de filme de bismuto
a.C.	Antes de Cristo
CV	Do inglês <i>cyclic voltammetry</i> , voltametria cíclica
EC	(-)-epicatequina
ECG	(-)-epicatequina galato
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Elétrons
EGC	(-)-epigallocatequina
EGCG	(-)-epigallocatequina-3-galato
EIS	Impedância Eletroquímica
EUA	Estados Unidos da América
GC	Eletrodo de carbono vítreo
HDC	<i>Hydrochar</i>
HDC-SbNPs	<i>Hydrochar</i> modificado com nanopartículas de antimônio
HDL	Do inglês <i>high-density lipoprotein</i> , lipoproteína de alta densidade
HI	Do inglês <i>hazard index</i> , índice de perigo
HTC	Do inglês <i>hydrothermal carbonization</i> , carbonização hidrotermal
Il	Estado de Illinois, EUA.
IUPAC	Do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> , União Internacional de Química Pura e Aplicada
LDL	Do inglês <i>low-density lipoprotein</i> , lipoproteína de baixa densidade
LOD	Do inglês <i>limit of detection</i> , limite de detecção
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NPs	Nanopartículas
OCP	Do inglês <i>open circuit potential</i> , potencial de circuito aberto
P.A.	Padrão analítico
rGO	Óxido de grafeno reduzido
s	Estado sólido
SbFE	Eletrodos a base de filme de antimônio

SWASV Do inglês *square wave anodic stripping voltammetry*, voltametria
de onda quadrada de redissolução anódica

LISTA DE SÍMBOLOS

$\mu\Omega$	Unidade de medida em micro-ohm
μA	Unidade de medida em microampere
μg	Unidade de medida em microgramas
μm	Unidade de medida em micrometros
Ag	Prata
AgCl	Cloreto de Prata
Al	Alumínio
As	Arsênio
Au	Ouro
$^{\circ}C$	Unidade de medida em Celsius
C	Carbono
CH_3COOH	Ácido acético
$C_2H_3NaO_2$	Acetato de sódio
Cd	Cádmio
cm^3	Unidade de medida em centímetro cúbico
CO_2	Gás carbônico
Cr	Crômio
Cu	Cobre
E°	Potencial padrão de eletrodo
e^{-}	Elétron
E_{λ}	Potencial de reversão
$E_{1/2}$	Potencial de meia-onda
E_d	Potencial de deposição
E_i	Potencial inicial
E_p	Potencial de pico
$E_{p/2}$	Potencial de meio pico
g	Unidade de medida em grama
H	Hidrogênio
H_2	Gás hidrogênio
H_2O	Água
H_2SO_4	Ácido sulfúrico

H_3PO_4	Ácido fosfórico
HCl	Ácido clorídrico
Hg	Mercúrio
$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	Calometano saturado
Hg^0	Mercúrio elementar
Hz	Unidade de medida em Hertz
I_{pa}	Corrente de pico anódica
$I_{\text{p}/2}$	Corrente de meio pico
$\text{k}\Omega$	Unidade de medida em kilo-ohm
KH_2PO_4	Potássio monobásico
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Ferricianeto de Potássio
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Ferrocianeto de Potássio
KCl	Cloreto de Potássio
kg	Unidade de medida em quilograma
L	Unidade de medida em litros
$\text{M}\Omega$	Unidade de medida em mega-ohm
m	Unidade de medida em massa
m^3	Unidade de medida em metro cúbico
mL	Unidade de medida em mililitro
MEHg	Metil-mercúrio
mg	Unidade de medida em miligrama
mm	Unidade de medida em milímetro
Mn	Manganês
mV	Unidade de medida em milivolt
N_2	Gás nitrogenio
NaBH_4	Borohidreto de sódio
NaCl	Cloreto de sódio
Na_2HPO_4	Hidrogenofosfato dissódico
NaHPO_4	Sódio bibásico
nm	Unidade de medida em nanômetros
O	Oxigênio
Pb	Chumbo
Pt	Platina
R_{ct}	Resistência de Transferência de Carga

rpm	Rotações por minuto
s	Unidade de medida em segundo
Sb	Antimônio
SbCl ₃	Tricloreto de antimônio
SbNPs	Nanopartículas de antimônio
Sb ₂ O ₃	Trióxido de antimônio
SDS	Dodecil sulfato de sódio
V	Unidade de medida em volts
Z	Número atômico

SUMÁRIO

RESUMO.....	VI
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XVI
LISTA DE SÍMBOLOS	XVIII
SUMÁRIO	XXI
1. Introdução	18
2. Revisão Bibliográfica.....	22
2.1. Contextualização Histórica	22
2.2. Metais Pesados.....	23
2.3. Chás.....	28
2.4. Eletroquímica.....	35
2.5. Hydrochar	38
2.6. Nanopartículas de Antimônio	42
2.7. Sensores na Detecção de Metais Pesados	44
3. Objetivos.....	48
3.1. Objetivos específicos	48
4. Metodologia.....	49
4.1. Instrumentação e Métodos	49
4.2. Reagentes e Soluções.....	49
4.3. Síntese do HDC.....	50
4.3. Síntese dos materiais – HDC e HDC-SbNPs.....	50
4.4. Preparo do Eletrólito de Suporte: H_2SO_4	51

4.5. Preparo do Eletrólito de Suporte: Solução Fosfato	52
4.6. Preparo do Eletrólito de Suporte: Tampão Acetato	52
4.7. Preparo do Eletrólito de Suporte: NaCl.....	52
4.8. Preparo do Eletrólito de Suporte: KCl.....	53
4.9. Preparo da Sonda Redox: Ferricianeto/Ferrocianeto de Potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$)	53
4.10. Preparo das Amostras de Chá	53
4.11. Digestão Ácida das Amostras de Chá	54
4.12. Preparo da Célula Eletrolítica para Análise	55
5. Resultados e Discussão	57
5.1. Caracterização Morfológica dos Materiais	57
5.2. Caracterização Eletroquímica dos Materiais	59
5.3. Avaliação do comportamento eletroquímico para os diferentes eletrodos de trabalho	61
5.4. Otimização dos parâmetros experimentais	63
5.4.1. Otimização da composição do eletrodo GC/HDC-SbNPs na resposta voltamétrica dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+}	63
5.4.2. Influência do eletrólito de suporte	68
5.5. Otimização dos parâmetros da SWASV.....	73
5.5.1. Influência do potencial de acumulação e do tempo de pré-concentração	73
5.5.2. Influência da frequência e da amplitude de pulso	77
5.6. Curvas de Calibração	81
5.7. Parâmetro de comparação para as análises em chás.....	83
5.8. Análises simultâneas nos chás verde e preto antes da digestão ácida.....	84
5.9 Análises simultâneas nos chás verde e preto após a digestão ácida.....	87
5.10. Análises simultâneas em água	93
5.11. Análises individuais dos metais em chás	95
5.11.1. Análise individual dos metais pesados em chá verde	96
5.11.2. Análise individual dos metais pesados em chá preto.....	98

<i>5.12. Análises individuais dos metais em água.....</i>	<i>101</i>
6. Conclusão	104
7. Referências Bibliográficas	106

1. Introdução

O rápido desenvolvimento industrial e urbanização acarretaram em um problema mundial de poluição ambiental, incluindo a contaminação praticamente onipresente de íons de metais pesados. Esses íons metálicos são não-biodegradáveis e podem se infiltrar no corpo humano através da cadeia alimentar, constituindo uma ameaça significativa à saúde humana e animal, estando entre os poluentes mais nocivos do planeta (1,2).

Apesar dos termos contaminação e poluição serem muitas vezes utilizados como sinônimos, eles carregam significados diferentes. A literatura define poluição como substâncias ou energia introduzidas, direta ou indiretamente, ao meio ambiente pelo homem que resultam em efeitos deletérios, tais como riscos à saúde humana, danos aos recursos vivos e obstrução das atividades ambientais. Contaminação, por outro lado, é descrita como a presença de concentrações elevadas de substâncias no ambiente, estando acima do nível natural para a área e para o organismo. Entretanto, contaminantes podem ser poluentes, e causar impactos negativos à natureza (3).

Portanto, mesmo sendo constituintes naturais do meio ambiente, a perturbação nos ciclos geoquímicos e alteração no equilíbrio bioquímico dos metais pesados graças à ação humana, resultou na acumulação desses metais pesados tanto em solos como em águas, sendo o suficiente para causar riscos à saúde humana, às plantas, aos animais e à biota aquática (4).

Ao se acumularem nos solos em altas concentrações, os metais pesados podem provocar efeitos nocivos tanto na produtividade quanto na fertilidade desses solos, consequentemente reduzindo a produção e a qualidade das plantas cultivadas, chegando até a alterar os seus valores nutricionais (5,6,7).

Essas questões são particularmente preocupantes nas plantas de interesse econômico, visto que elas estão estreitamente relacionadas com a produção e vida humanas (8). Além dos efeitos deletérios que ocorrem no próprio solo, como a redução de parâmetros físico-químicos (tais como matéria orgânica, teor de argila e pH) (9), muitos metais, como cobre e ferro, atuam como micronutrientes essenciais para o crescimento de plantas, por isso são absorvidos por elas, resultando numa bioacumulação nos diferentes tecidos vegetais, como caule, raiz ou folhas (7,10).

Considerando que a maioria dos solos utilizados para a agricultura ao redor do mundo estão contaminados por metais pesados, é certo que os mesmos serão introduzidos à cadeia alimentar humana por meio do consumo das plantas cultivadas nesses locais (7,10).

Portanto, é importante que sejam desenvolvidos métodos de detecção capazes de determinar a presença dos íons de metais pesados e estimar suas concentrações quantitativamente, de forma a averiguar se o consumo de tais plantas causa algum risco à saúde humana. Os procedimentos de detecção devem ser eficientes tanto em termos de tempo quanto de custos, além de serem métodos precisos, de modo que tenham a capacidade de detectar até mesmo vestígios desses íons (2).

Dada a relevância da temática, na literatura é possível encontrar diversos estudos que visam a detecção e o monitoramento da presença de metais pesados, tanto em ambientes naturais, como solos e águas, quanto em alimentos e bebidas de consumo humano. Para tanto, são utilizadas as mais variadas técnicas analíticas, como espectroscopias, espectrometrias, sensores eletroquímicos, etc. (2).

Os métodos de detecção eletroquímica são bons substitutos dos métodos tradicionais, tanto para análises qualitativas quanto para análises quantitativas. Sua seletividade, rápida resposta, facilidade de uso, tamanho compacto, instrumentação simples, curto tempo de análise e portabilidade são algumas das vantagens da técnica. Por isso, um número significativo de estudos fazem uso de sensores eletroquímicos para a detecção de metais pesados (2).

Com frequência, os sensores são modificados com materiais carbonáceos, como óxido de grafeno reduzido e nanotubos de carbono (11,12,13). Isso ocorre pois compostos carbonáceos contam com vantagens como alta capacidade de adsorção, grande área superficial, rápida taxa de transferência de elétrons, condução de eletricidade e propriedades hidrofílicas, tornando-os bastante sensíveis à presença de contaminantes, como metais pesados. Um dos materiais carbonáceos mais utilizados é o grafeno, obtido a partir da grafite, pois a produção de seus derivados, como óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, é de baixo custo (14).

A obtenção da grafite pode ser feita de duas formas: através da mineração ou da síntese a partir de petroquímicos que possuem pegadas energéticas e materiais significativas (15). Contudo, ambas as opções trazem problemas e devem ser questionadas. O uso da grafite natural nas mais diversas indústrias acarreta em inúmeros desafios ambientais, sociais e econômicos devido ao processo de mineração. Por exemplo, para se produzir uma tonelada de grafite natural para baterias, são necessários 11.000 MJ (mega Joules) de energia, tendo um potencial de aquecimento global de, aproximadamente, 5,3 toneladas de CO₂ equivalente (16,17). Além disso, o processo de beneficição, essencial para melhorar a qualidade da grafite natural, envolve produtos químicos, processos de utilização intensiva de energia e geração de resíduos, resultando na degradação do meio ambiente (18,19).

O uso da grafite sintética mitiga os impactos ambientais da mineração e da beneficiação, além de oferecer um produto de qualidade mais consistente. Sua produção é feita por tratamento de calor em materiais de carbono amorfo, como coque de petróleo, antracito, grafite sintética reciclada, negro de fumo ou grafite natural (20). Não existe muita pesquisa em relação à produção de grafite sintética, porém, sabe-se que, para sua produção a partir de petróleo são necessários tratamentos a temperaturas extremamente altas (em torno de 3.000 °C) e longos tempos de reação, muitas vezes durando por vários dias ou até semanas. Isso faz com que haja uma quantidade substancial de energia sendo utilizada, além de haver uma grande quantidade de emissões de carbono (entre 30 a 40% da massa é transformada em gases de efeito estufa) (15,21,22).

Portanto, apesar de os nanomateriais derivados da grafite contarem com diversas vantagens durante sua aplicação em técnicas eletroquímicas, é necessário levar em consideração todo o contexto no qual os mesmos estão inseridos. Visto que existe uma urgência em se desenvolver materiais a partir de outras fontes menos poluentes, este estudo traz uma proposta de material, também rico em carbono, mas derivado de fontes renováveis: o *hydrochar*.

Este material é produzido a partir de biomassas úmidas e é considerado um substituto mais ecológico quando comparado a fontes derivadas de petróleo, por exemplo, pois sua utilização conta com vantagens como a redução das emissões de CO₂, o controle da poluição, a utilização sustentável dos solos e o armazenamento de energia (23).

O uso do *hydrochar* em sensores eletroquímicos é relativamente recente e pouco explorada, com estudos sobre o tema começando a aparecer a partir de 2021 (24). Espro *et al.* (2021) (25) avaliaram o *hydrochar* produzido a partir de cascas de laranja em duas aplicações: a primeira como um sensor condutométrico para a detecção de dióxido de nitrogênio (NO₂), cujo limite de detecção (LOD) foi de 50 ppb e a segunda para a detecção de dopamina, cujo LOD foi de 180 n^omol L⁻¹. Ramachandran, Hong & Liao (2025) (26) utilizaram o *hydrochar* derivado de cascas de pistache para se detectar glucose (LOD 0,28 μ^omol L⁻¹) e lactato (LOD 0,37 μ^omol L⁻¹). Já Barreto *et al.* (2023) (27) utilizaram o *hydrochar* modificado com nanopartículas de cobre para a determinação simultânea de sulfato de hidroxicloroquina (HCS, do inglês *hydroxychloroquine sulfate*) e bisfenol A (BPA, do inglês *bisphenol A*).

Já com relação aos metais pesados, o *hydrochar* é mais comumente utilizado como adsorvente para remoção desses poluentes, seja do solo ou de águas residuais (28,29,30).

Dessa forma, a proposta deste trabalho baseia-se na quantificação dos metais pesados cádmio, chumbo, cobre e mercúrio em amostras de chás, especificamente dos chás verde e preto. Dentre os metais citados, é de suma importância que, especialmente o cádmio, o chumbo

e o mercúrio tenham suas presenças e quantidades monitoradas devido às suas relevâncias fisiopatológicas: a bioacumulação dessas substâncias em sistemas vivos pode resultar em severos danos aos órgãos vitais, nomeadamente nos sistemas nervoso e reprodutor, nos tecidos mucosos e no trato gastrointestinal (31).

Por isso, é de extrema necessidade o desenvolvimento tanto de técnicas que sejam capazes de identificar, quanto de ferramentas que consigam reverter, ou, no mínimo, conter, tais contaminações.

A identificação dos contaminantes é a primeira providência a ser tomada para que seja possível o desenvolvimento de uma estratégia eficaz que vise a contenção das contaminações dos solos cultiváveis e eventual descontaminação dos mesmos.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Contextualização Histórica

No final do século XVIII até meados do século XIX (1760 – 1840), profundas mudanças socioeconômicas passaram a acontecer na Inglaterra (32). Este período, denominado de Revolução Industrial, “denota o primeiro exemplo histórico do avanço de uma economia agrária dominada pela habilidade artesanal para uma economia dominada pela indústria e pela fabricação mecanizada” (33), sendo as mudanças tecnológicas seu principal aspecto (34).

Nesse período, houve a transição da mão de obra humana e animal para o uso de maquinários, novos processos de fabricação de produtos químicos e do ferro, aumento da eficiência da energia hidráulica e do uso da energia a vapor, além do desenvolvimento de novas máquinas. Além disso, também houve mudanças nas formas de organização industrial, desenvolveu-se um sistema educacional para capacitação e socialização das crianças, e constituiu-se uma burocracia governamental centralizada. Por fim, uma das mudanças mais expressivas foi a urbanização: até então, cerca de 80% da população do país trabalhava em pequenas fazendas, na área rural, e apenas 20% vivia em pequenas cidades. Contudo, com o advento das mudanças instauradas nesse período, cada vez mais os trabalhadores saíram do campo para morar nas cidades, estando, assim, mais próximos das fábricas nas quais trabalhavam (32,34).

A Revolução Industrial alterou para sempre a forma como o homem se relaciona com a natureza, indo de um sistema de manufatura de produção limitada, no qual os recursos naturais eram utilizados lentamente, apenas para suprir a necessidade humana, para um sistema industrial que visa o crescimento contínuo e ininterrupto, no qual a produção ocorre de maneira desenfreada, sendo necessárias grandes quantidades de matéria prima para suprir a produção em massa de mercadorias (35).

Com o aumento da produção, houve também o aumento na geração de resíduos, e, frequentemente, tais resíduos são descartados incorretamente, sendo jogados diretamente em corpos d’água e zonas terrestres, resultando em um problema global de contaminação ambiental (36,37). A literatura discute extensamente sobre essa problemática, chamando atenção para os resíduos industriais, que fazem uso de metais pesados (38,39). Esses efluentes industriais, por vezes, são utilizados como água para irrigação na agricultura e, além disso, muitos pesticidas e

fertilizantes utilizados para aumentar a produção de grãos são fontes importantes de poluição por metais pesados.

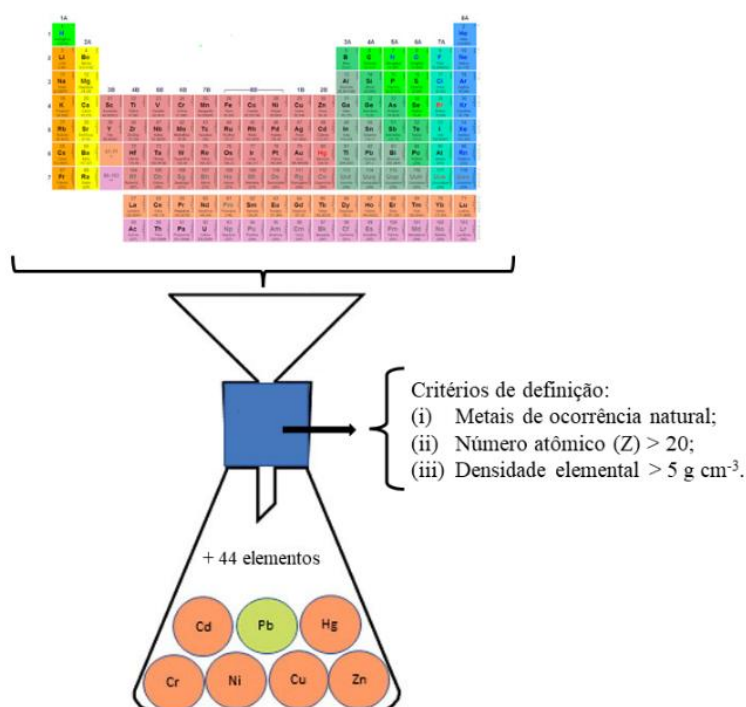
Desse modo, uma grande quantidade de metais pesados acaba se infiltrando nos solos e rios (8), resultando, então, em um acúmulo desses contaminantes nos ambientes naturais, e acarretando os diversos problemas ambientais enfrentados na atualidade.

2.2. Metais Pesados

O termo ‘metais pesados’ é bastante recorrente na literatura, e costuma referir-se a metais e metaloides que estão associados à poluição ambiental, toxicidade e efeitos adversos na biota. Contudo, a definição precisa do vocábulo apresenta divergências, principalmente nos quesitos de densidade, massa atômica relativa e número atômico. Ali & Khan (2018) (40) discorrem detalhadamente sobre as discrepâncias quanto ao uso da expressão, e propõem uma definição mais exata, de modo a padronizar e limitar o uso do termo ‘metais pesados’.

A definição proposta por eles, e a seguida neste trabalho, dita que “metais pesados são metais de ocorrência natural que possuem número atômico maior que 20 e densidade elemental superior a 5 g cm^{-3} ” (40).

Figura 1. Demonstração visual simplificada dos critérios de definição do termo ‘metais pesados’.



Fonte: Adaptado de Ali & Khan (2018) (40).

Conforme discorrido brevemente na introdução, metais pesados são componentes naturais do ambiente. Contudo, como resultado do aumento exponencial do uso de metais pesados em aplicações industriais, agrícolas, domésticas e tecnológicas, a exposição humana a essas substâncias tem aumentado drasticamente. Mesmo que a contaminação ambiental possa ser proveniente de ocorrências naturais, por meio da corrosão de metais, deposição atmosférica, erosão do solo e ressuspensão de sedimentos, a maior parte dessa poluição decorre de atividades antropogênicas, como operações de mineração e fundição, combustão de combustíveis fósseis, utilização agrícola, com a produção de pesticidas e fertilizantes, e uso doméstico (41,42).

Esses metais presentes no ambiente podem se infiltrar e se acumular no corpo humano por contato direto ou através da cadeia alimentar – processo conhecido como bioconcentração (8).

Este trabalho optou por fazer a determinação simultânea de quatro metais pesados, sendo eles: cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu) e mercúrio (Hg), quatro substâncias consideradas tóxicas que interferem significativamente na saúde humana, quando em altas concentrações (43,44).

Dentre os quatro metais citados, o cobre é o único considerado um metal essencial para o organismo, já que, em pequenas quantidades, é indispensável em diversos processos biológicos. Por outro lado, o cádmio, o chumbo e o mercúrio são considerados metais não essenciais, pois não desempenham nenhum papel em funções biológicas (43).

O cádmio é um metal de transição que faz parte do grupo 12 da tabela periódica, possui número atômico igual a 48 e massa atômica de 112,41 u – resultado da mistura de oito isótopos estáveis. Tem coloração branco acinzentada, além de ser um metal maleável, dútil e reativo, sendo resistente a corrosão, insolúvel em água e não inflamável. Na maioria dos compostos, é encontrado na forma de Cd^{2+} . Sua densidade a 20 °C é de 8,65 g cm⁻³ e seu potencial de redução ($\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}_{(s)}$) é de -0,40 E° (44).

A queima de combustíveis fósseis e o lixiviado, um efluente gerado em aterros sanitários, terrenos agrícolas e resíduos de mineração, contribuem na contaminação desse metal no ambiente (45). Ademais, mesmo com o uso do cádmio estando em declínio nos dias de hoje devido sua toxicidade, ele ainda é utilizado em pigmentos, estabilizadores de plásticos e ligas metálicas, nos processos de galvanoplastia que protegem o aço da corrosão e em cerâmicas (44,46).

Mesmo quando em pequenas quantidades, a exposição ao cádmio afeta tanto humanos quanto animais, e pode causar dano aos rins, fígado, sistemas cardiovascular e esquelético, deterioração da visão e audição, neurovirulência, diabetes, além de contar com fortes efeitos

mutagênicos e teratogênicos e causar adversidades tanto na reprodução feminina como masculina, afetando a gravidez ou o seu resultado. Este último deve-se às alterações na expressão de muitos genes no embrião, levando à metilação aberrante dos mesmos (8,44,47,48).

O chumbo, por sua vez, é um elemento químico de número atômico 82, massa atômica igual a 207,20 u, com densidade de $11,30 \text{ g cm}^{-3}$ a 20°C , e que pode ser encontrado no grupo 14 da tabela periódica. Conta com propriedades como maciez, maleabilidade, ductilidade, baixa condutividade e resistência a corrosão, o que dificulta a sua utilização de ser abandonada, apesar de ser altamente tóxico (49,50).

A exposição humana no caso do chumbo ocorre principalmente em ocupações que envolvam o uso dessa substância, como por exemplo, nos processos industriais de fundição e combustão do chumbo, em olarias e em construção de barcos, reciclagem de baterias, impressão de livros, etc. (49). Contudo, a poluição ambiental ainda é um fator importante, já que esse metal adentra no corpo humano por meio de ingestão ou inalação (51).

Tal qual o cádmio, o chumbo se acumula nos órgãos e tecidos, pois não existem mecanismos excretores que consigam eliminar esses metais. O que implica que a concentração de ambos aumenta conforme o avanço da idade (50).

São muitas as consequências causadas pela exposição ao chumbo. Os efeitos negativos à saúde podem ser tanto agudos como crônicos, visto que esse metal se acumula no sangue, nos ossos e em órgãos como rins, fígado, cérebro e pele. Esse acúmulo afeta funções do sistema reprodutivo, estando associado a abortos espontâneos, e dos sistemas hepático, endócrino, imune e gastrointestinal, além de causar efeitos neurotóxicos (51,52).

O último metal não essencial a ser discutido é o mercúrio. Na tabela periódica, ele pode ser encontrado no grupo 12, próximo ao cádmio, possuindo número atômico de 80 e massa atômica igual a 200,59 u. Sua densidade relativa a 20°C é de $13,55 \text{ g cm}^{-3}$ (53,54), sendo o metal mais denso dentre os quatro utilizados para essa pesquisa. Esse metal é considerado um contaminante tóxico, persistente e móvel, devido sua volatilidade, podendo ser transportado em massas de ar por longas distâncias (55).

Devido suas atividades química e biológica particularmente fortes e da sua variabilidade quanto ao estado físico – podendo ser encontrado tanto em forma líquida, quanto em forma sólida –, o mercúrio é considerado um elemento químico um tanto peculiar (56). Ele pode ser encontrado em três diferentes formas químicas: mercúrio elemental (metálico), orgânico e inorgânico (57).

O mercúrio elemental (Hg^0) pode ser encontrado em termostatos, termômetros, amálgamas dentárias e em tintas de látex. Este estado de oxidação zero representa o único metal

encontrado em forma líquida à temperatura ambiente. Quando inalado, consegue atravessar a barreira hematoencefálica, sendo rapidamente oxidado a Hg^{2+} intracelularmente, ficando retido nas células cerebrais por anos (57).

O mercúrio inorgânico (sal de mercúrio) é encontrado em laxantes, produtos cosméticos, diuréticos e antissépticos. Em contrapartida, o mercúrio orgânico é a forma mais perigosa e comum de exposição. Este é regularmente encontrado na forma de metil-mercúrio (MeHg) ou etil-mercúrio e já foi detectado em diversas fontes, como em peixes, aves de criação, inseticidas, fungicidas e vacinas que contenham timerosal. A exposição mais frequente é proveniente do consumo de peixes que contenham o MeHg e da utilização profilática de vacinas que contenham o timerosal (57,58).

Mesmo que existam formas naturais de introdução do mercúrio ao ambiente (a partir de vulcões e incêndios florestais), estudos mostram que as fontes antropogênicas de liberação do metal na atmosfera são as principais formas de contaminação da natureza. Tais fontes incluem: indústrias de ferro e aço, cimento, ouro, fundição de metais não ferrosos e indústrias de produção direta do mercúrio. Além do que já foi citado, o metal também é utilizado durante a produção de soda cáustica, gás cloro, na extração de prata e ouro, em componentes de baterias e em barômetros (59,60).

À nível celular, a exposição ao mercúrio está associada com mudanças nas estruturas macromoleculares, dano ao DNA, alterações na permeabilidade da membrana, indução de estresse oxidativo e disfunção mitocondrial. Ademais, estudos mais recentes sugerem que a exposição crônica, mesmo que em baixas concentrações, pode causar toxicidade cardiovascular, reprodutiva e de desenvolvimento, neurotoxicidade, nefrotoxicidade, imunotoxicidade e carcinogenicidade (61,62).

Por fim, o cobre é um metal de transição de número atômico 29, massa atômica igual a 63,54 u e densidade relativa a 20 °C de 8,95 g cm⁻³ (63). Ele é encontrado no corpo humano em concentrações entre 100 – 150 mg, e é considerado um componente estrutural e/ou cofator essencial para enzimas como *citocromo c oxidase*, *ceruloplasmina*, *lisil oxidase*, *tirosinase*, entre outras. Essas enzimas cobre-dependentes estão envolvidas em reações redox e participam de importantes vias bioquímicas, como no metabolismo energético, defesa oxidativa, no metabolismo do ferro, na reticulação do colágeno e da elastina e nas sínteses de noradrenalina e melanina (64,65,66).

Tanto o excesso quanto a deficiência do cobre no organismo podem afetar as funções celulares, portanto sua homeostase em células e tecidos é altamente regulada por uma complexa rede de mecanismos complementares. O cobre é acumulado no cérebro para uso metabólico, e

é encontrado especialmente na massa cinzenta, mas também na massa branca. A alteração em sua homeostase está associada com envelhecimento e doenças neurodegenerativas (65,67).

Dentre suas características físicas, destacam-se sua boa condutibilidade, tanto de calor quanto de eletricidade, além de ser relativamente resistente a corrosão, macio, maleável e dúctil. Essas características, somadas às propriedades que se assemelham às do ouro e da prata, fazem com que esse metal seja o terceiro mais utilizado no mundo. O cobre pode ser encontrado em diversos eletrônicos e fiações, utensílios de cozinha, também sendo utilizado como pigmento e misturado com outros metais para formar ligas metálicas (65,68,69,70).

Em altos níveis, o cobre causa poluição ambiental e é tóxico tanto para plantas quanto para animais. Tal poluição pode se dar por meios naturais e antropogênicos, incluindo principalmente indústrias que fazem o uso do metal ou de seus compostos, mineração de cobre, combustão de combustíveis fósseis e resíduos, águas residuais domésticas, aterros sanitários, produção de fertilizantes fosfatados, produção de madeira, vulcões, poeiras transportadas pelo vento, incêndios florestais e decomposição da vegetação (69).

Quando em excesso no corpo humano, o cobre pode causar sintomas como gosto metálico na boca, salivação, resultar em dano aos rins e fígado, irritação estomacal e intestinal, fortes dores de cabeça e dificuldade na respiração, alergia, insônia, anemia, fibromialgia e, em casos mais graves, pode ocorrer colapso circulatório, convulsão e coma sucedidos de morte (68,70).

A Tabela 1, a seguir, sintetiza os efeitos tóxicos causados pelos quatro metais aqui discutidos, e complementa as informações previamente descritas.

Tabela 1. Efeitos tóxicos de alguns metais pesados à saúde humana.

Metal Pesado	Efeitos Tóxicos
Cádmio (Cd)	Carcinogênico, mutagênico, disruptor endócrino, dano aos pulmões, ossos frágeis, afeta a regulação do cálcio em sistemas biológicos.
Chumbo (Pb)	Em crianças, a exposição em excesso compromete o desenvolvimento, inteligência reduzida, perda de memória a curto prazo, deficiências no aprendizado e problemas de coordenação, risco de doença cardiovascular.
Cobre (Cu)	Dano aos rins e ao cérebro, pode causar cirrose no fígado e anemia crônica, irritação intestinal e estomacal.
Mercúrio (Hg)	Doenças autoimunes, depressão, sonolência, fadiga, queda de cabelo, insônia, perda de memória, tremores, dano cerebral, insuficiência pulmonar e renal.

Fonte: Adaptado de Dixit *et al.* (2015) (37).

Existem diversas formas de se detectar esses íons metálicos, que podem ser divididas em três categorias principais: técnicas de detecção espectroscópicas, técnicas de detecção ópticas e técnicas de detecção eletroquímicas (71).

São exemplos de técnicas espectroscópicas: espectroscopia de absorção atômica, espectroscopia de emissão atômica, espectrometria da massa por plasma acoplado indutivamente e espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio. Apesar de sensíveis, esses métodos requerem operações complexas, necessitando de procedimentos de pré-tratamento, são de alto custo, devido ao alto valor dos instrumentos utilizados, além de serem processos que demandam um alto tempo de análise (71,72).

Nos métodos ópticos de detecção, os íons metálicos podem ser determinados por métodos convencionais de espectrometria de absorção, reflexão ou luminescência. Frequentemente são utilizados reagentes cromogênicos seletivos e corantes indicadores, que reagem com um íon metálico específico. Ademais, as fibras ópticas e dispositivos do tipo capilar também podem ser utilizados para a detecção de íons metálicos. O contratempo na utilização desse método é que, dependendo da técnica utilizada, a sensibilidade e a acurácia do resultado podem ser baixas, pode haver um longo tempo de resposta e algumas delas se utilizam de processos operacionais complexos (71,72).

As técnicas eletroquímicas, por sua vez, têm um bom custo-benefício, não requerem altos tempos de análise, são fáceis de serem utilizadas, além de confiáveis e adequadas para aplicações *in situ*. Dentre as técnicas, pode-se citar a amperometria, potenciometria, impedância e a voltametria. Essas técnicas eletroquímicas requerem procedimentos simples, além de contarem com um baixo tempo analítico, quando comparadas às técnicas espectroscópicas (71).

2.3. Chás

Dentre as bebidas não alcoólicas mais populares, o chá é, com certeza, a segunda mais barata e consumida, ultrapassando a marca de dois bilhões de xícaras bebidas diariamente ao redor do mundo, ficando atrás apenas da água (73,74). São mais de três bilhões de pessoas, espalhadas ao redor de 160 países que apreciam a bebida, por isso, para atingir a demanda do mercado global, cerca de 2,9 bilhões de toneladas de chá são produzidas anualmente, com seu valor avaliado em, aproximadamente, 200 bilhões de dólares em 2020, e com estimativa de atingir a marca dos 318 bilhões de dólares até 2025 (73,75).

Na China, desde 2015, devido ao aumento da popularidade e do grau de reconhecimento público em relação ao consumo de chás, houve o surgimento de uma nova indústria,

denominada de novos chás ou chás modernos. Essa indústria emergente trouxe uma gama de “novas bebidas à base de chá”, e tem entusiasmado os consumidores mais jovens, já que é um campo inovador que se utiliza de chás tradicionais como seu ponto de partida, combinando-os com outros ingredientes, como leite, frutas frescas, cremes e flores, moldando harmoniosamente sabores e funções divergentes (74,76).

