

UFSCar – UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CCET – CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

DQ – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)

GUSTAVO PATELLI LONGATTO

**Nanopartículas Metálicas: Síntese em Solventes Eutéticos Profundos e
Suas Aplicações em Eletroanalítica**

São Carlos

2024

GUSTAVO PATELLI LONGATTO

**Nanopartículas Metálicas: Síntese em Solventes Eutéticos Profundos e
Suas Aplicações em Eletroanalítica**

**Trabalho de conclusão de curso
(TCC) apresentado ao Departamento
de Química da Universidade Federal
de São Carlos, para obtenção do título
de Bacharel em Química**

Orientador: Prof. Dr. Orlando Fatibello-Filho

São Carlos

2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais pelo apoio e suporte, e também a toda minha família que sempre torceu por meu sucesso.

A minha irmã pela parceria e amizade, por acreditar sempre em mim.

Ao Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho por todo o aprendizado, orientação e disponibilidade para a elaboração deste trabalho, bem como por todos os ensinamentos ao longo dos quatro anos de iniciação científica.

Ao Prof. Evando Piccin e ao Paulo Cardoso Gomes Junior por terem aceitado participar da banca, pelas valiosas sugestões oferecidas ao meu trabalho e por todos os ensinamentos transmitidos.

As instituições FAPESP (2022/15513-2) e CNPq (100376/2021-5), pelas bolsas fornecidas.

Aos colegas de laboratório Karen e Júlio, pelo companheirismo por todos esses anos.

Aos meus amigos que carrego no coração: Leonardo, Nathan, Pedro, Ana Cláudia e Rafaela, que me auxiliaram grandemente ao longo do curso e me trouxeram felicidade nos dias mais difíceis.

RESUMO

No campo da nanotecnologia, as nanopartículas metálicas se destacaram por suas propriedades únicas em relação a materiais de composição semelhante, porém em escalas micro ou macrométricas. Diversos estudos têm explorado métodos de síntese destas nanopartículas, destacando-se a eletrodeposição, os métodos solvotérmicos e a reação com agentes ou reagentes redutores em associação com os solventes eutéticos profundos (DES). Esses solventes eutéticos, conhecidos pela capacidade única de dissolver compostos e uma extensa gama de composições, oferecem um ambiente propício para a síntese de nanopartículas metálicas com propriedades manipuláveis/ajustáveis. Estes nanomateriais têm demonstrado utilidade significativa na elaboração de sensores eletroquímicos, cruciais em diversas aplicações, desde diagnósticos médicos até o monitoramento de contaminantes ambientais. Desse modo, o presente trabalho tem a finalidade de realizar uma revisão bibliográfica sobre a síntese de nanopartículas metálicas em solventes eutéticos profundos e explorar suas aplicações na elaboração de sensores eletroquímicos

Palavras-chave: Nanotecnologia; Nanopartículas metálicas; Solventes eutéticos profundos (DES); Sensores eletroquímicos.

ABSTRACT

In the field of nanotechnology, metallic nanoparticles stand out for their unique properties in relation to materials of similar composition but on micro or macrometric scales. Several studies have explored synthesis methods for these nanoparticles, highlighting electrodeposition, solvothermal methods and reaction with reducing agents or reagents in association with deep eutectic solvents. These eutectic solvents, known for their unique ability to dissolve compounds and an extensive range of compositions, offer a conducive environment for the synthesis of metal nanoparticles with manipulable/tunable properties. These nanomaterials have demonstrated significant usefulness in the development of electrochemical sensors, crucial in various applications, from medical diagnostics to the monitoring of environmental contaminants. Therefore, the present work aims to carry out a bibliographical review on the synthesis of metallic nanoparticles in deep eutectic solvents and explore their applications in the development of electrochemical sensors.

Keywords: Nanotechnology; Metallic nanoparticles; Deep eutectic solvents (DES); Electrochemical sensors.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de diferentes nano-objetos. a) Nanopartículas de óxido de silício. Fonte: Adaptado de KUMAR-KRISHNAN *et al.*, 2017. b) Nanofibras de carbono com múltiplas paredes. Fonte: Autoria própria, 2023. c) Nanoplacas de ouro. Fonte: Autoria própria, 2023.

FIGURA 1.2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de diferentes nanoestruturas. a) Alumina nanoporosa. Fonte: XU, Baoxing. 2012. b) Nanocompósito de ouro em óxido de silício. Fonte: KUMAR-KRISHNAN *et al.*, 2017.

FIGURA 1.3: Fotografias do cálice de Licurgo que reside no Museu Britânico de Londres. Exemplo de propriedades dicróicas de NMs: (a) Iluminação frontal e (b) iluminação por trás. Fonte: (BRITISH MUSEUM, 2023).

FIGURA 1.4: Mural da Batalha, descoberto em Cacaxtla, México. Os pigmentos utilizados são minerais de procedência local e o azul maia, material nanoporoso à base de argila paligorsquita e impregnado com índigo. Fonte: (SECRETARÍA DE CULTURA DO MÉXICO, 2023).

FIGURA 1.5: Evolução no número de trabalhos científicos publicados relacionados à NPs e MNPs nas últimas duas décadas. Fonte: Autoria própria utilizando o banco de dados Scopus (SCOPUS, 2023).

FIGURA 1.6: Diagrama de fases de temperatura de fusão vs. fração molar de B de uma mistura binária dos componentes hipotéticos A e B. adaptado de: Smith *et al.* 2014.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Classificação geral dos solventes eutéticos profundos (Adaptado de ABBOTT *et al.*, 2007).

TABELA 2.1. Comparação da performance analítica de diferentes sensores enzimáticos baseados em MNPs para determinação de glicose. Adaptado de (KUMAR-KRISHNAN *et al.*, 2017).

TABELA 2.2. Comparação da performance analítica de diferentes sensores para determinação de RB. Adaptado de (GOMES-JUNIOR *et al.*, 2023).

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

AuNPs – Nanopartículas de ouro

ChCl – *Choline chloride* (cloreto de colina)

DES – *Deep Eutectic Solvent* (solvente eutético profundo)

IL – *Ionic Liquid* (líquido iônico)

ISO - *International Organization for Standardization* (Organização Internacional de Normalização)

MNP – Nanopartícula metálica

NM - Nanomaterial

NO – Nano-objeto

RB - Riboflavina

RTILs – *Room Temperature Ionic Liquids* (líquidos iônicos à temperatura ambiente)

U - Ureia

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Apresentação e objetivos do trabalho	1
1.2. Nanopartículas metálicas	2
1.2.1. Definições	2
1.2.2. Contextualização	4
1.2.3. Métodos de síntese de MNPs.....	6
1.3. Solventes eutéticos profundos (DES)	9
1.3.1. Síntese dos solventes eutéticos profundos.....	11
1.3.2. Aplicação dos solventes eutéticos profundos	11
2. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS (MNPS) SINTETIZADOS EM SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS (DES) E SUAS APLICAÇÕES ANALÍTICAS	12
3. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	14
4. REFERÊNCIAS.....	15

1. INTRODUÇÃO

1.1. Apresentação e objetivos do trabalho

No contexto da nanotecnologia, a síntese de nanopartículas metálicas (MNPs) tem tido considerável destaque devido às suas notáveis propriedades físicas e químicas, que NMs podem exibir propriedades óticas, mecânicas, magnéticas, condutividade únicas, que geralmente se distinguem significativamente de materiais com a mesma composição, mas em escalas micro ou macrométricas (SUDHA *et al.*, 2018). Nas últimas duas décadas, houve um crescimento expressivo no número de estudos na área da preparação dessas NMs, envolvendo diversas técnicas, tais como moagem mecânica, ablação à laser, pulverização catódica, pirólise a laser, deposição química em fase de vapor, eletrodeposição, métodos solvotérmicos ou emprego de agentes/reagentes redutores. Entre essas estratégias, as três últimas representam uma parcela significativa dos trabalhos desenvolvidos em conjunto com os DES, conhecidos por serem solventes análogos aos ILs, porém caracterizados, em geral, por alta degradabilidade e baixa toxicidade (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014).

Os DES, reconhecidos por sua capacidade singular de dissolver uma ampla variedade de compostos (ABBOTT *et al.*, 2004; SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014; SÖLDNER; ZACH; KÖNIG, 2019) além da extensa gama de precursores possíveis em seu preparo, gerando solventes com propriedades manipuláveis e termicamente estáveis.

