

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO
COM SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO HIDROFÓBICO
E SUA APLICAÇÃO VOLTAMÉTRICA”**

Karen Kenlderi de Lima Augusto*

Dissertação apresentada ao PPGQ da UFSCar
como parte dos requisitos para obtenção do
título de MESTRA EM QUÍMICA, área de
concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientador: Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho

*bolsista CAPES

**São Carlos – SP
2021**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Karen Kenlderi de Lima Augusto, realizada em 01/03/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho (UFSCar)

Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes (UFSCar)

Prof. Dr. Lúcio Angnes (USP)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Dedico este trabalho,

*À minha mãe, Leda, por não medir esforços para me ajudar,
por sempre manter a esperança e me fazer enxergar cada
vez mais longe.*

*As minhas irmãs, Sayo e Sam, por sempre terem acreditado
em mim e por todo apoio.*

*À minha grande amiga de infância, Maria Caroliny, que
sempre me apoiou e me acompanhou nos momentos mais
importantes da minha vida.*

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, nunca teria chegado aonde cheguei se ele não estivesse cuidando de mim. Obrigada Deus.

Agradeço imensamente à minha família pelas orações, pela torcida, pela esperança, por sempre acreditarem em mim e sempre me acompanharem.

Agradeço à minha amiga Maria Caroliny e a sua família que sempre se fizeram presente em minha vida, sempre me apoiaram e cuidaram tão bem de mim.

Ao Josenilton por todo o apoio nesses anos, por todo o companheirismo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho, pelos seus ensinamentos, paciência e apoio durante o mestrado acadêmico. Muito obrigada professor, todo o conhecimento adquirido neste período jamais será esquecido.

À Gabriela e Helena pela amizade, por todo o companheirismo, vocês tornaram os meus dias mais fáceis.

Agradeço ao Dr. Anderson Martin dos Santos pela paciência e prontidão em sempre ajudar em laboratório e ao Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes pela disponibilidade em ajudar nas discussões deste trabalho.

Agradeço a todos os meus colegas do LABBES e da UFSCar pela amizade, pela ajuda e pelos momentos de descontração.

Agradeço também ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar e a todos os professores pelo suporte necessário para a realização desta etapa.

Por fim, agradeço as agências de fomento CNPq, CAPES e FAPESP, que tornaram possível a realização deste trabalho. Em especial a CAPES pela bolsa concedida.

LISTA DE ABREVIATURAS

α – parâmetro retirado da medida da capacitância sendo atribuído como a rugosidade do eletrodo

ΔE_p – diferença entre os potenciais de pico

ΔE_s – incremento de potencial

μ – micro (10^{-6})

v – velocidade de varredura de potencial

a – amplitude

A – ampère

ChCl – cloreto de colina

cm^3 – centímetros cúbicos

CPE – eletrodo de pasta de carbono (do inglês *Carbon paste electrode*)

CPE – elemento de fase constante (do inglês *Constant phase element*)

CV – voltametria cíclica (do inglês *Cyclic voltammetry*)

DecA – ácido decanóico

DCE – eletrodo gotejante de carbono (do inglês *Dropping carbon electrode*)

DES – solvente eutético profundo (do inglês *Deep eutectic solvent*)

DME – eletrodo gotejante de mercúrio (do inglês *Dropping mercury electrode*)

DodecA – ácido dodecanóico

EIS – espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês *Electrochemical impedance spectroscopy*)

E_{pa} – potencial de pico anódico

E_{pc} – potencial de pico catódico

f – frequência

FTIR-ATR – espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier com acessório de reflexão total atenuada (do inglês *Fourier-transform infrared spectroscopy – attenuated total reflectance*)

H₂Q – hidroquinona

HBA – acceptor de prótons da ligação de hidrogênio (do inglês *Hydrogen bond acceptor*)

HBD – doador de prótons da ligação de hidrogênio (do inglês *Hydrogen bond donor*)

HDES – Solvente eutético profundo hidrofóbico (do inglês *Hydrophobic deep eutectic solvent*)

IL – líquido iônico (do inglês *Ionic liquid*)

I_p – corrente de pico

I_{pa} – corrente de pico anódica

I_{pc} – corrente de pico catódica

k_{app} – constante aparente de transferência de elétrons

k^0 – constante heterogênea de transferência de elétrons

L – Litro

LOD – Limite de detecção (do inglês *Limit of detection*)

LOQ – Limite de quantificação (do inglês *Limit of quantification*)

MEV – microscopia eletrônica de varredura

mol – Quantidade de substância

n – número de elétrons

NADES – solvente eutético profundo natural (do inglês *Natural deep eutectic solvent*)

OctOH – 1-octanol

pH – potencial hidrogeniônico

R_{ct} – resistência de transferência de carga

RSD – desvio padrão relativo

R_s – resistência da solução

RTIL – Líquido iônico à temperatura ambiente (do inglês *Room temperature ionic liquid*)

SWV – voltametria de onda quadrada (do inglês *Square wave voltammetry*)

TBABr – brometo de tetrabutilamônio

THEDES – solvente eutético profundo terapêutico (do inglês *Therapeutic deep eutectic solvent*)

UV-Vis – Ultravioleta-visível

V – Volt

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Os 12 critérios para um solvente ser considerado verde	2
TABELA 2 – Classificação geral dos solventes eutéticos profundos, utilizando como exemplo um haleto metálico de cloro (MCl_x) ^a	10
TABELA 3 – Composição em massa dos aglutinantes nas pastas de carbono	29
TABELA 4 – Propriedades dos HDES preparados	35
TABELA 5 – Dados de corrente e potencial de pico obtidos por ciclo voltametria para os eletrodos de pasta de carbono.....	43
TABELA 6 – Parâmetros obtidos através da técnica EIS para os eletrodos de pasta de carbono em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando H_2Q $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	47
TABELA 7 – Dados de corrente de pico obtidos para a oxidação da H_2Q em eletrodos modificados com diferentes HDES	52
TABELA 8 – Otimização dos parâmetros de SWV para a detecção de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2Q em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	60
TABELA 9 – Comparação entre os parâmetros analíticos obtidos utilizando o eletrodo proposto à base de HDES e outros eletrodos presentes na literatura para determinação de H_2Q	70
TABELA 10 – Estudo de repetibilidade inter-dias para determinação voltamétrica da H_2Q em diferentes concentrações	72
TABELA 11 – Resultados obtidos na determinação de H_2Q em cremes dermatológicos	73
TABELA 12 – Resultados de adição e recuperação obtidos para a determinação de H_2Q em cremes dermatológicos utilizando o método voltamétrico proposto	74

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Principais precursores utilizados na síntese de líquidos iônicos.	5
FIGURA 2 – Representação genérica da formação de um líquido iônico. Fonte: Figura adaptada de Clare et. al. ²⁷ .	5
FIGURA 3 – Diagrama de fases com ponto eutético para a mistura de ChCl e ureia, na respectiva razão molar 1:2.	8
FIGURA 4 – Principais precursores utilizados na síntese dos DES do tipo III.	11
FIGURA 5 – Esquema para a formação da ligação de hidrogênio entre HBA e HBD, a partir de brometo de tetrabutilamônio e ácido octanóico na respectiva razão molar 1:2.	12
FIGURA 6 – Representação da fórmula estrutural da hidroquinona (H ₂ Q).	22
FIGURA 7 – Preparo dos solventes eutéticos profundos hidrofóbicos.	28
FIGURA 8 – Esquema de montagem e preparo dos eletrodos de pasta de carbono.	29
FIGURA 9 – Procedimento de preparo das amostras de creme dermatológico.	30
FIGURA 10 – Solventes eutéticos profundos hidrofóbicos (a) TBABr:OctA, (b) TBABr:DecA e (c) OctOH:DodecA.	34
FIGURA 11 – Espectros de infravermelho obtidos para o HDES formado por TBABr e DecA (—) e para os precursores: TBABr (—) e ácido decanóico (—).	36
FIGURA 12 – Voltamogramas cíclicos obtidos com os eletrodos (a) Nujol® (—), HDES 1,5 (—), HDES 3,0 (—), HDES 4,5 (—), HDES 6,0 (—) e HDES 7,5 (—), (b) HDES 9,0 (—) e (c) HDES 15,0 (—). Em uma solução de H ₂ Q 1,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ em tampão acetato 0,1 mol L ⁻¹ . Velocidade de varredura de potencial (v) de 25 mV s ⁻¹ .	43
FIGURA 13 – Gráfico de I _{pa} em função de cada um dos eletrodos de pasta de carbono.	45

- FIGURA 14 – (a) diagramas de Nyquist obtidos para os eletrodos Nujol® (□), HDES 1,5 (○), HDES 3,0 (Δ), HDES 4,5 (∇), HDES 6,0 (◇) e HDES 7,5 (▷) e (b) voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos Nujol® (—), HDES 1,5 (—), HDES 3,0 (—), HDES 4,5 (—), HDES 6,0 (—) e HDES 7,5 (—) em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ contendo H₂Q com concentração de 5,0×10⁻³ mol L⁻¹. Inserido: O circuito equivalente proposto. Velocidade de varredura (ν) 25 mV s⁻¹. 46
- FIGURA 15 – Voltamogramas de onda quadrada obtidos em diferentes concentrações de H₂Q (a) 5,0×10⁻⁴ mol L⁻¹, (b) 1,0×10⁻³ mol L⁻¹ e (c) 2,0×10⁻³ mol L⁻¹ em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹. Para os eletrodos de pasta de carbono preparados com os HDES: TBABr:OctA (—), TBABr:DecA (—) e OctOH:DodecA (—). Parâmetros de SWV: $f = 30$ Hz, $\Delta E_s = 5,0$ mV e $a = 70$ mV. 51
- FIGURA 16 – Gráfico da corrente de pico anódica (I_{pa}) em função da concentração de H₂Q obtido para cada um dos eletrodos modificados com os diferentes HDES (■) TBABr:OctA, (●) TBABr:DecA e (▲) OctOH:DodecA. 52
- FIGURA 17 – Imagens obtidas por MEV para (a.I) e (a.II) grafite em pó, ampliação: 5000x e 25000x, respectivamente; (b.I) e (b.II) eletrodo Nujol®, ampliação: 5000x e 25000x, respectivamente; (c.I) e (c.II) eletrodo HDES 6,0, ampliação: 5000x e 25000x, respectivamente. 55
- FIGURA 18 – Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura (10 a 250 mV s⁻¹) para (a) Nujol® e (b) HDES 6,0 em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ com H₂Q 1,0×10⁻³ mol L⁻¹. 57
- FIGURA 19 – Gráfico de I_{pa} vs. raiz quadrada da velocidade de varredura de potenciais para os eletrodos Nujol® e HDES 6,0. 58
- FIGURA 20 – Gráfico de logaritmo de I_{pa} vs. logaritmo da velocidade de varredura de potenciais para os eletrodos Nujol® e HDES 6,0. 59

- FIGURA 21 – Estudo do efeito da acidez do meio em (a) voltamogramas de onda quadrada obtidos para H_2Q $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes pH (3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 e 9,0) para o eletrodo HDES 6,0. Inserido gráfico de I_{pa} vs. pH. E em (b) gráfico linear de E_{pa} vs. pH. Condições de SWV: $f = 30 \text{ Hz}$, $\Delta E_s = 5,0 \text{ mV}$ e $a = 70 \text{ mV}$ 61
- FIGURA 22 – Reação de oxidação da H_2Q a *p*-benzoquinona envolvendo 2 prótons e 2 elétrons. 62
- FIGURA 23 – Gráfico de E_{pa} vs. pH para H_2Q com concentração igual a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando o eletrodo HDES 6,0, obtido através da técnica de SWV. Condições de SWV: $f = 30 \text{ Hz}$, $\Delta E_s = 5,0 \text{ mV}$ e $a = 70 \text{ mV}$ 63
- FIGURA 24 – Soluções de H_2Q em diferentes pH do eletrólito suporte. 64
- FIGURA 25 – Espectros no UV-Vis para H_2Q $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes valores de pH (3,0 a 12,0) em solução tampão Britton-Robinson $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ 65
- FIGURA 26 – Estudo do efeito da acidez do meio em (a) voltamograma de onda quadrada para a H_2Q com concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes pH (3,74, 4,74 e 5,74) utilizando tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) gráfico de I_{pa} vs. pH. Condições de SWV: $f = 30 \text{ Hz}$, $\Delta E_s = 5,0 \text{ mV}$ e $a = 70 \text{ mV}$ 66
- FIGURA 27 – Voltamogramas de onda quadrada para (a) $5,0 \times 10^{-4}$ (b) $1,0 \times 10^{-3}$ (c) $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2Q em tampões Britton-Robinson (—) e acetato (—) e uma solução fosfato (—). Condições de SWV: $f = 30 \text{ Hz}$, $\Delta E_s = 5,0 \text{ mV}$ e $a = 70 \text{ mV}$ 68
- FIGURA 28 – Voltamogramas de SW obtidos para o eletrodo HDES 6,0 em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH=4,74) contendo diferentes concentrações de H_2Q ($1,5 \times 10^{-5}$ a $2,04 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Inserido: curva analítica correspondente. Condições de SWV: $f = 30 \text{ Hz}$, $\Delta E_s = 5,0 \text{ mV}$ e $a = 70 \text{ mV}$ 69
- FIGURA 29 – Voltamograma de SW obtido no estudo de repetibilidade intra-dia para o eletrodo HDES 6,0 em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para diferentes

concentrações de H₂Q ($5,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹). Condições de SWV: $f = 30$ Hz, $\Delta E_s = 5,0$ mV e $a = 70$ mV. 71

RESUMO

ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO HIDROFÓBICO E SUA APLICAÇÃO VOLTAMÉTRICA: Neste trabalho de dissertação foi proposto o emprego de solvente eutético profundo hidrofóbico para a modificação de eletrodos de pasta de carbono. Diferentes HDES foram preparados, a partir dos ácidos graxos: octanóico, decanóico e dodecanóico e brometo de tetrabutilamônio e 1-octanol. As condutividades elétricas e os teores de água destes HDES foram determinados, sendo os HDES e seus precursores caracterizados por FTIR(ATR). O eletrodo modificado com o HDES TBABr:DecA (1:2 mol/mol) foi o que apresentou melhor desempenho entre as modificações estudadas, e, portanto, este solvente foi selecionado como modificador/aglutinante no preparo das pastas de carbono. O eletrodo modificado foi caracterizado morfológicamente, constatando-se alterações morfológicas provenientes da agregação do HDES na pasta. O desempenho eletroanalítico dos eletrodos foram avaliados e caracterizados empregando-se as técnicas de voltametria cíclica e de onda quadrada. Ademais, foram feitos estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica, usando a hidroquinona como sonda eletroquímica. Foram realizados estudos de otimização da quantidade de HDES na pasta, acidez do meio, tipo de eletrólito suporte e parâmetros instrumentais da técnica voltamétrica de onda quadrada. Nos estudos por impedância foram obtidos menores valores de R_{ct} (322 Ω) e, maiores valores de k^0 e k_{app} , $1,42 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ e $1,65 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, respectivamente, para o eletrodo com a modificação proposta. Empregando-se a técnica voltamétrica de onda quadrada, a curva analítica para hidroquinona foi linear no intervalo de concentrações de $1,50 \times 10^{-5}$ a $2,04 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, com limites de detecção e quantificação de $4,59 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,53 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Em estudos de repetibilidade (inter- e intra-dias) e, de interferentes em potencial, o método proposto se mostrou preciso e seletivo. A exatidão do método foi avaliada pela determinação de hidroquinona em cremes dermatológicos. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos empregando-se o método comparativo por espectrofotometria na região do UV-Vis.

Palavras-chave: solventes verdes; solvente eutético profundo hidrofóbico; eletrodo de pasta de carbono; eletroanalítica.

ABSTRACT

MODIFIED CARBON PASTE ELECTRODE WITH HYDROPHOBIC DEEP EUTECTIC SOLVENT AND ITS VOLTAMMETRIC APPLICATION: In this work, the use of hydrophobic deep eutectic solvent was proposed for the modification of carbon paste electrodes. Different HDES were prepared using fatty acids: octanoic, decanoic, and dodecanoic acids, and tetrabutylammonium bromide, and 1-octanol. The electrical conductivities and the water content of these HDES were determined, and the HDES and their precursors were characterized by FTIR(ATR). The HDES TBABr:DecA (1:2 mol/mol) showed better electroanalytical performance in modifying the proposed electrode, therefore was selected as a modifier/ binder in the preparation of carbon pastes. The modified electrode was morphologically characterized and, it was observed changes in its morphology resulting from the incorporation of HDES in the carbon paste. The electroanalytical performance of the electrodes was evaluated and characterized using cyclic and square wave voltammetry. Moreover, electrochemical impedance spectroscopy studies were carried out using hydroquinone as the electrochemical probe. Studies were carried out to optimize the amount of HDES in the pastes, pH, support electrolyte type, and instrumental parameters of the square wave voltammetry technique. In studies by electrochemical impedance spectroscopy, lower values of R_{ct} (322 Ω), and higher values of k^0 e k_{app} , $1.42 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ e $1.65 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, respectively, were obtained for the modified electrode. Using square wave voltammetry technique, the analytical curve for hydroquinone was linear in the concentration range of 1.50×10^{-5} to $2.04 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, with limits of detection and quantification of $4.59 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ and $1.53 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, respectively. In repeatability studies (inter and intra-days) and, potential interference, the proposed method showed to be precise and selective. The accuracy of the proposed method was evaluated by determining hydroquinone in dermatologic creams. The results were compared with those obtained using the comparative method by UV-Vis spectrophotometry.

Keywords: green solvents; hydrophobic deep eutectic solvent; carbon paste electrode; electroanalysis.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Solventes verdes	1
1.2 Líquidos iônicos	4
1.3 Solventes eutéticos profundos.....	7
1.3.1 Solventes eutéticos profundos hidrofóbicos	13
1.3.2 Preparo dos solventes eutéticos.....	14
1.3.3 Aplicação dos solventes eutéticos profundos	16
1.4 Eletrodos de pasta de carbono.....	17
1.4.1 Composição e preparo das pastas de carbono.....	19
1.4.2 Eletrodos de pasta de carbono modificados.....	20
1.5 Hidroquinona.....	21
CAPITULO 2	23
2. OBJETIVOS.....	23
2.1 Objetivo geral.....	23
2.2 Objetivos específicos	23
CAPÍTULO 3	24
3. PARTE EXPERIMENTAL	24
3.1 Reagentes e soluções	24
3.2 Instrumentação e materiais.....	25
3.3 Procedimentos	27

3.3.1	Preparo dos HDES	27
3.3.2	Preparo dos eletrodos de pasta de carbono	28
3.3.3	Preparo das soluções das amostras de cremes dermatológicos.....	30
3.4	Procedimentos analíticos.....	31
CAPÍTULO 4		34
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1	Características dos solventes eutéticos profundos hidrofóbicos.....	34
4.2	Caracterização dos HDES por FTIR (ATR)	35
4.3	Caracterização eletroquímica e morfológica do eletrodo de pasta de carbono modificado com HDES	41
4.3.1	Efeito da concentração de HDES nas pastas de carbono sobre a resposta voltamétrica.....	41
4.3.2	Caracterização dos eletrodos de pasta de carbono por espectroscopia de impedância eletroquímica.....	45
4.3.3	Efeito dos diferentes HDES na composição da pasta de carbono ..	50
4.3.4	Caracterização morfológica	54
4.4	Estudo da velocidade de varredura de potenciais e cálculo da área eletroativa	56
4.5	Otimização dos parâmetros de onda quadrada.....	60
4.6	Estudo da acidez do meio e do tipo de eletrólito suporte utilizado	60
4.7	Curva analítica para determinação de H ₂ Q	68
4.8	Estudos de repetibilidade e seletividade	71
4.9	Determinação de hidroquinona em cremes dermatológicos	73

CAPÍTULO 5	76
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	76
CAPÍTULO 6	78
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78
ANEXO I.....	90

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1 Solventes verdes

Com a introdução do conceito química verde no início dos anos 1990¹, a preocupação com a utilização de solventes orgânicos considerados altamente tóxicos, voláteis, reativos e inflamáveis que causam impactos negativos tanto ao ser humano quanto ao meio ambiente, trouxe a necessidade de buscar alternativas de solventes sustentáveis denominados verdes^{2,3}.

O desenvolvimento de solventes considerados sustentáveis tem recebido destaque em diversos grupos de pesquisa, onde são propostas a elaboração de solventes biodegradáveis que podem ser substitutos promissores aos tradicionalmente utilizados, mas considerados tóxicos, solventes orgânicos^{2,4-8}. Diversos grupos têm avaliado novas possibilidades de materiais e reagentes que possam ser utilizados de forma a garantir o máximo de eficiência atômica, não agredir o meio ambiente e o analista e que não gerem uma grande quantidade de resíduos ao final do processo^{4,5,9-12}. Além de substituírem os habituais solventes orgânicos, os novos solventes biodegradáveis, aliados a outros materiais, podem ter características importantes na modificação e melhoria de vários procedimentos e/ou materiais^{10,13,14}.

Assim, em 2013, Gu e Jérôme¹⁵, propuseram os 12 critérios para um solvente ser considerado verde com o objetivo de auxiliar no desenvolvimento ou preparação de novos solventes biodegradáveis. Esses 12 critérios estão indicados na TABELA 1:

TABELA 1 – Os 12 critérios para um solvente ser considerado verde

Crítérios a serem avaliados	Descrição
Disponibilidade	os novos solventes a serem considerados verdes precisam estar disponíveis em larga escala;
Preço	solventes verdes devem apresentar preços atrativos de forma a garantir a sua aplicação nos processos químicos;
Reciclabilidade	depois de ser utilizado em procedimentos químicos, um solvente verde precisa ser reciclado por meio de procedimentos sustentáveis;
Pureza	o uso de solventes puros é aconselhado, evitando desta forma etapas extras de purificação, garantindo uma maior economia de energia;
Síntese	solventes sustentáveis devem ser preparados de forma simples, evitando altos consumos de energia e reagentes, e apresentar alta eficiência atômica;
Toxicidade	os solventes devem apresentar toxicidade negligenciável para eliminar riscos ao analista que irá manuseá-los e evitar riscos ao meio ambiente;
Biodegradabilidade	os solventes verdes devem ser biodegradáveis e não produzirem subprodutos tóxicos;

Desempenho	o solvente sustentável proposto deve apresentar desempenho semelhante ou até mesmo superior quando comparado aos solventes convencionais;
Estabilidade	devem ser termicamente e quimicamente estáveis;
Flamabilidade	por questões de segurança, principalmente durante o manuseio, os novos solventes não devem ser inflamáveis;
Armazenamento	um solvente verde deve ser fácil de armazenar e, atender as legislações para ser transportado com segurança seja por meios terrestres, aéreos ou marítimos;
Renovável	uso de matéria prima renovável para a produção dos solventes verdes é bastante importante.

Entretanto, ressalta-se a dificuldade no desenvolvimento de um solvente ideal, o qual atenda a todos os requisitos de um solvente sustentável. Portanto, é destacado que para um solvente ser considerado verde é necessário acompanhar todas as suas etapas, desde a síntese do novo solvente até o descarte final deste solvente preparado, e comparar o quão sustentável o solvente proposto é quando comparado aos solventes já existentes, os quais pretende-se substituir^{2,15}.

Serão apresentados dois tipos de solventes que têm sido bastante utilizados e discutidos como solventes verdes, a saber: os líquidos iônicos (ILs) e os solventes eutéticos profundos (DES), sendo destacadas suas potencialidades como solventes verdes e várias outras aplicabilidades, como

por exemplo, nos processos de extração e separação de analitos de interesse e aplicações eletroanalíticas. Ademais, serão discutidas as principais diferenças em relação ao conceito de solventes sustentáveis entre esses dois tipos de solventes.

1.2 Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos (ILs) foram relatados pela primeira vez em 1914 por Paul Walden. Na época, Walden sintetizou o IL, nitrato de etilamônio, a partir da reação entre etilamina e ácido nítrico concentrado, resultando em um líquido com ponto de fusão igual a 12 °C¹⁶⁻¹⁸.