Apesar da transformação recente pela qual a indústria do chá está passando, o consumo da infusão na China é uma prática ancestral, cujas origens ultrapassam o alcance da História, e adentram o reino das lendas. A fábula chinesa inicia-se com o Imperador Shen Nong (2737 – 2697 a.C.) que, para preservar a saúde de seus súditos, decretou que a água deveria ser fervida antes do consumo. Um dia, ao ser servido de água morna, algumas folhas, sopradas pelo vento, acidentalmente caíram dentro de seu copo. O aroma agradou ao Imperador, que bebeu a infusão. O sabor não apenas o encantou, como também o fez sentir revigorado. Com isso, o consumo da bebida foi introduzido à nobreza chinesa e gradualmente se espalhou por todo o Império (77,78).

As folhas eram provenientes da planta hoje conhecida como *Camellia sinensis*. Pertencente à família *Theaceae*, esse arbusto perene é nativo do sul e sudeste da Ásia, especialmente da China Continental, mas nos dias de hoje, é cultivado ao redor do mundo em regiões tropicais e subtropicais, visto que é uma planta se adapta bem a áreas úmidas e quentes. Sua temperatura ótima de crescimento está na faixa dos 20 – 25 °C, o valor ideal de precipitação anual é superior a 1000 mm, e seu solo de cultivo deve ser livre de calcário e com boa drenagem (8,79).

Figura 2. A) *Camellia sinensis* em aquarela, século XIX. **B)** Flor da planta *Camellia sinensis* em uma plantação, Darjeeling, Índia.

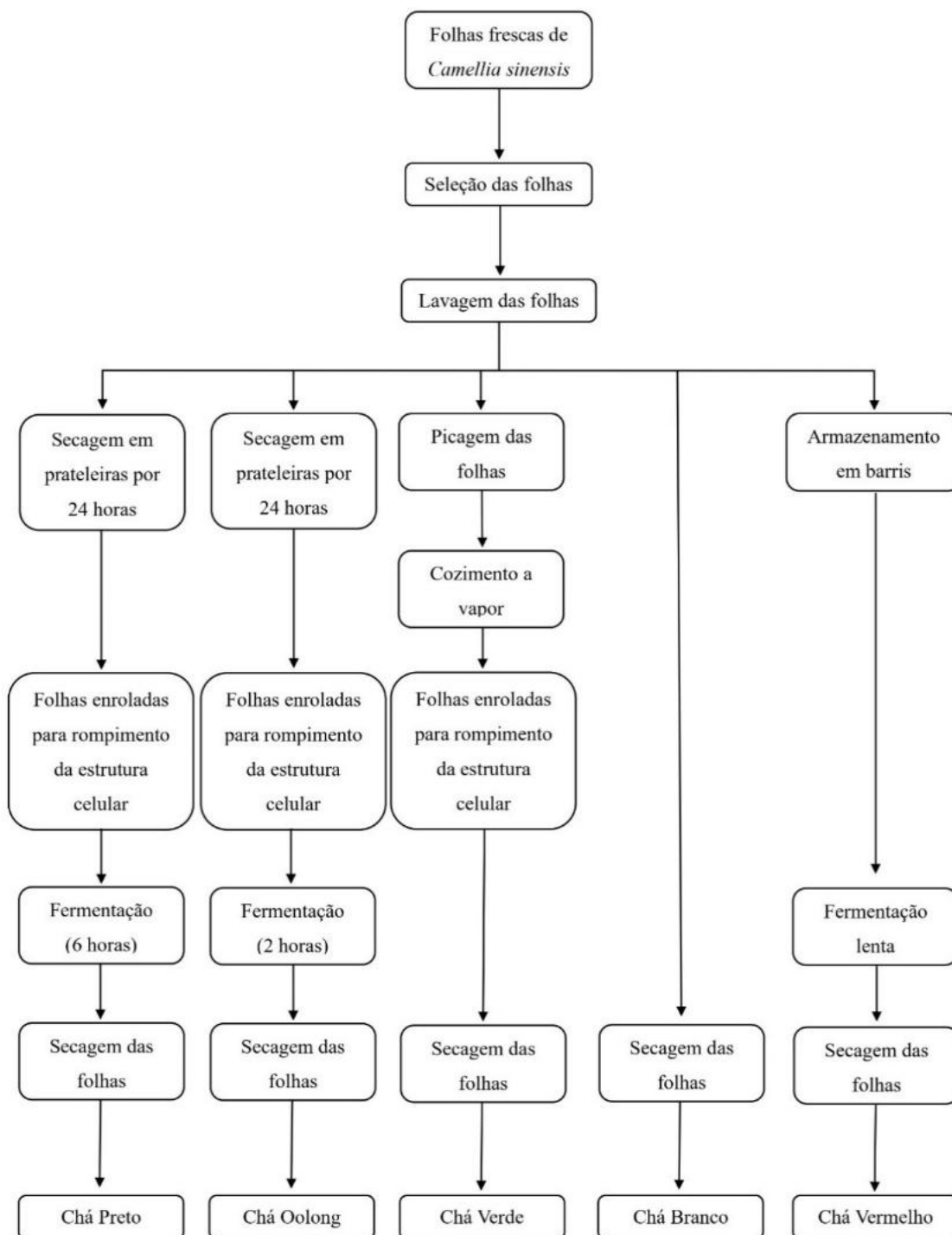


Fonte: **A)** Saberi, 2010 (78). **B)** Weir, 2022 (77).

A *Camellia sinensis* é responsável pela produção de diversos chás. O local no qual a planta cresce e o processamento ao qual são submetidas as folhas são responsáveis pelas

variações na aparência e no sabor dessas infusões. Os principais tipos de chá provenientes desse arbusto são os chás verde (japonês e chinês), preto (indiano), preto chinês (oolong), branco e vermelho (80). O processo de obtenção de cada uma dessas variedades está disposto no esquema abaixo.

Figura 3. Etapas do processamento dos chás derivados da *Camellia sinensis*.



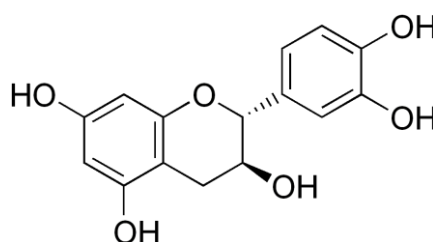
Fonte: adaptado de Silva & Costa, 2011 (80).

Além das diferenças no sabor e na aparência dessas bebidas, cada uma delas proporciona diferentes benefícios à saúde de seus consumidores. Isso se dá devido a presença dos fitoquímicos bioativos da planta, como catequinas, ácidos fenólicos, flavonoides, alcaloides, aminoácidos livres e pigmentos. Esses compostos são transferidos para a infusão durante o seu preparo, pois cerca de 30% deles são considerados componentes solúveis. Esse valor, entretanto, pode variar de acordo com a qualidade do solo de cultivo, condições climáticas, cepa genética, região geográfica, dentre outros. Porém, o fator que causa maior impacto na concentração desses compostos é o processamento das folhas após a colheita: há, por exemplo, uma etapa denominada rolamento, na qual as folhas frescas da *Camellia sinensis* são enroladas e torcidas, de modo a quebrar as paredes celulares, facilitando a liberação dos polifenóis (75,77,81).

Polifenóis são um grupo de componentes que incluem os ácidos fenólicos, os flavonoides e as catequinas. Os polifenóis são os principais constituintes do chá, representando entre 20–35% do seu peso seco, e podem ser definidos como um grupo de compostos bioativos que estão presentes em alimentos de origem vegetal, sendo conhecidos por atuarem como preventivos de doenças degenerativas (75,82).

Dentre os polifenóis, as catequinas são o grupo predominante encontrado nos chás, compreendendo entre 60–80% do total presente na planta (75).

Figura 4. Estrutura química da catequina.



Fonte: adaptado de Abbas *et al.*, 2017 (81).

Das fontes vegetais que contêm catequinas, os chás estão entre uma das mais ricas, sendo o chá verde a principal delas. Dentre as catequinas, o composto (–)-epigallocatequina-3-galato (EGCG) é o mais abundante. Ele possui diversos benefícios à saúde humana, como efeitos anticâncer, antiobesidade, anticardiovasculares, anti-infecciosos, hepatoprotetores e neuroprotetores (83,84).

A literatura discorre extensamente sobre as propriedades dos chás. A tabela a seguir traz os principais componentes químicos dos chás verde e preto, e seus efeitos significativos.

Tabela 2. Componentes químicos do chá verde e do chá preto e seus efeitos significativos.

Componente principal	% no chá verde (m/m)	% no chá preto (m/m)	Importância funcional e provável modo de ação
Polifenóis	30 – 40	30 – 40	› Defesa contra insetos e outros animais.
Catequinas e galocatequina	30	9	› Adstringência; › Atividades antioxidantes; › Aumento do metabolismo de lipídios; › Efeitos antidiabéticos e insulíntrópicos.
Quatro principais epicatequinas e ésteres de ácido gálico: › (–)-epicatequina(EC), › (–)-epicatequina galato (ECG), › (–)-epigallocatequina (EGC) e › (–) epigallocatequina galato (EGCG)	6	23	› Atividade antioxidante → coleta de espécies reativas de oxigênio; › Preservação da atividade de enzimas antioxidantes; › Efeito hipotensivo; › Melhora da beta-oxidação e gasto de energia; › Proteção contra diabetes; › Regulação da pressão sanguínea; › Estímulo do sistema nervoso simpático pela inibição da degradação de noradrenalina.
Teaflavinas		4	› Coloração e qualidade do chá preto; › Forte antioxidante; › Inibição da atividade da lipase; › Diminuição da oxidação de LDL; › Propriedades anti-inflamatórias; › Prevenção de apoptose; › Atividade antidiabetogênica; › Aumento do gasto de energia; › Inibição da sintase de ácidos graxos.
Polifenóis simples	2	3	› Ação antioxidante → diminuição das espécies reativas de oxigênio.
Outros polifenóis	6	23	› Funções similares às catequinas e epicatequinas.
L-teanina	3	3	› Responsável pelo sabor umami; › Promoção da atividade das ondas cerebrais alfa.
Aminoácidos	3	3	› Aumento do sabor e aroma do chá.
Cafeína	3	3	› Relaxamento dos músculos lisos e manutenção da atividade cardíaca.

Outras metilxantinas	<1	<1	› Aumento da concentração de HDL e diminuição de LDL; › Relaxamento dos músculos lisos.
Minerais	5	5	› Prevenção do desgaste dental em humanos; › Melhora da atividade antioxidante.
Enzimas			› Oxidação enzimática de polifenóis.
Pigmentos			› Clorofilas são oxidadas a pigmentos pretos, resultando numa coloração escura de chá.
Compostos voláteis			› Responsáveis pelo aroma e sabor dos chás.

Fonte: Adaptado de Samanta (2022) (75), baseado nos trabalhos de Balentine, Wiseman & Bouwens (1997) (85); Liu & Huang (2015) (86); Zhou *et al.* (2017) (87); Zhen (2002) (88) e Khan & Mukhtar (2007) (89).

No trabalho publicado por Shang *et al.* em 2021 (81), foi realizada uma extensa revisão bibliográfica, que trouxe um entendimento atualizado dos benefícios do chá e de seus compostos para a saúde humana. Além dos efeitos já citados anteriormente, o estudo demonstra que os chás contam com ingredientes bioativos que são eficazes em aliviar a aterosclerose, proteger a função endotelial e inibir a agregação de plaquetas. Além disso, também foram encontradas evidências sugestivas que indicam que o consumo de chá diminui o risco de alguns tipos de câncer – como o de trato biliar, de mama, do endométrio, do fígado e da boca.

Ademais, foi citado um estudo no qual associou-se, principalmente, o EGCG à inibição de células cancerígenas *in vitro* e *in vivo*, graças à regulação de genes e proteínas associadas ao ciclo e proliferação celulares. Ainda na área oncológica, foram citados estudos nos quais os extratos dos chás verde e preto foram capazes de suprimir a migração e invasão de células cancerígenas, além de possivelmente poder causar inibição da angiogênese (81).

Portanto, apesar de a lenda chinesa atribuir ao primeiro consumo do chá como um acidente, a infusão disseminou-se ao redor do mundo e a ingestão da bebida se manteve por milênios, não apenas pelo sabor e aroma agradáveis, como também por todos os seus benefícios para a saúde humana.

Contudo, nos dias de hoje, muito tem se discutido na literatura sobre a presença de metais pesados nas folhas de chá (90,91,92,93,94,95,96). Por ser uma das bebidas mais consumidas do planeta, é importante avaliar se a presença dos metais causa risco à saúde humana.

Apesar de todos os estudos citados terem sido positivos para a presença de uma gama de metais pesados, apenas no ensaio de Zhang *et al.* (2018) (90) há uma correlação entre a

presença dos contaminantes e riscos à saúde humana: 38,46% das folhas de chá maduras analisadas tiveram um HI (do inglês *hazard index*, índice de perigo) superior a 1,0, indicando riscos para adultos que consumissem as infusões advindas dessas folhas, sendo os principais causadores dessas ameaças o manganês (Mn) e o alumínio (Al).

Esse mesmo estudo, entretanto, constatou que os metais chumbo (Pb), cobre (Cu), arsênio (As), mercúrio (Hg), cádmio (Cd) e crômio (Cr) foram encontrados em concentrações inferiores aos valores-limite padrão, tanto nas folhas de chá jovens quanto nas maduras (sendo esses valores-limite, respectivamente, 5,0; 30; 2,0; 0,3; 1,0 e 5,0 mg kg⁻¹) (90), sugerindo que os solos testados são seguros para uso como terras cultiváveis, e as folhas de chá, seguras para o consumo. A tabela abaixo dispõe as informações completas quanto aos dados encontrados no trabalho de Zhang *et al.* (2018).

Tabela 3. Metais e suas respectivas concentrações em folhas de chá e nos solos de cultivo correspondentes, Condado de Puan, China.

Metais	Concentração média no solo (mg kg ⁻¹)	Intervalo de concentração em folhas de chá jovens (mg kg ⁻¹)	Intervalo de concentração em folhas de chá maduras (mg kg ⁻¹)
Alumínio (Al)	106 × 10 ³	250 – 660	4300 – 10.400
Manganês (Mn)	214	194 – 1130	536 – 4610
Chumbo (Pb)	20,9	0,107 – 0,400	0,560 – 1,265
Cádmio (Cd)	0,09	0,012 – 0,092	0,040 – 0,087
Mercúrio (Hg)	0,012	0,014 – 0,085	0,043 – 0,089
Arsênio (As)	17,5	0,073 – 0,456	0,189 – 0,453
Crômio (Cr)	121	0,33 – 1,26	0,69 – 2,91
Níquel (Ni)	27,8	6,33 – 14,90	3,43 – 14,20
Cobre (Cu)	131,2	14,90 – 26,10	6,17 – 16,25
Zinco (Zn)	64	35,8 – 50,3	9,1 – 20,0

Fonte: adaptado de Zhang *et al.*, 2018 (90).

Vale ressaltar que a presença e concentração de metais varia de acordo com a localidade e das próprias diferenças geológicas dos solos utilizados para o cultivo. Por isso, Zhang *et al.* (2020), em um estudo mais recente, analisaram 22 tipos de solo e as folhas de chá correspondentes. Os resultados obtidos demonstram que diferentes solos contam com diferentes elementos e concentrações em sua constituição. Mas, mais que isso, o estudo demonstrou que a concentração de cádmio e manganês nas folhas de chá depende principalmente da concentração desses metais no solo; todavia, para os metais mercúrio, chumbo e o arsênio, outros fatores devem ser levados em consideração, como, por exemplo, o pH do solo: houve

um aumento da concentração desses metais nas folhas de chá conforme o pH do solo diminuía (91).

Ainda assim, o estudo determinou que o consumo da infusão não apresenta riscos à saúde (91), conclusão similar à chegada por Liu *et al.* (2021) (93), Ju *et al.* (2024) (94) e Yang *et al.* (2022) (96).

Entretanto, é importante levar em consideração que os estudos citados não exploram a possibilidade de que, a longo prazo e com o consumo frequente, os metais pesados presentes nas folhas de chá possam causar um efeito cumulativo no organismo humano, especialmente quando ocorre uma exposição simultânea de dois ou mais metais (97,98).

2.4. Eletroquímica

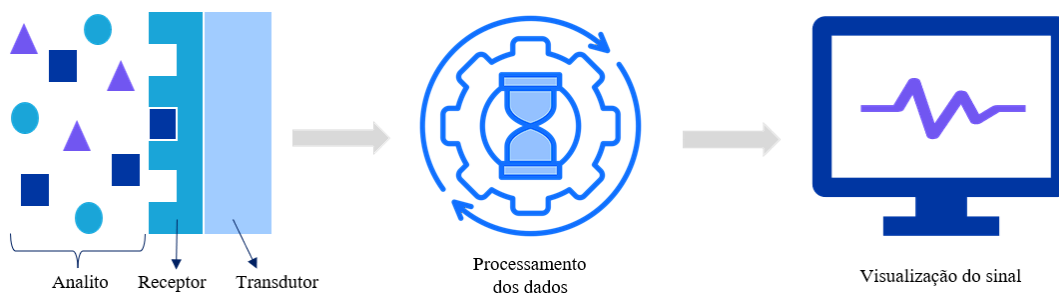
Chang & Goldsby (2013, p. 815) (99) determinam que:

A eletroquímica é o ramo da química que trata da conversão da energia elétrica em energia química e vice-versa. Os processos eletroquímicos envolvem reações redox (oxidação-redução) nas quais a energia liberada por uma reação espontânea é convertida em eletricidade ou em que a eletricidade é usada para forçar a ocorrência de uma reação química não espontânea.

São muitas as aplicações da eletroquímica no dia a dia, sendo uma delas os sensores. Sensores químicos, de acordo com a IUPAC (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*, União Internacional de Química Pura e Aplicada) são dispositivos que transformam dados químicos, como a concentração de um único componente ou até mesmo a análise completa da composição, em um sinal analiticamente utilizável (100).

De maneira geral, um sensor químico é constituído de duas unidades funcionais essenciais: um receptor e um transdutor físico-químico; porém, alguns sensores podem incluir um separador, que pode ser, por exemplo, uma membrana. Simplificadamente, o receptor transforma a informação química numa forma de energia que será medida pelo transdutor. O transdutor, por sua vez, é um aparelho capaz de transformar tal energia em um sinal analítico útil (100).

Figura 5. Esquema geral dos principais componentes de um sensor químico.



Fonte: própria autora.

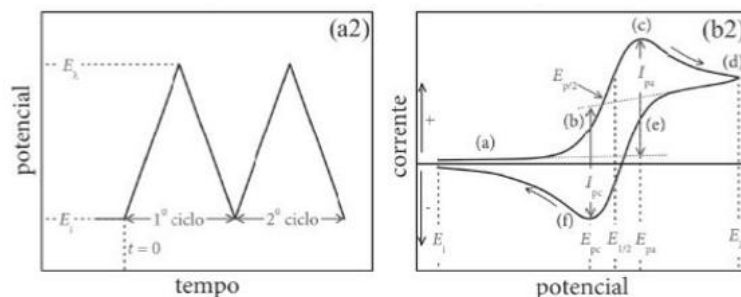
Os sensores eletroquímicos são, de longe, o tipo de sensor mais utilizado, pois, apesar de apresentarem algumas desvantagens, como corrosão do eletrodo e um certo atraso na transferência direta de elétrons (14), eles oferecem vantagens como um baixo limite de detecção (LOD, do inglês *limit of detection*), que podem chegar à escala de picomolar, rapidez e uso de equipamentos de baixo custo. Além disso, são fornecidos em uma variedade de formatos, que vão desde equipamentos de bancada até dispositivos portáteis totalmente integrados (101).

Para análises ambientais, os principais sensores eletroquímicos utilizados são os potenciométricos, condutométricos e os voltamétricos. Nos sensores voltamétricos, a corrente é medida a partir do controle do potencial do eletrodo indicador (eletrodo de trabalho), sendo que a resposta de corrente deste eletrodo é proporcional à concentração da espécie eletroativa presente. Esta técnica apresenta vantagens como elevada sensibilidade e precisão das determinações, capacidade de determinação simultânea de diferentes substâncias e rápido tempo de análise (102).

Esta pesquisa fez uso de duas técnicas voltamétricas: a voltametria cíclica (CV, do inglês *cyclic voltammetry*) e a voltametria de onda quadrada de redissolução anódica (SWASV, do inglês *square wave anodic stripping voltammetry*).

A voltametria cíclica é empregada para realização de diagnóstico dos processos redox (oxirredução) que ocorrem em uma determinada região de potencial. Ela consiste de um potencial inicial (E_i) até um potencial de reversão (E_λ). Ao atingir o E_λ , a varredura de potencial tem seu sentido revertido em direção ao E_i , mantendo-se a velocidade de varredura (103).

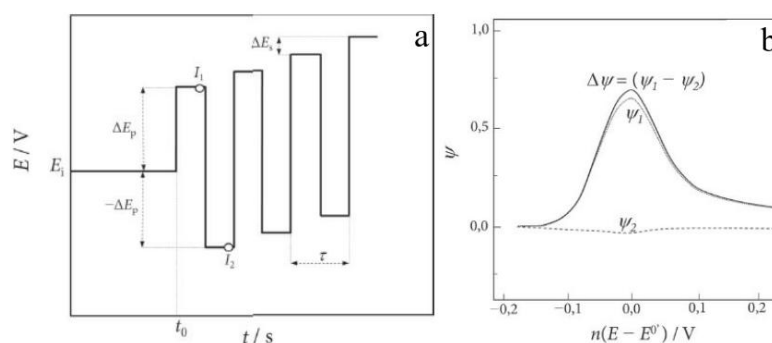
Figura 6. Variação do potencial no tempo durante a voltametria cíclica (a2) e perfil de corrente registrado em função do potencial, conhecido como voltamograma cíclico (b2). E_i : potencial inicial; I_{pa} : corrente de pico anódica; E_p : potencial de pico; $E_{1/2}$: potencial de meia-onda; $E_{p/2}$: potencial de meio pico em $I_{p/2}$ do par redox.



Fonte: Fatibello-Filho (2022) (103).

Já a SWASV é uma combinação de duas técnicas voltamétricas distintas. Quando há apenas a presença de traços do analito na amostra, as correntes de pico, muitas vezes, podem ser bastante pequenas e indistinguíveis dos ruídos. Para superar esse problema, a voltametria de redissolução anódica (ASV, do inglês *anodic stripping voltammetry*) é utilizada de modo a ampliar essas correntes, como no caso dos metais pesados, que podem ser eletroquimicamente galvanizados na superfície do eletrodo. Para tanto, é necessária uma fase de pré-concentração, na qual um potencial de deposição (E_d) é aplicado por um período predeterminado. Depois desse período, é realizada uma varredura voltamétrica, neste caso, utilizando-se a técnica de voltametria de onda quadrada (SWV, do inglês *square wave voltammetry*) (104).

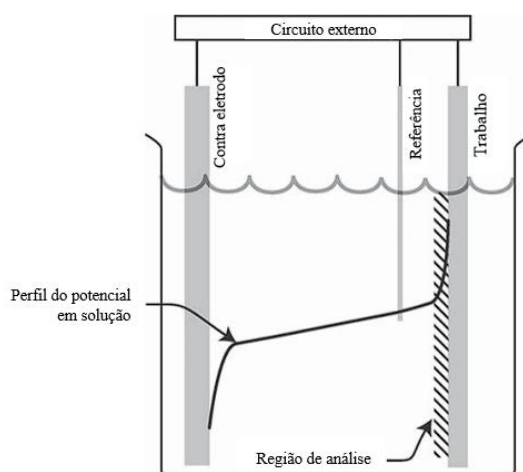
Figura 7. (a) Esquema de aplicação de potencial na SWV, no qual E_i é o potencial inicial aplicado por um tempo inicial t_0 , ΔE_p é o pulso direto, $-\Delta E_p$ é o pulso reverso de potencial, ΔE_s é o incremento da escada de potencial, τ é o período da escada de potencial e I_1 e I_2 são as correntes amostradas no final dos pulsos direto e reverso, respectivamente. (b) Voltamograma de onda quadrada típico para um processo irreversível; no qual Ψ_1 e Ψ_2 são, respectivamente, as correntes normalizadas do processo anódico (direto) e catódico (reverso), $\Delta\Psi$ ($\Psi_1 - \Psi_2$) é a corrente resultante, n é o número de elétrons, $(E - E^0)$ corresponde à escala de potencial normalizada.



Fonte: Fatibello-Filho (2022) (103).

O aparato no qual são conduzidos os experimentos eletroquímicos é chamado de célula eletroquímica. Ela consiste de dois ou três eletrodos, sendo eles o eletrodo de referência, o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho. O primeiro conta com uma grande área superficial e um potencial constante. Pode ser constituído de hidrogênio (H_2), calometano saturado (Hg/Hg_2Cl_2) ou prata-cloreto de prata ($Ag/AgCl$). O segundo, garante a estabilidade do eletrodo de referência e do sistema como um todo, podendo ser de ouro, carbono vítreo, platina, etc. Por fim, o terceiro é onde a reação de interesse acontece, por isso, suas condições são cuidadosamente controladas, de modo a detectar o analito. Sua área superficial é pequena, e é onde a variação do potencial ocorre. Pode ser constituído de platina (Pt), ouro (Au), mercúrio (Hg), carbono vítreo, etc. (104).

Figura 8. Célula eletroquímica de três eletrodos.



Fonte: Adaptado de Franklin *et al.* (2008) (104).

O eletrodo de trabalho pode ter sua superfície modificada, de forma a alterar e controlar sua seletividade e reatividade. As modificações são utilizadas para tornar a técnica mais sensível e adequada ao analito de interesse. Neste trabalho, testou-se uma nova modificação para a detecção simultânea de metais pesados: *hydrochar* modificado com nanopartículas de antimônio. Os tópicos a seguir descrevem, em detalhes, o motivo da escolha desses materiais.

2.5. *Hydrochar*

O carvão vegetal (em inglês, *char*) é um resíduo derivado de fontes renováveis e rico em carbono. Ele pode ser categorizado em duas classes diferentes, dependendo do processo de

produção, mecanismo de reação e características: o *biochar* convencional e o *hydrochar* (HDC). Enquanto o primeiro é produzido a partir de biomassas secas, com até 10% de umidade, o segundo é produzido a partir de biomassas úmidas (70–90% de umidade), como resíduos humanos, lamas de depuração, esterco, algas, etc. (105,106,107).

A tecnologia de conversão utilizada para transformar as biomassas úmidas em *hydrochar* é a carbonização hidrotermal (HTC, do inglês *hydrothermal carbonization*). Este é um processo termoquímico que se passa em um ambiente aquoso, sob temperaturas subcríticas que variam entre 180–350 °C e pressão autógena. Nessas condições, a água apresenta uma maior difusividade e menores viscosidade e tensão superficial, conseguindo penetrar com mais eficiência em materiais secos e hidrofóbicos. Ademais, a temperatura e pressão empregadas durante o processo fazem com que os resíduos orgânicos complexos, como a biomassa lignocelulósica, por exemplo, sejam quebrados em compostos orgânicos mais simples. Portanto, conforme há o aumento da temperatura na HTC, também há a quebra das ligações biopoliméricas, fazendo com que a água seja capaz de penetrar facilmente na estrutura porosa do sólido, decompondo a biomassa por reações de dissolução e pirólise (106,108,109).

Dessa maneira, a modificação dos resíduos sólidos através da HTC sintetiza o *hydrochar* com diferentes aplicações, dependendo das condições utilizadas durante o processo (106). São exemplos de aplicações: biocombustíveis sólidos (110,111), armazenamento de energia do hidrogênio (112,113), purificação de água (114,115), adsorção de toxinas (116), dispositivos eletroquímicos (117), entre outros.

A vantagem da HTC em relação aos métodos convencionais de preparo de *biochar* é devido a capacidade de converter biomassas úmidas em sólidos carbonáceos com rendimento relativamente elevado sem a necessidade de submeter a matéria-prima a nenhum tipo de pré-secagem ou pré-tratamento (118).

Os principais parâmetros que determinam e impactam as características do produto são o tempo de reação, a pressão, o tempo de residência e a proporção água/biomassa. O rendimento de massa do processo gira em torno de 40–70% – tendo sido reportado na literatura que, para os mesmos rendimentos de massa, a proporção de densificação de energia obtida pela carbonização hidrotermal é significativamente maior que a obtida através de outros processos de produção, como a torrefação (119).

O *hydrochar* também apresenta proporções de H/C e O/C mais baixas do que a biomassa bruta, que se dá devido a formação de H₂O e CO₂ através de reações de desidratação e descarboxilação. Essas reações resultam num material com elevado teor de carbono, com a superfície do *hydrochar* apresentando um maior grau de aromatização (reação química que

forma anéis aromáticos a partir de anéis não-aromáticos) com um maior número de grupos que contém oxigênio. Esses grupos ricos em oxigênio na superfície do material beneficiam a sua já boa afinidade com a água, podendo ser utilizado, por exemplo, para aumentar a capacidade de retenção de água do solo (119,120).

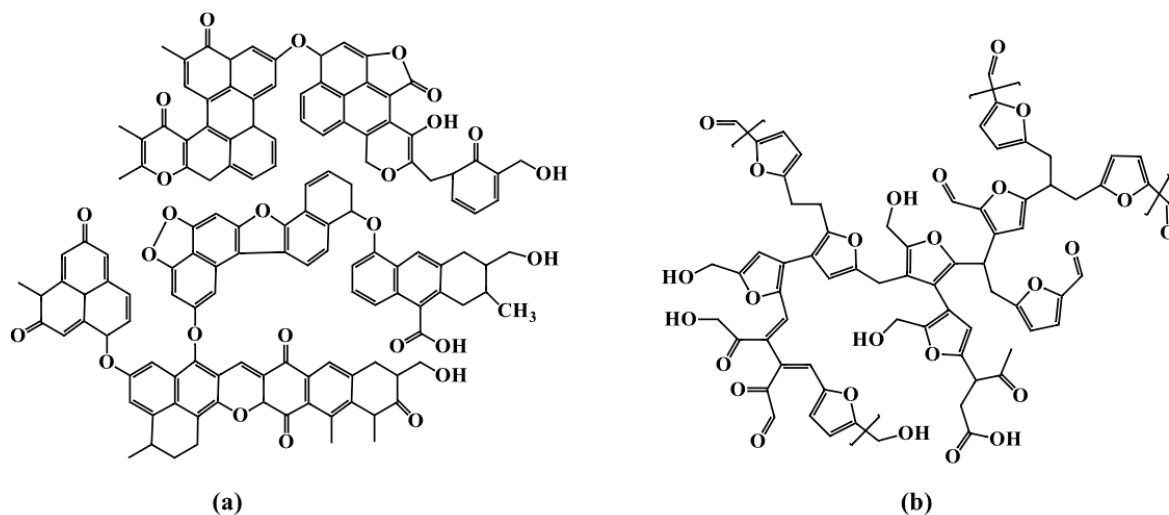
O tipo de matéria-prima tem uma grande influência na composição final e na performance do *hydrochar*. A celulose, a hemicelulose e a lignina são os três principais componentes em biomassas lignocelulósicas, e diferentes biomassas contam com diferentes proporções de cada um desses componentes (121).

Os mecanismos de formação do *hydrochar* a partir desses componentes se dá da seguinte forma: quanto a celulose, sua longa cadeia é degradada a compostos de menor massa molecular (oligômeros) e depois em glicose, que parcialmente se isomeriza em frutose. Consequentemente, os produtos da hidrólise passam por uma série de isomerização, desidratação e fragmentação, produzindo o intermediário furfural (5-HMF, ou 5-hudroximetilfurfural) e seus derivados. Esses produtos são submetidos a uma nova polimerização, além de uma reação de condensação combinada com uma condensação aldólica reversa e desidratação intermolecular, que formam o *hydrochar*. O *hydrochar* derivado de celulose apresenta uma estrutura poliaromática combinada com anéis polifurânicos e um núcleo hidrofóbico com a superfície hidrofílica (119).

De maneira similar, a hemicelulose (xilano) é primeiramente hidrolisada a monômeros (xilose), seguida pela formação do intermediário furfural, que é o precursor para a formação do *hydrochar* por polimerização. A superfície do *hydrochar* derivado de hemicelulose conta com um acúmulo de microesferas de diâmetros entre 1 e 5 μm (119).

Já os fragmentos de lignina são difíceis de serem dissolvidos e dispersos na fase aquosa, visto que a temperatura da HTC não é alta o suficiente (inferior a 377 °C para densidade da água de 954 kg m⁻³). É possível, entretanto, que uma fração da lignina consiga ser dissolvida na água a 200 °C. A complexidade da estrutura e a alta massa molecular da lignina tornam os mecanismos de reação bastante complicados. De maneira simplificada, a lignina dissolvida é decomposta por pirólise e desalquilação numa reação homogênea, gerando produtos fenólicos intermediários como siringóis, guaiacóis, catecóis e fenóis. Esses intermediários passam, então, por uma reação de reticulação e são repolimerizados em carvão fenólico. Por fim, a maior parte da lignina, que não pode ser dissolvida em água, é convertida a *hydrochar* poliaromático através de mecanismos de formação sólido-sólido semelhantes aos da pirólise (119).

Figura 9. Estruturas moleculares do *hydrochar* especuladas pelos estudos de Sevilla & Fuertas (2009) e van Zandvoort *et al.* (2013) (122,123).



Fonte: Shi *et al.* (2019) (124).

Este trabalho utilizou-se de *hydrochar* produzido a partir da borra de café. Sendo uma das bebidas mais populares do mundo, a literatura estima que para cada 1 kg de pó de café, sejam gerados cerca de 2 kg de borra de café. São mais de 2,4 bilhões de xícaras ingeridas diariamente, com o consumo global em 2023 chegando a 10,6 bilhões kg. Esse consumo exacerbado causa um problema com o descarte dessa borra de café, visto que não há uma demanda de mercado correspondente para ela. Dadas as circunstâncias, o destino final desse resíduo acaba sendo os aterros sanitários ou a incineração, o que decorre em desperdício de recursos e poluição ambiental (125,126,127).

