

**RAFAEL MATIAS SILVA**

**FILMES DE ÓXIDO DE GRAFENO ORIUNDO DE GRAFITE RECICLADO E DE  
NANOESTRUTURA DE NÍQUEL EM MEIO DE SOLVENTE EUTÉTICO  
PROFUNDO PARA MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS PARA FINS  
ELETROANALÍTICOS**

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

Orientador: Tiago Almeida Silva

Coorientador: Renê Chagas da Silva

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2024**

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

T

S586f  
2024  
Silva, Rafael Matias, 1997-  
Filmes de óxido de grafeno oriundo de grafite reciclado e de nanoestruturas de níquel em meio de solvente eutético profundo para modificação de eletrodos para fins eletroanalíticos / Rafael Matias Silva. – Viçosa, MG, 2024.

1 dissertação eletrônica (135 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndice.

Orientador: Tiago Almeida Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, 2024.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2024.264>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Análise eletroquímica. 2. Lixo eletrônico - Reaproveitamento. 3. Voltametria. 4. Solventes. 5. Níquel. 6. Eletrodeposição. 7. Química verde. I. Silva, Tiago Almeida, 1990-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 543.4

Bibliotecário(a) responsável: Bruna Silva CRB-6/2552

**RAFAEL MATIAS SILVA**

**FILMES DE ÓXIDO DE GRAFENO ORIUNDO DE GRAFITE RECICLADO E DE NANOESTRUTURA DE NÍQUEL EM MEIO DE SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO PARA MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS PARA FINS ELETROANALÍTICOS**

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

APROVADO: 19 de fevereiro de 2024.

Assentimento:



Documento assinado digitalmente

**RAFAEL MATIAS SILVA**

Data: 16/07/2024 13:07:44-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Rafael Matias Silva**  
Autor



Documento assinado digitalmente

**TIAGO ALMEIDA SILVA**

Data: 16/07/2024 12:28:12-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Tiago Almeida Silva**  
Orientador



Documento assinado digitalmente

**RENE CHAGAS DA SILVA**

Data: 16/07/2024 11:20:09-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Renê Chagas da Silva**  
Coorientador

A minha mãe, Zilda, por todo carinho, amor e amizade, e por também não medir esforços para tornar esse sonho possível, mesmo diante de inúmeras adversidades ao longo dessa trajetória que me trouxe até aqui. Serei eternamente grato.

Te amo muito!

DEDICO

## **AGRADECIMENTOS**

À minha mãe, Zilda, por todo apoio, carinho, amor e amizade. Sem ela, esse sonho não seria possível.

Ao Prof. Dr. Tiago Almeida Silva pela orientação impecável nesses anos de dedicação ao mestrado, pela empatia, carinho, amizade e por todos os ensinamentos concedidos nesse período. Foi um privilégio trabalhar no seu grupo de pesquisa (LAPEN) e quando penso no profissional que eu quero me tornar tenho ele, com certeza, como uma inspiração. Ele foi simplesmente uma das pessoas mais incríveis que conheci nos últimos anos e foi responsável por não deixar eu desistir da pesquisa, fazendo com que eu acredite cada vez mais no meu potencial.

Ao Prof. Dr. Renê Chagas da Silva por ter sido um coorientador extremamente presente, paciente e por todo conhecimento transmitido durante o mestrado. Agradeço a oportunidade e disponibilidade de me ensinar a operar alguns equipamentos instalados no Departamento de Física - UFV que foram de extrema importância para construção dessa dissertação e para minha formação.

Aos laboratórios parceiros desse trabalho e seus respectivos coordenadores: Laboratório de Nanomateriais e Química Ambiental - LANAQUA - Profa. Dra. Renata Pereira Lopes Moreira e seu orientando de doutorado Prof. Ms. Gabriel Henrique Sperandio; Laboratório de Eletrodeposição, Superfícies e Películas Avançadas – LESPA – Prof. Dr. Joaquim Bonfim Santos Mendes e Prof. Dr. Renê Chagas da Silva; Grupo de Eletroanalítica Aplicada - GEAP – Prof. Dr. Leonardo Luiz Okumura; Laboratório de Química Ambiental - LAQUAM – Prof. Dr. Carlos Roberto Bellato; Grupo de análises e educação para a sustentabilidade – GAES – Profa. Dra. Maria do Carmo Hespanhol e ao Laboratory of Advanced Materials - LAM – Prof. Dr. Joaquim Bonfim Santos Mendes.

Ao técnico responsável pelo LAQUAM e LAPEN, Dr. José de Oliveira Marques Neto, por transmitir com tanto zelo e amor parte do seu conhecimento e experiência ao longo desses anos.

À Profa. Dra. Kátia Mara de Oliveira da UnB por se disponibilizar a caracterizar por FT- IR os DESs e seus precursores.

Ao Prof. Dr. Sérgio Antônio Fernandes e seu estudante de doutorado Ms. Gabriel Abranches Dias Castro pela colaboração nas análises de RMN.

Ao programa de Tutoria da UFV que me faz cada dia uma pessoa e profissional melhor, a todos os meus ex-estudantes e em especial, a coordenadora do Programa Daniela Gonçalves Rodrigues pela dedicação, carisma e preocupação com a formação continuada dos tutores.

Aos meus amigos, Ale, Alencastro, Bruna, Gabriel, Jéssica, Júnio, Laís, Luiz, Thainá, Thaís e a todos meus colegas do LAPEN, LANAQUA, LESPA e do Departamento de Química da UFV.

Aos servidores e funcionários terceirizados da UFV que contribuíram para o funcionamento das atividades essenciais, viabilizando o andamento desse trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica do Departamento de Química da UFV por fornecer todo o suporte necessário para a minha formação acadêmica.

O presente trabalho foi realizado com o apoio dos seguintes órgãos de fomento de pesquisa do Brasil: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES – Código de Financiamento 001), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG, projetos: APQ-0008321, APQ-03113-22, APQ-03572-23 e RED-00161-23) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, projetos: 407799/2022 2 e 401977/2023-4).

*“Um cientista no seu laboratório não é apenas um técnico: é, também, uma criança colocada à frente de fenômenos naturais que impressionam como se fossem um conto de fadas.”*

**Marie Curie**

*“A ciência é a chave do nosso futuro e, se você não acredita em ciência, está nos impedindo.”*

**Bill Nye**

## RESUMO

SILVA, Rafael Matias, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2024. **Filmes de óxido de grafeno oriundo de grafite reciclado e de nanoestruturas de níquel em meio de solvente eutético profundo para modificação de eletrodos para fins eletroanalíticos.** Orientador: Tiago Almeida Silva. Coorientador: Renê Chagas da Silva.

Contribuindo para o desenvolvimento da química eletroanalítica sustentável, filmes de óxido de grafeno eletroquimicamente reduzido (ERGO) obtidos a partir de grafite residual de pilhas de Zn-C descarregadas bem como o estudo da eletrodeposição de nanopartículas de níquel usando solventes verdes são propostos neste trabalho. O grafite do cátodo das pilhas Zn-C descartadas foi recuperado e utilizado na síntese de óxido de grafeno (GO) pelo método de Hummer modificado, que foi posteriormente reduzido eletroquimicamente (ERGO). As características eletroquímicas dos filmes de ERGO foram investigadas usando a sonda redox de ferricianeto, bem como moléculas de paracetamol (PAR) e hidroquinona (HQ), como analitos modelo. Em termos analíticos, o eletrodo baseado em ERGO apresentou maior sensibilidade analítica do que o GCE e o GO-GCE. Além disso, utilizando-se da eletrodeposição, filmes de níquel com diferentes morfologias foram obtidos usando os seguintes solventes eutéticos profundos: Relina, Etalina e Glicelina. Diferentes parâmetros de eletrodeposição foram estudados, chegando assim, a uma condição mais adequada para tal processo: DES - Relina, tempo de deposição de 2 h e temperatura ambiente. Por fim, pode-se concluir que foi proposto um sensor com parâmetros analíticos promissores e foi possível determinar uma condição adequada para deposição de níquel usando um solvente verde como meio eletrolítico.

Palavras-chave: Análise eletroquímica; Lixo eletrônico - Reaproveitamento; Voltametria; Solventes; Níquel; Eletrodeposição; Química Verde

## ABSTRACT

SILVA, Rafael Matias, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2024. **Graphene oxide films from recycled graphite and nickel nanostructures in deep eutectic solvent medium for electrode modification for electroanalytical purposes.** Adviser: Tiago Almeida Silva. Co-adviser: René Chagas da Silva.

Contributing to the development of sustainable electroanalytical chemistry, electrochemically reduced graphene oxide (ERGO) films obtained from residual graphite from discharged Zn- C batteries as well as the study of the electrodeposition of nickel nanoparticles using green solvents are proposed in this work. The graphite of the cathode of the discarded Zn-C batteries was recovered and used in the synthesis of graphene oxide (GO) by the modified Hummer's method, which was subsequently electrochemically reduced (ERGO). The electrochemical characteristics of ERGO films were investigated using the ferricyanide redox probe, as well as paracetamol (PAR) and hydroquinone (HQ) molecules, as model analytes. In analytical terms, the ERGO-based electrode presented higher analytical sensitivity than GCE and GO-GCE. In addition, using electrodeposition, nickel films with different morphologies were obtained using the following deep eutectic solvents: Reline, Etaline and Glyceline. Different electrodeposition parameters were studied, thus reaching a more suitable condition for such process: DES - Reline, deposition time of 2 h and room temperature. Finally, it can be concluded that a sensor with promising analytical parameters was proposed and it was possible to determine a suitable condition for nickel deposition using a green solvent as electrolyte medium.

Keywords: Electrochemical analysis; Electronic waste - Repurposing; Voltammetry; Solvents; Nickel; Electrodeposition; Green Chemistry

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Alótropos do carbono: <b>(a)</b> grafite, <b>(b)</b> diamante, <b>(c)</b> grafeno. Fonte: Web adaptado .....	21
<b>Figura 2.</b> <b>(a)</b> negro de fumo e <b>(b)</b> carbono vítreo. Fonte: Silva, <i>et.al</i> [12] .....	22
<b>Figura 3.</b> Funcionamento básico de um sensor. Fonte: Próprio Autor.....	24
<b>Figura 4.</b> <b>(a)</b> Sinais de excitação para voltametria cíclica e resposta para sistema <b>(b)</b> reversível e <b>(c)</b> irreversível. Fonte: Próprio autor .....	26
<b>Figura 5.</b> <b>(a)</b> Programação de potencial e <b>(b)</b> sinal de resposta para a voltametria de pulso diferencial. Fonte: SILVA, P.S. [26] .....	27
<b>Figura 6.</b> <b>(a)</b> Programação de potencial e <b>(b)</b> sinal de resposta na voltametria de onda quadrada. Fonte: SILVA, P.S. [26] .....	28
<b>Figura 7.</b> Redução do GO a rGO. Fonte: BARROS, N.G [32] .....	29
<b>Figura 8.</b> Categorização dos sistemas redox de acordo com os efeitos da modificação da superfície na cinética do eletrodo. Fonte: Chen. <i>et.al</i> [33] .....	30
<b>Figura 9.</b> Fórmulas estruturais do <b>(a)</b> paracetamol e <b>(b)</b> hidroquinona.....	34
<b>Figura 10.</b> Partes de uma pilha de Zn-C. Fonte: Web adaptada .....	36
<b>Figura 11.</b> Representação esquemática das etapas envolvidas no processo de eletrodeposição. Fonte: (Pereira,2021) .....	38
<b>Figura 12.</b> <b>(a)</b> Sinal de excitação para a cronoamperometria; <b>(b)</b> Cronoamperograma resultante (Fatibello-Filho, <i>et.al</i> - Adaptado).....	39
<b>Figura 13.</b> Cronopotenciometria, forma do sinal de excitação. Fonte: Roque,2010 .	40
<b>Figura 14.</b> Ilustração esquemática de diagramas de fase sólido-líquido para misturas hipotéticas dos componentes A e B exibindo comportamento termodinâmico ideal ( <b>linha preta tracejada</b> ) ou negativo ( <b>linha vermelha tracejada</b> ), positivo ( <b>linha verde tracejada</b> ), ou desvios assimétricos (linha azul tracejada) da idealidade termodinâmica. A linha preta pontilhada é fisicamente sem sentido. Fonte: Abranches <i>et.al</i> [55].....	43
<b>Figura 15.</b> Típicas estruturas dos ALH e DLH utilizados para síntese dos DESs. Fonte:(ZHANG <i>et al.</i> , 2012).....	44
<b>Figura 16.</b> Mistura de cloreto de colina + ureia a 30 °C (% em mol de ChCl da esquerda para a direita: 0; 10; 20; 33; 40; 50 e 100). Fonte:(HANSEN <i>et al.</i> , 2021) .....	45
<b>Figura 17.</b> Esquema da síntese do GO a partir do resíduo de pilhas Zn-C descarregadas.....	67
<b>Figura 18.</b> Esquema para modificação do eletrodo GCE com GO .....	68
<b>Figura 19.</b> Foto que mostra o potenciostato/galvanostato, célula eletroquímica, agitador magnético, computador e software utilizados nas análises eletroanalíticas Fonte: Próprio Autor .....	69
<b>Figura 20.</b> Difratoograma do <b>(a)</b> grafite obtido a partir de pilhas de Zn-C descarregadas e <b>(b)</b> GO sintetizado. ....	71
<b>Figura 21.</b> FT-IR do grafite e GO a partir de pilhas Zn-C.....	72
<b>Figura 22.</b> Imagens obtidas por <b>(a)</b> MET e <b>(b)</b> MEV do GO obtido a partir de pilhas	73
<b>Figura 23.</b> Espectro <b>(a)</b> EDS e <b>(b)</b> Raman obtido para o GO sintetizado a partir de pilhas descarregadas de Zn-C. ....	74
<b>Figura 24.</b> Voltamograma cíclico obtido em solução de tampão fosfato 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH = 5,0) usando GO-GCE. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	75
<b>Figura 25.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> na ausência (linha pontilhada) e presença (linha contínua) de K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> 9,9 × 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> usando <b>(a)</b>	

GCE (b) GO-GCE (c) ERGO-GCE e (d) comparação dos CVs obtidos para os três eletrodos na presença da sonda redox. $v = 50,0 \text{ mV s}^{-1}$ .....	77
<b>Figura 26.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $9,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura: 1) 10,0; 2) 20,0; 3) 30,0; 4) 40,0; 5) 50,0; 6) 75,0; 7) 100,0; 8) 150,0; 9) 200,0; 10) 250,0 e 11) 300,0 $\text{mV s}^{-1}$ , usando (a) GCE (b) GO-GCE e (c) ERGO-GCE. Curvas de $i_{pa}$ vs. $v^{1/2}$ e $i_{pc}$ vs. $v^{1/2}$ obtidas para (d) GCE (e) GO-GCE e (f) ERGO-GCE. ....	80
<b>Figura 27.</b> Voltamograma cíclico obtido em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $9,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ usando ERGO-GCE obtido a partir de GO sintetizado a partir de pilhas de diferentes lotes. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	81
<b>Figura 28.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 7,0) na ausência (linha pontilhada) e presença (linha contínua) de PAR $9,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ usando (a) GCE (b) GO-GCE e (c) ERGO-GCE. (d) Comparação dos três eletrodos. $v = 50,0 \text{ mV s}^{-1}$ .....	83
<b>Figura 29.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 7,0) na ausência (linha pontilhada) e presença (linha contínua) de HQ $9,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ usando (a) GCE (b) GO-GCE e (c) ERGO-GCE. (d) Comparação dos três eletrodos. $v = 50,0 \text{ mV s}^{-1}$ .....	84
<b>Figura 30.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 7,0) contendo PAR $9,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura: 1) 10,0; 2) 20,0; 3) 30,0; 4) 40,0; 5) 50,0; 6) 75,0; 7) 100,0; 8) 150,0; 9) 200,0; 10) 250,0 e 11) 300,0 $\text{mV s}^{-1}$ , usando (a) GCE (b) GO-GCE; (c) ERGO-GCE e Curvas de $i_{pa}$ vs. $v^{1/2}$ e $i_{pc}$ vs. $v^{1/2}$ obtidas para (d) GCE (e) GO-GCE; (f) ERGO-GCE.....	85
<b>Figura 31.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 7,0) contendo HQ $9,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura: 1) 10,0; 2) 20,0; 3) 30,0; 4) 40,0; 5) 50,0; 6) 75,0; 7) 100,0; 8) 150,0; 9) 200,0; 10) 250,0 e 11) 300,0 $\text{mV s}^{-1}$ , usando (a) GCE (b) GO-GCE; (c) ERGO-GCE e Curvas de $i_{pa}$ vs. $v^{1/2}$ e $i_{pc}$ vs. $v^{1/2}$ obtidas para (d) GCE (e) GO-GCE; (f) ERGO-GCE.....	86
<b>Figura 32.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos em soluções de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH variando de 2,0 a 8,0) contendo (a) PAR $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ou (c) HQ $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ usando ERGO-GCE. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Curvas de $i_{pa}$ vs. pH e de $E_{pa}$ vs. pH obtidos para (b) PAR e (d) HQ.....	88
<b>Figura 33.</b> Voltamogramas de varredura linear obtidos em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 7,0) obtidos para diferentes concentrações de PAR: 1) $0,00 \text{ mol L}^{-1}$ ; 2) $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; 3) $2,07 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; 4) $3,72 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; 5) $5,36 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; 6) $6,98 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; 7) $8,60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; 8) $1,02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ usando (a) GCE (b) GO-GCE e (c) ERGO-GCE. $v = 50,0 \text{ mV s}^{-1}$ . (d) Curva analítica obtida para PAR ( $i_p$ vs. $c(\text{PAR})$ ) ou de HQ: 1) $0,00 \text{ mol L}^{-1}$ ; 2) $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; 3) $2,07 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; 4) $3,72 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; 5) $5,36 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; 6) $6,98 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; 7) $8,60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; 8) $1,02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ usando: (e) GCE (f) GO-GCE e (g) ERGO-GCE. $v = 50,0 \text{ mV s}^{-1}$ . (h) Curva analítica obtida para HQ ( $i_p$ vs. $c(\text{HQ})$ ).....	89
<b>Figura 34.</b> Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 7,0) contendo diferentes concentrações de (a) PAR (1: 0,0; 2: 4,2; 3: 12,5; 4: 20,7; 5: 37,2; 6: 53,6 e 7: 69,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) ou (b) HQ (1: 0,0; 2: 4,2; 3: 12,5; 4: 20,7; 5: 37,2; 6: 53,6 e 7: 69,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) usando ERGO-GCE. Inserções: Curvas analíticas obtidas para PAR ( $i_p$ vs. $c(\text{PAR})$ ) e HQ ( $i_p$ vs. $c(\text{HQ})$ ). Parâmetros da DPV: $a = 60 \text{ mV}$ , $t_m = 50 \text{ ms}$ e $v = 20,0 \text{ mV s}^{-1}$ .....	91
<b>Figura 35.</b> Curvas analíticas obtidas para (a) PAR e (b) HQ por espectrofotometria UV-Vis.....	95
<b>Figura 36.</b> Sistema típico de deposição por <i>sputtering</i> . Fonte: (Mendes,2009).....	109

<b>Figura 37.</b> Eletrodo de trabalho - Substrato Cu/Si.....	110
<b>Figura 38.</b> Espectros de FT-IR obtidos para os precursores e respectivos DESs <b>(a)</b> Relina <b>(b)</b> Etalina <b>(c)</b> Glicelina.....	111
<b>Figura 39.</b> Espectros de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) obtidos para <b>(a)</b> ureia, <b>(b)</b> cloreto de colina e <b>(c)</b> DES - Relina.....	112
<b>Figura 40.</b> Espectros de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) obtidos para <b>(a)</b> glicerol, <b>(b)</b> cloreto de colina e <b>(c)</b> DES - Glicelina.....	113
<b>Figura 41.</b> Espectros de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) obtidos para <b>(a)</b> etilenoglicol, <b>(b)</b> cloreto de colina e <b>(c)</b> DES - Etalina. ....	115
<b>Figura 42.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos em DES na ausência (linha pontilhada) e presença (linha cheia) de $\text{NiCl}_2$ ( $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ) <b>(a)</b> Relina <b>(b)</b> Glicelina <b>(c)</b> Etalina. <b>(d)</b> Comparação dos três DESs. GCE como eletrodo de trabalho. $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	117
<b>Figura 43.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos em DES na ausência (linha pontilhada) e presença (linha cheia) de $\text{NiCl}_2$ ( $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ) <b>(a)</b> Relina <b>(b)</b> Glicelina <b>(c)</b> Etalina. <b>(d)</b> Comparação dos três DESs. Substrato Cu/Si como eletrodo de trabalho. $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	118
<b>Figura 44.</b> Cronoamperogramas obtidos em meio dos diferentes DESs contendo $\text{NiCl}_2$ $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ usando como eletrodo de trabalho o substrato Cu/Si, potencial aplicado: $-1,1\text{V}$ , 2h de deposição, temperatura $\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	119
<b>Figura 45.</b> Imagens de MEV registradas para os eletrodepósitos obtidos usando-se os diferentes DES como eletrólito <b>(a)</b> Relina - $5000\times$ <b>(b)</b> Relina - $40000\times$ <b>(c)</b> Etalina - $5000\times$ e <b>(d)</b> Glicelina- $5000\times$ . Condições de deposição: potencial aplicado: $-1,1 \text{ V}$ , tempo: 2h, $c(\text{NiCl}_2) = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ .....	120
<b>Figura 46.</b> Espectros de EDS registrados para para os eletrodepósitos obtidos usando-se o DES <b>(a)</b> Relina <b>(b)</b> Etalina e <b>(c)</b> Glicelina. ....	121
<b>Figura 47.</b> <b>(a)</b> Cronoamperogramas obtidos em meio do DES – Relina contendo $\text{NiCl}_2$ $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ usando como eletrodo de trabalho o substrato Cu/Si e diferentes potenciais aplicados ( $-1,00 \text{ V}$ , $-1,10 \text{ V}$ e $-1,20 \text{ V}$ ) e <b>(b)</b> Espectro de EDS registrado para o filme obtido com o potencial escolhido. ....	122
<b>Figura 48.</b> Imagens de MEV registradas para os eletrodepósitos obtidos usando-se os diferentes potenciais aplicados <b>(a)</b> $-1,00 \text{ V}$ <b>(b)</b> $-1,10 \text{ V}$ <b>(c)</b> $-1,20 \text{ V}$ . Condições de deposição: DES: Relina, tempo de deposição: 2h e temperatura ambiente ( $\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). ....	123
<b>Figura 49.</b> Cronoamperogramas obtidos em meio de DES – Relina contendo $\text{NiCl}_2$ $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ usando como eletrodo de trabalho o substrato Cu/Si, potencial aplicado de $-1,10 \text{ V}$ em diferentes tempos de deposição <b>(a)</b> 2h <b>(b)</b> 3h e <b>(c)</b> 4h.....	124
<b>Figura 50.</b> Espectros de EDS registrados para os filmes de níquel eletrodepositados em diferentes tempos <b>(a)</b> 2h <b>(b)</b> 3h e <b>(c)</b> 4h.....	125
<b>Figura 51.</b> Cronoamperogramas obtidos em meio de DES – Relina contendo $\text{NiCl}_2$ $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ usando como eletrodo de trabalho Cu/Si, potencial aplicado de $-1,10 \text{ V}$ , tempo de deposição de 4h em diferentes temperaturas: temperatura ambiente, $35^\circ\text{C}$ , $45^\circ\text{C}$ e $55^\circ\text{C}$ . ....	126
<b>Figura 52.</b> <b>(a)</b> MEV e <b>(b)</b> EDS do filme obtido nas seguintes condições de deposição: DES - Relina, potencial aplicado: $-1,1\text{V}$ , tempo: 4h, temperatura: $35^\circ\text{C}$ .....	127
<b>Figura 53.</b> Difrátogramas dos filmes obtidos nas diferentes temperaturas estudadas <b>(a)</b> temperatura ambiente <b>(b)</b> $35^\circ\text{C}$ <b>(c)</b> $45^\circ\text{C}$ e <b>(d)</b> $55^\circ\text{C}$ .....	127

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Eletrodos de materiais carbonáceos puros em supercapacitores .....	23
<b>Tabela 2.</b> Classificação dos DESs .....	44
<b>Tabela 3.</b> Principais propriedades físico-químicas dos DESs .....	46
<b>Tabela 4.</b> Aplicações do DES em análises químicas de amostras líquidas .....	47
<b>Tabela 5.</b> Aplicações do DES em análises químicas de amostras sólidas .....	48
<b>Tabela 6.</b> Adsorção de CO <sub>2</sub> (a 3 bar) e densidade de captura de hidrocarbões ativados .....	50
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de ensaios de CV para os diferentes eletrodos de trabalho. ....	76
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de ensaios de CV para os diferentes eletrodos de trabalho para PAR e HQ .....	87
<b>Tabela 9.</b> Sensibilidade analítica para os diferentes eletrodos de trabalho para determinação de PAR e HQ por LSV .....	90
<b>Tabela 10.</b> Métodos voltamétricos reportados para determinação de PAR ou HQ ...	92
<b>Tabela 11.</b> Porcentagem de variação do sinal analítico obtido para $3,72 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de PAR ou HQ na presença de substâncias tipicamente encontradas em urina e água. ....	94
<b>Tabela 12.</b> Determinação de PAR e HQ em diferentes matrizes de amostra pelo método voltamétrico proposto e pelo método comparativo espectrofotométrico UV-Vis. ....	95
<b>Tabela 13.</b> Deslocamentos químicos em RMN de <sup>1</sup> H dos sinais dos hidrogênios da ureia e cloreto de colina isolados e no DES. ....	113
<b>Tabela 14.</b> Deslocamentos químicos em RMN de <sup>1</sup> H dos sinais dos hidrogênios do glicerol e cloreto de colina isolados e no DES. ....	114
<b>Tabela 15.</b> Deslocamentos químicos em RMN de <sup>1</sup> H dos sinais dos hidrogênios do etilenoglicol e cloreto de colina isolados e no DES. ....	115
<b>Tabela 16.</b> Valores de condutividade obtidos para os DES preparados .....	116

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- ALH - Aceptores de ligações de hidrogênio
- CB - Negro de fumo ("Carbon black")
- CV - Voltametria cíclica ("Cyclic Voltammetry")
- CA - Cronoamperometria
- CP - Cronopotenciometria
- CC - Cronocoulometria
- ChCl - Cloreto de colina
- DPV - Voltametria de pulso diferencial ("Differential Pulse Voltammetry")
- DES - Solvente eutético profundo ("Deep eutectic solvent")
- DLH - Doadores de ligações de hidrogênio
- DRX - Difração de Raio -X
- DPR - Desvio padrão relativo
- DEM - Monômero eutético profundo ("Deep eutectic monomer")
- ERGO - Óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente ("Electrochemically reduced graphene oxide")
- EIS - Espectroscopia de impedância eletroquímica ("Electrochemical Impedance Spectroscopy")
- EG - Etilenoglicol
- EDS - Espectroscopia de energia dispersiva ("Energy-dispersive X-ray spectroscopy")
- $E_{pa}$  – Potencial do pico anódico
- $E_{pc}$  – Potencial do pico catódico
- FAAS - Espectroscopia de absorção atômica com chama ("Flame Atomic Absorption Spectrometry")
- FT-IR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier ("Fourier Transformed Infrared Spectroscopy")
- GCE - eletrodo de carbono vítreo ("Glassy carbon electrode")
- GO - Óxido de grafeno ("Graphene Oxide")
- Gli – Glicerol
- GC – Carbono vítreo ("Glassy carbon")
- GC-FID - Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama ("Gas chromatography – Flame Ionization Detector")

GC-MS - Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (“Gas chromatography–mass spectrometry”)

HET – Transferência heterogênea de elétrons (“Heterogenous electron transfer”)

HPLC-UV - Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção ultravioleta (“High Performance Liquid Chromatography”)

HPLC-FLD - Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção de fluorescência

HQ - Hidroquinona

ICP-OES - Espectrometria de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente (“Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry”)

$i_{pa}$  – Corrente de pico anódica

$i_{pc}$  – Corrente de pico catódica

$k^0$  – Constante cinética heterogênea de transferência de elétrons

LOD - Limite de detecção

LSV - Voltametria de varredura linear (“Linear Sweep Voltammetry”)

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

PAN – Poliacrilonitrila

PF - Ponto de fusão

PAR - Paracetamol

PEDOT:PSS - poli (3,4 – etilenodioxietofeno): poli (estireno-4-sulfonato)

rGO – óxido de grafeno reduzido (“Reduced graphene oxide”)

REEE - Resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos

SWV - Voltametria de onda quadrada (“Square-Wave Voltammetry”)

SWASV – Voltametria de onda quadrada de redissolução anódica (“Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry”)

UV-Vis - Espectrofotometria molecular no ultravioleta-visível

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 .....	17
Introdução, Objetivos e Revisão de Literatura.....	17
1.1. INTRODUÇÃO.....	18
1.2. OBJETIVOS GERAIS.....	19
1.3. REVISÃO DE LITERATURA .....	20
1.3.1. Grafenos e materiais carbonáceos .....	20
1.3.2. Sensores e técnicas voltamétricas.....	24
1.3.3. Óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido como modificadores de eletrodo.....	28
1.3.4. Analitos de interesse: paracetamol e hidroquinona .....	33
1.3.5. Resíduos eletrônicos .....	34
1.3.6. Eletrodeposição de nanomateriais.....	36
1.3.7. Nanopartículas de níquel .....	41
1.3.8. Solventes eutéticos profundos.....	42
1.3.9. Solventes eutéticos profundos em eletroquímica .....	51
1.3.10. Referências Bibliográficas .....	53
CAPÍTULO 2 .....	64
Filmes de óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente obtidos a partir de resíduos de pilhas de Zn-C descarregadas para determinação eletroquímica de paracetamol e hidroquinona.....	64
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	65
2.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
2.2.1. Reagentes, Materiais e Soluções.....	65
2.2.2. Síntese do GO a partir de pilhas de Zn-C descarregadas.....	66
2.2.3. Preparação dos eletrodos modificados a partir da redução eletroquímica do GO .....	67
2.2.4. Caracterização dos materiais .....	68
2.2.5. Ensaio eletroquímico .....	69
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
2.3.1. Caracterização dos materiais .....	71
2.3.2. Caracterização eletroquímica do eletrodo a base de ERGO.....	74
2.3.3. Resposta eletroquímica do paracetamol e hidroquinona.....	81
2.3.4. Sensibilidade analítica na determinação voltamétrica de paracetamol e hidroquinona.....	88

2.3.5. Determinação por DPV de paracetamol e hidroquinona usando o ERGO como sensor eletroquímico .....	90
2.3.6. Estudo de interferentes e repetibilidade .....	93
2.3.7. Aplicações .....	94
2.4. CONCLUSÕES .....	95
2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	97
CAPÍTULO 3 .....	106
Estudo da eletrodeposição de nanoestruturas de níquel usando solventes eutéticos profundos como meio eletrolítico.....	106
3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	107
3.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	107
3.2.1. Reagentes e amostras .....	107
3.2.2. Instrumentação.....	107
3.2.3. Preparo dos DESs.....	108
3.2.4. Fabricação do substrato Cu/Si .....	109
3.2.5. Ensaios eletroquímicos .....	109
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	110
3.3.1. Caracterização dos DESs .....	110
3.3.2. Estudo da eletrodeposição de níquel nos diferentes DES.....	118
3.3.3. Estudo do potencial aplicado.....	121
3.3.4. Estudo do tempo de deposição .....	123
3.3.5. Estudo da temperatura .....	125
3.4. CONCLUSÕES.....	128
3.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	128
CAPÍTULO 4 .....	130
Conclusões Gerais e Perspectivas.....	130
4.1. CONCLUSÕES GERAIS .....	131
4.2. PERSPECTIVAS .....	131
APÊNDICE A - Notas .....	132

# **CAPÍTULO 1**

**Introdução, Objetivos e Revisão de Literatura**

## 1.1. INTRODUÇÃO

A química verde foi definida por Paul Anastas e Pietro Tundo como a invenção, desenvolvimento e aplicação de produtos químicos e processos, para reduzir ou eliminar, o uso e a geração de substâncias perigosas à saúde humana e ao meio ambiente [1]. Esse termo surge nos anos finais do século XX com a intenção de contornar os inúmeros impactos ambientais causados, por exemplo, devido aos processos industriais, utilização de combustíveis fósseis e manipulação dos produtos de consumo e embalagem. A relevância desse tema foi confirmada pelas diversas conferências mundiais que foram promovidas para discutir questões ambientais, como a ECO -92, o Protocolo de Kyoto e a Rio +10 [2].

Alguns movimentos com o objetivo de definir as principais áreas de desenvolvimento da Química Verde ocorreram em Veneza (1998) e em Paris (1999), destacando as principais ações a serem seguidas, tais como: uso de matérias primas renováveis, utilização de reagentes inócuos, uso de solventes inertes e seguros e realização de processos com economia de átomos.

Nesse contexto ambiental, apesar do avanço na produção de pilhas ter trazido benefícios a nível mundial, como o desenvolvimento de novos dispositivos de armazenamento de energia e de dispositivos elétricos e eletrônicos [3], estima-se que esta expansão gere quase 2 milhões de toneladas de resíduos de pilhas anualmente, dos quais menos de metade é reciclada [4]. Algumas pilhas contêm metais tóxicos, como mercúrio, chumbo e cádmio, que podem contaminar os recursos hídricos e prejudicar a saúde humana, e contêm materiais de alto valor agregado, como níquel, cobre e carbono, com uma ampla gama de aplicações. As pilhas têm uma barra de grafite no interior [3]. A obtenção de grafite puro é dispendiosa e as reservas naturais são limitadas. Do mesmo modo, a síntese de grafite em laboratório é um procedimento complexo, caro e demorado [5]. O grafeno e os seus derivados podem ser obtidos a partir do grafite, cujas diversas características, como grande área superficial, elevado número de portadores de carga, mobilidade iônica, resistência mecânica, condutividade, flexibilidade e versatilidade tornam estes materiais muito apelativos para o mercado [6]. O grafeno obtido a partir do reuso de grafite de pilhas descarregadas é uma possibilidade de dar uma aplicação a este material, reutilizando e minimizando os resíduos descartados, seguindo parte dos princípios da Química Verde, favorecendo setores econômicos e da sociedade. Uma das aplicações seria o

uso de eletrodos de grafite ou grafeno no desenvolvimento de sensores eletroquímicos, pois esses sensores podem fornecer baixos limites de detecção (LOD), alta sensibilidade, alta estabilidade e curto tempo de resposta, parâmetros apreciáveis nos sistemas de análise e monitorização [7].

Com o intuito de explorar cada vez mais o resíduo citado, além da aplicação como sensor eletroquímico, a presença de materiais de alto valor agregado nas pilhas torna-se uma oportunidade para estudar a recuperação de metais dessa matriz. Como exemplo, o níquel utilizando-se da técnica de eletrodeposição. Porém, os solventes comumente utilizados para este fim apresentam desvantagens como: alta toxicidade, baixa biodegradabilidade e conseqüentemente vão contra aos princípios da Química Verde. Dentro desse contexto, os solventes eutéticos profundos se tornam promissores e, portanto, podem ser empregados para recuperação de metais de resíduos eletrônicos.

Diante das discussões apresentadas, pretende-se com esse trabalho reduzir os resíduos gerados pelo descarte de pilhas de Zn-C usadas por meio do reaproveitamento do grafite como material de partida para obtenção de um filme de GO reduzido eletroquimicamente (ERGO) e estudar sua eficiência no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Como prova de conceito, as respostas eletroquímicas às moléculas de paracetamol (PAR) e hidroquinona (HQ) foram investigadas nos sensores modificados. Além disso, espera-se obter depósitos de níquel, usando diferentes DES como meio eletrolítico, primeiramente usando um sal de níquel como prova de conceito e posteriormente usando as condições estudadas para recuperar níquel provenientes de resíduos eletrônicos. Esse último se trata de um estudo fundamental, estudando as condições otimizadas para o processo de eletrodeposição e as diferentes morfologias e espessuras obtidas.

## **1.2. OBJETIVOS GERAIS**

- Desenvolver um sensor eletroquímico a partir de grafite oriundo de resíduos de pilhas de Zn-C descarregadas e aplicá-lo na detecção das moléculas modelo de paracetamol (PAR) e Hidroquinona (HQ);

- Estudar as condições para eletrodeposição de níquel em um substrato a base de Cu/Si e aplicar a condição otimizada para eletrodepositar Ni provenientes de resíduos eletrônicos.

### 1.3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 1.3.1. Grafenos e materiais carbonáceos

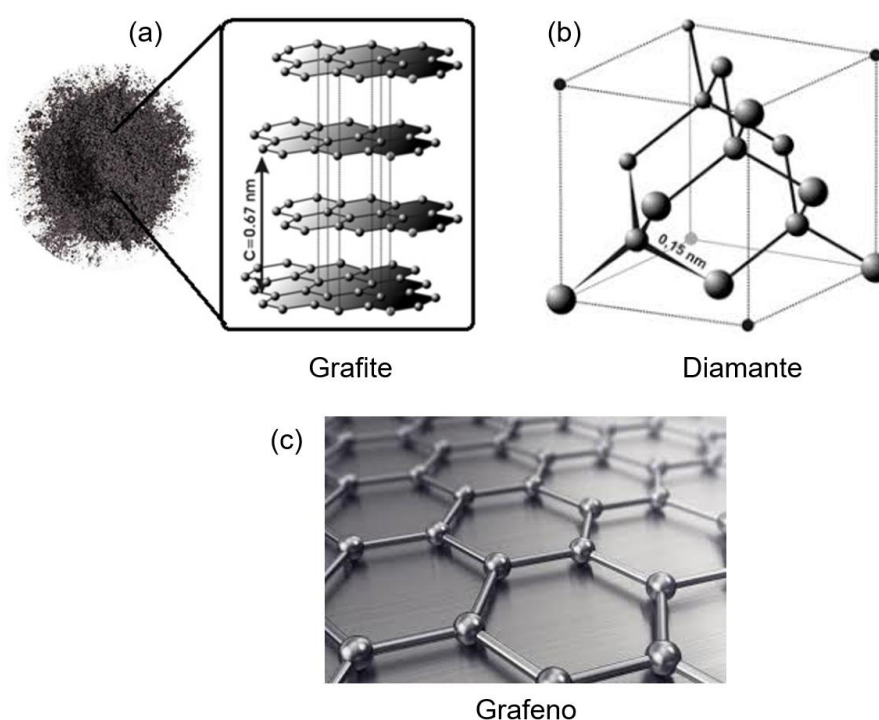
Na natureza o elemento químico carbono apresenta grande relevância, estando presente em mais de 90% das substâncias químicas conhecidas. Isso é explicado pelos diferentes modos de ligação que esses átomos de carbono podem apresentar em uma determinada estrutura, gerando propriedades distintas dos compostos formados. O carbono apresenta alguns alótropos, sendo os mais conhecidos: grafite, diamante e o grafeno [8].

O grafite (Figura 1(a)) é a forma alotrópica mais estável do carbono em condições normais de temperatura e pressão. A sua estrutura é composta por um empilhamento paralelo das folhas de grafeno que ocorre por interação intermolecular do tipo Van der Waals. Nessa estrutura os átomos de carbono apresentam hibridização  $sp^2$ , e nas condições normais o grafite pode-se apresentar na forma romboédrica ou hexagonal. Quanto à condutividade elétrica observa-se que é muito maior no plano basal. Isso ocorre devido à mobilidade dos elétrons- $\pi$  deslocalizados nesse plano [8,9].

O diamante (Figura 1(b)) possui uma rede cúbica de face centrada constituída por átomos com hibridização  $sp^3$ . Além de ser um isolante elétrico e ser muito transparente, ele apresenta elevada dureza, alto ponto de fusão e baixa dilatação térmica [8,9]. As suas propriedades químicas e físicas o fazem ter diferentes aplicações, como nos cortes e riscos de instrumentos em fabricação de joias e perfurações geológicas.

Já o grafeno (Figura 1(c)) apresenta uma estrutura formada por átomos de carbono organizados em hexágonos cristalinos (folhas de grafeno). Esse material tem atraído bastante a atenção devido às suas propriedades, como: mobilidade eletrônica à temperatura ambiente, alta condutividade térmica e alta razão entre área superficial e volume. Dentre as diversas aplicações dos grafenos, se destacam o uso desse material em células solares, baterias, sensores, supercapacitores e armazenamento de hidrogênio [8]. Dentro do contexto da síntese das folhas de grafeno, o método de

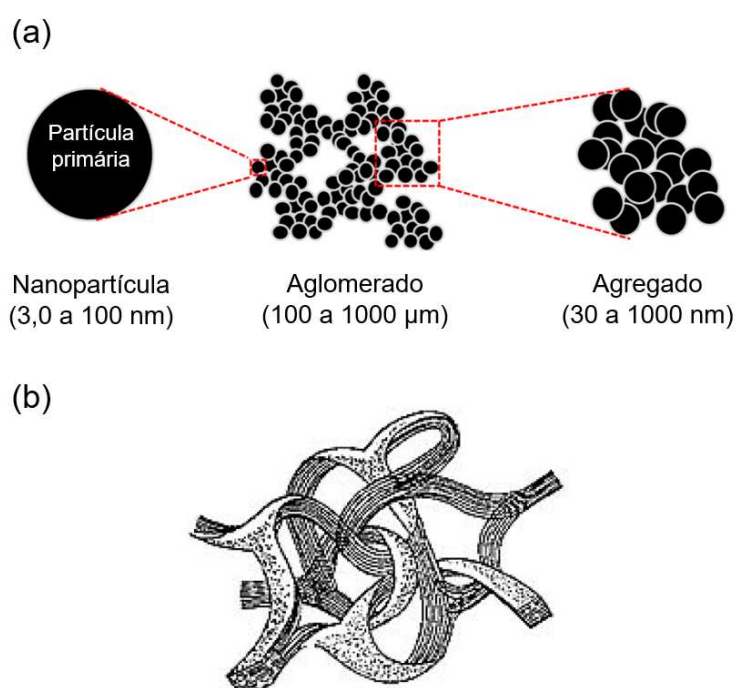
Hummer e suas modificações é o mais explorado nas mais diversas frentes de pesquisa. Neste processo, as folhas de grafite são parcialmente expandidas pela introdução de grupos oxigenados, tais como hidroxila, carboxila e epóxidos entre as camadas, formando o óxido de grafeno (GO). A partir disso, o GO é convertido para algumas camadas de grafeno ou óxido de grafeno reduzido (rGO), eliminando a maioria dos grupos funcionais oxigenados por redução química, eletroquímica ou térmica.



**Figura 1.** Alótropos do carbono: (a) grafite, (b) diamante, (c) grafeno. Fonte: Web adaptado

Além das formas mais conhecidas do carbono, existem outras de natureza amorfa como o carbono vítreo e o negro de fumo (CB, do inglês “Carbon black”). O negro de fumo é um nanomaterial condutivo de carbono de baixo custo (cerca de R\$4,00 por Kg) e se apresenta como um material particulado muito fino, constituído por partículas de forma quase esférica que formam aglomerados tridimensionais que possuem alta área superficial (Figura 2 (a)). É muito utilizado em diversas áreas tecnológicas, como em tintas de impressora, aditivos para materiais plásticos condutores, reforços para borrachas e como pigmentos em tintas [10].