Os ILs foram definidos como líquidos formados por sais fundidos de cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos, tendo uma temperatura de fusão menor de 100 °C. Esta temperatura de fusão os diferencia dos sais clássicos fundidos que apresentam altas temperatura de fusão, como por exemplo os sais seguintes: NaNO₃, LiCl e NaCl, que apresentam temperaturas de fusão da ordem de 300, 600 e 800 °C, respectivamente^{19,20}.

Os líquidos iônicos também podem ser descritos como líquidos iônicos à temperatura ambiente (RTILs), sendo definidos como os líquidos iônicos que apresentam ponto de fusão próximo ou abaixo da temperatura ambiente. O primeiro líquido iônico, proposto por Walden, é um exemplo de RTIL o qual apresentou temperatura de fusão de 12 °C^{20,21}. Os RTILs são amplamente utilizados devido à sua característica principal de serem líquidos a temperatura ambiente, podendo assim, serem aplicados em diversos procedimentos²¹⁻²³.

Na síntese dos ILs, os cátions mais comumente utilizados são os de alquilamônio, alquifosfônio, N-alquilpiridina e N-N-dialquilimidazólio, e entre os ânions se destacam os haletos²⁴⁻²⁶. Na FIGURA 1 são apresentados alguns dos principais precursores utilizados no preparo dos ILs.

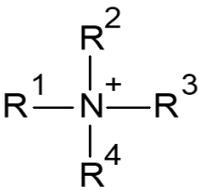
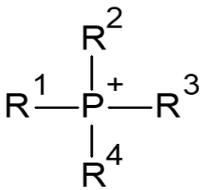
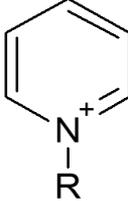
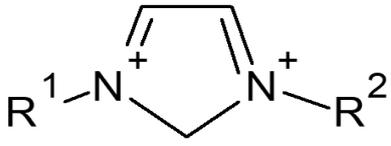
Cátions					
					
Alquilamônio	Alquilfosfônio	N-Alquilpiridina	N,N-dialquilimidazólio		
Ânions					
Br ⁻	Cl ⁻	I ⁻	SbF ₆ ⁻	BF ₄ ⁻	PF ₆ ⁻

FIGURA 1 – Principais precursores utilizados na síntese de líquidos iônicos.

Na FIGURA 2 é ilustrado um esquema genérico para a reação entre o cátion imidazólio com um sal genérico, MCl_4 , para a formação do IL, sendo o sal do cátion coordenado com o ânion do sal MCl_4^{27} .

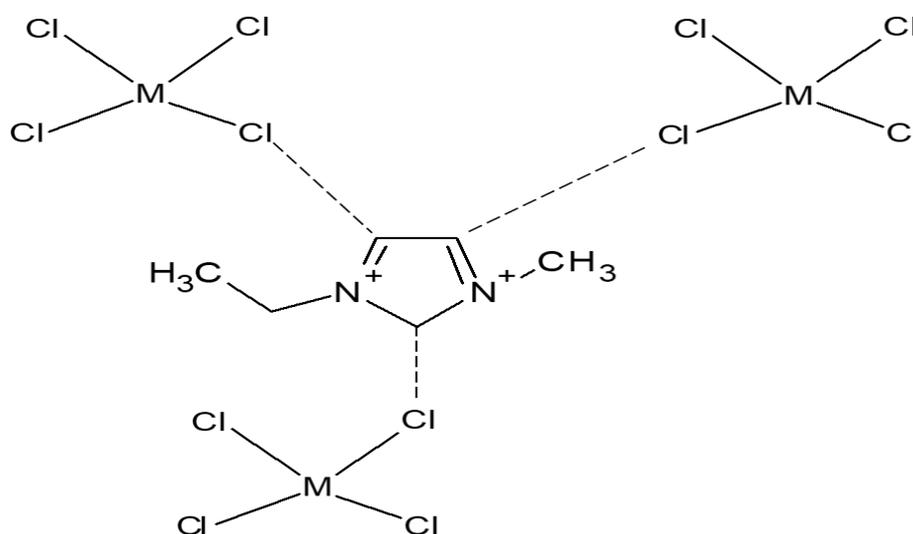


FIGURA 2 – Representação genérica da formação de um líquido iônico. Fonte: Figura adaptada de Clare *et. al.*²⁷.

Os líquidos iônicos estão organizados em gerações, de acordo com características químicas e físicas que apresentam e, conforme demandas, principalmente relacionadas com a estabilidade desses líquidos, cada geração foi sendo aperfeiçoada surgindo uma nova, sendo então conhecidas três gerações de ILs²⁸.

A primeira geração dos ILs foi caracterizada na década de 1960 e, era compreendida principalmente por líquidos iônicos formados por dialquilimidazólio e alquilpiridina e ânions de haletos metálicos, como os ânions à base de alumínio (AlCl_4^-). Entretanto, essa geração era considerada instável em água e no ar. Assim, devido à instabilidade desses ILs, eles foram pouco aplicados, surgindo nos anos 1990, a segunda geração de ILs, que são considerados estáveis em ar e em água. Nesta geração destacou-se o uso de ânions mais estáveis ao ar e água, como BF_6^- , NO_3^- , PF_6^- . Por fim, na terceira geração a partir dos anos 2000, introduziu-se os ILs considerados biodegradáveis. Eles são constituídos por componentes naturais como por exemplo os aminoácidos e os ácidos carboxílicos²⁹⁻³².

Os ILs apresentam características importantes, destacando-se alta estabilidade química e térmica, baixa pressão de vapor, além de alta condutividade. Em adição, eles têm a vantagem de serem produzidos com diferentes características – viscosidade, densidade, condutividade, entre outras – de acordo com o tipo e composição dos reagentes que são utilizados na síntese³³. Logo, esses líquidos têm-se apresentado como promissores em várias aplicações como extração e separação de analitos em meio aquoso³⁴⁻³⁶, modificação de eletrodos³⁷⁻³⁹, membranas para separação e captura de gases⁴⁰⁻⁴⁴, catálise^{45,46}, dentre outros.

Entretanto, apesar dessa extensa aplicação, alguns autores têm questionado se os ILs são realmente tão sustentáveis como esperado^{47,48}. De

acordo com os princípios da química verde, um determinado solvente só pode ser considerado verde se apresentar um conjunto de características pré-estabelecidas, como descrito anteriormente (TABELA 1)^{9,49}.

É relatado que a começar pela síntese, esses solventes não têm se mostrado tão verdes quanto parecem³³. Por exemplo, necessita-se de grandes quantidades de solventes para conseguir formar tais líquidos, além de que no processo de síntese, em alguns casos, são necessárias etapas de purificação, dessa forma o tempo de preparo é considerado longo. Além disso, justamente pela característica referente a estabilidade, esses líquidos podem apresentar-se como pouco biodegradáveis tendo uma maior persistência no ambiente^{33,48}.

Neste cenário, em que se coloca em dúvida se os ILs são realmente verdes considerando-se todo o processo desde a síntese até a sua aplicação, emergiram os chamados solventes eutéticos profundos (DES) com a promessa de serem solventes verdes quando comparados aos seus análogos ILs.

1.3 Solventes eutéticos profundos

Os solventes eutéticos profundos, DES, surgiram em meio a trabalhos desenvolvidos por Abbot *et al.* (2001). Na ocasião, o grupo preparou RTILs a base de sais de amônio quaternários e ácidos de Lewis, onde investigaram a influência dos substituintes de cadeia lateral dos sais de amônio e do metal do ácido de Lewis nas propriedades dos líquidos formados. Os autores buscaram uma forma de substituir os ILs, formados por imidazólio e alumínio, introduzindo novos solventes formados a partir de sais de amônio, que são considerados mais baratos que os cátions de imidazólio, e cloretos de outros sais metálicos que são considerados mais estáveis à umidade como o $ZnCl_2$ e $SnCl_2$ ⁵⁰.

Posteriormente, em 2003, o mesmo grupo de pesquisa (Abbot *et al.* 2003) publicou o primeiro trabalho utilizando os solventes eutéticos profundos, a partir de uma mistura eutética combinando ureia e cloreto de colina, que apresentou um profundo decaimento no ponto de fusão, quando comparada aos precursores iniciais⁵¹, FIGURA 3.

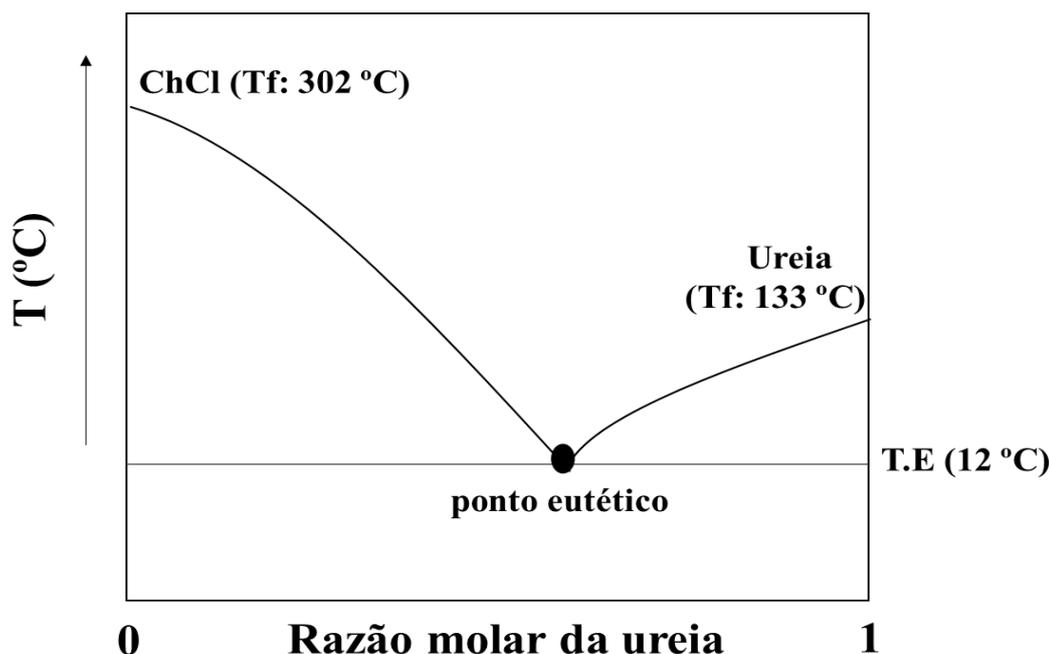


FIGURA 3 – Diagrama de fases com ponto eutético para a mistura de ChCl e ureia, na respectiva razão molar 1:2.

A FIGURA 3 mostra genericamente o diagrama de fases para o DES formado a partir de cloreto de colina e ureia na razão molar 1 (ChCl) e 2 (Ureia) apresentando o ponto eutético que caracteriza a formação do DES. Este DES apresentou ponto de fusão igual a 12 °C (ponto eutético), ocorrendo assim um abaixamento da temperatura de fusão quando comparado aos seus precursores que apresentam ponto de fusão de 302 e 133 °C, respectivamente, cloreto de colina e ureia.

A partir disso, os DES foram então classificados como sendo líquidos formados por pelo menos dois constituintes capazes de se associarem através

de ligações de hidrogênio formando uma mistura eutética caracterizada pelo abaixamento no ponto de fusão quando comparada aos componentes iniciais. Quando os precursores interagem, em razões molares específicas, formando as ligações de hidrogênio, existe um ponto no qual os precursores tornam-se líquidos simultaneamente, esse ponto é conhecido como ponto eutético que é caracterizado por um decaimento do ponto de fusão^{19,52}.

Os DES surgiram como análogos aos ILs, porém apresentam propriedades importantes fazendo com que estes solventes sejam vistos como biodegradáveis. Algumas características importantes destacadas na literatura consideram o fato dos DES não serem voláteis, serem fáceis de preparar, não serem inflamáveis, a síntese destes solventes muitas vezes é feita a partir de componentes naturais reforçando a biodegradabilidade deste solvente, além de que, requerem poucas quantidades de reagentes no seu preparo e basicamente todos os reagentes utilizados são incorporados no preparo do DES (100 % de eficiência atômica) em contraste aos seus análogos, líquidos iônicos^{33,53,54}.

Os DES podem ser classificados de acordo com a fórmula geral¹⁹:



sendo que Cat^+ pode ser qualquer cátion de amônio, fosfônio ou sulfônico. Dentre os cátions utilizados, os provenientes de sais de amônio quaternário são os mais destacados (exemplo: cloreto de colina e brometo de tetrabutylamônio). A espécie X^- é uma base de Lewis, geralmente é um ânion haleto e Y é um ácido de Bronsted ou Lewis, z refere-se ao número de moléculas de Y ^{19,33,55}.

A partir da fórmula geral citada, estes solventes estão divididos em 4 tipos principais¹⁹ de acordo com a TABELA 2:

TABELA 2 – Classificação geral dos solventes eutéticos profundos, utilizando como exemplo um haleto metálico de cloro (MCl_x)^a

Tipo	Fórmula	Exemplo
I	$Cat^+ Y^- zMCl_x$	M = Zn, Fe, Sn, Al
II	$Cat^+ Y^- zMCl_{x.y}H_2O$	M = Cr, Co, Cu, Ni
III	$Cat^+ Y^- zRY^b$	Y = CONH ₂ , COOH, OH
IV	$MCl_x + RY^b$	M = Al, Fe, Zn; Y = COOH e OH

^a Adaptado de Smith *et al.* (2014)¹⁹.

^b R = radical com grupos doadores de prótons da ligação de hidrogênio.

Os DES do tipo I, II e IV muitas vezes são considerados como semelhantes aos líquidos iônicos, pois nessa classe estão presentes, por exemplo, os ILs de sais de imidazólio com haletos metálicos e cloroaluminatos¹⁹.

Os DES do tipo III são formados pela mistura de componentes conhecidos como HBA (do inglês *Hydrogen bond acceptor*) que é um acceptor de prótons da ligação de hidrogênio e por um componente conhecido como doador de prótons da ligação de hidrogênio, HBD (do inglês *Hydrogen bond donor*). Os HBAs mais utilizados são os sais quaternários de amônio, com destaque para cloreto de colina e sais de tetrabutilamônio, exemplo o cloreto e o brometo de tetrabutilamônio. Entre os HBDs, destacam-se ácidos graxos, amidas e álcoois, como exemplo ácido decanóico, ureia e etilenoglicol^{33,53}. A FIGURA 4 mostra alguns dos principais HBA e HBD, além dos já citados, destacados na literatura para a formação dos DES do tipo III.

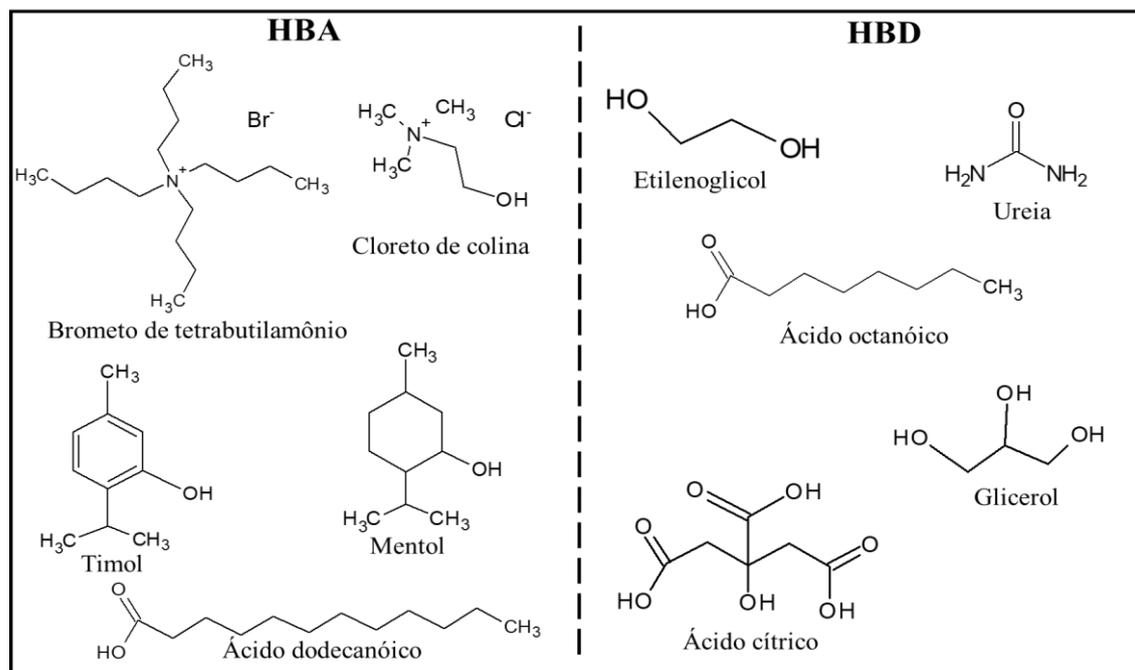


FIGURA 4 – Principais precursores utilizados na síntese dos DES do tipo III.

Como os sais de amônio quaternários têm sido bastante utilizados para o preparo dos DES, o mecanismo proposto para a formação da ligação de hidrogênio entre HBA e HBD consiste na formação da ligação de hidrogênio que se dá entre o contra íon do sal de amônio quaternário com o hidrogênio ácido presente na estrutura do HBD. Na FIGURA 5 é apresentado um possível esquema que elucida a formação da ligação de hidrogênio, de acordo com trabalhos apresentados na literatura^{33,56}.

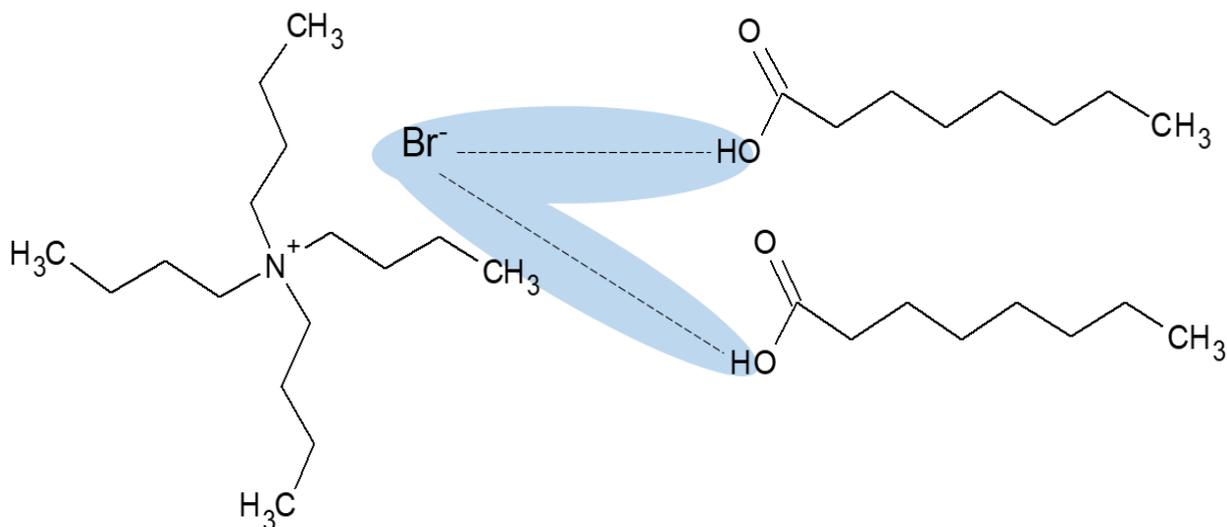


FIGURA 5 – Esquema para a formação da ligação de hidrogênio entre HBA e HBD, a partir de brometo de tetrabutilamônio e ácido octanóico na respectiva razão molar 1:2.

Os solventes do tipo III têm sido os mais utilizados justamente pela possibilidade do HBA e HBD serem obtidos de fontes naturais, agregando ainda mais a característica de solventes verdes aos DES^{19,53}. Assim, os DES do tipo III foram tema de estudo desta dissertação.

Os DES ainda podem ser subdivididos em grupos mais específicos, como: NADES, THEDES e HDES⁵⁵.

Os NADES são constituídos apenas por precursores naturais, como exemplo os que são formados por açúcares e aminoácidos, reforçando a biodegradabilidade destes tipos de solventes⁵⁷. Os THEDES surgiram com propósitos na área farmacêutica, sendo compostos por pelo menos uma substância que seja um princípio ativo^{58,59}. E por fim os HDES que são sintetizados através de precursores hidrofóbicos, como exemplo, ácidos graxos, álcoois de cadeia longa e sais de amônio quaternários. Os HDES surgiram em meio a necessidade de aplicação em processos de extração^{60,61}. Os HDES foram tema de estudo nesta dissertação.

1.3.1 Solventes eutéticos profundos hidrofóbicos

Quando surgiram os solventes eutéticos eram considerados hidrofílicos, ou seja, miscíveis com a água, sendo assim, apesar de serem bastante aplicados, eles possuíam algumas limitações principalmente em procedimentos de extração e separação, pois estes DES não seriam capazes de formar fases distintas em processos de extração em fase aquosa, dificultando assim a separação do analito de interesse da fase aquosa para a fase eutética^{53,60,62}.

Então, em 2015, van Osch *et. al.*⁶⁰ prepararam pioneiramente os chamados solventes eutéticos profundos hidrofóbicos (HDES). Na ocasião, os HDES foram preparados utilizando como HBD o ácido decanóico e, como HBA, diferentes tipos de sais de amônio quaternários. O intuito principal do trabalho foi preparar solventes hidrofóbicos que pudessem ser utilizados em processos de extração e separação. Desta forma, avaliaram os efeitos do tamanho da cadeia carbônica de cada sal de amônio quaternário em relação a hidrofobicidade do HDES e, avaliaram também, o equilíbrio que era estabelecido entre fase eutética e fase aquosa durante procedimentos de extração⁶⁰.

Desde então os HDES vêm sendo aplicados por vários grupos de pesquisa em diferentes processos de extração e separação, principalmente aliado ao fato de que os solventes eutéticos são considerados solventes biodegradáveis^{63,64}.

Piton *et. al.* (2020)⁶⁵ avaliaram a aplicação de dois HDES formados a partir de brometo de tetrabutilamônio como HBA e, os ácidos octanóico ou decanóico como HBD, em um procedimento de microextração dos corantes Tartrazina e Allura Red em amostras de alimentos.

Florindo *et. al.* (2018)⁶⁶ prepararam solventes eutéticos hidrofóbicos a partir de ácidos graxos, e os utilizaram na extração do Bisfenol A de amostras de água. Além disso, estudaram a estabilidade destes novos HDES à base de ácidos graxos em água, empregando-se a técnica de RMN, sendo importante esta estabilidade do HDES na água para aplicação em processos de extração.

Os HDES podem ser divididos em dois grupos principais: HDES neutros e HDES iônicos. Os HDES formados por precursores hidrofóbicos neutros, por exemplo, álcoois de cadeia longa e ácidos graxos, são considerados neutros, em contraste aos eutéticos formados a partir de sais de amônio quaternários, que são considerados solventes eutéticos iônicos. Os HDES neutros são caracterizados por um menor abaixamento da temperatura de fusão e apresentarem maior fluidez quando comparados aos HDES iônicos^{53,67}.

1.3.2 Preparo dos solventes eutéticos

Os solventes eutéticos profundos geralmente são preparados por dois procedimentos principais. No primeiro, misturam-se HBA e HBD e os aquece juntos. Este método é empregado quando ambos, HBA e HBD apresentam altas temperaturas de fusão, como exemplo temperatura de fusão dos precursores da ordem de 300 °C. No segundo método, o componente com menor ponto de fusão é fundido primeiro, seguido pela adição do outro componente de maior ponto de fusão, por exemplo no preparo do DES a partir de TBABr (T_f : 103 °C) e ácido decanóico (T_f : 32 °C), no qual o ácido decanóico é fundido primeiro. Ambas as misturas são deixadas sob aquecimento e agitação constante até formar um líquido homogêneo, quando então o aquecimento é cessado e a mistura é armazenada à temperatura ambiente^{56,68}.