A borra de café representa um potencial recurso pois possui um alto conteúdo orgânico, como, por exemplo, celulose (8,6–15,3 mg kg⁻¹), hemicelulose (36,7 mg kg⁻¹), lignina (33,6%) e proteína (13,7 mg kg⁻¹). A literatura tem investigado sua valorização e sua completa utilização para a produção de biodiesel, *bio-oil* e *biochar* – material carbonáceo que tem sido usado para a remoção de contaminantes como antibióticos, metais pesados e corantes devido sua superfície porosa e rica em grupos funcionais (125,128).

O descarte desse resíduo implica num custo significativo. No Reino Unido, por exemplo, o custo anual estimado para se descartar 500 mil toneladas de borra de café é em torno de £44,4 milhões. Mas, além disso, o manejo incorreto da borra de café acarreta em poluição significativa, contaminação ambiental e risco de emissão fugitiva de gases. A potencial liberação de substâncias residuais tóxicas, como a cafeína, tanina e fenóis, a liberação de

lixiviados e as emissões de gases de efeito estufa resultantes da decomposição da borra de café nos aterros sanitários tornam-na fitotóxica e nociva para o ambiente (129).

Portanto, os riscos atrelados ao descarte da borra de café no meio ambiente, somados a uma discussão que tem crescido cada vez mais – a da importância da economia circular (107,130) tornam necessário encontrar destinos mais adequados para os resíduos gerados pela ação humana, principalmente quando tais resíduos apresentam um potencial para se transformar num importante recurso renovável.

Transformar a borra de café em *hydrochar* agrega valor a esse resíduo, que pode ser utilizado nas mais diversas aplicações, tais quais as já citadas anteriormente. Entretanto, seu uso em aplicações eletroquímicas, como a desse trabalho, além de atribuir ao *hydrochar* uma finalidade mais adequada, também irá auxiliar na identificação e possível correção de outros problemas ambientais. Esta pesquisa utiliza o *hydrochar* meramente como uma forma de identificar a presença de metais pesados nos chás, mas, como o disposto por Zhang *et al.* (2020) (125), o *hydrochar* também já tem sido utilizado para remoção de contaminantes como os metais pesados graças a sua estrutura, que é favorável para tal.

2.6. Nanopartículas de Antimônio

A nanotecnologia é uma área emergente da ciência que inclui a síntese e o desenvolvimento de diferentes nanomateriais, cuja aplicação apresenta repercussões no mundo real (131,132). Seus processos combinam os atributos básicos das ciências biológicas, químicas e físicas, providenciando uma ligação entre a mecânica clássica e a mecânica quântica numa área cinza denominada de sistema mesoscópico (133).

Em nanoescala, são observadas novas ligações e propriedades nos nanomateriais, tal qual as nanopartículas. Nanopartículas (NPs) têm dimensão entre 1 e 100 nm, e podem ocorrer naturalmente no ambiente ou serem projetadas. Suas propriedades são variáveis, dependendo de seu tamanho e funcionalidades de superfície (133,134,135).

Dentre os aprimoramentos observados nas nanopartículas, pode-se citar uma melhoria em suas propriedades catalíticas, magnéticas, elétricas, mecânicas, ópticas, químicas e biológicas. Graças à alta razão superfície/volume, as NPs demonstram maior força, reatividade, mobilidade e capacidade de dissolução (135).

As nanopartículas podem ser categorizadas entre quatro grandes classes, dependendo de sua composição química. São elas: à base de carbono (nanofibras, nanotubos, etc.), à base de metal e óxido metálico (Ag, Cu, etc.), de base biológica (lipossomos, micelas, etc.) e à base de

compósitos. Também podem ser classificadas em orgânicas e inorgânicas na natureza – NPs orgânicas são biodegradáveis e incluem NPs poliméricas, carreadoras lipídicas, lipossomos e nanomateriais carbonáceos; já as NPs inorgânicas são as constituídas por metais e óxidos metálicos, como óxido de prata, de zinco, etc (135).

Devido suas características distintas, as nanopartículas são adequadas para uma gama de aplicações em diversos campos, que incluem segurança alimentar, energia sustentável, catálise, transportes, medicina, ciência ambiental, biorremediação, entre outros (135).

O uso de nanopartículas em sensores eletroquímicos tem crescido cada vez mais. Isso tem ocorrido porque, quando não modificado, o sensor, muitas vezes, falha em conseguir detectar traços do analito de interesse, visto que o eletrodo não conta com nenhum tipo de sensibilidade e seletividade. Ao se integrar nanomateriais em sua superfície, esse problema é ultrapassado (136).

O uso de nanopartículas na superfície do eletrodo faz com que suas propriedades eletroquímicas e de biocompatibilidade sejam melhoradas, além de apresentar uma cinética do fluxo de elétrons muito mais rápida. Em adição, esses fatores permitem que o sensor eletroquímico detecte analitos únicos com uma maior seletividade e sensibilidade (136).

O uso de sensores com eletrodos a base de filme de antimônio (SbFE) foram apresentados pela primeira vez por Hocevar e colegas em 2007 (137) como um substituto tanto para os eletrodos a base de filme de bismuto (BiFE), apresentado por Wang *et al.* em 2000 (138), quanto para os eletrodos a base de mercúrio – utilizados para a detecção de metais pesados.

Os SbFEs apresentam características como sobretensão favoravelmente negativa de evolução de hidrogênio, ampla janela de potencial operacional, desempenho adequado em soluções ácidas ($\text{pH} \leq 2,0$) e um sinal de remoção muito pequeno para o próprio antimônio em algumas condições. E, apesar de o antimônio não fazer parte do grupo de “elementos verdes”, sua toxicidade é notavelmente inferior à do mercúrio (139).

O antimônio (Sb) é um metaloide de coloração branco-acinzentada, quebradiço e não maleável. Ele apresenta baixo potencial elétrico (0,21 V) e sua resistividade elétrica a 25 °C é de $0,4 \mu\Omega \text{ m}$ (140). Em forma de nanopartículas, por outro lado, o Sb conta com algumas melhorias em suas características, como por exemplo: propriedades mecânicas melhoradas, forte propriedade de absorção para impurezas metálicas, maior resistência à abrasão e condutividade de prótons mais elevada ($2,89 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) (141).

Apesar de a literatura estar bem estabelecida com o uso das nanopartículas de antimônio em aplicações eletroquímicas, não foram encontrados trabalhos que as associassem ao

hydrochar. O mais próximo encontrado foram três artigos associando as SbNPs a materiais carbonáceos (nanotubos de carbono e óxido de grafeno reduzido), dois dos quais foram realizados por este grupo de pesquisa (142,143,144).

Portanto, pode-se afirmar que o compósito de *hydrochar* modificado com nanopartículas de antimônio (HDC-SbNPs) surge como uma nova alternativa nas modificações de superfície dos eletrodos para a detecção de metais pesados.

2.7. Sensores na Detecção de Metais Pesados

Conforme evidenciado ao longo deste trabalho, os metais pesados estão amplamente inseridos cotidiano, o que têm causado significativos problemas ambientais e afetado a saúde humana devido suas características de toxicidade e efeitos adversos. Dada a sua relevância, muitos estudos são direcionados à identificação desses contaminantes no ambiente, a fim de se monitorar a presença deles nos ambientes naturais, e intervir quando necessário.

Muitos ensaios dedicam-se em detectar e quantificar a presença dos metais pesados em águas de diferentes fontes, já que a água é um destino comum quando está se descartando efluentes, tanto industriais quanto domésticos.

Exemplificando, o estudo conduzido por Teodoro e colaboradores (2019) (145) fez uso de uma nanoarquitetura híbrida verde composta por óxido de grafeno reduzido (rGO), *nanowhiskers* de celulose (CNW, do inglês *cellulose nanowhiskers*) e nanofibras eletrofiadas de poliamida 6 (PA6) para se detectar a presença do íon metálico mercúrio em águas fluvial e da torneira. Com essa modificação no sensor eletroquímico, foi possível alcançar um LOD de $5,2 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$.

Há também o ensaio realizado por Taghdisi *et al.* (2016) (146), que fabricaram um aptasensor eletroquímico para a detecção do íon Pb^{2+} . Este biossensor foi baseado em nanopartículas de ouro (AuNPs), estruturas em laço (*hairpin*) da cadeia complementar do aptâmero (pequena sequência de DNA ou RNA que se liga a moléculas específicas) (CS) e tionina, e mostrou-se altamente seletivo para o íon metálico chumbo. Ele foi utilizado para a detecção do Pb^{2+} em água da torneira, com um LOD de $326 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, e no soro sanguíneo, cujo LOD foi de $537 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$.

De modo similar, o trabalho publicado em 2022 por Nourbakhsh *et al.* (147), propõe um eletrodo de grafite (GE, do inglês *graphite electrode*) modificado com nanoplaquetas de grafeno (GrNPs, do inglês *graphene nanoplates*) e nanopartículas de prata (AgNPs) para a determinação simultânea dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em água da torneira, cujos limites de detecção alcançados

chegaram a 5,0; 1,0 e 4,1 ng L^{-1} . Além disso, eletrodo foi capaz de detectar os íons metálicos zinco e mercúrio, mas seus LOD não foram determinados.

Por fim, o ensaio de Rahman *et al.* (2019) (148) desenvolveu um sensor para a detecção eletroquímica do Hg^{2+} em meio aquoso. Para isso, um eletrodo de platina (Pt) foi modificado com óxido de grafeno (GO, do inglês *graphene oxide*) e nanofios de prata (AgNW, do inglês *silver nanowires*). Tal sensor, em condições otimizadas, teve seu LOD definido em $\sim 0,1 \text{ nmol L}^{-1}$.

Tabela 4. Sensores eletroquímicos e suas respectivas modificações para a detecção de metais pesados em água.

Modificação do sensor	Contaminantes analisados	LOD	Aplicação	Referência
PA6/CNW:rGO	Hg^{2+}	$5,2 \text{ nmol L}^{-1}$	Águas fluvial e da torneira	(145)
Apt/CS/AuNPs	Pb^{2+}	326 pmol L^{-1} e 537 pmol L^{-1}	Água da torneira e soro sanguíneo	(146)
AgNPs/GrNPs/GE	Cd^{2+} Pb^{2+} Cu^{2+}	$5,0 \text{ ng L}^{-1}$ $1,0 \text{ ng L}^{-1}$ $4,1 \text{ ng L}^{-1}$	Água da torneira	(147)
GO-AgNW	Hg^{2+}	$\sim 0,1 \text{ nmol L}^{-1}$	Água da torneira	(148)

Fonte: própria autora.

Como aludido durante a revisão bibliográfica deste trabalho, o chá é a bebida mais consumida do mundo após a água. Seu consumo não é inerentemente prejudicial à saúde, contudo, com o aumento exponencial de poluentes (como os metais pesados) no ambiente, e consequente bioacumulação excessiva desses metais em plantas de interesse econômico, há uma crescente preocupação em como a saúde humana será afetada a longo prazo.

Dessa forma, considerando a necessidade de avaliar se as técnicas analíticas, nomeadamente as técnicas eletroquímicas, apresentam bons resultados quando utilizadas para avaliar amostras de chá, na literatura está cada vez mais comum encontrar estudos que façam tal consideração.

Um desses estudos, por exemplo, foi publicado por Huang *et al.* (2023) (149), e utilizou um eletrodo de carbono vítreo (GCE, do inglês *glassy carbon electrode*) modificado com óxido de grafeno reduzido (rGO, do inglês *reduced graphene oxide*), nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *multiwalled carbon nanotubes*) e nanopartículas de ouro (AuNPs) para a detecção de Pb^{2+} em amostras de chá. O sensor desenvolvido apresentou um LOD de $7,1 \times 10^{-6} \text{ nmol mL}^{-1}$.

Já Tan *et al.* (2020) (150) realizaram a detecção simultânea dos metais Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} em amostras de amendoim, cacho de uvas e chá. Para tanto, desenvolveu-se um nanocompósito baseado em grafeno fluorado (FGP, do inglês *fluorinated graphene*) e *nanocages* de ouro (AuNC), cujos LODs foram de 0,08; 0,09; 0,05; 0,19 e 0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os íons Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} , respectivamente.

Em estudo publicado por Annavaram e colaboradores (2022) (11), testou-se o MoS_2 (dissulfeto de molibdênio) e o compósito $\text{MoS}_2@\text{rGO}$ para análise da presença do íon metálico mercúrio (Hg^{2+}) em amostras de chá verde. O sensor proposto atingiu os LODs de $2,12 \times 10^{-7} \mu\text{g mL}^{-1}$ para o MoS_2 e $1,21 \times 10^{-9} \mu\text{g mL}^{-1}$ para o $\text{MoS}_2@\text{rGO}$.

O último trabalho a ser citado foi realizado por este grupo de pesquisa. Nunes, Silva & Cesarino (2020) (143) desenvolveram um sensor eletroquímico a base de rGO e nanopartículas de antimônio (SbNPs) para a detecção dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} em amostras de chá de camomila. Foram realizadas tanto a detecção simultânea quanto a individual. Para a determinação simultânea, foram encontrados LODs de 70,03 $\eta\text{mol L}^{-1}$ para o íon cádmio e 45,50 $\eta\text{mol L}^{-1}$ para o íon chumbo. Já a determinação individual atribuiu ao íon cádmio um LOD de 20,50 $\eta\text{mol L}^{-1}$ e ao íon chumbo um LOD de 2,01 $\eta\text{mol L}^{-1}$.

Tabela 5. Sensores eletroquímicos e suas respectivas modificações para a detecção de metais pesados em chás e alimentos.

Modificação do sensor	Contaminantes analisados	LOD	Aplicação	Referência
rGO/MWCNT/AuNPs	Pb^{2+}	$7,1 \times 10^{-6} \eta\text{mol mL}^{-1}$	Chás variados	(149)
FGP/AuNC	Zn^{2+} Cd^{2+} Pb^{2+} Cu^{2+} Hg^{2+}	0,08 $\mu\text{g L}^{-1}$ 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$ 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ 0,19 $\mu\text{g L}^{-1}$ 0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$	Amendoim, cacho de uvas e chá	(150)
MoS_2 $\text{MoS}_2@\text{rGO}$	Hg^{2+}	$2,12 \times 10^{-7} \mu\text{g mL}^{-1}$ $1,21 \times 10^{-9} \mu\text{g mL}^{-1}$	Chá verde	(11)
rGO-SbNPs	Cd^{2+} (simultânea) Pb^{2+} (simultânea) Cd^{2+} (individual) Pb^{2+} (individual)	70,03 $\eta\text{mol L}^{-1}$ 45,50 $\eta\text{mol L}^{-1}$ 20,50 $\eta\text{mol L}^{-1}$ 2,01 $\eta\text{mol L}^{-1}$	Chá de camomila	(143)

Fonte: própria autora.

Fica evidente, então, o destaque que a temática dos metais pesados apresenta na literatura, ratificando as informações trazidas durante a introdução desse trabalho.

Ainda durante a introdução, discorreu-se sobre o uso do *hydrochar* em sensores eletroquímicos, evidenciando que esta é uma aplicação relativamente nova, que se iniciou a partir de 2021. Chama-se atenção quanto ao fato de que os estudos citados (25,26,27) visam detectar a presença de substâncias como dopamina, glucose, lactato, sulfato de hidroxiclороquina e bisfenol A – nenhum dos quais são metais pesados.

Desse modo, a utilização do *hydrochar* como uma possível modificação de sensores eletroquímicos utilizados para a detecção de metais pesados se apresenta como uma novidade, devendo ser explorada mais profundamente.

3. Objetivos

Este estudo tem como objetivo geral a síntese, caracterização e aplicação de um sensor eletroquímico baseado em *hydrochar* e nanopartículas de antimônio para a determinação simultânea da concentração dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} em amostras de chás verde e preto.

3.1. Objetivos específicos

- ▶ Sintetizar o *hydrochar* modificado com as nanopartículas de antimônio;
- ▶ Modificar os eletrodos de carbono vítreo (GCE) com o compósito HDC-SbNPs;
- ▶ Caracterizar os compósitos sintetizados por microscopia eletrônica de varredura e técnicas eletroquímicas;
- ▶ Determinar os parâmetros analíticos para a determinação simultânea dos íons cádmio²⁺ (Cd^{2+}), chumbo²⁺ (Pb^{2+}), cobre²⁺ (Cu^{2+}) e mercúrio²⁺ (Hg^{2+});
- ▶ Avaliar o comportamento dos eletrodos GC modificado com o compósito HDC-SbNPs na quantificação dos metais pesados em amostras de chás verde e preto.

4. Metodologia

4.1. Instrumentação e Métodos

Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional composta por três eletrodos: o eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$), o eletrodo auxiliar (placa de platina) e o eletrodo de trabalho. Para este último, utilizou-se eletrodos de carbono vítreo puro (GC, do inglês *glassy carbon*) ou com modificações pertinentes aos experimentos (GC/HDC ou GC/HDC-SbNPs).

A célula eletroquímica foi conectada a um potenciostato da fabricante Metrohm (PGSTAT-128N Autolab Sistema Eletroquímico) equipado com o *software* NOVA 2.1.4, utilizado para executar os experimentos de voltametria cíclica (CV) e voltametria de redissolução anódica de onda quadrada (SWASV).

4.2. Reagentes e Soluções

Durante o preparo das soluções, utilizou-se água purificada em um sistema Millipore Milli-Q, com resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$. Os reagentes empregados no desenvolvimento deste trabalho foram de grau analítico (P.A.), e não foram submetidos a purificação previamente ao seu uso.

Para a síntese dos compósitos HDC e HDC-SbNPs foram utilizados etanol (Perfyl Tech), *hydrochar*, cloreto de antimônio (Sigma-Aldrich), borohidreto de sódio (NaBH_4) (Sigma-Aldrich) e o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) (Sigma-Aldrich).

O *hydrochar* utilizado foi cedido pela Prof.^a Sophia He, da Universidade de Dalhousie (Canadá), por meio de colaboração com este grupo de pesquisa.

Para o eletrólito de suporte, foram feitos experimentos de otimização utilizando as seguintes soluções: fosfato, NaCl, KCl e tampão acetato, todos a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Durante a caracterização eletroquímica dos materiais, utilizou-se uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e a sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Esta última foi preparada a partir da solubilização do ferricianeto de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), ferrocianeto de potássio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) e cloreto de potássio (KCl) em água ultrapura.

Os padrões certificados dos íons cádmio(II), chumbo(II), cobre(II) e mercúrio(II) foram obtidos da TraceCERT® (Sigma-Aldrich). Para os experimentos de determinação dos íons

metálicos em chás, foram utilizados o chá verde (lote 139104) e o chá preto (lote 306107), ambos da marca Dr. Oetker, adquiridos de um supermercado local.

4.3. Síntese do HDC

O *hydrochar* utilizado para esse estudo, cedido pelo grupo colaborador, foi produzido a partir de borra de café. A matéria prima utilizada foi obtida do restaurante Tim Hortons, na cidade de Truro, no Canadá. Após a coleta, a borra de café foi seca no forno por 24 horas a 105 °C e, após a secagem, o material foi misturado com água destilada numa proporção de 1:8 e inserido num reator de alta temperatura/pressão de 100 mL (Parr 4580, Moline, Il, EUA). O reator foi selado hermeticamente e purgado com N₂ puro durante 2–3 minutos para substituir o ar presente dentro do compartimento, gerando uma pressão inicial de 20 bar. Seguidamente, aqueceu-se o reator até a temperatura de 300 °C, que foi mantida por 60 minutos (27).

Terminada a reação, o reator foi resfriado até atingir temperatura ambiente, e os produtos gasosos foram liberados em um exaustor. A mistura sólida-líquida foi transferida para um béquer, e o produto sólido foi recuperado por meio de separação a vácuo, sendo submetido a secagem em forno a 105 °C de um dia para o outro. O produto sólido seco resultante é denominado *hydrochar* (27).

4.3. Síntese dos materiais – HDC e HDC-SbNPs

A primeira etapa do experimento foi a síntese do HDC, preparado utilizando um protocolo anterior ao grupo, no qual foram adicionados, em um béquer, 40 mg de *hydrochar*, 16 mg de SDS (Dodecil Sulfato de Sódio) e 40 mL de álcool P.A. (padrão analítico). A vidraria foi, então, vedada com parafilme e levada ao banho de ultrassom por trinta minutos (27).

Após decorrido o tempo estipulado, adicionou-se 26 mg de NaBH₄ (borohidreto de sódio) à solução, que foi novamente levada ao ultrassom por trinta minutos (27).

Para o preparo do HDC-SbNPs, seguiram-se os mesmos procedimentos descritos acima. A incorporação das nanopartículas foi feita após o segundo banho de ultrassom. A quantidade do sal de antimônio (SbCl₃) que foi adicionada variou de acordo com a proporção em relação ao *hydrochar* que se desejava alcançar. Os valores utilizados estão descritos na tabela a seguir (Tabela 6).

Tabela 6. Quantidade adicionada de cloreto de antimônio para 40 mg de *hydrochar*.

Proporção de SbNPs (%)	SbCl ₃ (mg)
20	8,0
30	12,0
40	16,0
50	20,0

Fonte: própria autora.

Solubilizou-se o SbCl₃ em 2-4 mL de etanol P.A., para que este pudesse ser gotejado na solução de *hydrochar*. A solução de *hydrochar* estava submetida a agitação, para que a incorporação do sal metálico fosse feita adequadamente. Em seguida, a solução de HDC-SbNPs foi levada ao banho de ultrassom por uma hora.

A última etapa do processo foi levar o material sintetizado para secagem em estufa. Para tanto, o HDC e o HDC-SbNPs foram colocados em tubos Falcon e centrifugados por cinco minutos, a 2500 rpm. O sobrenadante foi descartado. Adicionou-se etanol P.A. até completar o tubo e o procedimento foi repetido.

Após a segunda centrifugação, o material restante após o descarte do sobrenadante foi transferido para placas de Petri, e, então, colocados na estufa a 60 °C por 24 horas.

Quando seco, o material da placa foi raspado e pesado de acordo com a concentração desejada, e em seguida, diluído em água ultrapura. Foram preparadas 4 concentrações diferentes: 0,5 mg/mL; 1,0 mg/mL; 1,25 mg/mL e 1,5 mg/mL.

Por fim, para homogeneizar o material, este foi levado ao sonicador de ponteira da marca QSonica por quinze minutos, numa amplitude de 75%. A homogeneização foi feita diariamente, prévio ao início do experimento, por cinco minutos, garantindo a homogeneidade da suspensão.

4.4. Preparo do Eletrólito de Suporte: H₂SO₄

O ácido sulfúrico (H₂SO₄) foi utilizado durante os experimentos de caracterização eletroquímica dos materiais. Foram preparados 100 mL de solução. Considerando sua massa molar (98,08 g mol⁻¹), densidade (1,84 g mL⁻¹) e a concentração do ácido sulfúrico utilizado (96,5%), foram feitos os cálculos necessários, que determinaram que, para se atingir a concentração de 0,5 mol L⁻¹, o volume de H₂SO₄ necessário seria de 2,76 mL. Essa quantidade foi pipetada em água ultrapura, e a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL. Adicionou-se água ultrapura até atingir o menisco. A solução foi homogeneizada por agitação manual e estocada em um frasco reagente.

4.5. Preparo do Eletrólito de Suporte: Solução Fosfato

A solução fosfato foi utilizada para os testes de otimização dos parâmetros do experimento. Foram preparadas quatro soluções com diferentes pH, que foi variado de 2,0 a 5,0. Na Tabela 7, reproduzida abaixo, estão listados os reagentes e os respectivos valores necessários para o preparo das soluções.

Tabela 7. Composição da solução fosfato em função do pH.

pH	Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄) 85% (mL)	Potássio monobásico (KH ₂ PO ₄) (g)	Sódio bibásico (NaHPO ₄) (g)
2,0	0,61	6,80	-
3,0	0,34	6,80	-
4,0	-	6,80	-
5,0	-	6,46	0,10725

Fonte: própria autora.

Pesou-se cada reagente de acordo com o pH desejado, solubilizando-os em água ultrapura, obtendo-se 500 mL da solução 0,1 mol L⁻¹. Os valores do pH são verificados e, se necessário, ajustados.

4.6. Preparo do Eletrólito de Suporte: Tampão Acetato

O tampão acetato foi testado durante a otimização de parâmetros como um dos possíveis eletrólitos de suporte a ser utilizado nos estudos voltamétricos. A solução foi preparada em pH 3,0, e, para isso, em um béquer, pesou-se 0,0350 g de acetato de sódio (C₂H₃NaO₂), que foi solubilizado em 230 mL de água ultrapura e colocado sob agitação magnética por alguns minutos. Em seguida, adicionou-se à mistura 1,41 mL de ácido acético (CH₃COOH). A solução foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL e completou-se com água ultrapura até o menisco. Da mesma forma como realizado para as soluções fosfato, o valor do pH é verificado e ajustado, se necessário.

4.7. Preparo do Eletrólito de Suporte: NaCl

A solução de cloreto de sódio foi preparada à 0,1 mol L⁻¹. Para isso, considerando que a massa molar do NaCl é de 58,44 g/mol e foi preparada uma solução de 250 mL, foi necessário

pesar 1,461 g de NaCl, que foi solubilizado em água ultrapura e colocado sob agitação até que a solução estivesse homogênea. Este eletrólito de suporte também foi avaliado como uma possível solução nos estudos voltamétricos.

4.8. Preparo do Eletrólito de Suporte: KCl

Da mesma forma que o eletrólito de suporte de NaCl, a solução de cloreto de potássio foi preparada à 0,1 mol L⁻¹. O volume preparado da solução também foi de 250 mL, contudo, a massa molar da espécie química é de 74,55 g/mol. Com esses dados, foi possível calcular que a quantidade necessária de KCl para o preparo era de 1,864 g. Adicionou-se água ultrapura ao reagente, que também foi colocado sob agitação até atingir a homogeneidade. A solução de KCl, bem como os três outros eletrólitos de suporte previamente citados, foi analisada durante a etapa de otimização de parâmetros, verificando sua eficácia para os estudos voltamétricos deste trabalho.

4.9. Preparo da Sonda Redox: Ferricianeto/Ferrocianeto de Potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$)

A solução de ferricianeto/ferrocianeto de potássio foi utilizada tanto durante os experimentos de caracterização dos eletrodos de trabalho, modificados e não modificados, como para os estudos de impedância eletroquímica.

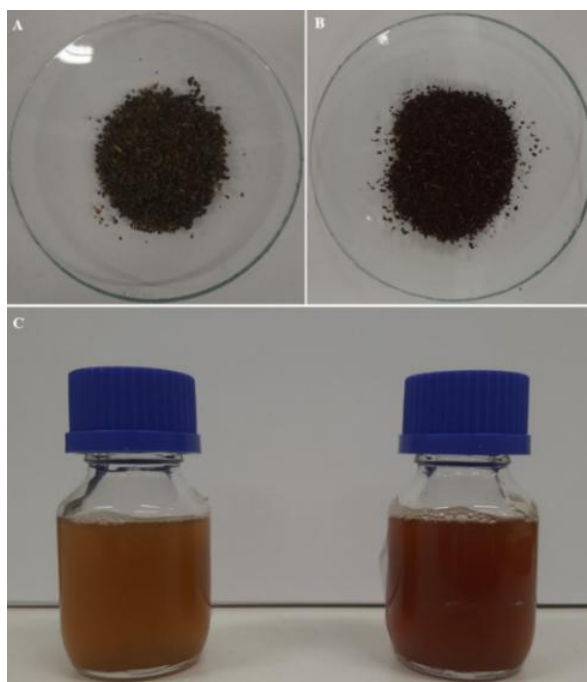
A sonda redox foi preparada a partir da pesagem de 0,165 g de ferricianeto de potássio, 0,184 g de ferrocianeto de potássio e 0,745 g de cloreto de potássio (KCl). Adicionou-se, também 0,87 g de hidrogenofosfato dissódico (Na₂HPO₄) e 0,216 g de dihidrogenofosfato de potássio (KH₂PO₄), de forma a ajustar o pH da solução em 7,4. Os reagentes foram homogeneizados em água ultrapura, totalizando 100 mL da solução.

4.10. Preparo das Amostras de Chá

Tanto para o chá verde, quanto para o chá preto, o preparo se deu da seguinte forma: o conteúdo de um saquinho comercial de chá foi pesado, até obter-se 1 g. A planta seca foi fervida em 50 mL de água ultrapura e deixada em cocção por 20 minutos. A solução foi coada e transferida para um balão volumétrico, na qual foi adicionada ácido nítrico até a solução ficar em concentração de 0,6% (v/v) (151). As soluções foram mantidas sob refrigeração

anteriormente à análise. A Figura 10, abaixo, mostra as folhas de chá trituradas, e as soluções obtidas após o preparo.

Figura 10. **A)** Chá verde comercial. **B)** Chá preto comercial. **C)** Soluções de chá verde (à esquerda) e chá preto (à direita).

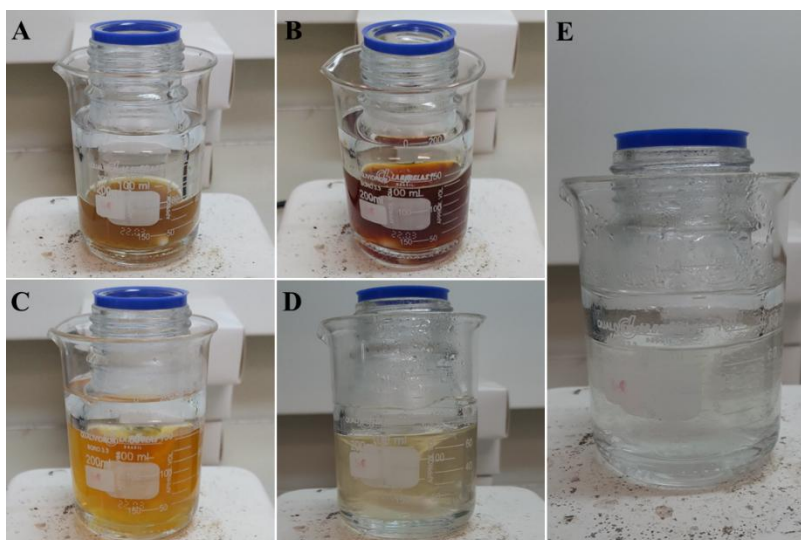


Fonte: própria autora.

4.11. Digestão Ácida das Amostras de Chá

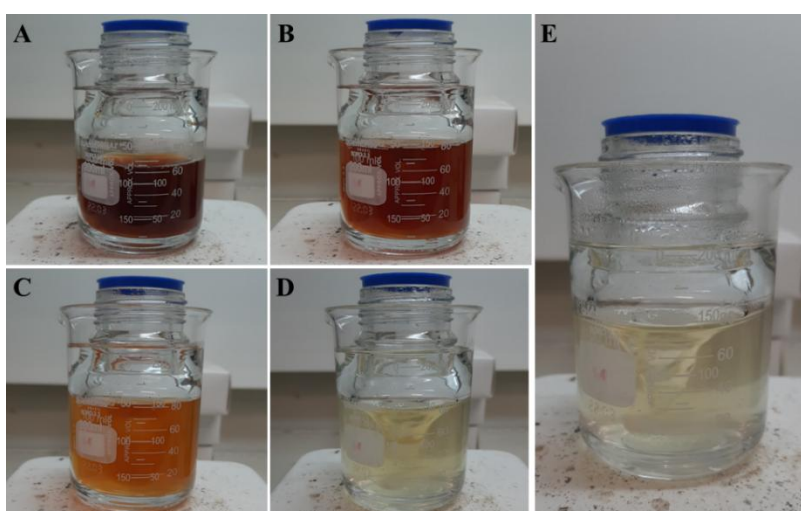
O protocolo de digestão aderido neste estudo foi adaptado de Elias (2019) (152). Às infusões de chá verde e chá preto comerciais, foram adicionados o ácido nítrico (HNO_3) concentrado (65%), em proporção de 1:1 e 1,0 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30%. As amostras foram colocadas sob agitação e aquecidas em banho maria até atingir a temperatura de 70 °C, permanecendo assim por 1 hora. Passado esse período, adicionou-se mais 1,0 mL de H_2O_2 , de forma a tornar límpidas as infusões, finalizando a digestão ácida. O pH foi ajustado com a adição de hidróxido de sódio (NaOH) 5,0 mol L⁻¹. As Figuras 11 e 12 demonstram o comportamento das amostras de chá durante a digestão ácida.

Figura 11. Chá verde comercial **A)** pré-digestão; **B)** após a adição do HNO_3 ; **C)** após a adição do H_2O_2 ; **D)** Após 1 hora sob agitação e aquecimento; **E)** após a segunda adição H_2O_2 .



Fonte: própria autora.

Figura 12. Chá preto comercial **A)** pré-digestão; **B)** após a adição do HNO_3 ; **C)** após a adição do H_2O_2 ; **D)** Após 1 hora sob agitação e aquecimento; **E)** após a segunda adição H_2O_2 .



Fonte: própria autora.

4.12. Preparo da Célula Eletrolítica para Análise

Para a realização dos experimentos, foram utilizados eletrodos de carbono vítreo (GC). O seu preparo foi feito a partir da limpeza de sua superfície por meio de polimento seguido por banho de ultrassom. O polimento se deu numa politriz e solução aquosa de alumina até a obtenção de uma superfície espelhada nos eletrodos. Os eletrodos foram, então, colocados em

etanol P.A. e levados para o banho de ultrassom durante cinco minutos, seguidos de um segundo banho de ultrassom, também por cinco minutos, mas imersos em água ultrapura.

Após secagem do eletrodo em temperatura ambiente, a suspensão de interesse – HDC e HDC-SbNPs – foi gotejada em sua superfície. Após secagem da suspensão na superfície do eletrodo, este encontrava-se pronto para a realização das análises por voltametria.

Por sua vez, a amostra de interesse foi adicionada a um pequeno recipiente de vidro na proporção de 1,0 mL da amostra (chá verde, chá preto ou água da torneira) e 19,0 mL de 0,1 mol L⁻¹ fosfato pH 3,0.

Com isso, a célula eletrolítica de três eletrodos foi montada, e submetida às análises.