A utilização de surfactantes para evitar a agregação de MNPs é uma prática comum na literatura. No entanto, de acordo com a hipótese de GOMES-JUNIOR *et al.* (2023), é possível que os DES atuem de maneira semelhante a essas moléculas, isolando fisicamente as NPs e, assim, retardando a etapa de crescimento. Desse modo, os DES oferecem um ambiente propício para a síntese controlada de diversas MNPs. Nesse sentido, a modularidade das características das MNPs sintetizadas em solventes eutéticos tem sido explorada na elaboração de sensores eletroquímicos (GOMES-JUNIOR *et al.*, 2023). Esses sensores desempenham um papel crucial em diversas áreas, desde diagnósticos médicos até o monitoramento de contaminantes emergentes em amostras ambientais (BANERJEE *et al.*, 2017).

Portanto, o propósito deste estudo é conduzir uma revisão acerca da síntese de nanopartículas metálicas em solventes eutéticos profundos, bem como explorar algumas de suas aplicações na elaboração de sensores eletroquímicos.

1.2. Nanopartículas metálicas

1.2.1. Definições

O prefixo nano é derivado do Latim *nanus*, que significa anão, denotando algo pequeno, diminuto. Desse modo, quando utilizado junto à uma unidade de medida, o esse prefixo, que é representado pela letra *n*, é igual a um milionésimo do milímetro, ou seja 10^{-9} m. Nesse sentido, para fins de padronização, será empregado o vocabulário estabelecido pela ISO 80004-1:2023 para a nomenclatura de nanotecnologias e suas definições:

1) Escala nanométrica (ou nanoescala): Trata-se de um intervalo compreendido aproximadamente entre 1 e 100 nm;

2) Nanotecnologia: aplicação do conhecimento científico para manipular e controlar a matéria predominantemente dentro da nanoescala, fazendo uso do tamanho e estrutura para obtenção de propriedades distintas quando comparadas com o mesmo material em escala macroscópica;

3) Nanomaterial (NM): caracterizado por apresentar dimensão externa na escala nanométrica ou por ter estrutura interna ou de superfície nessa escala;

4) Nano-Objeto (NO): um NM que pode ter uma, duas ou três dimensões externas na escala nanométrica;

5) Nanopartícula (NP): um NO com todas as três dimensões externas na escala nanométrica (Figura 1.1a). Caso os comprimentos das dimensões do nano-objeto diferirem significativamente, termos como nanofibra ou nanoplaca são preferidos em vez de NP;

6) Nanofibra: um NO com duas dimensões externas semelhantes na escala nanométrica e a terceira significativamente maior (Figura 1.1b). A nomenclatura é alterada para nanobastão caso seja completamente sólida;

7) Nanoplaca: um NO com uma dimensão externa na nanoescala e outras duas dimensões significativamente maiores (Figura 1.1c);

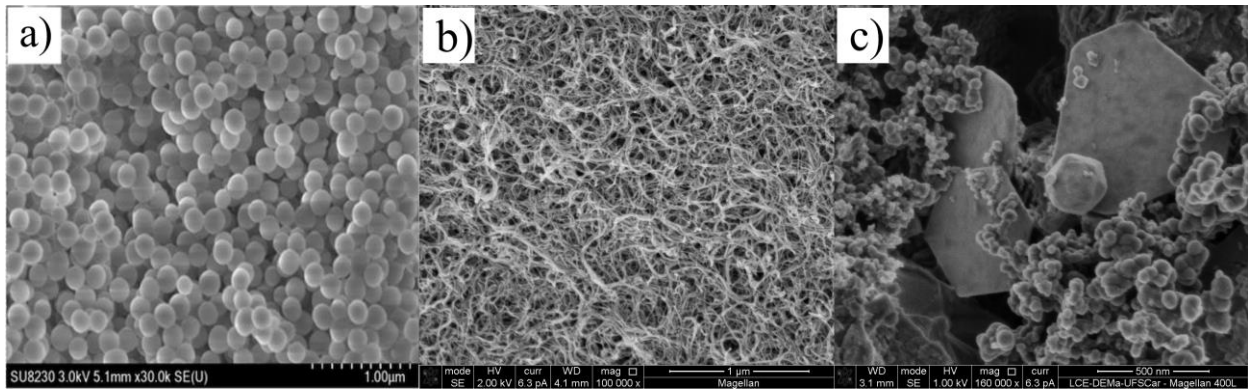


FIGURA 1.1: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de diferentes nano-objetos. a) Nanopartículas de óxido de silício. Fonte: Adaptado de KUMAR-KRISHNAN *et al.*, 2017. b) Nanofibras de carbono com múltiplas paredes. Fonte: Autoria própria, 2023. c) Nanoplacas de ouro. Fonte: Autoria própria, 2023.

8) Nanoestrutura: um material nanoestruturado é uma superfície ou característica interna com ao menos uma dimensão em escala nanométrica;

9) Nanoporo: cavidade com ao menos uma dimensão na nanoescala, capaz de reter gases ou líquidos (Figura 1.2a);

10) Nanocompósito: uma estrutura multifásica em que pelo menos uma das fases tem pelo menos uma dimensão na escala nanométrica (Figura 1.2b).

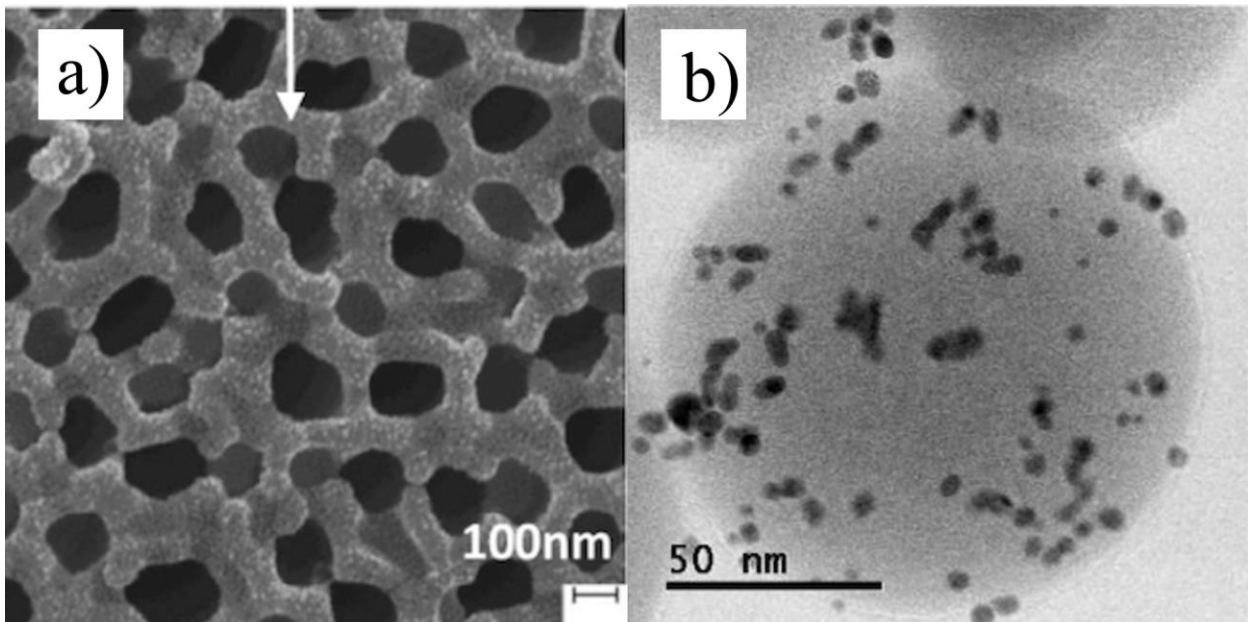


FIGURA 1.2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de diferentes nanoestruturas. a) Alumina nanoporosa. Fonte: XU, Baoxing, 2012. b) Nanocompósito de ouro em óxido de silício. Fonte: KUMAR-KRISHNAN *et al.*, 2017.