Além dos principais métodos mencionados anteriormente, outras estratégias também são adotadas para o preparo dos DES. Florindo *et al.* (2014)⁶⁹ propuseram o preparo de DES por uma metodologia diferente, a qual

consiste em misturar e triturar os dois componentes (HBA e HBD) à temperatura ambiente, utilizando almofariz e pistilo, até a obtenção de um líquido homogêneo. Segundo os autores, através de estudo por RMN os DES obtidos por esta metodologia apresentaram-se puros em comparação aos DES preparados pelo método usual (aquecimento), os quais apresentaram impurezas. Os autores destacam que este método pode ser empregado para fins farmacêuticos.

Gutiérrez *et al.* (2009)⁷⁰ prepararam DES por meio de liofilização. Estes pesquisadores prepararam soluções aquosas dos precursores (cloreto de colina e ureia) do DES e, em seguida, estas soluções foram misturadas em proporções previamente selecionadas em quantidade de matéria (mol/mol). A solução resultante foi congelada e, posteriormente, liofilizada produzindo um líquido viscoso. De acordo com os autores, este método pode ser aplicado quando pretende-se incorporar outros componentes à mistura eutética.

Um cuidado importante que é necessário ter durante a síntese dos DES é o controle da umidade. A presença de água no DES pode trazer mudanças em suas propriedades físico-químicas, como por exemplo, na viscosidade e condutividade do eutético preparado. Esse controle relacionado à umidade é mais importante quando se tratam dos DES hidrofílicos, pois diferente dos HDES, estes solventes se misturam facilmente com a água^{71,72}.

Uma forma simples que tem sido adotada em vários trabalhos para o controle de umidade, é a secagem dos precursores anteriormente ao preparo dos DES^{6,73}. Além disso, alguns autores têm adotado o uso da *glove box* como uma melhor forma de controle da umidade no preparo dos DES⁷⁴⁻⁷⁶.

1.3.3 Aplicação dos solventes eutéticos profundos

Desde que emergiram, os solventes eutéticos profundos têm apresentado uma vasta aplicabilidade em vários tipos de processos, a saber: processos de extração e separação^{65,77}, métodos cromatográficos⁷⁸, síntese de polímeros^{79,80}, nanociência^{81,82}, eletroquímica^{13,68}, dentre outras aplicações. Tais aplicações têm acontecido principalmente devido as características que esse tipo de solventes traz.

Estes solventes atraem bastante a atenção devido as características de serem biodegradáveis, não serem voláteis, além de poderem ser moldados de acordo com a necessidade, pois o tipo e a razão molar utilizados de HBA e HBD podem influenciar as propriedades físico-químicas destes solventes, dentre outras características que faz com que sejam de grande utilidade em vários procedimentos^{56,67}.

Com foco nas aplicações eletroquímicas, observa-se que o uso de DES ainda foi pouco explorado. Na literatura, são destacados o uso dos DES em aplicações de eletropolimerização de polímeros condutores e eletrodeposição de metais para modificação de eletrodos e, recentemente um grupo de pesquisa utilizou, pioneiramente, os NADES como aglutinantes de pastas de carbono^{13,68,83,84}.

Silva *et. al.* (2020)⁸⁵ utilizaram o DES formado por cloreto de colina e etilenoglicol como meio para a eletropolimerização do corante verde de metileno em um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de Fe₂O₃. O objetivo era construir um sensor para a determinação do antibiótico dapsona. Segundo os autores, a eletropolimerização em meio eutético apresentou importante influência na morfologia do filme, obtendo-se um filme mais uniforme, quando comparado a eletropolimerização realizada em meio

aquoso, e desta forma, contribuiu para a melhora do desempenho eletroquímico do sensor proposto.

Em 2020, Landa-Castro *et. al.*⁸⁶ investigaram a composição e morfologia de filmes de cobalto nanoestruturados produzidos em meio eutético na superfície do carbono vítreo. Destacou-se, neste trabalho, a eficiência do DES para modificação de superfície por deposição controlada de filmes nanoestruturados de cobalto.

Em um trabalho publicado por Chaabene *et. al.* (2020)⁸⁷ foi proposto o uso de HDES à base de mentol, etanolamina e ácido acético como eletrólito suporte. Neste trabalho, os autores avaliaram o comportamento eletroquímico do hidroximetil ferroceno em meio eutético, determinando o coeficiente de difusão e comparando-o com o mesmo experimento em meio a IL. De acordo com os resultados obtidos, o HDES proposto no trabalho mostrou-se adequado para realização de experimentos eletroquímicos.

Em vista disso, existe interesse na modificação de eletrodos com os DES, com destaque para o preparo de eletrodos de pasta de carbono, que dentre algumas características, se destacam a simplicidade no preparo e a possibilidade de renovação da superfície de forma simples, evitando efeitos de incrustação e contaminação do eletrodo.

1.4 Eletrodos de pasta de carbono

Os eletrodos de pasta de carbono (CPE), tiveram seu início no final dos anos 1950⁸⁸ quando Ralph Norman Adams tentou produzir um eletrodo que substituísse o eletrodo gotejante de mercúrio (DME), que era bastante aplicado nas técnicas polarográficas. O então eletrodo de carbono foi preparado tendo como base carbono e bromofórmio^{88,89}.

Uma das limitações do DME era que ele não podia ser aplicado na faixa de potenciais anódicos devido a própria oxidação do mercúrio, sendo assim, não poderia ser aplicado, por exemplo, na oxidação de compostos orgânicos. Então, Adams tentou preparar um novo tipo de eletrodo similar ao DME conhecido como eletrodo gotejante de carbono (DCE), mas que pudesse ser aplicado em faixas maiores de potenciais (redução e oxidação). Porém, o eletrodo proposto não foi obtido com êxito, ao contrário do que se esperava, o material de carbono não formou um eletrodo gotejante, mas sim uma espécie de pasta, surgindo assim as pastas de carbono^{89,90}.

Desde então, as pastas de carbono têm sido amplamente utilizadas em várias aplicações eletroanalíticas, como na construção de eletrodos e sensores. Os eletrodos formados com este tipo de material possuem várias características, que fazem com que sejam muito utilizados, além da ampla faixa de potenciais anódicos e catódicos que podem ser empregados, podem ter a superfície renovada simplesmente polindo-a em uma folha de papel sob uma superfície plana, evitando assim efeitos de incrustação e contaminação da superfície do eletrodo. Apresentam ainda bom desempenho em aplicações voltamétricas, principalmente em relação a repetibilidade e/ou reprodutibilidade, além do preparo que é considerado rápido e simples e o custo também é considerado baixo, já que as pastas de carbono utilizam poucos materiais e esses materiais possuem preços atrativos e relativamente baixos⁹¹⁻⁹³.

Apesar da vasta aplicação deste tipo de eletrodo, eles podem apresentar algumas desvantagens, destacando-se o efeito da própria composição da pasta que afeta diretamente a resposta do eletrodo. Sendo assim, é necessário que o material carbonáceo assim como o aglutinante, bem como suas respectivas proporções na pasta sejam escolhidas com atenção, para que não afetem as medidas eletroquímicas que serão realizadas⁹⁴.

1.4.1 Composição e preparo das pastas de carbono

Basicamente, as pastas de carbono são produzidas pela mistura de dois materiais base: um material carbonáceo e um aglutinante. As pastas são preparadas macerando-se estes dois materiais em um almofariz com pistilo até a formação de uma pasta homogênea. Os materiais de carbono podem ser o pó de carbono, negro de fumo (também conhecido como *carbon black*), grafeno, grafite, entre outros materiais. Estes materiais são responsáveis pela condutividade das pastas de carbono. Uma das características importantes que devem apresentar está relacionada com um alto grau de pureza, além disso, alguns trabalhos propõem o uso de materiais carbonáceos com tamanho de partículas na escala micrométrica, o que pode facilitar a aglutinação das partículas^{91,95,96}.

O grafite em pó tem sido bastante utilizado para o preparo de eletrodos de pasta de carbono, devido às características que apresenta e necessárias para o preparo das pastas, tais como: alta condutividade elétrica, baixo custo, tamanho de partículas em escala micrométrica – o grafite em pó possui diâmetro de partículas na faixa de 5 a 20 μm ⁹¹ – pode ser aplicado em uma ampla faixa de potencial, e é um material que pode ser utilizado puro sem necessidade de limpeza e/ ou ativação com ácidos e bases⁹⁷.

O outro material importante na construção das pastas são os aglutinantes, sendo os óleos minerais os mais utilizados, com destaque para o Nujol®. Eles têm a importante função de manter a aglutinação das pastas, ou seja, unir as partículas do material carbonáceo formando a pasta, sendo bastante importante para manter as pastas de carbono. Logo, o aglutinante também deve possuir algumas características, como: ser quimicamente inerte e não ser eletroativo, ser viscoso, e ser minimamente solúvel em soluções aquosas, para garantir que a pasta de carbono se mantenha estável⁹⁵.

O Nujol® ganhou destaque sendo utilizado no preparo de pastas de carbono devido às suas características de não ser eletroativo, ser hidrofóbico, apresenta viscosidade capaz de manter as partículas do material carbonáceo unidas na pasta, aproximadamente 40 mPa s, dentre outras características que fazem com que seja bastante aplicado para este propósito^{91,95}.

1.4.2 Eletrodos de pasta de carbono modificados

Com a crescente aplicação das pastas de carbono na construção de eletrodos, grupos de pesquisa têm buscado aperfeiçoar os tradicionais CPEs modificando-os com diferentes materiais, como: polímeros^{93,98,99}, nanopartículas metálicas^{100,101}, líquidos iônicos^{102,103}, solventes eutéticos profundos¹³, dentre outros materiais. Os métodos empregados para modificação dos CPEs¹⁰⁴⁻¹⁰⁶, têm por objetivo aprimorar a qualidade dos resultados eletroanalíticos, em comparação aos resultados obtidos empregando-se o CPE sem modificação.

Madhuchandra e Swamy (2019)⁹⁸ prepararam um eletrodo de pasta de carbono modificado com vanilina polimerizada eletroquimicamente na superfície do CPE e, utilizaram este novo eletrodo para estudar o comportamento eletroquímico do ácido úrico e da adrenalina. O eletrodo proposto mostrou-se mais seletivo e sensível frente a determinação simultânea de ácido úrico e adrenalina quando comparado ao CPE sem modificação, apresentando baixos limites de detecção para estes dois compostos.

Os NADES foram aplicados pioneiramente por Cariati e Buoro (2019)¹³ na construção de eletrodos de pasta de carbono. Neste estudo, os autores avaliaram as propriedades de diferentes NADES como possíveis aglutinantes para o preparo das pastas de carbono. Dentre os resultados obtidos, destacaram-se os menores valores de R_{ct} para os eletrodos modificados com os eutéticos e maior magnitude da corrente de pico na oxirredução de dopamina e ácido

ascórbico. No entanto, houve a necessidade de adição de cloreto de potássio à pasta de carbono preparada para aumentar a condutividade. Ressalta-se que, sendo o cloreto de potássio solúvel, pode ocorrer lixiviação da pasta de carbono para a solução da amostra com o seu uso, diminuindo assim a sua estabilidade.

Portanto, destaca-se a importância das modificações para os eletrodos, visto as melhorias que ocorrem nos eletrodos modificados, aqui destacadas para os CPEs.

Sendo assim, os HDES apresentam-se como promissores para atuarem como modificadores nas pastas de carbono, considerando suas propriedades que se assemelham as características desejáveis em aglutinantes para as pastas, como: viscosidade adequada para formação da pasta, estabilidade química e térmica, baixa volatilidade, não eletroativos em ampla janela de potencial, entre outras¹⁰⁷. E como demonstrado anteriormente, em um trabalho da literatura que utilizou os NADES¹³ na modificação do CPE, foram evidenciadas melhorias nos resultados eletroanalíticos utilizando os eletrodos modificados com os eutéticos em comparação ao CPE sem modificação.

1.5 Hidroquinona

A hidroquinona, FIGURA 6, é um sólido cristalino esbranquiçado, sem odor, altamente solúvel em álcool e moderadamente solúvel em água. É produzida pela redução da quinona ou pela reação entre acetileno e monóxido de carbono, pode ser sintetizada também pela oxidação da anilina ou fenol. Na natureza, é encontrada na forma de hidroquinona glicosilada, conhecido como Arbutina, e está presente nas folhas de muitas plantas e em frutas¹⁰⁸.

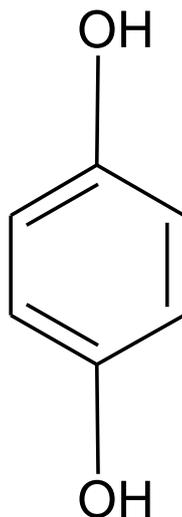


FIGURA 6 – Representação da fórmula estrutural da hidroquinona (H₂Q).

Um dos grandes destaques do uso da H₂Q é no tratamento de hiperpigmentação da pele, atuando como um agente despigmentante, sendo utilizada em cosméticos como creme ou gel dermatológicos para clarear a pele^{109,110}. Além disso, é bastante utilizada na indústria do papel e em reveladores fotográficos¹¹¹.

Devido à presença de grupos hidroxila eletroativos em sua estrutura, a H₂Q é de grande interesse em estudos eletroquímicos, pois exibe picos de corrente de oxidação e redução bem definidos, sendo comumente utilizada como sonda redox para avaliar o desempenho de eletrodos. Ademais, é também estudada como analito de interesse na eletroanalítica, devido à sua vasta aplicação, principalmente, farmacológica^{112,113}.

Desta forma, a H₂Q foi utilizada como sonda redox nesta dissertação para avaliar o comportamento eletroquímico dos eletrodos propostos à base de HDES, bem como para demonstrar a potencialidade dos novos eletrodos desenvolvidos para a quantificação de H₂Q em cremes dermatológicos.

CAPITULO 2

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral da dissertação de mestrado foi preparar diferentes solventes eutéticos profundos hidrofóbicos e, avaliar o uso desses solventes como modificadores em eletrodos de pasta de carbono.

2.2 Objetivos específicos

- 1) Investigar o uso de diferentes solventes eutéticos profundos hidrofóbicos como modificadores em eletrodos de pasta de carbono;
- 2) Avaliar o desempenho eletroanalítico dos eletrodos de pasta de carbono modificados com solventes eutéticos profundos hidrofóbicos utilizando como sonda eletroquímica a hidroquinona;
- 3) Utilizar os novos eletrodos propostos para determinar hidroquinona em amostras de cremes dermatológicos.

CAPÍTULO 3

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes foram utilizados sem a necessidade de purificação. Para o preparo de todas as soluções aquosas foi utilizada água ultrapura com resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ obtida de um sistema Mili-Q (Milipore).

O padrão de H_2Q (pureza 99 %) foi obtido da VETEC. Todas as soluções padrão de H_2Q foram preparadas em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,74) diariamente. Os cremes dermatológicos de H_2Q foram obtidos de farmácias locais na cidade de São Carlos, SP. As soluções das amostras de cremes dermatológicos também eram preparadas diariamente no mesmo tampão acetato utilizado para o preparo das demais soluções.

Os HDES utilizados como aglutinantes foram preparados utilizando brometo de tetrabutilamônio (TBABr) (pureza 99 %) e 1-octanol (OctOH) (pureza $\geq 99 \%$) adquiridos da Sigma-Aldrich e ácido octanóico (OctA) (pureza $\geq 98 \%$), ácido decanóico (DecA) (pureza $\geq 98 \%$) e ácido dodecanóico (DodecA) (pureza 99,0 %) obtidos da Synth, Neon e Acros Organics respectivamente.

As peneiras moleculares com tamanho de poro igual a 3 \AA foram adquiridas da Sigma-Aldrich. As pastas de carbono foram preparadas a partir do grafite em pó (grade #38) da Fischer Chemical e óleo mineral (Nujol®) da Sigma-Aldrich.

Para o preparo das soluções tampão de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em valores de pH 3,74, 4,74 e 5,74, foi utilizado acetato de sódio (pureza 98 %) obtido da Synth e ácido acético (pureza 99,7 %) obtido da Panreac.

Para o preparo dos tampões Britton-Robinson (BR) $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0 a 12,0 foram utilizados ácido bórico (pureza 99,5 %) e ácido fosfórico (pureza 85,0 %) adquiridos da Acros Organics e ácido acético (pureza 99,7 %) obtido da Panreac, o pH de todas as soluções foram ajustados utilizando uma solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Foi utilizado, para o estudo do eletrólito suporte, uma solução fosfato pH 4,74 preparada com fosfato de potássio monobásico (pureza 99,0 %) e fosfato de sódio bibásico anidro (pureza 99,0 %) adquiridos da Acros Organics e Synth, respectivamente.

3.2 Instrumentação e materiais

Os HDES foram preparados dentro de um recipiente de vidro com tampa utilizando chapa de aquecimento modelo AA-2050 (Gehaka) com controle de agitação e de temperatura. Um equipamento modelo 899 KF Coulometer (Metrohm) foi utilizado para determinar o teor de água dos HDES, foi utilizado solvente sem piridina durante as medidas (Hydranal – Coulometer AG, Fluka).

Um condutivímetro modelo CA 150 (Marconi) e eletrodo com uma constante de célula, K, igual a 1 foi utilizado para as medidas da condutividade elétrica de cada HDES. As medidas foram realizadas em triplicata.

Um infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) modelo IRPrestige-21 (Shimadzu) na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} foi utilizado para caracterização dos HDES. O software IRSolution 1.60 foi utilizado para

aquisição dos dados. As amostras sólidas foram analisadas na forma de pastilhas de KBr e para as amostras líquidas foi utilizado um acessório de ATR.

Um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo modelo Philips XL-30 FEG foi utilizado para caracterizar a pasta de carbono constituída por 6,0 % de HDES (TBABr:DecA), o grafite em pó e a pasta constituída por 30,0 % de Nujol® através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato modelo μ -Autolab (Metrohm) e para obtenção dos dados utilizou-se o software NOVA 2.1.2. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT204 (Metrohm), o mesmo software (NOVA 2.1.2) foi utilizado para aquisição dos dados.

Foi utilizado um sistema convencional de três eletrodos, sendo uma placa de platina como eletrodo auxiliar (área 1,0 cm²), o eletrodo de referência utilizado foi Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) e como eletrodo de trabalho foi utilizado o eletrodo de pasta de carbono (área 0,13 cm²), a célula utilizada foi de vidro (volume de 10,0 mL) com uma tampa de Teflon com os orifícios para entrada dos eletrodos.

Um pHmetro, modelo EA 940 da Orion e um eletrodo de vidro combinado foram empregados nas medidas de pH das soluções tampão. As balanças analíticas utilizadas para pesagem foram modelo ATX224 (Shimadzu) com precisão de 0,1 mg e modelo AUW220D (Shimadzu) com precisão de 0,01 mg.

Um espectrofotômetro na região UV-Vis (Shimadzu UV-2550) com uma cubeta de quartzo (1,0 cm) foram utilizados no método comparativo para a

determinação de H₂Q em cremes dermatológicos no comprimento de onda (λ) de 290 nm. O software UVProbe 2.33 foi utilizado para obtenção dos dados.

Utilizou-se banho de ultrassom modelo DSA50-GL₂-2.5L (Soni-tech) e uma centrífuga modelo SL-700 (Solab Científica) para preparo das amostras de H₂Q.

3.3 Procedimentos

3.3.1 Preparo dos HDES

Os HDES foram preparados utilizando a razão molar (quantidade de substância – mol/mol) 1:2 HBA e HBD, sendo o TBABr e OctOH utilizados como HBAs e o OctA, DecA e DodecA como HBDs. Antes do preparo dos HDES, o TBABr foi seco em estufa a 90,0 °C durante 6 horas.

Os HDES foram preparados segundo procedimento no qual o componente de menor ponto de fusão é fundindo primeiro, seguido pela adição do outro componente, quando um dos componentes já era líquido a temperatura ambiente (25 ± 1 °C) aqueceu-o isoladamente e então adicionou-se o outro componente de maior ponto de fusão.

Cada HDES foi preparado em um frasco de vidro com tampa e colocado sob aquecimento a uma temperatura controlada de 65 °C e sob agitação constante de 500 rpm. A mistura foi deixada sob aquecimento e agitação por pelo menos 1 h até a formação de um líquido homogêneo. Em seguida, cessaram-se o aquecimento e agitação, as peneiras moleculares foram adicionadas aos HDES e os líquidos foram armazenados em dessecador à temperatura ambiente (25 ± 1 °C), conforme esquema da FIGURA 7.

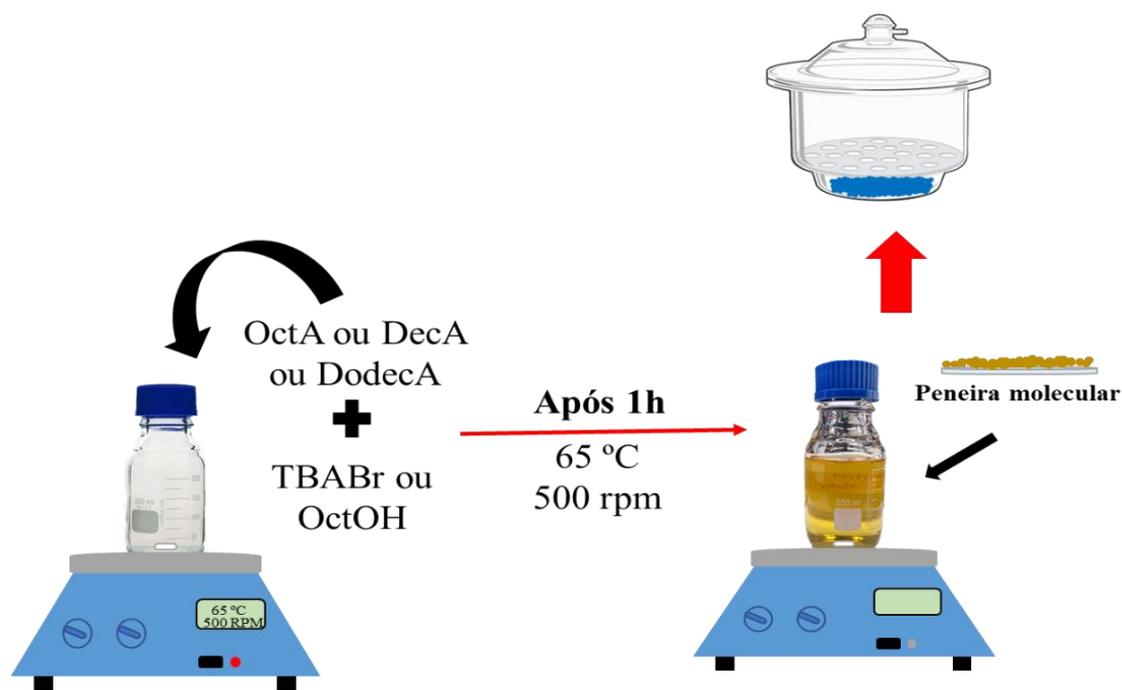


FIGURA 7 – Preparo dos solventes eutéticos profundos hidrofóbicos.

3.3.2 Preparo dos eletrodos de pasta de carbono

Os eletrodos de pasta de carbono (CPE) foram preparados na proporção 70 % material carbonáceo (grafite em pó) e 30 % aglutinante (% m/m). Como aglutinante foram utilizados Nujol® e/ ou HDES. As massas de grafite e aglutinantes foram pesadas com acurácia em balança analítica de cinco casas decimais e misturadas durante 20 minutos utilizando um almofariz e pistilo de ágata. Após ser obtida uma pasta homogênea, ela foi colocada na ponta de um tubo de seringa contendo um bastão de latão com um contato de cobre, para formar os eletrodos. Na FIGURA 8 é ilustrado como os CPEs foram preparados.