Figura 13. Célula eletrolítica de três eletrodos preparada para análise.



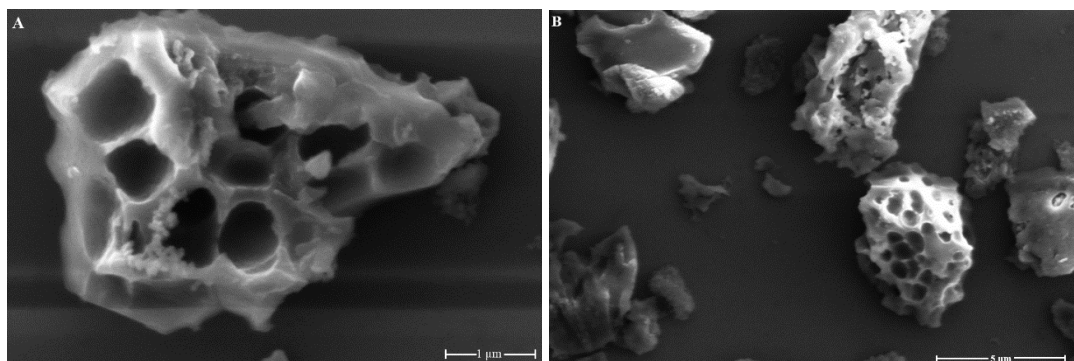
Fonte: própria autora.

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização Morfológica dos Materiais

A caracterização das propriedades morfológicas dos compósitos HDC e HDC-SbNPs, foi realizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), cujas imagens estão dispostas abaixo (Figuras 14 e 16). A imagem 14 exibe a micrografia do *hydrochar* sem modificações, ratificando o que dispõe a literatura: este é um material poroso e pouco cristalino, cuja estrutura morfológica, apesar de contar com uma certa heterogeneidade, se assemelha a uma colmeia (130,153). Venkatesan *et al.* (2022) demonstraram, ainda, como o *hydrochar* obtido a temperaturas de 290 °C apresenta uma estrutura altamente porosa e irregular (130). Tal assertiva pode ser extrapolada para o *hydrochar* utilizado durante este trabalho, já que o mesmo foi produzido a temperaturas de 300 °C. A Figura 14 demonstra tais características.

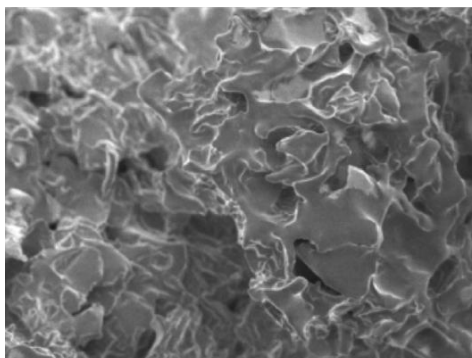
Figura 14. Microscopia eletrônica de varredura do *hydrochar*. **A)** 1 μm e **B)** 5 μm .



Fonte: própria autora.

Um estudo publicado em 2020 por Afolabi, Sohail & Cheng traz uma imagem de microscopia eletrônica de varredura, na qual observa-se a borra de café antes de passar pela carbonização hidrotermal (Figura 15). A morfologia da superfície do material é bastante rugosa e irregular, mas não porosa, indicando que o processo de carbonização hidrotermal resultou numa transformação substancial da morfologia de superfície do *hydrochar* de borra de café (154).

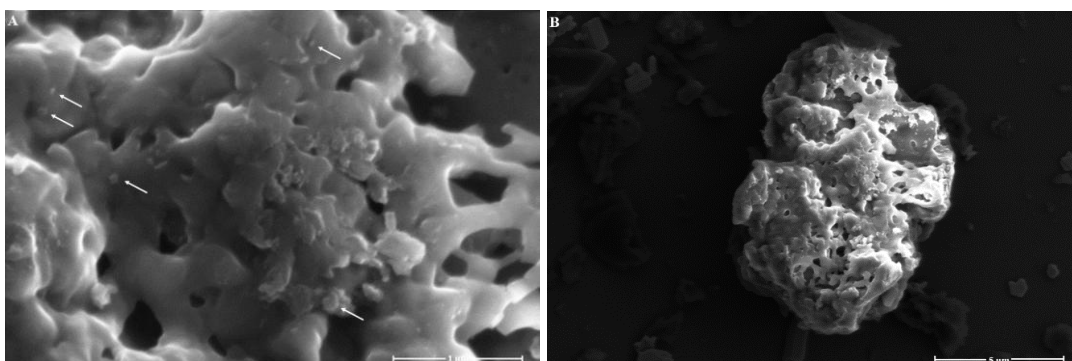
Figura 15. Microscopia eletrônica de varredura da borra de café antes do processo de carbonização hidrotermal (HTC), 10 μm .



Fonte: Afolabi, Sohail & Cheng (2020) (154).

A formação de poros resultante do tratamento térmico torna o material atrativo para ser utilizado como biocombustível, por exemplo, já que a porosidade pode promover o acesso e a distribuição do ar no HDC, resultando numa maior reatividade térmica durante a combustão, além de poder ser utilizado para outras aplicações, como a remoção de contaminantes (130). Entretanto, vale ressaltar que a formação de poros faz com que a área superficial do material aumente significativamente, de modo que modificações realizadas em sua superfície sejam mais facilmente bem sucedidas, já que as nanopartículas contam com uma maior área de ancoragem. É o que ocorre neste estudo, com a adição de nanopartículas de antimônio ao *hydrochar* (Figura 16).

Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura do *hydrochar* modificado com as nanopartículas de antimônio. **A)** 1 μm e **B)** 5 μm .

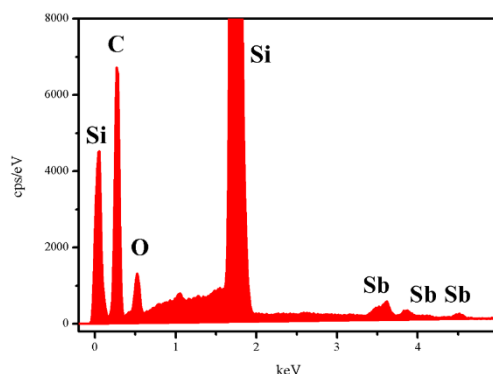


Fonte: própria autora.

A Figura 16 ratifica a presença das nanopartículas de antimônio na superfície do *hydrochar*. Entretanto, é possível realizar uma análise mais conclusiva por meio da espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS), uma técnica analítica que permite a caracterização química dos

materiais. Abaixo, a Figura 17 mostra que o método detectou a presença do antimônio no compósito, corroborando o que foi observado na MEV.

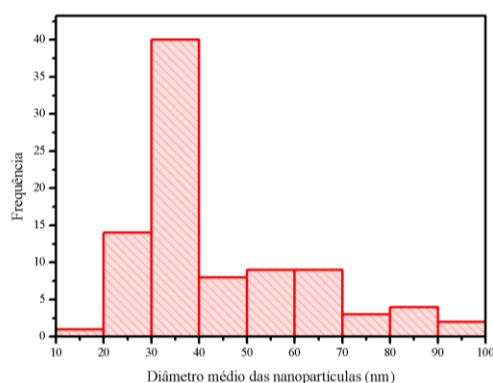
Figura 17. Espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS) do compósito HDC-SbNPs.



Fonte: própria autora.

A partir da MEV, também é possível fazer uma estimativa do tamanho das nanopartículas presentes no material. Para uma amostragem de $n = 90$ nanopartículas, observou-se que a grande maioria das nanopartículas de antimônio apresenta um diâmetro entre 30 e 40 nm, como disposto na Figura 18.

Figura 18. Diâmetro das nanopartículas presentes no compósito.



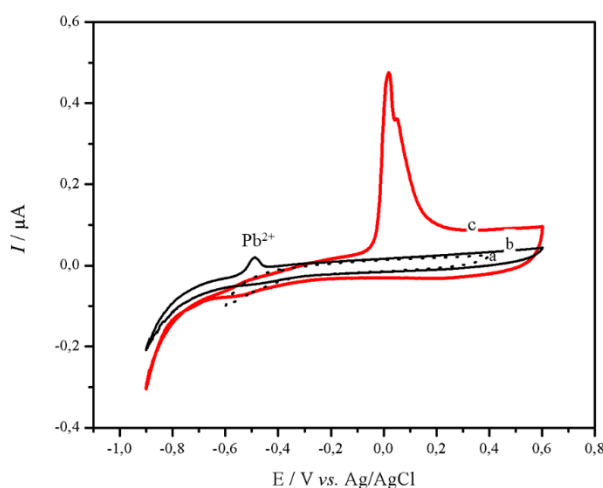
Fonte: própria autora.

5.2. Caracterização Eletroquímica dos Materiais

A caracterização eletroquímica, efetuada com o intuito de analisar a modificação do HDC com as nanopartículas de antimônio, foi realizada por meio de voltametria cíclica (CV). Nos experimentos, foram avaliados os eletrodos GC, GC/HDC e GC/HDC-SbNPs em uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, e, para os parâmetros utilizados durante a CV, definiu-se que o

potencial iria variar de -0,9 V a 0,6 V e a velocidade de varredura seria de 50 mV s⁻¹. As respostas voltamétricas dos três eletrodos estão dispostas na Figura 19.

Figura 19. Voltamogramas obtidos por CV para (a) GC, (b) GC/HDC e (c) GC/HDC-SbNPs. Experimentos realizados em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, potencial variando de -0,9 a 0,6 V e velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.



Fonte: própria autora.

A curva pontilhada (a) mostra que o eletrodo de carbono vítreo sem modificação não apresentou nenhum processo eletroquímico. O eletrodo modificado com o *hydrochar* (b) apresentou um pico anódico em torno de -0,5 V. Tal resposta voltamétrica pode ser explicada pela própria constituição do material utilizado: o *hydrochar* sintetizado para este trabalho é proveniente de borra de café. Na literatura, é possível encontrar que um dos contaminantes presentes no café é o chumbo (Pb) (155,156,157). Voltamogramas cíclicos realizados em soluções ácidas (H₂SO₄ e HCl) em eletrodos de chumbo apresentaram um pico anódico em um potencial bastante próximo ao obtido neste experimento (158,159,160,161), portanto, é possível aferir que o sensor eletroquímico aqui proposto detectou a presença deste contaminante durante o ensaio de CV para o *hydrochar*.

Por fim, o eletrodo GC/HDC-SbNPs, representado pela curva (c) demonstrou a oxidação da espécie metálica no compósito sintetizado, exibindo o perfil característico de um eletrodo modificado com compósitos baseados em antimônio (137). Na varredura reversa, contudo, não foi observado o pico de redução do óxido de antimônio.

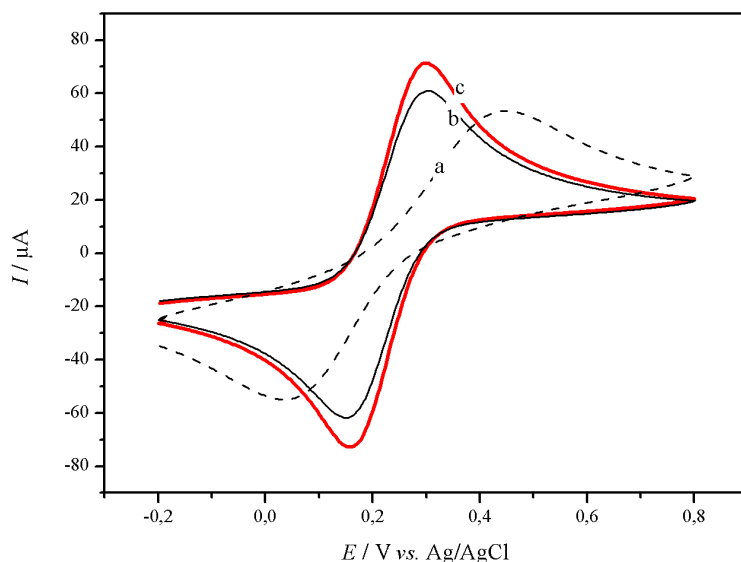
A presença do pico de oxidação já é o suficiente para evidenciar a presença das nanopartículas de antimônio no compósito sintetizado. Além disso, com a incorporação das

SbNPs no HDC, há uma ampliação da área superficial do eletrodo. Tal comportamento é evidenciado com o aumento da corrente capacitiva do composto HDC-SbNPs.

5.3. Avaliação do comportamento eletroquímico para os diferentes eletrodos de trabalho

Os experimentos de voltametria cíclica conduzidos na presença do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (ferricianeto/ferrocianeto de potássio) foram utilizados para se averiguar a eficiência do eletrodo de trabalho proposto (HDC-SbNPs) quanto suas propriedades de condutividade, de modo a se comprovar o efeito sinérgico entre o HDC e as nanopartículas de antimônio. O ensaio foi conduzido novamente em uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} em uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl contendo $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do par redox. A Figura 20 exhibe os voltamogramas obtidos para o eletrodo GC, sem modificações (a), GC/HDC (b) e GC/HDC-SbNPs (c).

Figura 20. Voltamogramas cíclicos para os eletrodos GC (a), GC/HDC (b) e GC/HDC-SbNPs. Experimentos realizados em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .



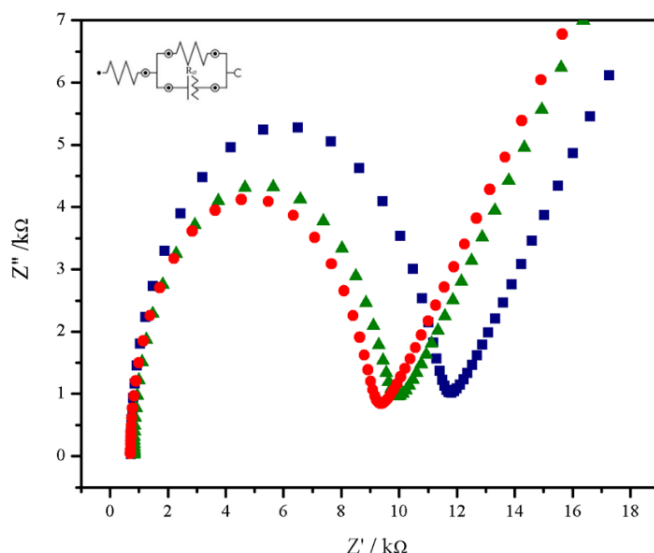
Fonte: própria autora.

É possível notar que a resposta de pico para o eletrodo GC/HDC-SbNPs (c) foi superior às obtidas para o GC/HDC (b) e apenas o GC (a), validando que a modificação com as nanopartículas causa um efeito sinérgico com o *hydrochar*, de forma que houve o aumento da corrente de pico.

Também foram realizados ensaios de impedância eletroquímica (EIS). Esta é uma técnica de caracterização elétrica que possibilita o estudo do comportamento geral de um

sistema quando um grande número de processos intercorrelacionados está ocorrendo em diferentes velocidades, fornecendo uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução (162).

Figura 21. Diagramas de Nyquist para os eletrodos GC (■), GC/HDC (▲) e GC/HDC-SbNPs (●).



Fonte: própria autora.

Em eletroanálises, especificamente, esta técnica é utilizada para se caracterizar a capacidade do material em trocar elétrons com a solução. A EIS se destaca dos demais métodos de corrente não nula (como a CV, por exemplo) pois é capaz de separar as limitações da transferência de elétrons na interface dos processos ôhmicos, capacitivos e difusivos (103).

A Figura 21, acima, apresenta os dados da impedância eletroquímica sob um potencial de circuito aberto (OCP) na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. A partir dela, é possível quantificar a Resistência de Transferência de Carga (R_{ct}). Para o GC (■), esse valor foi de $11,82 \text{ k}\Omega$. Para a modificação GC/HDC (▲) na superfície do eletrodo, a R_{ct} diminuiu para a ordem de $9,98 \text{ k}\Omega$ e para o eletrodo modificado com o compósito GC/HDC-SbNPs (●), o transporte eletrônico mostra-se ligeiramente mais eficiente, com a R_{ct} chegando a $9,38 \text{ k}\Omega$, graças ao efeito sinérgico que as nanopartículas de antimônio geram no *hydrochar*.

5.4. Otimização dos parâmetros experimentais

Nesta etapa do estudo, foram realizadas otimizações univariadas. Os parâmetros escolhidos para serem variados foram, nessa ordem, a porcentagem de SbCl_3 adicionado para a formação do compósito, a concentração do filme depositado na superfície do eletrodo, o eletrólito de suporte mais adequado, o pH do eletrólito de suporte escolhido (solução fosfato), o potencial de acumulação, o tempo de acumulação, a frequência e a amplitude de pulso. Cada um desses parâmetros serão discutidos em detalhes nos subtópicos a seguir.

Para todos os experimentos, foram utilizadas soluções padrão dos metais cádmio, chumbo, cobre e mercúrio em concentração de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$.

5.4.1. Otimização da composição do eletrodo GC/HDC-SbNPs na resposta voltamétrica dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+}

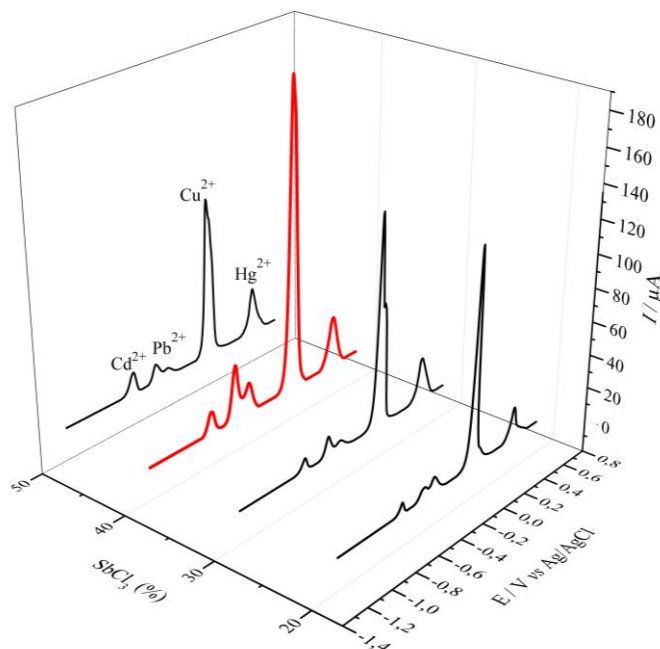
O primeiro passo nos experimentos de otimização foi investigar como a porcentagem do sal de antimônio (SbCl_3) durante a síntese do compósito influencia na resposta voltamétrica dos metais pesados de interesse. Como descrito no tópico 4.3 da Metodologia, a quantidade de *hydrochar* utilizado foi fixada em 40 mg e a quantidade de SbCl_3 foi variada em proporções de 20%, 30%, 40% e 50% (m/m).

Foi utilizada a técnica de SWASV, em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ solução fosfato pH 3,0, com frequência de 50 Hz, amplitude de pulso de 50 mV e potencial de acumulação de -1,0 V durante 45 s, e os voltamogramas resultantes estão dispostos na Figura 22 adiante.

É possível notar que, para os íons Cd^{2+} , as respostas voltamétricas das concentrações 20% e 30% são inferiores às de 40% e 50%. Para os íons Hg^{2+} , as quatro concentrações apresentam respostas similares, com a concentração de 40% de SbCl_3 sendo ligeiramente mais sensível que as outras à presença do íon Hg^{2+} . A diferença entre as concentrações de SbCl_3 no compósito se torna mais evidente ao se analisar os picos anódicos do Pb^{2+} e do Cu^{2+} : para ambos os íons, a concentração de 40% de SbCl_3 foi indiscutivelmente superior. Contudo, evidencia-se que, para as quatro respostas voltamétricas obtidas para o íon Pb^{2+} , foi formado um segundo pico à direita do sinal do íon metálico, indicando uma possível complexação com outros metais presentes na amostra.

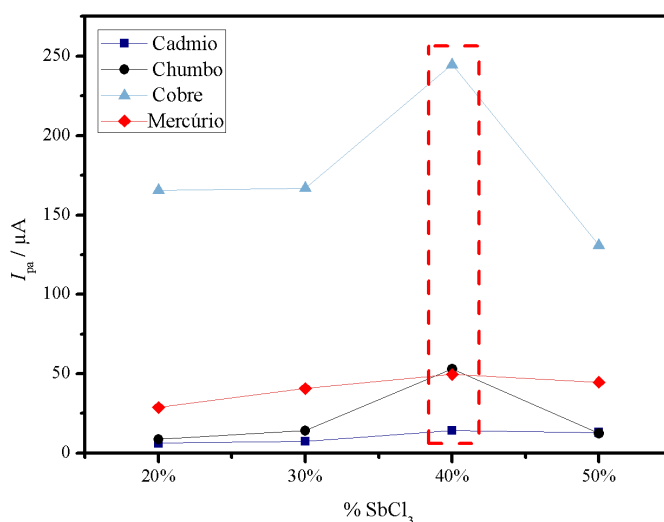
Considerando os resultados observados, o compósito HDC-SbNPs (40%) foi o escolhido para dar continuidade aos experimentos de otimização.

Figura 22. Voltamogramas de SWASV para o eletrodo GC/HDC-SbNPs modificado com 20, 30, 40 e 50% do sal de antimônio (SbCl_3). Experimentos realizados em 0,1 mol L^{-1} solução fosfato pH 3,0, frequência de 50 Hz, amplitude de pulso de 50 mV e potencial de acumulação de -1,0 V durante 45 s.



Fonte: própria autora.

Figura 23. Efeito da composição do eletrodo GC/HDC-SbNPs modificado com 20, 30, 40 e 50% de SbCl_3 (m/m).

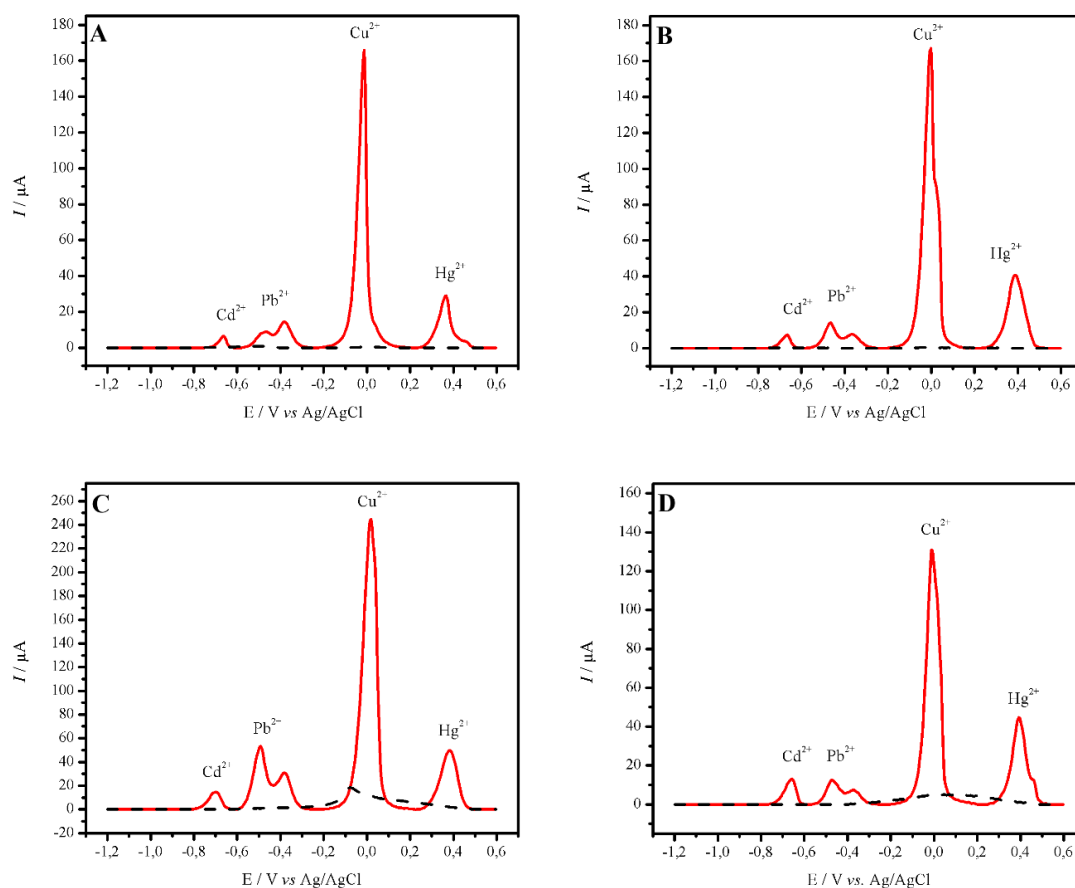


Fonte: própria autora.

É importante ressaltar que, tal qual o experimento de voltametria cíclica realizado durante a caracterização eletroquímica, em que a resposta voltamétrica do eletrodo GC/HDC apresentou um pico anódico devido a possível presença do chumbo no próprio *hydrochar*,

durante a realização das otimizações, também foi observada a presença de contaminantes. A Figura 24 mostra como cada compósito foi influenciado pela presença do contaminante.

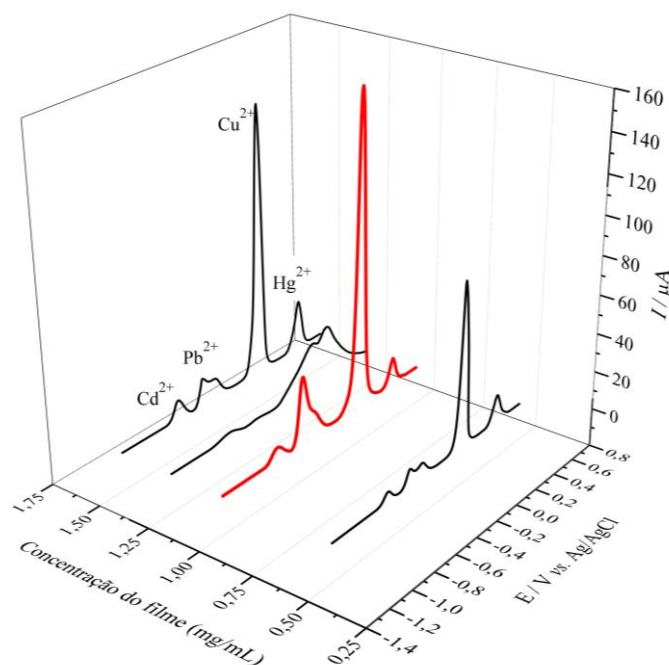
Figura 24. Interferência causada por possíveis contaminantes presentes no compósito HDC-SbNPs. **A)** 20% (m/m); **B)** 30% (m/m); **C)** 40% (m/m) e **D)** 50% (m/m). Linha tracejada: branco; linha vermelha: $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} .



Fonte: própria autora.

Avaliou-se também como diferentes concentrações do material metálico HDC-SbNPs influenciaram as respostas voltamétricas do sensor. Novamente, a técnica utilizada foi a SWASV, com os mesmos parâmetros do experimento anterior, e as concentrações examinadas foram 0,50; 1,00; 1,25 e 1,50 mg/mL. Os resultados podem ser observados na Figura 25.

Figura 25. Voltamogramas de SWASV para a concentração do filme de HDC-SbNPs (40%) variando de 0,50 a 1,50 mg/mL. Experimentos realizados em 0,1 mol L⁻¹ solução fosfato pH 3,0, frequência de 50 Hz, amplitude de pulso de 50 mV e potencial de acumulação de -1,0 V durante 45 s.

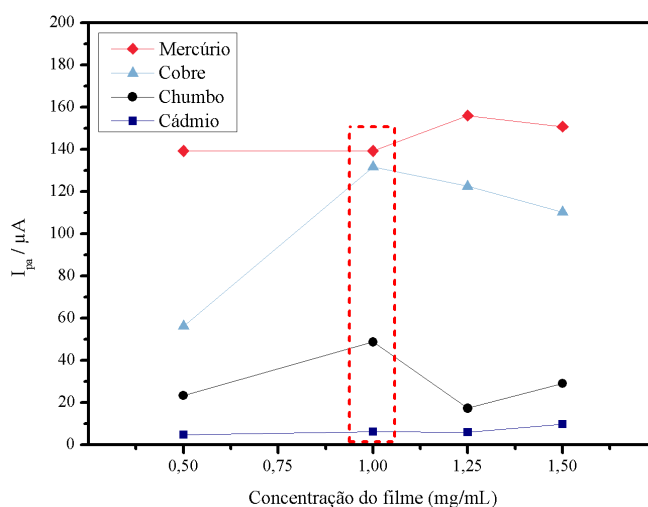


Fonte: própria autora.

Da mesma forma como nos voltamogramas da Figura 23, foram os íons Pb²⁺ e Cu²⁺ que determinaram qual seria a concentração do filme mais adequada para dar continuidade nos experimentos. Para o íon cádmio, as concentrações 0,50; 1,00 e 1,50 mg/mL foram bastante similares.

Para o íon mercúrio, a concentração com a melhor resposta voltamétrica foi de 1,50 mg/mL. Contudo, visto que este estudo propõe a detecção simultânea dos metais pesados, é necessário levar em consideração todas as respostas obtidas. Nesse caso, ao se observar a resposta voltamétrica do íon chumbo, é possível notar como seu pico anódico foi muito mais bem definido na concentração de 1,00 mg/mL, bem como a resposta do Cu²⁺. Portanto, definiu-se que a concentração de 1,00 mg/mL era a ideal para dar continuidade aos experimentos.

Figura 26. Influência da concentração do filme de HDC-SbNPs na presença de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ dos íons metálicos.



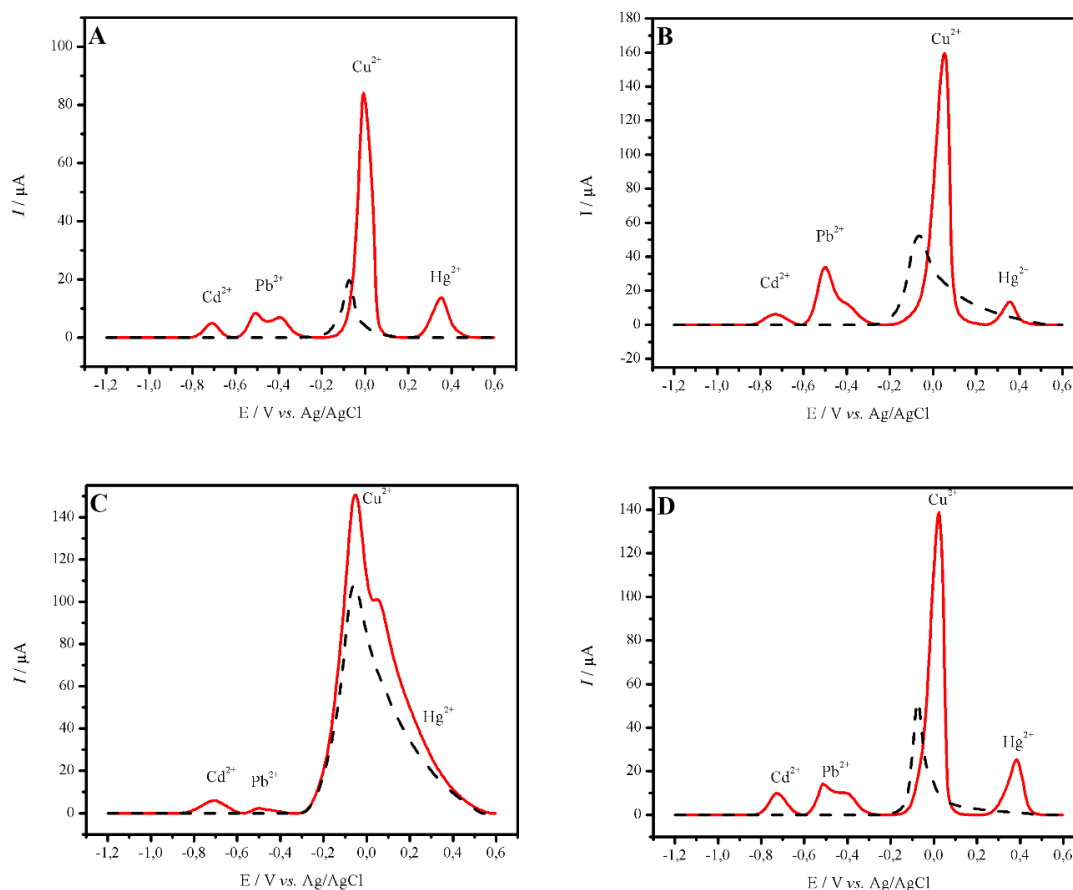
Fonte: própria autora.

A partir deste experimento, a contaminação presente no compósito passou a ter uma resposta mais significativa, como mostrado na Figura 27. Portanto, é possível afirmar que há uma certa interferência nos picos anódicos dos metais, em especial o do cobre. Mesmo após análise dos voltamogramas abaixo, foi mantida a escolha de se seguir os experimentos utilizando-se o filme na concentração de $1,00 \text{ mg/mL}$. Isso porque as respostas voltamétricas para as concentrações $0,5$ e $1,25 \text{ mg/mL}$ (22-A e 22-C, respectivamente) obtiveram uma performance inferior comparadas às quatro respostas avaliadas nesta etapa.

Quanto as respostas dos filmes de $1,00$ e $1,50 \text{ mg/mL}$ (22-B e 22-D, respectivamente), no branco de ambas há a detecção de um pico anódico considerável (em torno de $50 \mu A$) próximo ao potencial do cobre. Como não há uma completa sobreposição entre os picos anódicos do contaminante e do que foi adicionado ao eletrólito de suporte, não é possível afirmar com certeza quanto o contaminante compromete na resposta voltamétrica após a adição dos metais.

Contudo, mesmo que se subtraísse totalmente o pico anódico do contaminante da resposta voltamétrica dos metais, o filme em concentração de $1,00 \text{ mg/mL}$ ainda seria mais sensível à presença do cobre do que o de concentração $1,50 \text{ mg/mL}$ visto que houve uma diferença de aproximadamente $21 \mu A$ entre essas duas concentrações.

Figura 27. Interferência causada por possíveis contaminantes presentes no compósito HDC-SbNPs para diferentes concentrações do filme HDC-SbNPs. **A)** 0,50 mg/mL; **B)** 1,00 mg/mL; **C)** 1,25 mg/mL e **D)** 1,50 mg/mL. Linha tracejada: branco; linha vermelha: 1,5 mg L⁻¹ dos íons Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺.