1.2.2. Contextualização

O preparo e utilização de NMs não são recentes, existindo desde a antiguidade. São inúmeros os artefatos antigos que empregam materiais nanométricos em sua estrutura, um exemplo de destaque é o cálice de Licurgo, um recipiente luxuoso de vidro que foi produzido pelos romanos no século IV. O vidro é composto por NPs de ouro e de prata com 50 nm de diâmetro distribuídas uniformemente, conferindo um comportamento dicróico para o cálice. Dessa maneira, o vidro torna-se verde jade quando iluminado frontalmente e, quanto iluminado por trás, torna-se vermelho sangue, como mostrado na **Figura 1.3**.



FIGURA 1.3: Fotografias do cálice de Licurgo que reside no Museu Britânico de Londres. Exemplo de propriedades dicróicas de NMs: (a) Iluminação frontal e (b) iluminação por trás. Fonte: (BRITISH MUSEUM, 2023).

Ainda com caráter ornamental, os NMs também foram aplicados na elaboração de pigmentos ao longo da história, o azul Maia (**Figura 1.4**) é um exemplo marcante. Visto que foi inventado entre os séculos IX e X e sua utilização data até próximo ao século XX (JOSÉ-YACAMÁN *et al.*, 1996) O pigmento é composto por uma complexa estrutura nanoporosa do mineral argiloso paligorsquita e corante índigo. Essa composição garante alta resistência à corrosão e elevada estabilidade térmica (SÁNCHEZ DEL RÍO *et al.*, 2011).



FIGURA 1.4: Mural da Batalha, descoberto em Cacaxtla, México. Os pigmentos utilizados são minerais de procedência local e o azul maia, material nanoporoso à base de argila paligorsquita e impregnado com índigo. Fonte: (SECRETARÍA DE CULTURA DO MÉXICO, 2023).

Apesar de a humanidade produzir e utilizar NMs por mais de dezesseis séculos, o desenvolvimento científico desses materiais iniciou-se em meados do século XIX. O trabalho de Michael Faraday apresentado para a *Royal Society of London* em 1857 (FARADAY, 1857) é um dos primeiros trabalhos que cita a produção de partículas de ouro extremamente pequenas, formando uma solução coloidal do que atualmente chamamos de nanopartículas de ouro (AuNPs) obtida pela redução química com fósforo. Além disso, Faraday demonstrou a correlação entre as propriedades óticas dessas suspensões com o tamanho do metal finamente dividido. Ainda que academicamente conhecido, a popularização do conceito dos NMs ocorreu apenas um século depois, resultado do trabalho de Eric Drexler, um engenheiro estadunidense que em 1986 introduziu o termo “nanotecnologia” em seu livro *Engines of Creation* (DREXLER, 1987), com a discussão sobre a possibilidade da criação de maquinários em escala nanométrica que manipulassem átomos e moléculas de modo semelhante a mecanismos biológicos.

Desde então, o campo de estudo da nanotecnologia tem notado uma grande expansão, ao passo que os pesquisadores exploram as propriedades únicas dos NMs e desenvolvem aplicações inovadoras. Por conta disso, alguns ramos de investigação sofreram aumentos expressivos no número de trabalhos publicados ao longo das últimas duas décadas, destacando-se os avanços atingidos na elaboração de NPs, em especial as MNPs, como pode ser observado na **Figura 1.5**.

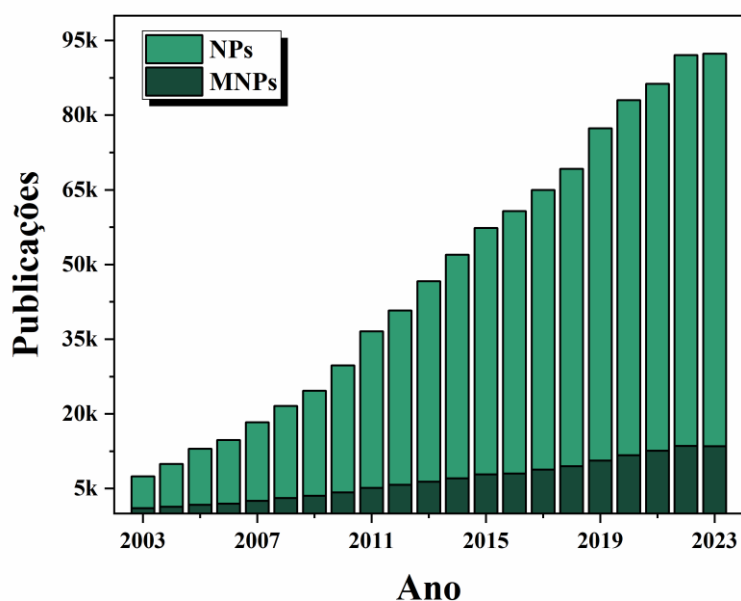


FIGURA 1.5: Evolução no número de trabalhos científicos publicados relacionados à NPs e MNPs nas últimas duas décadas. Fonte: Autoria própria utilizando o banco de dados Scopus (SCOPUS, 2023).

O interesse direcionado às MNPs é justificado por suas excepcionais utilidades em diversas áreas, como: catálise (NARAYANAN; EL-SAYED, 2004), preparo de nanocompósitos (MOURA *et al.*, 2017), diagnóstico e tratamento de doenças (BANERJEE *et al.*, 2017), na optoeletrônica (GRACIAS *et al.*, 2000) e na eletroquímica. De modo geral, as aplicações de MNPs na eletroquímica, especialmente na elaboração de sensores, são notáveis. Isso pois, a elevada razão entre área superficial e o volume, por exemplo, contribuem expressivamente na redução dos limites de detecção destes dispositivos eletroquímicos e, portanto, melhoram a detectabilidade e a sensibilidade do método (TOGHILL; COMPTON, 2010). Além disso, as modificações nos eletrodos com MNPs são frequentemente realizadas por eletrodeposição do metal (KAVAN *et al.*, 1993) ou pela adição em filmes poliméricos (AĞIN, 2016; WONG *et al.*, 2019). Desse modo, no decorrer deste trabalho, serão avaliados e discutidos os principais métodos de síntese de MNPs e suas aplicações na eletroanalítica.

1.2.3. Métodos de síntese de MNPs

Apesar de inúmeros, os métodos de síntese de MNPs podem ser classificados em duas categorias principais, a saber: os métodos *Top down* e *Bottom up*, ou, respectivamente, “de cima pra baixo” e “de baixo pra cima”, em uma tradução livre.

1. *Top down*: Nessa abordagem, os materiais em escala macroscópica são convertidos em NPs por meio de diferentes tratamentos físicos e químicos, como moagem mecânica, ablação à laser ou pulverização catódica. Apesar da conveniência e versatilidade dessas técnicas, geralmente não são indicadas para o preparo de partículas extremamente pequenas. Isto se deve à sensibilidade dos processos a parâmetros físico-químicos específicos na estrutura superficial do material macroscópico (NADAGOUDA; SPETH; VARMA, 2011).

A moagem mecânica é um termo genérico e pode se referir a diversos processos, tais como a fabricação mecânica de ligas, que implica a utilização de pós metálicos, moagem com reação que envolve misturas reativas, e moagem convencional. Apesar das distinções, esses processos basicamente consistem na adição do material a ser moído no moinho de bolas de um material denso (aço inoxidável, por exemplo) em um recipiente e, com agitação mecânica, quebrar gradativamente as partículas do material de interesse (CARREÑO *et al.*, 2008). Destaca-se que o método é muito útil na produção em larga escala de MNPs e é o método indicado para a fabricação de MNPs compostas por dois ou mais metais (RAJPUT, 2015). No entanto, apresenta desafios como a alta demanda de energia, necessidade de moagem por tempos prolongados, a possibilidade de contaminação do produto pelo desgaste das bolas do moinho e dificuldade no controle do tamanho das NPs.

O método de ablação por laser fundamenta-se pela irradiação com um laser pulsante sobre um substrato metálico imerso em uma solução, promovendo a fragmentação do material sólido até a formação de MNPs que são estabilizadas na solução com a formação de uma suspensão coloidal. Com essa metodologia, diversos parâmetros experimentais podem ser avaliados para obtenção de MNPs com as propriedades de interesse, a saber: duração do pulso e comprimento de onda do laser, tempo total de ablação e a composição do meio líquido. Este procedimento apresenta vantagens, como ser uma técnica relativamente simples para a produção coloidal de MNPs com propriedades moduláveis (ABOU EL-NOUR *et al.*, 2010). Porém, a ablação por longos períodos pode provocar a redução da eficiência do método, uma vez que o aumento da concentração de MNPs em solução promove a dispersão da radiação incidente (JAMKHANDI *et al.*, 2019).