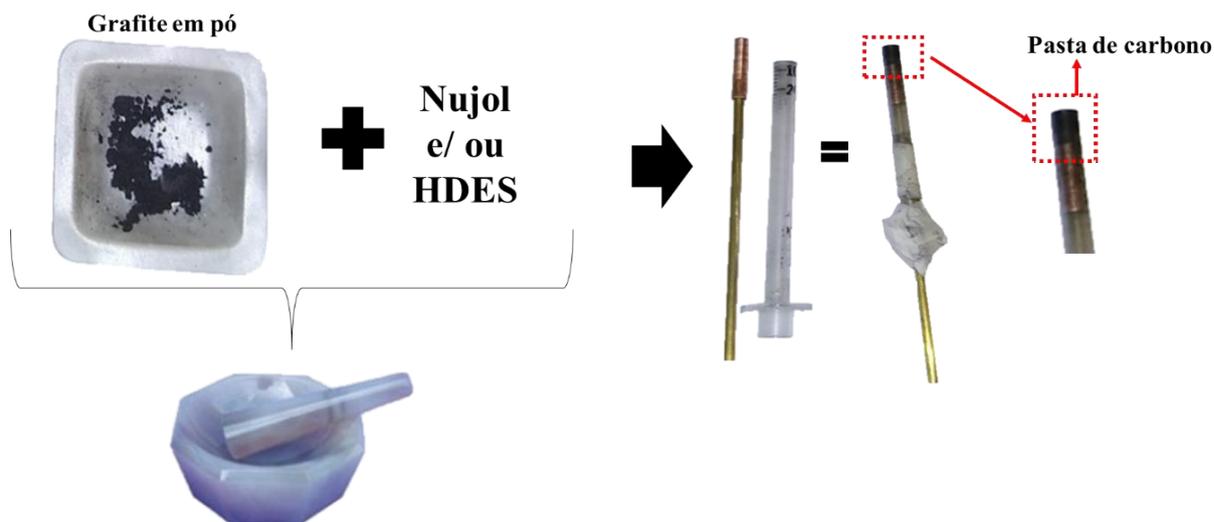


FIGURA 8 – Esquema de montagem e preparo dos eletrodos de pasta de carbono.

Para o estudo das proporções (razões) de aglutinante nos CPEs, considerou-se a razão final em massa de 30 (% m/m) de aglutinante na pasta. As razões em massa do aglutinante utilizadas no preparo das pastas de carbono estão apresentadas na TABELA 3. Nas pastas preparadas, a porcentagem em massa do pó de grafite foi fixada em 70 (% m/m).

TABELA 3 – Composição em massa dos aglutinantes nas pastas de carbono

Pasta de carbono	% de aglutinante (% m/m)	
	Nujol®	HDES
Nujol®	30,0	0,0
HDES 1,5	28,5	1,5
HDES 3,0	27,0	3,0
HDES 4,5	25,5	4,5
HDES 6,0	24,0	6,0
HDES 7,5	22,5	7,5
HDES 9,0	21,0	9,0
HDES 15,0	15,0	15,0

HDES 30,0

0,0

30,0

3.3.3 Preparo das soluções das amostras de cremes dermatológicos

Para o preparo das amostras de cremes dermatológicos pesou-se aproximadamente 1,0 g de cada amostra em um tubo de centrífuga de 15,0 mL com tampa, em seguida, adicionou-se 5,0 mL de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH 4,74.

A mistura foi colocada em banho ultrassom durante 5 minutos para solubilização da amostra, a solução resultante apresentou-se turva, desta forma, foi necessário centrifugá-la para separação das fases. A centrifugação ocorreu por 10 minutos e velocidade de 5000 rpm. A FIGURA 9 esquematiza o procedimento do preparo das amostras.

Logo após o preparo, as amostras foram utilizadas de acordo com procedimento analítico proposto para determinação de H₂Q.

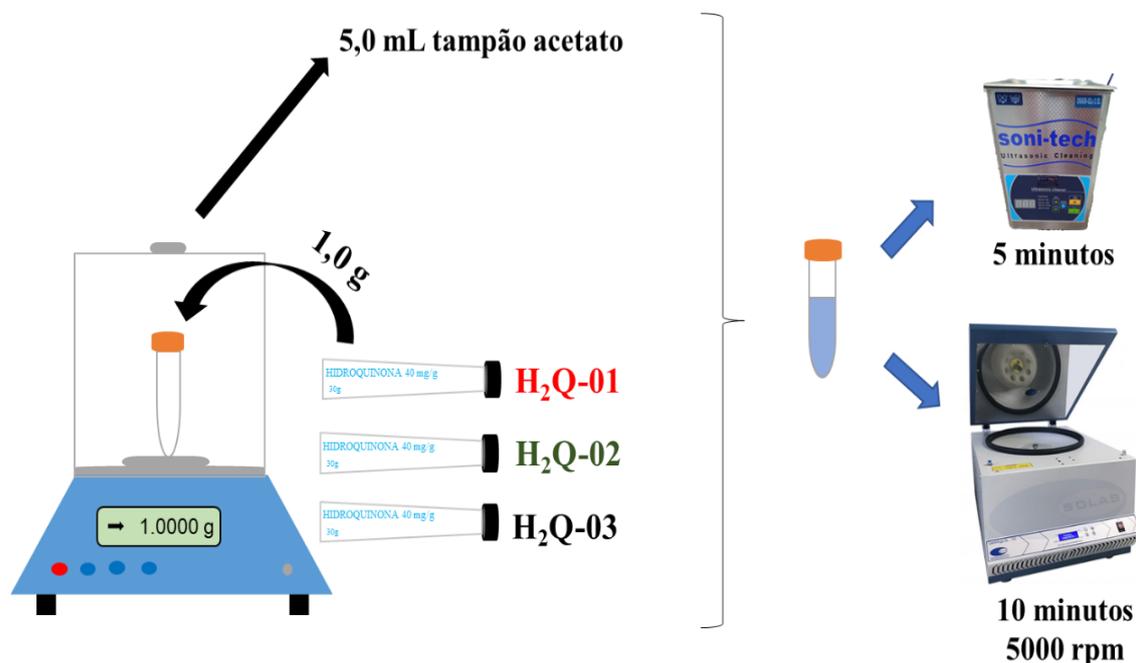


FIGURA 9 – Procedimento de preparo das amostras de creme dermatológico.

3.4 Procedimentos analíticos

Os eletrodos de pasta de carbono foram caracterizados eletroquimicamente utilizando como sonda redox a H_2Q $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,74. Utilizou-se voltametria cíclica na faixa de potencial de -0,6 a +0,9 V com velocidade de varredura de potencial de 25 mV s^{-1} e, voltametria de onda quadrada, na faixa de potencial de -0,1 a +0,9 V e, nas seguintes condições: $f = 30 \text{ Hz}$, $\Delta E_s = 5,0 \text{ mV}$ e $a = 70 \text{ mV}$, que foram previamente otimizadas, (ver seção 4.5).

Foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica utilizando o próprio analito como sonda eletroquímica, H_2Q , na concentração de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,74, utilizando o potencial de meia onda ($E_{1/2}$) encontrado pela técnica CV, sendo a faixa de frequências utilizadas de 65 kHz a 0,1 Hz, 10 pontos por década e amplitude de 10 mV.

Realizaram-se estudos para obtenção das melhores condições para a determinação da H_2Q , sendo: pH da solução do eletrólito suporte, tipo de eletrólito suporte, além dos parâmetros que podem influenciar na técnica de SWV, a saber: frequência (f), amplitude (a) e incremento de potencial (ΔE_s).

A técnica de DPV (voltametria de pulso diferencial) também teve seus parâmetros otimizados (amplitude (a), modulação do tempo (s), e incremento de potencial (ΔE_s)), porém ao ser comparada à SWV teve desempenho inferior em relação à parâmetros eletroanalíticos, a saber definição de pico e magnitude do sinal analítico, para o eletrodo e sonda propostos, desta forma, durante todo o trabalho optou-se por utilizar somente a técnica de SWV.

Para a construção das curvas analíticas realizou-se adições sucessivas de pequenos volumes da solução padrão de H_2Q . Para os cálculos dos limites de

detecção (LOD) e quantificação (LOQ) utilizaram-se as equações (1) e (2), respectivamente.

$$\text{LOD} = 3 \times \frac{\bar{s}}{m} \quad \text{Equação 1}$$

$$\text{LOQ} = 10 \times \frac{\bar{s}}{m} \quad \text{Equação 2}$$

sendo \bar{s} o desvio padrão de 10 medidas do branco ($n = 10$), e m a inclinação da curva analítica (*slope*).

O estudo de repetibilidade e reprodutibilidade foram realizados intra e inter-dias com o objetivo de avaliar a precisão do método proposto. Para esse estudo construíram-se 3 eletrodos. As medidas intra-dia foram realizadas obtendo voltamogramas de onda quadrada para 5 medidas sucessivas do padrão de H₂Q para 3 concentrações distintas ($5,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) para cada eletrodo em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH 4,74 como eletrólito suporte. Para o estudo da repetibilidade inter-dias comparou-se o sinal analítico das medidas obtidas em 3 dias diferentes ($n = 3$) para 3 concentrações distintas de H₂Q ($5,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) utilizando os 3 eletrodos.

Para a determinação de H₂Q em cremes dermatológicos utilizou-se a técnica de SWV, a concentração de H₂Q nos cremes foi obtida por interpolação na curva analítica obtida.

Para garantir a exatidão do método realizou-se estudo de adição e recuperação de padrão em amostras dos cremes dermatológicos. Foram realizadas 3 adições sucessivas de padrão de H₂Q obtendo-se concentrações do padrão de $9,8 \times 10^{-4}$, $1,5 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, nas amostras de pomada.

Após o preparo das amostras, adicionou-se 100 μL na célula eletroquímica, realizando a medida da corrente de pico de oxidação (I_{pa}). A

solução foi utilizada imediatamente após o preparo. As medidas foram realizadas em triplicata.

O método por espectrofotometria de absorção no UV-Vis foi utilizado como método comparativo para avaliar a exatidão do método voltamétrico proposto. A hidroquinona foi avaliada no comprimento de onda (λ) de 290 nm utilizando cubeta de quartzo (1,0 cm).

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características dos solventes eutéticos profundos hidrofóbicos

Os HDES preparados a partir do HBA brometo de tetrabutilamônio apresentaram coloração amarelada como ilustrado nas FIGURA 10(a) e (b), e ambos ficaram visualmente mais viscosos quando comparados ao HDES à base de 1-octanol como HBA, que apresentou-se com maior fluidez e sem coloração, FIGURA 10(c).

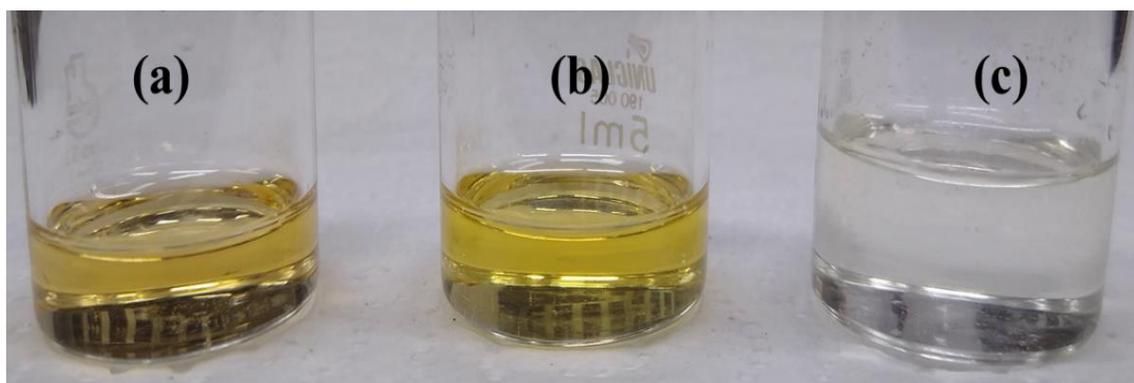


FIGURA 10 – Solventes eutéticos profundos hidrofóbicos (a) TBABr:OctA, (b) TBABr:DecA e (c) OctOH:DodecA.

Na TABELA 4 são apresentadas as condutividades elétricas ($\mu\text{S cm}^{-1}$) e os teores de água (% massa) dos HDES preparados com TBABr e OctOH e os ácidos graxos OctA, DecA e DodecA.

TABELA 4 – Propriedades dos HDES preparados

HDES	Condutividade ^a / $\mu\text{S cm}^{-1}$	Teor de água ^a / %
TBABr:OctA	78,2±0,3	0,88±0,02
TBABr:DecA	51,5±0,4	0,39±0,03
OctOH:DodecA	0,14±0,02	- ^b

^an = 3

^bnão foi possível realizar a medida do teor de água para este HDES

O HDES formado por 1-octanol e o ácido dodecanóico (OctOH:DodecA) apresentou menor condutividade elétrica, quando comparado aos eutéticos à base de TBABr com ácidos graxos (OctA e DecA), TABELA 4. Isto está de acordo com a característica do solvente OctOH:DodecA em ser considerado um HDES neutro e os solventes formados por TBABr e aqueles ácidos graxos serem considerados iônicos⁵³.

Uma comparação das condutividades elétricas e teores de água dos HDES TBABr:OctA e TBABr:DecA mostram que o aumento da cadeia carbônica do ácido graxo empregado na síntese do HDES levou a uma diminuição da condutividade elétrica e do teor de água. Estes resultados estão em consonância com as solubilidades em água dos ácidos octanóico e decanóico que são 0,68 g L⁻¹ e 0,15 g L⁻¹, respectivamente.

4.2 Caracterização dos HDES por FTIR (ATR)

As estruturas dos HDES preparados foram analisadas utilizando a técnica de FTIR. Para os precursores sólidos foram preparadas pastilhas de KBr e para os HDES e precursores líquidos foi utilizado um acessório de ATR.

A

FIGURA 11 ilustra os espectros obtidos para o eutético TBABr:DecA e seus precursores. Além de trabalhos da literatura, utilizou-se a obra de R. Silverstein. *et al.* 2006¹¹⁴ para analisar os espectros de infravermelho obtidos experimentalmente. Os espectros de FTIR para os demais HDES e seus respectivos precursores se encontram no ANEXO I. A transmitância foi normalizada entre 0 e 1 para todos os espectros de FTIR.

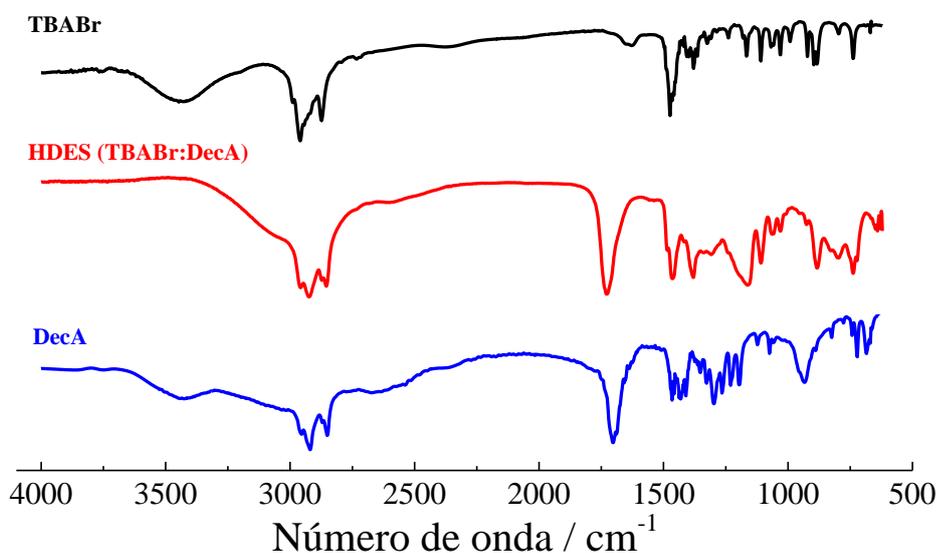


FIGURA 11 – Espectros de infravermelho obtidos para o HDES formado por TBABr e DecA (—) e para os precursores: TBABr (—) e ácido decanóico (—).

De acordo com trabalhos da literatura¹¹⁵⁻¹¹⁷, é possível ter evidências da formação da ligação de hidrogênio entre HBA e HBD pela análise dos espectros obtidos por FTIR dos precursores e do HDES. O indício da formação da interação entre HBA e HBD é observada pelas mudanças que ocorreram em bandas dos espectros iniciais (precursores) quando comparadas as bandas que foram modificadas (deslocadas e/ou mudanças na intensidade do sinal) ou desapareceram no espectro resultante (HDES).

Estas mudanças estão mais evidentes neste caso, onde o HBA é o TBABr e o HBD é o DecA ou OctA, no espectro do HBD^{115,116}, devido à presença de bandas de estiramento de ligação O—H e C—O, por exemplo, que facilitam a visualização da formação da ligação de hidrogênio entre HBA e HBD. Desta forma, as principais modificações foram destacadas em relação ao HBD para os HDES formados a partir do TBABr.

Os ácidos graxos – ácidos octanóico, decanóico e dodecanóico (para DecA ver FIGURA 11; OctA e DodecA ver ANEXO I) – apresentam uma banda larga de estiramento da ligação O—H proveniente da função orgânica ácido carboxílico presente na estrutura desses ácidos graxos. Esta banda de estiramento está presente na região de 3300 a 2500 cm^{-1} . Bandas de estiramento mais fracas da ligação C—H muitas vezes estão sobrepostas à essa ampla banda da ligação O—H¹¹⁴.

Os ácidos graxos podem formar ligações com outros solventes aceptores de prótons através da formação de ligação de hidrogênio, desta forma pode ocorrer um deslocamento na banda da ligação de O—H para regiões próximas a 3100 cm^{-1} . Uma outra banda característica, seria a de O—H presente na região aproximada de 920 cm^{-1} , esta banda é característica dos ácidos carboxílicos, e está relacionada ao estiramento da ligação O—H fora do plano, caracterizando-se por ser uma banda de média intensidade¹¹⁴.

Ácidos graxos apresentam a banda de estiramento da ligação C—O, geralmente como um dubleto na região de 1320 a 1210 cm^{-1} , sendo geralmente a banda mais forte nesta região. Ainda, estes ácidos possuem banda de estiramento no plano proveniente da ligação C—O—H, na região de 1440 a 1395 cm^{-1} , apresentando-se com intensidade moderada¹¹⁴.

Outra banda importante, a ser considerada nos espectros dos ácidos graxos, é a banda de estiramento da ligação C=O, que está presente na região

de 1720 a 1706 cm^{-1} . Interações internas de ligação de hidrogênio podem reduzir a frequência de absorção dessas bandas, deslocando para números de onda menores¹¹⁴.

Bandas características presentes nos espectros de infravermelho de álcoois, aqui destacado o 1-octanol (ver ANEXO I), são as bandas provenientes de estiramento das ligações O—H e C—O.

O grupo hidroxila absorve fortemente na região de 3700 a 3500 cm^{-1} . Entretanto, em soluções concentradas de álcoois ocorre formação intermolecular de ligações de hidrogênio, que deslocam a banda da hidroxila para a região de 3550 a 3200 cm^{-1} . É possível observar no espectro de álcool uma banda larga na região de 770 a 650 cm^{-1} proveniente do estiramento de O—H fora do plano. Além disso, em álcoois primários a ligação O—H no plano está acoplada com a ligação C—H, sendo assim são produzidas duas bandas a partir do acoplamento dessas bandas na região próxima a 1420 e 1330 cm^{-1} ¹¹⁴.

Em relação as bandas de estiramento da ligação C—O em álcoois ocorre absorção na região de 1260 a 1000 cm^{-1} . Em álcoois primários esta absorção está acoplada com a ligação adjacente C—C, desta forma, esta banda de absorção é descrita como um estiramento assimétrico da ligação C—C—O, absorvendo fortemente na região de 1050 cm^{-1} ¹¹⁴.

No espectro do brometo de tetrabutilamônio (ver FIGURA 11) é observado uma banda de absorção na região de 3437 cm^{-1} , os sais de amônio quaternários são considerados higroscópicos, sendo assim é notado uma banda característica de O—H devido à presença de água, nessa região (próxima a 3500 cm^{-1})¹¹⁸. Esta banda não deve ser confundida com a banda de O—H que é característica do ácido carboxílico presente na estrutura dos ácidos graxos¹¹⁴.

Nos espectros de sais de amônio quaternários é esperado que as bandas de estiramento provenientes de ligações N—C, apareçam na região de 950 a 800 cm^{-1} ¹¹⁹.

Analisando os espectros referentes ao DecA e HDES (TBABr:DecA), ver FIGURA 11, é possível observar que a banda característica de estiramento da ligação O—H presente na região de 3423 cm^{-1} no espectro do DecA, está presente em menor intensidade e deslocada para 3066 cm^{-1} no espectro do HDES. Além disso, a banda de O—H fora do plano aparece em 933 cm^{-1} no espectro do DecA mas não está presente no espectro do HDES^{115,120}.

As bandas de estiramento das ligações C=O e C—O, no espectro do DecA, estão presentes na região de 1703 e 1298 cm^{-1} , respectivamente. De acordo com os espectros mostrados, observar-se que estas duas bandas estão deslocadas e, no caso da banda da ligação C—O, ocorreu um abaixamento da intensidade no espectro do HDES. A banda de C=O foi deslocada para a região de 1728 cm^{-1} e a banda de C—O foi deslocada para 1307 cm^{-1} e houve queda da intensidade. Alguns trabalhos atribuem as modificações ocorridas nestas bandas a uma possível interação entre HBA e HBD formando o HDES resultante da ligação de hidrogênio entre os precursores^{121,122}.

As mudanças mencionadas anteriormente na comparação entre o espectro do ácido decanóico (DecA) e o espectro do HDES formado por TBABr e DecA, foram semelhantes às que ocorreram na comparação entre os espectros do ácido octanóico (OctA) e HDES formado por TBABr e OctA (ver ANEXO I).

Em relação ao HDES formado por 1-octanol e ácido dodecanóico (ver ANEXO I) observa-se no espectro do DodecA a banda correspondente à carbonila presente em 1701 cm^{-1} e a banda da ligação C—O presente em 1303 cm^{-1} . A banda de C=O está deslocada no espectro do HDES (OctOH:DodecA)

para a região próxima a 1730 cm^{-1} . E a banda do estiramento C—O não está evidente no espectro do HDES. Em relação a banda da hidroxila fora do plano, 939 cm^{-1} , no espectro do DodecA, essa banda não aparece no espectro do HDES¹²³.

Comparando-se o espectro do álcool (OctOH) e do HDES (OctOH:DodecA), observam-se mudanças principalmente relacionadas as bandas de O—H. A banda da hidroxila característica dos álcoois primários está presente em 3317 cm^{-1} , como uma banda bem definida. Essa banda encontra-se deslocada no espectro de HDES para a região de 3396 cm^{-1} , como uma banda mais alargada e de menor intensidade. Na região próxima a 723 cm^{-1} ocorre a banda de O—H fora do plano no espectro do OctOH, essa banda por sua vez apresenta-se menos evidente no espectro do HDES.

Além disso, observam-se mudanças de intensidade em bandas de ligação O—H no plano acoplada com a ligação C—H e da banda de estiramento assimétrico da ligação C—C—O presente em álcoois primários, no espectro do HDES em comparação ao espectro do OctOH.

Ademais, pela análise dos espectros, FIGURA 11 e ANEXO I, observaram-se mudanças na região conhecida como *fingerprint*, essa região recebe esse nome pois é característica de cada composto. A região de *fingerprint* compreende a faixa do espectro na região de 1450 a 500 cm^{-1} ¹¹⁴.

Desta forma ao analisar as principais mudanças ocorridas em bandas características dos compostos iniciais em comparação ao espectro de HDES e examinar as mudanças ocorridas na região de *fingerprint* é possível constatar evidências da interação entre HBA e HBD para a formação do HDES^{116,117}.