Fonte: própria autora.

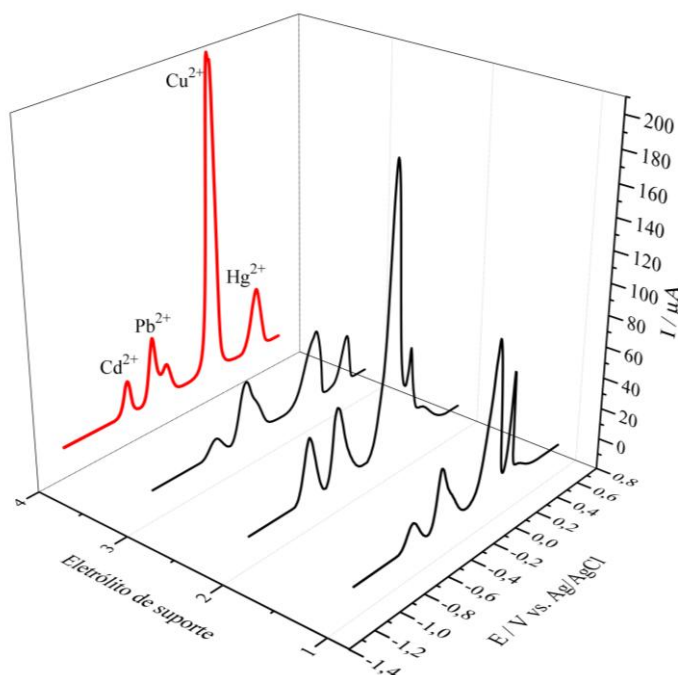
5.4.2. Influência do eletrólito de suporte

O eletrólito de suporte é muito comum em sistemas eletroquímicos, pois sua presença é necessária para se fornecer uma condutividade razoável na solução, e até mesmo estabelecer um certo equilíbrio químico com a participação de espécies reativas. Otimizar o eletrólito de suporte utilizado nas análises de SWASV é uma etapa importante, já que ele tem influência direta na cinética de transferência dos elétrons do eletrodo modificado, e também é necessário para que o aprimoramento de características analíticas, como o LOD e o LOQ do analito, sejam bem sucedidas (163).

Portanto, foram utilizados quatro diferentes eletrólitos de suporte, de forma a verificar qual deles se adequa mais aos analitos de interesse e ao compósito utilizado. Foram eles: NaCl

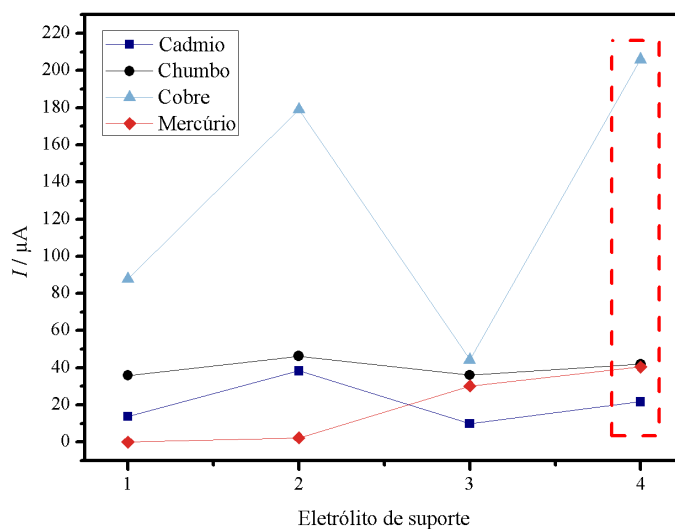
(1), KCl (2), acetato (3) e fosfato pH 3,0 (4). O comportamento eletroquímico de cada um pode ser observado nas Figuras 28 e 29.

Figura 28. Voltamogramas de SWASV para diferentes eletrólitos de suporte 0,1 mol L⁻¹: (1) NaCl, (2) KCl, (3) acetato e (4) fosfato pH 3,0. Experimentos realizados com frequência de 50 Hz, amplitude de pulso de 50 mV e potencial de acumulação de -1,0 V durante 45 s.



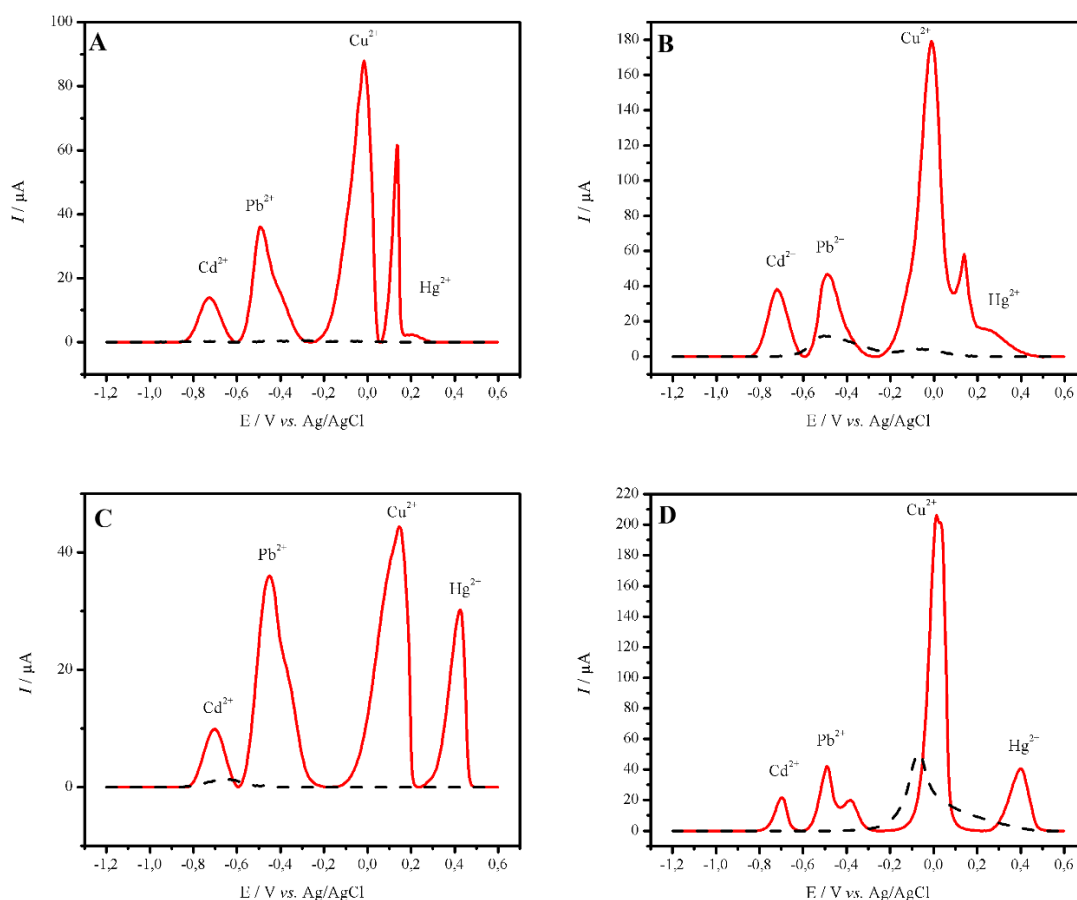
Fonte: própria autora.

Figura 29. Influência do eletrólito de suporte na determinação de 1,5 mg L⁻¹ dos metais pesados em soluções 0,1 mol L⁻¹ de (1) NaCl, (2) KCl, (3) acetato e (4) fosfato pH 3,0.



Fonte: própria autora.

Figura 30. Comportamento do contaminante presente no compósito HDC-SbNPs para os eletrólitos de suporte 0,1 mol L⁻¹: **A)** NaCl; **B)** KCl; **C)** Tampão acetato e **D)** fosfato pH 3,0. Linha tracejada: branco; linha vermelha: 1,5 mg L⁻¹ dos íons Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺.



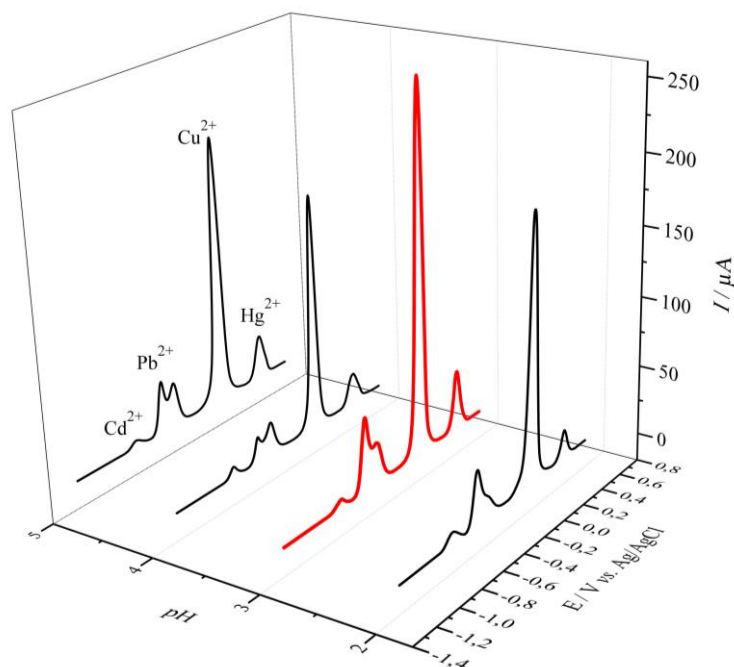
Fonte: própria autora.

Diversas informações importantes podem ser coletadas a partir da análise das Figuras 28, 29 e 30. Em primeiro lugar, dentre os quatro eletrólitos de suporte analisados, o fosfato (4) foi o qual mais se adequou para as análises deste estudo. O NaCl e o KCl não detectaram adequadamente o íon mercúrio, além de ser possível observar que há a formação de dois picos anódicos no Cu²⁺ em ambos voltamogramas, o que dificulta a correta interpretação do voltamograma. Outro dado pertinente é que, em KCl, observou-se no branco a presença de um pequeno pico anódico sobreposto ao íon cobre(II), mas também houve a formação de uma resposta voltamétrica na mesma posição do íon chumbo(II). A detecção do Pb²⁺ como possível contaminante do *hydrochar* está em concordância com o que foi observado durante a caracterização eletroquímica dos materiais (Tópico 5.2), no qual o HDC apresentou um pico anódico característico do Pb²⁺. Contudo, como não foi observada a presença do Hg(II), o KCl foi descartado como possível eletrólito de suporte para este trabalho.

Quanto ao tampão acetato (3) e o fosfato (4), ambos apresentaram respostas voltamétricas bem definidas. O acetato quase não contou com interferência do branco, diferentemente do fosfato, que, novamente, apresentou um sinal voltamétrico expressivo, também em torno dos 50 μA . Apesar disso, escolheu-se continuar os experimentos em fosfato 0,1 mol L⁻¹, porque este se apresentou mais sensível à presença dos metais que o acetato: ao se observar os voltamogramas 25-C e 25-D, é possível notar a discrepância entre as correntes de pico. Como explicado no início deste subtópico, como o eletrólito de suporte é essencial para que características como o LOD do analito sejam bem sucedidas, a sensibilidade dos parâmetros a serem analisados é uma das características mais importantes e que deve sempre ser levada em consideração.

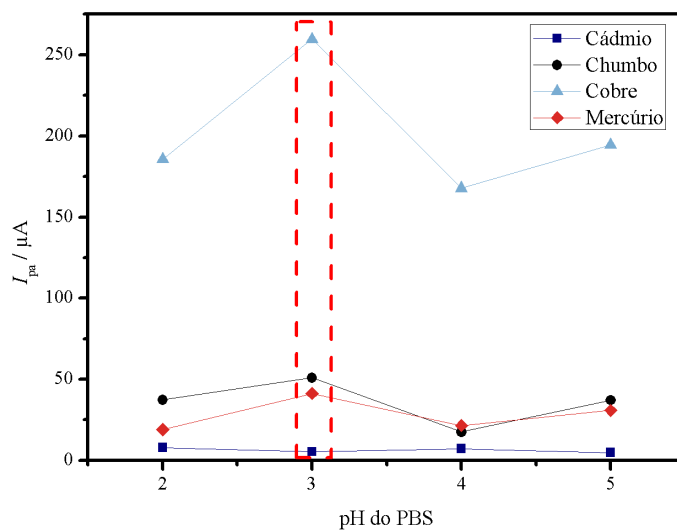
Após ter sido definido que seria o fosfato 0,1 mol L⁻¹ a ser utilizado para os experimentos seguintes, a etapa posterior foi de realização de ensaios em diferentes pH desse eletrólito de suporte. Foram testados os pH 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0.

Figura 31. Voltamogramas de SWASV para diferentes pH do fosfato 0,1 mol L⁻¹. Experimentos realizados em 0,1 mol L⁻¹ solução fosfato, frequência de 50 Hz, amplitude de pulso de 50 mV e potencial de acumulação de -1,0 V durante 45 s.



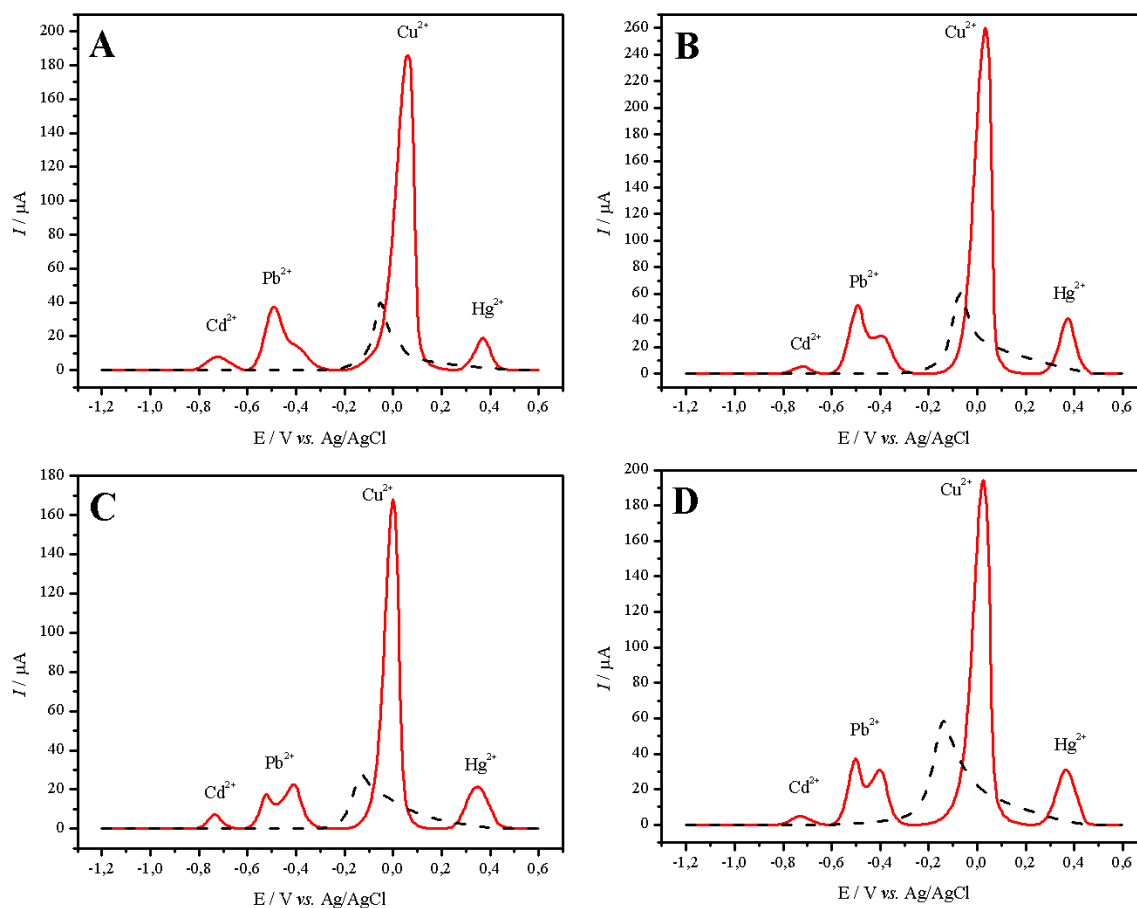
Fonte: própria autora.

Figura 32. Influência do pH do eletrólito de suporte na determinação de 1,5 mg L⁻¹ dos metais pesados em soluções de 0,1 mol L⁻¹ fosfato variando-se o pH de 2,0 a 5,0.



Fonte: própria autora.

Figura 33. Comportamento do contaminante presente no compósito para fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos pH: **A)** 2,0; **B)** 3,0; **C)** 4,0 e **D)** 5,0. Linha tracejada: branco; linha vermelha: $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} .



Fonte: própria autora.

Novamente, observa-se que não há uma sobreposição completa entre os picos anódicos do branco e dos metais, dificultando a inferência do quanto essa contaminação prejudica, de fato, a resposta voltamétrica do cobre(II).

Escolheu-se continuar as análises em pH 3,0 porque, de maneira geral, este foi o pH mais sensível à presença dos metais. Como pode ser observado nas Figuras 32 e 33, e que está disposto em maiores detalhes na Tabela 8, para o fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3,0, as respostas voltamétricas dos íons Pb^{2+} e Hg^{2+} foram superiores às de outros pH. Para o íon Cd^{2+} , a diferença entre os picos anódicos é ínfima, comparada às dos outros íons. Quanto ao pico anódico do Cu^{2+} , é verdade que o I_{pa} do branco é o maior em pH 3,0. Contudo, mesmo que os valores totais do branco fossem subtraídos da resposta voltamétrica do Cu^{2+} , o pH 3,0 ainda assim apresentaria uma resposta ao cobre mais sensível que os outros pH, justificando, então, a continuidade do uso do fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0.

Tabela 8. Valores das correntes de pico anódico dos metais e do branco para cada valor de pH.

pH	$I_{\text{pa}} \text{ Cd}^{2+} (\mu\text{A})$	$I_{\text{pa}} \text{ Pb}^{2+} (\mu\text{A})$	$I_{\text{pa}} \text{ Cu}^{2+} (\mu\text{A})$	$I_{\text{pa}} \text{ Hg}^{2+} (\mu\text{A})$	$I_{\text{pa}} \text{ branco} (\mu\text{A})$
2,0	7,93	37,31	185,68	19,10	40
3,0	5,38	50,99	259,73	41,26	60
4,0	7,29	17,58	167,79	21,45	27
5,0	4,84	37,09	194,46	30,87	58

Fonte: própria autora.

5.5. Otimização dos parâmetros da SWASV

A otimização dos parâmetros da voltametria de onda quadrada de redissolução anódica (SWASV) faz-se necessária para a obtenção de picos bem definidos, garantindo a qualidade dos dados para os cálculos do limite de detecção. Até o momento, todos os experimentos foram conduzidos com frequência de 50 Hz, amplitude de pulso de 50 mV e o potencial de acumulação de -1,0 V durante 45 s, como descrito no subtópico 5.4.1.

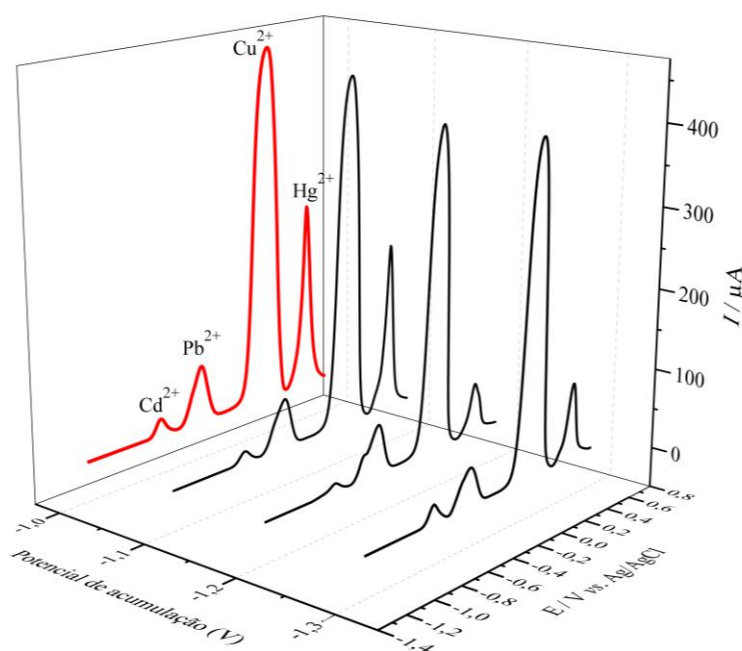
5.5.1. Influência do potencial de acumulação e do tempo de pré-concentração

É necessária a otimização desses parâmetros, pois o potencial de acumulação no eletrodo pode levar à formação de óxidos e à dissolução dos metais na sua superfície. Os eletrodos modificados podem variar em relação ao potencial ótimo de deposição, dependendo

da composição do eletrólito e do pH. Mas, em geral, na literatura são encontrados valores na faixa de -1,5 a -1,0 V (164).

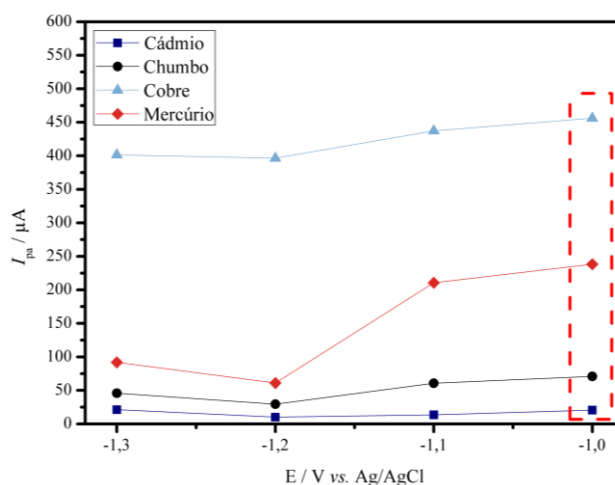
O potencial de acumulação neste estudo foi variado de -1,3 a -1,0 V, com tempo de acumulação de 45 s. As Figuras 34 e 35, a seguir, mostram qual o efeito do potencial de deposição para concentrações de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} .

Figura 34. Voltamogramas de SWASV para os potenciais de acumulação -1,3 a -1,0 V. Experimentos realizados em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ solução fosfato pH 3,0, frequência de 50 Hz e amplitude de pulso de 50 mV durante 45 s.



Fonte: própria autora.

Figura 35. Influência do potencial de acumulação na presença de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ dos metais.



Fonte: própria autora.

Nota-se que, para todos os íons metálicos, com exceção do Cd(II), a resposta voltamétrica máxima foi atingida no potencial de -1,0 V. Contudo, a diferença entre a resposta voltamétrica desse metal para potenciais de -1,0 V e -1,3 V é tão ínfima que pode ser desconsiderada.

Conforme se diminui o potencial, observa-se também uma diminuição nas correntes de pico anódico, sendo o potencial de -1,2 V o qual a resposta voltamétrica foi menos sensível. Na Tabela 9, os valores de corrente estão dispostos com maiores detalhes.

Tabela 9. Valores das correntes de pico anódico dos íons metálicos para diferentes potenciais de acumulação.

Potencial de acumulação (V)	$I_{pa} \text{ Cd}^{2+}$ (μA)	$I_{pa} \text{ Pb}^{2+}$ (μA)	$I_{pa} \text{ Cu}^{2+}$ (μA)	$I_{pa} \text{ Hg}^{2+}$ (μA)	
-1,0	20,62	71,01	456,16	238,24	*
-1,1	13,55	60,74	437,23	210,62	
-1,2	10,03	29,44	396,41	61,05	
-1,3	21,20	45,78	401,31	91,80	

Fonte: própria autora.

Para se avaliar o efeito do tempo de pré-concentração na amostra, os experimentos utilizaram-se de quatro variáveis: 30, 45, 60 e 75 s. A Figura 36 dispõe os voltamogramas de cada um dos tempos de acumulação. Pela Figura 37, é possível observar uma relação de linearidade entre o tempo de acumulação e o valor da resposta voltamétrica de cada íon metálico: conforme aumenta-se o tempo de pré-concentração, aumenta-se também os picos anódicos dos metais pesados. No trabalho de Silva & Cesarino (2022) (144), no qual foi desenvolvido um sensor eletroquímico à base de óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanopartículas de antimônio (SbNPs) para a detecção dos mesmos íons metálicos em águas naturais, foi observada a mesma relação de linearidade, estendendo-se até 120 s. Desse modo, pode-se inferir que essa linearidade continua até que o sistema atinja a saturação. Porém, para evitar que a análise por SWASV fosse um processo demorado, para os ensaios subsequentes, escolheu-se por definir o tempo de acumulação em 75 s.

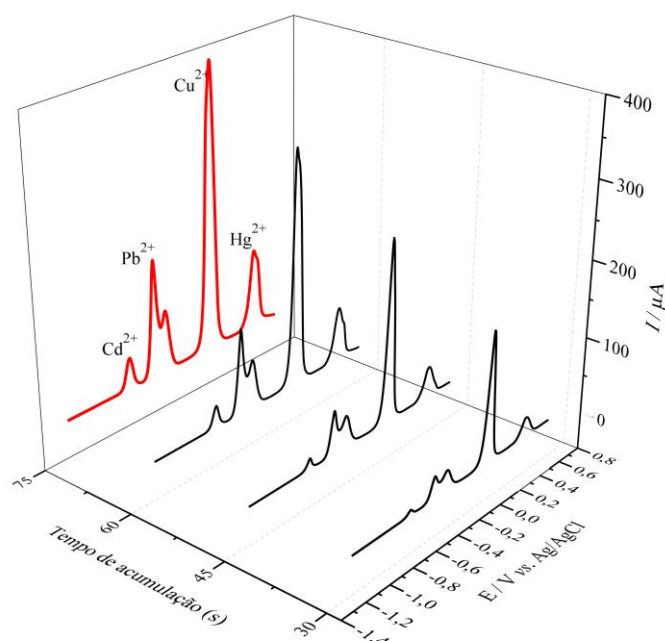
Tabela 10. Valores das correntes de pico anódico dos íons metálicos para diferentes tempos de pré-concentração.

Tempo de acumulação (s)	$I_{pa} \text{ Cd}^{2+}$ (μA)	$I_{pa} \text{ Pb}^{2+}$ (μA)	$I_{pa} \text{ Cu}^{2+}$ (μA)	$I_{pa} \text{ Hg}^{2+}$ (μA)
30	6,37	28,27	165,11	24,38
45	13,45	55,00	234,55	38,74
60	28,07	109,91	306,52	70,11
75	41,30	154,86	380,96	105,14

*

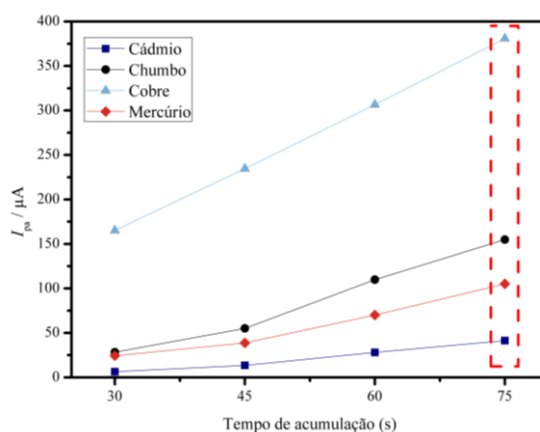
Fonte: própria autora.

Figura 36. Voltamogramas de SWASV para os tempos de acumulação 30 – 75 s. Experimentos realizados em 0,1 mol L⁻¹ solução fosfato pH 3,0, frequência de 50 Hz, amplitude de pulso de 50 mV e potencial de acumulação de -1,0 V.



Fonte: própria autora.

Figura 37. Influência do tempo de acumulação na presença de 1,5 mg L⁻¹ dos metais.

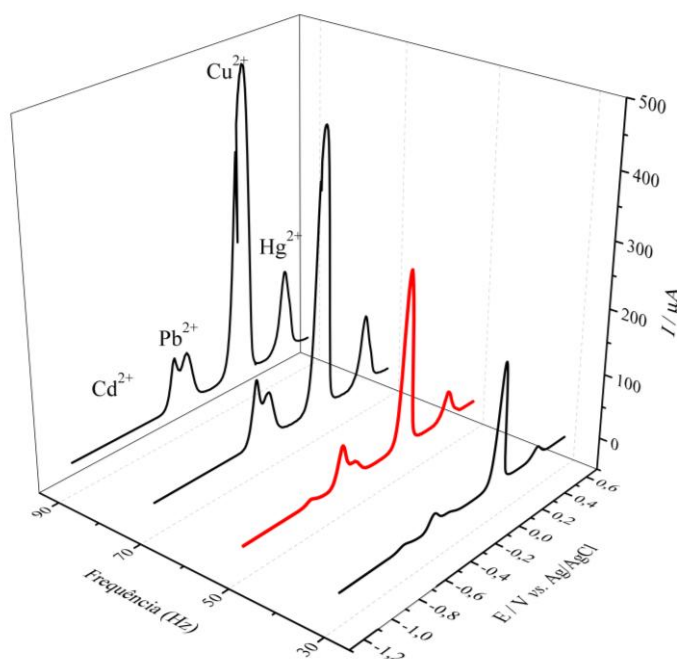


Fonte: própria autora.

5.5.2. Influência da frequência e da amplitude de pulso

A frequência de aplicação dos pulsos de potenciais é um parâmetro importante para a voltametria de onda quadrada. O aumento dessa propriedade pode ser utilizado como um dos artifícios para se melhorar a resposta dessa técnica, já que o aumento da frequência causa um aumento na resposta de corrente, consequentemente melhorando a sensibilidade da análise (165). Aqui, os valores de frequência estudados foram 30, 50, 70 e 90 Hz, e a resposta voltamétrica está exposta na Figura 38.

Figura 38. Voltamogramas de SWASV para diferentes frequências na presença de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ dos íons metálicos. Experimentos realizados em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ solução fosfato pH 3,0, amplitude de pulso de 50 mV e potencial de acumulação de -1,0 V durante 75 s.



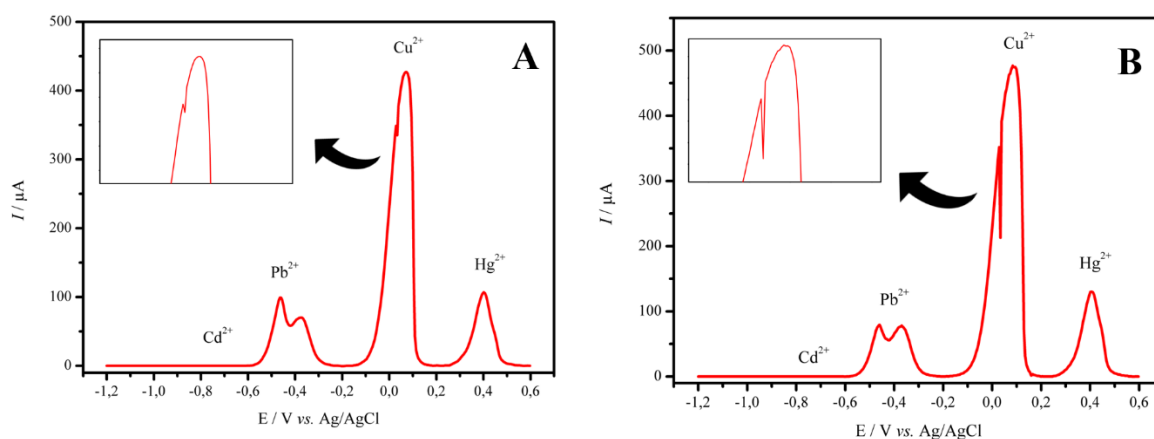
Fonte: própria autora.

A partir dos voltamogramas, é possível verificar que há, realmente, um aumento na sensibilidade da técnica conforme há o aumento da frequência. Entretanto, neste caso, a sensibilidade não é o único fator a ser levado em consideração para a escolha da frequência mais adequada para os experimentos subsequentes.

O íon Cd^{2+} não foi detectado nas frequências de 70 e 90 Hz. Além disso, nessas mesmas frequências, é possível notar que houve a formação de dois picos anódicos para o íon Cu^{2+} , indicando uma possível complexação dos materiais em solução. Este não é um cenário

desejável, visto que pode interferir na interpretação dos voltamogramas e suas respostas anódicas.

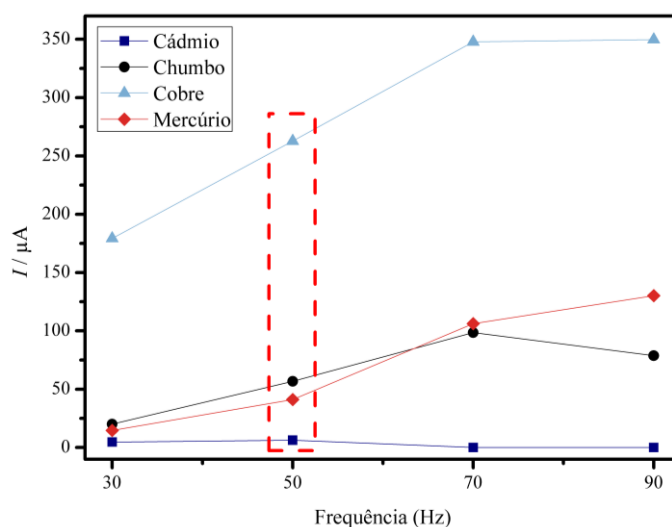
Figura 39. Voltamogramas de SWASV para as frequências: **A)** 70 Hz e **B)** 90 Hz.



Fonte: própria autora.

Portanto, apesar de a frequência de 50 Hz não resultar na maior sensibilidade da técnica dentre os quatro parâmetros analisados, o fato dela ter detectado com sucesso os quatro íons metálicos e não ter resultado em complexações inesperadas, fez com que ela se tornasse a escolha mais apropriada para dar continuidade aos experimentos.

Figura 40. Influência da frequência na presença de 1,5 mg L⁻¹ dos metais.