A pulverização catódica consiste no bombardeamento de uma matriz condutiva, geralmente metálica, com íons de um gás inerte. Esse bombardeio promove a vaporização de átomos ou moléculas da matriz, os quais são posteriormente depositados em um substrato de interesse, formando filmes finos. O processo ocorre em uma câmara de vácuo, na qual é admitido gás inerte de forma controlada para manter a pressão em condições de trabalho (entre 0,05 e 0,10 mbar) (SWIHART, 2003). A aplicação de altas voltagens acelera os elétrons em direção ao anteparo

metálico. Essas partículas subatômicas colidem continuamente com os átomos do gás injetado, ionizando-os e promovendo a formação de plasma altamente energético. Desse modo, a matéria na superfície da matriz é expelida na forma de vapor difuso e, subsequentemente, depositado no substrato na forma de um fino filme. Esta técnica apresenta vantagens, como alto controle da composição do material depositado (KRUIS; FISSAN; PELED, 1998) e permite fácil controle da espessura do filme depositado (JOHNSON *et al.*, 2016). Porém, cabe ressaltar que, mesmo quando considerados inertes, a natureza química do gás ionizado pode causar impactos nas propriedades do NM depositado (CHANDRA; CHAWLA; AYYUB, 2006).

2. *Bottom up*: Nessas metodologias, as MNPs são produzidas a partir de precursores menores, unindo átomos, moléculas ou até mesmo outras NPs. Desse modo, inicialmente, são formados os “blocos de construção” nanoestruturados, os quais são combinados para a produção das MNPs finais (MUKHERJEE *et al.*, 2001). Dentro desta categoria, podem-se citar métodos como pirólise empregando-se laser, deposição química em fase de vapor, eletrodeposição, técnicas solvotérmicas e emprego de um reagente químico redutor (agente redutor).

A pirólise a laser fundamenta-se na aplicação de lasers para a preparação de MNPs. Dessa maneira, o precursor absorve altas quantidades de energia providas do laser para impulsionar reações de nucleação rápidas e homogêneas, devido ao aquecimento e resfriamento altamente localizado quando comparado ao aquecimento em fornos convencionais (SWIHART, 2003).

O método de deposição química de vapor baseia-se na deposição de um filme delgado do material desejado em uma superfície por meio de reações sequenciais com reagentes na forma de vapor. Entre as vantagens, destaca-se o controle das propriedades das nanoestruturas, como morfologia e estrutura cristalina na superfície, além da durabilidade do filme. Todavia, apresenta desvantagens relacionadas a possíveis riscos químicos devido aos gases precursores tóxicos, corrosivos e explosivos, e a deposição de materiais multicomponentes é desafiadora.

A eletrodeposição de MNPs consiste no processo eletroquímico no qual íons metálicos em solução são depositados em substratos condutoras de interesse, chamadas de eletrodos, por meio da aplicação de uma corrente elétrica externa. Nesse caso, os íons metálicos são reduzidos na superfície do eletrodo. As propriedades das MNPs produzidas por este método dependem grandemente de parâmetros como a densidade de corrente aplicada, tempo de deposição e a composição da solução eletrolítica. O eletrólito escolhido pode ser em meio aquoso, em solventes orgânicos ou em um solvente eutético profundo (DES) (PAUNOVIC; SCHLESINGER, 2006).

O método solvotérmico utilizado no preparo de MNPs na presença de água ou outros solventes como metanol, etanol, poliol ou em DES (YANG *et al.*, 2007). Nestes casos, as reações geralmente são conduzidas em um frasco pressurizado para possibilitar atingir temperaturas superiores à temperatura de ebulição do solvente. Esta técnica apresenta vantagens como a alta qualidade dos cristais produzidos, assim como uma distribuição estreita de tamanho das NPs.

A síntese via redução química baseia-se na redução do sal metálico em um meio adequado, na presença de surfactantes, e utilizando uma variedade de agentes redutores (GUZMÁN; DILLE; GODET, 2009). Este método comumente emprega surfactantes como citrato de sódio ou lauriléter sulfato de sódio para estabilizar as MNPs produzidas. Agentes redutores como borohidreto de sódio e hidrazina são aplicados na síntese NPs de diferentes metais nobres ou não (GOMES-JUNIOR *et al.*, 2023). Apesar de ser um método simples, muito difundido e que pode ser adaptado para diferentes solventes orgânicos ou em meios eutéticos, sua maior limitação está associada a natureza química dos próprios redutores, visto que muitos possuem alta toxicidade, e custo relativamente elevado (ZHANG *et al.*, 2010).

1.3. Solventes eutéticos profundos (DES)

No decorrer das últimas décadas, os líquidos iônicos (ILs) vêm se mostrando relevantes em diversas áreas. Porém, com a finalidade de atender os requisitos da Química verde iniciou-se a busca de ILs mais sustentáveis e que pudessem ter uma vasta aplicabilidade em diferentes processos que demandam o uso desses solventes, como por exemplo, os processos de extração, que têm sido bastante explorados como alternativas aos solventes convencionais que comumente são voláteis e tóxicos.

Neste sentido, Abbott *et al.* (2001) estudaram novos tipos de ILs à temperatura ambiente à base de ácidos de Lewis e sais de amônio quaternário, conhecidos como RTILs (ABBOTT *et al.*, 2001). Com base nesse estudo, em 2003, este mesmo grupo fez a primeira definição formal dos solventes eutéticos profundos (DES). Nesse trabalho, os autores estudaram a formação de misturas eutéticas partindo de precursores à base de sais de amônio quaternário e ureia. Como resultado, os autores observaram a formação de um líquido eutético com temperatura de congelamento igual a 12 °C a partir da combinação de ureia e cloreto de colina na razão molar 2:1. Estes precursores possuem pontos de fusão de 133 °C e 302 °C, respectivamente. Assim, os autores concluíram que houve um profundo decaimento da temperatura de congelamento da mistura eutética quando comparada aos seus precursores de partida.

A partir deste trabalho pioneiro, os DES vêm sendo estudados para diversas aplicações em virtude das suas características físico-químicas que incluem a baixa volatilidade, ponto de fusão próximo ou inferior a temperatura ambiente, a maioria deles são biodegradáveis e de baixa toxicidade, além de apresentarem custos de produção reduzido e maior facilidade de preparo quando comparado aos seus análogos ILs (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014). Por este motivo, os DES apresentam-se como promissores substitutos aos solventes orgânicos convencionais e aos próprios ILs.

Por conta da grande variedade de possíveis precursores, os DES foram inicialmente divididos em quatro classes principais (ABBOTT *et al.*, 2007) com base na fórmula geral Cat^+X^-zY , sendo Cat^+ o cátion de amônio quaternário, X^- a espécie corresponde ao íon haleto do sal de amônio e Y uma base de Lowry ou de Lewis, fator principal da divisão de classes, enquanto z é o número de moléculas de Y. Esta divisão é representada na **Tabela 1.1**.

Tabela 1.1 – Classificação geral dos solventes eutéticos profundos (Adaptado de ABBOTT *et al.*, 2007)

Tipo	Fórmula	Exemplo
I	$Cat^+X^-z (Y = MCl_x)$	M= Zn, Sn, Fe
II	$Cat^+X^-z (Y = MCl_x.H_2O)$	M= Cr, Co, Cu, Ni
III	$Cat^+X^-z (Y = RZ)$	Z=-CONH ₂ , -COOH, -OH
IV	$MCl_x + RZ$	M= Al, Fe, Zn; Z= -COOH e OH

R= Grupo capaz de interagir por ligações de hidrogênio, MCl_x = cloreto metálico

Os DES dos tipos I, II e IV frequentemente são comparados aos líquidos iônicos, visto que esses grupos abrangem os sais imidazólicos com haleto metálicos e cloroaluminatos. Por outro lado, os DES do tipo III são obtidos pela combinação de espécies capazes de interagir por ligações de hidrogênio – ácidos carboxílicos, aminas e álcoois – e sais de amônio quaternário (DOMÍNGUEZ DE MARÍA, 2017; DOMÍNGUEZ DE MARÍA; MAUGERI, 2011).