Já o carbono vítreo (Figura 2 (b)) é obtido por tratamento térmico da poliacrilonitrila (PAN) ou resina fenol-formaldeído sob pressão nas temperaturas de 1000, 2000 e 3000 °C. Esse tratamento térmico, geralmente feito lentamente, tem como objetivo eliminar outros átomos na fase gasosa, produzindo uma microestrutura de carbonos conjugados. Sendo assim, a cadeia original do polímero empregado permanece intacta, impedindo a formação de domínios gráfiticos estendidos, gerando uma microestrutura de fitas gráficas entrelaçadas. Esta fibra de carbono  $sp^2$  entrelaçada faz com que o material tenha uma dureza mecânica na ordem de 4-5 Mohs e baixa permeabilidade de gases e líquidos. Além disso, a resistividade elétrica ( $\rho$ ) varia entre  $3,7 \times 10^{-3}$  e  $4,5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  e possui condutividade térmica baixa [9, 11] Com isso, esse eletrodo é um dos mais empregados em eletroanálises e vem sendo utilizado no desenvolvimento de novos sensores para os mais diversos analitos.



**Figura 2. (a)** negro de fumo e **(b)** carbono vítreo. Fonte: Silva, *et.al* [12]

Os materiais carbonáceos como carvão ativado [13], biochar [14], nanofibras de carbono [15], grafeno [16] e nanotubos de carbono [17] foram estudados como adsorventes e catalisadores para remoção de contaminantes emergentes de meios aquáticos. É comparado a capacidade de adsorção de alguns nanomateriais com materiais carbonáceos no qual o Bisfenol A foi escolhido como poluente modelo [18]. Os resultados apresentados mostraram que os materiais carbonáceos, no geral, apresentaram maior capacidade de adsorção e altas porcentagens de remoção.

Além de serem estudados na remoção de contaminantes emergentes os materiais carbonáceos vêm sendo relatados como materiais inovadores de eletrodo para resolver os problemas de capacitores comuns (energia e densidade de potência) e, com isso, estão sendo aplicados no desenvolvimento de novos supercapacitores. O desempenho eletroquímico do material de eletrodo depende fortemente de fatores como: condutividade elétrica, área superficial e difusão do eletrólito. Na Tabela 1 são apresentados alguns materiais carbonáceos puros empregados em supercapacitores [19].

**Tabela 1.** Eletrodos de materiais carbonáceos puros em supercapacitores

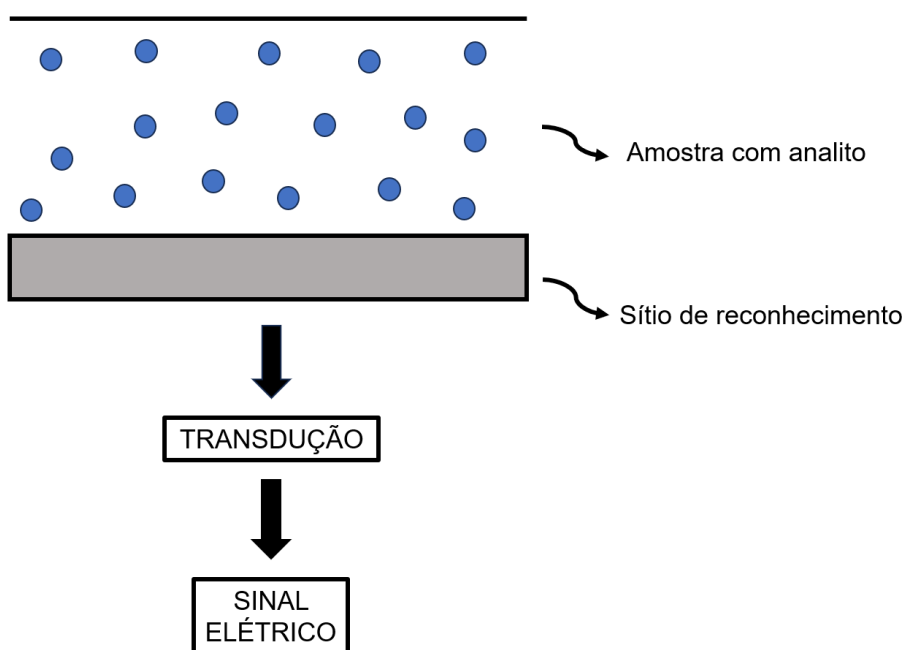
<b>Material a base de carbono</b>	<b>Eletrólito</b>	<b>Capacitância específica (F/g)</b>	<b>Densidade de potência (W/Kg)</b>	<b>Densidade de carga (Wh/Kg)</b>	<b>Capacidade de retenção</b>	<b>Referência</b>
<b>Carbono ativado</b>	KOH 6M	58,67	400	20,86	95% de 1000 ciclos	[20]
<b>Nanotubos de carbono</b>	KOH 6M	324	-	-	93,5% de 1000	[21]
<b>Óxido de grafeno</b>	KOH 6M	436,5	-	-	88,7% de 3000 ciclos	[22]
<b>Óxido de grafeno reduzido</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	260	-	-	-	[23]
<b>Carbono ativado/nanotubo de carbono/óxido de grafeno reduzido</b>	LiClO <sub>4</sub> 1M	101	-	30	75% de 1000ciclos	[24]

Observa-se pelos resultados apresentados na Tabela 1 que os materiais carbonáceos são promissores para o desenvolvimento de supercapacitores e, com isso, podem contribuir bastante para o armazenamento de energia.

Além das aplicações citadas, os materiais carbonáceos também vêm sendo estudados como modificadores de eletrodo e, conseqüentemente, no desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos para os mais diversos analitos, usando, para isso, as diferentes técnicas voltamétricas.

### 1.3.2. Sensores e técnicas voltamétricas

Dentre os diversos métodos analíticos para identificação e quantificação de um analito em uma amostra, a utilização de sensores tem se tornado cada vez mais promissora. Isso acontece devido à versatilidade de aplicação desses dispositivos, baixo custo de fabricação e simplicidade de execução. O seu funcionamento básico para determinação de uma espécie de interesse consiste basicamente em três etapas (Figura 3). A primeira etapa corresponde ao reconhecimento do analito pelo sensor em uma determinada amostra (seletividade do sensor). A segunda está atrelada à natureza do sensor que detecta a presença do analito por meio de algum fenômeno envolvido no processo de interação, que pode ser por emissão/absorção de luz/calor, variação de massa ou transferência eletrônica. E a última etapa conhecida como transdução consiste na medição do sinal elétrico gerado pelo fenômeno manifestado na interação da espécie de interesse-sítio de reconhecimento.



**Figura 3.** Funcionamento básico de um sensor. Fonte: Próprio Autor

Dentro do contexto da eletroquímica, os sensores eletroquímicos baseados em eletrodos modificados permitem ancorar diferentes sítios de reconhecimento e apresentam grande potencial na detecção de analitos, apresentando uma maior sensibilidade e seletividade em relação aos eletrodos não-modificados. Isso depende

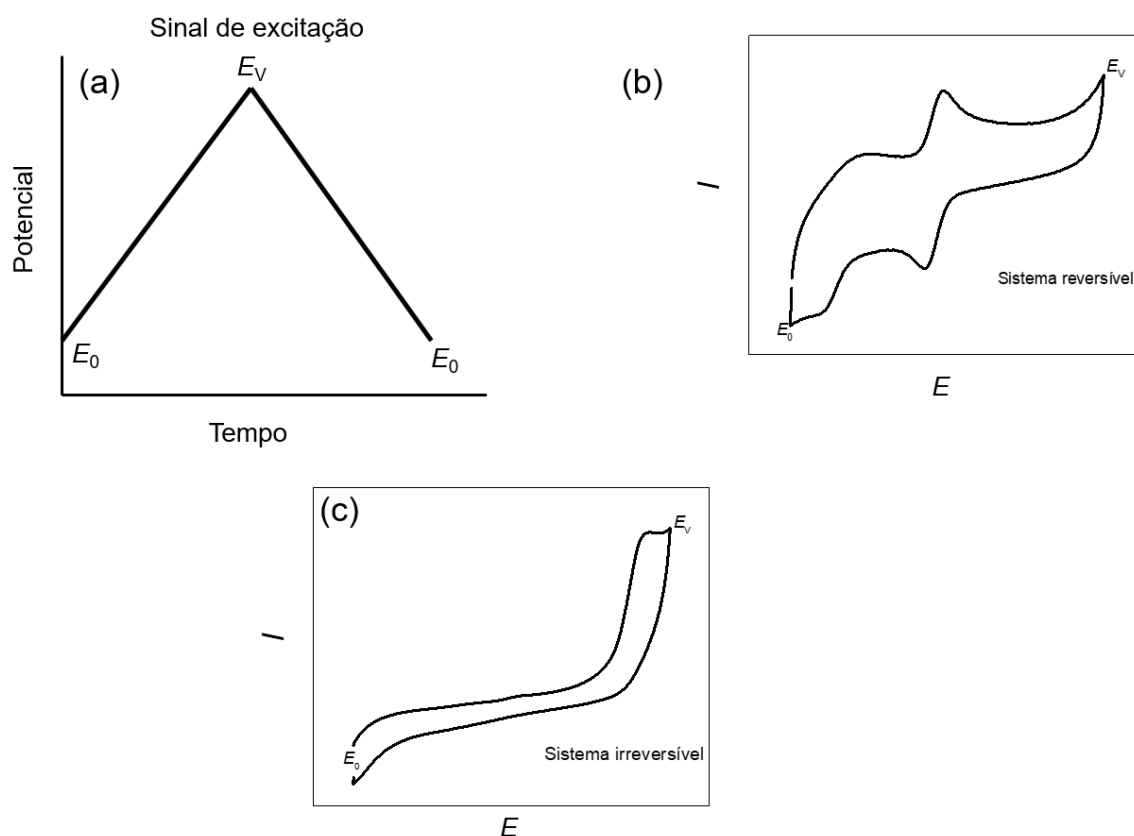
das características do material modificador, podendo atribuir uma transferência de elétrons mais eficiente e melhorar as interações adsorptivas eletrodo-analito.

As técnicas voltamétricas permitem averiguar processos redox ao avaliar relações entre a corrente elétrica e o potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho (onde ocorre o monitoramento do comportamento eletroquímico do analito) e o eletrodo de referência, ambos imersos em uma solução eletrolítica. Além desses, têm-se um terceiro eletrodo chamado de eletrodo auxiliar ou contra eletrodo. A presença desse terceiro eletrodo tem como objetivo fazer com que nenhuma corrente significativa flua pelo eletrodo de referência, mantendo sua composição inalterada e o potencial constante. Isso ocorre pois o eletrodo de referência é ligado à entrada de um amplificador operacional (alta impedância de entrada) e o eletrodo auxiliar é ligado a saída desse amplificador (baixa impedância de saída). Pode-se citar como principais técnicas voltamétricas a voltametria cíclica (CV, do inglês: "Cyclic Voltammetry"), voltametria de varredura linear (LSV, do inglês: "Linear Sweep Voltammetry"), voltametria de pulso diferencial (DPV, do inglês: "Differential Pulse Voltammetry") e a voltametria de onda quadrada (SWV, do inglês: "Square-Wave Voltammetry") [26].

Dentre as voltametrias citadas a CV é a mais utilizada em processos eletroanalíticos o que pode ser explicado devido à sua simplicidade, apresentando poucos parâmetros a serem controlados, como: janela de potencial, sentido de varredura, velocidade de varredura e degrau de potencial. Além disso, fornece informações cinéticas e termodinâmicas. Sendo assim, a CV é muito utilizada como uma técnica preliminar para o desenvolvimento de um método eletroanalítico, uma vez que é possível fazer um diagnóstico dos processos redox que podem ocorrer em uma determinada região de potencial [11, 25].

A CV consiste em uma varredura linear de potencial em função do tempo a um eletrodo de trabalho imerso em uma solução eletrolítica e, com isso, é possível monitorar a corrente gerada no sistema. Nessa técnica utiliza-se uma janela de potencial, que se inicia em um determinado potencial ( $E_0$ ) e vai até o potencial do vértice ( $E_v$ ), onde o sentido da varredura é invertido e então o ciclo é finalizado, usualmente no potencial inicial. Sendo assim, o sinal de excitação da voltametria cíclica apresenta a forma de uma onda triangular de potencial, obtendo-se como resposta um gráfico de corrente vs. potencial. Observa-se na Figura 4 os gráficos de sinais de excitação e sinais de respostas para a CV de um sistema reversível e irreversível [25].

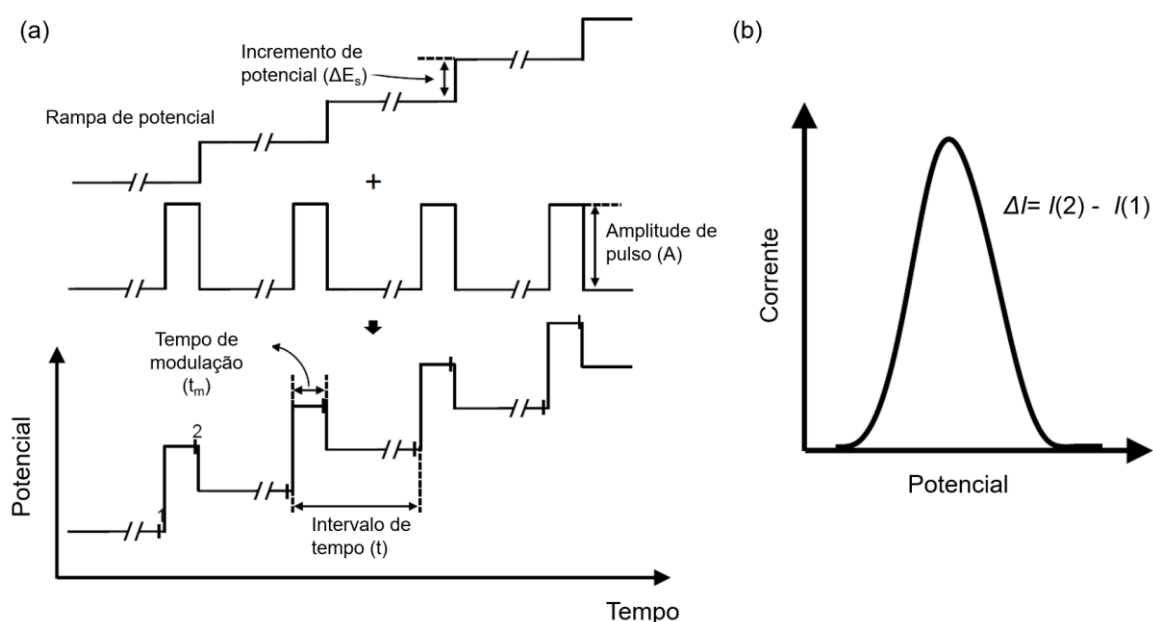
Uma outra técnica muito parecida com a CV é a LSV. A única diferença é que na LSV a varredura é feita em um único sentido, de um potencial inicial ( $E_0$ ) até um potencial final ( $E_f$ ). Apesar das vantagens apresentadas pela CV ela consiste em uma técnica de baixa sensibilidade, sendo raro seu uso para fins analíticos quantitativos. Isso ocorre devido a uma maior contribuição da corrente capacitiva. Dentro desse contexto, buscou-se através das técnicas pulsadas (DPV e SWV) diminuir a contribuição da corrente capacitiva e aumentar a contribuição da corrente de interesse atrelada a processos redox, a corrente faradaica. A diferença entre essas técnicas é a forma como os potenciais são aplicados em função do tempo ao eletrodo de trabalho [25].



**Figura 4. (a)** Sinais de excitação para voltametria cíclica e resposta para sistema **(b)** reversível e **(c)** irreversível. Fonte: Próprio autor

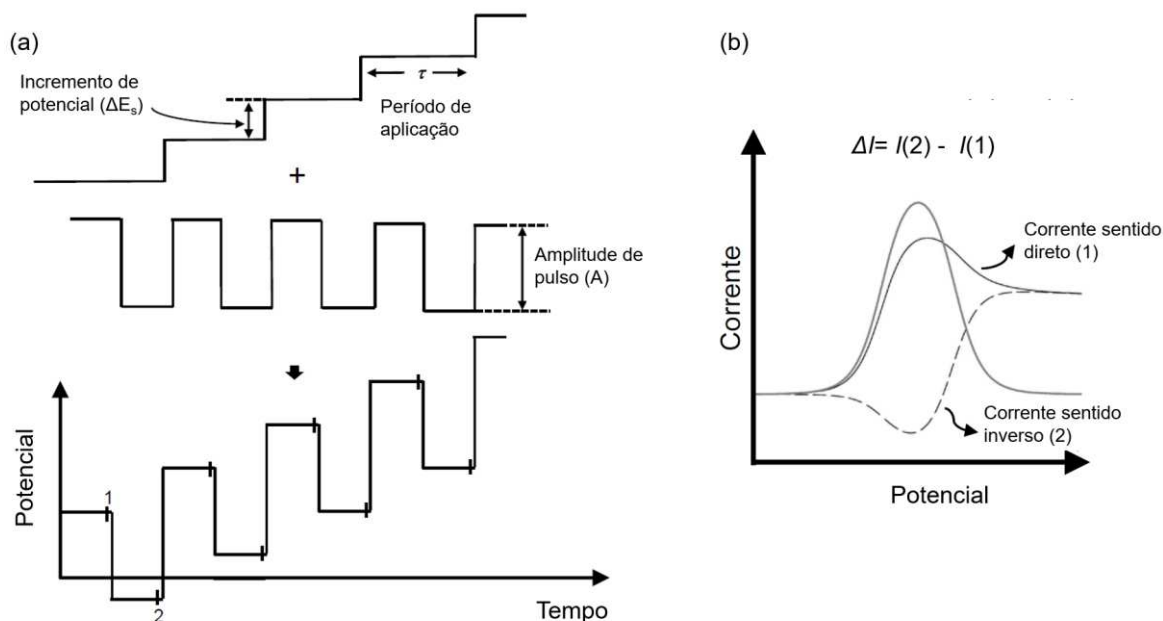
Na DPV um pulso de potencial de amplitude  $A$  sobreposto a um sinal com formato de escada  $\Delta E_s$  é aplicado. A corrente é medida imediatamente antes da aplicação do pulso e bem próximo ao fim do pulso e a subtração entre esses dois valores de correntes é registrado em um voltamograma. A Figura 5 mostra a forma do

signal de excitação assim como o de resposta obtido para essa técnica. Observa-se que o sinal de resposta apresenta o perfil de uma gaussiana. Com essa voltametria é possível determinar a quantidade de elétrons envolvida no processo redox tanto para o sistema reversível quanto irreversível. Isso acontece, pois, a equação:  $W_{1/2} = 90,4/n$  é obedecida, sendo  $W_{1/2}$  a largura do pico à meia altura e  $n$  o número de elétrons envolvidos [11, 25]



**Figura 5. (a)** Programação de potencial e **(b)** sinal de resposta para a voltametria de pulso diferencial. Fonte: SILVA, P.S. [26]

Na SWV (Figura 6) o sinal de excitação é constituído pela sobreposição de um sinal na forma de escada de potencial com o de uma onda quadrada (pulsos de potencial direto e reverso). Sendo assim, os valores de corrente que constitui um voltamograma de onda quadrada é a diferença entre as correntes medidas a alguns milissegundos do final do pulso direto e reverso. Com isso, em uma única varredura são obtidos três voltamogramas: um atrelado aos dados obtidos durante a varredura direta ( $I_1$ ), outro obtido na varredura reversa ( $I_2$ ) e, por fim, o que é resultante da subtração dos valores de corrente obtidos anteriormente ( $\Delta I = I_1 - I_2$ ) [5].



**Figura 6. (a)** Programação de potencial e **(b)** sinal de resposta na voltametria de onda quadrada. Fonte: SILVA, P.S. [26]

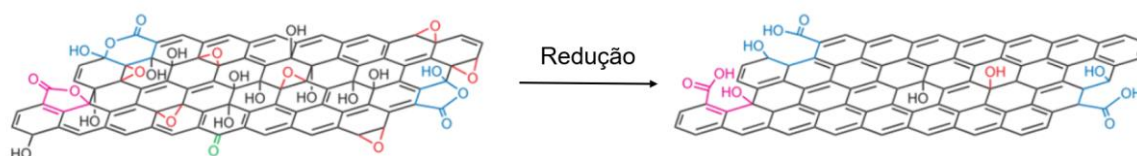
Os métodos de aplicação de pulsos de potencial associadas a forma como é realizada a medição da corrente fazem com que as técnicas de pulso tenham uma melhor distinção entre as correntes capacitiva e faradaica já que a corrente capacitiva diminui exponencialmente com o tempo enquanto a faradaica diminui numa intensidade menor. Isso as torna mais sensíveis que a CV e a LSV [5].

### 1.3.3. Óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido como modificadores de eletrodo

Diversos trabalhos têm mostrado a importância do óxido de grafeno reduzido como modificador de eletrodos, uma vez que esse material tem apresentado uma melhor resposta eletroquímica frente a vários analitos, como antibióticos [27], pesticidas [28], metais pesados [29], hormônios [30], carboidratos [31], dentre outros.

Nesse contexto, uma das abordagens para produção do grafeno é a utilização do método “top-down” que consiste na esfoliação e redução do óxido de grafite. Primeiro ocorre a oxidação do grafite utilizando a combinação de ácidos fortes e agentes oxidantes. Em seguida promove-se a redução/esfoliação por meios térmicos, químicos ou eletroquímicos. Devido às muitas funcionalidades reativas do oxigênio, que incluem hidroxilas, carbonilas, epóxidos, quinonas e ácidos carboxílicos, o GO

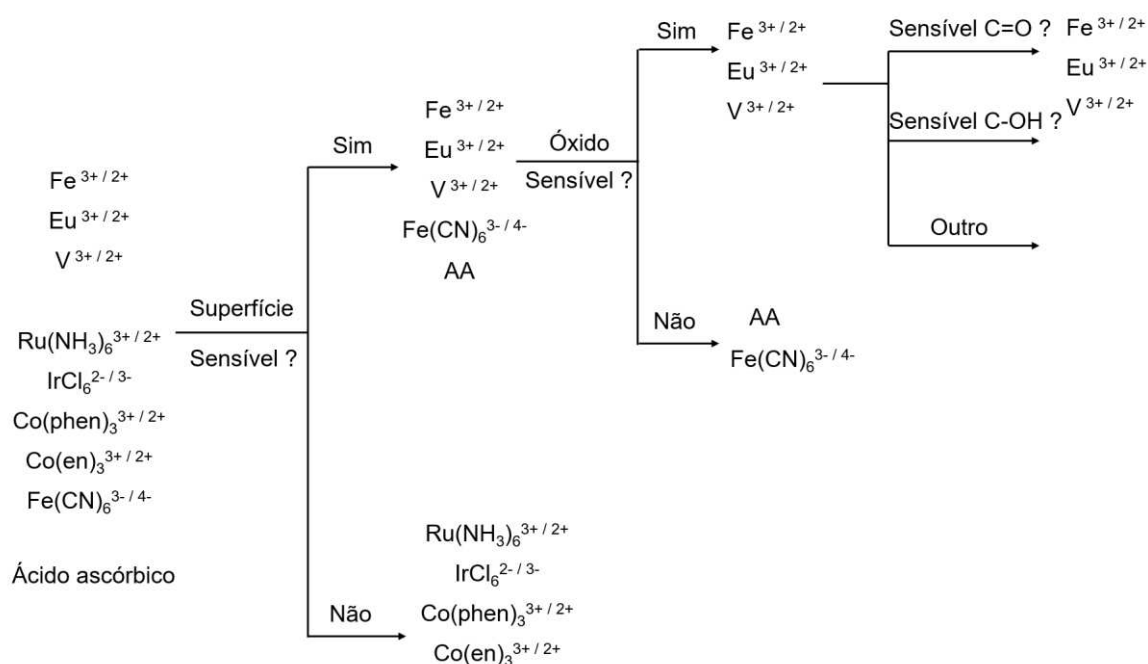
apresenta propriedades exuberantes. A redução eletroquímica do GO foi explorada com profundidade, pela primeira vez, por Dong e seus colegas de trabalho que utilizaram da LSV para eletrorredução do GO em solução aquosa em pH variável. Nessa redução (Figura 7) ocorre a regeneração do sistema  $\pi$  conjugado, aumentando a condutividade do material, o que o torna promissor para aplicações eletroquímicas. Contudo, vale ressaltar que as funcionalidades do GO dependem do método o qual ele é sintetizado. Um cuidado que se deve ter ao modificar o eletrodo com GO é fazer a medida do eletrólito branco antes de prosseguir com qualquer protocolo de medição, confirmando que não haverá sobreposição das ondas voltamétricas do material e do analito. Porém, é importante ressaltar que a presença desses grupos oxigenados e, consequentemente, a propriedade de transferência de elétrons desse material, pode ser controlada por tratamento eletroquímico. No geral, a redução desses grupos, como aumenta a condutividade no plano basal, melhora a transferência heterogênea de elétrons.



**Figura 7.** Redução do GO a rGO. Fonte: BARROS, N.G [32]

No entanto, propriedades de transferência de elétrons devido à ativação eletroquímica pode diferir de acordo com a sonda redox utilizada. Como exemplo, o  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  que é classificado como uma sonda de esfera interna apresenta como característica a sua sensibilidade a grupos oxigenados de superfície. Em sua forma hidratada apresenta fortes interações com o grupo carbonila, semelhantes a um quelato, e assim a transferência heterogênea de elétrons (HET, do inglês: “Heterogenous electron transfer”) é mais lenta com ativação anódica em carbono vítreo modificado com GO do que com rGO, uma vez que a redução do GO remove ainda mais as carbonilas da borda, aumentando a HET. Por outro lado, a sonda redox de esfera externa  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$  é insensível a grupos de superfície, sendo afetada apenas pela área da superfície e densidade de estados eletrônicos. Sendo assim, na maioria das vezes, não é influenciada pela ativação eletroquímica [33].

Chen. P e McCreery. R. L [33] estudaram fatores estruturais de superfície que controlam a cinética da transferência heterogênea de elétrons em eletrodos de carbono vítreo. De início a superfície do GC foi modificada através de procedimentos bem estabelecidos com características estruturais conhecidas e devidamente caracterizadas. Depois um conjunto de nove sistemas redox foi subdividido em classes de acordo com a sensibilidade da taxa de transferência de elétrons à estrutura da superfície. Para essa classificação foi determinado o  $\Delta E_p$  em diferentes superfícies com a mesma sonda redox e, com isso, foi possível observar a variação desse parâmetro e conseqüentemente a sensibilidade a grupos da superfície. O resultado é resumido na Figura 8. Por fim, os autores concluíram que o sistema redox a ser escolhido depende do pré-tratamento realizado na superfície do eletrodo, escolha tal que pode afetar a cinética de um sistema de interesse.



**Figura 8.** Categorização dos sistemas redox de acordo com os efeitos da modificação da superfície na cinética do eletrodo. Fonte: Chen. *et.al* [33]

Considerando-se as características eletroquímicas do GO e rGO, vários trabalhos têm sido desenvolvidos, envolvendo o uso de eletrodos modificados com estes materiais de forma individual ou combinada com outras estruturas para a determinação de analitos de classes diversas.

O paracetamol e o 4-aminofenol foram determinados simultaneamente utilizando o sensor de pasta de carbono modificado com  $\text{MoO}_3 - \text{GO}$  ( $\text{MoO}_3 - \text{GO} / \text{CPE}$ ). Os resultados eletroanalíticos foram inicialmente determinados para a sonda redox ferricianeto, se mostrando mais promissor o eletrodo modificado, uma vez que se obteve uma maior intensidade de sinal (CV) e uma menor resistividade (EIS). Para determinação dos analitos os parâmetros da voltametria de pulso diferencial foram otimizados. O sensor proposto apresentou para paracetamol e 4-aminofenol uma ampla faixa linear ( $0,5 - 2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $1,0 - 100,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) e ótimos limites de detecção ( $0,16 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $0,39 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) respectivamente. Além disso, o sensor apresentou ótima seletividade e sensibilidade, além de resultados satisfatórios em amostras de urina [34].

A hidroquinona foi determinada utilizando como eletrodo o GCE modificado com molibdato de zircônio decorado com óxido de grafeno reduzido ( $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 @ \text{rGO}/\text{GCE}$ ). Testes de repetibilidade, reprodutibilidade e estabilidade mostraram o excelente comportamento do eletrodo para detecção deste analito. Além disso, quando analisada em água de torneira, água de rio ou efluentes altas recuperações foram obtidas (cerca de 100%) [35].

A dopamina e ácido úrico foram determinados simultaneamente utilizando o eletrodo de carbono vítreo (GCE do inglês, "Glassy Carbon Electrode") modificado com óxido de grafeno reduzido (ERGO) e poli (3,4 – etilenodioxietofeno): poli (estireno-4-sulfonato) (PEDOT:PSS) como eletrodo de trabalho proposto por Ta'alia.S.A.H *et. al* [36]. Inicialmente observou-se o comportamento da sonda redox ferricianeto de potássio nos diferentes eletrodos estudados: GCE não-modificado, GCE modificado apenas com GO, ERGO ou PEDOT:PSS e a combinação destes. Notou-se uma maior intensidade de sinal quando se foram utilizados os dois materiais na proporção (7:3) além de uma menor resistividade que foi confirmada pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, do inglês "Electrochemical Impedance Spectroscopy"). Além disso, os analitos foram determinados por CV com o eletrodo que obteve melhor resposta na sonda redox e observou-se uma predominância do processo difusional. Utilizando a DPV foi possível obter uma separação clara dos picos de ambos os analitos e, com isso, essa técnica pôde ser aplicada em amostras de urinas reais de seres humanos obtendo excelentes resultados de recuperação. Ademais, o estudo de interferentes mostrou uma ótima

seletividade do eletrodo proposto para determinação simultânea dos compostos de interesse [36].

Devido à grande demanda por alimentos em escala global muitos pesticidas são utilizados na agricultura. Dentro desse contexto, foi desenvolvido um sensor eletroquímico para determinação de carbofuran, que apresenta alta toxicidade para os seres humanos, em amostras de alimentos [37]. Para tal, foi empregado o eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido dopado com boro envolto em molibdato de cério (CMO/B-rGO/GCE). Os resultados são bem semelhantes ao trabalho anterior, mostrando uma melhor resposta do eletrodo modificado tanto para sonda redox quanto para o pesticida estudado. Ademais a DPV foi utilizada para análise quantitativa e foi feito o estudo de interferentes. A principal desvantagem deste trabalho em relação ao anterior é que não foram feitas análises em amostras reais.

A determinação de metais pesados em água é muito importante devido a diversos prejuízos que a acumulação desses metais pode causar no organismo humano. Sendo assim, foi desenvolvido um sensor de alginato-g-polialilamina de sódio/óxido de grafeno reduzido/partículas do nanocompósito de CuO (SAGPMRGO@CuO NPs, do inglês “sodium alginate-g-polyallylamine/reduced graphene oxide/ CuO nanocomposite particles”) para determinação de  $Cd^{2+}$  em meio aquoso [38]. A detecção desses íons foi realizada utilizando como técnicas a CV e a croamperometria (CA). Além do eletrodo modificado apresentar maior resistência, outros parâmetros foram estudados, como: escolha do eletrólito suporte, otimização do valor de pH, estudo de velocidades, estudo de sensibilidade e seletividade, reprodutibilidade e estabilidade. Uma questão que pode ser apontada como desvantagem deste estudo foi a troca de técnica, de CV para CA, no estudo da estabilidade e desempenho do sensor. Já como vantagem pode-se apontar à análise de amostra real.

Um sensor não-enzimático de glicose foi desenvolvido baseado em tecido de carvão ativado revestido com óxido de grafeno reduzido decoradas com microesferas de  $NiCo_2O_4$  dopadas com N [39]. O desempenho desse eletrodo foi investigado usando como técnicas a EIS, CV e CA em um sistema de três eletrodos. Utilizando-se da CV e da CA foram obtidas curvas analíticas mostrando a eficiência de resposta do sensor proposto. Além disso os estudos de interferentes mostraram boa seletividade. A estabilidade do eletrodo por 18 dias foi comprovada. O limite de

detecção apresentado foi baixo e o tempo de resposta foi rápido, de aproximadamente 10s.

Recentemente os antibióticos vêm sendo utilizados no mundo todo com diferentes objetivos, desde o tratamento clínico até a criação de animais. Com isso, foi determinada simultaneamente os antibióticos cloranfenicol e tinidazol utilizando o eletrodo GCE modificado com  $MnO_2$  e óxido de grafeno eletroquimicamente reduzido [40]. Parâmetros como potencial e tempo de acumulação, estudo da velocidade de varredura foram avaliados. Além disso, foram feitas análises em amostras reais de mel, colírios e comprimidos. Os resultados foram melhores quando utilizado o eletrodo modificado, mostrando a eficiência do sensor construído.

Todos os anos cerca de 2000 toneladas de Bisfenol A e seus produtos são descartados no meio ambiente fazendo com que a água se torne tóxica e poluída, colocando em perigo a saúde humana. Com o intuito de resolver esse problema foi desenvolvido um sensor a base de eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno envolto em óxido de bário/óxido de molibdênio o qual foi sintetizado pelo método hidrotérmico [41]. A CV e a DPV foram as técnicas escolhidas para realizar os estudos que comprovou a eficiência do sensor desenvolvido apresentando uma melhor resposta analítica quando comparada com os eletrodos base. Além disso, o estudo de interferentes mostrou uma boa seletividade e as altas recuperações em amostras reais mostraram a exatidão do método proposto.

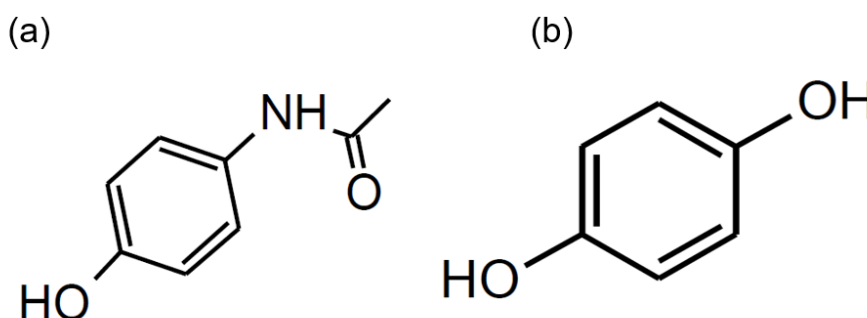
Todos esses resultados mostraram a eficiência do óxido de grafeno reduzido como material modificador de eletrodo nas respostas eletroanalíticas dos diferentes analitos mencionados. Contudo, vale ressaltar, que nenhum dos trabalhos citados utilizaram de resíduos eletrônicos para síntese do óxido de grafeno e conseqüentemente do óxido de grafeno reduzido.

#### **1.3.4. Analitos de interesse: paracetamol e hidroquinona**

O paracetamol ou acetaminofeno (PAR, Figura 9 (a)) é um fármaco de ação antipirética e analgésica muito receitado para o tratamento de febre, dores de cabeça e musculares, dentre outros. É considerado um medicamento seguro, quando utilizado em doses terapêuticas, não exibindo efeitos colaterais prejudiciais. Contudo, o consumo crônico pode ocasionar no acúmulo de metabólitos tóxicos nos rins e fígado, acarretando o mal funcionamento destes órgãos [42].

A hidroquinona (HQ, Figura 9 (b)) é o principal composto usado como agente despigmentante em cremes e loções dermatológicas. Porém, vários efeitos colaterais vêm sendo relacionados à utilização excessiva deste princípio ativo, incluindo dermatites, câncer de pele e diminuição da capacidade de cicatrização da pele. Desde 2007, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) deixou de registrar produtos cosméticos contendo HQ, limitando seu uso apenas em medicamentos das classes dos desmelanizantes, no qual a concentração de HQ em cremes dermatológicos não poderia ultrapassar 4% (m/m) [42].

Considerando a importância destes fármacos e o consumo amplo em todo mundo se torna necessário a identificação e quantificação deles em produtos farmacêuticos ou em matrizes de fluidos biológicos. Nesse contexto os métodos eletroanalíticos se tornam vantajosos visto que os equipamentos utilizados são de menor custo, a rotina de trabalho é mais simplificada e principalmente o fato de minimizar o consumo de reagentes e geração de resíduos [42].



**Figura 9.** Fórmulas estruturais do (a) paracetamol e (b) hidroquinona.

### 1.3.5. Resíduos eletrônicos

Resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE), também conhecidos como lixo eletrônico compreende vários equipamentos elétricos e eletrônicos que não agregam valor aos seus proprietários. É uma das categorias de resíduos com crescimento mais acelerado no mundo em termos de quantidade e toxicidade. Nesse contexto, o Brasil ocupava o quinto lugar no ranking de maior produtor de lixo eletrônico no mundo no ano de 2019 [43].

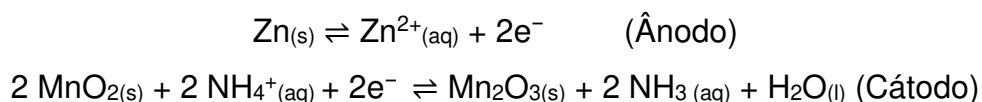
Sabe-se que 66% dos REEE são constituídos por elementos como cobre, alumínio, ferro e apresentam também elementos tóxicos como cádmio, mercúrio e

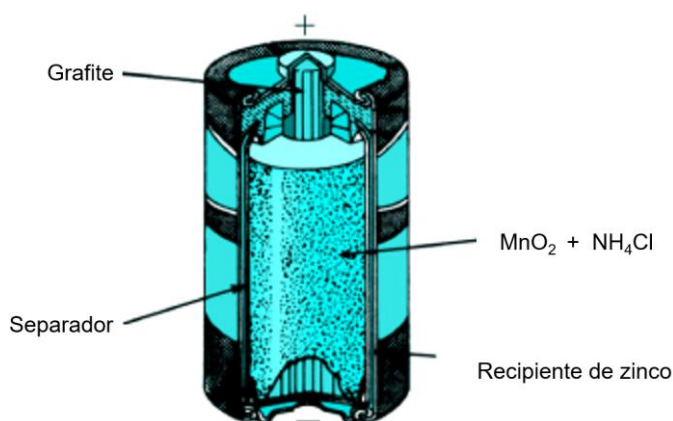
chumbo [43]. Sendo assim, os REEE quando não descartados de forma correta se tornam potenciais contaminantes ambientais. Isso acontece, pois, esses materiais são produzidos de forma que os elementos tóxicos conseguem se espalhar rapidamente quando se encontram em contato com meio biótico e físico.

Nesse contexto, as pilhas são dispositivos portáteis responsáveis por transformar energia química em energia elétrica. Elas são constituídas de um ânodo (polo negativo) e um cátodo (polo positivo) que ficam imersos em um eletrólito para facilitar as reações químicas entre os eletrodos, os quais são constituídos por metais pesados. Já os eletrólitos podem ser ácidos ou bases. Além destes são encontrados outros materiais que são adicionados para controlar ou conter as reações químicas, como exemplo, temos o latão, o plástico, o papel e o aço [44]

Essas pilhas podem ser classificadas em úmidas quando o eletrólito utilizado é um líquido ou secas quando o eletrólito se encontra na forma de gel, pasta ou outra matriz sólida. No contexto das pilhas secas existem dois tipos: as primárias e as secundárias. Nas pilhas primárias as reações químicas são irreversíveis devendo então serem descartadas quando descarregadas. Já as secundárias as reações químicas são reversíveis, podendo ser recarregada aplicando uma fonte de energia externa repetidamente [45].

Devido ao seu preço a pilha seca mais comum é a pilha Zn – C que foi inventada em 1866 por George Leclanché e que atualmente é utilizada em diversos aparelhos portáteis. Ela é formada por um cilindro de zinco que contém um eletrólito constituído por uma mistura pastosa de cloreto de amônio, óxido de manganês e carbono pulverizado. A célula eletroquímica é composta por zinco metálico como ânodo e o bastão de grafite como cátodo (Figura 10). As reações químicas são descritas pelas seguintes equações:





**Figura 10.** Partes de uma pilha de Zn-C. Fonte: Web adaptada

Diante disso, as pilhas Zn -C por serem muito utilizadas, torna-se necessário o reaproveitamento dos seus resíduos quando elas se encontram descarregadas bem como a busca por alternativas para recuperação dos materiais de alto valor agregado, construindo assim um ciclo sustentável e, conseqüentemente, diminuindo os impactos no meio ambiente.

### 1.3.6. Eletrodeposição de nanomateriais

Dentre as técnicas de deposição química, a eletrodeposição apresenta algumas vantagens para deposição em eletrodo de filme fino, tais como precisão, confiabilidade, simplicidade, baixo custo e versatilidade [46].

Há cerca de 2000 anos atrás as práticas de eletrodeposição tinham fins decorativos com a utilização de metais nobres, como ouro e prata. Atualmente as deposições eletroquímicas estão sendo aplicadas em dispositivos microeletrônicos, na construção de materiais termoelétricos e na fabricação de (foto)eletrocatalisadores, associados à conversão de energia (Maniam, Paul, 2023). Isso mostra que as ligas metálicas eletrodepositadas desempenham um papel fundamental, uma vez que apresentam propriedades superiores aos metais individuais, como exemplo, têm-se a dureza, a resistência ao desgaste e a estabilidade à corrosão. Sendo assim, torna-se necessário uma melhor compreensão dos fundamentos da eletrodeposição multicomponente. É relatado na literatura que a composição, a estrutura da fase e a morfologia das ligas eletrodepositadas estão altamente associadas ao eletrólito utilizado, aos parâmetros eletroquímicos e outras condições de deposição, como temperatura e pH [47].

Segundo De Bertagnolli et al. (de Bertagnolli, n.d; Pereira,2021) a eletrodeposição consiste em um processo de crescimento de filme que resulta na formação de revestimentos metálicos sobre um substrato, a partir de metais na forma iônica em uma solução eletrolítica a serem depositados. Essa deposição acontece por causa da migração de íons do metal de interesse em solução aquosa, devido à ação de uma corrente elétrica.

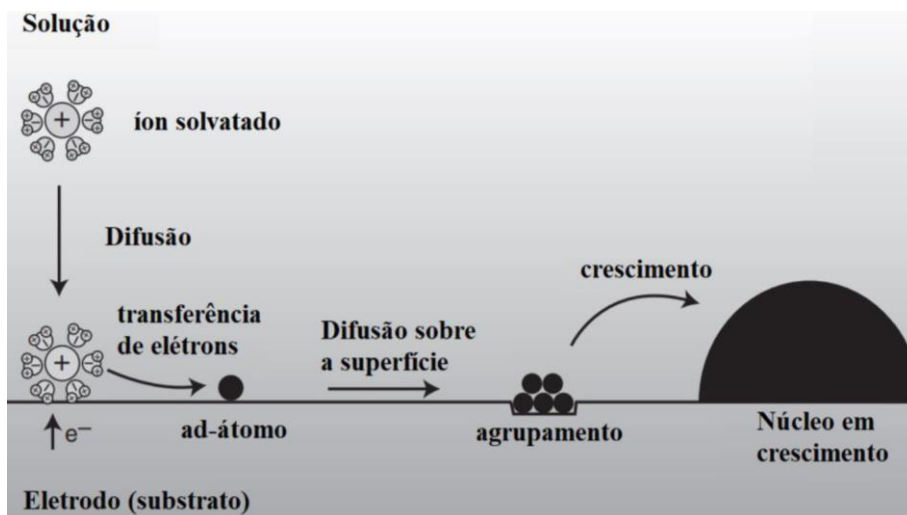
Para que ocorra a eletrodeposição é necessário que o potencial aplicado ao substrato ( $E_{aplicado}$ ) seja mais negativo que o potencial redox (potencial de equilíbrio -  $E_{eq}$ ) que é determinado utilizando a equação de Nernst (Equação 1). A força motriz para formação do filme é o desvio do equilíbrio, chamado de sobrepotencial (Equação 2). O processo de eletrodeposição só pode ocorrer se o sobrepotencial for negativo, caso contrário o metal pode dissolver em solução ou mesmo ocorrer a formação de óxidos.

$$E_{eq}(A) = E_{A^{z+}}^0 + \left(\frac{RT}{zF}\right) \ln a_{A^{z+}} \quad \text{(Equação 1)}$$

$$\eta = E_{aplicado} - E_{eq}(A) \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde  $E_{A^{z+}}^0$  é o potencial redox padrão para A;  $R$  é a constante dos gases (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>);  $T$  é a temperatura absoluta (em Kelvin);  $z$  é o número de elétrons envolvidos;  $F$  é a constante de Faraday (96845 A s mol<sup>-1</sup>) e  $a_{A^{z+}}$  é a atividade do íon A<sup>z+</sup>.