4.3 Caracterização eletroquímica e morfológica do eletrodo de pasta de carbono modificado com HDES

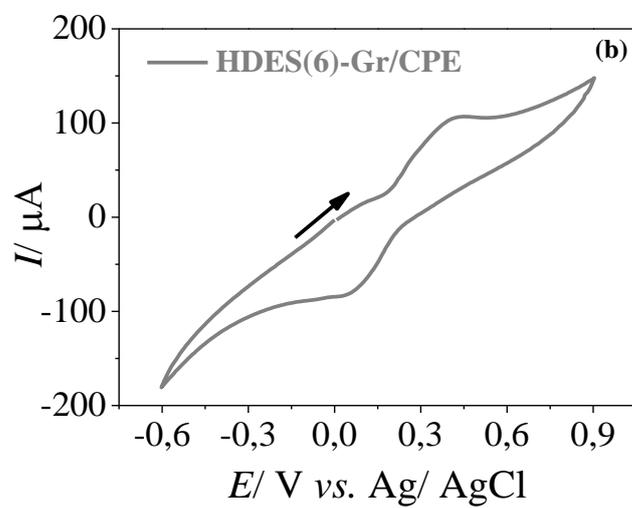
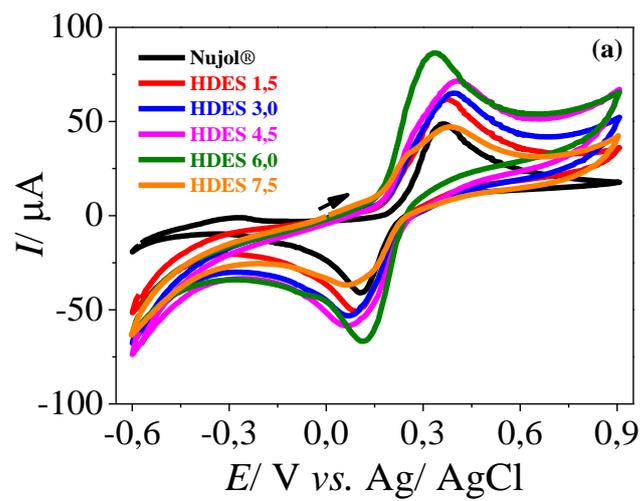
A seguir são apresentadas as principais caracterizações eletroquímicas obtidas nos estudos para a escolha da melhor razão em massa de HDES a ser utilizada para compor as pastas de carbono, assim como a seleção do melhor HDES a ser utilizado como aglutinante, a saber: TBABr:OctA, TBABr:DecA e OctOH:DodecA, para o preparo das pastas de carbono.

Após selecionado a melhor proporção do HDES e o melhor HDES para modificação, a pasta de carbono modificada foi caracterizada morfológicamente com o intuito de observar as mudanças que o HDES proporcionou na morfologia desta pasta (ver seção 4.3.4).

4.3.1 Efeito da concentração de HDES nas pastas de carbono sobre a resposta voltamétrica

Foi investigado o efeito da concentração de HDES na pasta de carbono (ver TABELA 3) sobre a resposta voltamétrica para uma solução de H₂Q $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4,74). Para este estudo utilizou-se o eletrodo modificado com o HDES TBABr:DecA.

Na FIGURA 12 são mostrados os voltamogramas cíclicos obtidos empregando-se os CPEs a uma velocidade de varredura de potencial (ν) de 25 mV s^{-1} .



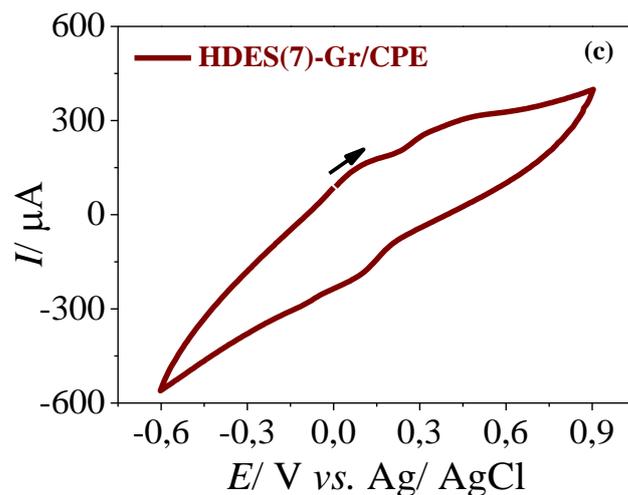


FIGURA 12 – Voltamogramas cíclicos obtidos com os eletrodos (a) Nujol® (—), HDES 1,5 (—), HDES 3,0 (—), HDES 4,5 (—), HDES 6,0 (—) e HDES 7,5 (—), (b) HDES 9,0 (—) e (c) HDES 15,0 (—). Em uma solução de H_2Q $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} em tampão acetato $0,1$ mol L^{-1} . Velocidade de varredura de potencial (v) de 25 mV s^{-1} .

Conforme observado na FIGURA 12(a), os voltamogramas cíclicos obtidos para a H_2Q apresentaram picos de oxirredução bem definidos (os potenciais de pico estão descritos na TABELA 5), de modo que a razão entre as correntes de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) foram maiores que 1 (TABELA 5) o que caracteriza um processo *quasi-reversível*.

TABELA 5 – Dados de corrente e potencial de pico obtidos por ciclo voltametria para os eletrodos de pasta de carbono

Eletrodo	$I_{pa} / \mu A$	$I_{pc} / \mu A$	I_{pa}/I_{pc}	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$\Delta E / V$
Nujol®	48,73	-40,98	1,19	0,363	0,106	0,257
HDES 1,5	61,74	-50,72	1,22	0,376	0,095	0,281
HDES 3,0	65,00	-53,19	1,22	0,397	0,067	0,330
HDES 4,5	71,53	-58,50	1,22	0,406	0,067	0,339
HDES 6,0	86,33	-66,71	1,29	0,330	0,117	0,213

HDES 7,5	47,14	-36,83	1,28	0,388	0,064	0,324
HDES 9,0	37,30	-29,47	1,27	0,411	0,067	0,344
HDES 15,0	37,80	-34,15	1,11	0,397	0,110	0,287

Além disso, os resultados indicam uma relação proporcional do aumento das correntes de pico com o teor de HDES (% m/m) nas pastas de carbono. Uma característica importante a ser destacada é a condutividade medida para o HDES TBABr:Deca, alcançando $51,5 \pm 0,4 \mu\text{S cm}^{-1}$ (ver TABELA 4), ao passo que o Nujol® apresenta um valor de $0,08 \pm 0,01 \mu\text{S cm}^{-1}$ ($n = 3$, obtido experimentalmente). Essa diferença de condutividade pode estar diretamente associada com o aumento das magnitudes das correntes mostradas neste estudo, pois a agregação do HDES nas pastas melhorou a condutividade delas.

As maiores correntes foram registradas para o eletrodo HDES 6,0. Outrossim, com este eletrodo, foi possível obter o menor valor de separação entre os potenciais de pico (ΔE_p) 0,213 V. Entretanto, para os eletrodos HDES 7,5 (FIGURA 12(a)), HDES 9,0 e HDES 15,0 (FIGURA 12(b) e (c), respectivamente) houve uma diminuição das magnitudes de correntes de pico anódica e catódica, sendo que para os eletrodos HDES 9,0 e HDES 15,0, os voltamogramas foram muito resistivos. No eletrodo modificado com 30 % de HDES (% m/m), por exemplo, a resistividade foi maior que os anteriores, não sendo possível registrar o voltamograma cíclico.

Em virtude disto, é razoável destacar que, devido a viscosidade apresentada por este HDES, houve um maior bloqueio das partículas do grafite em pó, não favorecendo o tangenciamento destas partículas, o que acarretou num decaimento do sinal analítico e no aumento da resistência do eletrodo.

Na FIGURA 13 é ilustrado o perfil das variações de corrente de pico anódica em cada um dos eletrodos nas composições da pasta mencionadas

anteriormente. Como pode ser observado, o eletrodo HDES 6,0 foi o que apresentou a maior magnitude de corrente ($86,33 \mu\text{A}$), sendo um aumento de cerca de 1,77 vezes quando comparado, por exemplo, ao eletrodo sem modificação que apresentou uma corrente de ($48,73 \mu\text{A}$).

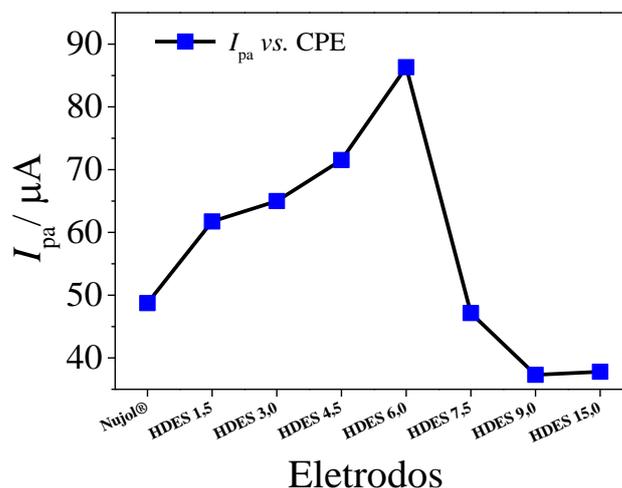


FIGURA 13 – Gráfico de I_{pa} em função de cada um dos eletrodos de pasta de carbono.

4.3.2 Caracterização dos eletrodos de pasta de carbono por espectroscopia de impedância eletroquímica

Ainda, com o objetivo de explorar o comportamento eletroquímico na interface eletrodo-solução em relação a presença do HDES na pasta de carbono, foi realizada a caracterização por EIS dos eletrodos modificados com diferentes teores de HDES e para o eletrodo sem modificação. Neste estudo, foi utilizada H_2Q com concentração $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4,74).

Os espectros de impedância obtidos (FIGURA 14(a)), foram ajustados através do circuito equivalente de Randles adaptado (ver inserção). O circuito inclui: R_s , resistência da solução em série com um elemento de fase constante

(CPE), que está em paralelo com a resistência de transferência de carga, R_{ct} , e este último em série com uma impedância de Warburg (W).

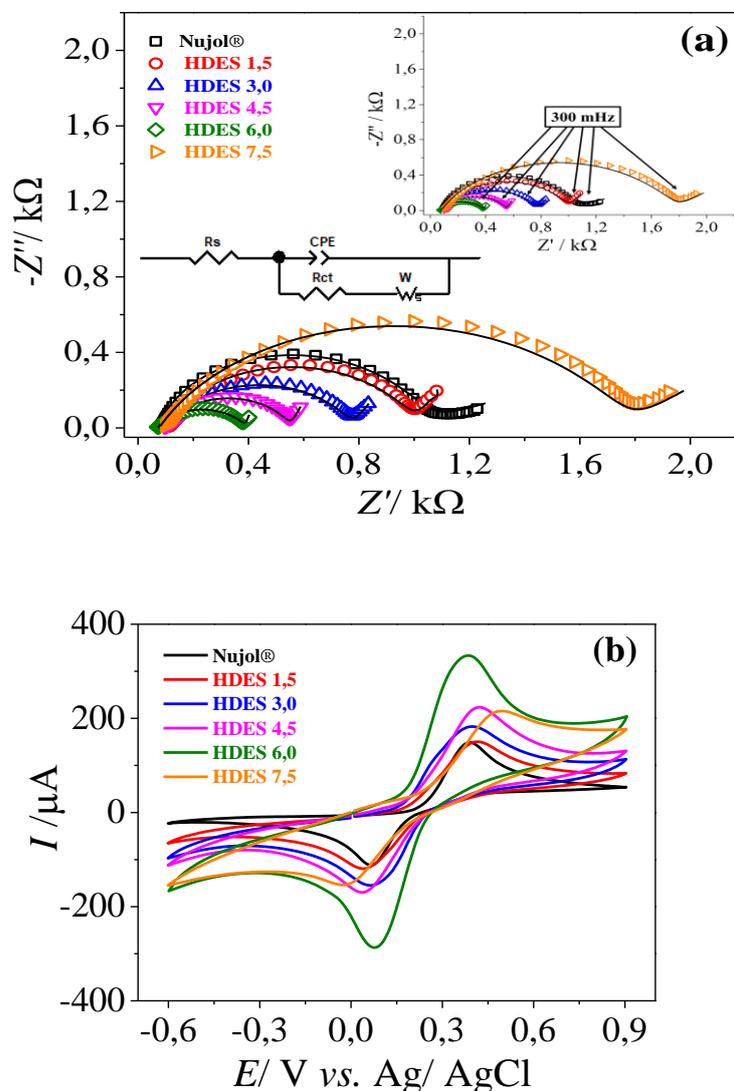


FIGURA 14 – (a) diagramas de Nyquist obtidos para os eletrodos Nujol® (\square), HDES 1,5 (\circ), HDES 3,0 (Δ), HDES 4,5 (∇), HDES 6,0 (\diamond) e HDES 7,5 (\triangleright) e (b) voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos Nujol® (—), HDES 1,5 (—), HDES 3,0 (—), HDES 4,5 (—), HDES 6,0 (—) e HDES 7,5 (—) em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo H_2Q com concentração de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Inserido: O circuito equivalente proposto. Velocidade de varredura (v) 25 mV s^{-1} .

Na FIGURA 14(a) são apresentados os diagramas de Nyquist para os eletrodos propostos. Foi observado que o tamanho do semicírculo, que está relacionado com a resistência de transferência de carga, R_{ct} , diminuiu à medida que o teor de HDES aumentou na pasta de carbono, até o eletrodo com teor de 6,0 % de HDES (semicírculo em verde). A partir da modificação com 7,5 % de HDES (semicírculo em laranja), a resistência de transferência de carga aumentou significativamente.

Na TABELA 6 são apresentados dados de R_s , R_{ct} (Ω), CPE (μF), α , k_{app} (cm s^{-1}) e k^0 (cm s^{-1}) para cada um dos eletrodos modificados com HDES.

TABELA 6 – Parâmetros obtidos através da técnica EIS para os eletrodos de pasta de carbono em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando H_2Q $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Eletrodo	R_s / Ω	R_{ct} / Ω	CPE / μF	α	$k_{app} / \text{cm s}^{-1}$	$k^0 / \text{cm s}^{-1}$
Nujol®	76,0	901	4,9	0,87	$5,91 \times 10^{-5}$	$9,58 \times 10^{-5}$
HDES 1,5	103,0	899	14,0	0,79	$5,92 \times 10^{-5}$	-
HDES 3,0	99,0	677	12,0	0,75	$7,87 \times 10^{-5}$	-
HDES 4,5	100,0	453	27,0	0,77	$1,18 \times 10^{-4}$	-
HDES 6,0	71,0	322	67,5	0,69	$1,65 \times 10^{-4}$	$1,42 \times 10^{-4}$
HDES 7,5	76,0	1690	10,0	0,72	$3,15 \times 10^{-5}$	-

O menor valor de R_{ct} encontrado foi para o eletrodo HDES 6,0. De acordo com os valores obtidos, é possível inferir que o solvente eutético presente na pasta de carbono favoreceu o transporte de massa na interface eletrodo-solução para a oxirredução da H_2Q , aumentando a condutividade da pasta de carbono e, conseqüentemente, diminuindo a resistência de transferência de carga do eletrodo. Estando de acordo com os maiores valores

de condutividade do HDES TBABr:DecA ($51,5 \pm 0,4 \mu\text{S cm}^{-1}$, ver TABELA 4) em comparação ao do Nujol® ($0,08 \pm 0,01 \mu\text{S cm}^{-1}$).

Os valores de R_s representam a resistência total da célula ($I \sum R_i$), a saber: resistência do eletrodo, dos contatos elétricos, das junções líquidas e do eletrólito suporte. Esses valores apresentaram algumas mudanças dependendo do eletrodo utilizado, TABELA 6. Estas mudanças podem estar relacionadas com a queda ôhmica já que não foi possível controlar com precisão a distância entre eletrodos de trabalho e o eletrodo auxiliar (ou contra eletrodo).

O valor referente a α , é um parâmetro que representa a rugosidade do eletrodo e, neste caso, contempla todas as regiões do eletrodo, condutoras e não condutoras, está presente na TABELA 6. Este valor está associado ao elemento de fase constante. Em um sistema considerado não ideal a capacitância da dupla camada elétrica é representada pelo CPE, levando em consideração a rugosidade do eletrodo. Desta forma, valores de $\alpha = 1$ representam uma superfície não rugosa para o eletrodo, enquanto que valores de $\alpha = 0,5$ representam eletrodos rugosos¹²⁴⁻¹²⁶.

De acordo com os dados da TABELA 6 e dos voltamogramas cíclicos ilustrados na FIGURA 14(b), nota-se que apesar da queda no valor de R_{ct} obtido para o eletrodo HDES 6,0, o eletrodo proposto não apresenta efeito eletrocatalítico na oxidação da hidroquinona, pois não ocorreu deslocamento significativo de potencial quando comparado ao eletrodo sem modificação.

O HDES na pasta pode atuar como um extrator e concentrador da H_2Q , contribuindo diretamente para a melhora na detecção deste analito no eletrodo proposto. O que pode ser reforçado com as diversas aplicações dos HDES em procedimentos de extração e separação de analitos de interesse, onde o HDES atua também como concentrador do analito^{64,65}.

Em seguida, foi calculada a constante aparente de transferência de elétrons, k_{app}^{127} para cada eletrodo e a constante heterogênea de transferência de elétrons, k^0 , para os eletrodos HDES 6,0 e Nujol®. As duas constantes foram calculadas com base nas equações (3) e (4), abaixo:

$$k_{app} = \frac{RT}{F^2 R_{ct} C} \quad \text{Equação 3}$$

$$k^0 = \frac{RT}{n^2 F^2 R_{ct} A C} \quad \text{Equação 4}$$

onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura termodinâmica ($273,15 \text{ K}$), F constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), R_{ct} é a resistência de transferência de carga (Ω , obtida experimentalmente, TABELA 6), C a concentração de H_2Q ($5,0 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$), n número de elétrons envolvidos na reação de oxirredução da H_2Q ($n = 2$) e A área eletroativa do eletrodo (obtida experimentalmente, cm^2 – ver seção 4.4).

O eletrodo HDES 6,0 apresentou maiores valores para k_{app} e k^0 , TABELA 6. Com o aumento do teor de HDES na pasta, o valor de k_{app} também aumentou até o teor de 6,0 % de HDES. A partir do eletrodo HDES 7,5 o valor da constante k_{app} diminuiu.

Os valores obtidos para as constantes de transferência de elétrons neste estudo estão em concordância com a redução/ aumento do tamanho dos semicírculos apresentados nos diagramas de Nyquist, FIGURA 14(a), de acordo com os valores de R_{ct} obtidos.

O aumento do valor das constantes está em concordância com os experimentos realizados por voltametria cíclica, FIGURA 14(b), no qual os eletrodos modificados com HDES apresentaram aumento nas correntes de pico

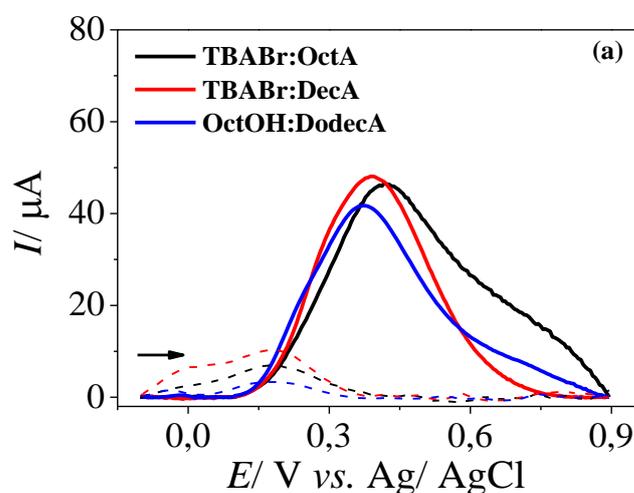
anódica e catódica, especialmente para o eletrodo HDES 6,0, seguido por uma queda de I_{pc} e I_{pa} e, aumento da resistência R_{ct} para o eletrodo HDES 7,5.

Portanto, por apresentar maiores valores para I_p , k_{app} e k^0 , o eletrodo HDES 6,0 pode atingir o equilíbrio de forma mais rápida em comparação aos outros eletrodos e favorecerá, desta forma, a transferência de elétrons na interface eletrodo-solução.

Conforme os dados de caracterização apresentados nos itens 4.3.1 e 4.3.2, o eletrodo contendo 6,0 % de HDES (% m/m) foi selecionado para os estudos posteriores.

4.3.3 Efeito dos diferentes HDES na composição da pasta de carbono

Foi realizado um estudo por SWV na faixa de potencial de -0,1 a +0,9 V, para a escolha do HDES a ser utilizado na modificação das pastas de carbono. O perfil voltamétrico da H_2Q em cada eletrodo modificado com os diferentes HDES foi avaliado frente à oxidação de diferentes concentrações ($5,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) de H_2Q em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, FIGURA 15. Para isso consideraram-se eletrodos modificados com 6,0 % de HDES, este teor de HDES foi otimizado (ver seções 4.3.1 e 4.3.2, e dados da TABELA 3).



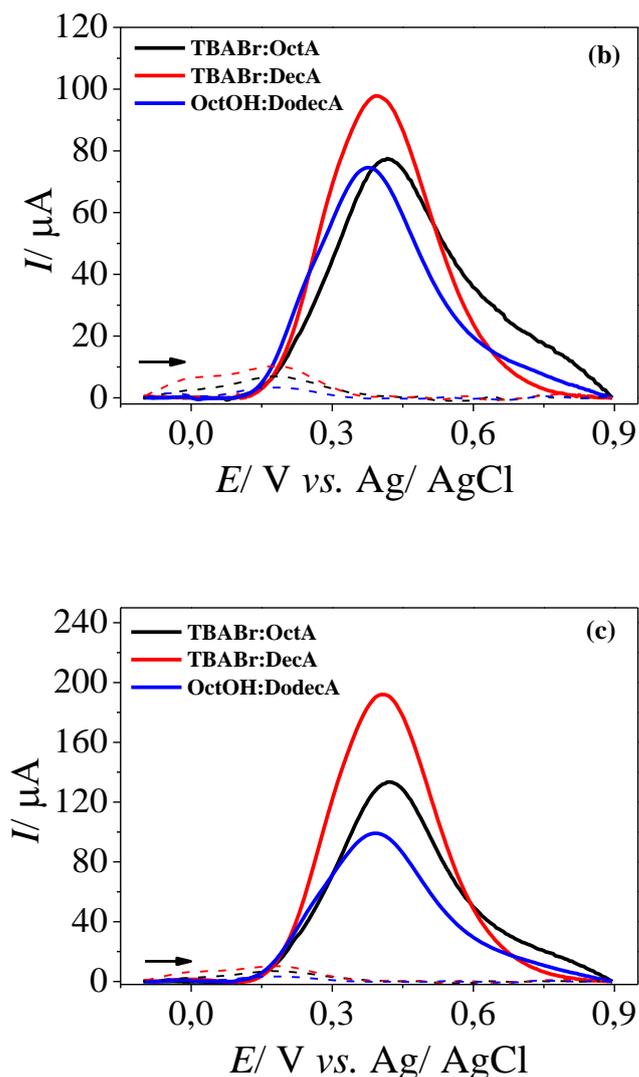


FIGURA 15 – Voltamogramas de onda quadrada obtidos em diferentes concentrações de H_2Q (a) $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (b) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (c) $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Para os eletrodos de pasta de carbono preparados com os HDES: TBABr:OctA (—), TBABr:DecA (—) e OctOH:DodecA (—). Parâmetros de SWV: $f = 30 \text{ Hz}$, $\Delta E_s = 5,0 \text{ mV}$ e $a = 70 \text{ mV}$.

Como podem ser observados na FIGURA 15, os voltamogramas de SWV obtidos para oxidação da H_2Q sugerem que o eletrodo modificado com TBABr:DecA possui a melhor resposta de corrente em todas as concentrações investigadas, melhor evidenciado para as maiores concentrações de H_2Q ,

FIGURA 15(b) e (c) onde foram obtidos valores de I_{pa} 1,44 e 1,94 vezes maiores quando comparadas aos eletrodos modificados com TBABr:OctA e OctOH:DodecA, respectivamente.

Estes resultados podem ser melhores observados nos gráficos de corrente de pico anódica em função de cada concentração de H_2Q na FIGURA 16 e na TABELA 7, sendo incluída a corrente do branco para cada um dos eletrodos investigados (corrente residual).