De modo geral, os DES são obtidos pela combinação de pelo menos dois precursores que devido às interações moleculares formadas durante o processo de fusão (Van der Waals, ligações de hidrogênio entre outras), sofrem um decaimento da temperatura de fusão da mistura formando um líquido próximo a temperatura ambiente. É importante ressaltar que o ponto eutético ocorre para uma proporção específica dos constituintes (LIU *et al.*, 2018), sendo a mesma determinada pelo ponto mínimo do gráfico temperatura de fusão vs. fração molar, como ilustrado na **Figura 1.6**.

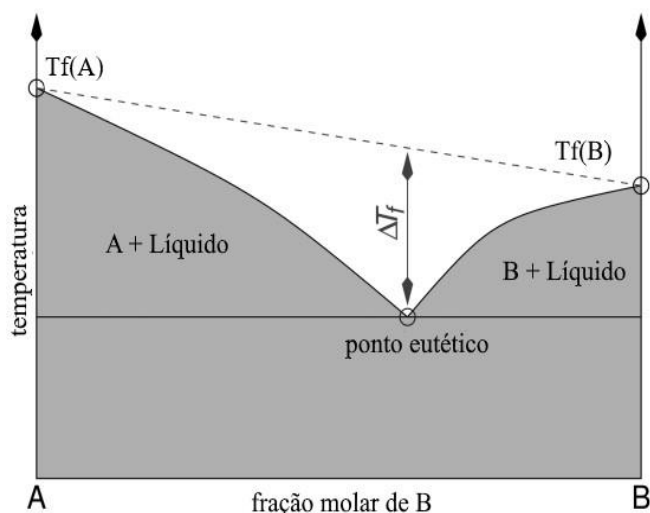


FIGURA 1.6: Diagrama de fases de temperatura de congelamento vs. fração molar de B de uma mistura binária dos componentes hipotéticos A e B. adaptado de: SMITH *et al.* 2014.

1.3.1. Síntese dos solventes eutéticos profundos

Os DES são sintetizados de maneira simples, sendo empregados dois métodos principais de preparação. O primeiro consiste em fundir simultaneamente os dois componentes da mistura, este método é geralmente empregado quando os componentes possuem elevadas temperaturas de fusão. O segundo método, baseia-se em fundir completamente o componente de menor temperatura de fusão e, posteriormente, é feita a adição dos demais componentes. Em ambos os métodos, a agitação e aquecimento são variáveis importantes para obtenção de uma mistura homogênea ((DUARTE *et al.*, 2017; TOMÉ *et al.*, 2018). Outro cuidado a ser tomado durante o preparo desses solventes é o controle da umidade, pois as propriedades como viscosidade e condutividade possuem alta dependência do teor de água em sua composição. Desse modo, o processo de secagem prévia dos precursores e a adição de peneiras moleculares nos frascos de armazenamento destes solventes são adotados na maioria dos casos (RUGGERI *et al.*, 2019; VILKOVÁ; PŁOTKA-WASYLKA; ANDRUCH, 2020).

1.3.2. Aplicação dos solventes eutéticos profundos

Como supracitado, os DES possuem características físico-químicas muito similares aos IL que os habilitam como alternativa para aplicações eletroquímicas e eletroanalíticas (RUGGERI *et al.*, 2019). Além disso, estes solventes possuem capacidade de solubilização de óxidos e sais metálicos (ABBOTT *et al.*, 2004; SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014; SÖLDNER; ZACH; KÖNIG, 2019), sendo aplicados em diversos processos extração e/ou de recuperação de cátions metálicos de interesse. Ademais, em função destas propriedades, os DES são boas alternativas para a síntese de

nanopartículas metálicas, formação de filmes metálicos nas superfícies de eletrodos (BERNASCONI *et al.*, 2017) e, eletropolimerização de polímeros condutores (WANG *et al.*, 2015).

Outras aplicações dos DES consistem em extrair compostos de interesse a partir de matrizes complexas (PITON *et al.*, 2021; ZHU *et al.*, 2017), como aditivos na fase móvel em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (TAN *et al.*, 2016), modificadores de eletrodos de carbono vítreo, eletrodos impressos e outros, e solventes em síntese de compostos orgânicos (HANDY, 2015). Neste sentido, nosso grupo de pesquisa vem trabalhando com solventes eutéticos profundos desde 2019 e alguns artigos com aplicações destes DES como modificadores em eletrodos (AUGUSTO *et al.*, 2022) e em microextrações de corantes já foram publicados (PITON *et al.*, 2021). Além disso, há diversos trabalhos sendo desenvolvidos por alunos de doutorado, mestrado e de iniciação científica em nosso grupo de pesquisa.

2. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS (MNPS) SINTETIZADOS EM SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS (DES) E SUAS APLICAÇÕES ANALÍTICAS

A síntese pioneira de nanopartículas de ouro (AuNPs) em DES foi relatada em 2008 (LIAO *et al.*, 2008). Nesse trabalho, as AuNPs em formato de estrela foram obtidas por redução do ouro do ácido cloroáurico pelo ácido ascórbico em DES, não havendo a necessidade do emprego de agentes surfactantes. Desde então, diversos estudos envolvendo a fabricação de NPs utilizando DES como meio reacional e/ou dispersante vem sendo desenvolvidos, inclusive pelo nosso grupo de pesquisa (GOMES-JUNIOR *et al.*, 2023).

Nesse sentido, (KUMAR-KRISHNAN *et al.*, 2017) evidenciou a relevância das nanoestruturas de dióxido de silício (SiO₂NPs) como matriz para a produção de compósitos com NPs de diversos metais, destacando-se a combinação de AuNPs à essas nanoestruturas. As abordagens tradicionais para a síntese desses materiais envolvem o recozimento (LU *et al.*, 2003), deposição à vácuo (FUJII *et al.*, 2013) e auto-montagem (MCCONNELL *et al.*, 2010). Porém, esses métodos apresentam relativa dificuldade na produção homogênea de NPs. Desse modo, o estudo explora a utilização dos DES como meio para a síntese dessas nanoestruturas, em específico, a funcionalização de SiO₂NPs (diâmetro médio 152 nm) com grupos amina e a posterior deposição superficial de AuNPs (tamanho médio 5,2 nm), atingindo um compósito de Au-SiO₂NPs. Ademais, nesse trabalho é avaliada a aplicação do nanocompósito na elaboração de um sensor eletroquímico para a determinação de glicose, utilizando um eletrodo de carbono vítreo

(GCE) modificado com Au-SiO₂NPs e GOx. O eletrodo produzido demonstrou excelente desempenho na determinação de glicose, com alta sensibilidade, extensa faixa linear e alta seletividade. Os autores atribuíram a melhora do sinal analítico à conjugação no sítio ativo da enzima, fator que possibilita uma conexão eficiente entre o cofator da enzima e o analito quando mediados pelas AuNPs. Na **Tabela 2.1** é apresentado o desempenho do eletrodo elaborado e compara com outros sensores enzimáticos baseados em MNPs para a determinação de glicose.

TABELA 2.1. Comparação da performance analítica de diferentes sensores enzimáticos baseados em MNPs para determinação de glicose. Adaptado de (KUMAR-KRISHNAN *et al.*, 2017).

Biossensor*	Glicose		Sensibilidade ($\mu\text{A L mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	Referência
	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		
GR/CNT/ZnONPs/GOx	10 – 6500	4,5	5,36	(HWA; SUBRAMANI, 2014)
CS/Pd@PtNC/GOx	1000 - 6000	0,2	6,82	(KRISHNAN <i>et al.</i> , 2017)
SiO ₂ /AuNPs/GOx	200 – 7000	0,2	9,69	(KUMAR- KRISHNAN <i>et al.</i> , 2017)

* GR/CNT/ZnONPs/GOx: GCE modificado com GOx imobilizada em um compósito de nanopartículas de óxido de zinco, grafeno e nanotubos de carbono; CS/Pd@PtNC/GOx: GCE modificado com GOx imobilizada em nanocristais de paládio em platina recobertos com quitosana; SiO₂/AuNPs/GOx: GCE modificado com GOx imobilizada em um compósito SiO₂NPs e AuNPs.