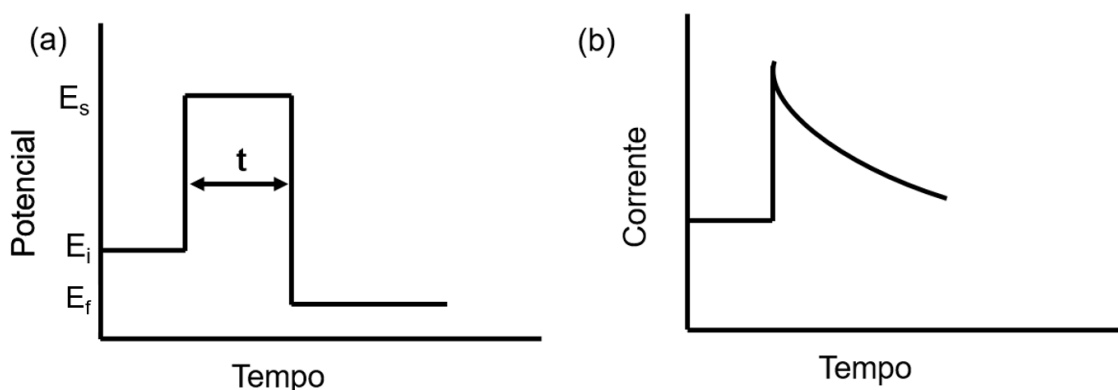
Segundo Pereira (Pereira, 2021) as propriedades das camadas eletrodepositadas depende de condições operacionais do processo de eletrodeposição, como potencial aplicado, concentração dos sais, temperatura e a natureza do substrato. A redução eletroquímica das espécies metálicas e o crescimento do revestimento é dividido em seis etapas conforme esquematizado na Figura 11.



**Figura 11.** Representação esquemática das etapas envolvidas no processo de eletrodeposição. Fonte: (Pereira,2021)

Em um primeiro momento, ocorre o transporte de íons do seio da solução até a região de interface com a superfície do substrato, sobre o qual será formada a fase sólida. Logo em seguida, acontece a reação de transferência de cargas, podendo não ocorrer a formação de um átomo neutro, mas sim a construção de uma espécie com algum dipolo residual e que retém parcialmente a sua camada de solvatação ao se adsorver ao substrato, denominada ad-átomo. A próxima etapa consiste na nucleação (formação de núcleos) que representa basicamente no agrupamento de ad-átomos, formando núcleos cilíndricos com a espessura de um átomo, os quais crescem pela introdução de novos ad-átomos à periferia do cilindro e se unem para formar um depósito contínuo. Nessa situação, tem-se uma eletrocristalização bidimensional. Já para a formação de depósitos de múltiplas camadas pode-se ter o crescimento de várias monocamadas uma sobre as outras ou a formação de núcleos de crescimento tridimensional. A geometria desses núcleos é influenciada pela natureza da interação depósito/substrato e crescem até sobreporem lateralmente, dando origem a filmes contínuos.

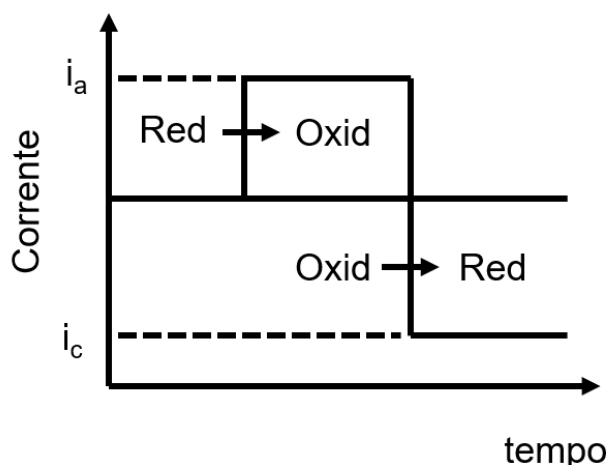
Dentro desse contexto, pode-se citar algumas técnicas eletroquímicas que podem ser utilizadas para a eletrodeposição, tais como: cronoamperometria (CA), cronopotenciometria (CP) e cronocoulometria (CC). A Figura 12 mostra o fundamento da CA.



**Figura 12.** (a) Sinal de excitação para a cronoamperometria; (b) Cronoamperograma resultante (Fatibello-Filho, et.al - Adaptado).

Segundo Fatibello-Filho et al. [11], o sinal de excitação nesta técnica consiste em um salto de potencial, (Figura 12 (a)), no qual o potencial do eletrodo de trabalho varia de um potencial sem nenhum processo faradaico ( $E_i$ ) para um potencial fixo ( $E_s$ ) onde o processo faradaico ocorre e a concentração do analito decai na superfície do eletrodo. Esse potencial pode ser mantido em  $E_s$  ao longo de todo experimento ou mesmo ser modificado para um outro potencial final ( $E_f$ ) após ter decorrido um determinado intervalo de tempo  $t$ . Na CA o que é monitorado como resposta é a corrente em função do tempo, obtendo assim, um cronoamperograma (Figura 12 (b)). Como resultado do processo faradaico, com o salto de potencial na presença da espécie eletroativa, um fluxo de corrente instantâneo se inicia e, logo em seguida, a corrente decai conforme a eletrólise prossegue.

Já a CP consiste em monitorar o potencial do eletrodo de trabalho em função do tempo para uma dada corrente aplicada ao sistema eletroquímico. O formato da curva obtida depende da reversibilidade da reação no eletrodo, mas usualmente o potencial do eletrodo vai em direção ao potencial característico do par redox e muda com o tempo em função da razão das concentrações das espécies reduzidas e oxidadas na superfície do eletrodo (Figura 13).



**Figura 13.** Cronopotenciometria, forma do sinal de excitação. Fonte: Roque,2010

Enquanto a CC consiste em uma técnica eletroquímica que registra a carga ao longo do tempo, após a aplicação de um transiente (degrau ou pulso) no potencial aplicado no eletrodo de trabalho. Contribuições da dupla camada de difusão e a influência das espécies absorvidas são mais fáceis de serem observadas por essa técnica do que pela CA (Cantagallo,1988).

Considerando as técnicas citadas vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos nesse contexto da eletrodeposição, principalmente atrelados a questão ambiental.

A crescente preocupação com as questões ambientais e o aumento da demanda por energia faz-se necessário a busca por fontes alternativas de energia para substituir a utilização de combustíveis fósseis. Sendo assim, baterias de íon-lítio e supercapacitores vêm sendo estudados como dispositivos de armazenamento e conversão de energia. Atualmente os óxidos de metais de transição estão sendo utilizados como material de eletrodo em supercapacitores, uma vez que a capacitância vem principalmente da transição de sistemas redox reversíveis dos respectivos materiais eletroativos [45]. Gavande *et.al* compararam duas técnicas de eletrodeposição de óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) em aço inoxidável usando o eletrólito aquoso de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os resultados mostraram que os filmes depositados por CA apresentaram maior capacitância específica do que quando se utiliza a CP. Os resultados também comprovaram a estabilidade dos voltamogramas após 1000 ciclos tanto para CA quanto para CP.

Então, pode-se concluir que o processo de eletrodeposição é extremamente importante em diversos setores. Além disso, é importante ressaltar que fatores como:

temperatura, pH, potencial aplicado, entre outros influenciam diretamente nesse processo. E que várias técnicas podem ser empregadas para este fim.

### **1.3.7. Nanopartículas de níquel**

Segundo Schulz e Kumari & Pandey (Schulz.2013; Kumari & Pandey, 2023) os nanomateriais são constituídos por partículas ou por aglomerados delas com distribuição de tamanho que apresente uma fração considerável de partículas com uma ou mais dimensões no intervalo entre 1-100 nm. Porém, a definição dada pela Comissão Europeia menciona que as partículas ou seus aglomerados precisariam ter uma ou mais dimensões entre 1-100 nm, incluindo, dessa forma, não apenas partículas propriamente ditas, mas também fios com diâmetros nanométricos, películas com espessuras nesta escala ou superfícies com estruturas ou poros com essas dimensões. Devido ao tamanho sub-microscópico as nanopartículas apresentam características únicas e apresentam várias aplicações em diversas áreas, como biomedicina, catálise, engenharia, etc [48, 49].

No contexto das nanopartículas, o óxido de níquel apresenta uma estrutura cúbica e tem recebido atenção, sendo relatado em várias aplicações, como em materiais magnéticos, filmes eletrocromáticos, sensores de gás, catálise, tratamento de águas residuais e dispositivos de armazenamento de energia [48, 49]. Isso se deve ao fato de serem estáveis quimicamente, apresentarem alta área superficial e elevada atividade catalítica.

Diversos métodos vêm sendo aplicados para preparar as nanopartículas de óxido de níquel, porém muitos destes utilizam-se de produtos químicos nocivos, indo contra aos princípios da Química Verde que visa causar cada vez menos impactos negativos ao meio ambiente. Sendo assim, uma alternativa é a síntese utilizando-se de extratos de plantas ou frutas [48, 49].

Nesse contexto, a eletrodeposição de nanopartículas de níquel tem sido relatada na literatura para aplicação nas mais diversas áreas, principalmente, com o intuito de diminuir os impactos ambientais.

A eletrodeposição de níquel sobre um substrato de aço inoxidável AISI 304 foi estudada empregando-se as técnicas de CV, CA e LSV [50]. O efeito dessas técnicas de eletrodeposição no tamanho dos cristais formados, morfologia, composição química e propriedades de corrosão do revestimento também foram avaliadas. O

trabalho mostra o níquel atuando como um inibidor de corrosão, problema este que afeta todos os setores da sociedade, causando prejuízos que chegam a bilhões de dólares por ano em nações desenvolvidas.

A eletrodeposição de níquel na presença de íons cobre foi avaliada usando como eletrólito o solvente eutético profundo conhecido como Etalina, formado pela proporção molar de 1:2 entre cloreto de colina (ChCl) e etilenoglicol (EG) a 90°C [51]. As técnicas eletroquímicas utilizadas foram a CV e a CC. Os resultados mostraram que a eletrodeposição em DES na presença de cobre melhorou a qualidade da superfície, minimizou a rugosidade e promoveu uma morfologia de superfície consistente.

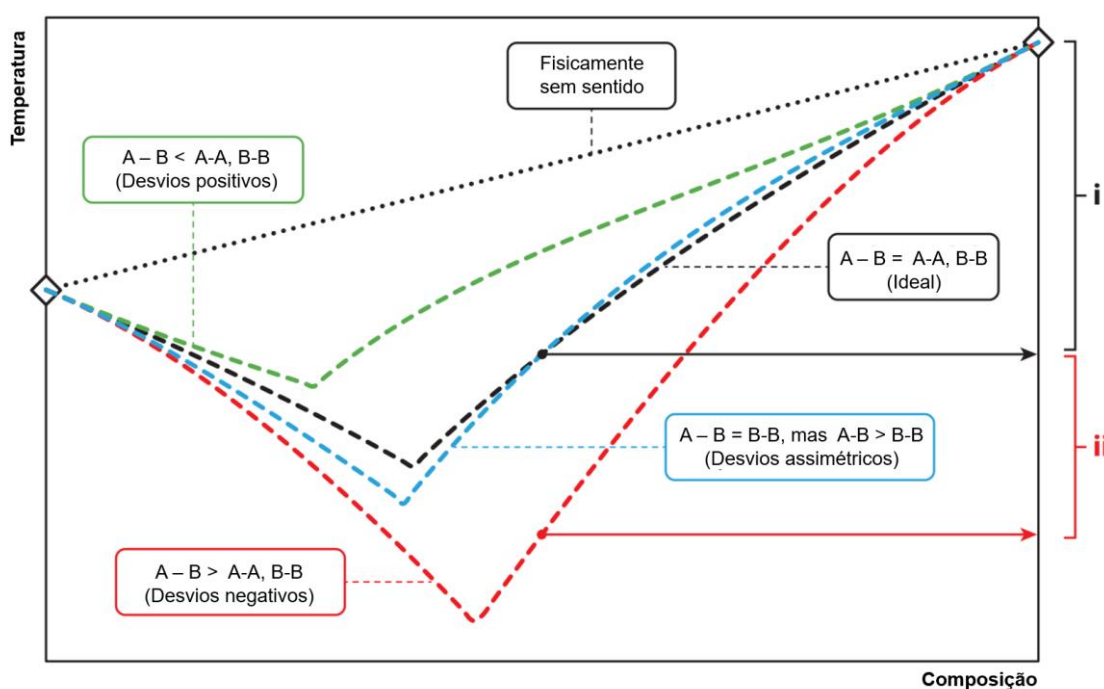
O crescimento de indústrias de galvanoplastia leva ao descarte de grandes quantidades de águas contendo metais pesados. Nesse contexto, a eletrodeposição pode ser empregada para recuperar metais de efluentes, no entanto, a sua utilização envolve alto consumo de energia. Porém, a eletrodeposição pode ser integrada como técnica de pré-tratamento de adsorção para recuperar níquel de águas residuais de galvanoplastia de forma mais econômica [52]. Os resultados apresentados por Li *et.al* mostraram que o níquel recuperado estava principalmente na forma de níquel zero ou óxidos de valência zero, sendo que o primeiro aderiu firmemente ao eletrodo de placa. Os resultados apresentados mostraram uma maior recuperação para o efluente simulado quando comparado aos efluentes reais. Além disso, é observado um menor consumo de energia nesse caso.

Os resultados apresentados mostram que a síntese das nanopartículas de níquel pode ser conduzida de forma sustentável. Ademais aplicações como inibidor de corrosão, recuperação de metais e utilização de DES foram apresentadas, mostrando a versatilidade dessas nanopartículas. Isso as torna promissoras nas mais diversas aplicações, podendo ser cada vez mais exploradas nas pesquisas científicas.

### **1.3.8. Solventes eutéticos profundos**

Segundo Zhang et al. [53] os solventes eutéticos profundos (DESs, do inglês “Deep Eutetic Solvents”) são formados pela associação de dois ou mais componentes seguros e baratos, através de interações do tipo ligação de hidrogênio, gerando, assim, uma mistura eutética. A principal característica destes solventes é o fato do seu ponto de fusão (PF) ser menor do que o PF dos seus precursores. Esses

solventes são formados pela interação entre uma espécie doadora de ligações de hidrogênio (DLH) e uma espécie aceptora de ligações de hidrogênio (ALH). Além disso, para ser classificado como DES, é necessário que a diminuição do PF seja superior relativamente ao esperado para misturas eutéticas já comumente conhecidas (Figura 14) [54]. Eles são classificados em 5 tipos de acordo com a natureza dos seus componentes [55], como mostrado na Tabela 2. A Figura 15 resume os diferentes ALH bem como os diversos DLH que têm sido utilizados para a formação dos DESs.

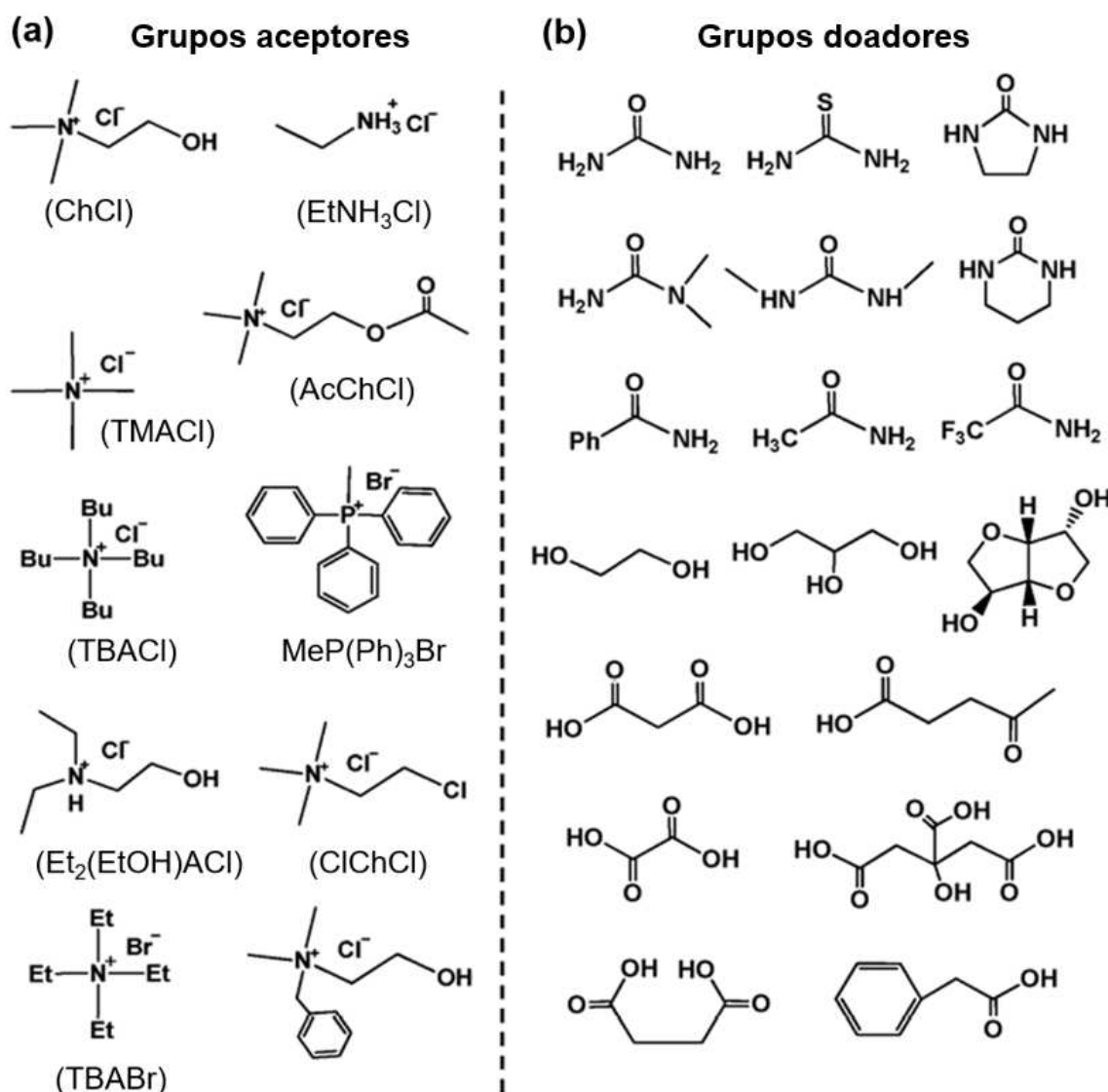


**Figura 14.** Ilustração esquemática de diagramas de fase sólido-líquido para misturas hipotéticas dos componentes A e B exibindo comportamento termodinâmico ideal (linha preta tracejada) ou negativo (linha vermelha tracejada), positivo (linha verde tracejada), ou desvios assimétricos (linha azul tracejada) da idealidade termodinâmica. A linha preta pontilhada é fisicamente sem sentido. Fonte: Abranches *et.al* [55].

**Tabela 2.** Classificação dos DESs

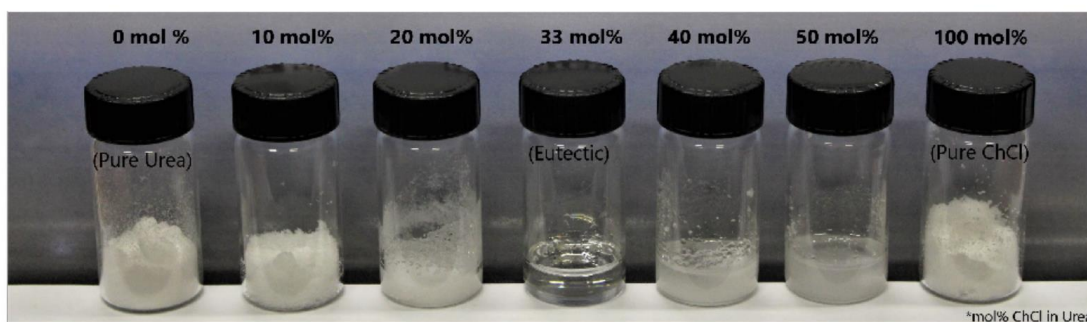
Tipo	Fórmula Geral	Termos
I	$\text{Cat}^+\text{X}^- z\text{MCl}_x$	$\text{M} = \text{Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In}$
II	$\text{Cat}^+\text{X}^- z\text{MCl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$	$\text{M} = \text{Cr, Co, Cu, Ni, Fe}$
III	$\text{Cat}^+\text{X}^- z\text{RZ}$	$\text{Z} = \text{CONH}_2; \text{COOH, OH}$
IV	$\text{MCl}_x\text{RZ}$	$\text{M} = \text{Al, Zn e Z} = \text{CONH}_2; \text{COOH}$
V	DES não iônico	Composto apenas de substâncias moleculares

$\text{Cat}^+\text{X}^-$  (Sal de amônio quaternário);  $z\text{MCl}_x$  (haleto metálico não hidratado);  $z\text{MCl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (haleto metálico hidratado). Fonte: Posta *et.al* [56].



**Figura 15.** Típicas estruturas dos ALH e DLH utilizados para síntese dos DESs. Fonte:(ZHANG *et al.*, 2012).

De acordo com Hansen et al. [57] os DESs têm recebido maior atenção nas últimas duas décadas levando-se em conta a questão do ponto de fusão, mencionada anteriormente, bem como a suas diversas características. Segundo os autores, a formação do DES foi observada pela primeira vez combinando cloreto de colina (ChCl) em pó (PF = 302 °C) e ureia cristalina (PF = 133 °C) em uma fração molar de 1:2, resultando em um líquido a temperatura ambiente (PF = 12 °C), o qual foi denominado Relina. Como pode ser observado na Figura 16, o ponto de fusão mais baixo foi observado para a mistura binária preparada na proporção molar ChCl:ureia de 1:2 (PF = 12 °C), transformando-se em um líquido a temperatura ambiente. Essa proporção foi definida como composição eutética.



**Figura 16.** Mistura de cloreto de colina + ureia a 30 °C (% em mol de ChCl da esquerda para a direita: 0; 10; 20; 33; 40; 50 e 100). Fonte:(HANSEN et al., 2021)

Os DESs são usualmente conhecidos como uma classe de solventes verdes relacionados aos líquidos iônicos (LIs). Isso ocorre pois eles compartilham as mesmas características gerais dos LIs, tais como alta estabilidade térmica, baixa volatilidade, baixa pressão de vapor e polaridade ajustável. Além de propriedades físico-químicas próximas a dos LIs, incluindo densidade, viscosidade, índice de refração, condutividade, tensão superficial e inércia química [54]. Essas características os tornam promissores na substituição de cerca de 600 compostos orgânicos voláteis utilizados na indústria e em laboratórios de pesquisa.

Os LIs vêm sendo aplicados nas mais diversas áreas com diferentes propósitos [58]. Como exemplo, os LIs podem ser utilizados como solvente em processos biocatalíticos [59] e de extração [60] como eletrólito suporte para aplicações eletroquímicas [61] e, na biomedicina [62]. Contudo, esses LIs apresentam algumas

desvantagens, que incluem a baixa biodegradabilidade, biocompatibilidade e sustentabilidade. Além disso, costumam ser caros e apresentam toxicidade mais elevada. Sendo assim, os DESs se tornam uma alternativa interessante, uma vez que o seu custo de produção é reduzido, são biodegradáveis, menos tóxicos, e são mais fáceis de serem preparados do que os LIs [57, 58]. A Tabela 3 reúne as principais propriedades físico-químicas dos DESs [63].

**Tabela 3.** Principais propriedades físico-químicas dos DESs

<b>Propriedade físico-química</b>	<b>Características</b>
<b>Ponto de fusão</b>	Diminuição do ponto de fusão em relação aos seus componentes puros
<b>Densidade</b>	Densidade maior do que a água exceto para alguns DESs hidrofóbicos
<b>Viscosidade</b>	Viscoso a temperatura ambiente
<b>Condutividade</b>	Pouco condutor a temperatura ambiente
<b>Tensão superficial</b>	Depende fortemente da interação intermolecular entre DLH* e ALH**, além de fatores como: temperatura, razão molar; natureza dos precursores etc.
<b>Índice de refração</b>	Inversamente proporcional a temperatura e diretamente proporcional ao tamanho da molécula
<b>Polaridade</b>	Grande maioria são polares
<b>pH</b>	Depende da acidez e basicidade dos DLH e ALH
<b>Miscibilidade em água</b>	Grande maioria são hidrofílicos
<b>Toxicidade</b>	Baixa toxicidade; solventes verdes
<b>Biodegradabilidade</b>	Interessante nível de biodegradabilidade

<b>Efeito da água</b>	Influência nas demais propriedades físico-químicas.
-----------------------	---

\*DLH: doadores de ligações de hidrogênio; \*\*ALH: Aceptores de ligações de hidrogênio. Fonte: Omar *et.al* [63] Adaptado.

De acordo com as propriedades dos DESs apresentadas na Tabela 3 pode-se destacar a baixa toxicidade e a biodegradabilidade. Ademais o fato de existirem DESs hidrofóbicos e hidrofílicos mostram que eles podem ser aplicados em diversos sistemas, desde os polares aos mais apolares. Já a sua viscosidade pode atrapalhar no movimento de cargas em processos eletroquímicos, porém com o aumento da temperatura este problema pode ser minimizado.

Segundo Shishov et al. [64], os DES apresentam diversas aplicações na Química Analítica. As Tabelas 4 e 5 apresentam algumas destas aplicações, voltadas para análises químicas de amostras líquidas (Tabela 4) e sólidas (Tabela 5). Nessas tabelas são apresentados detalhes da matriz da amostra, a composição do DES utilizado, a instrumentação analítica, bem como o limite de detecção (LOD) obtido.

**Tabela 4.** Aplicações do DES em análises químicas de amostras líquidas

<b>Analito</b>	<b>Matriz da amostra</b>	<b>Composição do</b>		<b>LOD (µg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
		<b>DES (Proporção molar)</b>	<b>Método de detecção</b>		
<b>Cr(III/VI)</b>	Água	ChCl, fenol (1:3)	FAAS	550	[65]
<b>Dopamina</b> <b>Epinefrina</b> <b>Noradrenalina</b>	Urina e soro humano	ChCl, ureia (1:2)	HPLC-UV	0,22-0,36	[66]
<b>Pesticidas</b>	Suco de frutas e vegetais	ChCl, <i>p</i> -clorofenol (1:2)	GC-FID	0,46-3,1	[67]
<b>Teor fenólico total</b>	Azeite virgem	Ácido láctico, glicose e água (6:1:6)	UV-Vis	-	[68]

FAAS: Espectroscopia de absorção atômica com chama; HPLC-UV: Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção ultravioleta; GC-FID: Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama; UV-Vis: Espectrofotometria molecular no ultravioleta-visível. Fonte: Shishov *et.al* [64] Adaptada.

**Tabela 5.** Aplicações do DES em análises químicas de amostras sólidas

<b>Analito</b>	<b>Matriz da amostra</b>	<b>Composição do DES (Proporção molar)</b>	<b>Método de detecção</b>	<b>LOD (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>Referência</b>
<b>As, Cr, Mo, Sb, Se e V</b>	Amostras de solo agrícola	ChCl, ácido oxálico (1:2)	ICP-OES	0,009-0,1	[69]
<b>Ocratoxina A</b>	Trigo e produtos derivados	ChCl, ureia (1:2), 40% de água	HPLC-FLD	0,0009	[70]
<b>Fenólicos</b>	Casca de uva	ChCl, ácido oxálico (1:2), 25% de água	HPLC-UV	0,0005-0,0037	[71]
<b>Compostos voláteis</b>	Tabaco	ChCl, etilenoglicol (1:3)	GC-MS	-	[72]

ICP-OES: Espectrometria de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente; HPLC-FLD: Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção de fluorescência; HPLC-UV: Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção ultravioleta; GC-MS: Cromatografia gasosa acoplada ao espectrofotômetro de massa. Fonte: Shishov *et al* [64] Adaptado.

As Tabelas 4 e 5 mostram a versatilidade dos DESs sendo aplicados das mais variadas formas na Química Analítica em amostras líquidas e sólidas. Observa-se diversos analitos sendo analisados em diferentes matrizes e utilizando diversas

técnicas, desde as mais comuns (exemplo, UV-Vis) às mais sofisticadas (exemplo, HPLC).

Dentre as inúmeras aplicações citadas na literatura, os DESs vêm sendo explorados para o processamento e fracionamento de biomassa [73]. A biomassa lignocelulósica é composta principalmente por celulose, hemiceluloses e lignina que estão ligados uns aos outros em uma matriz fixa e resistente, que é difícil de ser processada e fracionada. A solução convencional envolve processamento termoquímico, biológico ou químico, permitindo assim um posterior fracionamento e consequente conversão nos produtos almejados. Contudo, esses processos exigem altas temperaturas e agentes não ecológicos, tóxicos e nocivos. Dentro desse contexto e devido às suas propriedades, os DESs estão sendo aplicados no fracionamento da biomassa e sua eficiência verificada nos últimos anos. Os resultados apresentados por Jancikova e Jablonsky [73] mostraram como as diferentes combinações para formação dos DESs afetam a sua aplicação no processamento de diferentes tipos de biomassa. O principal mecanismo proposto mostra a clivagem das ligações éter, sem afetar ligações C-C, levando à despolimerização da lignina. Isso, por sua vez, facilita a extração da lignina da biomassa. Segundo os autores, os processos de separação devem ser selecionados com base na natureza do processo, a característica do DES, a quantidade de DES que pode ser recuperada, as propriedades do produto almejado, a quantidade de energia necessária e o custo dos equipamentos envolvidos.

Atrelado ainda à questão do processamento de biomassa, os autores Sultana et al. [74] desenvolveram um trabalho com o intuito de produzir hidrocarvões ativados ultraporosos por pré-tratamento de Loblolly pine (LP), um resíduo florestal abundante (biomassa econômica), com DESs. O objetivo principal foi comparar o hidrocarvão ativado tratado com DESs com o não tratado quanto ao desempenho na captura de CO<sub>2</sub>. Na Tabela 6 são mostrados os resultados para os LP não tratados (L3 e L4) bem como dos LP tratados (M3, M4, C3 e C4). Eles foram rotulados como C/M/L-X onde C, M ou L reflete o pré-tratamento e X é a razão de ativação de (2/3/4). Observou-se um aumento da captura de CO<sub>2</sub> similar de L3 para C3 e M3, assim como de L4 para C4 e M4. Porém, no primeiro caso observou-se um aumento da porosidade da superfície enquanto no segundo observou-se uma diminuição.

**Tabela 6.** Adsorção de CO<sub>2</sub> (a 3 bar) e densidade de captura de hidrocarbões ativados.

<b>Amostra</b>	<b>Captura de CO<sub>2</sub> (mmol g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Densidade de captura de CO<sub>2</sub> (μmol/m<sup>2</sup>)</b>
<b>L3</b>	5,71	3,0
<b>C3</b>	6,30	3,4
<b>M3</b>	5,88	3,2
<b>L4</b>	4,99	1,8
<b>C4</b>	6,15	2,5
<b>M4</b>	6,04	2,4

Fonte: Sultana *et.al* [74].

O 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) pode ser processado em uma variedade de combustíveis líquidos de base biológica, sendo considerado um dos materiais a base de biomassa mais adequado para este fim [74]. Amesho et al. [75] utilizaram DES como catalisador para produção do 5-HMF. Vários parâmetros foram otimizados para esta síntese. O DES formado pela combinação de ChCl e ácido malônico apresentou o maior rendimento, cerca de 85,6%, com energia de ativação de 28,53 kJ/mol. Após 5 ciclos de reutilização do DES, o sistema catalítico proposto demonstrou um ótimo rendimento e atividade catalítica, com apenas 6,3% de diminuição da produção de 5-HMF.

Já no contexto da separação de metais, Mokhodoeva et al. [76] relatam que desenvolveram pela primeira vez uma técnica seletiva de separação e enriquecimento de metais do grupo da platina (platina, paládio, ródio, irídio e rutênio) do meio ácido clorídrico em DES hidrofóbico sem a utilização de agentes quelantes. O DES utilizado foi a base de brometo de tetraoctilamônio (TOAB) e ácido hexanóico. Observou-se uma alta taxa de recuperação para os metais estudados que podem ser separados seletivamente.

Os DESs têm sido estudados também como extrator de moléculas bioativas [57], apresentando capacidade de extração superior quando comparados com solventes orgânicos comumente utilizados para este fim. Contudo, deve se enfatizar que o maior problema associado à utilização dos DESs nestes casos está atrelado à

grande dificuldade de removê-los das misturas extraídas. Isso decorre, principalmente, devido a sua baixa pressão de vapor, o que dificulta a recuperação dos analitos.

Além das aplicações já citadas, Abo-Hamad et al. [77] descreveram em um artigo de revisão as diversas aplicações dos DESs em nanotecnologia. Neste sentido, a utilização de DES pode acarretar uma melhoria no controle do tamanho e da morfologia dos nanomateriais. Ademais, eles podem ser aplicados como um meio para síntese química ou eletroquímica de nanomateriais em larga escala. Dentre os vários estudos revisados, alguns estudos mostraram a sinergia entre os DESs e os nanomateriais, sendo utilizados como dispersantes de nanomateriais para obter nanocompósitos e nano fluidos.

Portanto, pode-se ressaltar até então, a importância dos DESs em várias aplicações analíticas, na catálise, no contexto do processamento de biomassa, além da nanotecnologia. Isso tudo se deve às suas propriedades físico-químicas que foram apresentadas e os tornam promissores, principalmente por serem considerados solventes verdes.

### **1.3.9. Solventes eutéticos profundos em eletroquímica**

Nos últimos anos, os solventes eutéticos profundos têm sido explorados com diferentes fins em eletroquímica. Uma destas aplicações inclui o seu uso como eletrólito suporte para a eletrodeposição de metais e ligas metálicas. Abbott et al. [78] foram pioneiros ao comparar a deposição eletrolítica de metais, como o níquel, utilizando soluções aquosas ou DES em condições idênticas.

Os autores explicam que apesar do DES apresentar menor condutividade e maior viscosidade, quando comparado aos outros eletrólitos, foi o que apresentou maior corrente de redução do Ni. Isso comprova que o transporte de massa não é o único fator que altera a taxa de crescimento de níquel. Além disso, mostraram que em temperaturas mais elevadas, mesmo com concentrações baixas do metal estudado, a eletrodeposição do Ni ainda é favorecida.

Um biossensor eletroquímico obtido a partir da modificação do GCE com acetilcolinesterase, Etalina, ácido nítrico e nanopartículas de óxido de ferro (III) (AChE/PNREtalina-HNO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP/GCE), sensível para a determinação de acetilcolina (ACh) foi desenvolvido por Silva e Brett [79]. A ACh se trata de um

neurotransmissor para o processamento da memória e da aprendizagem, cuja deficiência está associada à doença de Alzheimer. A fim de otimizar este biossensor alguns parâmetros foram estudados, tais como pH, influência da carga enzimática e do potencial aplicado. Como resultados analíticos principais, temos: limite de detecção para Ach de 1,04  $\mu\text{M}$ , ampla faixa linear (2,5-60  $\mu\text{M}$ ), sensibilidade: 600  $\mu\text{A cm}^{-2} \text{M}^{-1}$  e altas taxas de recuperação em urina sintética, próximas a 100%.

Gomes Junior *et al.* [80] sintetizaram nanopartículas ultrapequenas de platina (USPtNPs) utilizando o DES Relina como meio estabilizador. Tanto as nanopartículas quanto o DES foram devidamente caracterizados. As nanopartículas de platina juntamente com nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram utilizadas para o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para determinar riboflavina em bebidas comerciais e fluidos biológicos (USPtNPs – DES/MWCNT/GCE). O sensor proposto apresentou excelentes respostas analíticas: ampla faixa linear (0,02-1,2  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ), limite de detecção de 1,8  $\text{nmol L}^{-1}$ , excelente repetibilidade, ótima resposta frente aos interferentes estudados e recuperações próximas a 100% em amostras de urina e soro sintéticos.

Rabiei *et.al* [81] desenvolveu um aptasensor eletroquímico para detecção seletiva e sensível de *Staphylococcus aureus* utilizando óxido de grafeno, poli solvente eutético profundo e eletrodo modificado com o nanocompósito óxido de níquel (GO/PDES/NiO NPs). A faixa linear obtida foi de  $10^1 - 10^8 \text{CFU mL}^{-1}$ , limite de detecção de 10  $\text{CFU mL}^{-1}$ . Além disso, obteve-se altas recuperações quando o analito foi determinado em água de torneira, água de lago e amostra de soro humano. Esse foi o primeiro trabalho a utilizar do poli solvente eutético profundo para detecção de bactéria.

Com essas aplicações pode-se concluir que os DESs vêm sendo amplamente estudados na eletrodeposição de metais, desenvolvimento de biossensores e sensores para determinação de diversos analitos. Isso tudo mostra a versatilidade desses solventes na ciência e os tornam promissores por serem amigáveis ecologicamente.

### 1.3.10. Referências Bibliográficas

1. P. Tundo et al., *Pure Appl. Chem.* 72(7), p.1207-1228, 2000
2. Ramos, M.A.F.A. (2009). Química Verde – potencialidades e dificuldades da sua introdução no ensino básico e secundário. Universidade de Lisboa
3. Tran HP, Schaubroeck T, Swart P, et al (2018) Recycling portable alkaline/ZnC batteries for a circular economy: An assessment of natural resource consumption from a life cycle and criticality perspective. *Resour Conserv Recycl* 135:265–278. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.08.018>
4. Kumar N, Abubakar Sadique M, Khan R (2021) Electrochemical exfoliation of graphene quantum dots from waste dry cell battery for biosensor applications. *Mater Lett* 305:. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130829>
5. Azam MG, Kabir MH, Shaikh MAA, et al (2022) A rapid and efficient adsorptive removal of lead from water using graphene oxide prepared from waste dry cell battery. *Journal of Water Process Engineering* 46:. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102597>
6. da Silva AD, Paschoalino WJ, Damasceno JP V., Kubota LT (2020) Structure, Properties, and Electrochemical Sensing Applications of Graphene-Based Materials. *ChemElectroChem* 7:4508–4525
7. Ramya M, Senthil Kumar P, Rangasamy G, et al (2022) A recent advancement on the applications of nanomaterials in electrochemical sensors and biosensors. *Chemosphere* 308:. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136416>
8. Santos L, Recife O (2017). Investigações Físico-Químicas de materiais carbonáceos aplicados à célula eletroquímica de cavidade. Universidade Federal de Pernambuco.
9. Emel A, Villanueva L (2003). Produção de novos materiais carbonáceos por altas pressões. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

10. Silva, T.A. (2015). Eletrodos voltamétricos à base de nanotubos de carbono verticalmente alinhados aplicados na determinação de estatinas em formulações farmacêuticas e fluidos biológicos. Universidade Federal de São Carlos.
11. Filho Orlando, Silva Tiago, Moraes Fernando, Sitta E (2022) Eletroanálises Aspectos Teóricos e Práticos, EdUFSCar. São Carlos
12. Silva TA, Moraes FC, Janegitz BC, et al (2017) Electrochemical biosensors based on nanostructured carbon black: A review. *J Nanomater* 2017
13. Ali MR, Bacchu MS, Al-Mamun MR, et al (2021) N -Hydroxysuccinimide crosslinked graphene oxide-gold nanoflower modified SPE electrode for sensitive detection of chloramphenicol antibiotic. *RSC Adv* 11:15565–15572. <https://doi.org/10.1039/d1ra02450g>
14. Buffon E, Stradiotto NR (2021) A molecularly imprinted polymer on reduced graphene oxide-gold nanoparticles modified screen-printed electrode for selective determination of ferulic acid in orange peels. *Microchemical Journal* 167:. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106339>
15. Liu X, Lin LY, Tseng FY, et al (2021) Label-free electrochemical immunosensor based on gold nanoparticle/polyethyleneimine/reduced graphene oxide nanocomposites for the ultrasensitive detection of cancer biomarker matrix metalloproteinase-1. *Analyst* 146:4066–4079. <https://doi.org/10.1039/d1an00537e>
16. Sharma TSK, Hwa KY (2021) Facile Synthesis of Ag/AgVO<sub>3</sub>/N-rGO Hybrid Nanocomposites for Electrochemical Detection of Levofloxacin for Complex Biological Samples Using Screen-Printed Carbon Paste Electrodes. *Inorg Chem* 60:6585–6599. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00389>
17. Zhao X, Li Z, Chen C, et al (2021) MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles-decorated graphene nanosheets used as an efficient peroxidase mimic enable the electrochemical detection of hydrogen peroxide with a low detection limit. *Microchemical Journal* 166:. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106240>

18. Scaria J, Gopinath A, Ranjith N, et al (2022) Carbonaceous materials as effective adsorbents and catalysts for the removal of emerging contaminants from water. *J Clean Prod* 350
19. Dhandapani E, Thangarasu S, Ramesh S, et al (2022) Recent development and prospective of carbonaceous material, conducting polymer and their composite electrode materials for supercapacitor — A review. *J Energy Storage* 52
20. Mohammed AA, Chen C, Zhu Z (2019) Low-cost, high-performance supercapacitor based on activated carbon electrode materials derived from baobab fruit shells. *J Colloid Interface Sci* 538:308–319. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.103>
21. Wan L, Shamsaei E, Easton CD, et al (2017) ZIF-8 derived nitrogen-doped porous carbon/carbon nanotube composite for high-performance supercapacitor. *Carbon N Y* 121:330–336. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.017>
22. Oyedotun KO, Madito MJ, Bello A, et al (2017) Investigation of graphene oxide nanogel and carbon nanorods as electrode for electrochemical supercapacitor. *Electrochim Acta* 245:268–278. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.150>
23. Guardia L, Suárez L, Querejeta N, et al (2019) Biomass waste-carbon/reduced graphene oxide composite electrodes for enhanced supercapacitors. *Electrochim Acta* 298:910–917. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.160>
24. Li X, Tang Y, Song J, et al (2018) Self-supporting activated carbon/carbon nanotube/reduced graphene oxide flexible electrode for high performance supercapacitor. *Carbon N Y* 129:236–244. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.099>
25. Selva, T.M.G (2017). Métodos eletroanalíticos visando análises qualitativa e quantitativa de pesticidas usando eletrodo de diamante dopado com boro. Universidade de São Paulo.