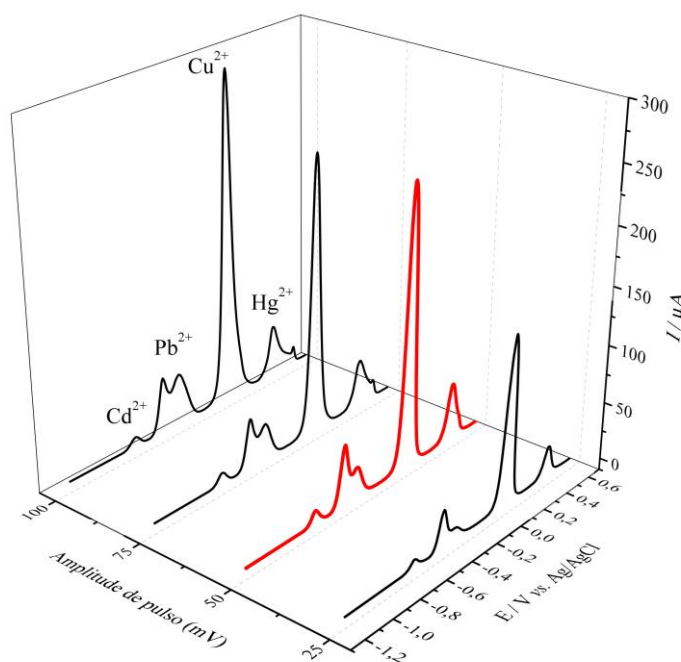
Fonte: própria autora.

De maneira similar à frequência, a I_{pa} é proporcional à amplitude de pulso. Ao se aumentar o valor deste parâmetro, aumenta-se também o valor da corrente, tornando a técnica

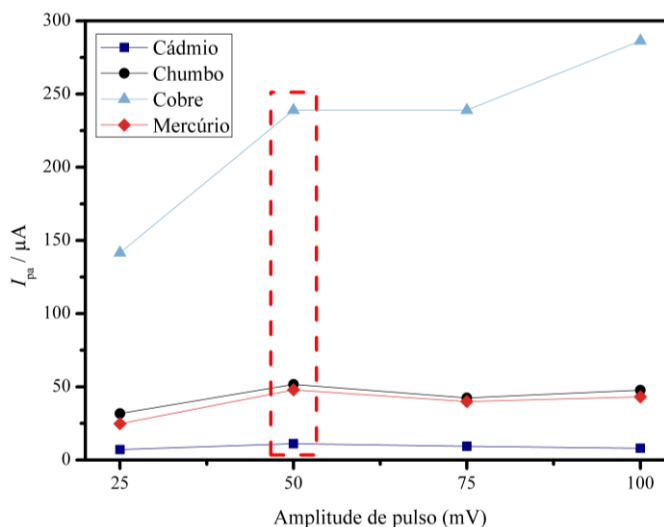
mais sensível. Contudo, o aumento da amplitude também causa um aumento na largura do pico, o que diminui sua resolução. Faz-se necessário, então, encontrar um equilíbrio entre o aumento de sensibilidade e a perda de resolução da técnica. Por isso que, na literatura, de modo geral, costuma-se utilizar o valor de 25 mV para sistemas com um elétron, e 50 mV para sistemas com dois elétrons (166).

Ainda assim, foram realizados experimentos nos quais a amplitude de pulso foi variada. Avaliou-se os valores de 25, 50, 75 e 100 mV. A Figura 41 dispõe os voltamogramas para cada uma das amplitudes analisadas, enquanto a Figura 42 e a Tabela 11 evidenciam o comportamento das correntes de pico.

Figura 41. Voltamogramas de SWASV para as amplitudes de pulso 25, 50, 75 e 100 mV. Experimentos realizados em 0,1 mol L⁻¹ solução fosfato pH 3,0, frequência de 50 Hz e potencial de acumulação de -1,0 V durante 75 s.



Fonte: própria autora.

Figura 42. Influência da amplitude de pulso na presença de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ dos íons metálicos.

Fonte: própria autora.

Tabela 11. Valores das correntes de pico anódico dos íons metálicos para diferentes amplitudes de pulso.

Amplitude de pulso (mV)	$I_{pa} \text{ Cd}^{2+} (\mu A)$	$I_{pa} \text{ Pb}^{2+} (\mu A)$	$I_{pa} \text{ Cu}^{2+} (\mu A)$	$I_{pa} \text{ Hg}^{2+} (\mu A)$
25	7,06	31,76	141,51	24,76
50	11,13	51,62	239,04	47,96
75	9,39	42,34	238,99	39,96
100	8,02	47,72	286,34	43,10

Fonte: própria autora.

Pela Tabela 11, constata-se que para as correntes de pico do cádmio, chumbo e mercúrio, a amplitude de pulso de 50 mV apresentou uma sensibilidade ligeiramente superior. No caso do cobre, a amplitude com maior sensibilidade foi a de 100 mV.

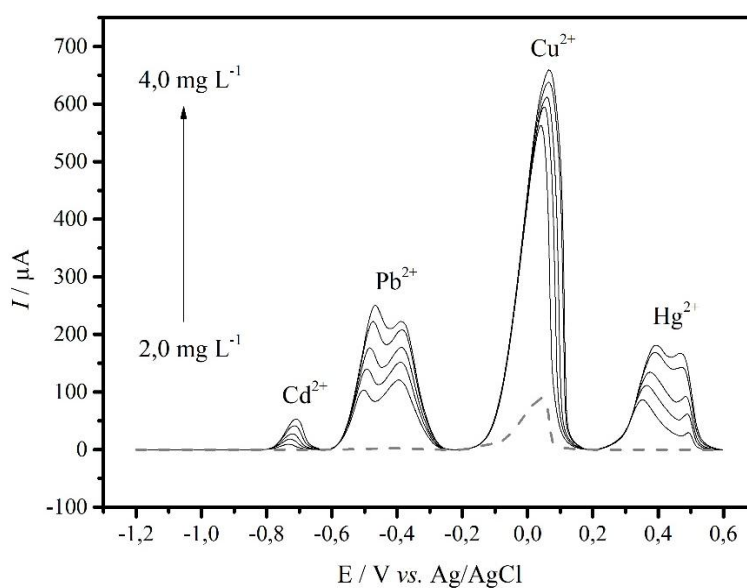
Ademais, a Figura 41 evidencia que, para as correntes de pico de 75 e 100 mV, ocorre a formação de um segundo pico junto ao mercúrio, indicando uma possível complexação com algum elemento do sistema. Além disso, para o chumbo, nessas mesmas amplitudes de pulso, houve um aumento significativo em seu segundo pico. Esses dois picos do chumbo foram observados em praticamente todos os experimentos, e possivelmente ocorre devido a complexação deste metal com algum outro íon metálico presente em solução, de modo que sua eliminação não seria possível. Contudo, é importante tentar reduzir a interação entre eles, para que a análise contenha o mínimo de interferência possível.

Visto que, para amplitudes de pulso de 50 mV, as correntes de três dos quatro metais foram ligeiramente superiores, além da definição dos picos do chumbo e mercúrio estarem mais adequadas, optou-se por continuar utilizando essa voltagem para os experimentos seguintes.

5.6. Curvas de Calibração

A curva de calibração é construída para se avaliar a relação entre a concentração do analito e sua resposta analítica, verificando, também, seus intervalos de linearidade. Este ensaio foi realizado utilizando-se dos resultados obtidos da otimização, portanto, foi empregado o compósito de HDC-SbNPs contendo 40% do sal de antimônio, com o filme do eletrodo em concentração de 1,0 mg/mL. O eletrólito de suporte foi o fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 3,0, em -1,0 V por 75 s, com frequência de 50 Hz e amplitude de pulso de 50 mV. A Figura 43 apresenta as respostas voltamétricas obtidas pela SWASV na determinação simultânea dos íons Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺.

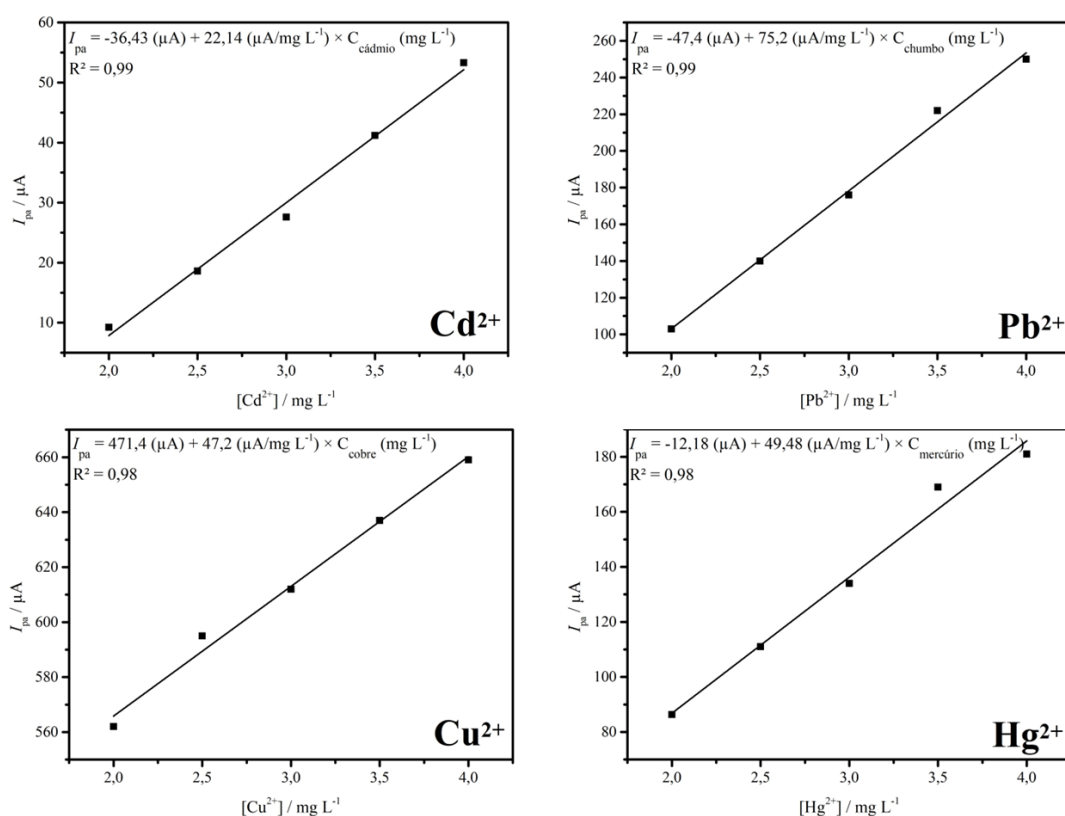
Figura 43. Respostas voltamétricas por SWASV utilizando o eletrodo HDC-SbNPs na determinação simultânea dos íons Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ na faixa de concentração de 2,0 a 4,0 mg L⁻¹. A linha tracejada representa a ausência da adição dos metais. Os experimentos foram realizados em solução fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 3,0, em -1,0 V por 75 s, com frequência de 50 Hz e amplitude de pulso de 50 mV. O compósito utilizado continha 40% do sal de antimônio, e o filme do eletrodo estava em concentração de 1,0 mg/mL.



Fonte: própria autora.

Os picos para os íons Cd(II) são consideravelmente menores comparados aos outros íons metálicos analisados, mas, mesmo assim, a relação I_{pa} vs. $[\text{Cd}^{2+}]$ apresentou uma relação linear satisfatória, com o coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,99. A resposta voltamétrica para o Pb(II) também exibiu uma boa relação linear, com o R^2 também chegando a 0,99. Quanto ao Cu(II) , mesmo com a possível presença desse íon metálico na própria modificação do eletrodo, foi possível alcançar um R^2 de 0,98, indicando também uma boa relação linear entre I_{pa} vs. $[\text{Cu}^{2+}]$. Por fim, assim como o íon cobre, o Hg(II) apresentou uma linearidade aceitável, com seu R^2 atingindo o valor de 0,98.

Figura 44. Curvas de calibração ($n=5$) para os íons cádmio, chumbo, cobre e mercúrio, correspondentes às respostas voltamétricas da Figura 43.



Fonte: própria autora.

Em seguida, foi realizado o cálculo do limite de detecção (LOD) do sensor. O LOD pode ser definido como a menor quantidade de analito que o método proposto consegue detectar, sendo de vital importância sua determinação, visto que este estudo propõe uma nova metodologia para a detecção de metais pesados em chás.

O LOD pode ser determinado ao se calcular a relação $[3 \times \sigma] / \text{coeficiente angular}$, com σ sendo obtido pelo cálculo do desvio padrão de dez voltamogramas em branco. Os limites de detecção de cada metal estão dispostos na Tabela 12.

Tabela 12. LOD dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} .

Íon metálico	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cd^{2+}	134
Pb^{2+}	37
Cu^{2+}	92
Hg^{2+}	219

Fonte: própria autora.

Quanto a presença desses quatro metais em água, a legislação brasileira, por meio da Resolução CONAMA nº 397, de 3 de abril de 2008, determina os padrões de lançamento de efluentes, sendo os valores totais permitidos: $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ para o cádmio, $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ para o chumbo, $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para o cobre dissolvido e $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ de mercúrio (167). Isso significa que, em teoria, o sensor aqui proposto tem a capacidade de detectar a presença desses íons metálicos em água com valores abaixo do permitido pela legislação, podendo monitorar a presença deles antes que se torne um problema ambiental.

Por outro lado, a legislação brasileira não é extremamente rígida acerca da quantidade de contaminantes presentes nos chás. Apenas a Resolução RDC nº 42 de 29 de agosto de 2013 traz informações quanto aos limites permitidos de certos contaminantes. Nela, está disposto que para o chumbo, o limite permitido em chás é de $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto que para o cádmio é de $0,40 \text{ mg kg}^{-1}$. Não existem limites definidos para o mercúrio e o cobre (168).

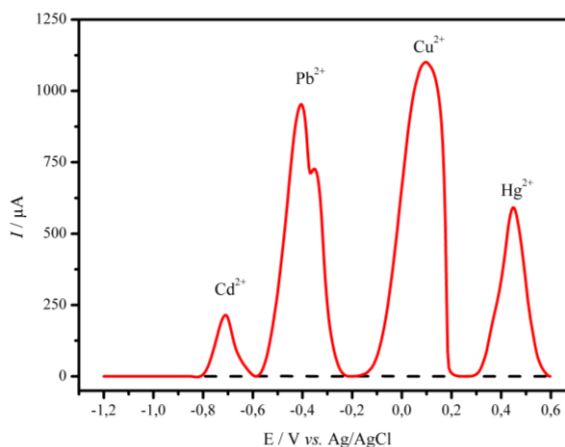
5.7. Parâmetro de comparação para as análises em chás

Visto que, até agora, todos os experimentos apresentaram alguma forma de contaminação em seus voltamogramas, foi realizada uma análise em fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0 num eletrodo GC sem modificação na ausência e presença dos íons metálicos, de modo a se ter um parâmetro de comparação para os experimentos seguintes.

Os metais pesados foram adicionados em uma concentração de $17,5 \text{ mg L}^{-1}$. Como esperado, a resposta voltamétrica na ausência dos metais não acusou a presença de nenhum contaminante, enquanto a resposta voltamétrica obtida após a adição dos metais mostra os

quatro picos relativamente bem definidos e adequados para serem utilizados para a comparação dos voltamogramas seguintes.

Figura 45. Voltamograma de SWASV realizada por eletrodo GC em fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (linha tracejada) e presença (linha vermelha) dos íons metálicos. Os experimentos foram realizados em solução fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0, em $-1,0 \text{ V}$ por 75 s, com frequência de 50 Hz e amplitude de pulso de 50 mV.



Fonte: própria autora.

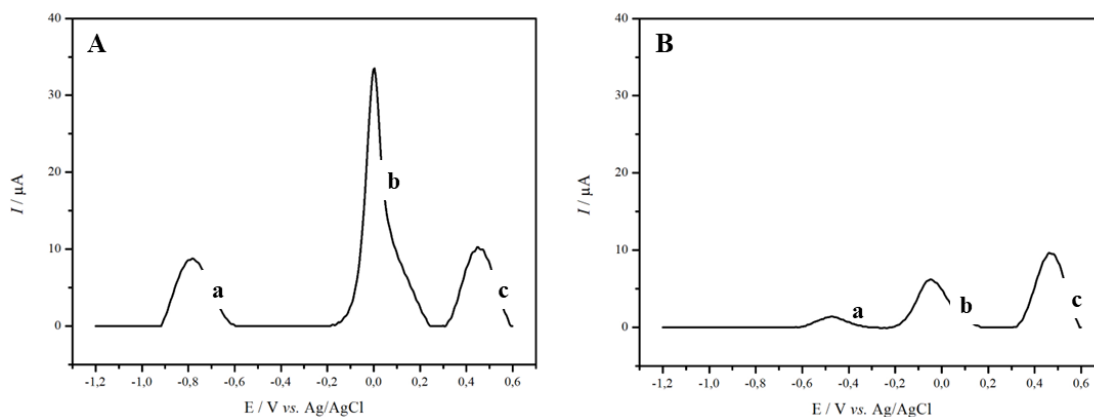
5.8. Análises simultâneas nos chás verde e preto antes da digestão ácida

Uma das qualidades que faz o sensor eletroquímico ser uma escolha atrativa nas análises ambientais e de alimentos é sua capacidade de detectar os analitos de interesse mesmo que a amostra escolhida passe por pouco ou nenhum tratamento.

Durante este estudo, essa foi uma das considerações do grupo – realizar as análises nos chás verde e preto com o mínimo de tratamento de amostra possível. Nesta etapa do experimento, os chás utilizados foram preparados conforme descrito no tópico 4.10 e o preparo da célula eletrolítica se deu conforme descrito no tópico 4.12.

Contudo, a resposta voltamétrica obtida para ambos os chás foi longe da ideal. Inicialmente, foi realizada uma análise nos chás, sem a adição de nenhum íon metálico, para se averiguar se os chás também se encontravam com algum tipo de contaminação. Considerando que o compósito HDC-SbNPs apresentou uma contaminação do íon cobre, como evidenciado durante a realização da curva de calibração, os eletrodos utilizados para estas análises não foram modificados. Os voltamogramas obtidos estão dispostos na imagem a seguir.

Figura 46. Resposta voltamétrica obtidas a partir do eletrodo GC (sem modificação) para os chás **A)** verde e **B)** preto. Os experimentos foram realizados em solução fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 3,0, em -1,0 V por 75 s, com frequência de 50 Hz e amplitude de pulso de 50 mV.



Fonte: própria autora.

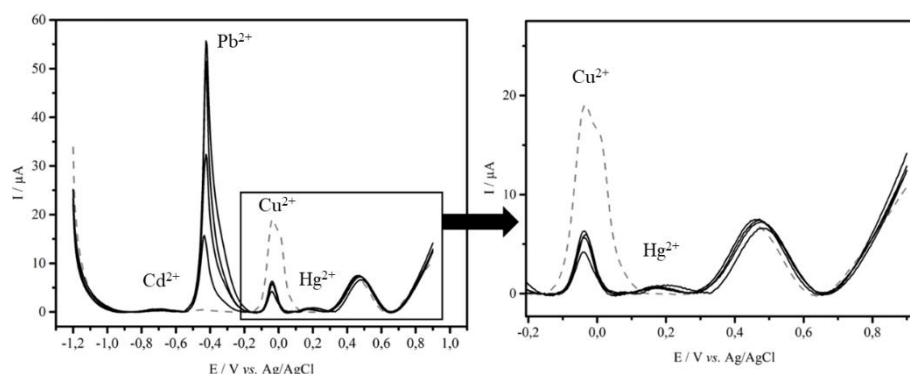
Para o chá verde (Figura 46-A), observou-se a presença de três pico anódicos: o primeiro (a) se apresentou em potencial -0,8 V, ficando próximo da resposta voltamétrica esperada para o íon cádmio; o segundo (b), observado em potencial 0 V, teve comportamento semelhante ao previsto para o íon cobre; e o terceiro (c), teve seu pico anódico registrado em torno de 0,5 V. Apesar deste último apresentar uma resposta próxima ao que se espera do íon mercúrio, o que se observa aqui é, provavelmente, parte dos compostos orgânicos presentes nos chás. Esta conclusão será discutida com mais detalhes mais à frente neste tópico.

Similarmente, no chá preto (Figura 46-B) também estão presentes três picos anódicos. Tanto o comportamento do segundo e terceiro picos (b e c, respectivamente) foram explicados no parágrafo anterior. Já o primeiro pico anódico (a), observado em potencial próximo a -0,5 V, pode indicar a presença do íon chumbo na amostra.

A próxima etapa foi a realização do experimento de adição de padrão. Este é um método utilizado para se quantificar os analitos de interesse e, em suma, funciona da seguinte forma: adicionam-se quantidades conhecidas de analito na amostra, cujas respostas voltamétricas são registradas e utilizadas para a montagem de um gráfico de concentração pela corrente, tal qual a curva de calibração. A partir da reta formada, e com informações como os coeficientes angular, linear e de determinação, é possível calcular se o valor calculado corresponde com a concentração de analito adicionada.

Contudo, tendo em vista as contaminações presentes em ambas as amostras utilizadas neste estudo, as correntes de pico obtidas não alcançaram a linearidade desejada. As Figuras 47 e 48 expõem esses voltamogramas.

Figura 47. Voltamogramas obtidos durante o experimento de adição de padrão em chá verde, com concentrações variando de 1,5 a 3,75 mg L⁻¹. Os experimentos foram realizados em solução fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 3,0, em -1,0 V por 75 s, com frequência de 50 Hz e amplitude de pulso de 50 mV. O compósito utilizado continha 40% do sal de antimônio, e o filme do eletrodo estava em concentração de 1,0 mg/mL.

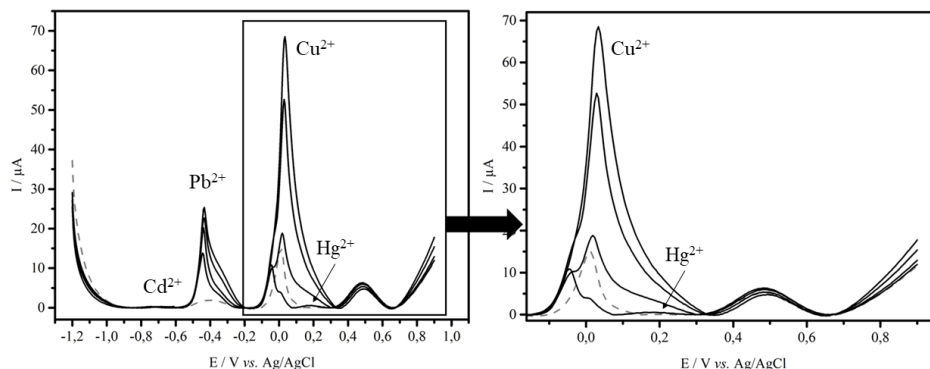


Fonte: própria autora.

A partir da Figura 47, observa-se que apenas o Pb²⁺ apresentou um comportamento similar ao que se espera de um íon metálico em solução, com um picos bem definidos que tiveram sua corrente intensificada conforme o aumento da concentração. Por outro lado, o íon cádmio apresentou uma resposta voltamétrica praticamente igual para as quatro concentrações adicionadas, sendo impossível distingui-los. Tal comportamento foi observado também no íon mercúrio. A partir deste voltamograma é possível atestar que o componente identificado no potencial de aproximadamente 0,5 V na Figura 46 não é, de fato, o íon metálico Hg²⁺, pois este teve sua resposta de corrente deslocada um pouco para a esquerda em vista da presença dos compostos orgânicos em solução. O cobre, por sua vez, apesar de ser possível identificar seus picos anódicos conforme a variação de concentração, as respostas obtidas, além de não serem lineares, foram inferiores ao pico anódico obtido para o cobre antes da adição de qualquer metal.

Figura 48. Voltamogramas obtidos durante o experimento de adição de padrão em chá preto, com concentrações variando de 1,5 a 3,75 mg L⁻¹. Os experimentos foram realizados em solução fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 3,0, em -1,0 V por 75 s, com frequência de 50 Hz e amplitude

de pulso de 50 mV. O compósito utilizado continha 40% do sal de antimônio, e o filme do eletrodo estava em concentração de 1,0 mg/mL.



Fonte: própria autora.

As análises em chá preto (Figura 48) tiveram, para os íons cádmio e chumbo, um comportamento similar ao observado no chá verde, assim como os compostos orgânicos da amostra. O íon cobre apresentou um pico anódico bem definido e a variação de concentração é facilmente observada. Entretanto, com o deslocamento do íon mercúrio para a esquerda, conforme o pico anódico do cobre crescia, este acabou-se por fundir ao Hg²⁺, sendo impossível distingui-los.

Dada a complexidade da amostra de chá, é possível aferir que os componentes afetaram a capacidade do eletrodo de detectar adequadamente os metais presentes em solução. Além da presença dos compostos orgânicos observada nos voltamogramas, é provável que os diferentes componentes em suspensão tenham afetado a interação dos metais com o eletrodo, visto que, mesmo realizando uma diluição para a análise dos chás, as amostras não eram límpidas.

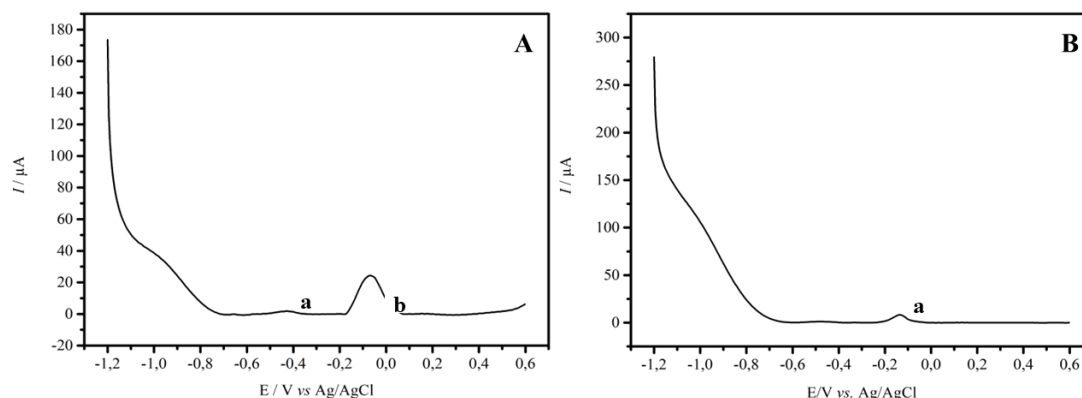
Portanto, atestou-se que, mesmo que a etapa de tratamento de amostra eleve consideravelmente o tempo total de análise, ela seria essencial para a realização bem sucedida dos experimentos aqui propostos.

5.9 Análises simultâneas nos chás verde e preto após a digestão ácida

Para se verificar se a digestão ácida das amostras de chá foi bem sucedida, também foram realizadas leituras sem que o eletrodo fosse submetido à modificação de superfície. A Figura 49 mostra os voltamogramas obtidos para o chá verde (49-A) e para o chá preto (49-B).

Figura 49. Resposta voltamétrica obtidas a partir do eletrodo GC (sem modificação) para os chás **A)** verde e **B)** preto, ambos após a digestão ácida. Os experimentos foram realizados em

solução fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0, em $-1,0 \text{ V}$ por 75 s, com frequência de 50 Hz e amplitude de pulso de 50 mV.



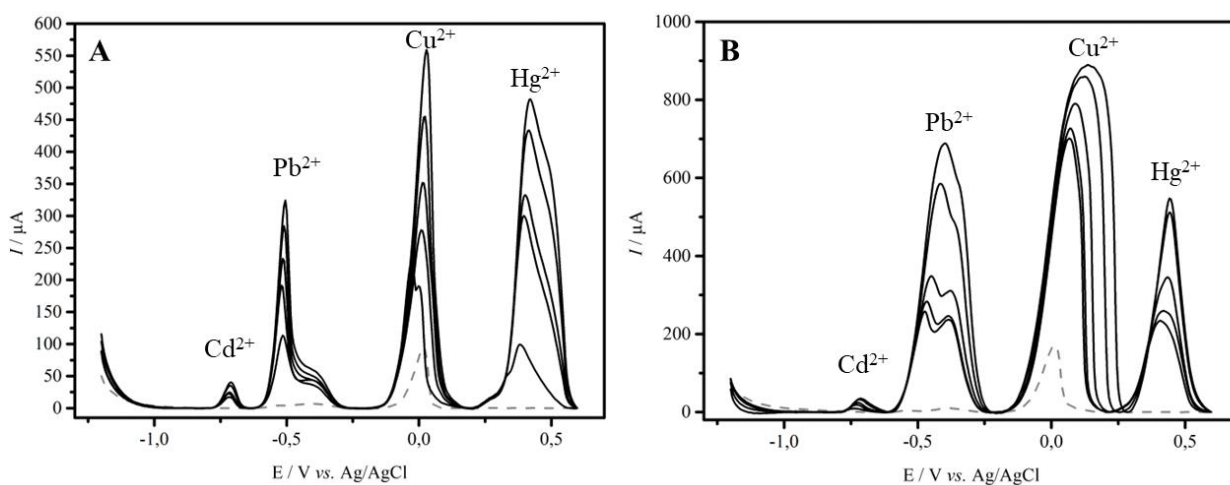
Fonte: própria autora.

A principal observação a ser feita a partir dos voltamogramas demonstrados acima é o completo desaparecimento do pico anódico em $0,5 \text{ V}$, atestando que, de fato, a resposta obtida era devido a algum componente orgânico presente na amostra. A não detecção deste pico anódico também demonstra que a digestão ácida foi bem-sucedida.

A partir disso, o próximo passo foi a realização das análises simultâneas dos metais nos chás digeridos. Os metais foram adicionados simultaneamente em concentrações variando de $2,0$ a $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ e os experimentos foram realizados em triplicata para averiguar sua reprodutibilidade. A Figura 50 representa os voltamogramas obtidos para o chá verde (50-A) e o chá preto (50-B).

Figura 50. Voltamogramas obtidos a partir da análise simultânea de metais pesados após a digestão ácida das amostras de **A)** chá verde e **B)** chá preto. Os experimentos foram realizados em solução fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0, em $-1,0 \text{ V}$ por 75 s, com frequência de 50 Hz e amplitude

de pulso de 50 mV. O compósito utilizado continha 40% do sal de antimônio, e o filme do eletrodo estava em concentração de 1,0 mg/mL.



Fonte: própria autora.

A Tabela 13, disposta abaixo, traz informações pertinentes quanto a interpretação dos resultados obtidos para a análise simultânea em chá verde, como por exemplo o coeficiente de determinação (R^2), a concentração calculada e o erro relativo observado.

Tabela 13. Análise simultânea dos metais cádmio, chumbo, cobre e mercúrio em chá verde e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), a concentração calculada e o erro relativo observado.

Experimento	Metais	Equação	(R^2)	Concentração calculada (mg L ⁻¹)	Erro relativo (%)
1	Cd ²⁺	$I_{pa} = 16,37 + 11,75 C$	0,95	1,39	-30,5
	Pb ²⁺	$I_{pa} = 126,62 + 102,81 C$	0,98	1,23	-38,5
	Cu ²⁺	$I_{pa} = 209,11 + 166,35 C$	0,97	1,26	-37,0
	Hg ²⁺	$I_{pa} = 149,95 + 179,94 C$	0,89	0,83	-58,5
2	Cd ²⁺	$I_{pa} = 0,80 + 9,35 C$	0,86	0,08	-96,0
	Pb ²⁺	$I_{pa} = 231,59 + 181,06 C$	0,97	1,28	-36,0
	Cu ²⁺	$I_{pa} = 643,56 + 312,14 C$	0,97	2,06	3,0
	Hg ²⁺	$I_{pa} = 214,04 + 103,94 C$	0,90	2,06	3,0
3	Cd ²⁺	$I_{pa} = 0,72 + 7,69 C$	0,88	0,09	-95,5
	Pb ²⁺	$I_{pa} = 255,93 + 200,54 C$	0,95	1,28	-36,0

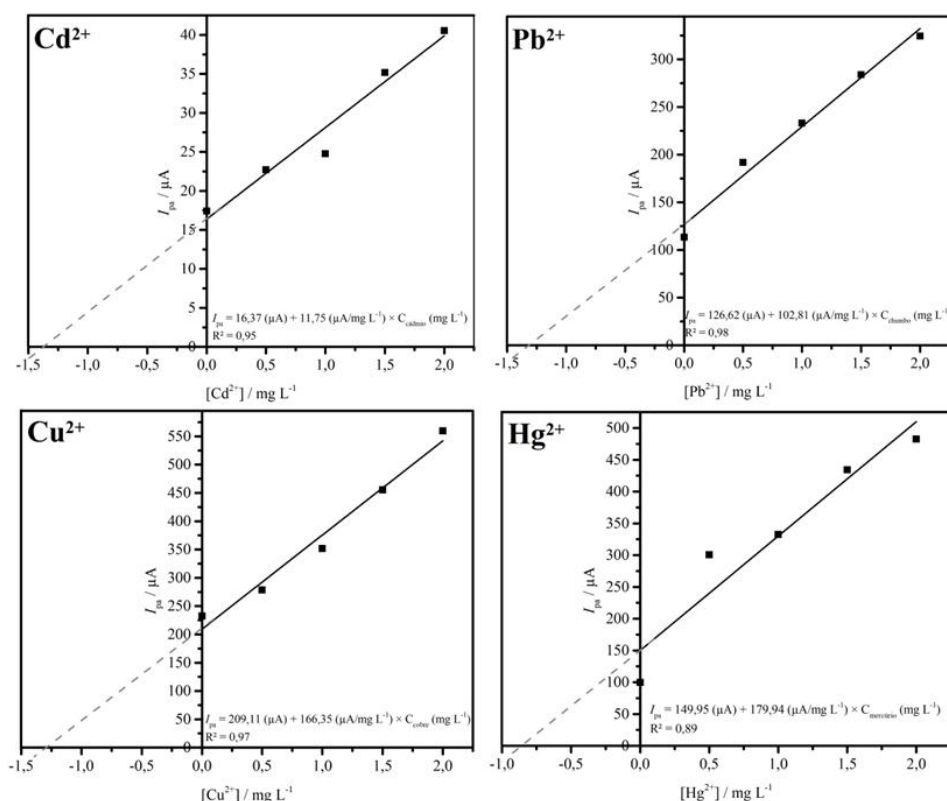
	Cu^{2+}	$I_{\text{pa}} = 880,44 + 360,69 C$	0,94	2,44	22,0
	Hg^{2+}	$I_{\text{pa}} = 217,24 + 92,56 C$	0,98	2,35	17,5

Fonte: própria autora.