Em nossos laboratórios foram sintetizados recentemente nanopartículas ultrapequenas de platina (USPtNPs) com diâmetro médio de 0,204 nm, sendo empregadas na modificação de um eletrodo de carbono vítreo para determinação de riboflavina (RB) em bebidas energéticas comerciais e em fluidos biológicos (GOMES-JUNIOR *et al.*, 2023). O método empregado foi o de redução química do reagente de platina com borohidreto de sódio utilizando o DES composto por ChCl:U (razão molar 1:2) como meio reacional. O método analítico apresentou alta sensibilidade (coeficiente angular da curva analítica), baixa detectabilidade (baixos valores de

LOD e LOQ) e boas seletividade e repetibilidade. O comparativo entre a composição de sensores para a determinação voltamétrica de RB é apresentado na **Tabela 2.2**.

TABELA 2.2. Comparação da performance analítica de diferentes sensores para determinação de RB. Adaptado de (GOMES-JUNIOR *et al.*, 2023).

Sensores*	RB		Sensibilidade ($\mu\text{A L mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	Referência
	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		
44-DABP	0,013 – 7,09	$8,5 \times 10^{-3}$	27,54	(DUNG DANG <i>et al.</i> , 2011)
R-CoP/GCN	0,06 – 3468,8	$1,0 \times 10^{-3}$	1,27	(SHANMU GAM <i>et al.</i> , 2022)
USPtNPs-DES/MWCNT	0,02 – 1,2	$1,8 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^3$	(GOMES-JUNIOR <i>et al.</i> , 2023)

* 44-DABP: GCE modificado com 4,4-diaminobenzofenona; R-CoP/GCN: GCE modificado com nitreto de carbono grafítico encrustado com rutênio dopado com fosfeto de cobalto; USPtNPs-DES/MWCNT: GCE modificado com USPtNPs sintetizadas em DES e nanotubos de carbono de múltiplas paredes.

3. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Em suma, este trabalho proporcionou uma revisão sobre a síntese de nanopartículas metálicas (MNPs) em solventes eutéticos profundos (DES) e suas aplicações em sensores eletroquímicos. O estudo contemplou as MNPs desde sua origem histórica até os avanços mais recentes, destacando seu crescente interesse em áreas como o diagnóstico médico e monitoramento ambiental. A categorização dos métodos de síntese, com ênfase da utilidade dos DES, foi abordada, avaliando suas vantagens e aplicações. Ademais, foram observados estudos de caso envolvendo a determinação de glicose e riboflavina empregando sensores modificados e demonstrando como a utilização de MNPs sintetizadas em DES promovem o aumento da performance eletroquímica dos eletrodos.

Baseado no caráter preliminar dos estudos desenvolvidos na produção de MNPs em DES e de suas propriedades, espera-se que futuramente um maior número de rotas sintéticas e parâmetros sejam avaliados. Dessa maneira, a área da nanotecnologia voltada a produção de sensores eletroquímicos envolvendo a aplicação de MNPs sintetizadas em DES apresenta um futuro promissor

4. REFERÊNCIAS

- ABBOTT, Andrew P.; BALLANTYNE, Andrew; HARRIS, Robert C.; JUMA, Jamil A.; RYDER, Karl S. A Comparative Study of Nickel Electrodeposition Using Deep Eutectic Solvents and Aqueous Solutions. *Electrochimica Acta*, [S. l.], v. 176, p. 718–726, 2015. DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2015.07.051.
- ABBOTT, Andrew P.; BARRON, John C.; RYDER, Karl S.; WILSON, David. Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations. *Chemistry – A European Journal*, [S. l.], v. 13, n. 22, p. 6495–6501, 2007. a. DOI: 10.1002/CHEM.200601738.
- ABBOTT, Andrew P.; BOOTHBY, David; CAPPER, Glen; DAVIES, David L.; RASHEED, Raymond K. Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, [S. l.], v. 126, n. 29, p. 9142–9147, 2004. DOI: 10.1021/JA048266J
- ABBOTT, Andrew P.; CAPPER, Glen; DAVIES, David L.; MUNRO, Helen L.; RASHEED, Raymond K.; TAMBYRAJAH, Vasuki. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains. *Chemical Communications*, [S. l.], v. 1, n. 19, p. 2010–2011, 2001. DOI: 10.1039/B106357J.
- ABBOTT, Andrew P.; CAPPER, Glen; DAVIES, David L.; RASHEED, Raymond K.; TAMBYRAJAH, Vasuki. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, [S. l.], n. 1, p. 70–71, 2003. DOI: 10.1039/B210714G.
- ABBOTT, Andrew P.; CAPPER, Glen; MCKENZIE, Katy J.; RYDER, Karl S. Electrodeposition of zinc–tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, [S. l.], v. 599, n. 2, p. 288–294, 2007. b. DOI: 10.1016/J.JELECHEM.2006.04.024.
- ABOU EL-NOUR, Kholoud M. M.; EFTAIHA, Ala'a; AL-WARTHAN, Abdulrhman; AMMAR, Reda A. A. Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, [S. l.], v. 3, n. 3, p. 135–140, 2010. DOI: 10.1016/J.ARABJC.2010.04.008.
- AĞIN, Fatma. Electrochemical Determination of Amoxicillin on a Poly(Acridine Orange) Modified Glassy Carbon Electrode. *Analytical Letters*, [S. l.], v. 49, n. 9, p. 1366–1378, 2016. DOI: 10.1080/00032719.2015.1101602.
- AUGUSTO, Karen Kenlder de Lima; PITON, Gabriela Rizzo; GOMES-JÚNIOR, Paulo Cardoso; LONGATTO, Gustavo Patelli; DE MORAES, Fernando Cruz; FATIBELLO-FILHO, Orlando. Enhancing the electrochemical sensitivity of hydroquinone using a hydrophobic deep eutectic solvent-based carbon paste electrode. *Analytical Methods*, [S. l.], v. 14, n. 20, p. 2003–2013, 2022. DOI: 10.1039/D2AY00473A.
- BANERJEE, Kaushik; DAS, Satyajit; CHOUDHURY, Pritha; GHOSH, Sarbari; BARAL, Rathindranath; CHOUDHURI, Soumitra Kumar. A Novel Approach of Synthesizing and Evaluating the Anticancer Potential of Silver Oxide Nanoparticles in vitro. *Chemotherapy*, [S. l.], v. 62, n. 5, p. 279–289, 2017. DOI: 10.1159/000453446.
- BERNASCONI, R.; PANZERI, G.; ACCOGLI, A.; LIBERALE, F.; NOBILI, L.; MAGAGNIN, L. Electrodeposition from Deep Eutectic Solvents. *Progress and Developments in Ionic Liquids*, [S. l.], 2017. DOI: 10.5772/64935.
- BRITISH MUSEUM. The Lycurgus Cup. Disponível em: <<https://www.britishmuseum.org/collection/search?title=The%20Lycurgus%20Cup>>. Acesso em: 24 janeiro 2023.

CARREÑO, Nefalí L. V.; GARCIA, Irene T. S.; SANTOS, Luís P. S.; FABBRO, Maria T.; KEYSON, Dawy; LEITE, Edson R.; LONGO, Elson; FAJARDO, Humberto V.; PROBST, Luiz F. D. Nanocompósitos cerâmicos a partir do processo de moagem mecânica de alta energia. *Química Nova*, [S. l.], v. 31, 2008. DOI: 10.1590/S0100-40422008000500004.

CHANDRA, R.; CHAWLA, A. K.; AYYUB, P. Optical and structural properties of sputter-deposited nanocrystalline Cu₂O films: Effect of sputtering gas. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, [S. l.], v. 6, n. 4, p. 1119–1123, 2006. DOI: 10.1166/JNN.2006.176.

DOMÍNGUEZ DE MARÍA, Pablo. Ionic Liquids, Switchable Solvents, and Eutectic Mixtures. *The Application of Green Solvents in Separation Processes*, [S. l.], p. 139–154, 2017. DOI: 10.1016/B978-0-12-805297-6.00006-1.

DOMÍNGUEZ DE MARÍA, Pablo; MAUGERI, Zaira. Ionic liquids in biotransformations: from proof-of-concept to emerging deep-eutectic-solvents. *Current Opinion in Chemical Biology*, [S. l.], v. 15, n. 2, p. 220–225, 2011. DOI: 10.1016/J.CBPA.2010.11.008.

DREXLER, Eric. *Engines of creation: the coming era of nanotechnology*. [s.l.] : Anchor, 1987.