26. Silva, P.S. (2023) Investigação do comportamento redox e determinação voltamétrica do agroquímico acifluorfen usando um eletrodo de diamante dopado com boro. Universidade Federal de Viçosa
27. Li G, Feng H, Shi X, et al (2021) Highly sensitive electrochemical aptasensor for Glypican-3 based on reduced graphene oxide-hemin nanocomposites modified on screen-printed electrode surface. *Bioelectrochemistry* 138:. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2020.107696>
28. Akkapinyo C, Subannajui K, Poo-Arporn Y, Poo-Arporn RP (2021) Disposable electrochemical sensor for food colorants detection by reduced graphene oxide and methionine film modified screen printed carbon electrode. *Molecules* 26:. <https://doi.org/10.3390/molecules26082312>
29. Ahmadi A, Khoshfetrat SM, Kabiri S, et al (2021) Impedimetric Paper-Based Enzymatic Biosensor Using Electrospun Cellulose Acetate Nanofiber and Reduced Graphene Oxide for Detection of Glucose from Whole Blood. *IEEE Sens J* 21:9210–9217. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2021.3053033>
30. Thanh CT, Binh NH, Duoc PND, et al (2021) Electrochemical Sensor Based on Reduced Graphene Oxide/Double-Walled Carbon Nanotubes/Octahedral Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Chitosan Composite for Glyphosate Detection. *Bull Environ Contam Toxicol* 106:1017–1023. <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03179-7>
31. Selvi SV, Nataraj N, Chen SM, Prasannan A (2021) An electrochemical platform for the selective detection of azathioprine utilizing a screen-printed carbon electrode modified with manganese oxide/reduced graphene oxide. *New Journal of Chemistry* 45:3640–3651. <https://doi.org/10.1039/d0nj05592a>
32. Barros, N.G. (2022). Óxido de Grafeno: Estratégias de síntese e de redução e sua incorporação em compostos de EPDM.
33. Chen P, Mccreery RL (1996) Control of Electron Transfer Kinetics at Glassy Carbon Electrodes by Specific Surface Modification

34. Mohammad Vazan, Javad Tashkhourian, Behzad Haghighi, A novel electrochemical sensor based on MoO<sub>3</sub> nanobelt-graphene oxide composite for the simultaneous determination of paracetamol and 4-aminophenol, *Diamond and Related Materials*, Volume 140, Part B, 2023, 110549, ISSN 0925-9635, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110549>.
35. Nandini Nataraj, Tse-Wei Chen, Shen-Ming Chen, Syang-Peng Rwei, An Efficient Electrochemical Sensor Based on Zirconium Molybdate Decorated Reduced Graphene Oxide for the Detection of Hydroquinone, *International Journal of Electrochemical Science*, Volume 15, Issue 8, 2020, Pages 8321-8335, ISSN 1452-3981, <https://doi.org/10.20964/2020.08.42>.
36. Ta'alia SAH, Rohaeti E, Putra BR, Wahyuni WT (2023) Electrochemical sensors for simultaneous detection of dopamine and uric acid based on a composite of electrochemically reduced graphene oxide and PEDOT:PSS-modified glassy carbon electrode. *Results Chem* 6:. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101024>
37. Alagarsamy S, Sundaresan R, Chen SM, et al (2023) An ultrasensitive carbamate pesticide detection sensor based on metal molybdate encapsulated with boron doped reduced graphene oxide nanocomposite. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 673:. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131830>
38. Tripathy T, Saren RK, Banerjee S, Senapati S (2023) Copper oxide nanocomposite particles supported on sodium alginate-g-polyallylamine based reduced graphene oxide: An efficient electrochemical sensor for sensitive detection of cadmium ions in water. *Mater Chem Phys* 305:. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127995>
39. Verma V, Kala D, Gupta S, et al (2023) AuNs-GO Nanocomposite Modified Paper-Based Amperometric Biosensor as an Alternative Approach for Early Investigation of Leptospirosis. *Biointerface Res Appl Chem* 13:. <https://doi.org/10.33263/BRIAC133.242>
40. Phong NH, Vu HXA, Van Hop N, et al (2023) Simultaneous determination of chloramphenicol and tinidazole by electrochemical analysis using

MnO<sub>2</sub>/electrochemically reduced graphene oxide modified electrode. Journal of Science: Advanced Materials and Devices 8:.  
<https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2023.100592>

41. Sundaresan R, Mariyappan V, Chen TW, et al (2023) Rapid and efficient determination of Bisphenol A using reduced graphene oxide wrapped barium/molybdenum oxide nanocomposite. Mater Today Chem 30:.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101602>
42. Silva, T.A. (2019). Avaliação de novas arquiteturas de carbono para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos para a determinação de espécies de interesse em diferentes matrizes de amostras. Universidade Federal de São Carlos.
43. Cavalcante.J.N.G. (2022). Modelo de previsão de geração de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos no Brasil. Universidade Federal de Pernambuco.
44. Wolff. E. (2001). Reciclagem, tratamento e disposição segura das pilhas zinco-carbono e alcalinas de manganês. Universidade Federal de Minas Gerais.
45. Couto. O.A.A. (2012). As pilhas secas – uma abordagem inovadora para o ensino médio. Universidade Federal do Rio de Janeiro
46. Gavande SS, Salunkhe AS, Navale YH, et al (2020) Comparative analysis of electrodeposited cobalt oxide thin films by chronoamperometry and chronopotentiometry modes for supercapacitor application. In: AIP Conference Proceedings. American Institute of Physics Inc.
47. Li X (2023) Electrodeposition of multi-component alloys: Thermodynamics, kinetics and mechanism. Curr Opin Electrochem 39
48. de Bertagnolli DC. Eletrodeposição do Zn-Ni-Fe e Zn-Co-Ni-Fe: Efeito da oxidação espontânea do Fe 2+ e do seu antioxidante ácido ascórbico.

49. Kumari A, Pandey A (2023) A review on green synthesis of nickel oxide nanoparticles and their photocatalytic activities. *Mater Today Proc.* <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.043>
50. Haritha V, Gowri S, Janarthanan B, et al (2022) Biogenic synthesis of nickel oxide nanoparticles using *Averrhoa bilimbi* and investigation of its antibacterial, antidiabetic and cytotoxic properties. *Inorg Chem Commun* 144:. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109930>
51. Ramdane H, Benaïoun N, Guezoul M, et al (2023) Investigation of the corrosion-preventing properties of nickel-coated austenitic stainless steel (AISI 304) in NaOH and NaOH + 10% NaCl solutions. *Inorg Chem Commun* 152:. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110671>
52. Qadr G, Awad MI, Haji K, et al (2023) Nickel electrodeposition from deep eutectic solvents containing copper ions at a high temperature. *J Mol Liq* 378:121584. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121584>
53. Li S, Dai M, Ali I, et al (2023) Recovery of nickel from actual electroplating wastewater by integrated electrodeposition with adsorption pretreatment technique. *Process Safety and Environmental Protection* 172:417–424. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.02.051>
54. Zhang Q, de Oliveira Vigier K, Royer S, Jérôme F (2012) Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. *Chem Soc Rev* 41:7108–7146. <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>
55. Abranches DO, Coutinho JAP (2023) Everything You Wanted to Know about Deep Eutectic Solvents but Were Afraid to Be Told. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng>
56. della Posta S, Gallo V, Gentili A, Fanali C (2022) Strategies for the recovery of bioactive molecules from deep eutectic solvents extracts. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 157

57. Hansen BB, Spittle S, Chen B, et al (2021) Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. *Chem Rev* 121:1232–1285
58. Paiva A, Craveiro R, Aroso I, et al (2014) Natural deep eutectic solvents - Solvents for the 21st century. *ACS Sustain Chem Eng* 2:1063–1071
59. Xu P, Liang S, Zong MH, Lou WY (2021) Ionic liquids for regulating biocatalytic process: Achievements and perspectives. *Biotechnol Adv* 51:. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2021.107702>
60. Zhao Y, Tong J (2023) Investigation of the extraction ability and mechanism of environmentally friendly ionic liquids for phenol in the model oil. *Fuel* 341:. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127673>
61. Kalikin NN, Kolesnikov AL, Budkov YA (2022) Polymerized ionic liquids on charged electrodes: New prospects for electrochemistry. *Curr Opin Electrochem* 36
62. Zhang WX, Gao YR, Xue R, et al (2023) Liquid formulations based on ionic liquids in biomedicine. *Materials Today Physics* 30
63. Omar KA, Sadeghi R (2022) Physicochemical properties of deep eutectic solvents: A review. *J Mol Liq* 360
64. Shishov A, Bulatov A, Locatelli M, et al (2017) Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review. *Microchemical Journal* 135:33–38
65. Yilmaz E, Soylak M (2016) Ultrasound assisted-deep eutectic solvent based on emulsification liquid phase microextraction combined with microsample injection flame atomic absorption spectrometry for valence speciation of chromium(III/VI) in environmental samples. *Talanta* 160:680–685. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.08.001>

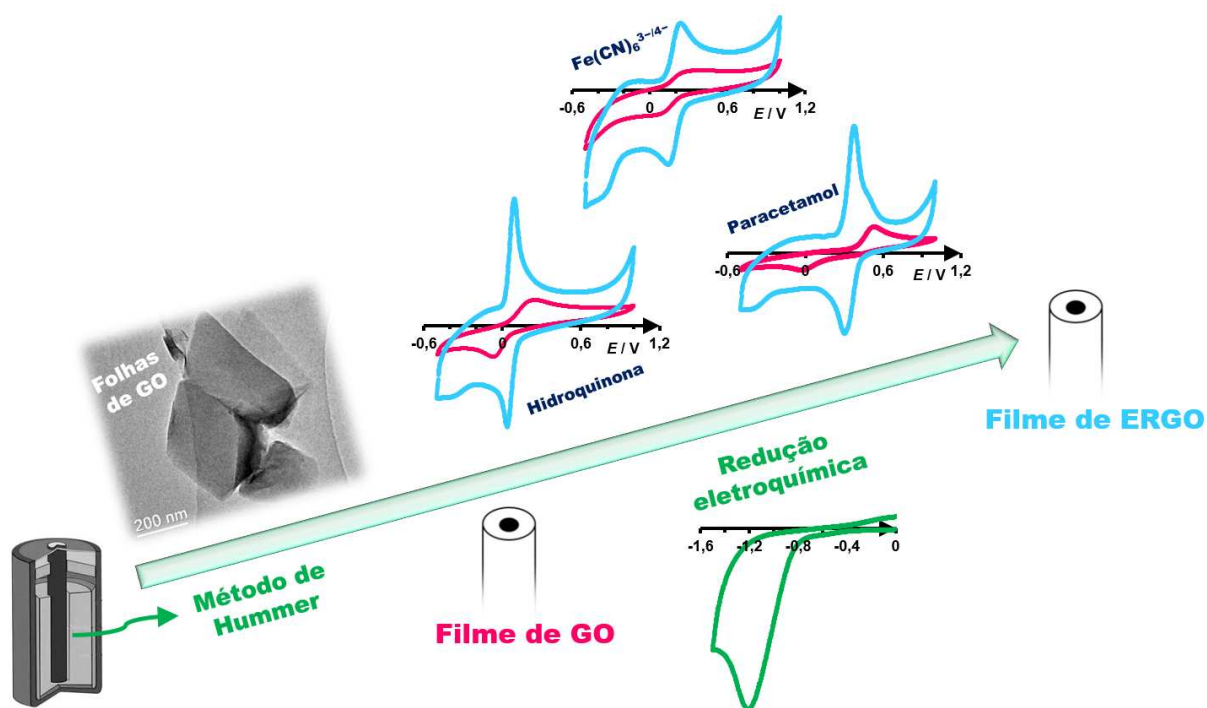
66. Khezeli T, Daneshfar A (2015) Dispersive micro-solid-phase extraction of dopamine, epinephrine and norepinephrine from biological samples based on green deep eutectic solvents and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100 (Fe) core-shell nanoparticles grafted with pyrocatechol. *RSC Adv* 5:65264–65273. <https://doi.org/10.1039/C5RA08058D>
67. Farajzadeh MA, Afshar Mogaddam MR, Aghanassab M (2016) Deep eutectic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction. *Analytical Methods* 8:2576–2583. <https://doi.org/10.1039/C5AY03189C>
68. Paradiso VM, Clemente A, Summo C, et al (2016) Towards green analysis of virgin olive oil phenolic compounds: Extraction by a natural deep eutectic solvent and direct spectrophotometric detection. *Food Chem* 212:43–47. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.082>
69. Matong JM, Nyaba L, Nomngongo PN (2017) Determination of As, Cr, Mo, Sb, Se and V in agricultural soil samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after simple and rapid solvent extraction using choline chloride-oxalic acid deep eutectic solvent. *Ecotoxicol Environ Saf* 135:152–157. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.09.033>
70. Piemontese L, Perna FM, Logrieco A, et al (2017) Deep eutectic solvents as novel and effective extraction media for quantitative determination of Ochratoxin A in wheat and derived products. *Molecules* 22:. <https://doi.org/10.3390/molecules22010121>
71. Cvjetko Bubalo M, Ćurko N, Tomašević M, et al (2016) Green extraction of grape skin phenolics by using deep eutectic solvents. *Food Chem* 200:159–166. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.01.040>
72. Nie J, Yu G, Song Z, et al (2017) Microwave-assisted deep eutectic solvent extraction coupled with headspace solid-phase microextraction followed by GC-MS for the analysis of volatile compounds from tobacco. *Analytical Methods* 9:856–863. <https://doi.org/10.1039/C6AY03076A>

73. Jancikova V, Jablonsky M (2023) Fractionation of Biomass using Green Solvents. *Biointerface Res Appl Chem* 13
74. Sultana AI, Cheatham RW, Reza MT (2023) Deep eutectic solvent pretreatment alters surface morphology and functionality of activated hydrochar resulting in enhanced carbon dioxide capture. *Journal of CO2 Utilization* 68:. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102350>
75. Amesho KTT, Chen SC, Wu TY, et al (2023) Green synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from biomass-derived carbohydrates using deep eutectic solvents as environmentally benign catalyst. *Environ Technol Innov* 29:. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102982>
76. Mokhodoeva O, Maksimova V, Shishov A, Shkinev V (2023) Separation of platinum group metals using deep eutectic solvents based on quaternary ammonium salts. *Sep Purif Technol* 305:. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122427>
77. Abo-Hamad A, Hayyan M, AlSaadi MAH, Hashim MA (2015) Potential applications of deep eutectic solvents in nanotechnology. *Chemical Engineering Journal* 273:551–567
78. Abbott AP, Ballantyne A, Harris RC, et al (2015) A Comparative Study of Nickel Electrodeposition Using Deep Eutectic Solvents and Aqueous Solutions. *Electrochim Acta* 176:718–726. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.051>
79. da Silva W, Brett CMA (2020) Novel biosensor for acetylcholine based on acetylcholinesterase/poly(neutral red) – Deep eutectic solvent/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 872:. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114050>
80. Gomes-Junior PC, de Lima Augusto KK, Longatto GP, et al (2023) Ultrasmall platinum nanoparticles synthesized in reline deep eutectic solvent explored towards the voltammetric sensing of riboflavin in beverages and biological fluids. *Sens Actuators B Chem* 395:. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134489>

81. Rabiei MR, Rezayan AH, Hosseini M, Pebdeni AB (2024) Electrochemical Aptasensor for Selective and Sensitive Detection of *Staphylococcus aureus* Using Graphene oxide/poly Deep Eutectic Solvent/Nickel Oxide Nanocomposite Modified Electrode. *ChemistrySelect* 9: <https://doi.org/10.1002/slct.202302099>

# CAPÍTULO 2

Filmes de óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente obtidos a partir de resíduos de pilhas de Zn-C descarregadas para determinação eletroquímica de paracetamol e hidroquinona



## 2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar óxido de grafeno (GO, do inglês “Graphene Oxide”) a partir do eletrodo de grafite presente em resíduos de pilhas de Zn-C descarregadas, utilizando o método de Hummer adaptado;
- Converter o GO sintetizado a óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente (ERGO, do inglês “Electrochemically Reduced Graphene Oxide”);
- Modificar o eletrodo base com filmes de GO e ERGO e caracterizar eletroquimicamente os eletrodos modificados com a sonda redox de ferricianeto de potássio;
- Estudar a resposta eletroquímica das moléculas eletroativas modelo de paracetamol (PAR) e hidroquinona (HQ) utilizando as seguintes técnicas eletroanalíticas: voltametria cíclica, voltametria de varredura linear e voltametria de pulso diferencial;
- Analisar a influência do pH do eletrólito suporte sobre a resposta voltamétrica dos analitos, a reprodutibilidade da síntese do GO bem como a influência de possíveis interferentes;
- Aplicar os métodos voltamétricos desenvolvidos para PAR e HQ na análise de amostras de água de torneira e urina sintética.

## 2.2. MATERIAIS E MÉTODOS

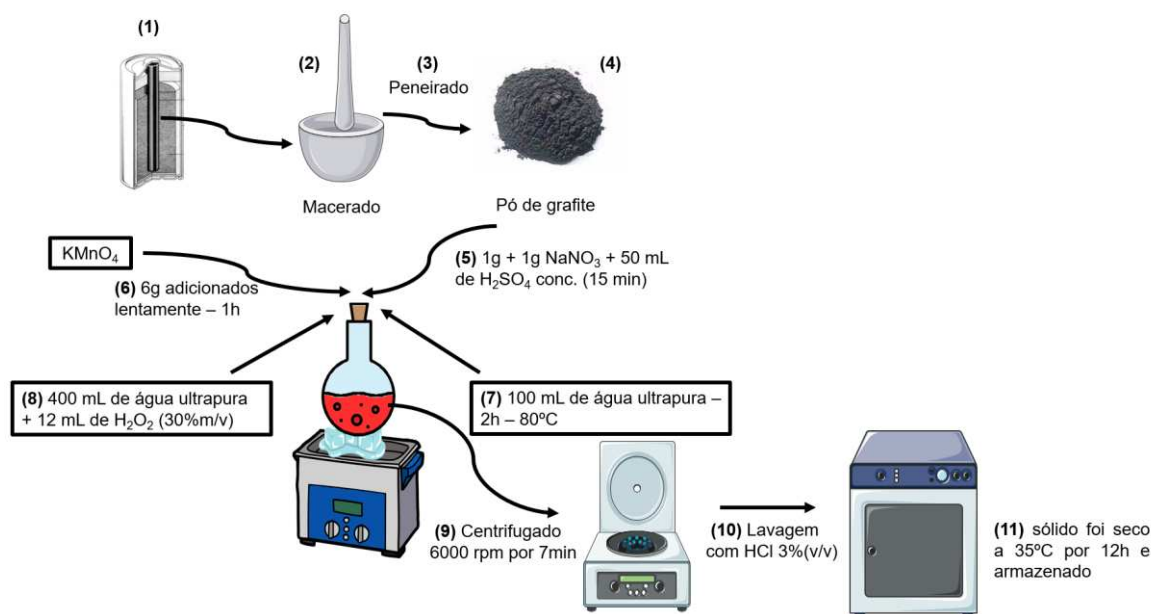
### 2.2.1. Reagentes, Materiais e Soluções

Nitrato de sódio e ácido sulfúrico foram comprados da Neon. Permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio (30% m/v), borohidreto de sódio, sulfato de níquel hepta-hidratado e nitrato de cobalto hexa-hidratado foram adquiridos da Vetec. O ácido clorídrico (37% m/v) foi obtido de Alphatec. Hidrogenofosfato de sódio, dihidrogenofosfato de sódio, cloreto de potássio, ferricianeto de potássio, paracetamol

e hidroquinona foram comprados da Sigma-Aldrich. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos, ou seja, sem passar por qualquer outro processo adicional de purificação. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura ( $\rho > 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) fornecida por um sistema de purificação Milli-Q.

### **2.2.2. Síntese do GO a partir de pilhas de Zn-C descarregadas**

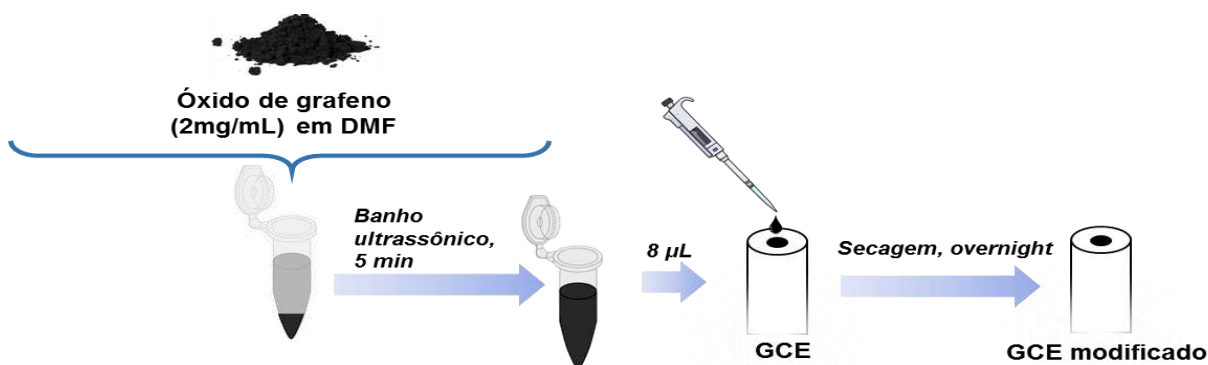
As pilhas de Zn-C foram recolhidas no centro de coleta de pilhas da cidade de Viçosa, Minas Gerais, Brasil. As pilhas foram abertas com um alicate para remover o copo externo de zinco. Em seguida, o cátodo de carbono em forma de haste foi removido com um alicate e esmagado para obter um pó fino. Finalmente, o material foi peneirado (malha 80). O GO foi sintetizado segundo o método de Hummer adaptado, conforme esquematizado na Figura 17 [1]. Assim, o grafite processado a partir de pilhas descarregadas de Zn-C (1,00 g), nitrato de sódio (1,00 g) e 50,00 mL de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados a um balão de fundo redondo. O sistema foi levado ao banho ultrassom (frequência de 40 kHz) contendo um banho de gelo (0 °C) por 15 min e mantido em uma capela de exaustão. Em seguida, o permanganato de potássio (6,00 g) foi adicionado lentamente no sistema e mantido no banho ultrassônico por mais 1 h. Após esse tempo, 100 mL de água ultrapura foram lentamente adicionados ao sistema e a sonicação foi mantida por mais 2 h. A temperatura foi controlada para não exceder 80 °C. Então, foram adicionados mais 400 mL de água ultrapura, seguido pela adição de 12 mL de peróxido de hidrogênio (30% m/v). A mistura reacional foi centrifugada (6000 rpm por 7 min), seguido de três etapas de lavagem com solução de HCl a 3% (v/v). O GO sólido foi seco a 35 °C por 12 h e armazenado à temperatura ambiente.



**Figura 17.** Esquema da síntese do GO a partir do resíduo de pilhas Zn-C descarregadas

### 2.2.3. Preparação dos eletrodos modificados a partir da redução eletroquímica do GO

O eletrodo de carbono vítreo (GCE) foi primeiramente polido utilizando-se suspensão de alumina ( $1\ \mu\text{m}$ , Buehler) e enxaguado exaustivamente com água ultrapura. Em seguida, foi levado para o banho ultrassom durante 3 min para limpeza com etanol a 70% (v/v) e, posteriormente, com água ultrapura. O GO sintetizado foi aplicado como modificador do GCE. Para isso, utilizou-se o método de “*drop coating*” para a obtenção dos filmes, que utilizou  $8\ \mu\text{L}$  de uma dispersão de GO  $2\ \text{mg mL}^{-1}$  preparada em dimetilformamida (DMF) e secagem noturna (Figura 18). A técnica de CV foi aplicada para obter os filmes de GO reduzidos eletroquimicamente (ERGO). Para tanto, 10 ciclos sucessivos foram aplicados na faixa de potencial de 0,0 V a  $-1,5\ \text{V}$  em solução de tampão fosfato  $0,1\ \text{mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 5,0$ ) [2].



**Figura 18.** Esquema para modificação do eletrodo GCE com GO

#### 2.2.4. Caracterização dos materiais

O GO foi caracterizado por Difração de Raios X. As análises foram realizadas em um Diffractor Bruker D8-Discovery utilizando cobre metálico como alvo, comprimento de onda de 1,54 Å, tensão de 45 kV, velocidade de varredura de 0,05° 2,5 s<sup>-1</sup> em um intervalo de 5° a 40°.

O GO também foi caracterizado por Espectroscopia Raman, utilizando um equipamento MicroRaman - Invia Renishaw. As condições utilizadas foram laser com comprimento de onda de 633 nm, potência de 3 mW, co-adições iguais a 5 e tempo de integração de 30 segundos.

Para a análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi utilizado um equipamento Tecnai, G2-20 Supertwin FEI - 200 kV equipado com espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) e as análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas utilizando um equipamento FEI Quanta e modelo 200 FEG.

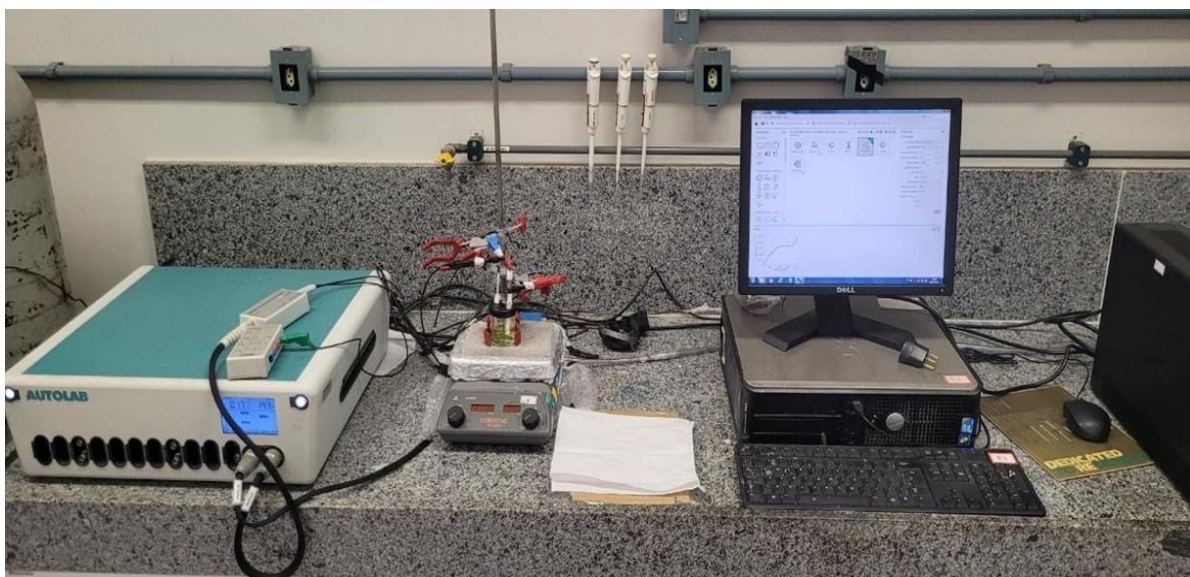
A área de superfície do GO foi determinada usando um Quantachrome Instruments, modelo Nova 1200e. As amostras foram pesadas e previamente degaseificadas a 250°C por 5 h. A área superficial específica foi determinada pelo método BET.

A caracterização dos grupos funcionais oxigenados presentes no material foi conduzida por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier. Foi utilizado um instrumento VARIAN 660-IR com um acessório de refletância total

atenuado PIKE GladiATR com cristal de diamante. A transmitância foi avaliada na faixa de número de onda de 200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.2.5. Ensaios eletroquímicos

Um potenciostato/galvanostato PGSTAT128 N (Metrohm) controlado pelo software NOVA (versão 2.1.5) foi empregado para as medições eletroquímicas (Figura 19). Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em uma célula convencional de três eletrodos, utilizando um eletrodo Ag/AgCl ( $\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) como eletrodo de referência, um fio de platina (Pt) como contra eletrodo e GCE ( $d = 3,0 \text{ mm}$ ), GO-GCE ou ERGO-GCE como eletrodos de trabalho.



**Figura 19.** Foto que mostra o potenciostato/galvanostato, célula eletroquímica, agitador magnético, computador e software utilizados nas análises eletroanalíticas  
Fonte: Próprio Autor

A caracterização eletroquímica prévia dos diferentes materiais de eletrodo foi realizada por CV utilizando a sonda redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ . Para isso, as medidas de CV foram realizadas em diferentes velocidades de varredura ( $10 \text{ a } 300 \text{ mV s}^{-1}$ ) em solução de  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $9,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . A partir desses estudos, foram determinadas as respectivas constantes cinéticas de transferência heterogênea de elétrons ( $k^0$ ).

O desempenho como sensor eletroquímico dos eletrodos de trabalho foi avaliado utilizando-se moléculas eletroativas como analitos modelo, sendo estas o

paracetamol (PAR) e/ou hidroquinona (HQ), e explorando-se as técnicas de CV e LSV. Nesta avaliação, o comportamento eletroquímico dos compostos foi investigado, e seus parâmetros analíticos foram determinados a partir da análise das respectivas curvas analíticas. Os experimentos de CV e LSV com as moléculas modelo foram conduzidos em solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 7,0. Para construção das respectivas curvas analíticas, foram coletados voltamogramas de varredura linear com a concentração do respectivo analito variando de  $0,13 \text{ mmol L}^{-1}$  a  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Ao fazer isso, foi possível avaliar o efeito da modificação da GCE com GO e ERGO em termos de sensibilidade analítica (inclinação da curva analítica).

Adicionalmente, a voltametria de pulso diferencial foi adotada para a determinação de PAR e HQ com o sensor ERGO-GCE para o registro dos parâmetros de desempenho analítico para cada analito (faixa linear, limite de detecção e sensibilidade analítica).

Amostras de urina sintética e água de torneira foram analisadas pelos métodos voltamétricos propostos em termos de porcentagem de recuperação. A urina sintética foi preparada de acordo com o procedimento de Parham e Zargar [3]. Assim, 0,73 g de NaCl, 0,40 g de KCl, 0,28 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0,56 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,35 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0,25 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e 6,25 g de ureia foram dissolvidos em solução de tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 7,0) e o volume completado em balão volumétrico de 250 mL. A amostra de urina sintética foi transferida para um frasco plástico com tampa e armazenada em refrigerador a  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ambas as amostras foram fortificadas pelo eletrólito suporte e analisadas diretamente sem qualquer diluição ou etapa extra de preparo de amostra.

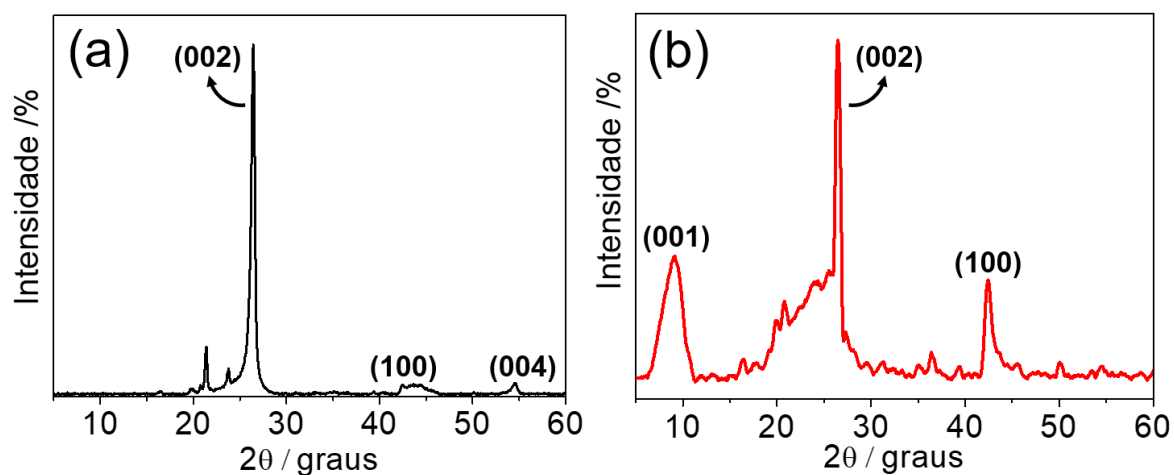
Por fim, as medidas voltamétricas foram realizadas em duplicata, e o experimento foi conduzido com três repetições. A linha de base dos voltamogramas foi corrigida através da média móvel, utilizando a ferramenta disponível no software NOVA versão 2.1.5.

Para a análise das amostras de água de torneira e urina sintética pelo método comparativo, a espectrofotometria UV-Vis foi aplicada com o uso de um espectrofotômetro UV-visível Agilent 8453, equipado com cubetas de quartzo de 1 cm. Para isso, as amostras de água de torneira e urina sintética foram fortificadas em dois níveis de concentração com hidroquinona e paracetamol, respectivamente. Logo em seguida as análises foram feitas no espectrofotômetro citado utilizando da curva analítica para obter as concentrações encontradas e conseqüentemente calcular as respectivas recuperações.

## 2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.3.1. Caracterização dos materiais

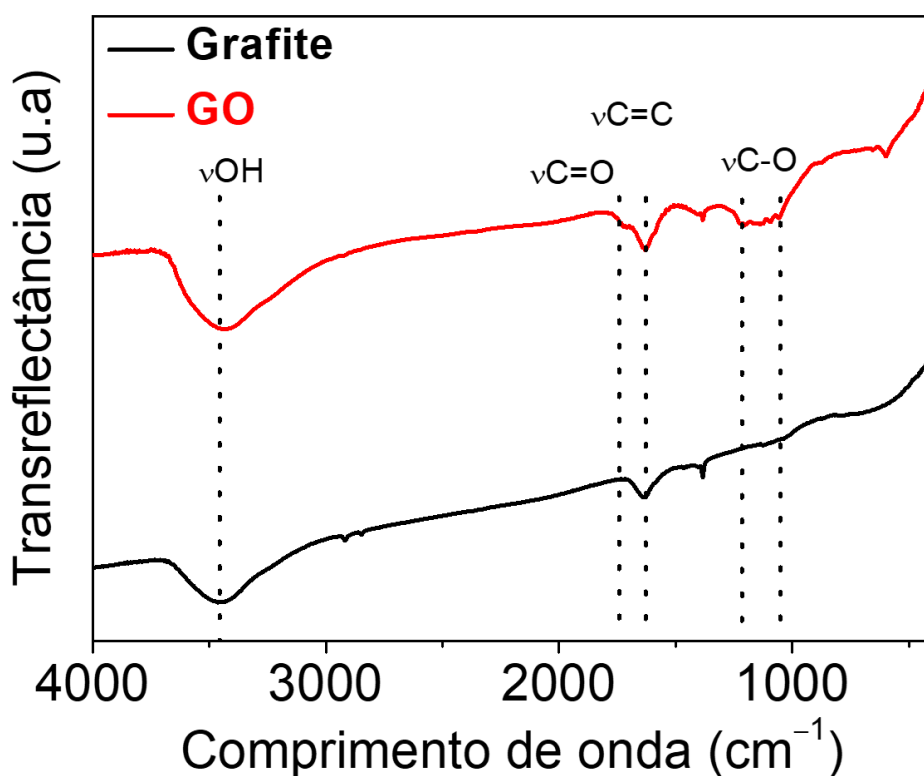
Os difratogramas de raios X obtidos para o grafite recuperado das pilhas de Zn-C descarregadas e para GO sintetizado são mostrados nas Figuras 20 (a) e (b), respectivamente. Os picos característicos para o grafite foram observados em  $2\theta = 26,4^\circ$ , atribuído ao plano basal (002),  $2\theta = 42,4^\circ$  atribuído ao plano (100) e  $2\theta = 54,5^\circ$ , atribuído ao plano (004). Resultados semelhantes foram obtidos por outros autores [4-6]. No caso do padrão de difração obtido para o GO (Figura 20 (b)), pode-se observar um pico residual de grafite em  $2\theta = 26,4^\circ$  e  $42,4^\circ$ , além do aparecimento do pico em  $2\theta = 9,2^\circ$ , que está de acordo com os resultados encontrados por Marcano et al. [7]. De acordo com Rabia et al. [8], este novo pico confirmou que o grafite foi esfoliado para obter folhas de GO.



**Figura 20.** Difratograma do (a) grafite obtido a partir de pilhas de Zn-C descarregadas e (b) GO sintetizado.

Os resultados de FT-IR são mostrados na Figura 21. Pode-se observar a formação de novas bandas no GO devido à oxidação do grafite. Ambos os materiais apresentaram bandas em  $3435\text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao alongamento das ligações dos grupos hidroxila ( $\nu\text{OH}$ ), provavelmente devido à água. Outra banda comum ocorreu em  $1600\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao alongamento da ligação  $\text{C}=\text{C}$ . A banda observada em

1730  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento de carbonila ( $\nu\text{C=O}$ ) de ácidos carboxílicos, ésteres e cetonas. As bandas localizadas em 1226 e 1051  $\text{cm}^{-1}$  podem estar relacionadas às vibrações de alongamento C-O. Resultados semelhantes foram observados por Jankovský et al. [9].

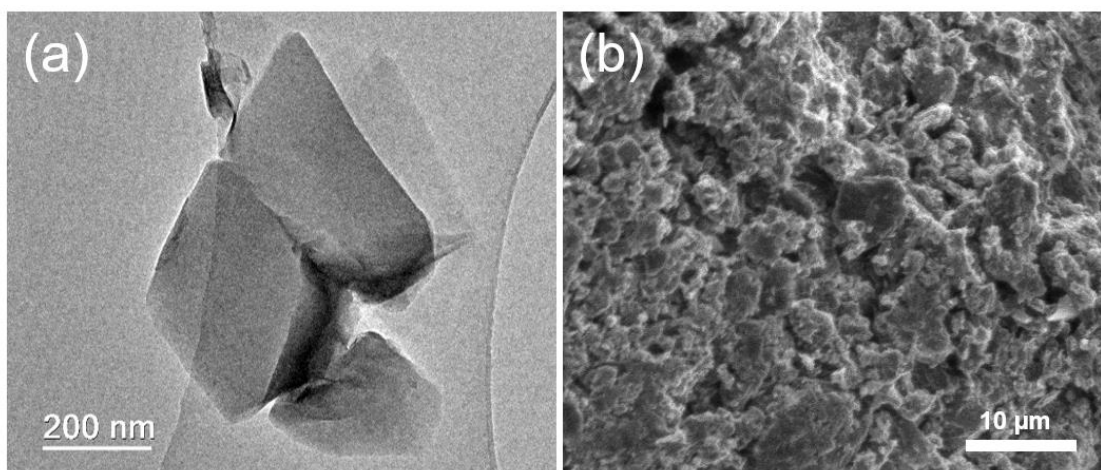


**Figura 21.** FT-IR do grafite e GO a partir de pilhas Zn-C.

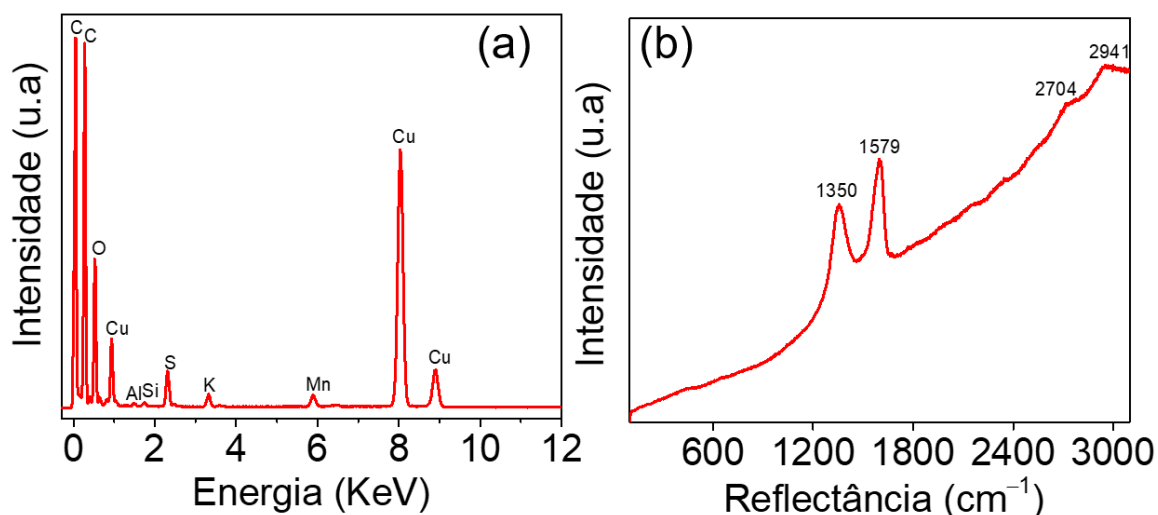
As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e varredura para o GO são mostradas nas Figuras 22 (a) e (b), respectivamente. As folhas de GO podem ser claramente vistas a partir da imagem de MET da Figura 22 (a). Na Figura 22 (b) observa-se que o material apresentou aspecto poroso. A área superficial específica foi determinada por análise de adsorção de nitrogênio, obtendo-se o valor de 31,048  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Jankovský et al. observaram características morfológicas muito semelhantes para o GO [9]. O espectro de EDS registrado para o GO sintetizado é fornecido na Figura 23 (a). A partir do espectro de EDS obtido, a composição elementar do GO consistiu principalmente de carbono (40,7%) e oxigênio (12,7%). Alguns elementos foram detectados em baixas porcentagens (por exemplo, sódio, alumínio, silício, enxofre, potássio e manganês), o que é compreensível considerando os reagentes envolvidos na rota de síntese química adotada. Zn e outras impurezas

metálicas da bateria Zn-C descarregada não foram observadas. A presença de cobre deve-se à grade de Cu utilizada no preparo de amostras para a análise de MET-EDS.

A espectroscopia Raman também foi aplicada para caracterizar o GO sintetizado, permitindo revelar possíveis defeitos estruturais. O espectro Raman registrado para GO é mostrado na Figura 23 (b). Assim, verificou-se picos localizados em  $1350\text{ cm}^{-1}$  e  $1579\text{ cm}^{-1}$ , que estão relacionados às bandas D e G, respectivamente. A banda G corresponde à dispersão de primeira ordem do fônon  $E_{2g}$ , no centro da zona de Brillouin [10,11]. A banda D é atribuída aos modos de respiração coletiva dos anéis dentro da rede de grafeno, e geralmente é atribuída à desordem e imperfeição dos cristalitos de carbono. A banda G' em  $2704\text{ cm}^{-1}$  também foi observada, sendo está a segunda ordem dos fonões da zona de fronteira [12]. Além disso, a banda D + D' foi verificada em  $2941\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo a presença de defeitos estruturais causados pela forte oxidação do grafite para fornecer folhas de GO [13]. A presença de defeitos na estrutura do grafeno é conhecida por melhorar as propriedades eletroquímicas do material [14].



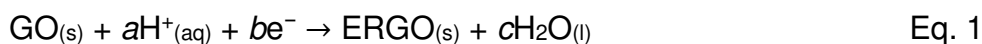
**Figura 22.** Imagens obtidas por (a) MET e (b) MEV do GO obtido a partir de pilhas Zn-C.