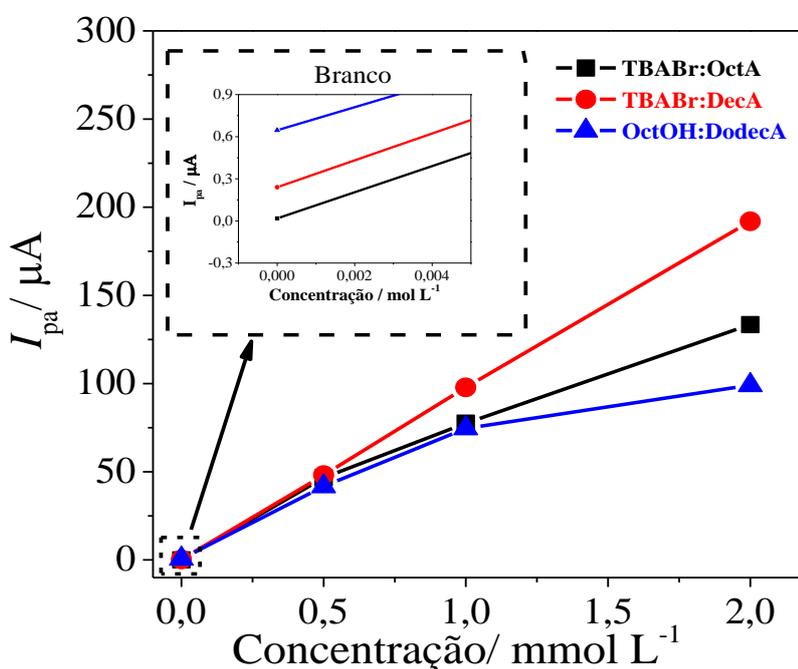


FIGURA 16 – Gráfico da corrente de pico anódica (I_{pa}) em função da concentração de H_2Q obtido para cada um dos eletrodos modificados com os diferentes HDES (■) TBABr:OctA, (●) TBABr:DecA e (▲) OctOH:DodecA.

TABELA 7 – Dados de corrente de pico obtidos para a oxidação da H_2Q em eletrodos modificados com diferentes HDES

	$5,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	Branco
Eletrodo	$mol L^{-1}$	$mol L^{-1}$	$mol L^{-1}$	

TBABr:OctA	$46,6 \times 10^{-6}$ A	$77,5 \times 10^{-6}$ A	$133,4 \times 10^{-6}$ A	$1,8 \times 10^{-8}$ A
TBABr:DecA	$48,1 \times 10^{-6}$ A	$97,8 \times 10^{-6}$ A	$192,0 \times 10^{-6}$ A	$2,4 \times 10^{-7}$ A
OctOH:DodecA	$41,7 \times 10^{-6}$ A	$74,6 \times 10^{-6}$ A	$99,1 \times 10^{-6}$ A	$6,46 \times 10^{-7}$ A

A redução do sinal analítico para o eletrodo modificado com o eutético OctOH:DodecA pode ser atribuída a duas causas principais. A primeira delas está relacionada a consistência da pasta de carbono que não ficou pastosa como as outras duas pastas modificadas com o HDES à base de brometo de tetrabutylamônio. Sendo assim, esta característica não pastosa levou a instabilidade do eletrodo, pois houve infiltração do eletrólito suporte.

Este problema em manter a aglutinação está relacionado a característica fluídica deste eutético, caracterizado como neutro (ver seção 1.3.1). Segundo dados da literatura, HDES neutros formados por álcoois com ácidos graxos apresentam uma viscosidade na faixa de 7 a 33 mPa s, dependendo da proporção entre HBA e HBD^{53,64}.

Como discutido anteriormente (seção 1.4.1), o aglutinante deve apresentar certa viscosidade para manter a aglutinação da pasta, desta forma a maior fluidez do HDES OctOH:DodecA pode estar relacionada com um menor recobrimento das partículas do grafite em pó, e conseqüentemente, uma pior aglutinação da pasta de carbono comparada a pasta com os outros HDES.

A segunda causa pode ser atribuída a menor condutividade elétrica do HDES OctOH:DodecA ($0,14 \pm 0,02 \mu\text{S cm}^{-1}$, ver TABELA 4), que não contribuiu efetivamente para o aumento da condutância elétrica da pasta de carbono, quando comparado aos outros HDES que apresentaram condutividades bastante superiores (ver TABELA 4).

Em relação aos HDES TBABr:OctA e TBABr:DecA, os resultados observados nas FIGURA 15 e FIGURA 16 e na TABELA 7 sugerem que apesar da maior condutividade apresentada pelo TBABr:OctA (TABELA 4), o eletrodo de pasta de carbono modificado com este solvente apresentou menores magnitudes de corrente quando comparado com os valores de corrente obtidos no emprego do eletrodo de pasta de carbono modificado com TBABr:DecA.

Levando em consideração a solubilidade mais alta do OctA ($0,68 \text{ g L}^{-1}$) em água que àquela do DecA ($0,16 \text{ g L}^{-1}$), isto pode ter ocasionado maior interação do TBABr:OctA com a solução aquosa do eletrólito suporte, causando instabilidade à pasta de carbono.

A pasta de carbono modificada com TBABr:DecA, apresentou o melhor desempenho analítico, além de maior estabilidade da pasta de carbono, sendo assim selecionada para os estudos posteriores.

4.3.4 Caracterização morfológica

O eletrodo HDES 6,0 foi caracterizado morfológicamente a fim de analisar as principais mudanças que o HDES pode ter causado à pasta de carbono. Desta forma, para facilitar esta análise, foi realizada também a caracterização morfológica para o grafite em pó e para o eletrodo modificado apenas com Nujol®.

A FIGURA 17 apresenta as imagens de MEV obtidas para o grafite em pó e para os eletrodos Nujol® e HDES 6,0.

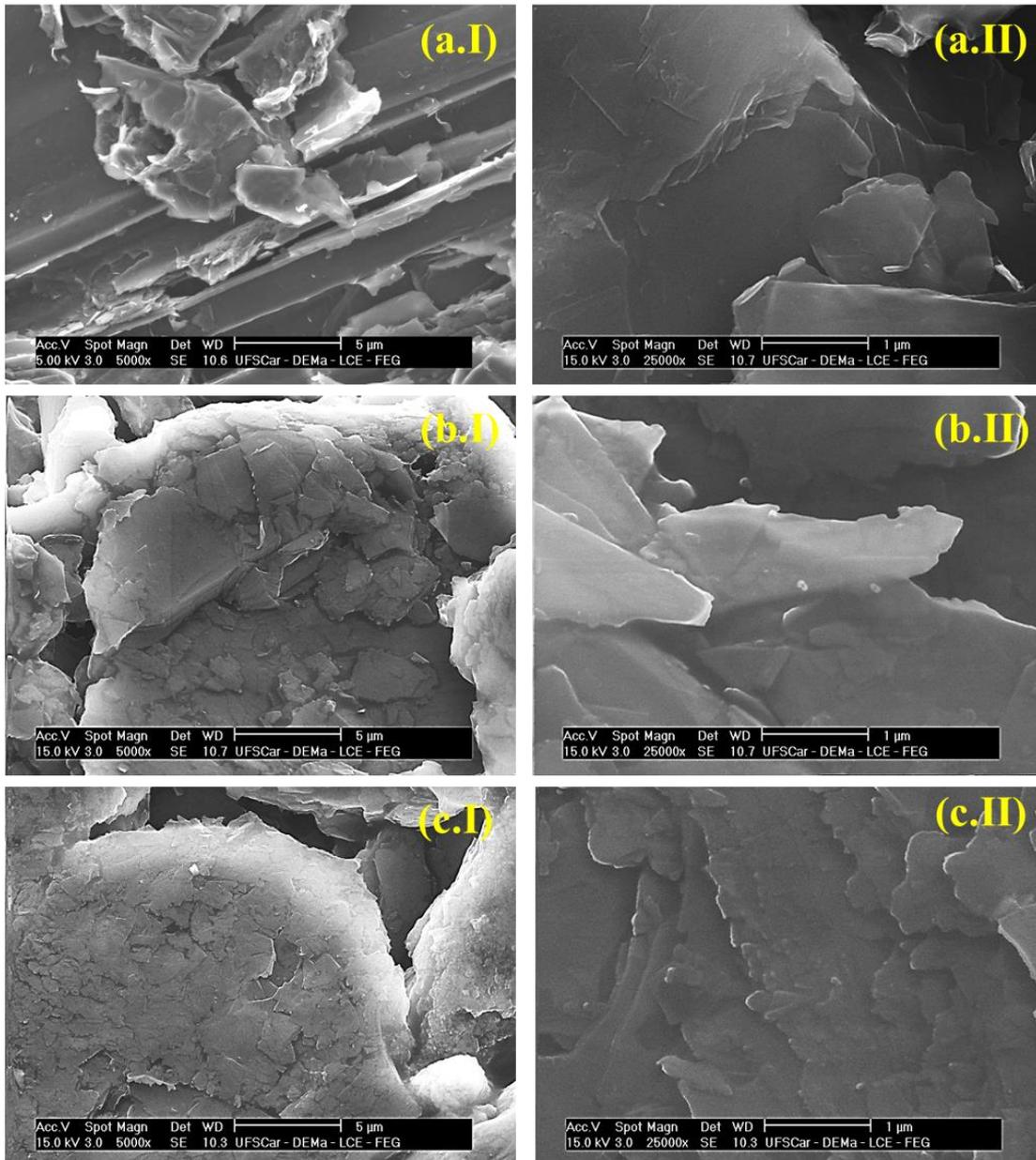


FIGURA 17 – Imagens obtidas por MEV para (a.I) e (a.II) grafite em pó, ampliação: 5000x e 25000x, respectivamente; (b.I) e (b.II) eletrodo Nujol®, ampliação: 5000x e 25000x, respectivamente; (c.I) e (c.II) eletrodo HDES 6,0, ampliação: 5000x e 25000x, respectivamente.

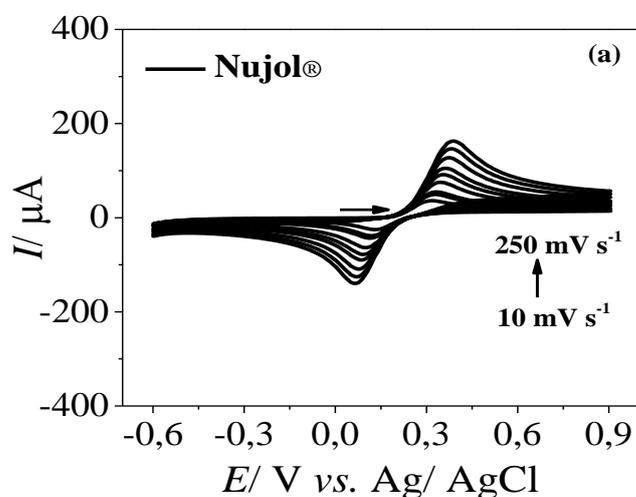
O grafite em pó se apresenta separado em blocos com aspecto escamoso de tamanho de partículas na escala micrométrica como pode ser observado na FIGURA 17(a). Na FIGURA 17(a.II) foi observada a divisão do grafite em

folhas irregulares, em consonância com os dados da literatura sobre a morfologia do grafite em pó¹²⁸.

Nas imagens da FIGURA 17(b) são apresentadas as micrografias do eletrodo Nujol®. São observados nessas imagens aglomerados irregulares de folhas (escamosas) do grafite em pó. Na FIGURA 17(c), eletrodo modificado com HDES, é observado uma melhor organização dessas folhas do grafite. As folhas do grafite em pó estão mais unidas umas às outras nas imagens da FIGURA 17(c), provavelmente devido a agregação do HDES na pasta de carbono que contribuiu para uma melhor aglutinação das partículas do grafite em pó na formação da pasta.

4.4 Estudo da velocidade de varredura de potenciais e cálculo da área eletroativa

Foram realizados estudos de velocidade de varredura de potencial, (FIGURA 18) utilizando H_2Q $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,74$) para os eletrodos Nujol® e HDES 6,0 variando a velocidade de varredura de 10 a 250 mV s^{-1} . O objetivo do presente estudo foi determinar a área eletroativa dos eletrodos Nujol® e HDES 6,0.



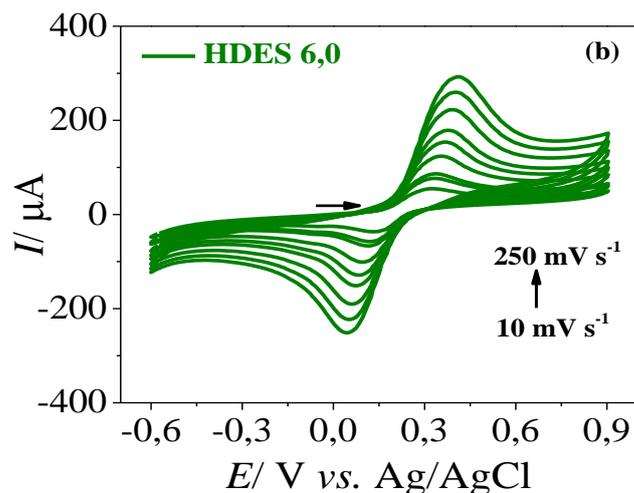


FIGURA 18 – Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura (10 a 250 mV s^{-1}) para (a) Nujol® e (b) HDES 6,0 em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} com H_2Q $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Pelos gráficos da FIGURA 18 é possível confirmar que há um crescimento linear de I_p com a velocidade de varredura, caracterizando também um sistema *quasi*-reversível, devido ao deslocamento na separação pico-a-pico com a velocidade de varredura¹²⁹.

Baseado neste estudo, foi obtido o gráfico de I_{pa} em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (FIGURA 19) a partir do qual foi possível obter as equações lineares, (5) e (6), para os respectivos eletrodos: Nujol® e HDES 6,0.

$$I_{pa} = 4,55 \times 10^{-6} + 3,17 \times 10^{-4} v^{1/2} \quad \text{Equação 5}$$

$$I_{pa} = -7,82 \times 10^{-6} + 5,97 \times 10^{-4} v^{1/2} \quad \text{Equação 6}$$

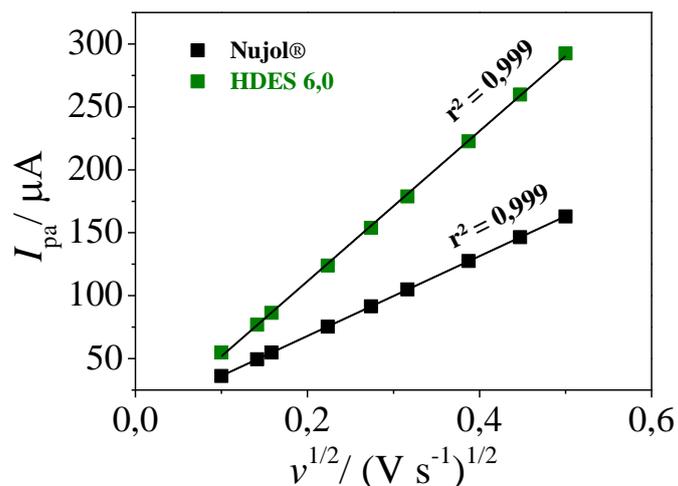


FIGURA 19 – Gráfico de I_{pa} vs. raiz quadrada da velocidade de varredura de potenciais para os eletrodos Nujol® e HDES 6,0.

Para o cálculo das áreas eletroativas a equação de Randles-Sevcik¹²⁴ foi utilizada, equação (7).

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{Equação 7}$$

onde I_p é a corrente de pico (em amperes, A), $2,69 \times 10^5$ é uma constante, n é o número de elétrons envolvidos na reação de oxirredução (2 elétrons para a H_2Q), A é a área eletroativa do eletrodo (em cm^2), D o coeficiente de difusão da H_2Q ($7,3 \times 10^{-6} cm^2 s^{-1}$ para a H_2Q ¹³⁰), C a concentração de H_2Q ($1,0 \times 10^{-6} mol cm^{-3}$) e v a velocidade (dada em $V s^{-1}$).

As áreas eletroativas foram calculadas utilizando a equação (7) e os coeficientes angulares obtidos nas equações (5) e (6). As áreas calculadas foram: $0,15 cm^2$ e $0,29 cm^2$ para os respectivos eletrodos Nujol® e HDES 6,0. Correspondente a um aumento de 1,93 vezes da área eletroativa para o eletrodo HDES 6,0 em comparação ao eletrodo Nujol®.

O aumento da área para o eletrodo proposto apresenta concordância com o aumento da capacitância, obtida no experimento por EIS, ver seção 4.3.2

(TABELA 6), onde o valor da capacitância para o eletrodo Nujol® foi igual a $4,9 \mu\text{F}$ enquanto que o eletrodo HDES 6,0 apresentou um valor de $67,5 \mu\text{F}$, um aumento de 13,78 vezes.

Em seguida, foi gerado o gráfico de logaritmo de I_{pa} em função do logaritmo da velocidade de varredura, FIGURA 20. Onde, através dos coeficientes angulares (*slope*) obtidos nas equações lineares, foi possível prever o comportamento eletroquímico para a H_2Q nos eletrodos Nujol® e HDES 6,0.

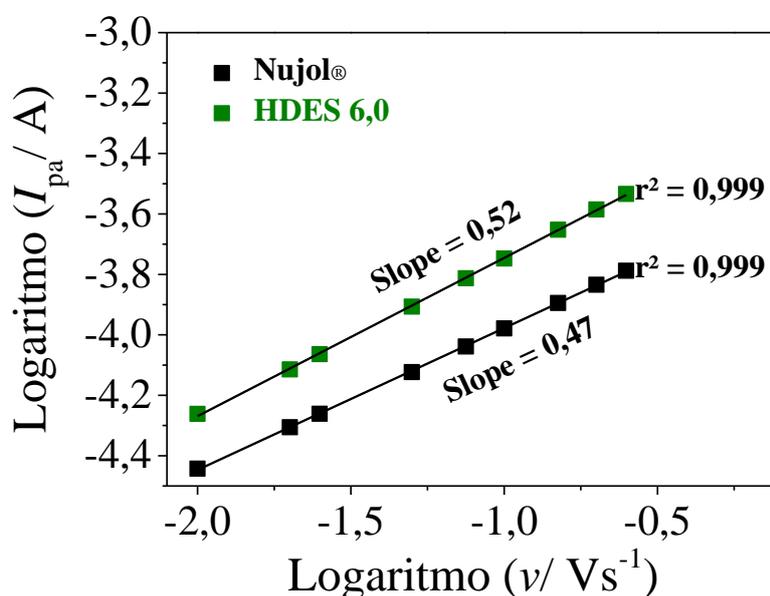


FIGURA 20 – Gráfico de logaritmo de I_{pa} vs. logaritmo da velocidade de varredura de potenciais para os eletrodos Nujol® e HDES 6,0.

A partir dos dados dos gráficos ilustrados na FIGURA 20 foi constatado que o comportamento eletroquímico se trata de um processo difusional em ambos os eletrodos, uma vez que o coeficiente angular para o eletrodo Nujol® é 0,47 e para o eletrodo HDES 6,0 é 0,52, pois o coeficiente angular obtido pelo gráfico de logaritmo de I_{pa} vs. logaritmo de velocidade de varredura próximo de 0,5 caracteriza um processo difusional e um valor próximo a 1,0 desse coeficiente caracteriza um processo adsortivo.

4.5 Otimização dos parâmetros de onda quadrada

Com o intuito de se obter as melhores condições para favorecer a reação de oxidação da H₂Q em relação ao eletrodo proposto, parâmetros da técnica de SWV foram otimizados, a saber: amplitude (a), frequência (f) e incremento de potencial (ΔE_s).

Na TABELA 8 são apresentados os parâmetros que foram otimizados para esta técnica, bem como os intervalos estudados e os valores selecionados para esta técnica. Com base nos valores de ΔE_s e f selecionados, a velocidade obtida nos experimentos foi 0,15 V s⁻¹, sendo uma técnica bastante rápida.

TABELA 8 – Otimização dos parâmetros de SWV para a detecção de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de H₂Q em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹

Parâmetros	Faixa de estudo	Valor ótimo
Amplitude, a (mV)	10 – 100	70
Frequência, f (Hz)	10 – 90	30
Incremento de potencial, ΔE_s (mV)	1,0 – 10	5,0

A técnica SWV foi selecionada devido ao melhor desempenho obtido, como por exemplo, melhor definição de pico e maior sinal analítico para H₂Q, quando comparada a outra técnica, a saber DPV.

4.6 Estudo da acidez do meio e do tipo de eletrólito suporte utilizado

Com o objetivo de se obter as melhores condições para a determinação de H₂Q por SWV, foi estudado o efeito do pH do eletrólito suporte, no intervalo

de concentração de 3,0 a 12,0 sobre a oxidação de H₂Q em soluções do tampão Britton-Robinson 0,04 mol L⁻¹ para o eletrodo HDES 6,0.

A FIGURA 21 ilustra o estudo realizado na faixa de pH de 3,0 a 9,0, sendo esta a faixa linear encontrada.

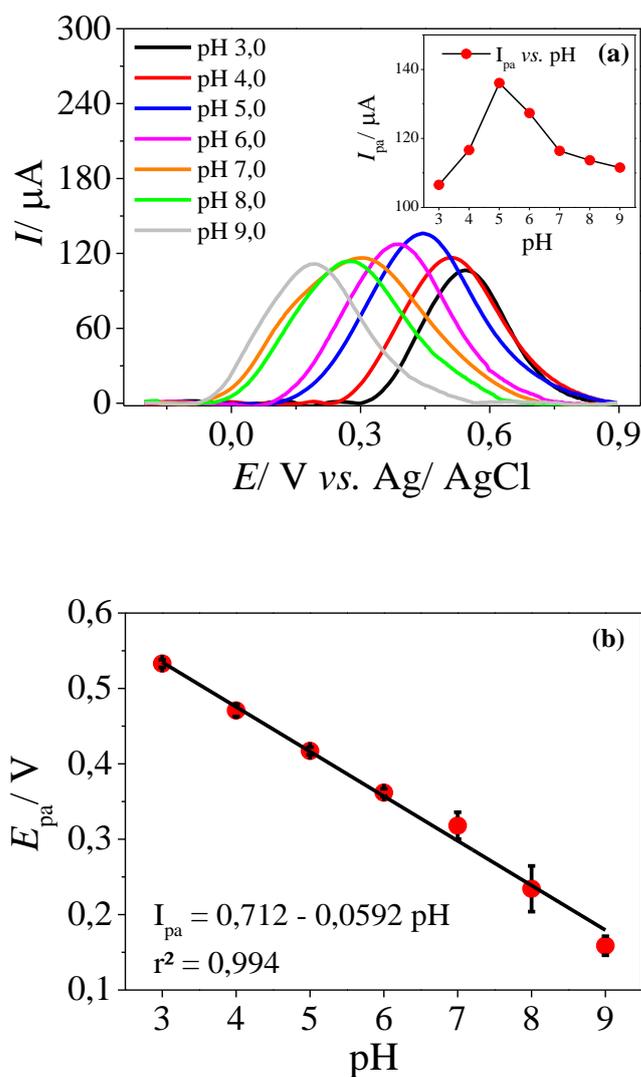


FIGURA 21 – Estudo do efeito da acidez do meio em (a) voltamogramas de onda quadrada obtidos para H₂Q 1,0×10⁻³ mol L⁻¹ em solução tampão BR 0,04 mol L⁻¹ em diferentes pH (3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 e 9,0) para o eletrodo HDES 6,0. Inserido gráfico de I_{pa} vs. pH. E em (b) gráfico linear de E_{pa} vs. pH. Condições de SWV: $f = 30$ Hz, $\Delta E_s = 5,0$ mV e $a = 70$ mV.

À medida que o pH da solução do eletrólito suporte aumenta (de 3 a 9), há uma diminuição de E_{pa} como mostrado na FIGURA 21(b). Esta dependência de E_{pa} com a concentração hidrogeniônica (pH) segue a equação seguinte (8):

$$\text{H}_2\text{Q}: E_{pa} = 0,712 - 0,0592 \text{ pH} \quad \text{Equação 8, } (r^2 = 0,994)$$

De acordo com esta equação linear foi possível prever o mecanismo redox da hidroquinona no eletrodo proposto. O coeficiente linear obtido experimentalmente foi igual a $\frac{-0,0592\text{V}}{\text{pH}}$ sendo semelhante ao coeficiente teórico Nernstiano que é $\frac{-0,059\text{V}}{\text{pH}}$. Desta forma, infere-se que o processo de oxirredução envolve o mesmo número de prótons e elétrons, a reação de oxidação sugerida para a H_2Q é mostrada na FIGURA 22.