É possível concluir, portanto, que a complexidade da amostra de chá não era o único interferente dificultando a detecção precisa dos metais em solução. A partir da leitura da tabela, tiram-se duas conclusões: primeiro, os coeficientes de determinação (R^2) obtidos demonstram que o sensor não foi capaz de detectar as concentrações adicionadas com uma linearidade satisfatória ($R^2 = 0,99$), fato que atrapalha o cálculo da concentração; e, segundo, mesmo quando a linearidade se aproximou da ideal ($R^2 = 0,98$ e $R^2 = 0,97$), ainda assim as concentrações calculadas foram muito inferiores à concentração adicionada ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$), com o erro relativo chegando a -38,5%.

Apenas no experimento 2, na detecção dos metais cobre e mercúrio, o sensor aproximou-se do valor real da concentração, com o erro relativo sendo o menor entre eles, de apenas 3%.

A Figura 51 demonstra a representação visual da linearidade do experimento 1, de forma a facilitar o entendimento dos dados apresentados na Tabela 13. Fica evidente como as concentrações do íon mercúrio e até mesmo do íon cádmio não apresentam um perfil linear, o que foi refletido em seus respectivos coeficientes de determinação. Os íons chumbo e cobre, por sua vez, apresentam uma relação linear óbvia e, em teoria, o sensor deveria ter sido capaz de detectá-los de maneira satisfatória, com poucos desvios. Contudo, na prática, o que se observou foi que, mesmo com um R^2 próximo de 0,98, o erro relativo observado em ambos se aproximou de 40%, o que compromete a precisão do sensor.

Figura 51. Representação visual do experimento de adição de padrão realizado em chá verde.

Fonte: própria autora.

De maneira similar, os experimentos de adição de padrão para a detecção simultânea dos metais pesados em chá preto não apresentaram resultados satisfatórios, com erros relativos exacerbados, em especial para o íon cobre. A Tabela 14 traz as informações quanto ao R^2 , a concentração encontrada e o erro relativo de cada metal em três experimentos diferentes.

Tabela 14. Análise simultânea dos metais cádmio, chumbo, cobre e mercúrio em chá preto e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), a concentração calculada e o erro relativo observado.

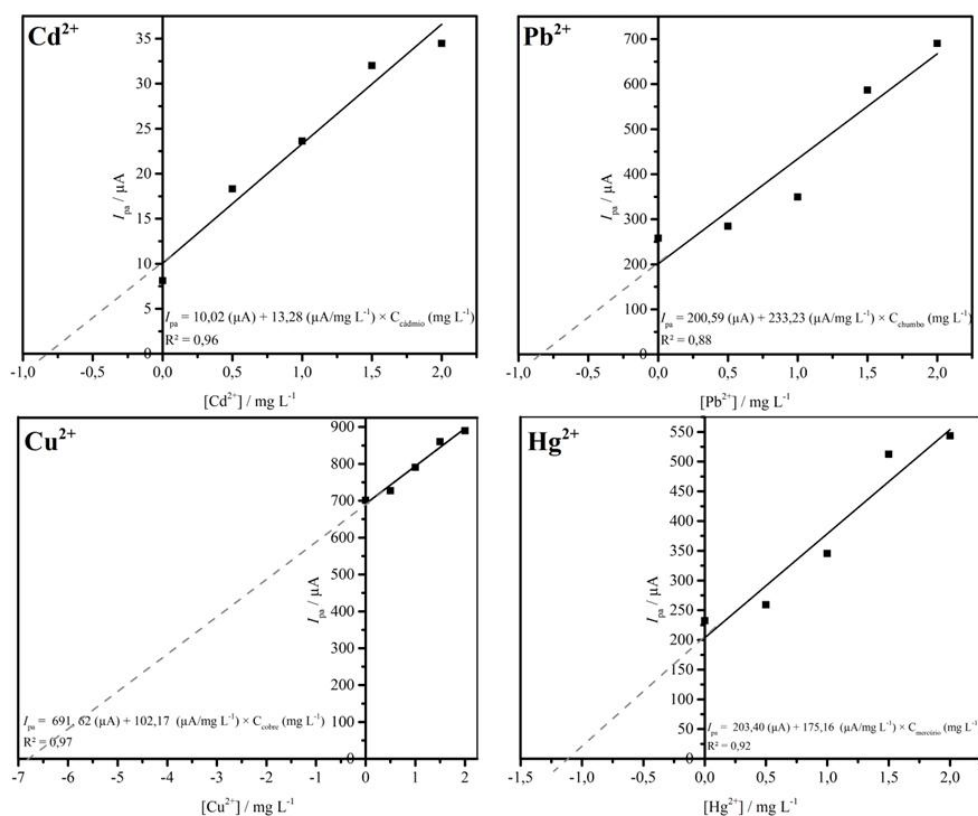
Experimento	Metais	Equação	(R^2)	Concentração calculada (mg L^{-1})	Erro relativo (%)
1	Cd^{2+}	$I_{pa} = 10,02 + 13,28 C$	0,96	0,75	-62,5
	Pb^{2+}	$I_{pa} = 200,59 + 233,23 C$	0,88	0,86	-57,0
	Cu^{2+}	$I_{pa} = 691,62 + 102,17 C$	0,97	6,77	238,5
	Hg^{2+}	$I_{pa} = 203,40 + 175,15 C$	0,92	1,16	-42,0

2	Cd^{2+}	$I_{pa} = 14,07 + 16,78 C$	0,98	0,84	-58,0
	Pb^{2+}	$I_{pa} = 183,38 + 220,52 C$	0,81	0,83	-58,5
	Cu^{2+}	$I_{pa} = 643,82 + 100,61 C$	0,82	6,40	220,0
	Hg^{2+}	$I_{pa} = 187,10 + 152,18 C$	0,85	1,23	-38,5
3	Cd^{2+}	$I_{pa} = 41,46 + 17,13 C$	0,95	2,42	21,0
	Pb^{2+}	$I_{pa} = -3,92 + 258,62 C$	0,85	0,01	-99,5
	Cu^{2+}	$I_{pa} = 322,36 + 130,50 C$	0,98	2,47	23,5
	Hg^{2+}	$I_{pa} = 160,88 + 139,32 C$	0,86	1,15	-42,5

Fonte: própria autora.

Para o chá preto, nenhuma das concentrações detectadas pelo sensor apresentou um erro relativo inferior a 20%, um valor já bastante alto, mas que chegou ao extremo com a detecção, no experimento 1, de $6,77 \text{ mg L}^{-1}$ de cobre, com o erro relativo chegando a 238,5%. O outro extremo também foi observado, no experimento 3, com o sensor detectando apenas $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ de chumbo na amostra, com seu erro relativo alcançando -99,5%.

Figura 52. Representação visual do experimento de adição de padrão realizado em chá preto.



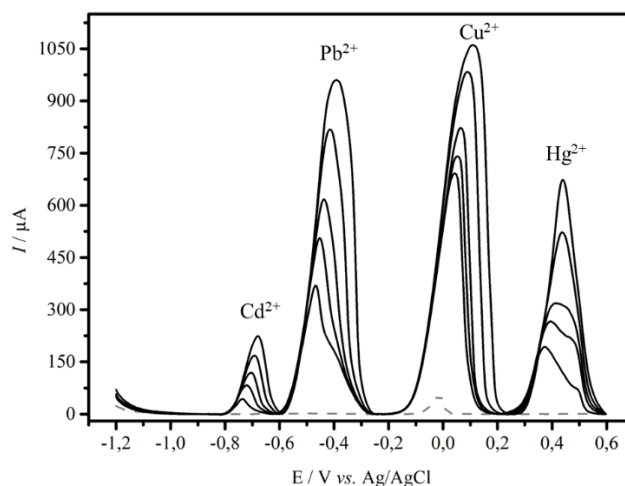
Fonte: própria autora.

Sem a utilização de outras técnicas como forma de comparação, não é possível afirmar com certeza o porquê de o sensor se apresentar tão variável durante as análises simultâneas. Contudo, algumas possíveis explicações serão abordadas e analisadas nos tópicos seguintes.

5.10. Análises simultâneas em água

Considerou-se a possibilidade de a matriz dos chás ainda estar interferindo durante as análises, mesmo após a realização da digestão ácida. Portanto, foi investigada a forma como o sensor eletroquímico proposto se comportou durante a realização de análises simultâneas dos metais cádmio, chumbo, cobre e mercúrio em água da torneira. Nesta etapa, manteve-se a concentração dos metais variando de 2,0 a 4,0 mg L⁻¹, e os experimentos também foram realizados em triplicata. A figura a seguir traz os voltamogramas obtidos a partir de um dos ensaios.

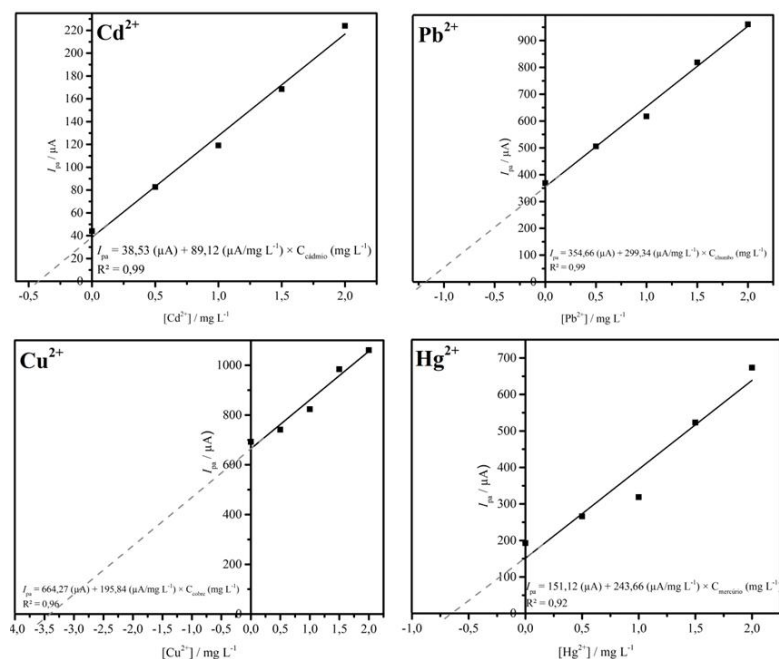
Figura 53. Voltamogramas obtidos a partir da análise simultânea de metais pesados em água de torneira. Os experimentos foram realizados em solução fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 3,0, em -1,0 V por 75 s, com frequência de 50 Hz e amplitude de pulso de 50 mV. O composto utilizado continha 40% do sal de antimônio, e o filme do eletrodo estava em concentração de 1,0 mg/mL.



Fonte: própria autora.

Analisando apenas a figura acima, é possível notar uma diferença com relação aos outros voltamogramas obtidos até agora: a resposta de pico anódica dos metais aumentou de maneira mais harmoniosa conforme o aumento da concentração de metais na solução – ou seja, a resposta voltamétrica foi proporcional ao aumento da concentração. Essa observação também pode ser feita ao se analisar os gráficos I_{pa} vs. [metais], demonstrados abaixo (Figura 54).

Figura 54. Gráficos de I_{pa} vs. [metais] obtidos a partir do experimento de adição de padrão, realizado em água da torneira.



Fonte: própria autora.

Dos quatro metais analisados, apenas o mercúrio apresentou um comportamento errático durante a análise, contudo, apesar disso, seu coeficiente de determinação ainda foi superior a 0,90. Esse valor não é o desejável, espera-se um valor entre 0,98 e 0,99, mas tendo em vista as dificuldades encontradas durante o estudo, e somando ao fato de que os coeficientes de determinação para os outros três íons foram satisfatórios, pode-se dizer que a análise simultânea dos metais em água teve a melhor relação de linearidade quando comparada aos estudos conduzidos em chá.

A Tabela 15 traz com mais detalhes as informações da Figura 54, além dos dados obtidos dos outros dois experimentos.

Tabela 15. Análise simultânea dos metais cádmio, chumbo, cobre e mercúrio em água da torneira e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), a concentração calculada e o erro relativo observado.

Experimento	Metais	Equação	(R^2)	Concentração calculada ($mg L^{-1}$)	Erro relativo (%)
1	Cd^{2+}	$I_{pa} = 38,53 + 89,12 C$	0,99	0,43	-78,5
	Pb^{2+}	$I_{pa} = 354,66 + 299,34 C$	0,99	1,18	-41,0

	Cu ²⁺	$I_{pa} = 664,27 + 195,84 C$	0,96	3,39	69,5
	Hg ²⁺	$I_{pa} = 151,12 + 243,66 C$	0,92	0,62	-69,0
2	Cd ²⁺	$I_{pa} = 38,31 + 73,28 C$	0,97	0,52	-74,0
	Pb ²⁺	$I_{pa} = 200,10 + 327,84 C$	0,98	0,61	-69,5
	Cu ²⁺	$I_{pa} = 455,76 + 230,78 C$	0,98	1,97	-1,5
	Hg ²⁺	$I_{pa} = 135,35 + 162,63 C$	0,89	0,83	-58,5
3	Cd ²⁺	$I_{pa} = 25,74 + 41,50 C$	0,96	0,62	-69,0
	Pb ²⁺	$I_{pa} = 47,24 + 321,73 C$	0,96	1,47	-26,5
	Cu ²⁺	$I_{pa} = 190,49 + 69,42 C$	0,99	2,74	37,0
	Hg ²⁺	$I_{pa} = 121,92 + 160,47 C$	0,89	0,76	-62,0

Fonte: própria autora.

Apesar da relação linear entre a concentração e a corrente de pico anódica dos metais ter se apresentado superior quando utilizando a água de torneira, as concentrações detectadas pelo sensor ainda possuem um erro relativo bastante elevado. A melhora do R² pode indicar que a matriz dos chás estava causando algum efeito durante as análises, mas esta não foi a única responsável pela interferência presente.

5.11. Análises individuais dos metais em chás

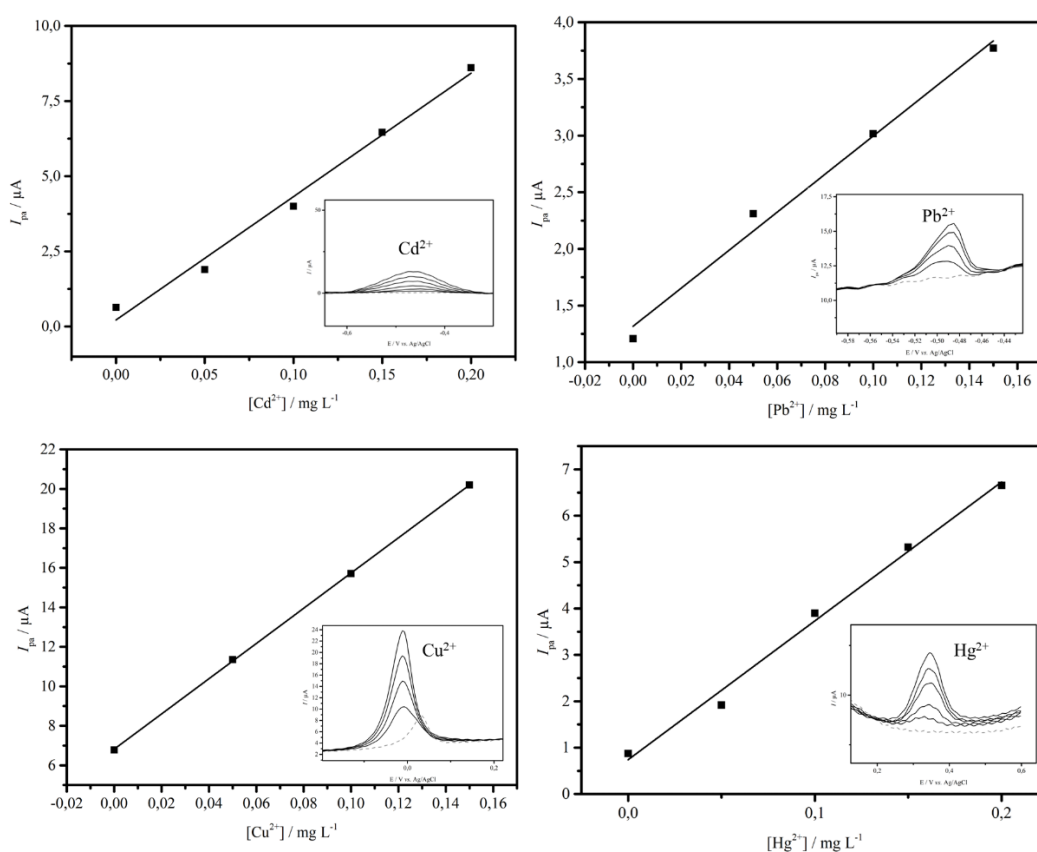
Uma segunda possível explicação para dificuldade na realização adequada das análises é que houve algum tipo de interação entre os metais em solução. Isso porque, mesmo em água, na maior parte das análises, a concentração detectada foi bastante inferior à concentração adicionada. Ademais, outro indício que indica essa possibilidade é o próprio íon cádmio – seu pico voltamétrico, em todas as análises, foi consistentemente inferior aos outros íons em solução. E, não só isso, ao se observar o limite de detecção (LOD) calculado durante a realização da curva analítica (Tópico 5.6.), é possível notar uma discrepância com os valores adicionados para as análises: os LODs encontrados foram de 134, 37, 92 e 219 µg L⁻¹ para os íons cádmio, chumbo, cobre e mercúrio, respectivamente. Contudo, durante os experimentos, adicionou-se concentrações a partir de 2,0 mg L⁻¹. Essa diferença ocorreu devido ao íon Cd²⁺, que muitas vezes não era detectado até mesmo em concentrações de 1,0 mg L⁻¹.

A fim de se eliminar as interações metálicas, foram realizadas análises individuais de cada íon metálico, com concentrações a partir de $0,10 \text{ mg L}^{-1}$. Os resultados obtidos estão descritos nos Subtópicos 5.11.1 e 5.11.2.

5.11.1. Análise individual dos metais pesados em chá verde

A Figura 55 indica as relações entre a concentração e a corrente para cada um dos metais, analisados separadamente. As relações de linearidade continuam presentes nas análises, entretanto, como disposto nas tabelas a seguir, as concentrações calculadas ainda não condizem com àquela adicionada.

Figura 55. I_{pa} vs. [metais] e seus respectivos voltamogramas nas análises em chá verde.



Fonte: própria autora.

A linearidade do íon cádmio variou de $0,10$ a $0,35 \text{ mg L}^{-1}$, com seu o coeficiente de determinação alcançando o valor desejado para esse tipo de experimento ($R^2 = 0,99$). Os dados obtidos estão demonstrados na Tabela 16.

Tabela 16. Análises em chá verde do íon cádmio.

Experimento	Equação	(R ²)	Concentração calculada (mg L ⁻¹)	Erro relativo (%)
1	$I_{pa} = 0,22 + 41,04 C$	0,99	0,0053	-94,7
2	$I_{pa} = 0,29 + 48,31 C$	0,99	0,0061	-93,9
3	$I_{pa} = 0,41 + 53,33 C$	0,99	0,0077	-92,3

Fonte: própria autora.

O íon chumbo, por sua vez, apresentou uma linearidade da concentração 0,10 até 0,25 mg L⁻¹, e suas informações estão dispostas na Tabela 17.

Tabela 17. Análises em chá verde do íon chumbo.

Experimento	Equação	(R ²)	Concentração calculada (mg L ⁻¹)	Erro relativo (%)
1	$I_{pa} = 1,39 + 15,25 C$	0,98	0,0914	-8,6
2	$I_{pa} = 2,23 + 61,77 C$	0,98	0,0361	-63,9
3	$I_{pa} = 2,55 + 74,91 C$	0,98	0,0399	-60,1

Fonte: própria autora.

Quanto ao íon cobre, sua linearidade se apresentou entre as concentrações 0,15 a 0,30 mg L⁻¹, e, assim como com o cádmio, seu R² alcançou o valor esperado de 0,99, como disposto na tabela a seguir.

Tabela 18. Análises em chá verde do íon cobre.

Experimento	Equação	(R ²)	Concentração calculada (mg L ⁻¹)	Erro relativo (%)
1	$I_{pa} = 5,70 + 80,41 C$	0,99	0,0709	-52,7
2	$I_{pa} = 6,82 + 89,20 C$	0,99	0,0764	-49,1
3	$I_{pa} = 7,68 + 95,40 C$	0,99	0,0806	-46,3

Fonte: própria autora.

Por fim, para o íon mercúrio, a linearidade se deu na faixa de 0,15 a 0,35 mg L⁻¹, e seu coeficiente de determinação também alcançou o valor de 0,99, como demonstra a Tabela 19.

Tabela 19. Análises em chá verde do íon mercúrio.

Experimento	Equação	(R ²)	Concentração calculada (mg L ⁻¹)	Erro relativo (%)
1	$I_{pa} = 0,92 + 48,60 C$	0,99	0,0190	-87,3
2	$I_{pa} = 0,74 + 29,95 C$	0,99	0,0246	-83,6
3	$I_{pa} = 0,71 + 26,32 C$	0,99	0,0271	-81,9

Fonte: própria autora.

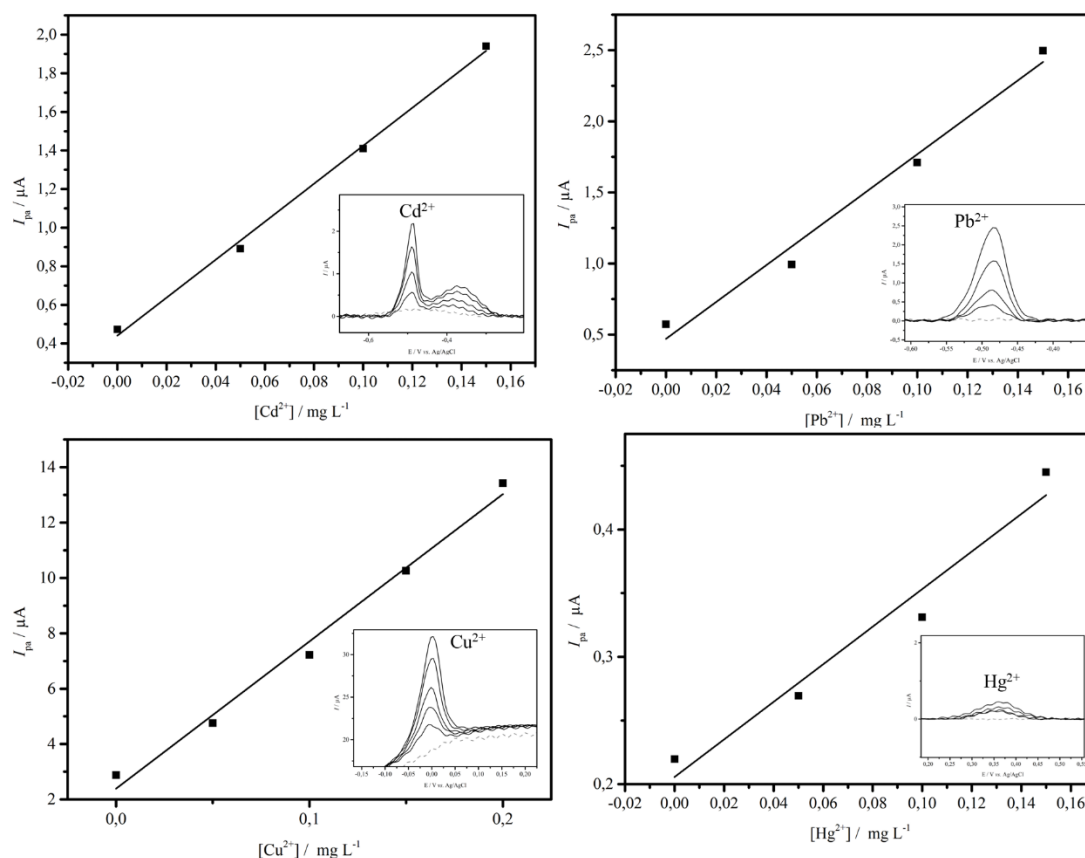
As concentrações de todos os íons metálicos terem sido detectadas em um valor muito inferior ao adicionado é mais um indicativo de que a matriz do chá ainda tem causado interferência nas análises, mesmo após o procedimento de digestão ácida. Isso porque todos os coeficientes de determinação se mantiveram na faixa de 0,98 – 0,99, o que, na teoria, indicaria que o sensor detectou adequadamente as concentrações adicionadas. Contudo, na prática, isso não foi observado.

5.11.2. Análise individual dos metais pesados em chá preto

Como será demonstrado pela imagem e tabelas presentes neste tópico, as análises individuais em chá preto comportaram-se de maneira similar às obtidas em chá verde – com as concentrações calculadas consideravelmente menores que as concentrações adicionadas (com exceção do cobre detectado no experimento 3). Isso reafirma a possibilidade de a complexidade da matriz ainda estar causando algum tipo de interferência no sensor.

Pode-se observar também que, para o chá preto, o coeficiente de determinação sofreu uma maior variação quando comparado ao chá verde nas análises individuais.

Figura 56. I_{pa} vs. [metais] e seus respectivos voltamogramas nas análises em chá preto.



Fonte: própria autora.

Para as análises em chá preto, a concentração adicionada do íon cádmio variou de 0,25 a 0,40 $mg\ L^{-1}$. Os resultados obtidos estão demonstrados na Tabela 20.

Tabela 20. Análises em chá preto do íon cádmio.

Experimento	Equação	(R ²)	Concentração calculada ($mg\ L^{-1}$)	Erro relativo (%)
1	$I_{pa} = 0,26 + 4,51 C$	0,93	0,0580	-76,8
2	$I_{pa} = 0,32 + 9,47 C$	0,99	0,0342	-86,3
3	$I_{pa} = 0,44 + 9,84 C$	0,99	0,0448	-82,1

Fonte: própria autora.

Já na Tabela 21, observa-se quais as concentrações calculadas e seus respectivos erros relativos para os íons cádmio. A concentração adicionada na amostra variou de 0,15 a 0,30 $mg\ L^{-1}$.

Tabela 21. Análises em chá preto do íon chumbo.

Experimento	Equação	(R ²)	Concentração calculada (mg L ⁻¹)	Erro relativo (%)
1	$I_{pa} = 0,22 + 7,17 C$	0,95	0,0301	-79,9
2	$I_{pa} = 0,34 + 12,24 C$	0,97	0,0282	-81,2
3	$I_{pa} = 0,47 + 12,98 C$	0,98	0,0363	-75,8

Fonte: própria autora.

Dentre os experimentos realizados em chá preto, os que avaliaram a concentração do cobre foram os quais os coeficientes de determinação se mantiveram mais constante, com todos alcançando o $R^2 = 0,99$. Os erros relativos, entretanto, continuaram altos, visto que a quantificação da concentração do cobre em solução não foi satisfatória.

Tabela 22. Análises em chá preto do íon cobre.

Experimento	Equação	(R ²)	Concentração calculada (mg L ⁻¹)	Erro relativo (%)
1	$I_{pa} = 2,39 + 5,32 C$	0,99	0,0449	-70,1
2	$I_{pa} = 3,90 + 72,00 C$	0,99	0,0541	-63,9
3	$I_{pa} = 4,74 + 4,74 C$	0,99	1,0000	566,0

Fonte: própria autora.

Por último, os ensaios realizados com o íon mercúrio também demonstraram erros relativos bastante elevados. Dentre todas as análises individuais realizadas nos chás, esta foi a qual teve a maior concentração adicionada: os picos voltamétricos começaram a ser detectados a partir de 0,40 mg L⁻¹, com a linearidade se mantendo até a concentração de 0,55 mg L⁻¹.

Tabela 23. Análises em chá preto do íon mercúrio.

Experimento	Equação	(R ²)	Concentração calculada (mg L ⁻¹)	Erro relativo (%)
1	$I_{pa} = 0,21 + 1,47 C$	0,96	0,1394	-65,1
2	$I_{pa} = 0,15 + 0,64 C$	0,95	0,2309	-42,3

3	$I_{pa} = 0,13 + 0,79 C$	0,93	0,1677	-58,1
---	--------------------------	------	--------	-------

Fonte: própria autora.

5.12. Análises individuais dos metais em água

O último experimento realizado com a finalidade de se verificar a acurácia da quantificação realizada pelo sensor foi a análise individual de cada metal em água da torneira. As Tabelas 24, 25, 26 e 27 exibem as triplicatas obtidas dos metais cádmio, chumbo, cobre e mercúrio, respectivamente.

Tabela 24. Análises em água da torneira do íon cádmio. A concentração adicionada variou de 0,05 até 0,25 mg L⁻¹.

Experimento	Equação	(R ²)	Concentração calculada (mg L ⁻¹)	Erro relativo (%)
1	$I_{pa} = 0,76 + 6,22 C$	0,98	0,1216	143,2
2	$I_{pa} = 0,75 + 9,88 C$	0,99	0,0757	51,4
3	$I_{pa} = 0,73 + 12,79 C$	0,99	0,0576	15,2

Fonte: própria autora.

Tabela 25. Análises em água da torneira do íon chumbo. A concentração adicionada variou de 0,05 até 0,30 mg L⁻¹.

Experimento	Equação	(R ²)	Concentração calculada (mg L ⁻¹)	Erro relativo (%)
1	$I_{pa} = 1,68 + 18,43 C$	0,99	0,0913	82,6
2	$I_{pa} = 1,94 + 23,98 C$	0,99	0,0811	62,2
3	$I_{pa} = 2,23 + 29,44 C$	0,99	0,0757	51,4

Fonte: própria autora.

Tabela 26. Análises em água da torneira do íon cobre. A concentração adicionada variou de 0,10 até 0,30 mg L⁻¹.

Experimento	Equação	(R ²)	Concentração calculada (mg L ⁻¹)	Erro relativo (%)
1	$I_{pa} = 54,95 + 441,2 C$	0,99	0,1245	24,5
2	$I_{pa} = 48,74 + 446,1 C$	0,99	0,1092	9,2
3	$I_{pa} = 39,80 + 440,6 C$	0,98	0,0903	-9,7

Fonte: própria autora.

Tabela 27. Análises em água da torneira do íon mercúrio. A concentração adicionada variou de 0,15 até 0,35 mg L⁻¹.

Experimento	Equação	(R ²)	Concentração calculada (mg L ⁻¹)	Erro relativo (%)
1	$I_{pa} = 1,40 + 43,48 C$	0,99	0,0318	-78,8
2	$I_{pa} = 1,99 + 47,00 C$	0,98	0,0424	-71,7
3	$I_{pa} = 2,80 + 48,05 C$	0,95	0,0582	-61,2

Fonte: própria autora.

As análises ainda apresentam, em sua maioria, um erro relativo acima do desejado. Entretanto, as análises individuais em água foram as únicas capazes de consistentemente quantificar valores acima da concentração adicionada (salvo no caso do mercúrio). Isso indica que, pelo menos as interferências que estavam impedindo uma quantificação mais adequada da amostra foi removida durante estas análises.

Possíveis explicações para as discrepâncias entre quantidade adicionada e quantidade detectada recaem principalmente no preparo da amostra: a presença de contaminantes no próprio *hydrochar* indica uma necessidade de realização de tratamentos, seja na própria matéria prima, seja no composto após o procedimento de carbonização hidrotermal. Ademais, uma adaptação mais adequada da digestão ácida se faz necessária, visto que a base forte utilizada para a correção do pH (hidróxido de sódio – NaOH) pode reagir com os metais de interesse deste trabalho, atrapalhando suas respectivas quantificações, mesmo após o tratamento da amostra.

Apesar de os erros associados ao sensor permanecerem altos ao longo de todos os experimentos de adição de padrão, ainda assim o sensor foi capaz de detectar os metais

propostos, tanto em água, quanto nos chás verde e preto. Por isso, talvez uma aplicação mais adequada para este método seja seu uso para a qualificação dos contaminantes, ou seja, utilizar o sensor como um pré-teste que sirva apenas para acusar, ou não, a presença de algum metal na amostra de interesse.

Contudo, é possível que testes futuros sejam capazes de aprimorar o sensor aqui apresentado, de forma que a quantificação mais precisa dos metais pesados seja possível.

6. Conclusão

Este trabalho propôs o desenvolvimento de um sensor eletroquímico a base de *hydrochar* e nanopartículas de antimônio para a detecção dos metais cádmio, chumbo, cobre e mercúrio em chá verde e chá preto. O que torna esse estudo diferente é o uso do *hydrochar*, um material carbonáceo produzido a partir de biomassas úmidas. Neste caso, utilizou-se a borra de café como matéria prima do HDC. A borra de café é um problema por si só, visto que seu descarte, além de custoso, traz diversos malefícios ao meio ambiente. Portanto, a proposta aqui é dar um destino mais adequado a esse resíduo, agregando valor a ele.

Foram realizados diversos experimentos para validação da técnica. A caracterização morfológica e eletroquímica dos materiais demonstrou que as nanopartículas de antimônio foram incorporadas ao *hydrochar*. Em seguida, a otimização de parâmetros, etapa necessária para aprimorar a sensibilidade do sensor, evidenciou os melhores valores dos critérios avaliados. Foram testados: 1) a porcentagem de SbCl_3 presente no compósito (valor otimizado: 40%); 2) a concentração do filme depositado na superfície do eletrodo (valor otimizado: 1,0 mg/mL); o eletrólito de suporte mais adequado (solução fosfato); o pH do fosfato (valor otimizado: 3,0); o potencial de acumulação (valor otimizado: -1,0 V); o tempo de acumulação (valor otimizado: 75 s); a frequência (valor otimizado: 50 Hz) e a amplitude de pulso (valor otimizado: 50 mV).

O uso de resíduos como matéria prima para o desenvolvimento de materiais traz alguns ônus durante sua aplicação – é possível que a borra de café estivesse contaminada com algum metal pesado previamente à sua conversão a *hydrochar*. Esse contaminante foi observado durante todos os experimentos, interferindo na análise dos resultados. Apesar disso, ainda foi possível realizar o cálculo dos limites de detecção dos metais, nos quais foram obtidos os valores de 134 (Cd^{2+}), 34 (Pb^{2+}), 92 (Cu^{2+}) e 219 (Hg^{2+}) $\mu\text{g L}^{-1}$.