**Figura 23.** Espectro (a) EDS e (b) Raman obtido para o GO sintetizado a partir de pilhas descarregadas de Zn-C.

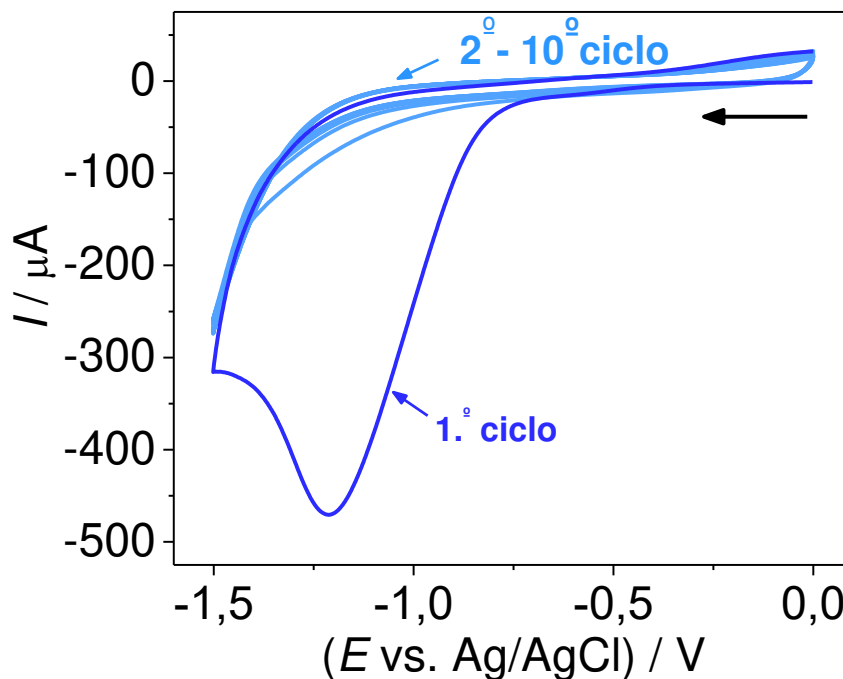
### 2.3.2. Caracterização eletroquímica do eletrodo a base de ERGO

A redução eletroquímica do filme de GO depositado sobre a superfície do GCE foi realizada por voltametria cíclica na região de potenciais catódicos (janela de potencial de 0,0 V a -1,5 V). Os voltamogramas cíclicos sucessivos registrados nesta janela de potenciais são apresentados na Figura 24. Observando-se o perfil dos voltamogramas obtidos, um pico catódico bem definido e pronunciado foi observado no primeiro ciclo de varredura potenciais em -1,2 V, sem a ocorrência de pico(s) anódico(s) após a inversão da direção de varredura potenciais, demonstrando a natureza irreversível do processo de redução verificado. Este pico catódico tem sido atribuído à redução dos grupos funcionais oxigenados presentes nas folhas de óxido de grafeno, como os grupos epóxi, peróxido e aldeído [15], representados pela seguinte semi-reação redox proposta por Raj e John [16].



A partir da redução eletroquímica do GO (Eq. 1), os sítios de carbono  $\text{sp}^2$  das folhas de grafeno se regeneram, reestabelecendo a alta condutividade elétrica do grafeno [15]. Também é possível observar que nos ciclos subsequentes, o pico catódico não foi mais detectável, tendendo a obter uma linha de base estável (corrente capacitiva). Isso indica que a redução das folhas de GO ocorreu de forma rápida e

extensiva pela via eletroquímica, de acordo com os resultados relatados por Zhang et al. [16] e Guo et al. [2].



**Figura 24.** Voltamograma cíclico obtido em solução de tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH = 5,0) usando GO-GCE.  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Para examinar as características eletroquímicas dos filmes de GO e ERGO, foram realizados testes de voltametria cíclica com a sonda redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ . O par redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  é classificado como uma sonda redox de esfera interna e, por conseguinte, é sensível à superfície do eletrodo e à presença de grupos funcionais oxigenados presentes na superfície eletródica, tal como descrito por Chen e McCreery [17]. Focando-se em eletrodos de carbono vítreo modificados com filmes de GO eletroquimicamente reduzidos, os trabalhos de Pumera e colaboradores [18-21] mostram que essa sonda redox de esfera interna se torna muito sensível ao grau de redução eletroquímica dos filmes de GO, tornando-se uma boa escolha ao lidar com a avaliação da efetividade da etapa de redução eletroquímica de filmes de GO. Portanto, considerando o objetivo de se avaliar a qualidade eletroquímica do filme de ERGO obtido a partir de grafite residual de pilhas de Zn-C descarregadas, o uso da sonda redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  proporcionou uma condição semelhante baseada na literatura que trabalha com filmes de ERGO sintetizados a partir de reagentes de grau analítico.

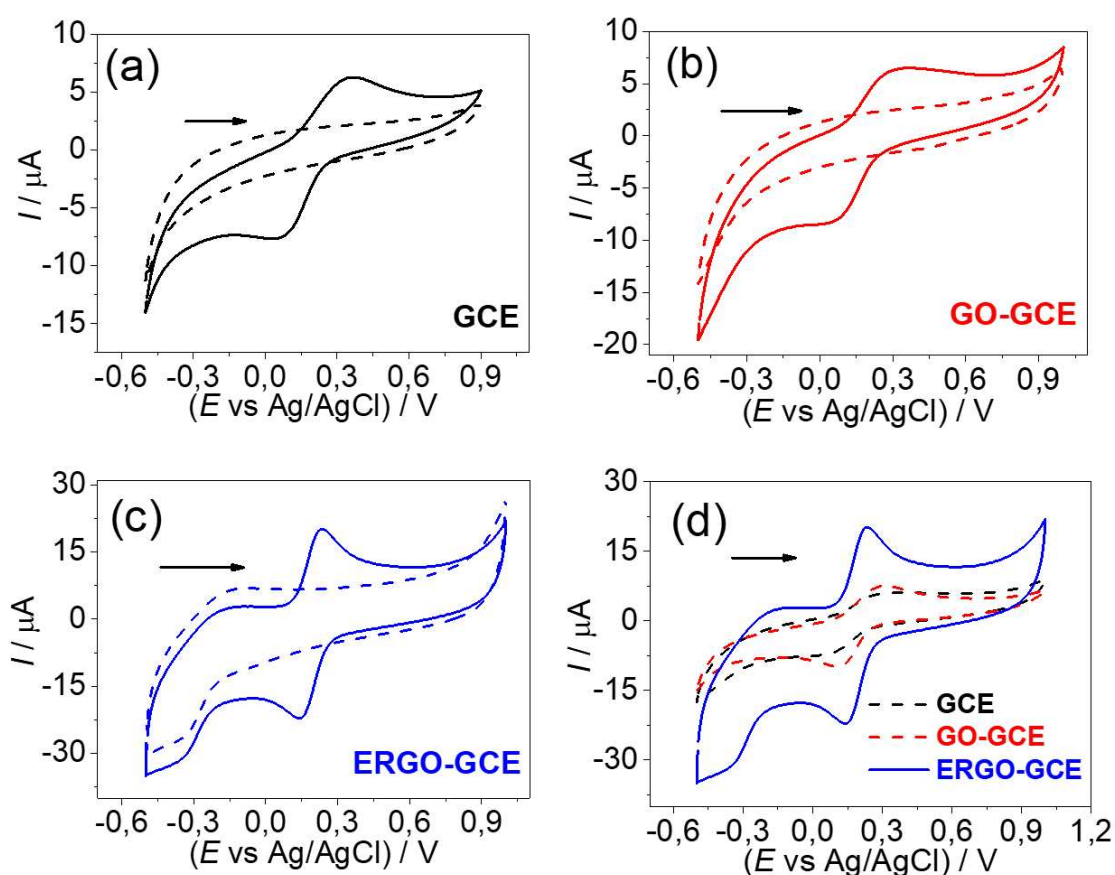
As Figuras 25 (a)-(c) contém os voltamogramas cíclicos registrados utilizando-se os diferentes eletrodos de trabalho (GCE, GO-GCE e ERGO-GCE) na presença e ausência da sonda redox. Como esperado, não foram observados picos redox na solução de branco (ou seja, apenas eletrólito suporte), apenas o comportamento capacitivo típico. De fato, um pico catódico em torno de  $-0,3$  V foi observado no caso do ERGO-GCE, que pode estar relacionado ao oxigênio dissolvido na solução de eletrólito suporte, uma vez que esse pico não foi detectado quando a solução foi borbulhada com gás  $N_2$  (dados não mostrados). Como pode ser visto, na presença da sonda redox, picos anódico e catódico foram verificados em todos os casos, referindo-se ao processo redox reversível do centro metálico ( $Fe^{3+/2+}$ ). No entanto, comparativamente, observa-se na Figura 25 (d), que a partir da modificação com ERGO, o perfil voltamétrico foi significativamente alterado, com a obtenção de intensidades de corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ) e catódica ( $I_{pc}$ ) mais elevadas. Além disso, a separação de potenciais de pico anódico ( $E_{pa}$ ) e catódico ( $E_{pc}$ ),  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ , foi menor para o eletrodo baseado em ERGO, mostrando uma melhor reversibilidade do processo redox.

A Tabela 7 reúne parâmetros eletroquímicos coletados dos CVs da Figura 25 (d). Portanto, o valor de  $\Delta E_p$  diminuiu cerca de 66% com o uso do eletrodo modificado com ERGO. Além disso, a relação  $I_{pa}/I_{pc}$  obtida no caso do ERGO-GCE foi mais próxima da unidade ( $I_{pa}/I_{pc} = 1,0$ ), o que corrobora com o maior grau de reversibilidade para a sonda redox.

**Tabela 7.** Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de ensaios de CV para os diferentes eletrodos de trabalho.

Eletrodo	$\Delta E_p$ (mV)*	Razão $I_{pa}/I_{pc}$ *	$k^0$ (cm s <sup>-1</sup> )
GCE	224 ± 72	0,6 ± 0,1	(1,00 ± 0,06) × 10 <sup>-3</sup>
GO-GCE	222 ± 10	0,73 ± 0,02	(7,2 ± 0,6) × 10 <sup>-4</sup>
ERGO-GCE	78 ± 3	0,83 ± 0,03	(6,2 ± 0,7) × 10 <sup>-3</sup>

\*Dados obtidos em  $v = 50$  mV s<sup>-1</sup>.



**Figura 25.** Voltamogramas cíclicos obtidos em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> na ausência (linha pontilhada) e presença (linha contínua) de K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 9,9 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> usando (a) GCE (b) GO-GCE (c) ERGO-GCE e (d) comparação dos CVs obtidos para os três eletrodos na presença da sonda redox.  $\nu = 50,0 \text{ mV s}^{-1}$ .

Para investigar com mais detalhes o comportamento eletroquímico dos eletrodos, ensaios de CV em diferentes velocidades de varredura foram realizados com a mesma sonda redox. Nas Figuras 26 (a)-(c) são mostrados os voltamogramas cíclicos registrados na faixa de velocidade de varredura de 10 a 300 mV s<sup>-1</sup>. A partir desses voltamogramas, as curvas de corrente de pico anódica e catódica versus a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $\nu^{1/2}$ ) para todos os eletrodos foram construídas, e estas podem ser visualizadas nas Figuras 26 (d)-(f). Foram observadas relações lineares entre  $I_{pa}$  vs.  $\nu^{1/2}$  e  $I_{pc}$  vs.  $\nu^{1/2}$ , indicando que o processo redox foi controlado pelo transporte de massa difusional [22]. Assim, os dados obtidos do estudo da velocidade de varredura por CV foram explorados para o cálculo das respectivas constantes cinéticas de transferência heterogênea de elétrons ( $k^0$ ). Neste caso, foi aplicado o método de Nicholson-Shain [23] (Eq. 2) proposto para sistemas redox quase-reversíveis controlados por difusão:

$$\Psi = k^0 (\pi D n \nu F / RT)^{-1/2} \quad \text{Eq. 2}$$

onde  $\Psi$  é um parâmetro cinético,  $D$  é o coeficiente de difusão ( $7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ),  $n$  o número de elétrons envolvidos na reação redox ( $n = 1$ ),  $\nu$  é a velocidade de varredura ( $50\text{mV s}^{-1}$ ),  $F$  a constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) e  $T$  a temperatura ( $298,15 \text{ K}$ ). Os valores de  $\Psi$  podem ser facilmente obtidos usando as Eqs. 3 e 4 propostas por Lavagnini et al. [24], que relacionam  $\Psi$  e o valor de  $\Delta E_p$  para cada velocidade de varredura:

$$\Psi = (-0,6288 + 0,0021\Delta E_p)/(1 - 0,017\Delta E_p) \quad \text{Eq. 3}$$

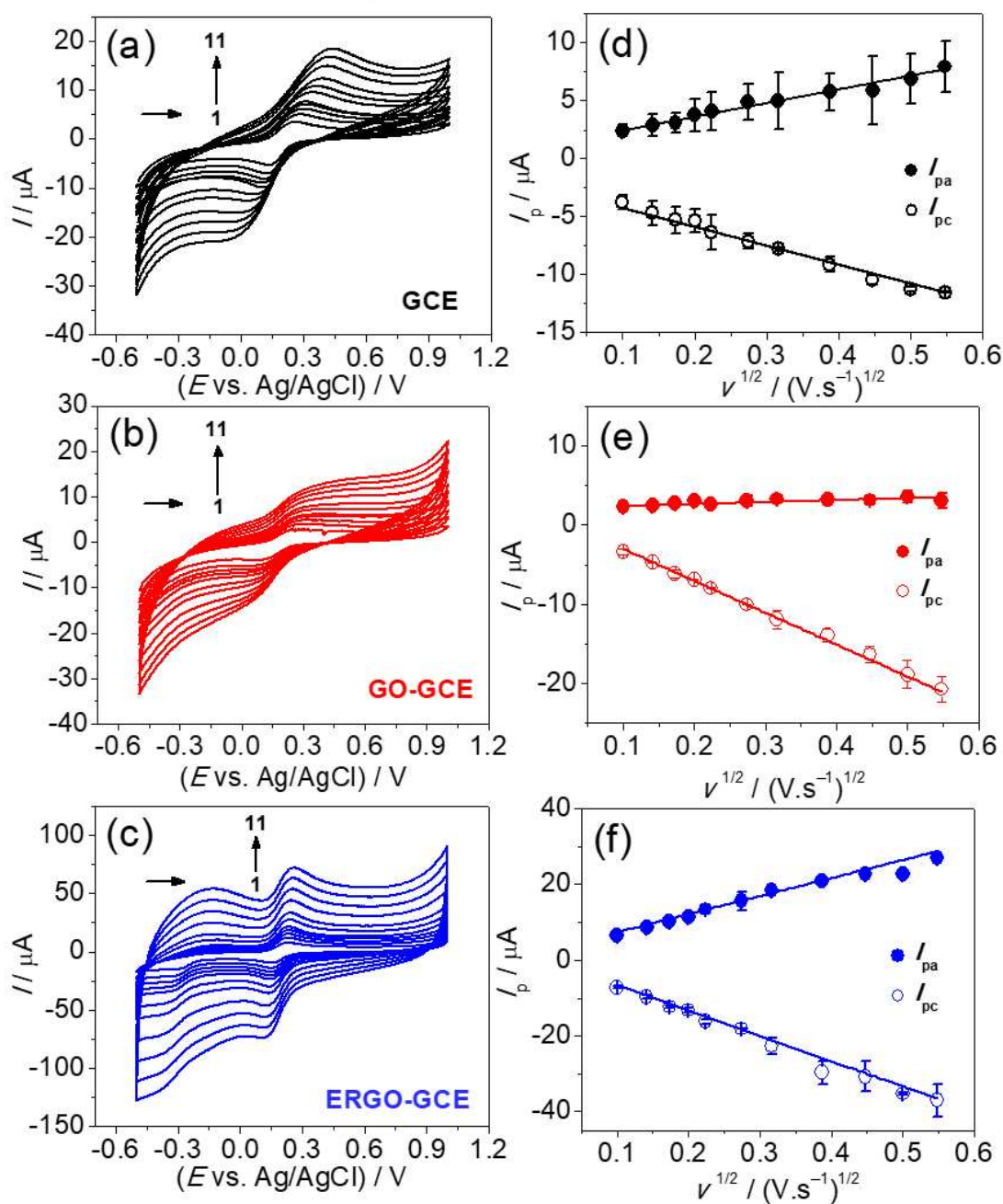
$$\Psi = 2,18 (\beta/\pi)^{1/2} \exp[-(\beta^2 F/RT)n\Delta E_p] \quad \text{Eq. 4}$$

sendo  $\beta$  o coeficiente de transferência na Eq. 4, e os outros termos já foram definidos. As Eqs. 3 e 4 são aplicadas dependendo do valor de  $n \times \Delta E_p$  obtido em cada velocidade de varredura; especificamente, a Eq. 3 é usada quando  $n \times \Delta E_p < 200 \text{ mV}$  e a Eq. 4 nos casos com  $n \times \Delta E_p > 200$  [24,25]. Considerando  $n = 1$  para a sonda redox utilizada, foram obtidos valores de  $n \times \Delta E_p$  maiores e menores que  $200 \text{ mV}$  (GCE e GO-GCE, especificamente) e, assim, cada equação foi aplicada para prever  $\Psi$  em suas respectivas faixas de validade. A partir dos valores de  $\Psi$  calculados, foram construídas curvas de  $\Psi$  vs.  $32,79 \nu^{1/2}$  para todos os eletrodos estudados. O parâmetro constante  $32,79$  representa os termos constantes da equação de Nicholson-Shain (ou seja,  $(\pi D n F/RT)^{1/2}$  na Eq. 2). A partir disso, a constante  $k^0$  foi obtida diretamente como sendo a inclinação da regressão linear de  $\Psi$  vs.  $32,79 \nu^{1/2}$ . Os valores obtidos de  $k^0$  também são apresentados na Tabela 7.

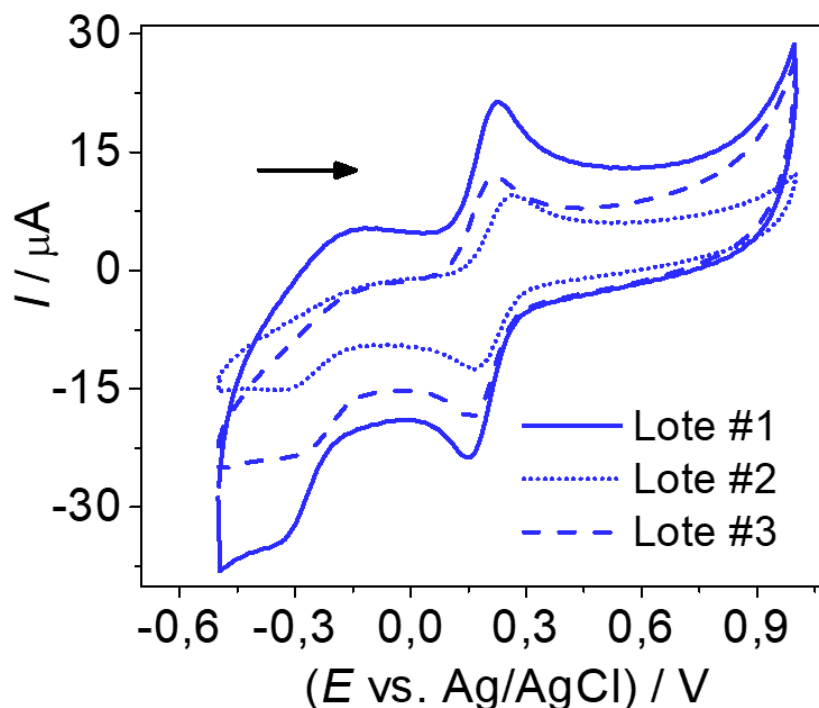
Novamente, foi verificado um melhor comportamento do GCE modificado com filme de ERGO, com uma constante  $k^0$  6,2 vezes maior que a obtida para GCE não-modificado. Este conjunto de resultados está de acordo com o que foi observado por diferentes autores para a caracterização de filmes de ERGO usando a sonda redox de esfera interna  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ . Como discutido por Moo et al. [20], a mudança no perfil voltamétrico deste par redox após a etapa de redução eletroquímica do GO pode ser explicada por dois fatores. Em primeiro lugar, a presença de grupos funcionais

oxigenados nas folhas de GO interrompe a rede de carbono  $sp^2$  resultando em menor condutividade e, conseqüentemente, a redução eletroquímica reconstitui a condutividade elétrica restabelecendo o sistema  $\pi$ -conjugado. Em segundo lugar, com a diminuição das funcionalidades oxigenadas, os efeitos de repulsão eletrônica/eletrostática entre os grupos de superfície oxigenados e o complexo ferro/ferricianeto carregado negativamente são minimizados, promovendo uma transferência heterogênea de elétrons mais rápida. Assim, a formação do ERGO proporciona maior mobilidade eletrônica, eletrocatalise apreciável e boa condutividade elétrica, características desejáveis no desenvolvimento de sensores sensíveis e de rápida detecção das espécies de interesse [26]. Huang et al. [27] investigaram a detecção ultrasensível do metronidazol, onde o óxido de grafeno reduzido foi utilizado como um dos modificadores da superfície de GCE. O processo de redução hidrotérmica do GO permitiu uma diminuição nos grupos oxigenados presentes em sua estrutura, resultando em um material com alta condutividade elétrica e excelente atividade catalítica. A resistência de transferência de carga, determinada por espectroscopia de impedância eletroquímica, do GCE, que foi inicialmente registrada em torno de 125  $\Omega$ , diminuiu para 60  $\Omega$  no caso do GCE modificado com filme de RGO.

Vale ressaltar, no entanto, que o material ERGO proposto neste trabalho foi obtido de forma sustentável, neste caso, a partir de pilhas descarregadas de descarte, portanto, configurando-se como uma fonte de matéria-prima de custo zero. Além disso, ainda sobre a qualidade eletroquímica dos eletrodos modificados com filmes ERGO, a suscetibilidade do método empregado de síntese e fabricação de filmes foi testada pela comparação do perfil voltamétrico de GCEs modificados a partir de GO sintetizados a partir de diferentes marcas de pilhas descartadas. A Figura 27 mostra os CVs obtidos neste caso para a sonda redox  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ . Como já esperado, foram observadas variações do perfil voltamétrico, incluindo a magnitude da corrente de fundo. No entanto, comparando-se as correntes de pico obtidas com os diferentes eletrodos modificados, foram obtidos valores de desvio padrão relativo (DPR) de 7,7% e 11,1% para  $I_{pa}$  e  $I_{pc}$ , respectivamente. No caso do parâmetro  $\Delta E_p$ , este apresentou um DPR de 13,9%. Considerando-se a inevitável variabilidade das fontes residuais de pilhas utilizadas, estas variações no comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados são consideradas bastante satisfatórias.



**Figura 26.** Voltamogramas cíclicos obtidos em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$   $9,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes velocidades de varredura: 1) 10,0; 2) 20,0; 3) 30,0; 4) 40,0; 5) 50,0; 6) 75,0; 7) 100,0; 8) 150,0; 9) 200,0; 10) 250,0 e 11) 300,0  $\text{mV s}^{-1}$ , usando (a) GCE (b) GO-GCE e (c) ERGO-GCE. Curvas de  $I_{pa}$  vs.  $v^{1/2}$  e  $I_{pc}$  vs.  $v^{1/2}$  obtidas para (d) GCE (e) GO-GCE e (f) ERGO-GCE.



**Figura 27.** Voltamograma cíclico obtido em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> contendo  $9,9 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> usando ERGO-GCE obtido a partir de GO sintetizado a partir de pilhas de diferentes lotes.  $\nu = 50$  mV s<sup>-1</sup>.

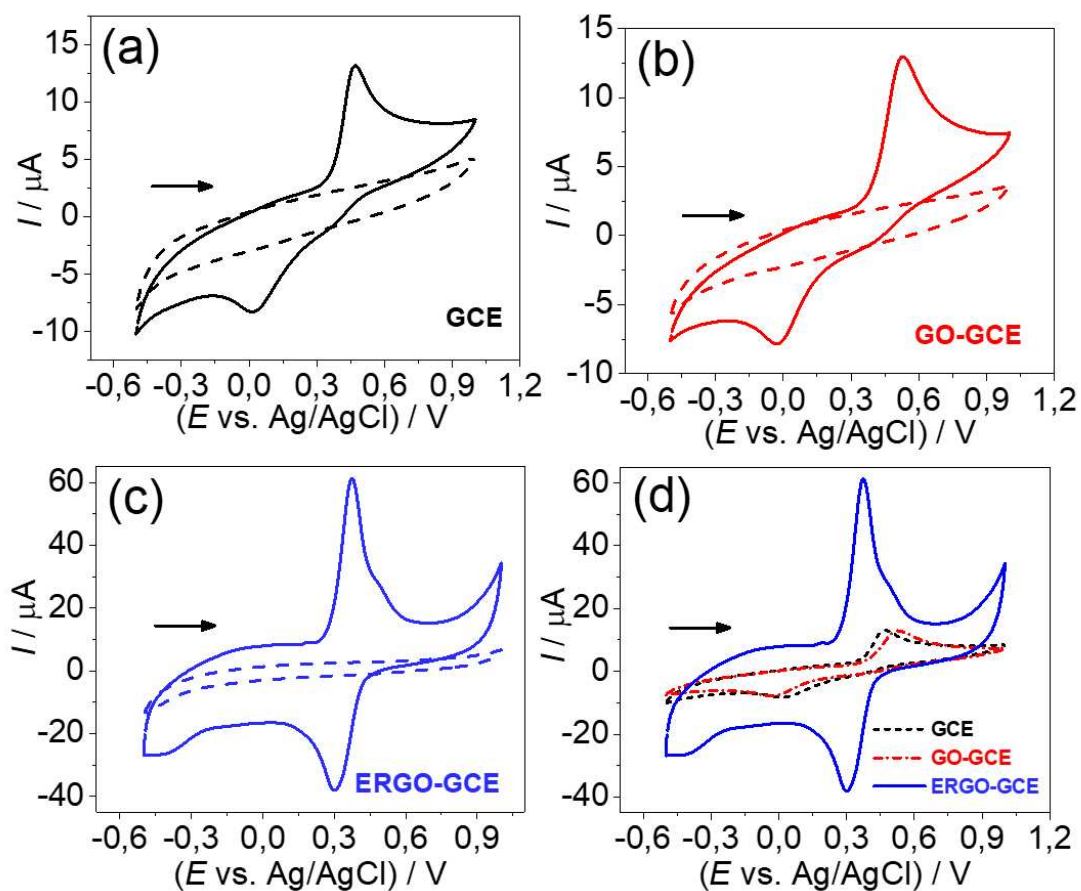
### 2.3.3. Resposta eletroquímica do paracetamol e hidroquinona

A resposta eletroquímica do eletrodo modificado com ERGO foi avaliada frente às moléculas modelo PAR e HQ como prova de conceito. Ambas as moléculas foram selecionadas considerando seu comportamento eletroquímico bem estabelecido, permitindo avaliar a qualidade do ERGO preparado comparativamente à literatura. Através dos voltamogramas cíclicos das Figuras 28 (a)-(c) e 29 (a)-(c) observou-se que os GCEs modificados com filmes de grafeno e GCE foram capazes de registrar as reações redox de PAR e HQ, sendo observada a presença dos picos anódico e catódico esperados. A literatura relata que ambas as moléculas sofrem reações redox reversíveis em pH 7,0, envolvendo dois prótons e dois elétrons ( $n = 2$ ) [28-32]. As Figuras 28 (d) e 29 (d) permitem uma comparação clara das respectivas correntes de pico ( $I_{pa}$  e  $I_{pc}$ ) registradas nos diferentes eletrodos, sendo que maiores intensidades de corrente de pico foram observadas usando o ERGO-GCE. Esse resultado foi promissor porque pode levar a altas sensibilidades analíticas.

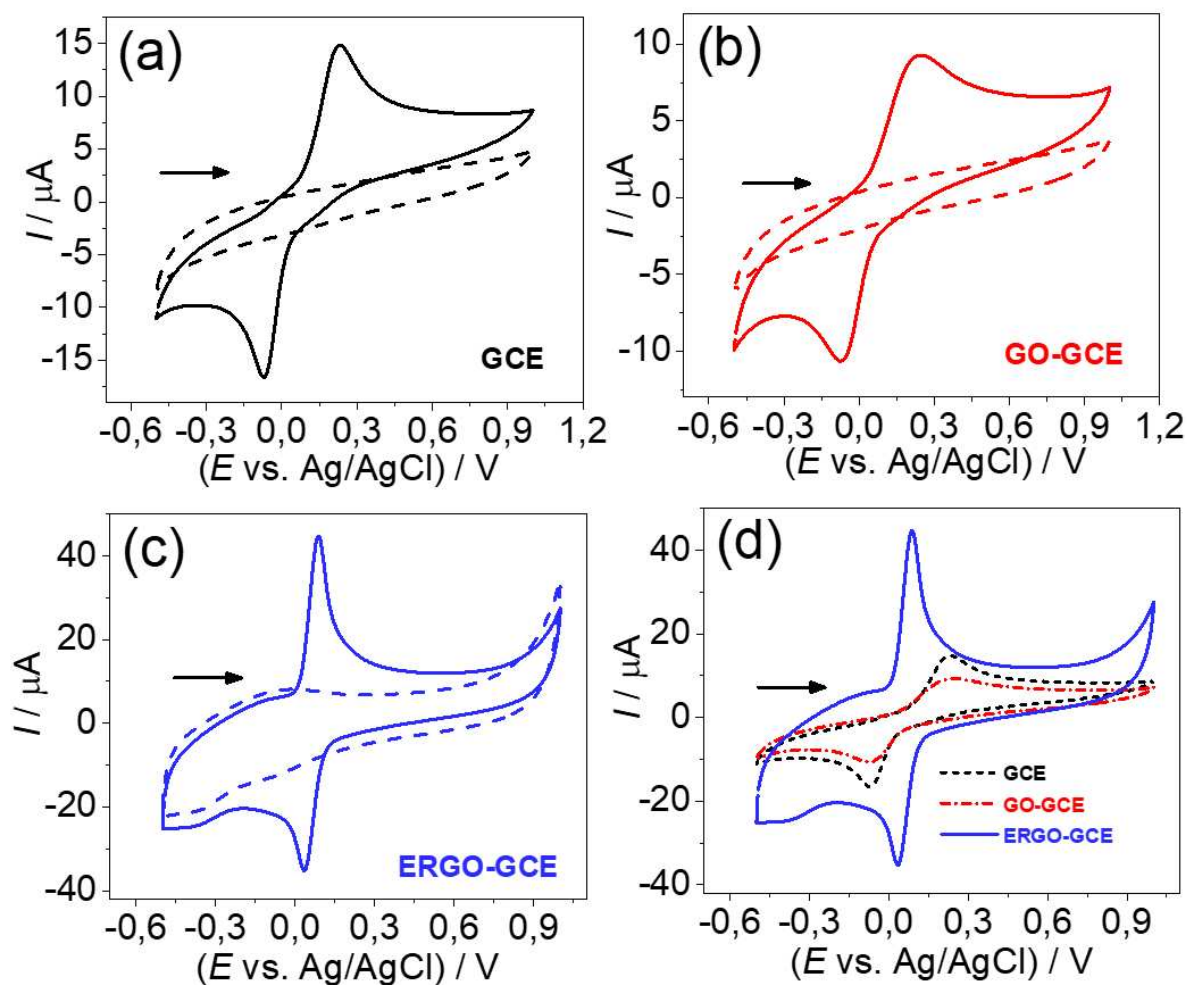
A Tabela 8 apresenta os respectivos valores de  $\Delta E_p$  e razão  $I_{pa}/I_{pc}$  extraídos dos voltamogramas cíclicos das Figuras 28 (d) e 29 (d). A reversibilidade dos

respectivos processos redox pode ser inferida inicialmente pelas razões  $I_{pa}/I_{pc}$ , estando próximo da unidade para PAR em todos os casos, no entanto, isso só aconteceu usando o ERGO-GCE no caso da molécula HQ. O resultado mais destacado, no entanto, diz respeito aos valores de  $\Delta E_p$ , que foram significativamente menores usando o ERGO-GCE. Este parâmetro diminuiu por fatores de aproximadamente 6-7 vezes após a redução eletroquímica do filme de GO, sugerindo uma cinética de transferência de elétrons mais rápida no ERGO-GCE.

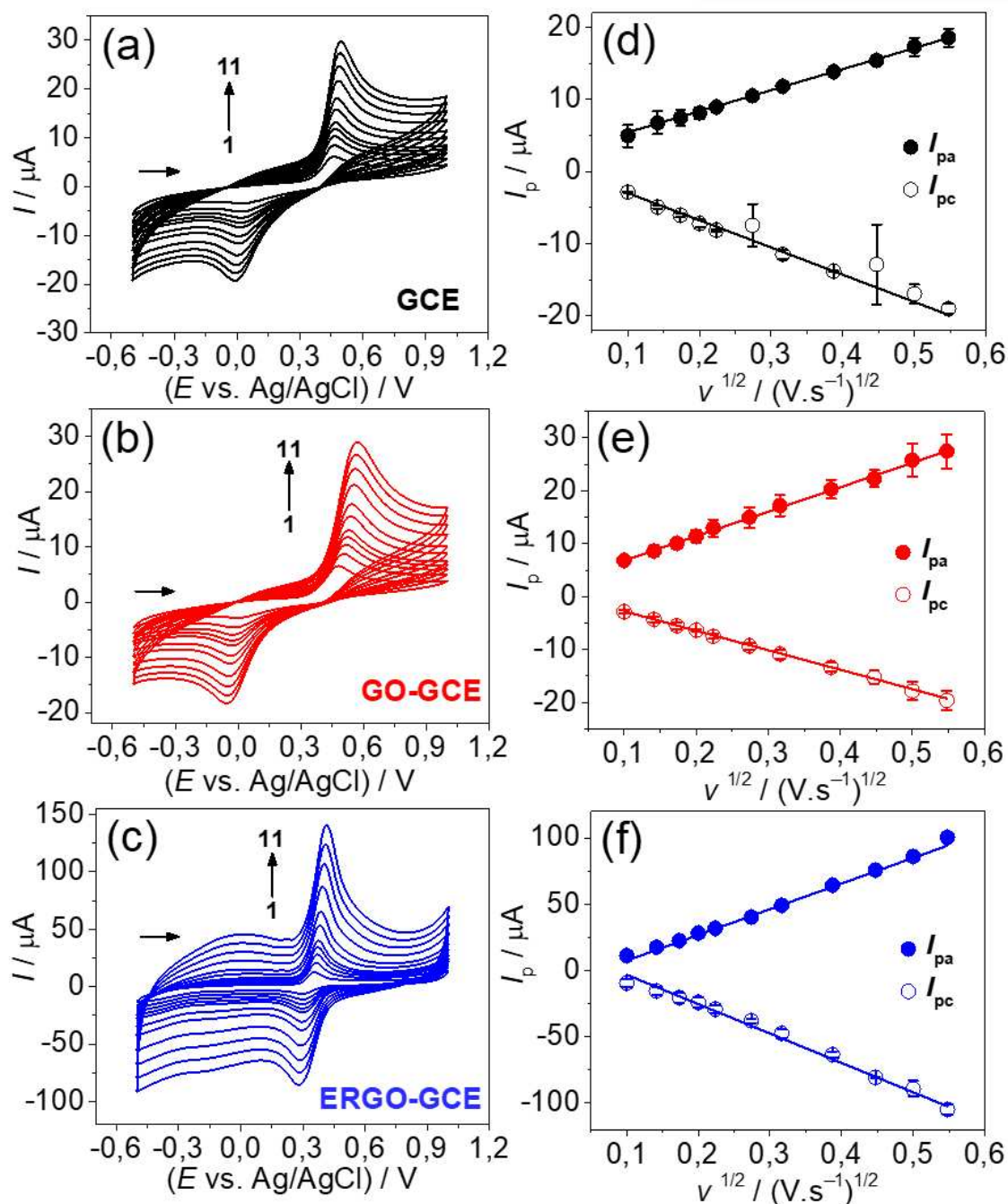
Para fornecer mais informações sobre a cinética de transferência de elétrons dos respectivos processos redox do PAR e HQ, o procedimento descrito anteriormente para a determinação de constantes cinéticas  $k^0$  foi novamente seguido. Desta forma, medidas de CV em diferentes velocidades de varredura foram tomadas, e os voltamogramas cíclicos registrados na faixa de velocidade de varredura de 10 a 300  $\text{mV s}^{-1}$  usando os diferentes eletrodos para PAR e HQ são mostrados nas Figuras 30 (a)-(c) e 31 (a)-(c), respectivamente. A partir das correntes de pico coletadas em diferentes velocidades de varredura, foram construídas as curvas de  $I_{pa}$  vs.  $v^{1/2}$  e  $I_{pc}$  vs.  $v^{1/2}$ , apresentadas nas Figuras 30 (d)-(f) e 31 (d)-(f). Relações lineares foram conferidas em todos os casos, indicando o controle predominante das respostas redox pelo transporte de massa difusional. Referindo-se aos processos redox quasi-reversíveis e controlados por difusão, as equações de Nicholson-Shain [23] e Lavagnini et al. [24] foram novamente adotadas para a predição dos valores de  $\Psi$  e  $k^0$ . No entanto, deve-se notar que outros coeficientes de difusão tiveram que ser usados nesses casos. Usando coeficientes de difusão aparente da literatura para PAR ( $D_{PAR} = 3,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [33] e HQ ( $D_{HQ} = 2,26 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [34], as constantes  $k^0$  foram obtidas como a inclinação das curvas de  $\Psi$  vs.  $10,37 v^{1/2}$  (PAR) e  $\Psi$  vs.  $13,45 v^{1/2}$  (HQ). Nesses casos, os fatores 10,37 e 13,45 correspondem aos termos constantes da equação de Nicholson-Shain (Eq. 2) corrigidos pelos respectivos coeficientes de difusão das moléculas estudadas, bem como considerando  $n = 2$ . Os valores de  $k^0$  calculados para cada analito e eletrodo estão organizados na Tabela 8. Corroborando com o que foi verificado anteriormente em termos de  $\Delta E_p$ , as constantes  $k^0$  para os eletrodos modificados com o filme ERGO foram significativamente superiores às obtidas com GCE e GO-GCE. Esta evidência reforça o que já reportado utilizando-se a sonda redox, deixando clara a possibilidade de obtenção de filmes de ERGO com excelente atividade eletroquímica a partir de grafite residual.



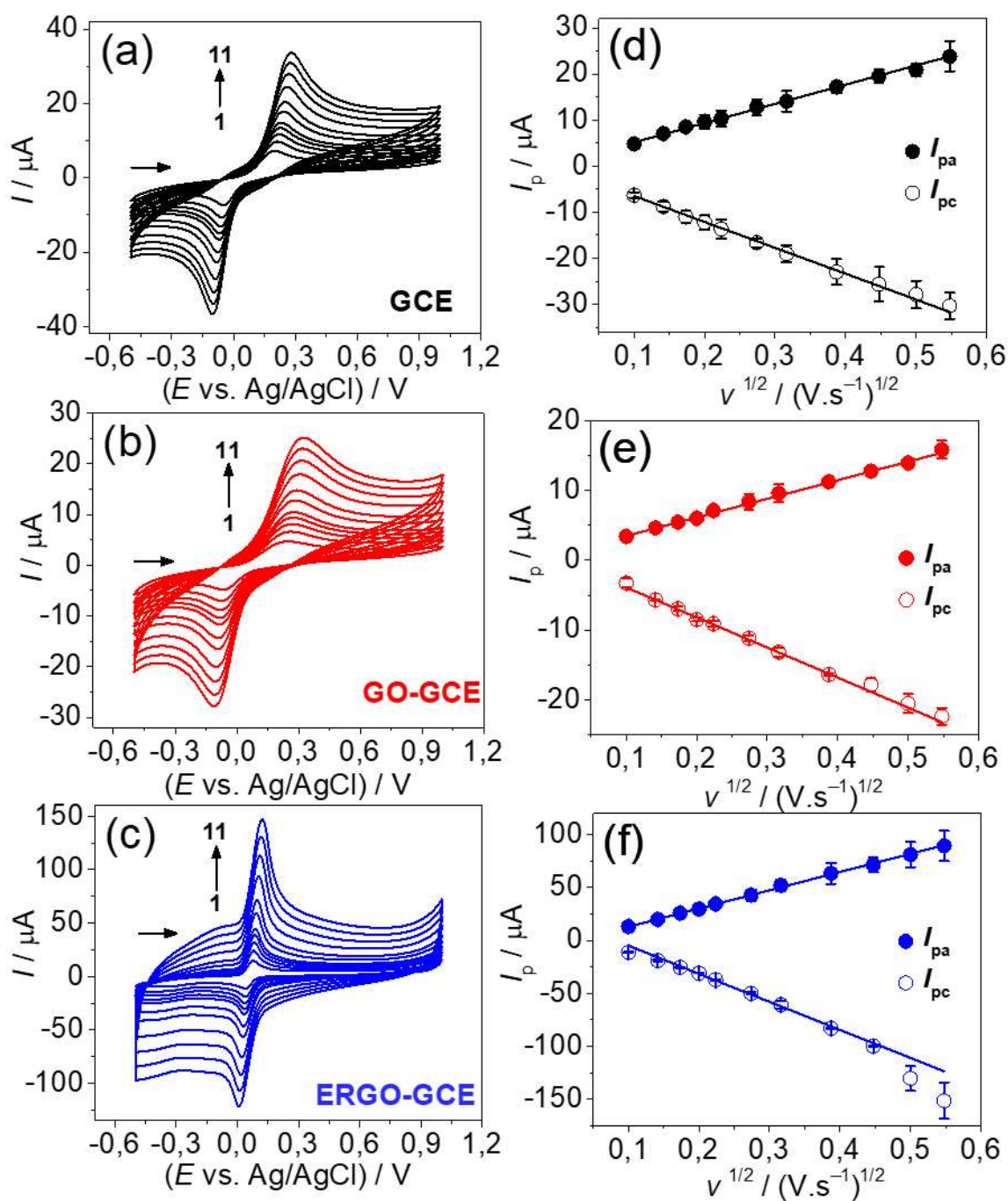
**Figura 28.** Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 7,0$ ) na ausência (linha pontilhada) e presença (linha contínua) de PAR  $9,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  usando (a) GCE (b) GO-GCE e (c) ERGO-GCE. (d) Comparação dos três eletrodos.  $\nu = 50,0 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figura 29.** Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 7,0$ ) na ausência (linha pontilhada) e presença (linha contínua) de HQ  $9,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  usando (a) GCE (b) GO-GCE e (c) ERGO-GCE. (d) Comparação dos três eletrodos.  $v = 50,0 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figura 30.** Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 7,0$ ) contendo PAR  $9,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes velocidades de varredura: 1) 10,0; 2) 20,0; 3) 30,0; 4) 40,0; 5) 50,0; 6) 75,0; 7) 100,0; 8) 150,0; 9) 200,0; 10) 250,0 e 11) 300,0  $\text{mV s}^{-1}$ , usando (a) GCE (b) GO-GCE; (c) ERGO-GCE e Curvas de  $I_{pa}$  vs.  $v^{1/2}$  e  $I_{pc}$  vs.  $v^{1/2}$  obtidas para (d) GCE (e) GO-GCE; (f) ERGO-GCE



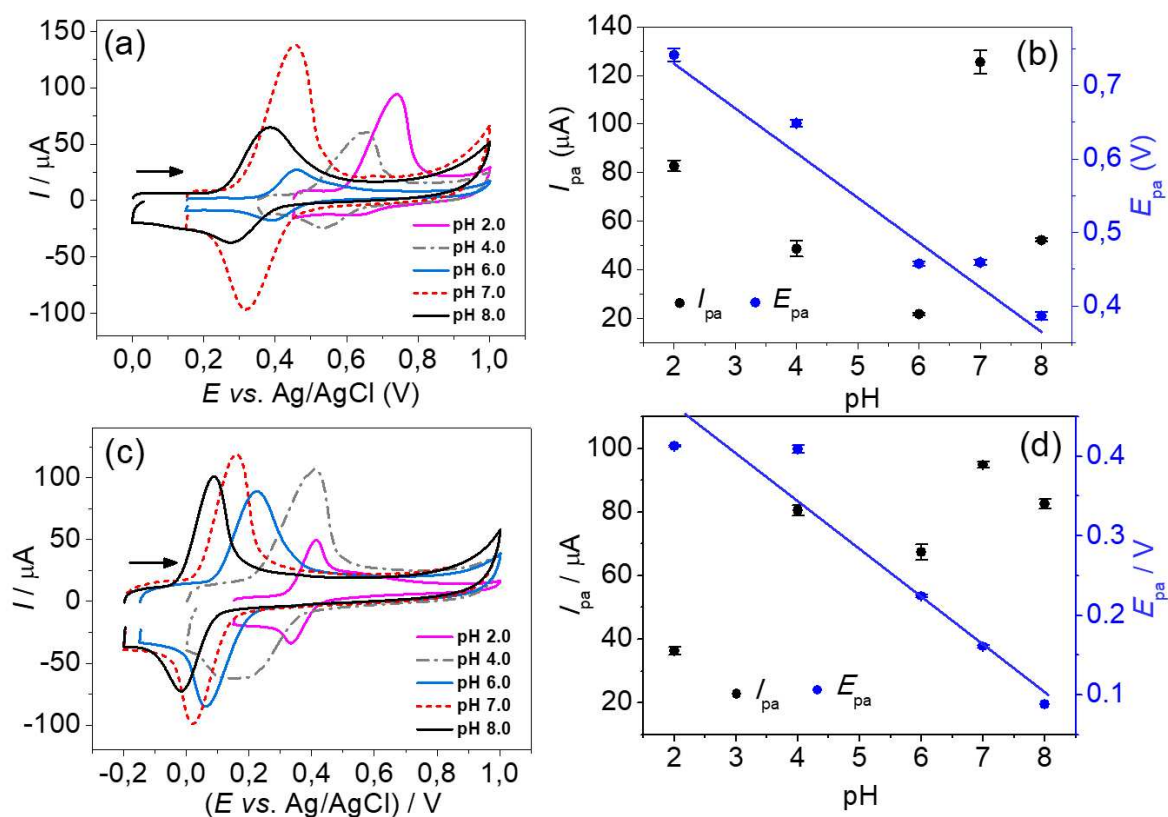
**Figura 31.** Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 7,0$ ) contendo HQ  $9,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes velocidades de varredura: 1)  $10,0$ ; 2)  $20,0$ ; 3)  $30,0$ ; 4)  $40,0$ ; 5)  $50,0$ ; 6)  $75,0$ ; 7)  $100,0$ ; 8)  $150,0$ ; 9)  $200,0$ ; 10)  $250,0$  e 11)  $300,0 \text{ mV s}^{-1}$ , usando (a) GCE (b) GO-GCE; (c) ERGO-GCE e Curvas de  $I_{pa}$  vs.  $v^{1/2}$  e  $I_{pc}$  vs.  $v^{1/2}$  obtidas para (d) GCE (e) GO-GCE; (f) ERGO-GCE.