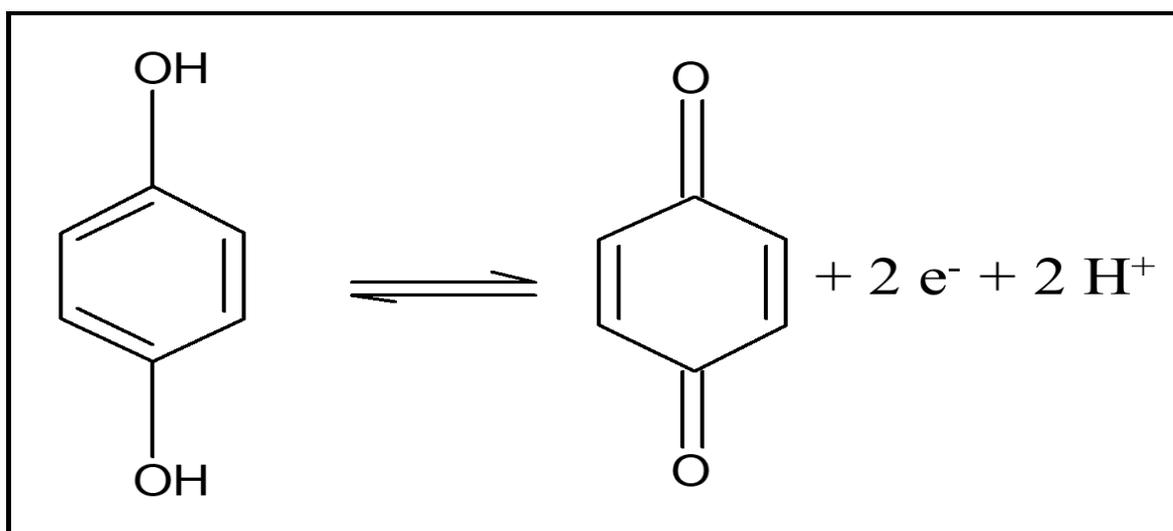


FIGURA 22 – Reação de oxidação da H_2Q a p -benzoquinona envolvendo 2 prótons e 2 elétrons.

O gráfico da FIGURA 23 ilustra uma quebra acentuada entre o pH 9,0 e 10,0, que é justamente onde a H_2Q apresenta o primeiro pK_a ($\approx 9,85$)^{131,132}, sendo que, segundo a literatura, um segundo pK_a para a H_2Q ocorre em 11,4¹³¹.

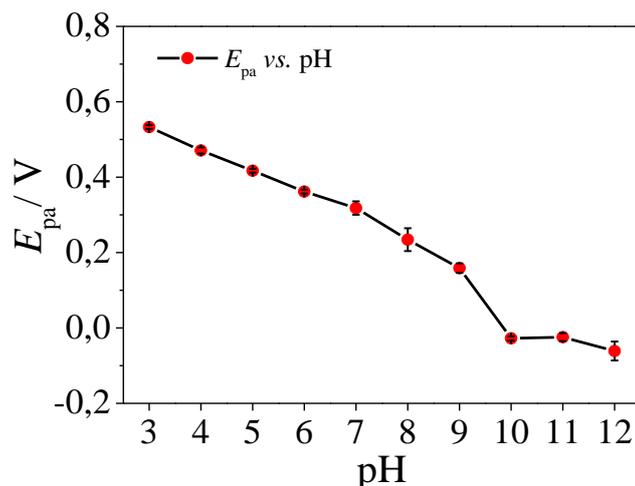


FIGURA 23 – Gráfico de E_{pa} vs. pH para H_2Q com concentração igual a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando o eletrodo HDES 6,0, obtido através da técnica de SWV. Condições de SWV: $f = 30 \text{ Hz}$, $\Delta E_s = 5,0 \text{ mV}$ e $a = 70 \text{ mV}$.

Para se determinar com maior exatidão estes valores de pKa para hidroquinona seria necessário trabalhar com soluções tampão em força iônica constante (I) e, após a obtenção dos valores de pKa em diversas forças iônicas, estes seriam colocados em gráfico em função da raiz quadrada de I. A extrapolação da reta obtida para $I = 0$, permite determinar o valor de pKa termodinâmico¹³³.

Com o objetivo de escolher o melhor meio que favoreça a reação redox para a hidroquinona, levando em consideração a magnitude de corrente anódica e a estabilidade da H_2Q , durante o estudo referente a acidez do meio foi constatado que em soluções de pH igual ou maiores que 7,0 a solução de H_2Q começa a ficar instável, sendo perceptível na mudança da coloração das soluções de H_2Q em pouco tempo (20 minutos), FIGURA 24.

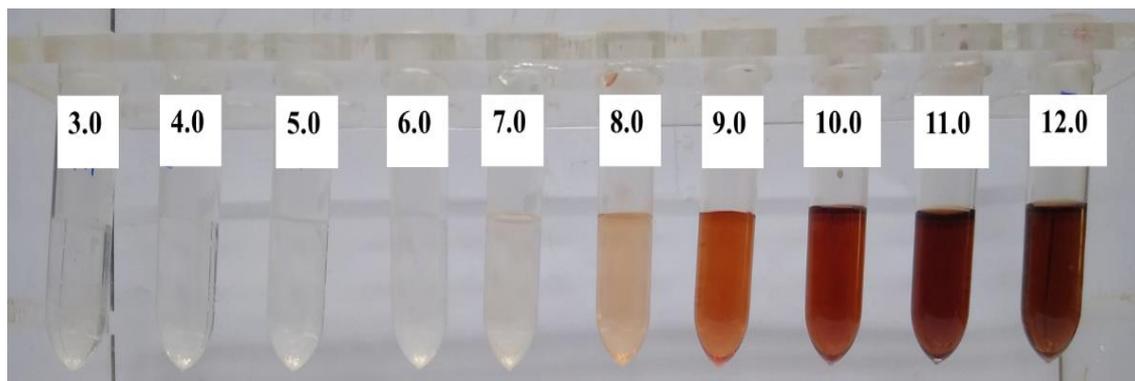


FIGURA 24 – Soluções de H₂Q em diferentes pH do eletrólito suporte.

Além disso, de acordo com dados obtidos por espectrofotometria na região do UV-Vis, FIGURA 25, observa-se que a hidroquinona se apresenta em equilíbrio com a semiquinona na solução, sendo oxidada lentamente à *p*-benzoquinona. A H₂Q apresenta pico de absorção em 290 nm, enquanto a semiquinona, o pico máximo de absorção é no comprimento de onda igual a 220 nm.

A partir dos espectros na região do UV-Vis é observado que à medida que o pH aumenta, os picos de absorção da H₂Q e da semiquinona decrescem. Em pH da solução maior que 8,0, é observado apenas o pico de absorção da *p*-benzoquinona ($\lambda = 246$ nm).

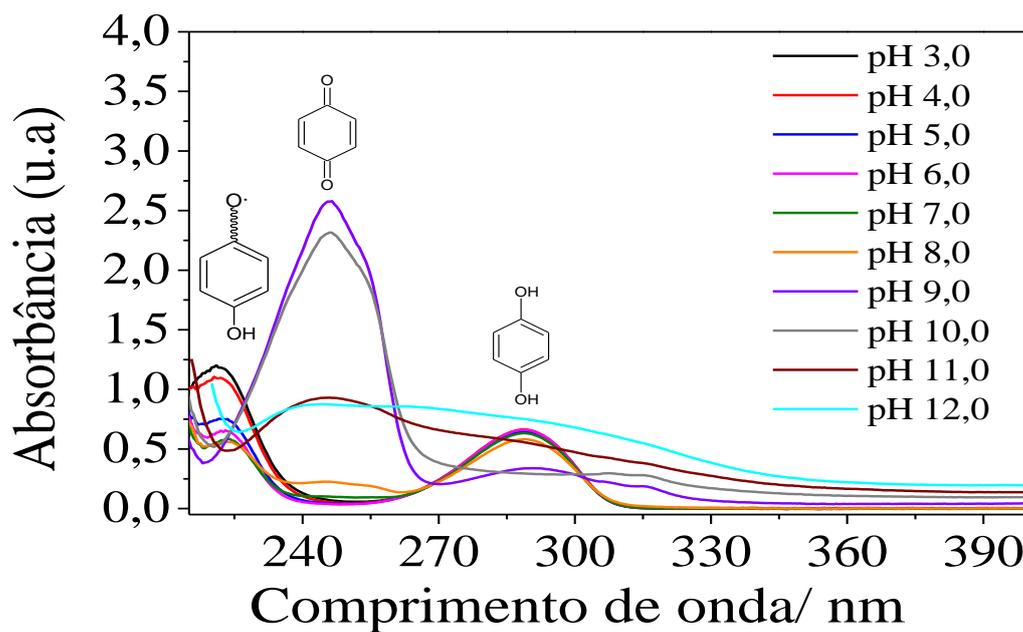


FIGURA 25 – Espectros no UV-Vis para H₂Q $2,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em diferentes valores de pH (3,0 a 12,0) em solução tampão Britton-Robinson 0,04 mol L⁻¹.

Desta forma, considerando os resultados apresentados nas FIGURA 24 e FIGURA 25, o eletrólito suporte em meio ácido foi selecionado, garantindo uma maior estabilidade para a H₂Q.

Assim, realizou-se estudo do comportamento eletroquímico da H₂Q em meio a tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ em pH 3,74, 4,74 e 5,74, FIGURA 26.

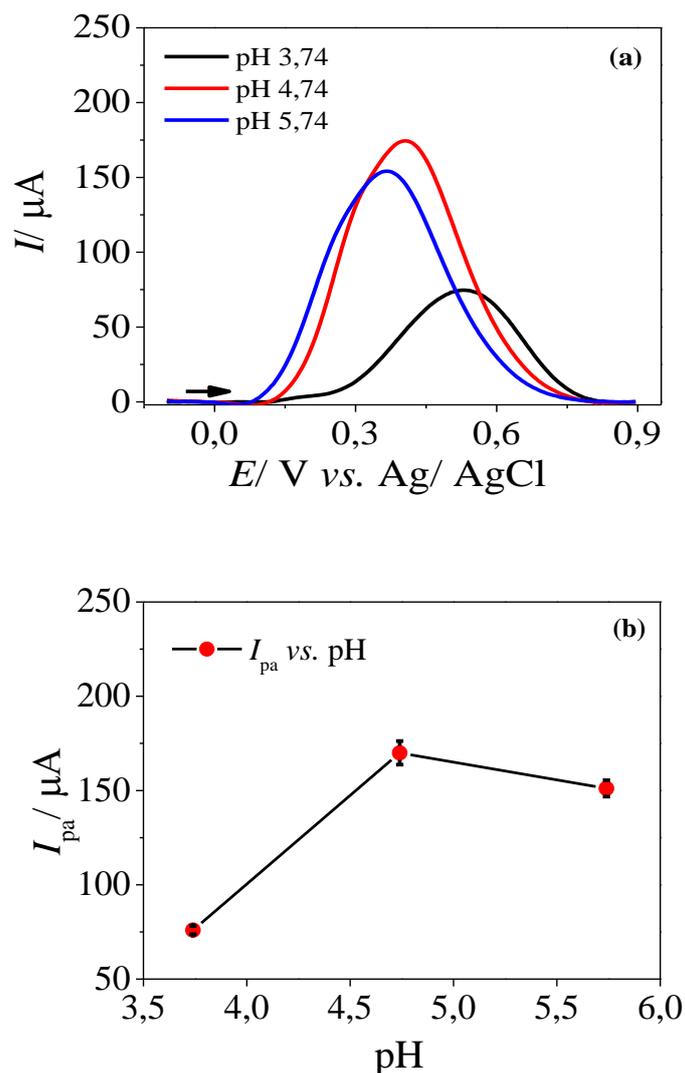
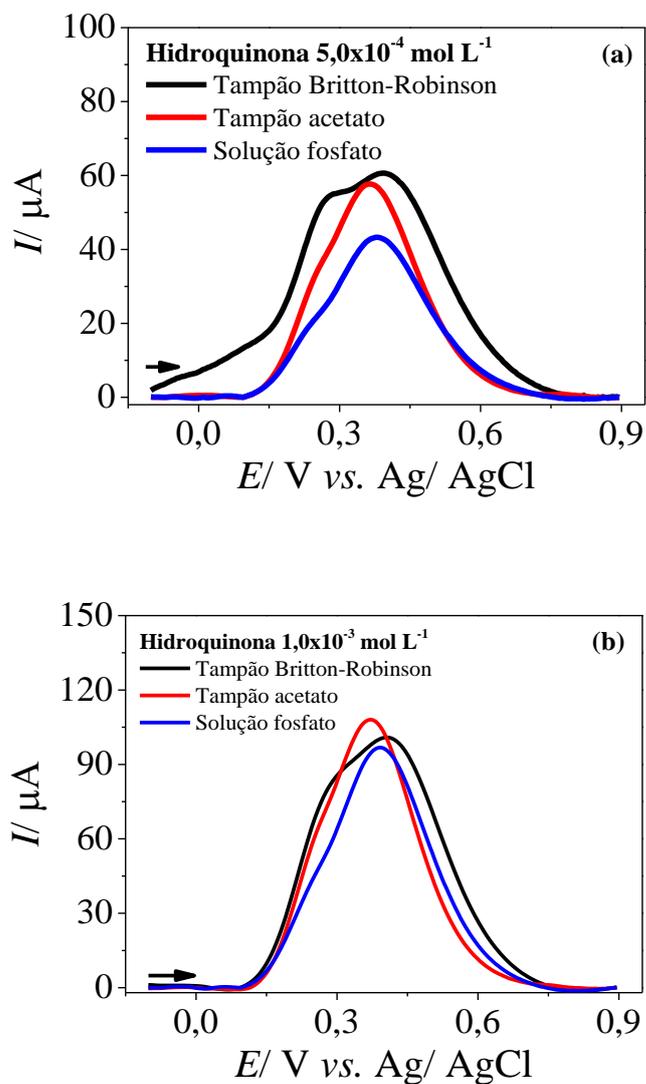


FIGURA 26 – Estudo do efeito da acidez do meio em (a) voltamograma de onda quadrada para a H_2Q com concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes pH (3,74, 4,74 e 5,74) utilizando tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) gráfico de I_{pa} vs. pH. Condições de SWV: $f = 30 \text{ Hz}$, $\Delta E_s = 5,0 \text{ mV}$ e $a = 70 \text{ mV}$.

Observa-se na FIGURA 26 que a maior magnitude de I_{pa} para H_2Q foi obtida em meio a tampão acetato pH 4,74. Portanto, o eletrólito suporte em pH 4,74 foi selecionado para os demais experimentos.

Em seguida, foram avaliados o efeito de diferentes eletrólitos suportes em pH de solução igual a 4,74 sobre a resposta para oxidação da H_2Q . As

soluções foram: Tampão Britton-Robinson, solução fosfato e tampão acetato, todas a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O estudo foi realizado para 3 concentrações de H_2Q ($5,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), os voltamogramas de SWV registrados podem ser observados na FIGURA 27.



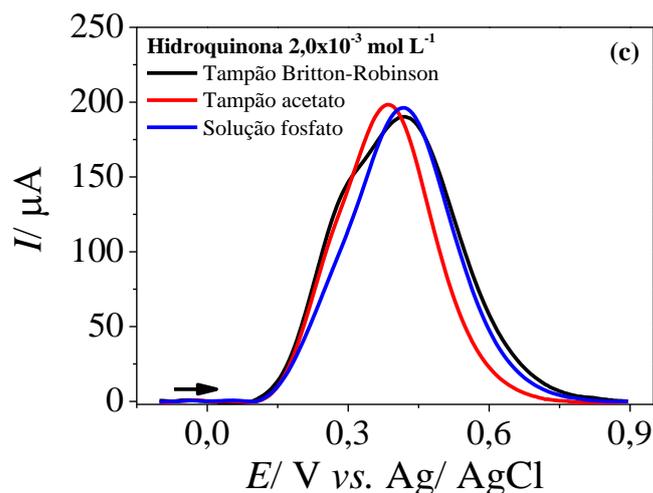


FIGURA 27 – Voltamogramas de onda quadrada para (a) $5,0 \times 10^{-4}$ (b) $1,0 \times 10^{-3}$ (c) $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de H₂Q em tampões Britton-Robinson (—) e acetato (—) e uma solução fosfato (—). Condições de SWV: $f = 30$ Hz, $\Delta E_s = 5,0$ mV e $a = 70$ mV.

Considerando a magnitude de I_{pa} , assim como o perfil voltamétrico obtido por SWV, FIGURA 27, o eletrólito tampão acetato (pH 4,74) foi selecionado para os estudos subsequentes e análise das amostras de cremes dermatológicos.

4.7 Curva analítica para determinação de H₂Q

Após otimização dos parâmetros da técnica de SWV e otimização da melhor concentração hidrogeniônica e eletrólito suporte, foi construída a curva analítica para a H₂Q por meio de sucessivas adições de padrão de H₂Q em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,74). Assim, na FIGURA 28 são ilustrados os voltamogramas de onda quadrada na faixa de concentração de H₂Q de $1,5 \times 10^{-5}$ a $2,04 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ obtido no estudo e inserido a curva analítica correspondente.

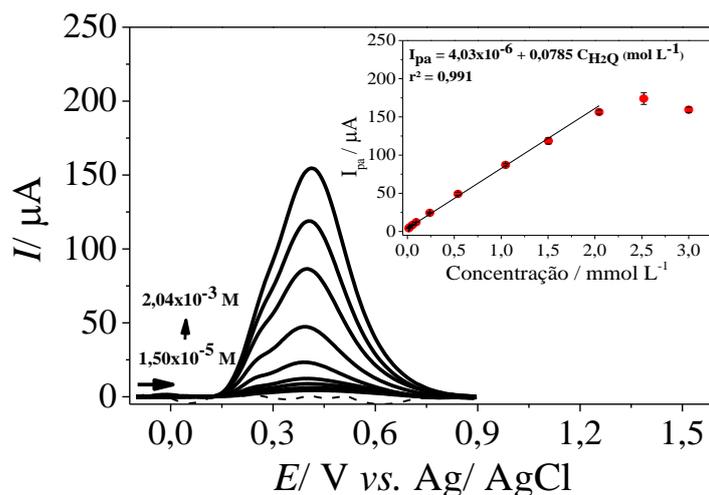


FIGURA 28 – Voltamogramas de SW obtidos para o eletrodo HDES 6,0 em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH=4,74) contendo diferentes concentrações de H₂Q (1,5×10⁻⁵ a 2,04×10⁻³ mol L⁻¹). Inserido: curva analítica correspondente. Condições de SWV: $f = 30$ Hz, $\Delta E_s = 5,0$ mV e $a = 70$ mV.

Os valores de LOD e LOQ, foram calculados respectivamente pelas equações (1) e (2) (ver seção 3.4). Sendo obtidos os valores de $4,59 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e $1,53 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para LOD e LOQ, respectivamente.

Na TABELA 9 são apresentadas comparações entre os parâmetros analíticos (desempenho) de alguns trabalhos da literatura e àqueles obtidos empregando-se o eletrodo proposto nesta dissertação para a determinação de H₂Q. Como pode ser observado na tabela, o eletrodo proposto apresentou desempenho satisfatório comparado aos trabalhos reportados na literatura, com baixo limite de detecção e ampla faixa linear de concentração para a H₂Q. De uma forma geral, o eletrodo apresentou bom desempenho analítico para a determinação do analito.

TABELA 9 – Comparação entre os parâmetros analíticos obtidos utilizando o eletrodo proposto à base de HDES e outros eletrodos presentes na literatura para determinação de H₂Q

Eletrodo	Técnica	Faixa linear / mol L⁻¹	LOD / mol L⁻¹	Sensibilidade / A L mol⁻¹	Referência
Pt-graphene-GCE	DPV	$2,0 \times 10^{-5} - 1,45 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-6}$	3,56	134
Si ₄ Pic ⁺ Cl ⁻ /CPE	DPV	$1,0 \times 10^{-5} - 4,5 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-5}$	0,066	135
AuNPs/ZnO/Al ₂ O ₃ /GO,chit/GCE	DPV	$1,5 \times 10^{-6} - 5,66 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$	0,026	136
LDHf/GCE	DPV	$1,2 \times 10^{-5} - 8,0 \times 10^{-4}$	$9,0 \times 10^{-6}$	-	137
PNR/MCPE	CV	$2,0 \times 10^{-5} - 1,2 \times 10^{-4}$	$4,90 \times 10^{-6}$	-	138
HDES 6,0	SWV	$1,50 \times 10^{-5} - 2,04 \times 10^{-3}$	$4,59 \times 10^{-6}$	0,0785	Este trabalho

Pt-graphene-GCE: eletrodo de carbono vítreo modificado com material híbrido de Pt-grafeno; Si₄Pic⁺Cl⁻/CPE: eletrodo de pasta de carbono modificado com polímero de Si₄Pic⁺Cl⁻; AuNPs/ZnO/Al₂O₃/GO,chit/GCE: eletrodo de carbono vítreo modificado com nanofibras cerâmicas de ZnO-Al₂O₃ eletrodepositadas em óxido de grafeno e quitosana e eletrodeposição de nanopartículas de ouro; LDHf/GCE: eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de hidróxidos duplos; PNR/MCPE: eletrodo de pasta de carbono modificado com corante vermelho neutro polimerizado.

4.8 Estudos de repetibilidade e seletividade

Para avaliar a precisão do método proposto em relação a oxidação da H₂Q foram realizados estudos intra e inter-dias de repetibilidade através da técnica de SWV para 3 concentrações diferentes de H₂Q ($5,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹).

Para o estudo intra-dia foram realizadas 5 medidas sucessivas ($n = 5$) para cada uma das 3 concentrações de H₂Q em um único eletrodo, os RSD obtidos nesse estudo foram 0,91 % para $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, 1,79 % para $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ e 0,49 % para $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de H₂Q, FIGURA 29.

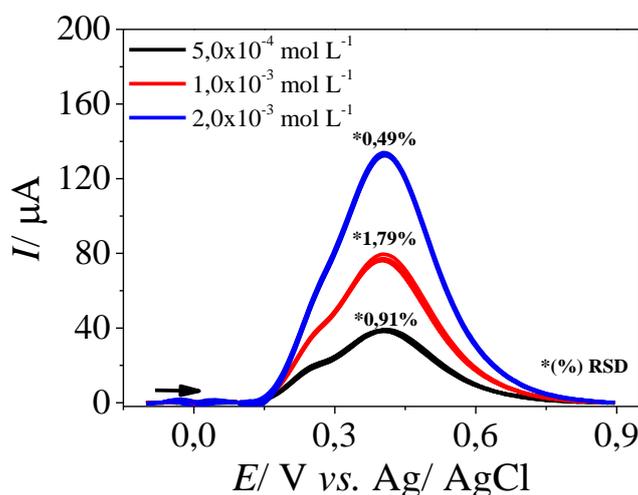


FIGURA 29 – Voltamograma de SW obtido no estudo de repetibilidade intra- dia para o eletrodo HDES 6,0 em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ para diferentes concentrações de H₂Q ($5,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹). Condições de SWV: $f = 30$ Hz, $\Delta E_s = 5,0$ mV e $a = 70$ mV.

Para o estudo de repetibilidade inter-dias foram utilizados 3 eletrodos diferentes, sendo avaliado também a reprodutibilidade dos eletrodos, as medidas foram realizadas em três dias consecutivos ($n = 3$) e foram realizadas 5 medidas para cada uma das 3 concentrações de H₂Q ($5,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3}$ mol

L⁻¹). É observado na TABELA 10 que os erros obtidos foram abaixo de 10,0 % para as diferentes concentrações de H₂Q considerando os diferentes eletrodos.