A complexa matriz dos chás tornou necessária a realização da digestão ácida das amostras, como tentativa de diminuição de interferentes durante as análises. Os compostos orgânicos que foram detectados pelo sensor desapareceram completamente após o tratamento.

Contudo, o sensor ainda apresentou dificuldades para quantificar adequadamente a concentração dos metais pesados presentes em solução, mesmo após a digestão ácida. Por esse motivo, foram realizadas análises simultâneas dos metais utilizando água da torneira. As análises em água tiveram o intuito de verificar se a matriz da amostra ainda estaria causando alguma perturbação na análise.

A análise simultânea dos metais em água atestou que ainda havia algum tipo de interferência reduzindo o sinal dos analitos – possivelmente ocorria algum tipo de interação entre os metais em solução, o que também contribuiu para que o sensor não conseguisse quantificar adequadamente os íons metálicos, com a concentração calculada sempre sendo bastante inferior à adicionada.

A análise simultânea em água apresentou uma nova hipótese do porquê o sensor apresentava dificuldades durante os ensaios, mas não trouxe respostas quanto ao êxito da digestão ácida e se a matriz dos chás ainda afetaria os experimentos. Portanto, foram realizadas análises individuais dos íons cádmio, chumbo, cobre e mercúrio em ambos os chás e os resultados obtidos demonstraram que ainda estava presente em solução algum componente que atrapalhava a detecção do sensor.

Por esse motivo, foi realizado um último experimento – a análise individual dos metais em água da torneira. Apesar de os erros relativos calculados ainda estarem bastante altos, essas análises individuais em água foram as únicas em que o sensor conseguiu, consistentemente, detectar uma concentração superior àquela adicionada na amostra, indicando, então, que a presença de interferentes havia diminuído de maneira significativa.

Vale reforçar que este sensor foi desenvolvido utilizando um material proveniente de um resíduo – *hydrochar* produzido a partir de borra de café. Portanto, era esperado que fossem encontrados desafios ao longo do processo. Apesar disso, o sensor foi capaz de detectar a presença dos metais pesados ao longo de todo o estudo, mesmo que com um erro bastante elevado. Dessa forma, uma proposta de aplicação do sensor seria como um método qualitativo, servindo como um pré-teste para análises mais sensíveis e precisas.

7. Referências Bibliográficas

- [1] YU, L. et al. Nanomaterials-Based Ion-Imprinted Electrochemical Sensors for Heavy Metal Ions Detection: A Review. **Biosensors**, v. 12, n. 12, p. 1096, 30 nov. 2022.
- [2] SULTHANA, S. F. et al. **Electrochemical Sensors for Heavy Metal Ion Detection in Aqueous Medium: A Systematic Review**. **ACS Omega**American Chemical Society, , 18 jun. 2024.
- [3] MASINDI, V.; MUEDI, K. L. Environmental Contamination by Heavy Metals. Em: **Heavy Metals**. Reino Unido: IntechOpen, 2018. p. 115–134.
- [4] D'AMORE, J. J. et al. Methods for Speciation of Metals in Soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 34, n. 5, p. 1707–1745, set. 2005.
- [5] MISHRA, S. et al. Heavy Metal Contamination: An Alarming Threat to Environment and Human Health. Em: **Environmental Biotechnology: For Sustainable Future**. Singapore: Springer Singapore, 2019. p. 103–125.
- [6] ZHANG, J. et al. Distribution, accumulation, and potential risks of heavy metals in soil and tea leaves from geologically different plantations. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 195, p. 110475, jun. 2020.
- [7] KHAN, A. et al. The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 18, p. 13772–13799, 22 set. 2015.
- [8] DAI, H. et al. The Accumulation and Physiological Responses of Camellia sinensis to Heavy Metals. **Horticulturae**, v. 10, n. 7, p. 680, 27 jun. 2024.
- [9] SINGH, J.; KALAMDHAD, A. S. Effects of heavy metals on soil, plants, human health and aquatic life. **International Journal of Research in Chemistry and Environment**, v. 1, n. 2, p. 15–21, 2011.

- [10] GOYAL, D. et al. Effect of Heavy Metals on Plant Growth: An Overview. Em: **Contaminants in Agriculture**. Cham: Springer International Publishing, 2020. p. 79–101.
- [11] ANNAVARAM, V. et al. Hydrothermal fabrication of MoS₂/reduced graphene oxide nanohybrid composite for the electrochemical sensing of Hg(II) in green tea. **Materials Today: Proceedings**, v. 62, p. 5378–5384, 2022.
- [12] GUPTA, P. et al. Parts per trillion detection of heavy metals in as-is tap water using carbon nanotube microelectrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 1155, p. 338353, abr. 2021.
- [13] USTABASI, G. S.; OZCAN, M.; YILMAZ, I. Review—Voltammetric Determination of Heavy Metals with Carbon-Based Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 168, n. 9, p. 097508, 1 set. 2021.
- [14] BENJAMIN, S. R.; MIRANDA RIBEIRO JÚNIOR, E. J. Graphene-Based electrochemical sensors for detection of environmental pollutants. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 29, p. 100381, out. 2022.
- [15] CHERAKKARA, A. et al. Graphite from biomass: A review on synthetic feasibility. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 145, p. 75–98, maio 2025.
- [16] WOODLEY, L. et al. Enumerating the climate impact of disequilibrium in critical mineral supply. 26 set. 2023.
- [17] GAO, S. W. et al. Energy Consumption and Carbon Emission Analysis of Natural Graphite Anode Material for Lithium Batteries. **Materials Science Forum**, v. 913, p. 985–990, fev. 2018.
- [18] ENGELS, P. et al. Life cycle assessment of natural graphite production for lithium-ion battery anodes based on industrial primary data. **Journal of Cleaner Production**, v. 336, p. 130474, fev. 2022.

- [19] RUI, X. et al. Emergy-based environmental accounting of graphite anode material production. **Journal of Cleaner Production**, v. 339, p. 130705, mar. 2022.
- [20] JARA, A. D. et al. Purification, application and current market trend of natural graphite: A review. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 29, n. 5, p. 671–689, set. 2019.
- [21] KAMAL, A. S.; OTHMAN, R.; JABARULLAH, N. H. **Preparation and synthesis of synthetic graphite from biomass waste: A review** *Systematic Reviews in Pharmacy*. [s.l: s.n.].
- [22] AHMAD FARID, M. A.; ANDOU, Y. A route towards graphene from lignocellulosic biomass: Technicality, challenges, and their prospective applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 380, p. 135090, dez. 2022.
- [23] MASOUMI, S. et al. Hydrochar: A Review on Its Production Technologies and Applications. **Catalysts**, v. 11, n. 8, p. 939, 2 ago. 2021.
- [24] SILVA, J. et al. Biochar and Hydrochar in the Development and Application of Electrochemical Devices in the Sensing and Degradation of Target Compounds: A Mini-Review of the Recent Contributions of 2020-2023. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2024.
- [25] ESPRO, C. et al. Orange peels-derived hydrochar for chemical sensing applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 341, p. 130016, ago. 2021.
- [26] RAMACHANDRAN, B.; HONG, P.-X.; LIAO, Y.-C. Hydrochar carbon derived from pistachio shell for simultaneous electrochemical sensing of glucose and lactate in sweat. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 170, p. 106008, maio 2025.
- [27] BARRETO, F. C. et al. Electrochemical Sensor Based on Spent Coffee Grounds Hydrochar and Metal Nanoparticles for Simultaneous Detection of Emerging Contaminants in Natural Water. **Chemosensors**, v. 11, n. 11, p. 562, 11 nov. 2023.

- [28] KRAVCHENKO, E. et al. Hydrochar as an adsorbent for heavy metals in soil: A meta-analysis. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 41, p. e01057, set. 2024.
- [29] QIN, X. et al. Efficient removal of heavy metal and antibiotics from wastewater by phosphate-modified hydrochar. **Chemosphere**, v. 345, p. 140484, dez. 2023.
- [30] BABEKER, T. M. A.; CHEN, Q. Heavy Metal Removal from Wastewater by Adsorption with Hydrochar Derived from Biomass: Current Applications and Research Trends. **Current Pollution Reports**, v. 7, n. 1, p. 54–71, 6 mar. 2021.
- [31] SINGH, N. et al. Synergistic Effects of Heavy Metals and Pesticides in Living Systems. **Frontiers in Chemistry**, v. 5, 11 out. 2017.
- [32] MOHAJAN, H. K. The First Industrial Revolution: Creation of a New Global Human Era. **Journal of Social Sciences and Humanities**, v. 5, n. 4, p. 377–387, 2019.
- [33] LANDES, D. **Prometeu desacorrentado. Transformação tecnológica e desenvolvimento industrial na Europa ocidental, de 1750 até os dias de hoje**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005.
- [34] LIMA, E. C.; NETO, C. R. O. Revolução Industrial: considerações sobre o pioneirismo industrial inglês. **Revista Espaço Acadêmico**, v. 17, n. 194, p. 102–113, 6 jul. 2017.
- [35] MORAES, L. E. **História Contemporânea: Da Revolução Francesa à Primeira Guerra Mundial**. São Paulo: Editora Contexto, 2017.
- [36] FERRONATO, N.; TORRETTA, V. Waste Mismanagement in Developing Countries: A Review of Global Issues. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, n. 6, p. 1060, 24 mar. 2019.
- [37] DIXIT, R. et al. Bioremediation of Heavy Metals from Soil and Aquatic Environment: An Overview of Principles and Criteria of Fundamental Processes. **Sustainability**, v. 7, n. 2, p. 2189–2212, 17 fev. 2015.

- [38] VONGDALA, N. et al. Heavy Metal Accumulation in Water, Soil, and Plants of Municipal Solid Waste Landfill in Vientiane, Laos. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, n. 1, p. 22, 21 dez. 2018.
- [39] KRISHNAN, S. et al. Current technologies for recovery of metals from industrial wastes: An overview. **Environmental Technology & Innovation**, v. 22, p. 101525, maio 2021.
- [40] ALI, H.; KHAN, E. What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term ‘heavy metals’ – proposal of a comprehensive definition. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 100, n. 1, p. 6–19, 2 jan. 2018.
- [41] TCHOUNWOU, P. B. et al. Heavy Metal Toxicity and the Environment. Em: LUCH, A. (Ed.). **Molecular, Clinical and Environmental Toxicology**. Alemanha: Springer, 2012. v. 101p. 133–164.
- [42] ZHANG, Q.; WANG, C. Natural and Human Factors Affect the Distribution of Soil Heavy Metal Pollution: a Review. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 231, n. 7, p. 350, 2 jul. 2020.
- [43] SINICROPI, M. S. et al. Chemical and biological properties of toxic metals and use of chelating agents for the pharmacological treatment of metal poisoning. **Archives of Toxicology**, v. 84, n. 7, p. 501–520, 13 jul. 2010.
- [44] GENCHI, G. et al. The Effects of Cadmium Toxicity. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 11, p. 3782, 26 maio 2020.
- [45] THOMPSON, J.; BANNIGAN, J. Cadmium: Toxic effects on the reproductive system and the embryo. **Reproductive Toxicology**, v. 25, n. 3, p. 304–315, abr. 2008.
- [46] HAYAT, M. T. et al. Environmental Hazards of Cadmium: Past, Present, and Future. Em: **Cadmium Toxicity and Tolerance in Plants**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 163–183.

- [47] KUMAR, S.; SHARMA, A. Cadmium toxicity: effects on human reproduction and fertility. **Reviews on Environmental Health**, v. 34, n. 4, p. 327–338, 18 dez. 2019.
- [48] GENG, H.-X.; WANG, L. Cadmium: Toxic effects on placental and embryonic development. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 67, p. 102–107, abr. 2019.
- [49] WANI, A. L.; ARA, A.; USMANI, J. A. Lead toxicity: a review. Interdisciplinary toxicology. **Interdisciplinary toxicology**, v. 8, n. 2, p. 55–64, 2015.
- [50] SATARUG, S. et al. Cadmium and Lead Exposure, Nephrotoxicity, and Mortality. **Toxics**, v. 8, n. 4, p. 86, 13 out. 2020.
- [51] CHARKIEWICZ, A. E.; BACKSTRAND, J. R. Lead Toxicity and Pollution in Poland. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 12, p. 4385, 18 jun. 2020.
- [52] GIDLOW, D. A. Lead toxicity. **Occupational Medicine**, v. 65, n. 5, p. 348–356, jul. 2015.
- [53] BIGG, P. H. The density of mercury. **British Journal of Applied Physics**, v. 15, n. 9, p. 1111–1113, set. 1964.
- [54] AMBROSE, D. The Density of Mercury. **Metrologia**, v. 27, n. 4, p. 245–247, 1 jan. 1990.
- [55] PACYNA, J. M. Recent advances in mercury research. **Science of The Total Environment**, v. 738, p. 139955, out. 2020.
- [56] GWOREK, B.; DMUCHOWSKI, W.; BACZEWSKA-DĄBROWSKA, A. H. Mercury in the terrestrial environment: a review. **Environmental Sciences Europe**, v. 32, n. 1, p. 128, 2 dez. 2020.

- [57] BJØRKLUND, G. et al. The toxicology of mercury: Current research and emerging trends. **Environmental Research**, v. 159, p. 545–554, nov. 2017.
- [58] AL-SULAITI, M. M.; SOUBRA, L.; AL-GHOUTI, M. A. The Causes and Effects of Mercury and Methylmercury Contamination in the Marine Environment: A Review. **Current Pollution Reports**, v. 8, n. 3, p. 249–272, 25 ago. 2022.
- [59] YANG, L. et al. Toxicity of mercury: Molecular evidence. **Chemosphere**, v. 245, p. 125586, abr. 2020.
- [60] PAVITHRA, K. G. et al. Mercury sources, contaminations, mercury cycle, detection and treatment techniques: A review. **Chemosphere**, v. 312, p. 137314, jan. 2023.
- [61] RICE, K. M. et al. Environmental Mercury and Its Toxic Effects. **Journal of Preventive Medicine & Public Health**, v. 47, n. 2, p. 74–83, 31 mar. 2014.
- [62] GENCHI, G. et al. Mercury Exposure and Heart Diseases. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 1, p. 74, 12 jan. 2017.
- [63] LI, M.; ZINKLE, S. J. Physical and Mechanical Properties of Copper and Copper Alloys. Em: KONINGS, R. J. M. (Ed.). **Comprehensive Nuclear Materials**. Alemanha: Elsevier, 2012. v. 4p. 667–690.
- [64] SCHEIBER, I. F.; DRINGEN, R. Astrocyte functions in the copper homeostasis of the brain. **Neurochemistry International**, v. 62, n. 5, p. 556–565, abr. 2013.
- [65] ANANT, J. K.; INCHULKAR, S. R.; BHAGAT, S. An Overview of Copper Toxicity Relevance to Public Health. **Eur. J. Pharma. Med. Res.**, v. 5, n. 11, p. 232–237, 24 out. 2018.
- [66] LUTSENKO, S. Human copper homeostasis: a network of interconnected pathways. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 14, n. 2, p. 211–217, abr. 2010.

- [67] TSANG, T.; DAVIS, C. I.; BRADY, D. C. Copper biology. **Current Biology**, v. 31, n. 9, p. R421–R427, maio 2021.
- [68] ASHISH, B.; NEETI, K.; HIMANSHU, K. Copper toxicity: A comprehensive study. **Research journal of recent sciences**, 2013.
- [69] REHMAN, M. et al. Copper environmental toxicology, recent advances, and future outlook: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 18, p. 18003–18016, 3 jun. 2019.
- [70] WUANA, R. A.; OKIEIMEN, F. E. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. **ISRN Ecology**, v. 2011, p. 1–20, 24 out. 2011.
- [71] MALIK, L. A. et al. Detection and removal of heavy metal ions: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 4, p. 1495–1521, 28 dez. 2019.
- [72] RAMDZAN, N. S. M. et al. Development of Biopolymer and Conducting Polymer-Based Optical Sensors for Heavy Metal Ion Detection. **Molecules**, v. 25, n. 11, p. 2548, 30 maio 2020.
- [73] PAN, S.-Y. et al. Tea and tea drinking: China’s outstanding contributions to the mankind. **Chinese Medicine**, v. 17, n. 1, p. 27, 22 dez. 2022.
- [74] CAO, Q.-Q.; GAO, Y.; XU, Y.-Q. Advances in Tea Chemistry. **Foods**, v. 12, n. 21, p. 3944, 28 out. 2023.
- [75] SAMANTA, S. Potential Bioactive Components and Health Promotional Benefits of Tea (*Camellia sinensis*). **Journal of the American Nutrition Association**, v. 41, n. 1, p. 65–93, 2 jan. 2022.
- [76] LU, D. **Analyze the Marketing Strategies of New-tea Drinks Industry by the SWOT and PEST Tools-Take Nayuki as an Example**. 2022.

- [77] WEIR, T. Tea. Em: **Superfoods: Cultural and Scientific Perspectives**. [s.l: s.n.]. p. 141–155.
- [78] SABERI, H. **Tea: A Global History**. Londres: Reaktion Books, 2010.
- [79] MUKESH, R.; NAMITA, P.; VIJAY, K. J. Camellia Sinensis (Green Tea): A Review. **Global Journal of Pharmacology**, v. 6, n. 2, p. 52–59, 2012.
- [80] PAGANINI-COSTA, P.; CARVALHODA-SILVA, D. Uma Xícara (Chá) de Química. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 1, 2011.
- [81] SHANG, A. et al. Molecular mechanisms underlying health benefits of tea compounds. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 172, p. 181–200, ago. 2021.
- [82] ABBAS, M. et al. Natural polyphenols: An overview. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. 8, p. 1689–1699, 3 ago. 2017.
- [83] ISEMURA, M. Catechin in Human Health and Disease. **Molecules**, v. 24, n. 3, p. 528, 1 fev. 2019.
- [84] BERNATONIENE, J.; KOPUSTINSKIENE, D. M. The Role of Catechins in Cellular Responses to Oxidative Stress. **Molecules**, v. 23, n. 4, p. 965, 20 abr. 2018.
- [85] BALENTINE, D. A.; WISEMAN, S. A.; BOUWENS, L. C. M. The chemistry of tea flavonoids. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 37, n. 8, p. 693–704, dez. 1997.
- [86] LIU, S.; HUANG, H. Assessments of antioxidant effect of black tea extract and its rationals by erythrocyte haemolysis assay, plasma oxidation assay and cellular antioxidant activity (CAA) assay. **Journal of Functional Foods**, v. 18, p. 1095–1105, out. 2015.
- [87] ZHOU, H. et al. C-geranylated flavanones from YingDe black tea and their antioxidant and α -glucosidase inhibition activities. **Food Chemistry**, v. 235, p. 227–233, nov. 2017.

- [88] ZHEN, Y.-S. **Tea: Bioactivity and therapeutic potential**. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2002.
- [89] KHAN, N.; MUKHTAR, H. Tea polyphenols for health promotion. **Life Sciences**, v. 81, n. 7, p. 519–533, jul. 2007.
- [90] ZHANG, J. et al. Accumulation of Heavy Metals in Tea Leaves and Potential Health Risk Assessment: A Case Study from Puan County, Guizhou Province, China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 1, p. 133, 13 jan. 2018.
- [91] ZHANG, J. et al. Distribution, accumulation, and potential risks of heavy metals in soil and tea leaves from geologically different plantations. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 195, p. 110475, jun. 2020.
- [92] RASHID, M. . H. et al. Determination of heavy metals in the soils of tea plantations and in fresh and processed tea leaves: an evaluation of six digestion methods. **Chemistry Central Journal**, v. 10, n. 1, p. 7, 18 dez. 2016.
- [93] LIU, J. et al. Collaborative Assessment and Health Risk of Heavy Metals in Soils and Tea Leaves in the Southwest Region of China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 19, p. 10151, 27 set. 2021.
- [94] JU, Y. et al. Transfer of heavy metals from soil to tea and the potential human health risk in a regional high geochemical background area in southwest China. **Science of The Total Environment**, v. 908, p. 168122, jan. 2024.
- [95] ROHILLA, V. et al. Estimation of Heavy Metals in Some Indian Black Tea Leaves by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) and Associated Health Risks. **Indian Journal Of Agricultural Research**, n. OF, 4 ago. 2020.

- [96] YANG, B. et al. Distribution of trace metals in a soil–tea leaves–tea infusion system: characteristics, translocation and health risk assessment. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 44, n. 12, p. 4631–4645, 5 dez. 2022.
- [97] WITKOWSKA, D.; SŁOWIK, J.; CHILICKA, K. Heavy Metals and Human Health: Possible Exposure Pathways and the Competition for Protein Binding Sites. **Molecules**, v. 26, n. 19, p. 6060, 7 out. 2021.
- [98] BALALI-MOOD, M. et al. Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic. **Frontiers in Pharmacology**, v. 12, 13 abr. 2021.
- [99] CHANG, R.; GOLDSBY, K. A. **Química - 11ed.** Porto Alegre, RS: AMGH Editora, 2013.
- [100] HULANICKI, A.; GLAB, S.; INGMAN, F. Chemical sensors: definitions and classification. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1247–1250, 1 jan. 1991.
- [101] BARANWAL, J. et al. Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review. **Chemosensors**, v. 10, n. 9, p. 363, 9 set. 2022.
- [102] KREYSA, G.; OTA, K.-I.; SAVINELL, R. F. (EDS.). **Encyclopedia of Applied Electrochemistry**. Berlim, Alemanha: Springer, 2014.
- [103] FATIBELLO-FILHO, O. et al. **Eletroanálises: aspectos teóricos e práticos**. São Carlos, SP: Edufscar, 2022.
- [104] FRANKLIN, R. K. et al. Chemical Sensors. Em: **Comprehensive Microsystems**. [s.l.] Elsevier, 2008. p. 433–461.
- [105] KUMAR, A.; SAINI, K.; BHASKAR, T. Hydrochar and biochar: Production, physicochemical properties and techno-economic analysis. **Bioresource Technology**, v. 310, p. 123442, ago. 2020.

- [106] ISLAM, M. T. et al. Recent Progress on Emerging Applications of Hydrochar. **Energies**, v. 15, n. 24, p. 9340, 9 dez. 2022.
- [107] CERVERA-MATA, A. et al. Washed hydrochar from spent coffee grounds: A second generation of coffee residues. Evaluation as organic amendment. **Waste Management**, v. 120, p. 322–329, fev. 2021.
- [108] KAPETANAKIS, T. N. et al. Towards Engineered Hydrochars: Application of Artificial Neural Networks in the Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge. **Energies**, v. 14, n. 11, p. 3000, 21 maio 2021.
- [109] SHEN, Y. A review on hydrothermal carbonization of biomass and plastic wastes to energy products. **Biomass and Bioenergy**, v. 134, p. 105479, mar. 2020.
- [110] ISLAM, M. T. et al. Integration of Air Classification and Hydrothermal Carbonization to Enhance Energy Recovery of Corn Stover. **Energies**, v. 14, n. 5, p. 1397, 4 mar. 2021.
- [111] ISLAM, M. T. et al. Blending hydrochar improves hydrophobic properties of corn stover pellets. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 4 mar. 2022.
- [112] SULTANA, A. I.; REZA, M. T. Investigation of hydrothermal carbonization and chemical activation process conditions on hydrogen storage in loblolly pine-derived superactivated hydrochars. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 62, p. 26422–26434, jul. 2022.
- [113] SEVILLA, M.; FUERTES, A. B.; MOKAYA, R. High density hydrogen storage in superactivated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 4, p. 1400, 2011.
- [114] ISLAM, M. T.; CHAMBERS, C.; TOUFIQ REZA, M. Effects of process liquid recirculation on material properties of hydrochar and corresponding adsorption of cationic dye. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 161, p. 105418, jan. 2022.

- [115] HIEN TRAN, T. et al. A sustainable, low-cost carbonaceous hydrochar adsorbent for methylene blue adsorption derived from corncobs. **Environmental Research**, v. 212, p. 113178, set. 2022.
- [116] MALOOL, M. E.; KESHAVARZ MORAVEJI, M.; SHAYEGAN, J. Optimized production, Pb(II) adsorption and characterization of alkali modified hydrochar from sugarcane bagasse. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 22328, 16 nov. 2021.
- [117] TIEN, B.; XU, M.; LIU, J. Synthesis and electrochemical characterization of carbon spheres as anode material for lithium-ion battery. **Materials Letters**, v. 64, n. 13, p. 1465–1467, jul. 2010.
- [118] LIBRA, J. A. et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, v. 2, n. 1, p. 71–106, 9 jan. 2011.
- [119] ZHANG, Z. et al. Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review. **Energy**, v. 171, p. 581–598, mar. 2019.
- [120] ZHU, X. et al. Role of Hydrochar Properties on the Porosity of Hydrochar-based Porous Carbon for Their Sustainable Application. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 5, p. 833–840, 4 maio 2015.
- [121] ZHANG, S. et al. Hydrothermal Carbonization for Hydrochar Production and Its Application. Em: **Biochar from Biomass and Waste**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 275–294.
- [122] SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**, v. 47, n. 9, p. 2281–2289, ago. 2009.
- [123] VAN ZANDVOORT, I. et al. Formation, Molecular Structure, and Morphology of Humins in Biomass Conversion: Influence of Feedstock and Processing Conditions. **ChemSusChem**, v. 6, n. 9, p. 1745–1758, 8 set. 2013.

- [124] SHI, N. et al. Molecular Structure and Formation Mechanism of Hydrochar from Hydrothermal Carbonization of Carbohydrates. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 10, p. 9904–9915, 17 out. 2019.
- [125] ZHANG, X. et al. Characterization and sulfonamide antibiotics adsorption capacity of spent coffee grounds based biochar and hydrochar. **Science of The Total Environment**, v. 716, p. 137015, maio 2020.
- [126] PANCSIRA, J. International Coffee Trade: a literature review. **Journal of Agricultural Informatics**, v. 13, n. 1, 2022.
- [127] INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION. **December 2023 Coffee Report and Outlook**. Disponível em: <<https://icocoffee.org/resources/public-market-information>>. Acesso em: 27 set. 2024.
- [128] RAJESH BANU, J. et al. Biorefinery of spent coffee grounds waste: Viable pathway towards circular bioeconomy. **Bioresource Technology**, v. 302, p. 122821, abr. 2020.
- [129] AFOLABI, O. O. D.; SOHAIL, M.; CHENG, Y.-L. Optimisation and characterisation of hydrochar production from spent coffee grounds by hydrothermal carbonisation. **Renewable Energy**, v. 147, p. 1380–1391, mar. 2020.
- [130] VENKATESAN, S. et al. Evaluation of the production of hydrochar from spent coffee grounds under different operating conditions. **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, p. 103037, out. 2022.
- [131] BHUSHAN, B. Introduction to Nanotechnology. Em: [s.l: s.n.]. p. 1–19.
- [132] HASAN, S. A review on nanoparticles: their synthesis and types. **Res. J. Recent Sci**, v. 4, p. 9–11, 2015.
- [133] MALIK, S.; MUHAMMAD, K.; WAHEED, Y. Nanotechnology: A Revolution in Modern Industry. **Molecules**, v. 28, n. 2, p. 661, 9 jan. 2023.

- [134] NAJAH-MISSAOUI, W.; ARNOLD, R. D.; CUMMINGS, B. S. Safe Nanoparticles: Are We There Yet? **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 1, p. 385, 31 dez. 2020.
- [135] DIKSHIT, P. et al. Green Synthesis of Metallic Nanoparticles: Applications and Limitations. **Catalysts**, v. 11, n. 8, p. 902, 26 jul. 2021.
- [136] RAMYA, M. et al. A recent advancement on the applications of nanomaterials in electrochemical sensors and biosensors. **Chemosphere**, v. 308, p. 136416, dez. 2022.
- [137] HOCEVAR, S. B. et al. Antimony Film Electrode for Electrochemical Stripping Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 22, p. 8639–8643, 1 nov. 2007.
- [138] WANG, J. et al. Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 14, p. 3218–3222, 1 jul. 2000.
- [139] SERRANO, N. et al. Antimony- based electrodes for analytical determinations. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 77, p. 203–213, mar. 2016.
- [140] SCHWARZ-SCHAMPERA, U. Antimony. Em: GUNN, G. (Ed.). **Critical Metals Handbook**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2014, p. 70–98.
- [141] CHIN, H. S.; CHEONG, K. Y.; RAZAK, K. A. Review on oxides of antimony nanoparticles: synthesis, properties, and applications. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 22, p. 5993–6008, 3 nov. 2010.
- [142] ASHRAFI, A. M. et al. Antimony nanoparticle-multiwalled carbon nanotubes composite immobilized at carbon paste electrode for determination of trace heavy metals. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 191, p. 320–325, fev. 2014.
- [143] NUNES, E. W.; SILVA, M. K. L.; CESARINO, I. Evaluation of a Reduced Graphene Oxide-Sb Nanoparticles Electrochemical Sensor for the Detection of Cadmium and Lead in Chamomile Tea. **Chemosensors**, v. 8, n. 3, p. 53, 10 jul. 2020.

- [144] SILVA, M. K. L.; CESARINO, I. Electrochemical sensor based on Sb nanoparticles/reduced graphene oxide for heavy metal determination. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 102, n. 13, p. 3109–3123, 21 out. 2022.
- [145] TEODORO, K. B. R. et al. Conductive electrospun nanofibers containing cellulose nanowhiskers and reduced graphene oxide for the electrochemical detection of mercury(II). **Carbohydrate Polymers**, v. 207, p. 747–754, mar. 2019.
- [146] TAGHDISI, S. M. et al. An electrochemical aptasensor based on gold nanoparticles, thionine and hairpin structure of complementary strand of aptamer for ultrasensitive detection of lead. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 234, p. 462–469, out. 2016.
- [147] NOURBAKHSI, A. et al. Simultaneous electro-determination of trace copper, lead, and cadmium in tap water by using silver nanoparticles and graphene nanoplates as nanocomposite modified graphite electrode. **Microchemical Journal**, v. 175, p. 107137, abr. 2022.
- [148] RAHMAN, M. T. et al. Graphene Oxide–Silver Nanowire Nanocomposites for Enhanced Sensing of Hg^{2+} . **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 8, p. 4842–4851, 23 ago. 2019.
- [149] HUANG, Z. et al. A novel ultrasensitive electrochemical sensor based on a hybrid of rGO/MWCNT/AuNP for the determination of lead(II) in tea drinks. **Microchemical Journal**, v. 186, p. 108346, mar. 2023.
- [150] TAN, Z. et al. Simultaneous determination of heavy metals by an electrochemical method based on a nanocomposite consisting of fluorinated graphene and gold nanocage. **Microchimica Acta**, v. 187, n. 7, p. 414, 29 jul. 2020.
- [151] ANDERSON, K. **Analytical Techniques for Inorganic Contaminants**. [s.l.] Association of Official Analytical Chemist, 1999.

- [152] ELIAS, A. DE C. **Desenvolvimento de um procedimento para fracionamento de manganês de chá preto e detecção por voltametria de redissolução catódica.** Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 27 fev. 2019.
- [153] ÇALIŞKAN, M. et al. Preparation and Application of a Hydrochar-Based Palladium Nanocatalyst for the Reduction of Nitroarenes. **Molecules**, v. 26, n. 22, p. 6859, 13 nov. 2021.
- [154] AFOLABI, O. O. D.; SOHAIL, M.; CHENG, Y.-L. Optimisation and characterisation of hydrochar production from spent coffee grounds by hydrothermal carbonisation. **Renewable Energy**, v. 147, p. 1380–1391, mar. 2020.
- [155] WINIARSKA-MIECZAN, A. et al. Assessment of the risk of exposure to cadmium and lead as a result of the consumption of coffee infusions. **Biological Trace Element Research**, v. 199, n. 6, p. 2420–2428, 13 jun. 2021.
- [156] OMER, E. O. M.; LABIB, O. A.; ZAFAR, M. Physicochemical Parameters and Toxic Heavy Metals Concentration in Coffee. **Asian Journal of Applied Chemistry Research**, p. 1–8, 6 ago. 2019.
- [157] NĘDZAREK, A. et al. **Concentrations of heavy metals (Mn, Co, Ni, Cr, Ag, Pb) in coffee.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.actabp.pl>.
- [158] ABD EL REHIM, S. S.; ABD EL-HALIM, A. M.; FOAD, E. E. Potentiodynamic and cyclic voltammetric behaviour of the lead electrode in HCl solutions. **Surface Technology**, v. 18, n. 4, p. 313–325, abr. 1983.
- [159] ABD EL REHIM, S. S.; ABD EL-HALIM, A. M.; FOAD, E. E. Potentiodynamic and cyclic voltammetric behaviour of the lead electrode in H₂SO₄ solutions. **Surface Technology**, v. 21, n. 2, p. 161–167, fev. 1984.
- [160] CZERWIŃSKI, A. et al. Electrochemical behavior of lead in sulfuric acid solutions. **Journal of Power Sources**, v. 85, n. 1, p. 49–55, jan. 2000.

- [161] VISSCHER, W. Cyclic voltammetry on lead electrodes in sulphuric acid solution. **Journal of Power Sources**, v. 1, n. 3, p. 257–266, jan. 1976.
- [162] CARVALHO, L. A. DE; ANDRADE, A. R. DE; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796–804, jul. 2006.
- [163] TSIRLINA, G. A. The role of supporting electrolyte in heterogeneous electron transfer. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 21, n. 7, p. 1833–1845, 30 jul. 2017.
- [164] LU, Y. et al. Synthesis of CuZrO₃ nanocomposites/graphene and their application in modified electrodes for the co-detection of trace Pb(II) and Cd(II). **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 273, p. 1146–1155, nov. 2018.
- [165] SOUZA, D. DE; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 81–89, jan. 2003.
- [166] ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 1–21, 17 set. 2018.
- [167] CONAMA. **RESOLUÇÃO CONAMA no 397, de 3 de abril de 2008**. [s.l: s.n.].
- [168] ANVISA. **Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 42, de 29 de agosto de 2013**. [s.l: s.n.].