**Tabela 8.** Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de ensaios de CV para os diferentes eletrodos de trabalho para PAR e HQ

Analito	Eletrodo	$\Delta E_p$ (mV)*	Razão $I_{pa}/I_{pc}$ *	$k^0$ (cm s <sup>-1</sup> )
PAR	GCE	539 ± 134	1,04 ± 0,07	(2,0 ± 0,3) × 10 <sup>-6</sup>
	GO-GCE	502 ± 58	0,92 ± 0,3	(1,8 ± 0,2) × 10 <sup>-6</sup>
	ERGO-GCE	78 ± 3	1,12 ± 0,06	(5,0 ± 0,1) × 10 <sup>-3</sup>
HQ	GCE	333 ± 53	0,75 ± 0,01	(3,4 ± 0,1) × 10 <sup>-5</sup>
	GO-GCE	316 ± 29	0,78 ± 0,01	(5,1 ± 0,3) × 10 <sup>-5</sup>
	ERGO-GCE	61 ± 10	0,93 ± 0,09	(1,0 ± 0,05) × 10 <sup>-2</sup>

\*Dados obtidos em  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Adicionalmente, em relação ao comportamento redox das moléculas PAR e HQ sobre ERGO-GCE, a influência do pH foi estudada através do monitoramento do perfil voltamétrico de ambos os analitos em soluções de tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> com pH variando de 2,0 a 8,0. Os voltamogramas cíclicos obtidos, bem como os gráficos de  $I_{pa}$  e  $E_{pa}$  vs. pH registrados em ambos os casos, podem ser vistos nas Figura 32 (a)-(d). Assim, com a mudança de pH de 2,0 para 8,0, o sinal analítico foi se tornando cada vez mais intenso, até se atingir uma condição de trabalho ideal em pH 7,0, sendo obtida a maior intensidade de corrente de pico possível. Assim, a solução de tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> em pH = 7,0 foi escolhida para os experimentos posteriores como eletrólito suporte. Este resultado também foi muito interessante, considerando que as amostras alvo (urina e água) geralmente apresentam pH próximo a 7,0. Além disso, relações lineares entre  $E_{pa}$  e pH foram alcançadas, com inclinações experimentais de  $-(0,061 \pm 0,002) \text{ V pH}^{-1}$  e  $-(0,0587 \pm 0,009) \text{ V pH}^{-1}$  para PAR e HQ, respectivamente. Estas inclinações experimentais foram próximas da inclinação Nernstiana teórica para processos redox envolvendo o mesmo número de prótons e elétrons de  $-0,0592 \text{ V pH}^{-1}$ . Esta verificação está de acordo com os possíveis mecanismos redox propostos para PAR e HQ com a transferência de dois elétrons e dois prótons [33,34].

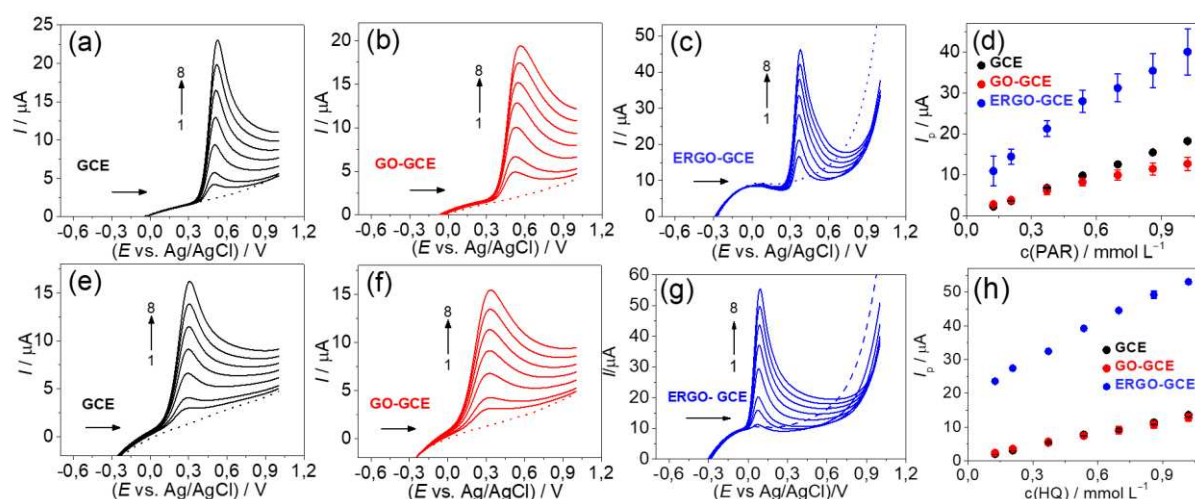


**Figura 32.** Voltamogramas cíclicos obtidos em soluções de tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH variando de 2,0 a 8,0) contendo **(a)** PAR  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  ou **(c)** HQ  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  usando ERGO-GCE.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Curvas de  $I_{pa}$  vs. pH e de  $E_{pa}$  vs. pH obtidos para **(b)** PAR e **(d)** HQ.

### 2.3.4. Sensibilidade analítica na determinação voltamétrica de paracetamol e hidroquinona

Para acessar as potencialidades do eletrodo ERGO modificado proposto de ponto de vista analítico, a sensibilidade analítica dos eletrodos foi determinada para a determinação de PAR e HQ. Para esta avaliação comparativa, o pico anódico de ambos os analitos foi monitorado por voltametria de varredura linear (LSV). A Figura 33 fornece os voltamogramas de varredura linear registrados em diferentes concentrações de PAR e HQ usando GCE, GO-GCE e ERGO-GCE, respectivamente. A partir desse conjunto de voltamogramas, foram construídas as respectivas curvas analíticas (mostradas nas Figuras 33 (d) e (h)). As curvas analíticas foram construídas na mesma faixa de concentração, para uma comparação adequada das sensibilidades analíticas.

Assim, regressões lineares bem ajustadas foram obtidas em todos os casos (coeficientes de correlação não inferiores a 0,990, Tabela 9) na faixa de concentração de 0,125 a 1,02 mmol L<sup>-1</sup>. As sensibilidades analíticas (inclinação das curvas analíticas) são fornecidas na Tabela 9. Assim, o eletrodo modificado com ERGO foi o que apresentou as maiores sensibilidades analíticas, sendo 1,8 e 3,4 vezes maior que aquelas obtidas com o GCE não-modificado para determinação de PAR e HQ, respectivamente. Estes resultados demonstram a potencialidade do eletrodo modificado proposto para realizar determinações eletroanalíticas com maior sensibilidade. Nesse sentido, na sequência, é fornecido um conjunto de resultados para complementar essa primeira avaliação referente à determinação de PAR e HQ utilizando o GCE baseado em ERGO como sensor voltamétrico.



**Figura 33.** Voltamogramas de varredura linear obtidos em solução de tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH = 7,0) obtidos para diferentes concentrações de PAR: 1) 0,00 mol L<sup>-1</sup>; 2) 1,25 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>; 3) 2,07 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>; 4) 3,72 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>; 5) 5,36 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>; 6) 6,98 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>; 7) 8,60 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>; 8) 1,02 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>) usando **(a)** GCE **(b)** GO-GCE e **(c)** ERGO-GCE.  $v = 50,0 \text{ mV s}^{-1}$ . **(d)** Curva analítica obtida para PAR ( $I_p$  vs.  $c(\text{PAR})$ ) ou de HQ: 1) 0,00 mol L<sup>-1</sup>; 2) 1,25 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>; 3) 2,07 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>; 4) 3,72 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>; 5) 5,36 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>; 6) 6,98 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>; 7) 8,60 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>; 8) 1,02 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> usando: **(e)** GCE **(f)** GO-GCE e **(g)** ERGO-GCE.  $v = 50,0 \text{ mV s}^{-1}$ . **(h)** Curva analítica obtida para HQ ( $I_p$  vs.  $c(\text{HQ})$ ).

**Tabela 9.** Sensibilidade analítica para os diferentes eletrodos de trabalho para determinação de PAR e HQ por LSV

Analito	Eletrodo	Sensibilidade ( $\mu\text{A L mmol}^{-1}$ )	<i>r</i>
	GCE	17,9	0,999
PAR	GO-GCE	11,3	0,994
	ERGO-GCE	32,2	0,990
	GCE	12,7	0,998
HQ	GO-GCE	11,3	0,998
	ERGO-GCE	43,3	0,996

### 2.3.5. Determinação por DPV de paracetamol e hidroquinona usando o ERGO como sensor eletroquímico

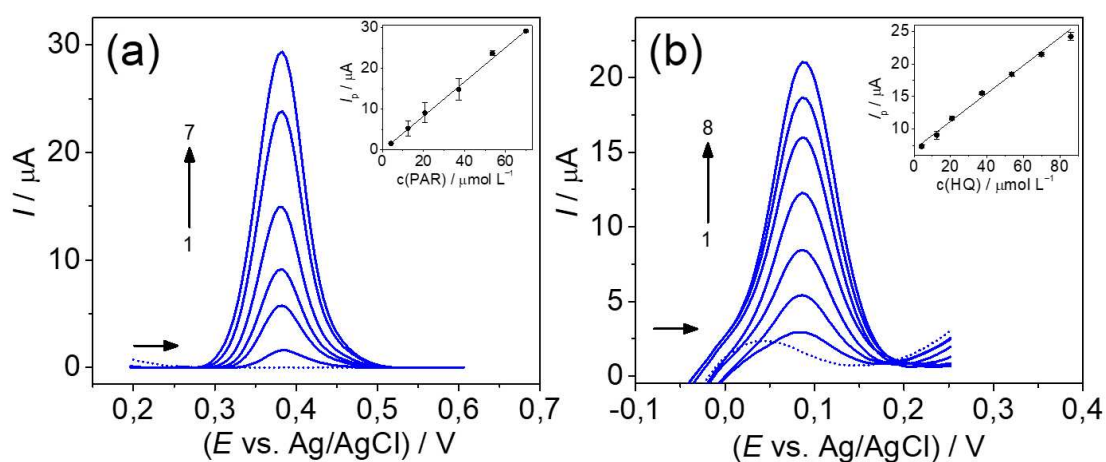
A partir dos resultados anteriores envolvendo a comparação da sensibilidade analítica dos diferentes eletrodos, a técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV) foi escolhida para posterior exploração do ERGO-GCE como sensor eletroquímico na determinação de PAR e HQ. Assim, as Figuras 34 (a) e (b) fornecem os voltamogramas de pulso diferencial coletados em diferentes concentrações de ambos os analitos para a construção das respectivas curvas analíticas. As curvas analíticas obtidas para PAR e HQ encontram-se nas inserções das Figuras 34 (a) e (b), sendo ambas lineares nas faixas de concentração de 4,2 a 69,8  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente, obedecendo às seguintes equações de regressão linear, Eqs. 5 e 6:

$$I_p / \mu\text{A} = -(0,15 \pm 0,06) \mu\text{A} + (0,421 \pm 0,003) \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1} c(\text{PAR}) / \mu\text{mol L}^{-1}, r = 0,999 \quad \text{Eq. 5}$$

$$I_p / \mu\text{A} = (0,56 \pm 0,07) \mu\text{A} + (0,351 \pm 0,002) \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1} c(\text{HQ}) / \mu\text{mol L}^{-1}, r = 0,994 \quad \text{Eq. 6}$$

Portanto, sensibilidades analíticas de 0,421  $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$  (ou 5,955  $\mu\text{A cm}^{-2} \text{ L } \mu\text{mol}^{-1}$ ) e 0,351  $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$  (ou 4,965  $\mu\text{A cm}^{-2} \text{ L } \mu\text{mol}^{-1}$ ) foram obtidas, respectivamente, para a determinação de PAR e HQ. Os limites de detecção (LOD) foram determinados pela relação  $3 \times (s_b/m)$ , onde  $s_b$  é o desvio padrão de dez medidas

no branco ( $n = 10$ ) e  $m$  é a sensibilidade analítica. Assim, LODs iguais a  $0,14 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $0,65 \mu\text{mol L}^{-1}$  foram determinados para PAR e HQ. A Tabela 10 fornece um resumo dos parâmetros analíticos obtidos e de trabalhos mais recentemente publicados para a determinação eletroquímica de PAR e HQ. Como pode ser visto, o sensor ERGO-GCE proposto apresentou linearidade na mesma faixa linear e/ou em faixas de concentração mais baixas para os analitos. A Tabela 10 traz vários trabalhos utilizando eletrodos modificados com filmes de óxido de grafeno reduzido sintetizados usando pó de grafite P.A. de fontes comerciais. Curiosamente, o eletrodo ERGO modificado proposto foi capaz de gerar parâmetros analíticos satisfatórios em face desses trabalhos, como o relatado por Rocha *et al.* [35] que realizou a determinação voltamétrica de HQ com um ERGO-GCE modificado em uma faixa linear muito semelhante. A vantagem do ERGO-GCE sobre outros sistemas é que este sistema é de fácil preparação, com um único material modificador, mas com bom desempenho analítico. Principalmente, reutilizou-se grafite de pilhas gastas, diminuindo a quantidade de resíduos que poderiam ser descartados incorretamente no ambiente. Avaliando possíveis desvantagens dos métodos voltamétricos desenvolvidos para a determinação de PAR e HQ, estes são os inerentes aos eletrodos modificados com filmes nanoestruturados. Nesse sentido, a frequência analítica ainda é baixa e, para um uso comercialmente viável, a mecanização/automação do processo de fabricação do sensor eletroquímico baseado em filmes de ERGO precisaria ser implementada para ampliar a tecnologia.



**Figura 34.** Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em solução de tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 7,0$ ) contendo diferentes concentrações de (a) PAR (1: 0,0; 2: 4,2; 3: 12,5; 4: 20,7; 5: 37,2; 6: 53,6 e 7: 69,8  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) ou (b) HQ (1: 0,0; 2: 4,2; 3: 12,5;

4: 20,7; 5: 37,2; 6: 53,6 e 7: 69,8  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) usando ERGO-GCE. Inserções: Curvas analíticas obtidas para PAR ( $i_p$  vs.  $c(\text{PAR})$ ) e HQ ( $i_p$  vs.  $c(\text{HQ})$ ). Parâmetros da DPV:  $a = 60 \text{ mV}$ ,  $t_m = 50 \text{ ms}$  e  $v = 20,0 \text{ mV s}^{-1}$ .

**Tabela 10.** Métodos voltamétricos reportados para determinação de PAR ou HQ

Analito	Eletrodo	Técnica Voltamétrica	Faixa linear ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	LOD ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Ref.
PAR	MnCo-P/S-RGO/GCE	Amperometria	0,05-1,94	0,00139	[45]
	(NCS-NDG)-SDS	DPV	0,01-90	0,0015	[41]
	ZnO/ZnNi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @porous carbon@COF <sub>TM</sub>	DPV	0,048-130	0,012	[39]
	rGFP-1	DPV	1-1000	0,013	[44]
	MoS <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> /rGO/SPE	DPV	0,1-0,125	0,046	[46]
	ERGO-SbNPs-PGE	AdsDPV	0,1-1,0	0,057	[42]
	Pd@ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /G	DPV	0,1-375	0,059	[37]
	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /graphene-GCE	DPV	0,3-1800	0,095	[38]
	<b>ERGO-GCE</b>	<b>DPV</b>	<b>4,2-69,8</b>	<b>0,14</b>	<b>Este trabalho</b>
	Cu-MOF/HNTs/rGO	DPV	0,5-250	0,15	[36]
	GCPE/RGO	SWV	4-220	0,307	[43]
	Poly (L-leucine)/MCPE	DPV	20-90	0,44	[28]
	ILC-CPE	DPV	0-120	2,8	[29]
	CeO <sub>2</sub> NP's	CV	1000-5000	1000	[40]
HQ	Pt-Co/RGO	DPV	0,005-0,1	0,00009	[59]
	Poly(neutral red)/P-Gr/GCE	AdSDPV	0,005-0,10 0,0-10	0,0017	[47]
	ERGO/GCE	DPV	10-100	0,004	[35]
	NCB/rGO	DPV	0,05-20,0	0,0165	[56]
	NiO/rGO/ f MWCNTs	DPV	10-300	0,040	[57]
	RGO-PDA-cMWCNT	DPV	0,5-5000	0,066	[58]
	GSEC	SWV	0,5-200	0,1	[51]
	Zn@ZnO	CV	10-90	0,10443	[53]
	OGO-GCE	DPV	0-35	0,114	[49]

PC/LLSP <sub>800</sub>	DPV	19,9-318,3	0,16	[52]
Poly (direct yellow 11)/MPGE	CV	10-70	0,16	[54]
Ni/N-GO/GCE	DPV	1,0-800	0,16	[60]
N-rGO/CuO-ILCPE	DPV	1-600	0,25	[55]
COFs/MWCNT/GCE	DPV	4-450	0,38	[30]
NFG-BAC/GCE	DPV	2-1000	0,4	[31]
rGO@Au/PNVCL/m-BiVO <sub>4</sub> /GCE	LSV	2-152	0,6	[48]
<b>ERGO-GCE</b>	<b>DPV</b>	4,2-69,8	0,65	<b>Este trabalho</b>
G-PBAT	DPV	100-1400	1,01	[32]
rGO/L-Cys	DPV	2-160	1,5	[50]

### 2.3.6. Estudo de interferentes e repetibilidade

A estabilidade da resposta do eletrodo modificado foi investigada a partir de medidas de DPV ( $n = 10$ ) realizadas sucessivamente em dois níveis de concentração dentro das respectivas faixas lineares obtidas:  $16,6 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $49,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Assim, foram obtidos desvios-padrão relativos de apenas 3,8% e 1,8% para PAR e, 4,0% e 1,6% para HQ, demonstrando a excelente estabilidade de resposta do eletrodo modificado proposto.

A possível interferência de substâncias concomitantes tipicamente encontradas nas matrizes das amostras alvo (urina no caso de PAR e água no caso de HQ) sobre a resposta do ERGO-GCE foi avaliada comparando o sinal analítico de PAR e HQ na presença e ausência dos concomitantes. A Tabela 11 reúne os valores de erro percentual obtidos comparando as correntes de pico registradas na ausência e presença de cada uma dos concomitantes avaliados em duas razões de concentração analito: possível interferente (1:1 e 1:10).

Assim, a partir dos dados da Tabela 11, verifica-se que o sensor ERGO-GCE não sofreu interferência significativa dos concomitantes avaliados, com erros variando de  $-14,26\%$  a  $+7,43\%$ , respectivamente.

**Tabela 11.** Porcentagem de variação do sinal analítico obtido para  $3,72 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de PAR ou HQ na presença de substâncias tipicamente encontradas em urina e água.

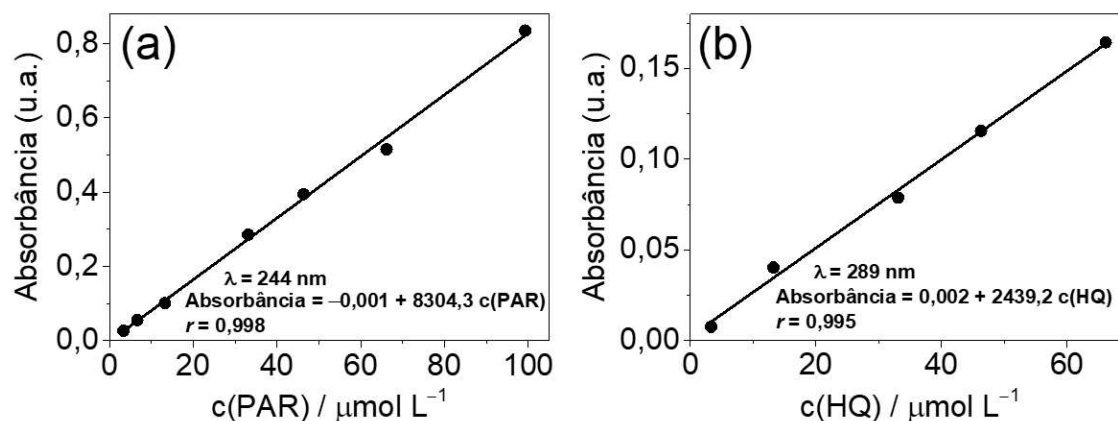
Analito	Substância concomitante	Razão analito: concomitante	E* (%)
PAR	Ureia	1:1	+7,43
		1:10	+2,70
	Ácido ascórbico	1:1	+6,75
		1:10	0,00
	Íons Na <sup>+</sup> e K <sup>+</sup>	1:1	-3,73
		1:10	-10,45
	Glicose	1:1	-8,21
		1:10	-14,36
HQ	Catecol	1:1	-10,24
		1:10	-4,39
	Íons Ca <sup>2+</sup> e Mg <sup>2+</sup>	1:1	-0,73
		1:10	-3,68
	Íons Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> e Fe <sup>3+</sup>	1:1	-1,28
		1:10	-2,99
	Íon CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1:1	+1,32
		1:10	-0,66

$$*E (\%) = [(\text{Sinal do analito}_{\text{presença}} - \text{Sinal do analito}_{\text{ausência}}) / \text{Sinal do analito}_{\text{ausência}}] \times 100\%$$

### 2.3.7. Aplicações

Em seguida, PAR e HQ foram determinados em amostras de interesse em cada caso. Assim, configurando-se o PAR como um fármaco e a HQ como poluente fenólico recorrente, as determinações foram realizadas em amostras de urina sintética e água de torneira. A Tabela 12 reúne os resultados de recuperação obtidos para a análise de amostras enriquecidas em dois níveis de concentração. Os percentuais de recuperação variaram de 87,6 a 106%, comprovando a exatidão satisfatória do sensor baseado em filme de ERGO obtido a partir de grafite residual. Além disso, as amostras também foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis como método comparativo. As curvas analíticas obtidas para PAR e HQ neste caso podem ser vistas nas Figuras 35 (a) e (b). Assim, a Tabela 12 também mostra as concentrações encontradas pelo método comparativo e os respectivos erros relativos. Portanto, os resultados fornecidos pelos dois métodos (espectrofotométrico e voltamétrico) foram bastante

consistentes, com erros relativos inferiores a +/-14,3%. Este conjunto de resultados demonstram que os métodos voltamétricos desenvolvidos baseados no ERGO-GCE como eletrodo modificado apresentam exatidão adequada para analisar amostras quanto à presença de PAR e HQ.



**Figura 35.** Curvas analíticas obtidas para (a) PAR e (b) HQ por espectrofotometria UV-Vis

**Tabela 12.** Determinação de PAR e HQ em diferentes matrizes de amostra pelo método voltamétrico proposto e pelo método comparativo espectrofotométrico UV-Vis.

Análito	Amostra	Concentração ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )				Recuperação*	Erro* *(%)
		Adicionado	Encontrado	Encontrado			
			(Método Voltamétrico)	(Método Comparativo UV-Vis)			
PAR	Urina	8,3	(8,1 ± 0,1)	(8,3 ± 0,1)	97,6	-2,4	
		33,1	(32 ± 2)	(35,1 ± 0,0)	96,7	-8,8	
HQ	Água de	8,3	(8,8 ± 0,9)	(7,7 ± 0,5)	106	+14,3	
	Torneira	33,1	(29 ± 2)	(32,7 ± 0,1)	87,6	-11,3	

\*Recuperação =  $c(\text{Adicionada})/c(\text{Encontrada}) \times 100\%$ ; \*\*Erro =  $[c(\text{Método Voltamétrico}) - c(\text{Método Comparativo UV-Vis})] / c(\text{Método Comparativo UV-Vis}) \times 100\%$ .

## 2.4. CONCLUSÕES

Óxido de grafeno foi sintetizado a partir de grafite obtido de cátodos de carbono de pilhas de Zn-C descarregadas e descartadas. A partir do conjunto de

caracterizações realizadas, foi possível confirmar que a síntese de folhas de GO foi realizada com sucesso. Em seguida, filmes de GO foram depositados em GCE, e eletroquimicamente reduzidos por voltametria cíclica. Com isto, o sistema  $\pi$ -conjugado do grafeno foi reconstituído, restabelecendo a condutibilidade elétrica nos filmes de ERGO. Isto foi comprovado pelos valores de  $\Delta E_p$  significativamente mais baixos registrados para a sonda redox de ferricianeto, bem como para as moléculas modelo paracetamol e hidroquinona. Por estudos de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura, as constantes  $k^0$  para todos os eletrodos e espécies eletroativas estudadas foram sistematicamente determinadas, e observou-se que o ERGO-GCE forneceu constantes  $k^0$  mais elevadas na ordem de aproximadamente 10-1000 vezes. Visando sua aplicação no desenvolvimento de sensores eletroquímicos, as sensibilidades analíticas dos diferentes eletrodos (GCE, GO-GCE e ERGO-GCE) foram registradas por LSV para determinação de PAR e HQ, a partir do qual a maior sensibilidade dos filmes ERGO foi comprovada.

Para fornecer informações analíticas mais detalhadas, as determinações de PAR e HQ também foram realizadas aplicando a DPV e o ERGO-GCE como sensor voltamétrico. Neste caso, o sensor foi capaz de determinar ambos os analitos na faixa sub-micromolar, com boa precisão de medição e exatidão na quantificação de PAR e HQ em amostras de urina sintética e água de torneira. O conjunto de resultados eletroquímicos serviu como prova de conceito para demonstrar o excelente desempenho de eletrodos modificados com ERGO sintetizados a partir de uma fonte de custo tendendo a zero, contribuindo para a agregação de valor em resíduos de pilhas descartadas em todo o mundo. A arquitetura de sensores aqui proposta pode ser amplamente explorada para o desenvolvimento de sensores e biossensores eletroquímicos com poucos recursos para diversas aplicações, algumas das quais estão em desenvolvimento em nossos laboratórios.

## 2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hummers WSJ, Offeman RE (1958) Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc* 80:1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
2. Guo H-L, Wang X-F, Qian Q-Y, et al (2009) A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets. *ACS Nano* 3:2653–2659. <https://doi.org/10.1021/nn900227d>
3. Parham H, Zargar B (2001) Determination of isosorbide dinitrate in arterial plasma, synthetic serum and pharmaceutical formulations by linear sweep voltammetry on a gold electrode. *Talanta* 55:255–262. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00416-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00416-7)
4. Stobinski L, Lesiak B, Malolepszy A, et al (2014) Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J Electron Spectros Relat Phenomena* 195:145–154. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>
5. Zhang L, Liang J, Huang Y, et al (2009) Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation. *Carbon N Y* 47:3365–3368. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.07.045>
6. Zhao W, Kido G, Hara K, Noguchi H (2014) Characterization of neutralized graphite oxide and its use in electric double layer capacitors. *J Electroanal Chem* 712:185–193. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.11.007>
7. Marcano DC, Kosynkin D V, Berlin JM, et al (2010) Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* 4:4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
8. Rabia M, Hadia NMA, Farid OM, et al (2022) Poly(m-toluidine)/rolled graphene oxide nanocomposite photocathode for hydrogen generation from wastewater.

- Int J Energy Res 46:11943–11956.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/er.7963>
9. Jankovský O, Jiříčková A, Luxa J, et al (2017) Fast Synthesis of Highly Oxidized Graphene Oxide. *ChemistrySelect* 2:9000–9006.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/slct.201701784>
  10. Caridad JM, Rossella F, Bellani V, et al (2011) Automated detection and characterization of graphene and few-layer graphite via Raman spectroscopy. *J Raman Spectrosc* 42:286–293. <https://doi.org/10.1002/jrs.2739>
  11. Rattana T, Chaiyakun S, Witit-Anun N, et al (2012) Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets. *Procedia Eng* 32:759–764.  
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.02.009>
  12. Ferrari AC, Meyer JC, Scardaci V, et al (2006) Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys Rev Lett* 97:1–4.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>
  13. López-Díaz D, López Holgado M, García-Fierro JL, Velázquez MM (2017) Evolution of the Raman Spectrum with the Chemical Composition of Graphene Oxide. *J Phys Chem C* 121:20489–20497.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06236>
  14. Ambrosi A, Pumera M (2016) Electrochemically Exfoliated Graphene and Graphene Oxide for Energy Storage and Electrochemistry Applications. *Chem – A Eur J* 22:153–159. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.201503110>
  15. Zhang Z, Yan J, Jin H, Yin J (2014) Tuning the reduction extent of electrochemically reduced graphene oxide electrode film to enhance its detection limit for voltammetric analysis. *Electrochim Acta* 139:232–237.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.159>

16. Raj MA, John SA (2013) Fabrication of Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films on Glassy Carbon Electrode by Self-Assembly Method and Their Electrocatalytic Application. *J Phys Chem C* 117:4326–4335. <https://doi.org/10.1021/jp400066z>
17. Chen P, McCreery RL (1996) Control of Electron Transfer Kinetics at Glassy Carbon Electrodes by Specific Surface Modification. *Anal Chem* 68:3958–3965. <https://doi.org/10.1021/ac960492r>
18. Ambrosi A, Pumera M (2013) Precise Tuning of Surface Composition and Electron-Transfer Properties of Graphene Oxide Films through Electroreduction. *Chem – A Eur J* 19:4748–4753. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.201204226>
19. Ambrosi A, Chua CK, Latiff NM, et al (2016) Graphene and its electrochemistry – an update. *Chem Soc Rev* 45:2458–2493. <https://doi.org/10.1039/C6CS00136J>
20. Moo JGS, Ambrosi A, Bonanni A, Pumera M (2012) Inherent Electrochemistry and Activation of Chemically Modified Graphenes for Electrochemical Applications. *Chem – An Asian J* 7:759–770. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/asia.201100852>
21. Pumera M (2013) Electrochemistry of graphene, graphene oxide and other graphenoids: Review. *Electrochem commun* 36:14–18. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.08.028>
22. Bard, A. J.; Faulkner L (2001) *Electrochemical Methods - Fundamental and Applications*, 2nd ed. New York
23. Nicholson RS, Shain I (1964) Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic

- Systems. *Anal Chem* 36:706–723. <https://doi.org/10.1021/ac60210a007>
24. Lavagnini I, Antiochia R, Magno F (2004) An Extended Method for the Practical Evaluation of the Standard Rate Constant from Cyclic Voltammetric Data. *Electroanalysis* 16:505–506. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/elan.200302851>
25. Silva TA, Zanin H, May PW, et al (2014) Electrochemical performance of porous diamond-like carbon electrodes for sensing hormones, neurotransmitters, and endocrine disruptors. *ACS Appl Mater Interfaces* 6:. <https://doi.org/10.1021/am505928j>
26. Patel M, Bisht N, Prabhakar P, et al (2023) Ternary nanocomposite-based smart sensor: Reduced graphene oxide/polydopamine/alanine nanocomposite for simultaneous electrochemical detection of Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, and Cu<sup>2+</sup> ions. *Environ Res* 221:115317. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115317>
27. Huang J, Qiu Z, Lin J, et al (2023) Ultrasensitive determination of metronidazole using flower-like cobalt anchored on reduced graphene oxide nanocomposite electrochemical sensor. *Microchem J* 188:108444. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108444>
28. Naik TSSK, Swamy BEK, Ramamurthy PC, Chetankumar K (2020) Poly (L-leucine) modified carbon paste electrode as an electrochemical sensor for the detection of paracetamol in presence of folic acid. *Mater Sci Energy Technol* 3:626–632. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.07.003>
29. Mangaiyarkarasi R, Premlatha S, Khan R, et al (2020) Electrochemical performance of a new imidazolium ionic liquid crystal and carbon paste composite electrode for the sensitive detection of paracetamol. *J Mol Liq* 319:114255. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114255>

30. Liu B, Guo H, Sun L, et al (2022) Electrochemical sensor based on covalent organic frameworks/MWCNT for simultaneous detection of catechol and hydroquinone. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 639:128335. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128335>
31. Yang X, He C, Lin W, et al (2022) Electrochemical sensors for hydroquinone and catechol based on nano-flake graphite and activated carbon sensitive materials. *Synth Met* 287:117079. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2022.117079>
32. Maciel CC, de Lima LF, Ferreira AL, et al (2022) Development of a flexible and disposable electrochemical sensor based on poly (butylene adipate-co-terephthalate) and graphite for hydroquinone sensing. *Sensors and Actuators Reports* 4:100091. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snr.2022.100091>
33. Wang C, Li C, Wang F, Wang C (2006) Covalent Modification of Glassy Carbon Electrode with L-Cysteine for the Determination of Acetaminophen. *Microchim Acta* 155:365–371. <https://doi.org/10.1007/s00604-006-0616-8>
34. Peng J, Gao Z-N (2006) Influence of micelles on the electrochemical behaviors of catechol and hydroquinone and their simultaneous determination. *Anal Bioanal Chem* 384:1525–1532. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0329-1>
35. Rocha DP, Dornellas RM, Cardoso RM, et al (2018) Chemically versus electrochemically reduced graphene oxide: Improved amperometric and voltammetric sensors of phenolic compounds on higher roughness surfaces. *Sensors Actuators B Chem* 254:701–708. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.070>
36. Manoj D, Rajendran S, Hoang TKA, et al (2022) In-situ growth of 3D Cu-MOF on 1D halloysite nanotubes/reduced graphene oxide nanocomposite for

- simultaneous sensing of dopamine and paracetamol. *J Ind Eng Chem* 112:287–295. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.05.022>
37. Kader Mohiuddin A, Shamsuddin Ahmed M, Jeon S (2022) Palladium doped  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanorods on graphene as an electrochemical sensor for simultaneous determination of dopamine and paracetamol. *Appl Surf Sci* 578:152090. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152090>
38. Haridas V, Yaakob Z, K RN, et al (2021) Selective electrochemical determination of paracetamol using hematite/graphene nanocomposite modified electrode prepared in a green chemical route. *Mater Chem Phys* 263:124379. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124379>
39. Luo Y, Yang Y, Wang L, et al (2022) An ultrafine ZnO/ZnNi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@porous carbon@covalent-organic framework for electrochemical detection of paracetamol and tert-butyl hydroquinone. *J Alloys Compd* 906:164369. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164369>
40. Kusuma KB, Manju M, Ravikumar CR, et al (2022) Photocatalytic degradation of Methylene Blue and electrochemical sensing of paracetamol using Cerium oxide nanoparticles synthesized via sonochemical route. *Appl Surf Sci Adv* 11:100304. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100304>
41. Shalauddin M, Akhter S, Basirun WJ, et al (2022) Carboxylated nanocellulose dispersed nitrogen doped graphene nanosheets and sodium dodecyl sulfate modified electrochemical sensor for the simultaneous determination of paracetamol and naproxen sodium. *Measurement* 194:110961. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.measurement.2022.110961>
42. Leve ZD, Jahed N, Sanga NA, et al (2022) Determination of Paracetamol on Electrochemically Reduced Graphene Oxide–Antimony Nanocomposite

- Modified Pencil Graphite Electrode Using Adsorptive Stripping Differential Pulse Voltammetry. *Sensors* 22:5784. <https://doi.org/10.3390/s22155784>
43. Farag AS (2022) Voltammetric determination of acetaminophen in pharmaceutical preparations and human urine using glassy carbon paste electrode modified with reduced graphene oxide. *Anal Sci* 38:1213–1220. <https://doi.org/10.1007/s44211-022-00150-2>
  44. Han H, Liu C, Sha J, et al (2021) Ferrocene-reduced graphene oxide-polyoxometalates based ternary nanocomposites as electrochemical detection for acetaminophen. *Talanta* 235:122751. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122751>
  45. Karuppusamy N, Mariyappan V, Chen SM, et al (2023) Unveiling electrocatalytic performance of MnCo-P on sulfur-doped reduced graphene oxide for electrochemical detection of acetaminophen. *Surfaces and Interfaces* 37:102681. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102681>
  46. Demir N, Atacan K, Ozmen M, Bas SZ (2020) Design of a new electrochemical sensing system based on MoS<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide nanocomposite for the detection of paracetamol. *New J Chem* 44:11759–11767. <https://doi.org/10.1039/D0NJ02298E>
  47. Chuenjitt S, Kongsuwan A, Phua CH, et al (2022) A poly(neutral red)/porous graphene modified electrode for a voltammetric hydroquinone sensor. *Electrochim Acta* 434:141272. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141272>
  48. Wang C, Zhao P, Zhang L, et al (2022) Switched electrochemical sensor for hydroquinone based on rGO@Au, monoclinic BiVO<sub>4</sub> and temperature-sensitive polymer composite material. *Microchem J* 179:107412.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107412>
49. Al-Shekaili A, Al-Shukaili W, Khudaish EA (2022) A surface network based on oxidative graphene oxide for the determination of hydroquinone and catechol in ground and wastewater samples. *J Electroanal Chem* 919:116509. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116509>
  50. Xia Y, Wang K, Shi Y, et al (2021) Reduced graphene oxide cross-linked L-cysteine modified glassy carbon electrode for detection of environmental pollutant of hydroquinone. *FlatChem* 25:100214. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.flatc.2020.100214>
  51. Huang L, Cao Y, Diao D (2020) Electrochemical activation of graphene sheets embedded carbon films for high sensitivity simultaneous determination of hydroquinone, catechol and resorcinol. *Sensors Actuators B Chem* 305:127495. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127495>
  52. Fan Z-C, Li Z, Wei X-Y, et al (2022) Longquan lignite-derived hierarchical porous carbon electrochemical sensor for simultaneous detection of hazardous catechol and hydroquinone in environmental water samples. *Microchem J* 182:107880. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107880>
  53. Park J, Kim J, Min A, Choi MY (2022) Fabrication of nonenzymatic electrochemical sensor based on Zn@ZnO core-shell structures obtained via pulsed laser ablation for selective determination of hydroquinone. *Environ Res* 204:112340. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112340>
  54. Chetankumar K, Kumara Swamy BE, Sharma SC (2020) Electrochemical preparation of poly (direct yellow 11) modified pencil graphite electrode sensor for catechol and hydroquinone in presence of resorcinol: A voltammetric study. *Microchem J* 156:104979.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104979>
55. Jahani PM, Nejad FG, Dourandish Z, et al (2022) A modified carbon paste electrode with N-rGO/CuO nanocomposite and ionic liquid for the efficient and cheap voltammetric sensing of hydroquinone in water specimens. *Chemosphere* 302:134712. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134712>
  56. Yi Y, Fiston MN, Zhang D, Zhu G (2020) Nitrogen-Doped Carbon Black/Reduced Graphene Oxide Nanohybrids for Simultaneous Electrochemical Determination of Hydroquinone and Paracetamol. *J Electrochem Soc* 167:066510. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab80cc>
  57. Meskher H, Achi F, Zouaoui A, et al (2022) Simultaneous and Selective Electrochemical Determination of Catechol and Hydroquinone on A Nickel Oxide (NiO) Reduced Graphene Oxide (rGO) Doped Multiwalled Carbon Nanotube (fMWCNT) Modified Platinum Electrode. *Anal Lett* 55:1466–1481. <https://doi.org/10.1080/00032719.2021.2008951>
  58. Chang F, Wang H, He S, et al (2021) Simultaneous determination of hydroquinone and catechol by a reduced graphene oxide–polydopamine–carboxylated multi-walled carbon nanotube nanocomposite. *RSC Adv* 11:31950–31958. <https://doi.org/10.1039/D1RA06032E>
  59. Rajeswari B, Sravani B, Cheffena M, et al (2023) Ethylene glycol-assisted synthesis of reduced graphene oxide-supported bimetallic Pt-Co nanoparticles for the ultra-sensitive detection of tert-butyl hydroquinone. *Inorg Chem Commun* 151:110627. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110627>
  60. Liao L, Zhou P, Xiao F, et al (2023) Electrochemical sensor based on Ni/N-doped graphene oxide for the determination of hydroquinone and catechol. *Ionics (Kiel)* 29:1605–1615. <https://doi.org/10.1007/s11581-023-04892-5>

# **CAPÍTULO 3**

**Estudo da eletrodeposição de nanoestruturas de níquel usando solventes eutéticos profundos como meio eletrolítico**

### 3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter os solventes eutéticos profundos (DESs, do inglês: “Deep Eutetic Solvents”) e caracterizar os precursores e os solventes formados por FT-IR, RMN de  $^1\text{H}$  e RMN de  $^{13}\text{C}$ ;
- Caracterizar por CV o DES puro e o DES/ $\text{NiCl}_2$  usando o GCE (GCE, do inglês “Glassy Carbon Electrode”) como eletrodo base;
- Avaliar parâmetros como tipo de DES utilizado, potencial aplicado, tempo e temperatura na eletrodeposição de nanoestruturas de níquel (usando como substrato Si com Cu depositado por *sputtering*);
- Caracterizar química e morfologicamente o substrato Cu/Si após a eletrodeposição de Ni (MEV, EDS e DRX);
- Aplicar os parâmetros estudados na eletrodeposição de nanoestruturas de níquel provenientes de resíduos.

### 3.2. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.2.1. Reagentes e amostras

Foram utilizados reagentes de grau analítico. Cloreto de colina ( $\text{ChCl}$ ), ureia, cloreto de níquel hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e demais reagentes foram adquiridos de diferentes fornecedores (Hexis, Êxodo e Sigma-Aldrich). As soluções aquosas foram preparadas utilizando-se água ultrapura obtida por um sistema de purificação de água Millipore-Milli-Q (resistividade  $> 18 \Omega \text{ cm}$ ).