DUARTE, Ana Rita C.; FERREIRA, Ana Sofia D.; BARREIROS, Susana; CABRITA, Eurico; REIS, Rui L.; PAIVA, Alexandre. A comparison between pure active pharmaceutical ingredients and therapeutic deep eutectic solvents: Solubility and permeability studies. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, [S. l.], v. 114, p. 296–304, 2017. DOI: 10.1016/J.EJPB.2017.02.003.

DUNG DANG, Thi My; TUYET LE, Thi Thu; FRIBOURG-BLANC, Eric; CHIEN DANG, Mau. The influence of solvents and surfactants on the preparation of copper nanoparticles by a chemical reduction method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, [S. l.], v. 2, n. 2, p. 025004, 2011. DOI: 10.1088/2043-6262/2/2/025004.

FARADAY, Michael. X. The Bakerian Lecture. —Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, [S. l.], v. 147, p. 145–181, 1857. DOI: 10.1098/RSTL.1857.0011.

FERRAZ, Ricardo; BRANCO, Luís C.; PRUDÊNCIO, Cristina; NORONHA, João Paulo; PETROVSKI, Željko. Ionic Liquids as Active Pharmaceutical Ingredients. *ChemMedChem*, [S. l.], v. 6, n. 6, p. 975–985, 2011. DOI: 10.1002/CMDC.201100082.

FUJII, Syuji; YOKOYAMA, Yuichi; MIYANARI, Yuki; SHIONO, Takafumi; ITO, Masanori; YUSA, Shin-ichi; NAKAMURA, Yoshinobu. Micrometer-sized gold–silica Janus particles as particulate emulsifiers. *Langmuir*, [S. l.], v. 29, n. 18, p. 5457–5465, 2013. DOI: 10.1021/LA400697A.

GOMES-JUNIOR, Paulo Cardoso; DE LIMA AUGUSTO, Karen Kenlderi; LONGATTO, Gustavo Patelli; DE OLIVEIRA GONÇALVES, Renan; SILVA, Tiago Almeida; CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes; FATIBELLO-FILHO, Orlando. Ultrasmall platinum nanoparticles synthesized in reline deep eutectic solvent explored towards the voltammetric sensing of riboflavin in beverages and biological fluids. *Sensors and Actuators B: Chemical*, [S. l.], v. 395, p. 134489, 2023. DOI: 10.1016/J.SNB.2023.134489.

GRACIAS, D. H.; TIEN, J.; BREEN, T. L.; HSU, C.; WHITESIDES, G. M. Forming electrical networks in three dimensions by self-assembly. *Science*, [S. l.], v. 289, n. 5482, p. 1170–1172, 2000. DOI: 10.1126/SCIENCE.289.5482.1170.

GUZMÁN, Maribel G.; DILLE, Jean; GODET, Stephan. Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity. *Int J Chem Biomol Eng*, [S. l.], v. 2, n. 3, p. 104–111, 2009.

HANDY, Scott. *Deep Eutectic Solvents in Organic Synthesis. Ionic Liquids - Current State of the Art*, [S. l.], 2015. DOI: 10.5772/59254.

HWA, Kuo-Yuan; SUBRAMANI, Boopathi. Synthesis of zinc oxide nanoparticles on graphene–carbon nanotube hybrid for glucose biosensor applications. *Biosensors and Bioelectronics*, [S. l.], v. 62, p. 127–133, 2014. DOI: 10.1016/J.BIOS.2014.06.023

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). ISO 80004-1:2023- Nanotechnologies – Vocabulary — Part 1: Core vocabulary. Disponível em <<https://www.iso.org/standard/79525.html>>. Acesso em: 24 janeiro 2023.

JAMKHANDE, Prasad Govindrao; GHULE, Namrata W.; BAMER, Abdul Haque; KALASKAR, Mohan G. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. DOI: 10.1016/J.JDDST.2019.101174

Journal of Drug Delivery Science and Technology, [S. l.], v. 53, p. 101174, 2019. DOI: 10.1016/J.JDDST.2019.101174.

JOHNSON, G. E.; MOSER, T.; ENGELHARD, M.; BROWNING, N. D.; LASKIN, J. Fabrication of electrocatalytic Ta nanoparticles by reactive sputtering and ion soft landing. *Journal of Chemical Physics*, [S. l.], v. 145, n. 17, 2016. DOI: 10.1063/1.4966199.

JOSÉ-YACAMÁN, M.; RENDÓN, Luis; ARENAS, J.; PUCHE, Mari Carmen Serra. Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material. *Science*, [S. l.], v. 273, n. 5272, p. 223–225, 1996. DOI: 10.1126/SCIENCE.273.5272.223.

KAVAN, Ladislav; O'REGAN, Brian; KAY, Andreas; GRÄTZEL, Michael. Preparation of TiO₂ (anatase) films on electrodes by anodic oxidative hydrolysis of TiCl₃. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, [S. l.], v. 346, n. 1–2, p. 291–307, 1993. DOI: 10.1016/0022-0728(93)85020-H.

KRISHNAN, Siva Kumar; PROKHOROV, Evgen; BAHENA, Daniel; ESPARZA, Rodrigo; MEYYAPPAN, M. Chitosan-covered Pd@ Pt core–shell nanocubes for direct electron transfer in electrochemical enzymatic glucose biosensor. *ACS omega*, [S. l.], v. 2, n. 5, p. 1896–1904, 2017. DOI: 10.1021/ACSOMEGA.7B00060.

KRUIS, F. Einar; FISSAN, Heinz; PELED, Aaron. Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications—a review. *Journal of Aerosol Science*, [S. l.], v. 29, n. 5, p. 511–535, 1998. DOI: 10.1016/S0021-8502(97)10032-5.

KUMAR-KRISHNAN, Siva; GARCIA, M. Guadalupe-Ferreira; PROKHOROV, E.; ESTEVEZ-GONZÁLEZ, M.; PÉREZ, Ramiro; ESPARZA, Rodrigo; MEYYAPPAN, M. Synthesis of gold nanoparticles supported on functionalized nanosilica using deep eutectic solvent for an electrochemical enzymatic glucose biosensor. *Journal of Materials Chemistry B*, [S. l.], v. 5, n. 34, p. 7072–7081, 2017. DOI: 10.1039/C7TB01346A.

LEE, Jae Seung. Deep eutectic solvents as versatile media for the synthesis of noble metal nanomaterials. *Nanotechnology Reviews*, [S. l.], v. 6, n. 3, p. 271–278, 2017. DOI: 10.1515/NTREV-2016-0106.

LIAO, Hong-Gang *et al.* Shape-Controlled Synthesis of Gold Nanoparticles in Deep Eutectic Solvents for Studies of Structure–Functionality Relationships in Electrocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, [S. l.], v. 47, n. 47, p. 9100–9103, 2008. DOI: 10.1002/ANIE.200803202.

LIONETTO, Francesca; TIMO, Alessia; FRIGIONE, Mariaenrica. Curing kinetics of epoxy-deep eutectic solvent mixtures. *Thermochimica Acta*, [S. l.], v. 612, p. 70–78, 2015. DOI: 10.1016/J.TCA.2015.05.004.

LIU, Yang; FRIESEN, J. Brent; MCALPINE, James B.; LANKIN, David C.; CHEN, Shao Nong; PAULI, Guido F. Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives. *Journal of Natural Products*, [S. l.], v. 81, n. 3, p. 679–690, 2018. DOI: 10.1021/ACS.JNATPROD.7B00945.

LU, Yu; XIONG, Hui; JIANG, Xuchuan; XIA, Younan; PRENTISS, Mara; WHITESIDES, George M. Asymmetric dimers can be formed by dewetting half-shells of gold deposited on the surfaces of spherical oxide colloids. *Journal of the American Chemical Society*, [S. l.], v. 125, n. 42, p. 12724–12725, 2003. DOI: 10.1021/JA0373014.

MCCONNELL, Marla D.; KRAEUTLER, Matthew J.; YANG, Shu; COMPOSTO, Russell J. Patchy and multiregion janus particles with tunable optical properties. *Nano letters*, [S. l.], v. 10, n. 2, p. 603–609, 2010. DOI: 10.1021/NL903636R.

MOURA, D.; SOUZA, M. T.; LIVERANI, L.; RELLA, G.; LUZ, G. M.; MANO, J. F.; BOCCACCINI, A. R. Development of a bioactive glass-polymer composite for wound healing applications. *Materials Science and Engineering: C*, [S. l.], v. 76, p. 224–232, 2017. DOI: 10.1016/J.MSEC.2017.03.037.

MUKHERJEE, P. *et al.* Fungus-Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Immobilization in the Mycelial Matrix: A Novel Biological Approach to Nanoparticle Synthesis. *Nano Letters*, [S. l.], v. 1, n. 10, p. 515–519, 2001. DOI: 10.1021/NL0155274.

NADAGOUDA, Mallikarjuna N.; SPETH, Thomas F.; VARMA, Rajender S. Microwave-Assisted Green Synthesis of Silver Nanostructures. *Accounts of Chemical Research*, [S. l.], v. 44, n. 7, p. 469–478, 2011. DOI: 10.1021/AR1001457.

NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution. *Nano Letters*, [S. l.], v. 4, n. 7, p. 1343–1348, 2004. DOI: 10.1021/NL0495256.

PAUNOVIC, Milan; SCHLESINGER, Mordechai. *Fundamentals of electrochemical deposition*. [s.l.] : john wiley & sons, 2006.

PITON, Gabriela R.; AUGUSTO, Karen K. L.; SANTOS, Daniel A.; FATIBELLO-FILHO, Orlando. Spectrophotometric Determination of Allura Red AC and Tartrazine in Food Products Using Hydrophobic Deep Eutectic Solvents as an Environmentally Sustainable Micro-Extractor. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, [S. l.], v. 32, n. 3, p. 564–571, 2021. a. DOI: 10.21577/0103-5053.20200210.

PITON, Gabriela R.; AUGUSTO, Karen K. L.; WONG, Ademar; MORAES, Fernando C.; FATIBELLO-FILHO, Orlando. A Novel Electrochemical Glassy Carbon Electrode Modified with Carbon Black and Glyceline Deep Eutectic Solvent within a Crosslinked Chitosan Film for Simultaneous Determination of Acetaminophen and Diclofenac. *Electroanalysis*, [S. l.], v. 33, n. 11, p. 2351–2360, 2021. b. DOI: 10.1002/ELAN.202100325.

RAJPUT, Namita. Methods of preparation of nanoparticles-a review. *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, [S. l.], v. 7, n. 6, p. 1806, 2015.

RUGGERI, S. *et al.* Chemical and electrochemical properties of a hydrophobic deep eutectic solvent. *Electrochimica Acta*, [S. l.], v. 295, p. 124–129, 2019. DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2018.10.086.

SÁNCHEZ DEL RÍO, Manuel; DOMÉNECH, Antonio; DOMÉNECH-CARBÓ, María Teresa; VÁZQUEZ DE AGREDOS PASCUAL, María Luisa; SUÁREZ, Mercedes; GARCÍA-ROMERO, Emilia. Chapter 18 - The Maya Blue Pigment. Em: GALÀN, Emilio; SINGER, Arieh (org.). *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. Developments in Clay Science*[s.l.]: Elsevier, 2011. v. 3p. 453–481. DOI: 10.1016/B978-0-444-53607-5.00018-9.

SCOPUS. Disponível em: <https://www.scopus.com>. Acesso em: 24 janeiro 2023.

SECRETARÍA DE CULTURA DO MÉXICO. Murales de Cacaxtla: imágenes milenarias que resguardan el pasado de Mesoamérica. Disponível em: <https://www.gob.mx/cultura/articulos/murales-de-cacaxtla-imagenes-milenarias-que-resguardan-el-pasado-de-mesoamerica?idiom=es>. Acesso em: 24 janeiro 2023.

SHANMUGAM, Ragurethinam; KOVENTHAN, Chelliah; CHEN, Shen-Ming; HUNG, Weisen. A portable Ru-decorated cobalt phosphide on graphitic carbon nitride sensor: An effective electrochemical evaluation method for vitamin B2 in the environment and biological samples. *Chemical Engineering Journal*, [S. l.], v. 446, p. 136909, 2022. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136909.

SHENG, Qinglin; LIU, Ruixiao; ZHENG, Jianbin. Prussian blue nanospheres synthesized in deep eutectic solvents. *Nanoscale*, [S. l.], v. 4, n. 21, p. 6880–6886, 2012. DOI: 10.1039/C2NR31830J.

SMITH, Emma L.; ABBOTT, Andrew P.; RYDER, Karl S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, [S. l.], v. 114, n. 21, p. 11060–11082, 2014. DOI: 10.1021/CR300162P.

SÖLDNER, Anika; ZACH, Julia; KÖNIG, Burkhard. Deep eutectic solvents as extraction media for metal salts and oxides exemplarily shown for phosphates from incinerated sewage sludge ash. *Green Chemistry*, [S. l.], v. 21, n. 2, p. 321–328, 2019. DOI: 10.1039/C8GC02702A.

SWIHART, Mark T. Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, [S. l.], v. 8, n. 1, p. 127–133, 2003. DOI: 10.1016/S1359-0294(03)00007-4.

SUDHA, Parappurath N.; SANGEETHA, Kirubanandam; VIJAYALAKSHMI, Kumar; BARHOUM, Ahmed. Chapter 12 - Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market. Em: BARHOUM, Ahmed; MAKHLOUF, Abdel Salam Hamdy (org.). *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*. Micro and Nano Technologies[s.l.]: Elsevier, 2018. p. 341–384. DOI: 10.1016/B978-0-323-51254-1.00012-9.

TAN, Ting; ZHANG, Mingliang; WAN, Yiqun; QIU, Hongdeng. Utilization of deep eutectic solvents as novel mobile phase additives for improving the separation of bioactive quaternary alkaloids. *Talanta*, [S. l.], v. 149, p. 85–90, 2016. DOI: 10.1016/J.TALANTA.2015.11.041.

TOGHILL, Kathryn E.; COMPTON, Richard G. Metal Nanoparticle Modified Boron Doped Diamond Electrodes for Use in Electroanalysis. *Electroanalysis*, [S. l.], v. 22, n. 17–18, p. 1947–1956, 2010. DOI: 10.1002/ELAN.201000072.

TOMÉ, Luciana I. N.; BAIÃO, Vanessa; DA SILVA, Wanderson; BRETT, Christopher M. A. Deep eutectic solvents for the production and application of new materials. *Applied Materials Today*, [S. l.], v. 10, p. 30–50, 2018. DOI: 10.1016/J.APMT.2017.11.005.

VILKOVÁ, Mária; PŁOTKA-WASYLKA, Justyna; ANDRUCH, Vasil. The role of water in deep eutectic solvent-base extraction. *Journal of Molecular Liquids*, [S. l.], v. 304, p. 112747, 2020. DOI: 10.1016/J.MOLLIQ.2020.112747.

WAGLE, Durgesh V.; ZHAO, Hua; BAKER, Gary A. Deep eutectic solvents: Sustainable media for nanoscale and functional materials. *Accounts of Chemical Research*, [S. l.], v. 47, n. 8, p. 2299–2308, 2014. DOI: 10.1021.

WANG, Sha; PENG, Xinwen; ZHONG, Linxin; JING, Shuangshuang; CAO, Xuefei; LU, Fachuang; SUN, Runcang. Choline chloride/urea as an effective plasticizer for production of cellulose films. *Carbohydrate Polymers*, [S. l.], v. 117, p. 133–139, 2015. DOI: 10.1016/J.CARBPOL.2014.08.113.

YANG, Yong; MATSUBARA, Shigemasa; XIONG, Liangming; HAYAKAWA, Tomokatsu; NOGAMI, Masayuki. Solvothermal Synthesis of Multiple Shapes of Silver Nanoparticles and Their SERS Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, [S. l.], v. 111, n. 26, p. 9095–9104, 2007. DOI: 10.1021/JP068859B.

ZHANG, Qiu-li; YANG, Zhi-mao; DING, Bing-jun; LAN, Xin-zhe; GUO, Ying-juan. Preparation of copper nanoparticles by chemical reduction method using potassium borohydride. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, [S. l.], v. 20, p. s240–s244, 2010. DOI: 10.1016/S1003-6326(10)60047-7.

ZHU, Shuqiang; LIU, Dongling; ZHU, Xinyue; SU, Along; ZHANG, Haixia. Extraction of illegal dyes from red chili peppers with cholinium-based deep eutectic solvents. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, [S. l.], v. 2017, 2017. DOI: 10.1155/2017/2753752.