#### 3.2.2. Instrumentação

Para as medidas de massa foi utilizada uma balança analítica Mettler Toledo (Modelo AB204-S) com precisão de  $\pm 0,00001 \text{ g}$ . Para caracterização morfológica foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises de MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo

JSM-6010LA, equipado com microsonda para análise química por Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS). As medidas de condutividade foram conduzidas em um condutivímetro Schott Gerate, modelo Handylab LF1. A espessura dos filmes foi medida em um perfilômetro ótico 3D Contour GTK.

A caracterização dos DESs foi conduzida por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier. Foi utilizado um instrumento VARIAN 640, e analisadas pelo método de ATR com 32 scans. A transmitância foi avaliada na faixa de número de onda de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

Após o preparo dos DES, eles também foram caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Para isso, 35 mg de cada um dos DESs preparados foram diluídos em 600  $\mu\text{L}$  de  $\text{D}_2\text{O}$  e transferidos para um tubo de 5 mm, próprio para análise em RMN. Os espectros de RMN foram obtidos no espectrômetro Varian Mercury 300 MHz ( $B_0 = 7\text{ T}$ ), operando a 300 MHz para  $^1\text{H}$  e 75 MHz para  $^{13}\text{C}$ .

Como caracterização físico-química foram medidas as condutividades dos solventes preparados utilizando um condutivímetro da marca Schott Gerate, modelo Handylab LF1.

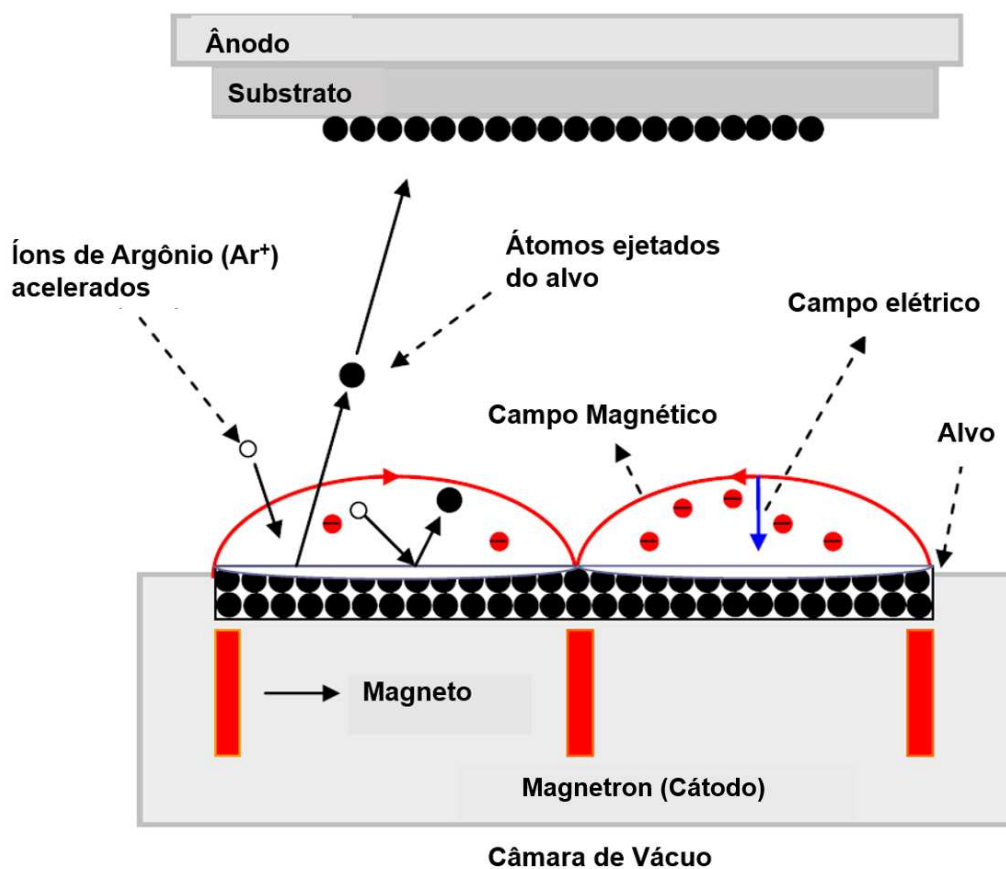
Os filmes eletrodepositados foram caracterizados por Difração de Raios X. As análises foram realizadas em um Diffractor Bruker D8-Discovery utilizando cobre metálico como alvo, comprimento de onda de 1,54 Å, tensão de 45 kV, velocidade de varredura de 0,05º 2,5  $\text{s}^{-1}$  em um intervalo de 5º a 40º.

### 3.2.3. Preparo dos DESs

Para preparação dos solventes eutéticos profundos [3] o componente de menor ponto de fusão foi aquecido e/ou fundido usando uma chapa aquecedora. No caso do componente líquido ele foi aquecido separadamente. Após a completa fusão ou estabilização da temperatura o componente de maior PF foi incorporado ao sistema. As misturas contendo o DLH e o ALH foram mantidas sob agitação e aquecimento à 60°C por cerca de 1h. A temperatura da mistura foi controlada utilizando o próprio sistema de aquecimento do agitador magnético e um termômetro. Os solventes eutéticos profundos preparados foram a base de cloreto de colina (ChCl) e ureia (Relina) /etilenoglicol (Etalina) / glicerol (Glicelina) na proporção molar de 1:2 nos três casos.

### 3.2.4. Fabricação do substrato Cu/Si

Uma placa de silício monocristalino foi utilizada como substrato de superfície perfeitamente plana para a deposição de Cu (espessura de 50 nm) pela técnica de *sputtering* [4], como esquematizado na Figura 36 nas seguintes condições: taxa de deposição ( $4,6 \text{ nm s}^{-1}$ ); Pressão de trabalho ( $2,36 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ ); Gás (10 SCCM); Rotação (40 rpm); Posição (15 mm); Corrente (40 mA); Potência (18W) e potencial (386 V).



**Figura 36.** Sistema típico de deposição por *sputtering*. Fonte: (Mendes,2009)

### 3.2.5. Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos de voltametria cíclica (CV) e cronoamperometria (CA) foram realizados com o uso de uma célula eletroquímica adaptada, na qual a sua tampa foi construída com o auxílio de uma impressora 3D contendo entrada para os três eletrodos. O conjunto de três eletrodos consistiu nos eletrodos de trabalho (GCE ou Cu/Si), contra-eletrodo de Pt e eletrodo de referência de Ag/AgCl ( $\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Para condução das medidas eletroquímicas, a célula eletroquímica foi conectada a um potenciostato/galvanostato PGSTAT 128 N (Metrohm) gerenciado pelo software Nova (Versão 2.1.5). Os DESs preparados foram caracterizados eletroquimicamente por CV utilizando como eletrodos de trabalho GCE ou o substrato Cu/Si (Figura 37). Para isso, foram utilizados o DES puro e o DES/ $\text{NiCl}_2$  como meio eletrolítico, em velocidades de varredura específicas numa janela de potencial de  $-1,5\text{ V}$  a  $+1,5\text{ V}$ . Já a eletrodeposição foi realizada utilizando a CA como técnica, estudando parâmetros como: DES utilizado, potencial aplicado, tempo de eletrodeposição e temperatura, usando o sistema clássico de três eletrodos mencionados anteriormente.



**Figura 37.** Eletrodo de trabalho - Substrato Cu/Si.

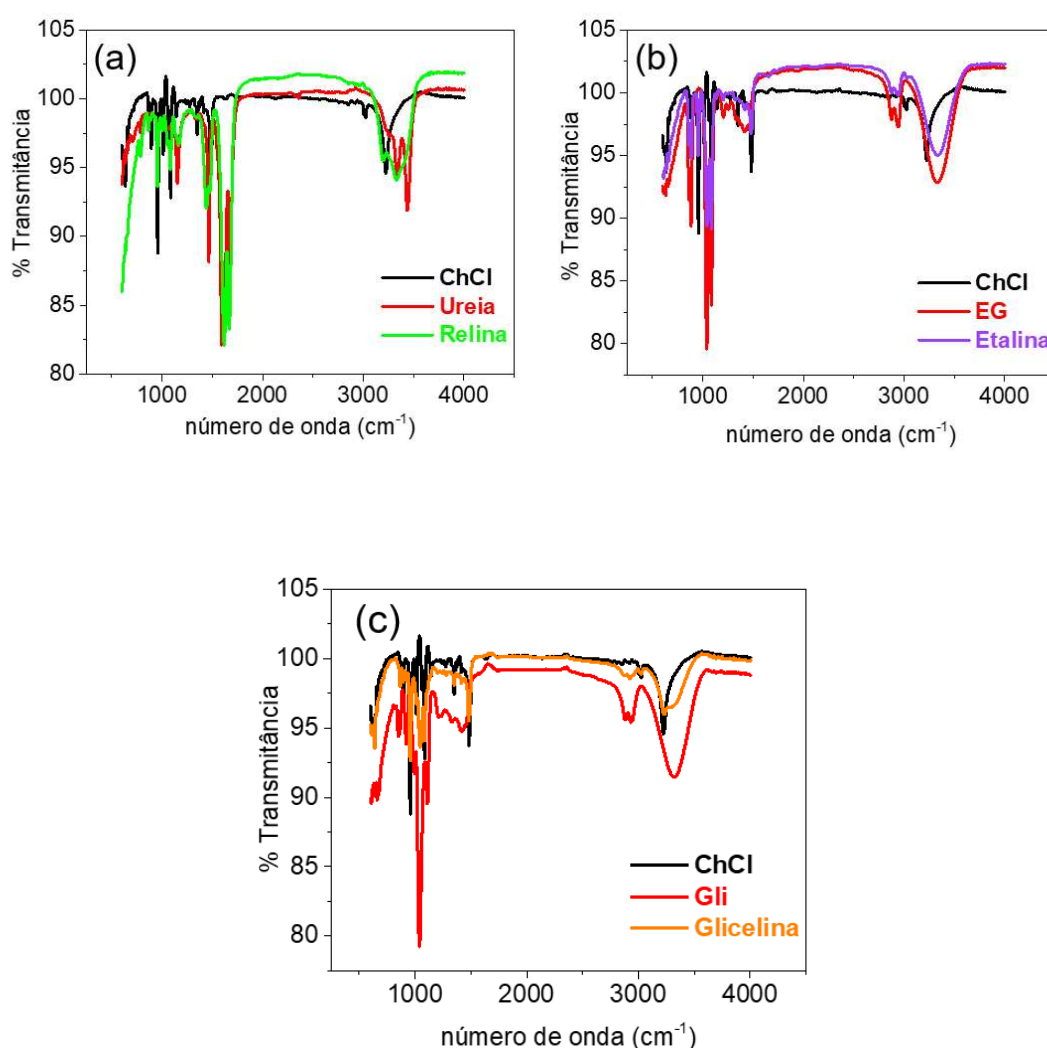
### 3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.3.1. Caracterização dos DESs

Com o intuito de confirmar a formação dos DESs, duas técnicas foram aplicadas, a saber: espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e ressonância magnética nuclear (RMN de  $^1\text{H}$  e RMN de  $^{13}\text{C}$ ).

Os resultados de FT-IR são mostrados na Figura 38. Pode-se observar para ureia bandas em  $3440\text{ cm}^{-1}$ ,  $1700\text{ cm}^{-1}$ ,  $1646\text{ cm}^{-1}$  e  $1429\text{ cm}^{-1}$ , atrelada ao alongamento simétrico do  $\text{NH}_2$ , ao estiramento de carbonila ( $\nu\text{C=O}$ ), atribuída a ligação N-H e a ligação C-N, respectivamente. Quanto ao  $\text{ChCl}$  apareceram bandas em  $3186\text{ cm}^{-1}$  associada ao estiramento N-H e O-H e em  $3029\text{ cm}^{-1}$  correspondente à ligação  $\text{H}_3\text{C-N}^+$ . Já para o DES (Relina) foram observadas bandas vibracionais em  $3329\text{ cm}^{-1}$  e  $3193\text{ cm}^{-1}$  correspondentes a ligação simétrica do estiramento  $\text{NH}_2$  e a

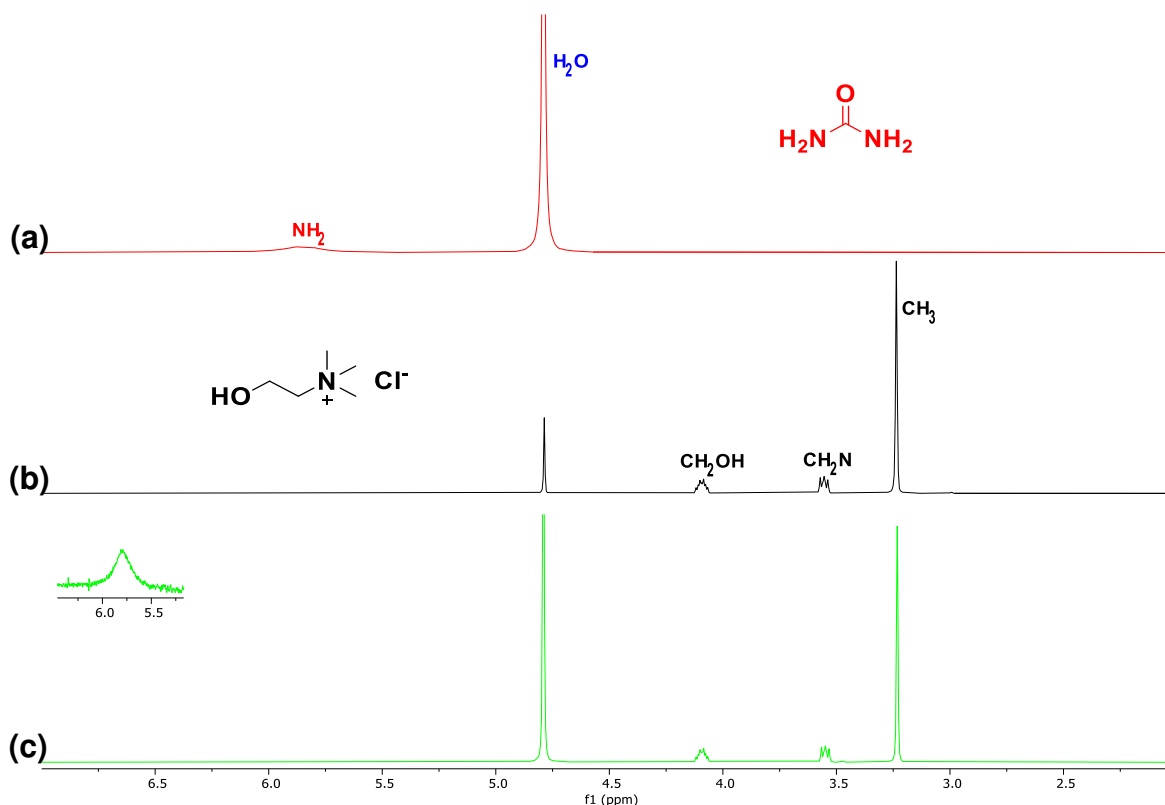
vibração simétrica de  $\text{NH}_2$ , indicando assim a formação da interação intermolecular do tipo ligação de hidrogênio entre cloreto de colina e ureia. Além disso, a interação é confirmada devido ao deslocamento das bandas atreladas ao estiramento da ligação em  $1662\text{ cm}^{-1}$  e a vibração assimétrica em  $1606\text{ cm}^{-1}$  mudando para  $1663\text{ cm}^{-1}$  e  $1623\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Quanto ao DES Glicelina observa-se uma banda em  $3309\text{ cm}^{-1}$  pertencente ao grupo OH da hidroxila, devido à interação por ligação de hidrogênio entre cloreto de colina e glicerol. Resultados semelhantes foram observados por Can. A. *et.al* [5].



**Figura 38.** Espectros de FT-IR obtidos para os precursores e respectivos DESs (a) Relina (b) Etalina (c) Glicelina

Na Figura 39 é possível observar uma comparação entre o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do DES Relina e os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos componentes puros deste

DES (ChCl e ureia). É possível observar que todos os sinais das duas substâncias estão presentes no DES, mesmo o sinal do NH<sub>2</sub> da ureia aparecendo em baixa intensidade – devido a trocas químicas dos hidrogênios desse grupo funcional por deutérios do solvente. Isso é um indicativo que o DES foi formado, sem a ocorrência de reações químicas entre as substâncias. A única diferença observada entre os espectros, é a alteração do deslocamento químico do sinal dos hidrogênios da ureia, que foram blindados e se deslocaram para um valor de deslocamento químicos menor (Tabela 13). Esta pequena mudança no valor do deslocamento químico pode ser explicada por interações do tipo ligação de hidrogênio entre as moléculas de ureia e ChCl, que levam à blindagem de seus hidrogênios e à mudança em seu ambiente químico.

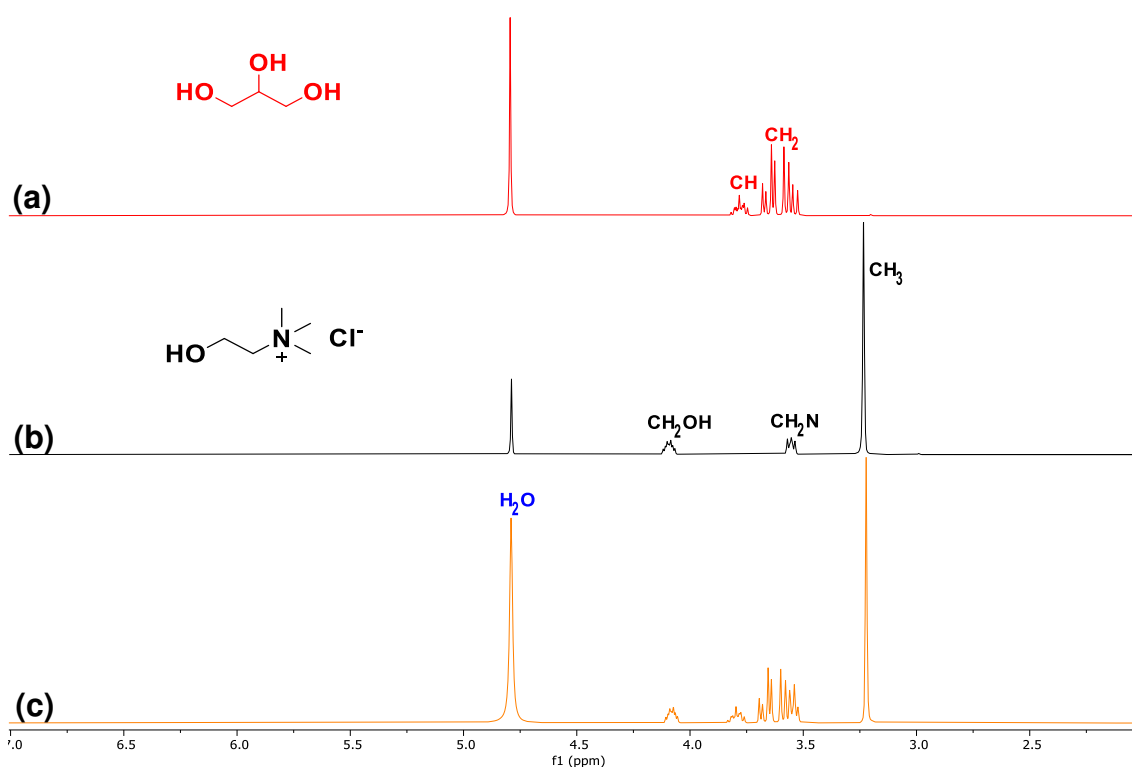


**Figura 39.** Espectros de RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, D<sub>2</sub>O) obtidos para **(a)** ureia, **(b)** cloreto de colina e **(c)** DES - Relina.

**Tabela 13.** Deslocamentos químicos em RMN de  $^1\text{H}$  dos sinais dos hidrogênios da ureia e cloreto de colina isolados e no DES.

Hidrogênios	$\delta$ Isolado (ppm)	$\delta$ no DES (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm) = $\delta_{\text{DES}} - \delta_{\text{isolado}}$
Ureia-NH <sub>2</sub>	5,85	5,81	-0,04
[Ch]Cl-CH <sub>3</sub>	3,24	3,24	0,00
[Ch]Cl-NCH <sub>2</sub>	3,55	3,55	0,00
[Ch]Cl-OCH <sub>2</sub>	4,09	4,09	0,00

Já ao comparar o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do DES - Glicelina e os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos componentes puros deste DES (ChCl e glicerol) (Figura 40), também foi observado que todos os sinais das duas substâncias estão presentes no DES. Além disso, também foram observadas pequenas mudanças no valores de deslocamentos químicos ao comparar os valores dos componentes puros com os valores deles no DES (Tabela 14), também ocasionadas pela existência de interações intermoleculares que ocorrem entre os componentes do DES, que levam à blindagem/desblindagem de seus hidrogênios.



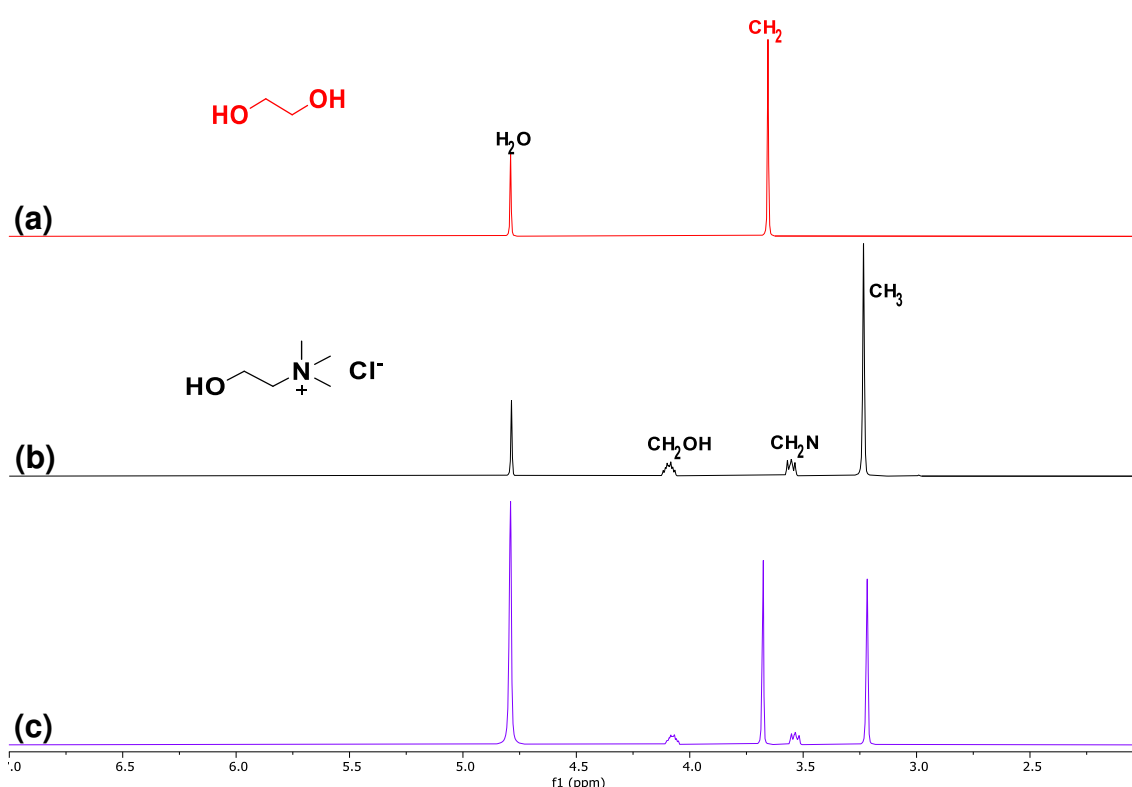
**Figura 40.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz, D<sub>2</sub>O) obtidos para (a) glicerol, (b) cloreto de colina e (c) DES - Glicelina.

**Tabela 14.** Deslocamentos químicos em RMN de  $^1\text{H}$  dos sinais dos hidrogênios do glicerol e cloreto de colina isolados e no DES.

Hidrogênios	$\delta$ Isolado (ppm)	$\delta$ no DES (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm) = $\delta_{\text{DES}} - \delta_{\text{isolado}}$
Glicerol-CH <sub>2</sub>	3,60	3,61	0,01
Glicerol-CH	3,78	3,80	0,02
[Ch]Cl-CH <sub>3</sub>	3,24	3,22	-0,02
[Ch]Cl-NCH <sub>2</sub>	3,55	-	-
[Ch]Cl-OCH <sub>2</sub>	4,09	4,08	-0,01

Por fim, na Figura 41 é observada uma comparação entre o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do DES - Etalina e os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos componentes puros deste DES (ChCl e etilenoglicol). Nesse DES também foi possível observar que todos os sinais das duas substâncias estão presentes no DES, e que, como nos demais casos, houve algumas pequenas mudanças nos valores de deslocamentos químicos (Tabela 15), também ocasionadas pela existência de interações intermoleculares que ocorrem entre os componentes do DES.

Além disso, a confirmação da formação dos DESs também é comprovada pelos deslocamentos químicos observados pelos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Apêndice A). Todos os resultados apresentados estão similares aos obtidos na literatura [2, 6, 7].



**Figura 41.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) obtidos para **(a)** etilenoglicol, **(b)** cloreto de colina e **(c)** DES - Etalina.

**Tabela 15.** Deslocamentos químicos em RMN de  $^1\text{H}$  dos sinais dos hidrogênios do etilenoglicol e cloreto de colina isolados e no DES.

Hidrogênios	$\delta$ Isolado (ppm)	$\delta$ no DES (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm) = $\delta_{\text{DES}} - \delta_{\text{isolado}}$
Etilenoglicol- $\text{CH}_2$	3,66	3,68	0,02
[Ch]Cl- $\text{CH}_3$	3,24	3,22	-0,02
[Ch]Cl-N $\text{CH}_2$	3,55	3,53	-0,02
[Ch]Cl-O $\text{CH}_2$	4,09	4,08	-0,01

Como caracterização físico-química dos DESs foram medidas as suas respectivas condutividades (Tabela 16). Observa-se uma maior condutividade, cerca de 6 vezes maior para o DES preparado a partir do etilenoglicol quando comparado com os outros solventes eutéticos profundos. Isso o coloca em destaque nos possíveis estudos eletroquímicos. Porém, utilizar-se de um DES mais condutivo pode acarretar deposições mais rápidas e conseqüentemente em filmes que podem se desprender com mais facilidade do substrato. Sendo assim, outros parâmetros também devem

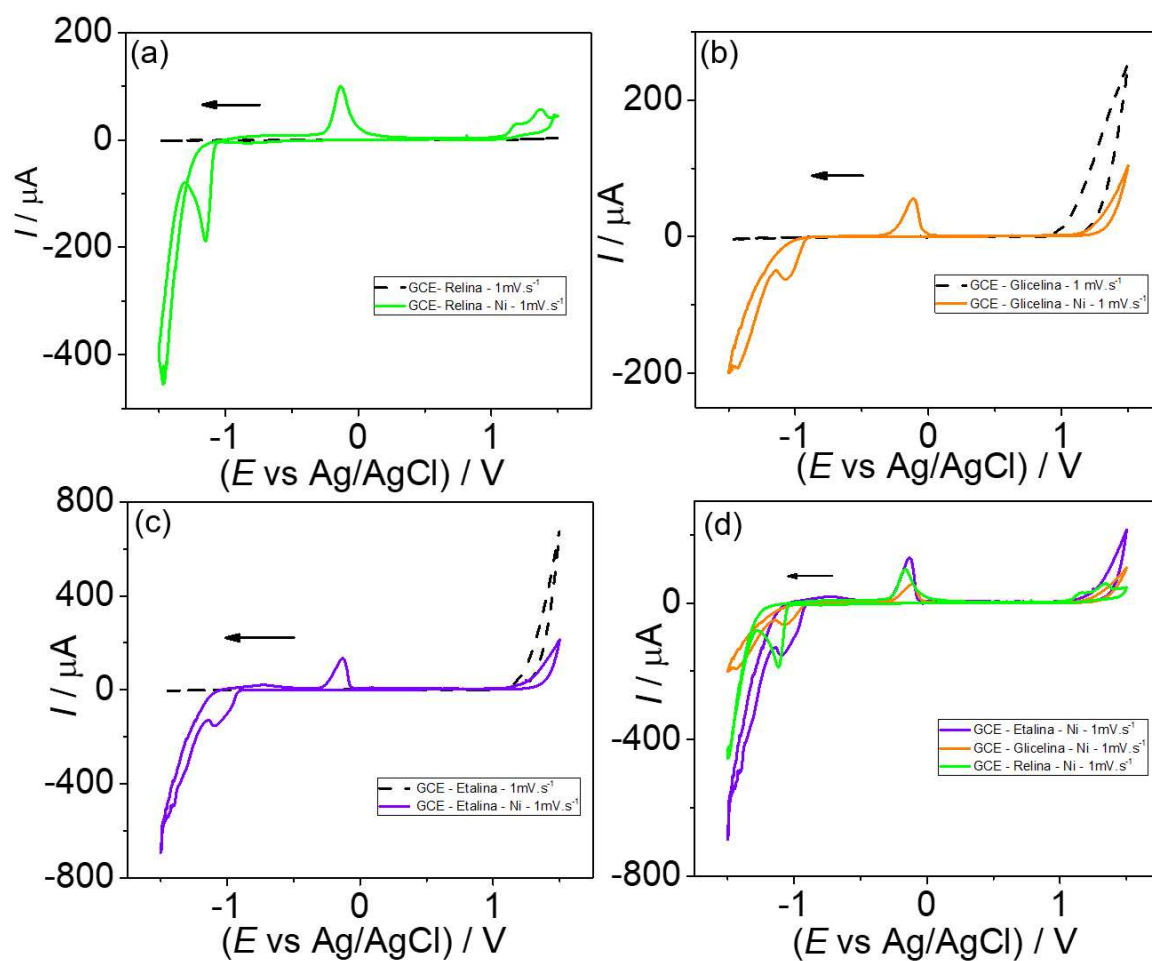
ser analisados, caso tenha que ser feita uma escolha de um DES para continuar os estudos eletroanalíticos.

**Tabela 16.** Valores de condutividade obtidos para os DES preparados

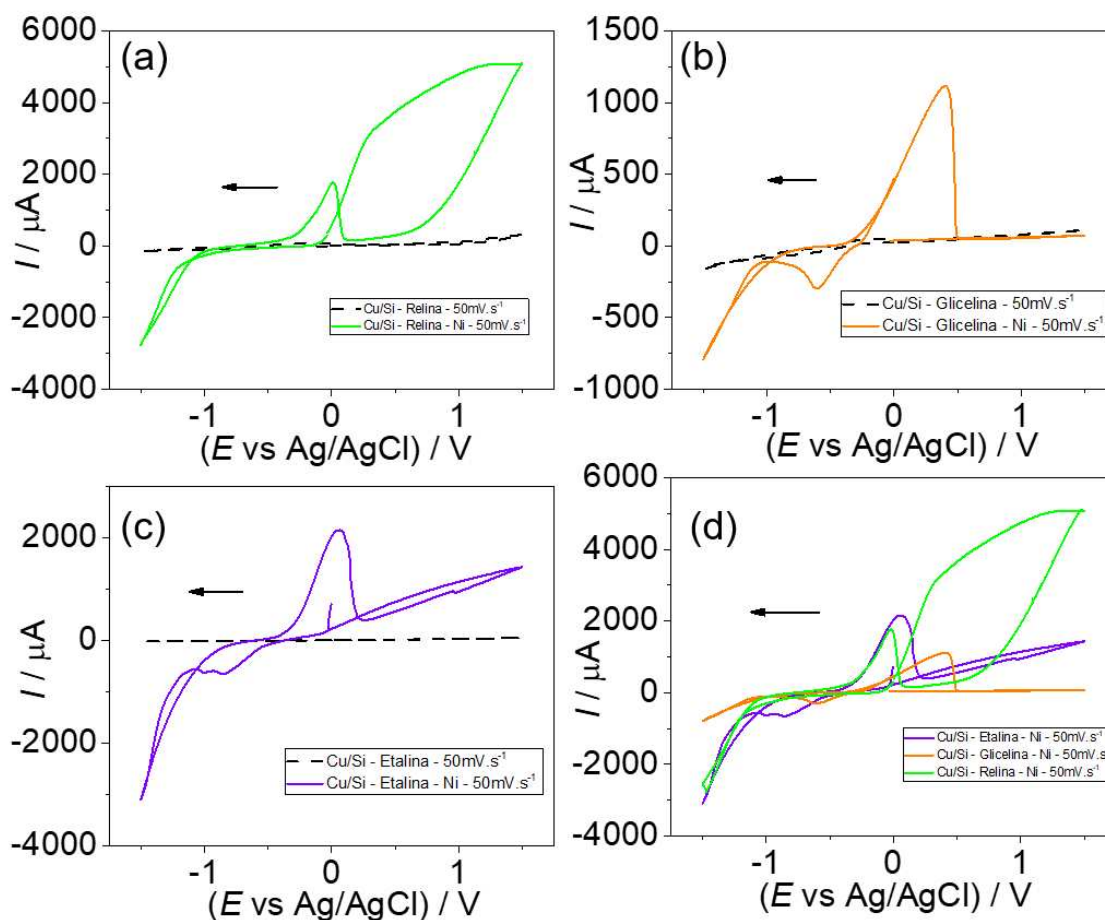
DES	Condutividade (mS/cm)
Relina	2,25
Etalina	12,36
Glicelina	2,38

As Figuras 42 (a)-(c) apresentam os voltamogramas cíclicos registrados utilizando-se os diferentes DESs na presença e ausência de níquel, utilizando o GCE como eletrodo de trabalho. No DES puro observou-se apenas o comportamento típico da solução do branco, sem a presença de picos redox, apenas corrente capacitiva. Já na presença do níquel picos anódicos e catódicos foram verificados em todas as situações, referindo-se ao processo redox do níquel ( $Ni^{0/2+}$ ). Já os dois picos anódicos observados acima de 1V podem ser atribuídos a formação de um hidróxido hidratado de níquel [ $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>] e a oxidação do hidróxido de níquel a oxihidróxido de níquel (NiOOH) ( $Ni^{2+} - Ni^{3+}$ ) [1]. Na Figura 42 (d) observa-se que o comportamento eletroquímico dos diferentes DES se difere devido ao deslocamento dos picos anódicos e catódicos.

Nas Figuras 43 (a)-(d), comportamento eletroquímico semelhante discutido para o GCE como eletrodo de trabalho foi observado utilizando o substrato Cu/Si, embora com formatos de pico diferentes, o que é compreensível considerando-se as diferenças de composição entre os eletrodos de trabalho. Porém, pode-se ressaltar que o potencial de redução para os DESs preparados é diferente. Isso implica que as deposições devem ser feitas em potenciais diferentes de acordo com o DES escolhido. Vale salientar que os estudos foram posteriormente conduzidos usando o substrato Cu/Si devido à alta condutividade do cobre, facilitando assim, a eletrodeposição do Ni.



**Figura 42.** Voltamogramas cíclicos obtidos em DES na ausência (linha pontilhada) e presença (linha cheia) de  $\text{NiCl}_2$  ( $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ) (a) Relina (b) Glicelina (c) Etalina. (d) Comparação dos três DESs. GCE como eletrodo de trabalho.  $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figura 43.** Voltamogramas cíclicos obtidos em DES na ausência (linha pontilhada) e presença (linha cheia) de  $\text{NiCl}_2$  ( $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ) (a) Relina (b) Glicelina (c) Etalina. (d) Comparação dos três DESs. Substrato Cu/Si como eletrodo de trabalho.  $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ .

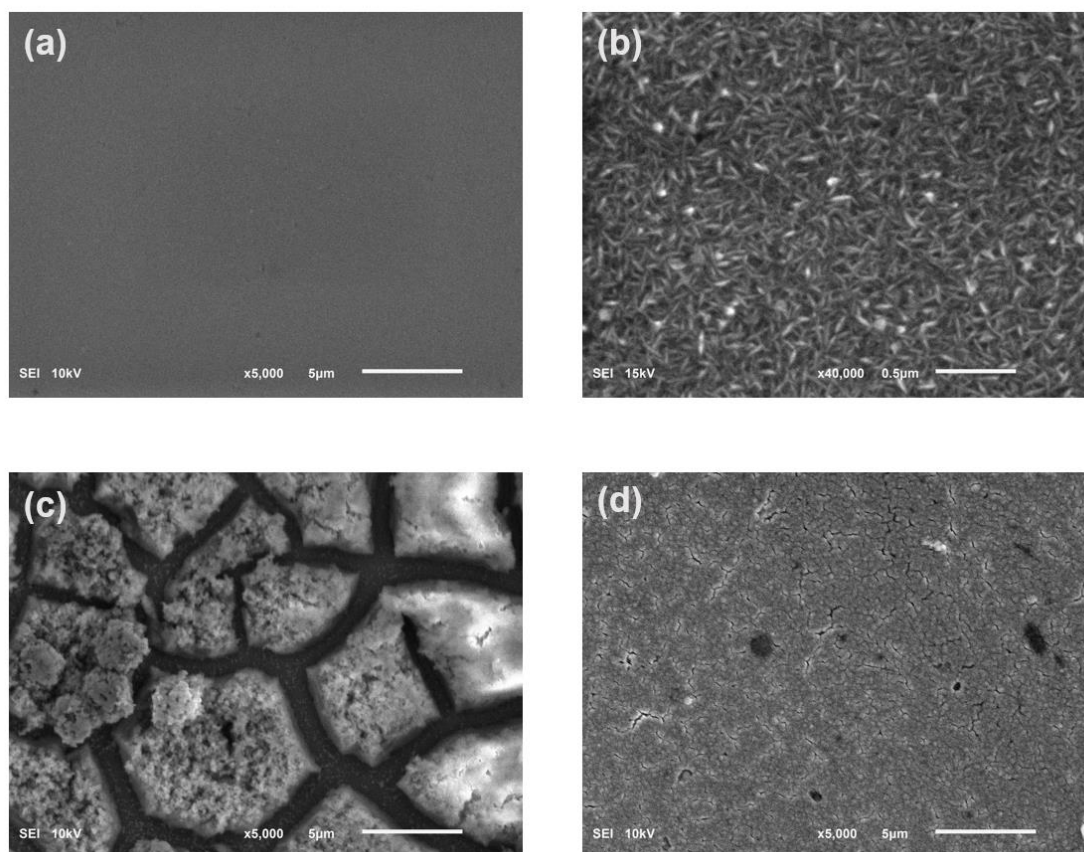
### 3.3.2. Estudo da eletrodeposição de níquel nos diferentes DES

A eletrodeposição de níquel utilizando os diferentes DES preparados foi estudada nas mesmas condições: potencial aplicado ( $-1,1 \text{ V}$ ), tempo de deposição (2 h) e temperatura ( $\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Na Figura 44 são mostradas as curvas cronoamperométricas usando os DESs citados enquanto nas Figuras 45 (a)-(d) são mostradas as imagens de MEV obtidas para os filmes formados, respectivamente. Observa-se, nitidamente, que morfologias diferentes foram obtidas, de acordo com o DES utilizado como eletrólito. Nas Figuras 45 (a) e (b), no qual foi utilizado o DES Relina, nota-se a formação de um filme fino, que para ser visualizado em mais detalhes foi necessário aumentar a magnificação de  $5000\times$  para  $40000\times$ . Já com DES Etalina observa-se uma morfologia irregular, com fissuras, sugerindo a não formação de um filme homogêneo sobre

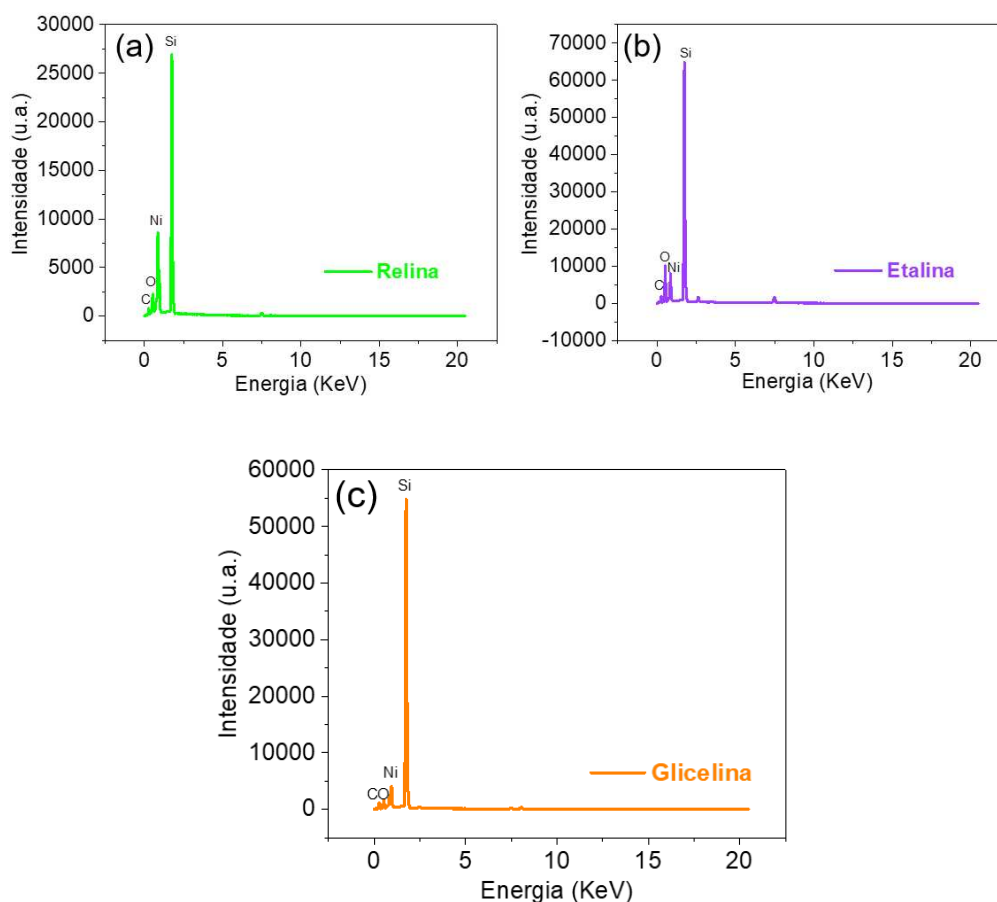
o substrato. Por fim, quando se utilizou o DES-Glicelina observa-se uma morfologia com a presença de pequenas ranhuras nos filmes. Ademais, nas Figura 46 (a) - (c), os espectros de EDS comprovam a eletrodeposição de Ni em todos os casos, confirmando a eficiência desses solventes sustentáveis na formação de depósitos de níquel. Para dar sequência aos estudos foi escolhido a Relina como eletrólito.



**Figura 44.** Cronoamperogramas obtidos em meio dos diferentes DESs contendo  $\text{NiCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  usando como eletrodo de trabalho o substrato Cu/Si, potencial aplicado: -1,1V, 2h de deposição, temperatura  $\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 45.** Imagens de MEV registradas para os eletrodepósitos obtidos usando-se os diferentes DES como eletrólito **(a)** Relina - 5000× **(b)** Relina - 40000× **(c)** Etalina - 5000× e **(d)** Glicelina- 5000×. Condições de deposição: potencial aplicado: -1,1 V, tempo: 2h,  $c(\text{NiCl}_2) = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ .

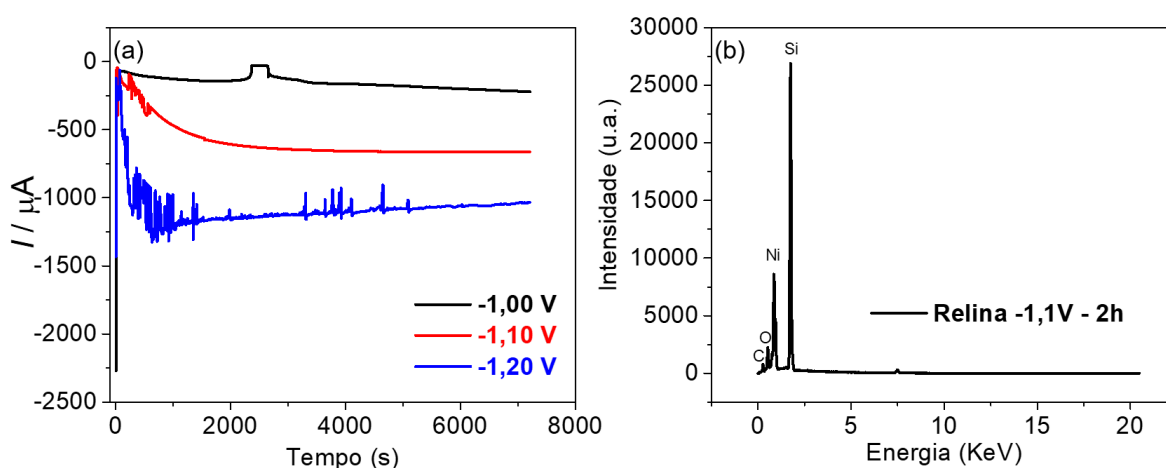


**Figura 46.** Espectros de EDS registrados para para os eletrodepósitos obtidos usando-se o DES **(a)** Relina **(b)** Etalina e **(c)** Glicelina.

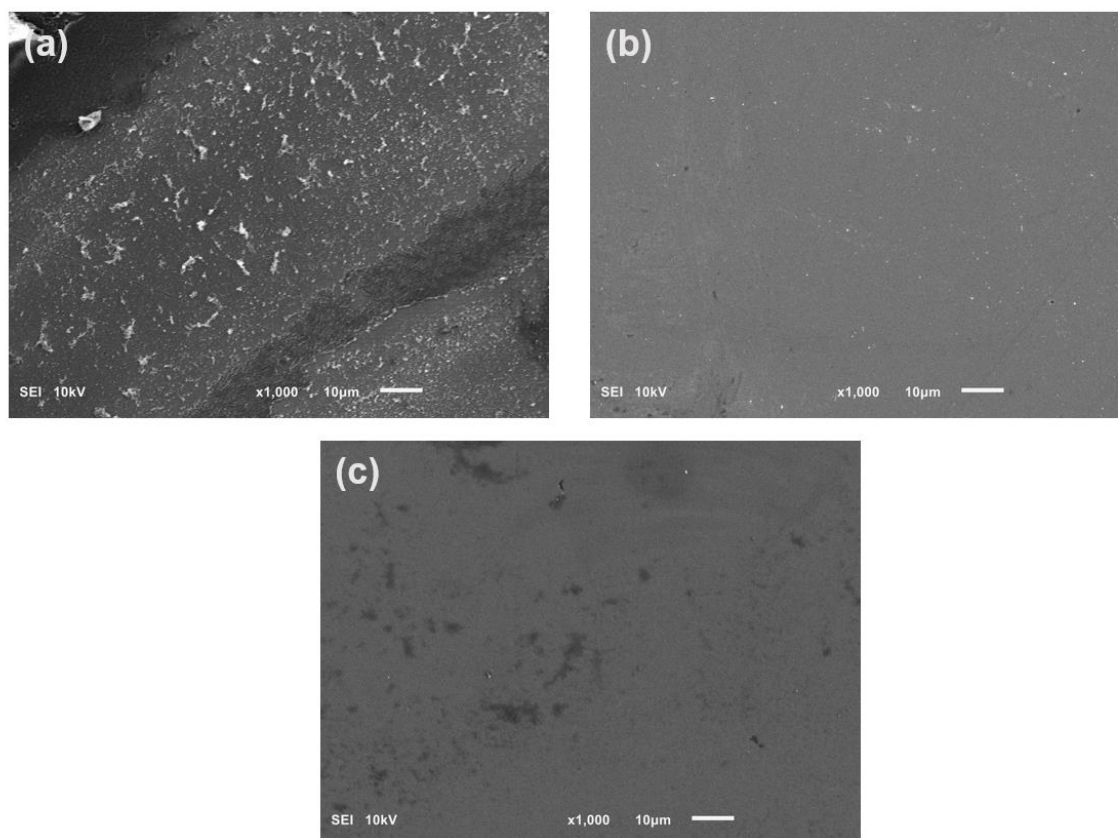
### 3.3.3. Estudo do potencial aplicado

Os potenciais estudados foram escolhidos com base no potencial de redução do Ni observado no voltamograma da Figura 43 (a). Sendo assim, na Figura 47 (a) são mostrados os cronoamperogramas obtidos empregando-se diferentes potenciais aplicados e na Figura 48 são mostradas as respectivas imagens obtidas no MEV dos filmes formados. Para compreender a forma da curva cronoamperométrica deve-se considerar o perfil de concentração em função da distância da superfície eletródica. Nesse contexto, a taxa instantânea da reação redox envolvendo o analito é maior no início da deposição, uma vez que o substrato apresenta mais sítios disponíveis para realização do processo citado. Logo em seguida, a deposição prossegue, porém mais lenta [1]. Como esperado, a intensidade da corrente aumentou com o potencial. Porém, o critério chave para escolher o melhor potencial a ser aplicado nos próximos estudos foi a aderência do filme. Observou-se que nos potenciais de  $-1,0$  V e  $-1,2$  V,

os filmes formados eram removidos facilmente quando lavados com água, mostrando que eles não ficaram bem aderidos no substrato. Contudo, quando aplicado o potencial de  $-1,1\text{V}$ , observou-se uma maior aderência dos filmes, sendo escolhido então para dar sequência aos estudos. O EDS obtido para o filme crescido neste potencial é mostrado na Figura 47 (b), confirmando a presença do depósito de níquel nesse potencial escolhido.



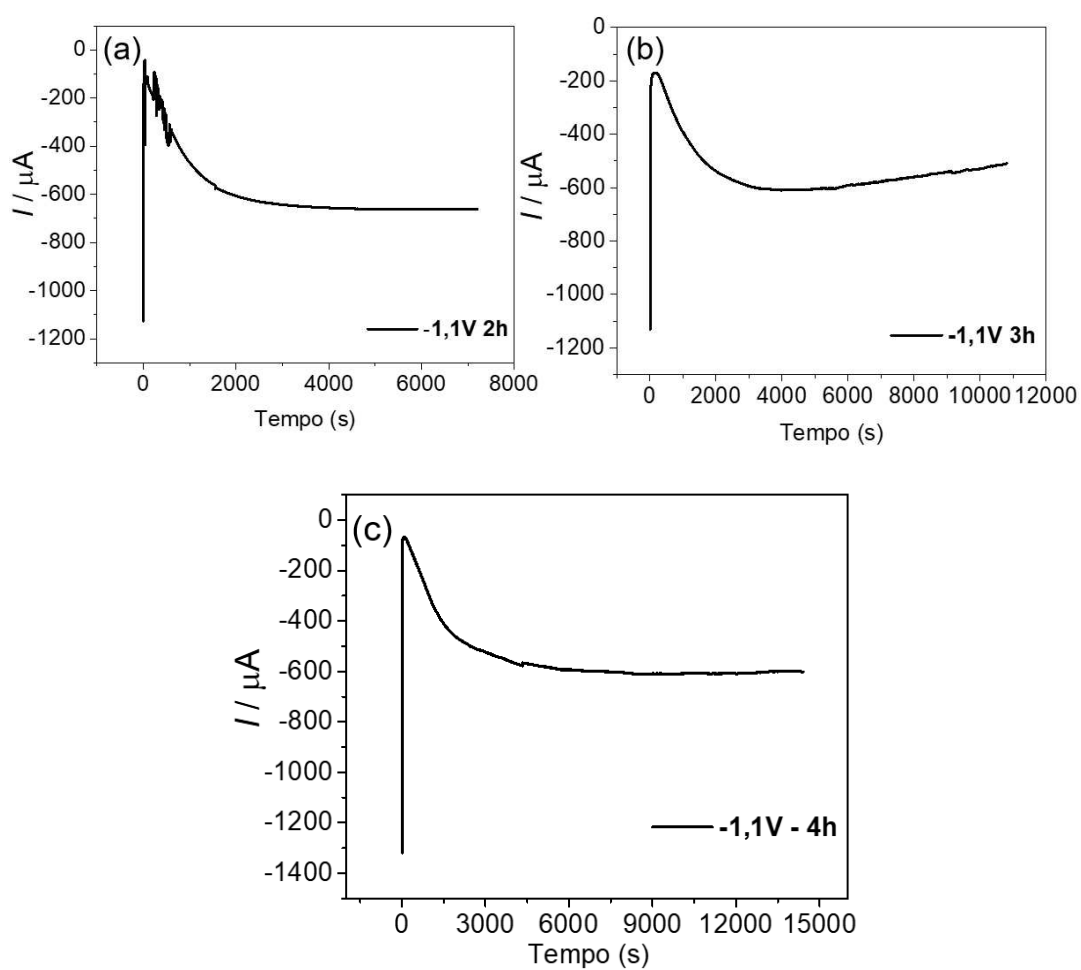
**Figura 47. (a)** Cronoamperogramas obtidos em meio do DES – Relina contendo  $\text{NiCl}_2$   $0,4\text{ mol L}^{-1}$  usando como eletrodo de trabalho o substrato Cu/Si e diferentes potenciais aplicados ( $-1,00\text{ V}$ ,  $-1,10\text{ V}$  e  $-1,20\text{ V}$ ) e **(b)** Espectro de EDS registrado para o filme obtido com o potencial escolhido.



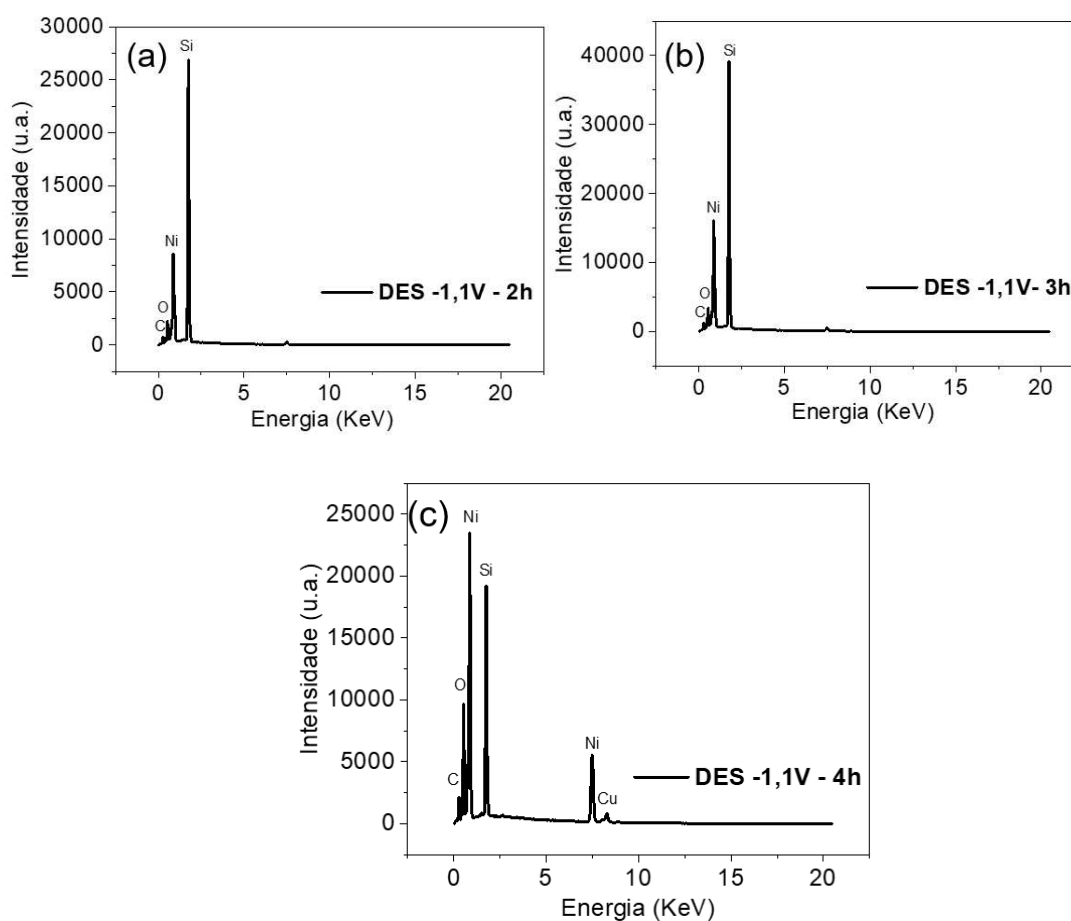
**Figura 48.** Imagens de MEV registradas para os eletrodepósitos obtidos usando-se os diferentes potenciais aplicados **(a)**  $-1,00$  V **(b)**  $-1,10$  V **(c)**  $-1,20$  V. Condições de deposição: DES: Relina, tempo de deposição: 2h e temperatura ambiente ( $\approx 25$  °C).

### 3.3.4. Estudo do tempo de deposição

Diferentes tempos de deposição foram estudados (30 minutos a 5 horas, com intervalo de 30 minutos) utilizando o DES e o potencial aplicado escolhido anteriormente. Não se observou a presença de depósitos de níquel em tempos menores que 1h 30 min, sendo observados apenas após 2h de deposição. Como exemplo, na Figura 49 são mostrados cronoamperogramas típicos em diferentes tempos de deposição. Novamente, os espectros EDS (Figura 50) confirmaram a presença do depósito de níquel em todos esses casos. Como tempo ótimo foi escolhido 2h de deposição. Esse tempo foi selecionado, uma vez que foi definido como critério principal o gasto de energia.



**Figura 49.** Cronoamperogramas obtidos em meio de DES – Relina contendo  $\text{NiCl}_2$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  usando como eletrodo de trabalho o substrato Cu/Si, potencial aplicado de  $-1,10 \text{ V}$  em diferentes tempos de deposição **(a)** 2h **(b)** 3h e **(c)** 4h



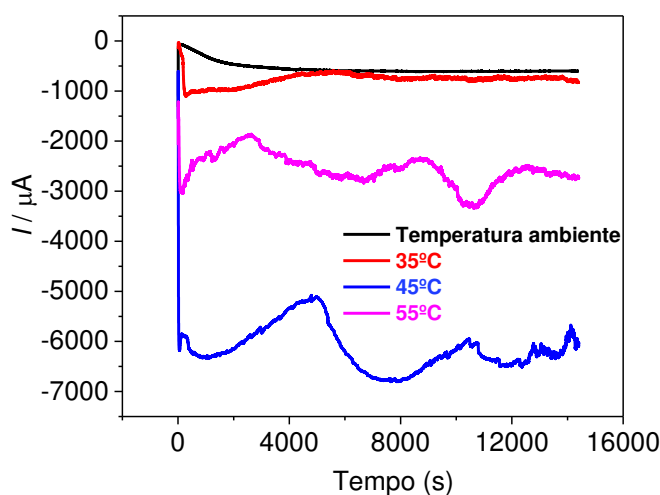
**Figura 50.** Espectros de EDS registrados para os filmes de níquel eletrodepositados em diferentes tempos (a) 2h (b) 3h e (c) 4h.

### 3.3.5. Estudo da temperatura

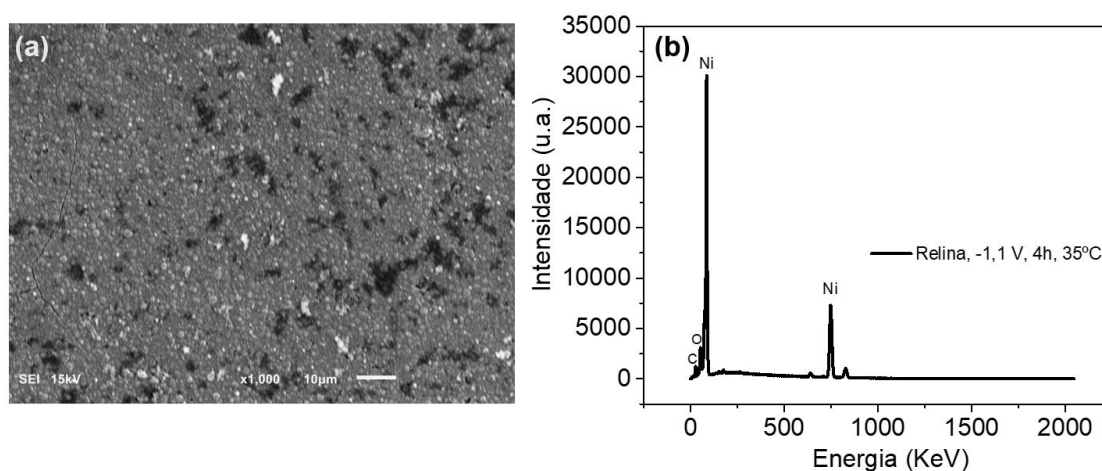
Nas condições já escolhidas anteriormente (incluindo tipo de DES, potencial aplicado e tempo de deposição) foi estudado também o fator temperatura, a qual foi variada nos seguintes valores: temperatura ambiente ( $\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 51). Esse parâmetro é essencial a ser estudado, uma vez que o eletrólito escolhido é muito viscoso, dificultando a chegada das espécies na superfície do eletrodo e, conseqüentemente, o processo de eletrodeposição. Sendo assim, o aumento da temperatura pode favorecer a deposição de nanoestruturas de níquel. Isso acontece, uma vez que uma temperatura maior promove uma maior movimentação das espécies iônicas para a superfície do eletrodo e subsequente redução na superfície eletródica [8]. Observa-se que, com o aumento da temperatura ocorreu também um aumento na corrente. Uma exceção é a temperatura de  $55^{\circ}\text{C}$ . No geral, esses resultados comprovam que o aumento da temperatura favorece a

eletrodeposição de níquel. Na Figura 52 é apresentada a imagem do filme formado obtida no MEV bem como o EDS utilizando 35 °C como temperatura de deposição .

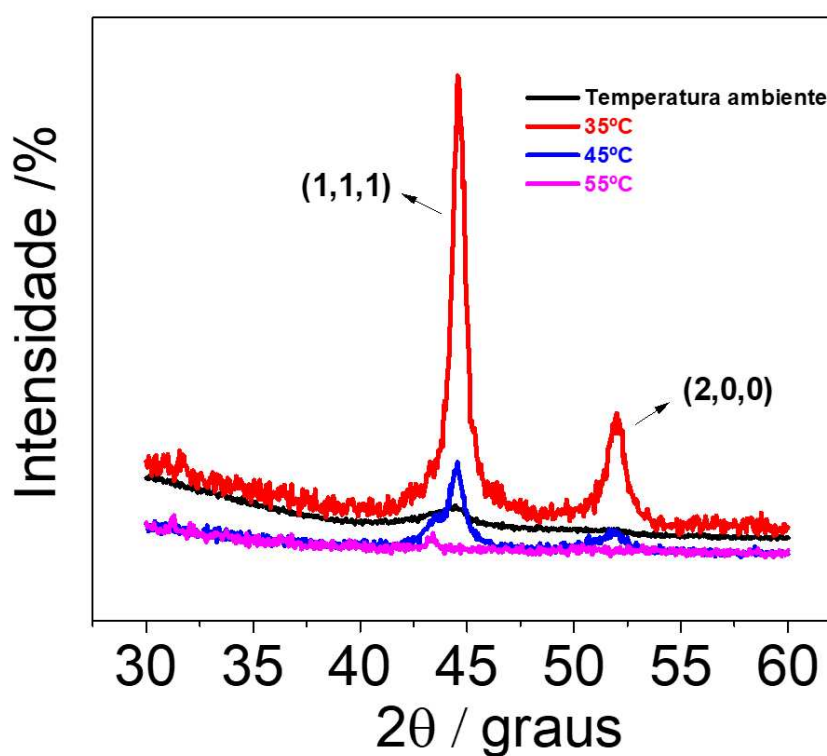
Os difratogramas de raio-X (Figura 53) foram obtidos também para comprovar a formação dos depósitos de níquel. Picos característicos para o níquel foram observados em  $2\theta = 44,5^\circ$  e  $52^\circ$  atribuído aos planos basais (111) e (200) respectivamente. Além dos picos característicos para o cobre, verificados em  $2\theta = 43,5^\circ$  e  $50,5^\circ$ , atribuído aos planos basais (111) e (200) respectivamente. Esses resultados estão de acordo com os dados descritos na literatura [9-11]. Nota-se também uma maior intensidade de sinal do níquel em 35°C. Porém escolheu-se a temperatura ambiente como temperatura ótima objetivando o menor gasto de energia possível. Pode-se explicar a menor intensidade do sinal em 45 e 55°C devido a diminuição da aderência dos filmes observadas nas respectivas temperaturas.



**Figura 51.** Cronoamperogramas obtidos em meio de DES – Relina contendo  $\text{NiCl}_2$  0,4 mol  $\text{L}^{-1}$  usando como eletrodo de trabalho Cu/Si, potencial aplicado de -1,10 V, tempo de deposição de 4h em diferentes temperaturas: temperatura ambiente, 35°C, 45°C e 55°C.



**Figura 52.** (a) MEV e (b) EDS do filme obtido nas seguintes condições de deposição: DES - Relina, potencial aplicado:  $-1,1\text{V}$ , tempo: 4h, temperatura:  $35^{\circ}\text{C}$



**Figura 53.** Difratomogramas dos filmes obtidos nas diferentes temperaturas estudadas (a) temperatura ambiente (b)  $35^{\circ}\text{C}$  (c)  $45^{\circ}\text{C}$  e (d)  $55^{\circ}\text{C}$

### 3.4. CONCLUSÕES

Os DESs foram preparados e o conjunto de caracterizações comprovou as suas formações com sucesso. Em seguida eles foram utilizados como solventes para eletrodeposição de níquel, utilizando o sal de níquel como prova de conceito. Os filmes de níquel foram formados, observando diferentes morfologias de acordo com o DES utilizado. A formação dos filmes foi comprovada por MEV/EDS. Notou-se a formação de filmes mais finos quando se utilizou o DES Relina. O estudo de potencial foi conduzido e mostrou que quando se aplica  $-1,10$  V obtêm-se um filme mais aderente ao substrato. Além disso, com estudo do tempo e temperatura conseguiu-se atingir uma condição adequada para conduzir a eletrodeposição: 2h, temperatura ambiente. Por fim, o DRX contribuiu para confirmar a formação de filmes de níquel. Pretende-se utilizar desses resultados para obter níquel provenientes de resíduos eletrônicos.

### 3.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Filho Orlando, Silva Tiago, Moraes Fernando, Sitta E (2022) Eletroanálises Aspectos Teóricos e Práticos, EdUFSCar. São Carlos
2. Gomes-Junior PC, de Lima Augusto KK, Longatto GP, et al (2023) Ultrasmall platinum nanoparticles synthesized in reline deep eutectic solvent explored towards the voltammetric sensing of riboflavin in beverages and biological fluids. *Sens Actuators B Chem* 395:. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134489>
3. Piton, G.R. (2021). Desenvolvimento de eletrodo modificado com solvente eutético profundo cloreto de colina/glicerol para a determinação simultânea de paracetamol e diclofenaco. Universidade Federal de São Carlos.
4. Leal D' L, Lemos (2022). Recobrimentos de Ligas TI-NB-ZR depositadas por pulverização magneto catódica sobre aço inoxidável AISI316L para aplicações biomédicas. Universidade Federal de São Carlos.
5. Can A, Özlüsoylu İ, Antov P, Lee SH (2023) Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvent-Treated Wood. *Forests* 14:. <https://doi.org/10.3390/f14030569>

6. Delso I, Lafuente C, Muñoz-Embid J, Artal M (2019) NMR study of choline chloride-based deep eutectic solvents. *J Mol Liq* 290: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111236>
7. Hirpara D, Patel B, Chavda V, et al (2022) Micellization and clouding behaviour of an ionic surfactant in a deep eutectic solvent: A case of the reline-water mixture. *J Mol Liq* 364: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119991>
8. Zoldan, V.C. (2007). Eletrodeposição de Fe em Si monocristalino. Universidade Federal de Santa Catarina.
9. Reales OAM Efecto híbrido de los nanotubos de carbono y la nanosílice sobre las propiedades mineralógicas y mecánicas de morteros de cemento pórtland
10. Fazlali F, Mahjoub AR, Abazari R (2015) A new route for synthesis of spherical NiO nanoparticles via emulsion nano-reactors with enhanced photocatalytic activity. *Solid State Sci* 48:263–269. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.08.022>
11. Lugo C, Villarroel M, Pérez M, Rodriguez P (2015) Synthesis and characterization of magnetic nickel used in dry reforming of methane

# **CAPÍTULO 4**

## **Conclusões Gerais e Perspectivas**

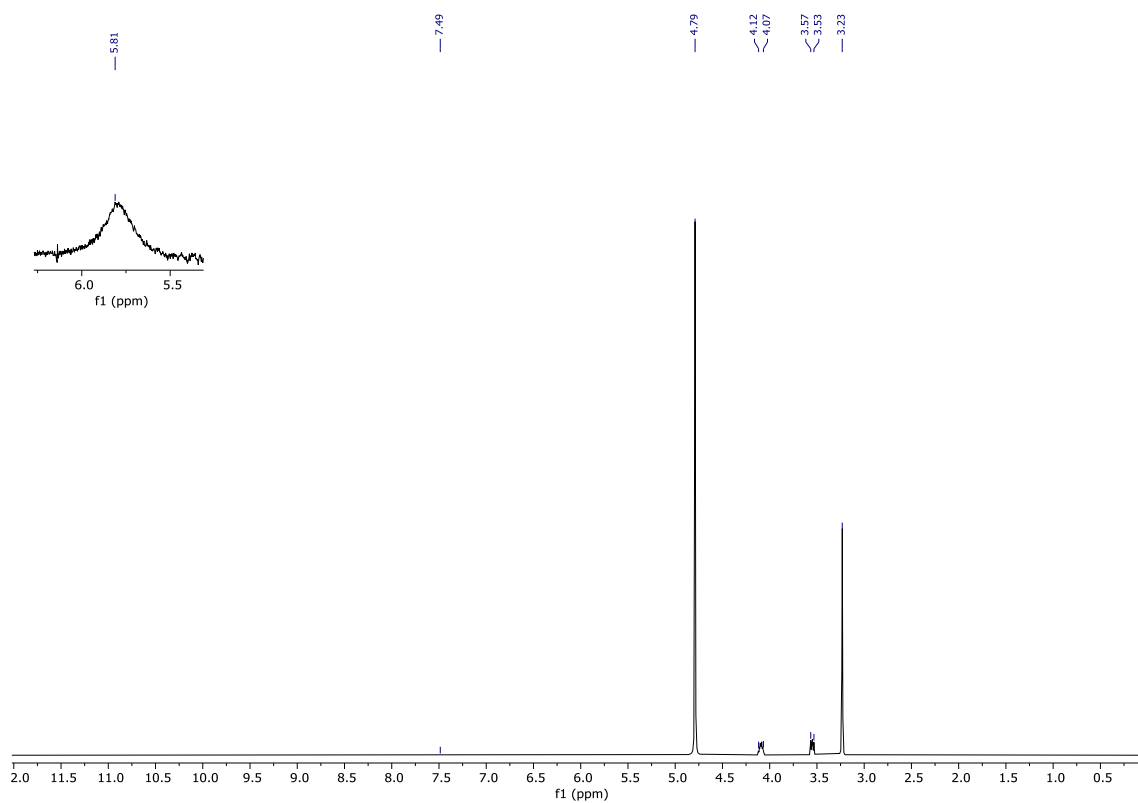
#### **4.1. CONCLUSÕES GERAIS**

Conclui-se então que o presente trabalho apresentou estudos eletroanalíticos promissores tanto no contexto dos sensores eletroquímicos quanto de eletrodeposição, usando como base os princípios da Química Verde. Pela primeira vez na literatura foi reportado um sensor de ERGO, no qual o GO utilizado foi proveniente de lixo eletrônico, o que contribui para minimizar os impactos ambientais causados pelas pilhas de Zn-C descarregadas e valoriza matérias-primas de custo zero. Além disso, solventes verdes foram empregados para eletrodeposição de níquel, obtendo filmes que futuramente podem ser empregados nas mais diversas áreas da ciência. E, principalmente, pode contribuir para recuperar níquel e outros metais de alto valor agregado de resíduos eletrônicos.

#### **4.2. PERSPECTIVAS**

Têm-se como perspectivas deste trabalho estudar as melhores condições de deposição usando os DESs Etalina e Glicelina. E, principalmente, aplicar as condições estudadas para recuperar níquel proveniente de resíduos eletrônicos.

## APÊNDICE A - Notas



**Figura A1.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) do DES ChCl/ureia.

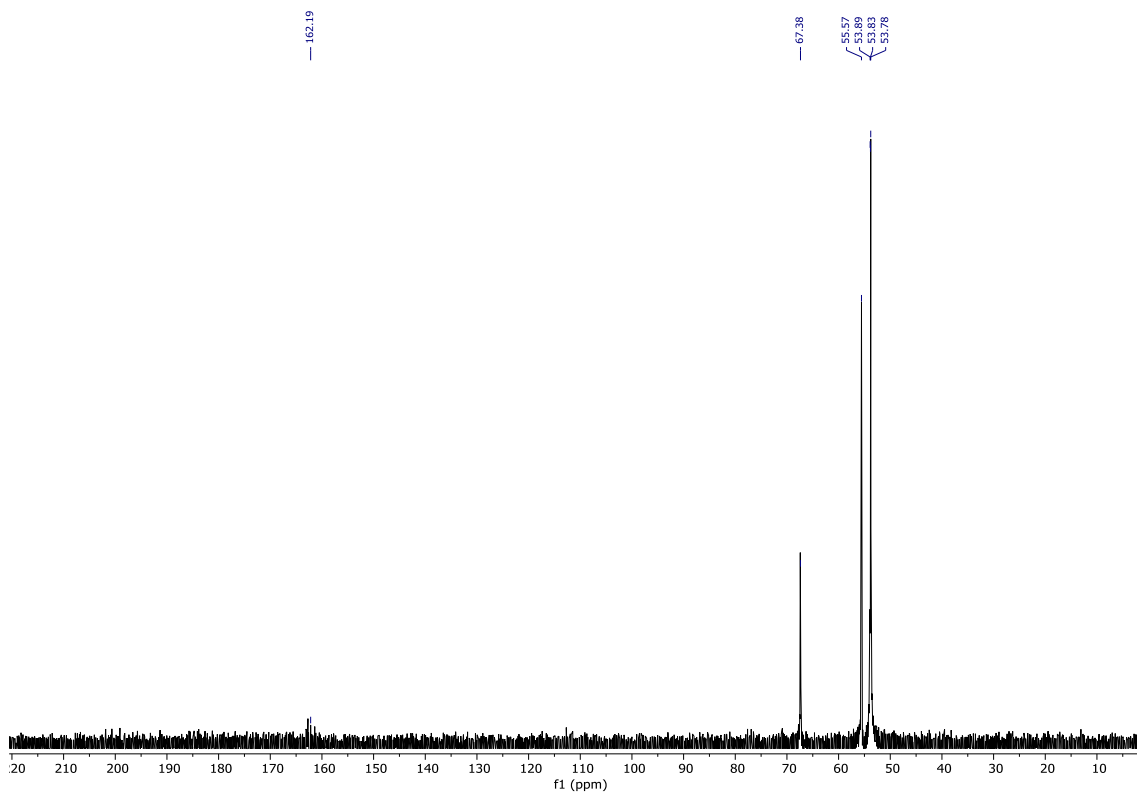


Figura A2. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) do DES ChCl/ureia.

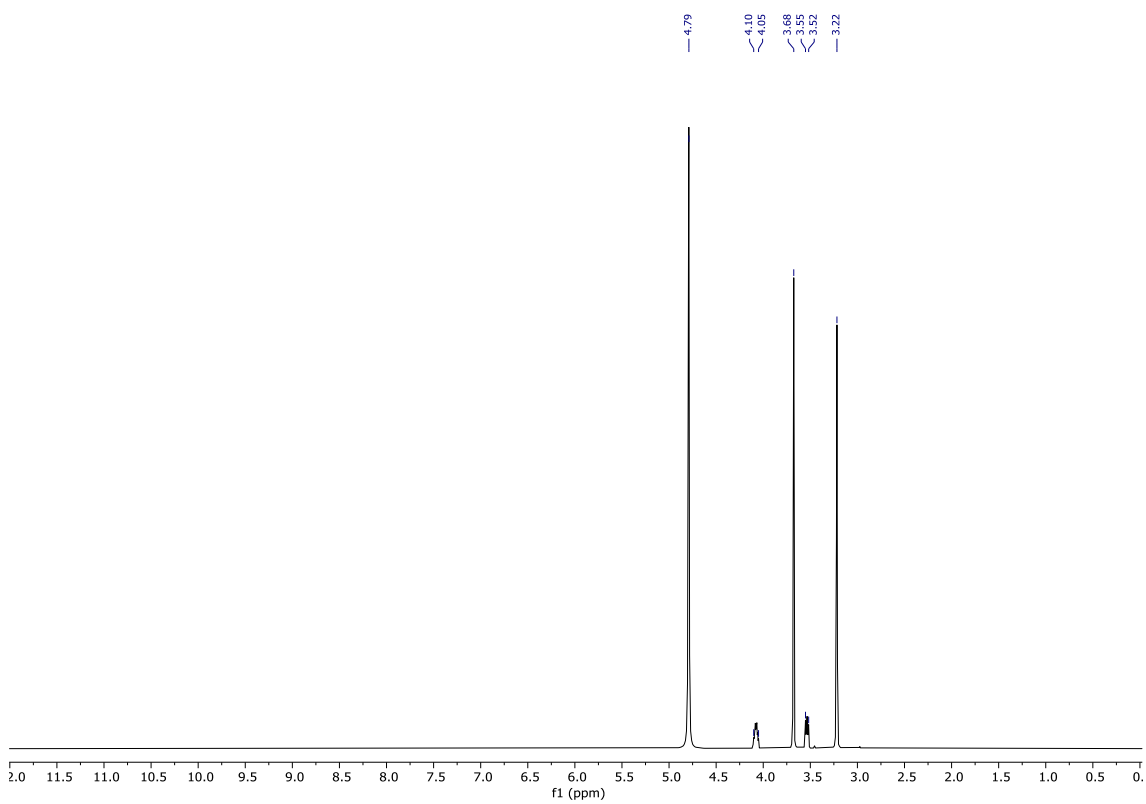
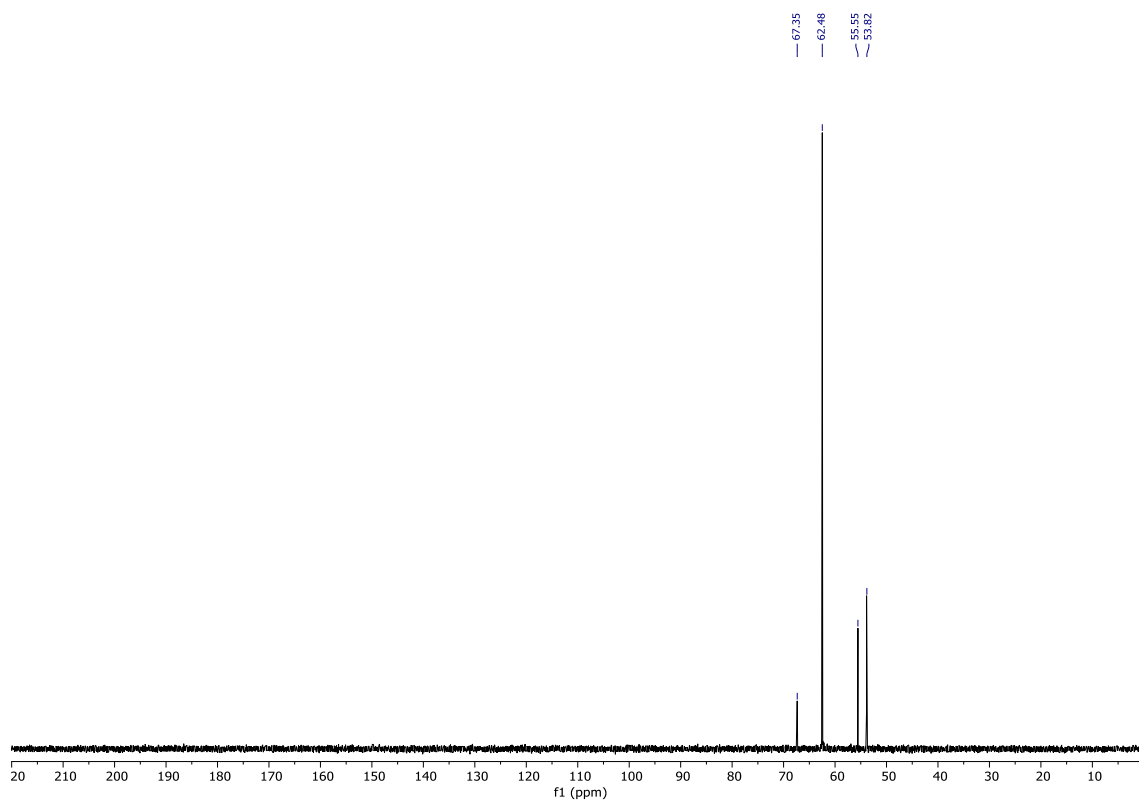
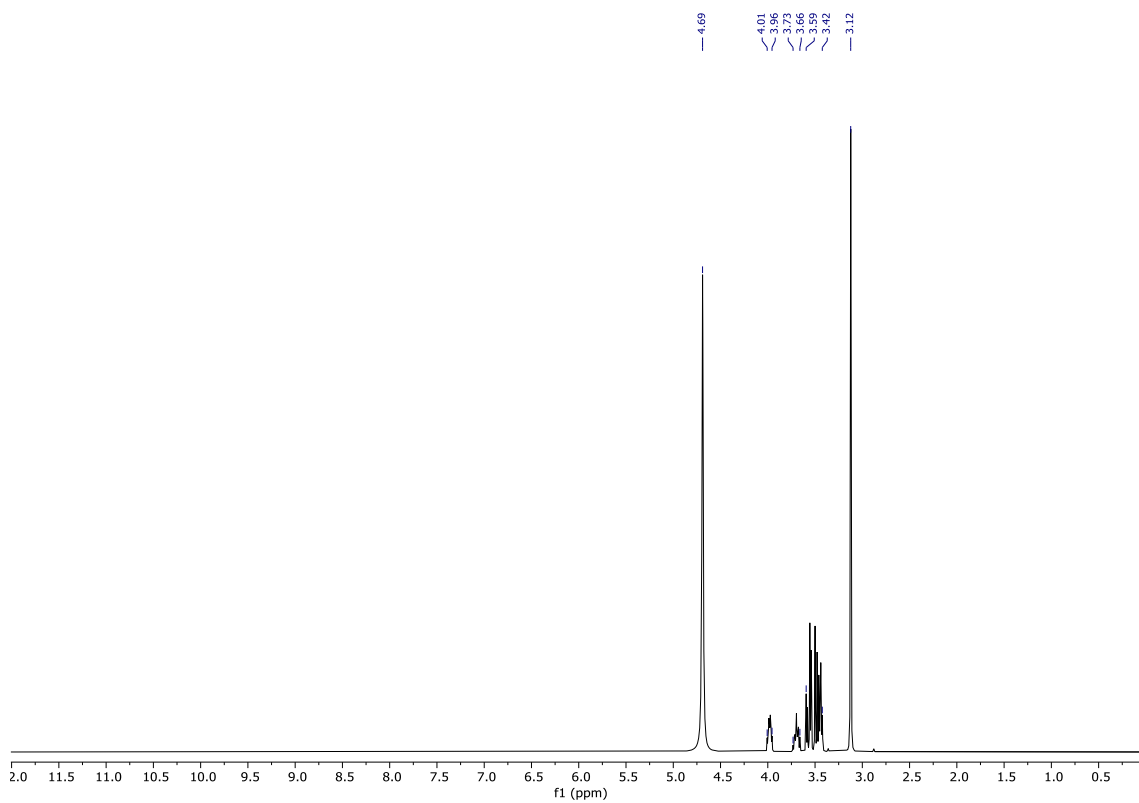


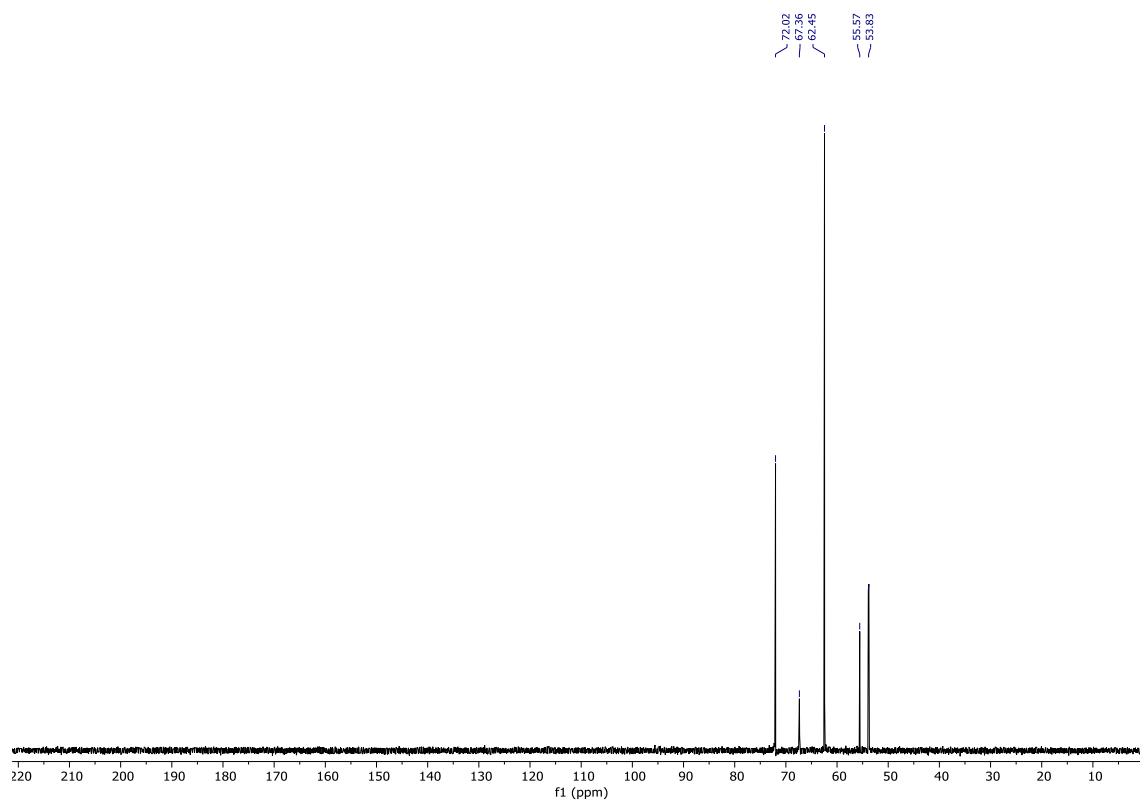
Figura A3. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) do DES ChCl/etilenoglicol.



**Figura A4.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) do DES ChCl/etilenoglicol.



**Figura A5.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) do DES ChCl/glicerol.



**Figura A6.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) do DES ChCl/glicerol.