TABELA 10 – Estudo de repetibilidade inter-dias para determinação voltamétrica da H₂Q em diferentes concentrações

[H ₂ Q] / mol L ⁻¹	I _{pa} / A ^a	% RSD ^a
5,0×10 ⁻⁴	(3,6±0,2)×10 ⁻⁵	6,37
1,0×10 ⁻³	(7,5±0,5)×10 ⁻⁵	7,54
2,0×10 ⁻³	(1,4±0,8)×10 ⁻⁴	6,38

^a Médias e desvios calculados com base em estudos realizados em 3 eletrodos diferentes em 3 dias consecutivos, n = 3.

Estes estudos mostraram boa precisão na fabricação do eletrodo de pasta de carbono à base de HDES, e o método proposto se mostrou preciso frente a determinação de H₂Q.

A seletividade do eletrodo proposto foi avaliada mediante estudo de possíveis interferentes. Este estudo foi realizado considerando a razão 1:10, sendo 1 do analito (H₂Q) e 10 dos interferentes em potencial. Como interferentes em potencial foram considerados os constituintes dos cremes dermatológicos, a saber: Carbômer 980, metilparabeno, metabissulfito de sódio, EDTA, propilenoglicol e trometamol. As medidas foram realizadas em triplicata (n = 3).

A medida da influência dos interferentes foi realizada em relação a comparação entre a corrente anódica da H₂Q na presença e na ausência dos interferentes. Neste estudo a porcentagem de recuperação encontrada para o sinal da H₂Q foi de (95,0±0,5) % o que demonstra que não houve interferência significativa dos outros constituintes das amostras de creme dermatológico na determinação voltamétrica da hidroquinona na proporção avaliada.

4.9 Determinação de hidroquinona em cremes dermatológicos

Por fim, foi realizada a determinação de H₂Q em cremes dermatológicos utilizando o método proposto. A determinação de H₂Q nas amostras foi realizada em triplicata e foi utilizado o método espectrofotométrico na região do UV-Vis como método comparativo. A H₂Q foi medida no comprimento de onda (λ) de 290 nm, as medidas por esse método também foram realizadas em triplicata. Na TABELA 11 são mostrados os resultados deste estudo.

TABELA 11 – Resultados obtidos na determinação de H₂Q em cremes dermatológicos

Amostra	Valor	Método	Método	E _{R1} ^b (%)	E _{R2} ^c (%)
	rotulado (%)	comparativo ^a (%)	proposto ^a (%)		
H ₂ Q-01	4,0	3,9±0,3	4,1±0,2	2,5	5,1
H ₂ Q-02	4,0	4,1±0,1	4,0±0,2	0,0	-2,4
H ₂ Q-03	4,0	4,3±0,2	4,0±0,1	0,0	-7,0

^an = 3

^bE_{R1} (%) = 100×[(proposto – rotulado) / rotulado]

^cE_{R2} (%) = 100×[(proposto – comparativo) / comparativo]

Com base nos dados da TABELA 11, nota-se que o método proposto apresentou erros menores que 3,0 % quando comparado ao valor rotulado nas embalagens das amostras e erros menores que 8,0 % em relação ao método comparativo.

Ainda, para fins de comparação estatística entre os resultados obtidos pelo método proposto e o método comparativo foi empregado o teste-*t* pareado a um nível de confiança de 95,0 %. O valor de *t* experimental (0,46) obtido foi menor

que o valor para t crítico (4,30), sendo assim, pode-se concluir que não houve diferença estatisticamente significativa entre os dois métodos.

O teor de hidroquinona nas amostras também foi determinado por estudo de adição e recuperação. Concentrações conhecidas de padrão de H₂Q ($9,88 \times 10^{-4}$, $1,48 \times 10^{-3}$ e $1,97 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) foram adicionadas nas amostras de creme dermatológicos, as porcentagens de recuperação de H₂Q foram encontradas por meio do método de interpolação da curva analítica.

Na TABELA 12 são apresentados os resultados obtidos neste experimento. Como é observado os percentuais de recuperação foram entre 92,6 e 106,4 % considerando as três amostras de cremes dermatológicos. Sendo assim, foi demonstrado que não houve interferência significativa da matriz empregando o método proposto.

TABELA 12 – Resultados de adição e recuperação obtidos para a determinação de H₂Q em cremes dermatológicos utilizando o método voltamétrico proposto

Amostra	[H₂Q]_{adicionada} / mol L⁻¹	[H₂Q]_{recuperada} / mol L⁻¹	Recuperação / %
H ₂ Q-01	$9,88 \times 10^{-4}$	$(9,87 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	99,8
	$1,48 \times 10^{-3}$	$(1,49 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	100,8
	$1,97 \times 10^{-3}$	$(2,10 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	106,4
H ₂ Q-02	$9,88 \times 10^{-4}$	$(9,58 \pm 0,7) \times 10^{-4}$	97,0
	$1,48 \times 10^{-3}$	$(1,47 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	99,5
	$1,97 \times 10^{-3}$	$(1,96 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	99,3
H ₂ Q-03	$9,88 \times 10^{-4}$	$(9,15 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	92,6
	$1,48 \times 10^{-3}$	$(1,45 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	98,2
	$1,97 \times 10^{-3}$	$(1,97 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	99,9

Com base nos resultados infere-se que o eletrodo proposto foi aplicado com sucesso na determinação de H₂Q em amostras de cremes dermatológicos.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

A introdução de novos solventes considerados sustentáveis conhecidos como solventes eutéticos profundos (DES) foi proposta para o preparo de eletrodos de pasta de carbono. Para isso, um método foi proposto no qual foram utilizados estes novos solventes, aqui destacado o uso dos solventes eutéticos hidrofóbicos (HDES), como modificadores de pastas de carbono para construção de eletrodos.

Obteve-se uma melhora de parâmetros cinéticos quando solventes eutéticos foram adicionados às pastas de carbono, sendo confirmado também pelas imagens de MEV, onde foi possível perceber uma melhor organização das partículas do material carbonáceo na pasta de carbono quando comparado ao eletrodo sem modificação com eutético. Esta organização das partículas garantiu uma melhor aglutinação da pasta de carbono fazendo com que ocorresse uma melhora na resposta eletroanalítica no eletrodo, observada nos experimentos voltamétricos.

Ao ser comparado com outros métodos propostos na literatura para determinação de hidroquinona, o eletrodo proposto mostrou desempenho satisfatório, visto que apresentou parâmetros analíticos semelhantes e, em alguns casos, melhores do que em outros trabalhos.

Os resultados apresentados nesta dissertação mostram a potencial aplicação dos solventes eutéticos profundos na eletroanalítica, onde, apesar de ainda serem pouco explorados, se mostraram promissores no desenvolvimento de novos eletrodos. O método proposto é considerado relativamente simples, desde a síntese dos HDES até modificação dos eletrodos e estudos voltamétricos, sendo o eletrodo proposto (HDES 6,0) aplicado com êxito na determinação de hidroquinona em cremes dermatológicos.

De acordo com os dados apresentados nesta dissertação, pretende-se no curso de doutorado acadêmico dar continuidade as pesquisas sobre os solventes eutéticos profundos e trabalhar com diferentes tipos de DES e avaliar as suas propriedades físico-químicas com mais profundidade.

Por fim, explorar as aplicações dos DES em métodos espectrofotométricos e no desenvolvimento de novos sensores e biossensores para determinação de diferentes analitos de interesse.

CAPÍTULO 6

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANASTAS, P.T. & WILLIAMSON, T.C. "Green chemistry: an overview". *ACS Publications*, **626**: 17, 1996.
2. HÄCKL, K. & KUNZ, W. "Some aspects of green solvents". *Langmuir*, **21**: 9, 2018.
3. SHARMA, S.K.; CHAUDHARY, A. & SINGH, R.J.R.J.O.C. "Gray chemistry verses green chemistry: challenges and opportunities". **1**: 26, 2008.
4. LÓPEZ, R.; DÁMATO, R.; TRABALZA-MARINUCCI, M.; REGNI, L.; PROETTI, P.; MARATTA, A.; CERUTTI, S. & PACHECO, P. "Green and simple extraction of free seleno-amino acids from powdered and lyophilized milk samples with natural deep eutectic solvents". *Food Chemistry*, **326**: 8, 2020.
5. FAN, Y. & PICCHIONI, F. "Modification of starch: a review on the application of "green" solvents and controlled functionalization". *Carbohydrate Polymers*, **241**: 19, 2020.
6. BUBALO, M.C.; ČURKO, N.; TOMAŠEVIĆ, M.; GANIĆ, K.K. & REDOVNIKOVIĆ, I.R.J.F.C. "Green extraction of grape skin phenolics by using deep eutectic solvents". *Food chemistry*, **200**: 8, 2016.
7. LIN, F.J.S.M. & TECHNOLOGIES "Efficient recovery of extra-heavy oil using a naturally abundant green solvent: Toward a more sustainable oil-solid-water separation". *Sustainable Materials and Technologies*, **25**: 9, 2020.
8. ŠKULCOVÁ, A.; MAJOVÁ, V.; DUBAJ, T. & JABLONSKÝ, M. "Physical properties and thermal behavior of novel ternary green solvents". *Journal of Molecular Liquids*, **287**: 6, 2019.
9. ŞAHİN, S. "Tailor-designed deep eutectic liquids as a sustainable extraction media: an alternative to ionic liquids". *Journal of pharmaceutical biomedical analysis*, **174**: 6, 2019.
10. KALAMBATE, P.K.; RAO, Z.; WU, J.; SHEN, Y.; BODDULA, R. & HUANG, Y. "Electrochemical (bio) sensors go green". *Biosensors and Bioelectronics*, **163**: 16, 2020.
11. GAŁUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z.M.; KONIECZKA, P. & NAMIEŚNIK, J. "Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures". *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **37**: 12, 2012.
12. ARMENTA, S.; GARRIGUES, S. & DE LA GUARDIA, M. "The role of green extraction techniques in Green Analytical Chemistry". *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **71**: 7, 2015.

13. CARIATI, L.S. & BUORO, R.M. "Evaluation of ionic natural deep eutectic solvents (NADES) modified binders towards the chemical properties of carbon paste electrodes". *Electrochemistry Communications*, **109**: 5, 2019.
14. PENG, L.; HU, Z.; LU, Q.; TANG, Z.; JIAO, Y. & XU, X. "DESs: Green solvents for transition metal catalyzed organic reactions". *Chinese Chemical Letters*, **30**: 6, 2019.
15. GU, Y. & JÉRÔME, F.J.C.S.R. "Bio-based solvents: an emerging generation of fluids for the design of eco-efficient processes in catalysis and organic chemistry". *Chem Soc Rev*, **42**: 21, 2013.
16. DÖRR, N. "Special issue on ionic liquids as lubricants". *Proc IMechE Part J: J Engineering Tribology*, **226**: 2, 2012.
17. LEI, Z.; CHEN, B.; KOO, Y.-M. & MACFARLANE, D.R. "Introduction: ionic liquids". *Chemical Reviews*, **117**: 3, 2017.
18. NASIRPOUR, N.; MOHAMMADPOURFARD, M. & HERIS, S.Z. "Ionic liquids: promising compounds for sustainable chemical processes and applications". *Chemical Engineering Research and Design*, **160**: 37, 2020.
19. SMITH, E.L.; ABBOTT, A.P. & RYDER, K.S.J.C.R. "Deep eutectic solvents (DESs) and their applications". *Chemical reviews*, **114**: 23, 2014.
20. MARCUS, Y., *Ionic liquid properties* 2016, Springer. 244 p.
21. WILKES, J.S.; LEVISKY, J.A.; WILSON, R.A. & HUSSEY, C.L.J.I.C. "Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis". *Inorganic Chemistry*, **21**: 2, 1982.
22. HASANZADEH, M.; SHADJOU, N.; ESKANDANI, M. & DE LA GUARDIA, M. "Room-temperature ionic liquid-based electrochemical nanobiosensors". *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **41**: 18, 2012.
23. GALIŃSKI, M.; LEWANDOWSKI, A. & STĘPNIAK, I. "Ionic liquids as electrolytes". *Electrochimica acta*, **51**: 15, 2006.
24. WEI, D. & IVASKA, A. "Applications of ionic liquids in electrochemical sensors". *Analytica chimica acta*, **607**: 11, 2008.
25. WELTON, T. "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis". *Chem. Rev.*, **99**: 14, 1999.
26. DAI, Y.; VAN SPRONSEN, J.; WITKAMP, G.-J.; VERPOORTE, R. & CHOI, Y.H.J.J.O.N.P. "Ionic liquids and deep eutectic solvents in natural products research: mixtures of solids as extraction solvents". *J. Nat. Prod.*, **76**: 12, 2013.
27. BRONYA C; AMAL S & MACFARLANE, D., R. , *Synthesis, Purification and Characterization of Ionic Liquids* 2009, Springer. 41 p.
28. FERRAZ, R.; BRANCO, L.C.; PRUDENCIO, C.; NORONHA, J.P. & PETROVSKI, Ž.J.C. "Ionic liquids as active pharmaceutical ingredients". *ChemMedChem* **6**:11, 2011.

29. DE MARÍA, P.D., *Ionic liquids, switchable solvents, and eutectic mixtures*, in *The application of green solvents in separation processes*. 2017, Elsevier. p. 139.
30. MOHAMMAD, A., *Green solvents II: properties and applications of ionic liquids* 2012, Springer Science & Business Media. 518 p.
31. DE MARÍA, P.D. & MAUGERI, Z. "Ionic liquids in biotransformations: from proof-of-concept to emerging deep-eutectic-solvents". *Current opinion in chemical biology*, **15**: 6, 2011.
32. DE MARÍA, P.D., *Ionic liquids in biotransformations and organocatalysis: solvents and beyond* 2012, John Wiley & Sons. 443 p.
33. ZHANG, Q.; VIGIER, K.D.O.; ROYER, S. & JÉRÔME, F.J.C.S.R. "Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications". *Chem Soc Rev*, **41**: 40, 2012.
34. MCFARLANE, J.; RIDENOUR, W.; LUO, H.; HUNT, R.; DEPAOLI, D.; REN, R.J.S.S. & TECHNOLOGY "Room temperature ionic liquids for separating organics from produced water". *Separation Science and Technology* **40**: 22, 2005.
35. SHI, C.; LI, H.; LIU, B.; QIN, Y. & SONG, G.J.J.O.M.L. "Solvent extraction of lithium from aqueous solution using an ammonium ionic liquid". *Journal of Molecular Liquids*, **304**: 6, 2020.
36. RAO, C.V.; ROUT, A.; VENKATESAN, K.J.S. & TECHNOLOGY, P. "Selective Separation of Zirconium (IV) from Uranium (VI) using Dioxoamide Ligand Present in Ammonium Based Ionic Liquid: An Application Towards Spent Metallic Fuel Reprocessing". *Separation and Purification Technology*, **247**: 6, 2020.
37. SHE, Y.; TANG, Y.; LIU, H. & HE, P.J.C.C.J. "Electrochemical determination of hydroquinone using hydrophobic ionic liquid-type carbon paste electrodes". **4** (1): 8, 2010.
38. LIU, H.; HE, P.; LI, Z.; SUN, C.; SHI, L.; LIU, Y.; ZHU, G. & LI, J.J.E.C. "An ionic liquid-type carbon paste electrode and its polyoxometalate-modified properties". *Electrochemistry communications*, **7**: 7, 2005.
39. LU, X.; HU, J.; YAO, X.; WANG, Z. & LI, J.J.B. "Composite system based on chitosan and room-temperature ionic liquid: direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin". *Biomacromolecules*, **7**: 6, 2006.
40. FARROKHARA, M. & DOROSTI, F.J.C.J.O.C.E. "New high permeable Polysulfone/ionic liquid membrane for gas separation". *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **28**: 11, 2020.
41. WANG, H.; ZHU, J.; TAN, L.; ZHOU, M.; ZHANG, S.J.M.C. & PHYSICS "Encapsulated ionic liquids for CO₂ capture". *Materials Chemistry and Physics*, **251**: 10, 2020.
42. LI, P.; SHANG, D.; TU, W.; ZENG, S.; NIE, Y.; BAI, L.; DONG, H.; ZHANG, X.J.S. & TECHNOLOGY, P. "NH₃ absorption performance and Reversible absorption mechanisms of protic ionic liquids with six-

- membered N-heterocyclic cations". *Separation and Purification Technology*, **248**: 10, 2020.
43. CHEN, M.; WANG, X.; LIU, X.; WU, Y.; ZHANG, F. & ZHANG, Z.J.J.O.M.L. "Anhydrous "Dry Ionic Liquids": A promising absorbent for CO₂ capture". *Journal of Molecular Liquids*, **305**: 7, 2020.
44. RHYU, S.Y.; CHO, Y.; KANG, S.W.J.J.O.I. & CHEMISTRY, E. "Nanocomposite membranes consisting of poly (ethylene oxide)/ionic liquid/ZnO for CO₂ separation". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **85**: 6, 2020.
45. CALMANTI, R.; SELVA, M. & PEROSA, A.J.M.C. "Tungstate ionic liquids as catalysts for CO₂ fixation into epoxides". *Molecular Catalysis*, **486**: 7, 2020.
46. ZHANG, Q.; CUI, X.; FENG, T.; ZHANG, Y.; ZHANG, X.; HE, J. & WANG, J.J.M.C. "Hydrolysis of methyl acetate using ionic liquids as catalyst and solvent". *Molecular Catalysis*, **484**: 8, 2020.
47. DEETLEFS, M. & SEDDON, K.R.J.G.C. "Assessing the greenness of some typical laboratory ionic liquid preparations". *Green Chemistry*, **12**: 15, 2010.
48. ROMERO, A.; SANTOS, A.; TOJO, J. & RODRIGUEZ, A.J.J.O.H.M. "Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids". *Journal of Hazardous Materials*, **151**: 6, 2008.
49. LENARDÃO, E.J.; FREITAG, R.A.; DABDOUB, M.J.; BATISTA, A.C.F. & SILVEIRA, C.D.C.J.Q.N. "" Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa". *Quim. Nova*, **26**: 7, 2003.
50. ABBOTT, A.P.; CAPPER, G.; DAVIES, D.L.; MUNRO, H.L.; RASHEED, R.K. & TAMBYRAJAH, V. "Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains". *Chemical Communications*, **19**: 2, 2001.
51. ABBOTT, A.P.; CAPPER, G.; DAVIES, D.L.; RASHEED, R.K. & TAMBYRAJAH, V. "Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures". *Chemical Communications*: 2, 2003.
52. ZHANG, Q.; VIGIER, K.D.O.; ROYER, S. & JÉRÔME, F.J.C.S.R. "Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications". **41**: 40, 2012.
53. FLORINDO, C.; BRANCO, L.C. & MARRUCHO, I.M.J.C. "Quest for Green-Solvent Design: From Hydrophilic to Hydrophobic (Deep) Eutectic Solvents". *ChemSusChem*, **12**: 11, 2019.
54. PŁOTKA-WASYLKA, J.; DE LA GUARDIA, M.; ANDRUCH, V. & VILKOVÁ, M.J.M.J. "Deep eutectic solvents vs ionic liquids: Similarities and differences". *Microchemical Journal* **159**: 7, 2020.

55. SANTANA-MAYOR, Á.; RODRÍGUEZ-RAMOS, R.; HERRERA-HERRERA, A.V.; SOCAS-RODRÍGUEZ, B. & RODRÍGUEZ-DELGADO, M.Á.J.T.T.I.A.C. "Deep eutectic solvents. The new generation of green solvents in analytical chemistry". *Trends in Analytical Chemistry*, **134**: 19, 2020.
56. TOME, L.I.; BAIÃO, V.; DA SILVA, W. & BRETT, C.M.J.A.M.T. "Deep eutectic solvents for the production and application of new materials". *Applied Materials Today*, **10**: 22, 2018.
57. PAIVA, A.; CRAVEIRO, R.; AROSO, I.; MARTINS, M.; REIS, R.L.; DUARTE, A.R.C.J.A.S.C. & ENGINEERING "Natural deep eutectic solvents—solvents for the 21st century". *ACS Sustainable Chemistry Engineering* **2**:9, 2014.
58. DUARTE, A.R.C.; FERREIRA, A.S.D.; BARREIROS, S.; CABRITA, E.; REIS, R.L.; PAIVA, A.J.E.J.O.P. & BIOPHARMACEUTICS "A comparison between pure active pharmaceutical ingredients and therapeutic deep eutectic solvents: Solubility and permeability studies". *European Journal of Pharmaceutics Biopharmaceutics*, **114**: 9, 2017.
59. PEREIRA, C.V.; SILVA, J.M.; RODRIGUES, L.; REIS, R.L.; PAIVA, A.; DUARTE, A.R.C. & MATIAS, A.J.S.R. "Unveil the anticancer potential of limonene based therapeutic deep eutectic solvents". *Scientific reports*, **9**: 11, 2019.
60. VAN OSCH, D.J.; ZUBEIR, L.F.; VAN DEN BRUINHORST, A.; ROCHA, M.A. & KROON, M.C.J.G.C. "Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants". *Green Chemistry*, **17**: 4, 2015.
61. VAN OSCH, D.J.; DIETZ, C.H.; WARRAG, S.E.; KROON, M.C.J.A.S.C. & ENGINEERING "The Curious Case of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents: a Story on the Discovery, Design and Applications". *ACS Sustainable Chemistry Engineering* **8**:22, 2020.
62. TANG, W.; DAI, Y.; ROW, K.H.J.A. & CHEMISTRY, B. "Evaluation of fatty acid/alcohol-based hydrophobic deep eutectic solvents as media for extracting antibiotics from environmental water". *Analytical bioanalytical chemistry*, **410**: 12, 2018.
63. DWAMENA, A.K.J.S. "Recent advances in hydrophobic deep eutectic solvents for extraction". *Separations* **6**:9, 2019.
64. MAKOŚ, P.; SŁUPEK, E. & GĘBICKI, J.J.M.J. "Hydrophobic deep eutectic solvents in microextraction techniques—A review". *Microchemical Journal*, **152**: 16, 2020.
65. PITON, G.R.; AUGUSTO, K.K.L.; SANTOS, D.J.A. & FATIBELLO-FILHO, O. "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*, **32**: 8, 2021.
66. FLORINDO, C.; ROMERO, L.; RINTOUL, I.; BRANCO, L.C.; MARRUCHO, I.M.J.A.S.C. & ENGINEERING "From phase change materials to green solvents: hydrophobic low viscous fatty acid-based deep eutectic solvents". *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, **6**: 9, 2018.
 67. SHISHOV, A.; POCHIVALOV, A.; NUGBIENYO, L.; ANDRUCH, V. & BULATOV, A.J.T.T.I.A.C. "Deep eutectic solvents are not only effective extractants". *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **129**: 13, 2020.
 68. BRETT, C.M.J.C.O.I.E. "Deep eutectic solvents and applications in electrochemical sensing". *Current Opinion in Electrochemistry*, **10**: 6, 2018.
 69. FLORINDO, C.; OLIVEIRA, F.S.; REBELO, L.P.N.; FERNANDES, A.M.; MARRUCHO, I.M.J.A.S.C. & ENGINEERING "Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids". *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2**: 10, 2014.
 70. GUTIERREZ, M.C.; FERRER, M.L.; MATEO, C.R. & DEL MONTE, F.J.L. "Freeze-drying of aqueous solutions of deep eutectic solvents: a suitable approach to deep eutectic suspensions of self-assembled structures". *Langmuir*, **25**: 7, 2009.
 71. RUGGERI, S.; POLETTI, F.; ZANARDI, C.; PIGANI, L.; ZANFROGNINI, B.; CORSI, E.; DOSSI, N.; SALOMÄKI, M.; KIVELÄ, H. & LUKKARI, J.J.E.A. "Chemical and electrochemical properties of a hydrophobic deep eutectic solvent". *Electrochimica Acta*, **295**: 6, 2019.
 72. VILKOVÁ, M.; PŁOTKA-WASYLKA, J. & ANDRUCH, V.J.J.O.M.L. "The role of water in deep eutectic solvent-base extraction". *Journal of Molecular Liquids* **304**: 7, 2020.
 73. ABBOTT, A.P.; BOOTHBY, D.; CAPPER, G.; DAVIES, D.L. & RASHEED, R.K. "Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids". *Journal of the American Chemical Society*, **126**: 6, 2004.
 74. HAYYAN, M.; AISSAOUI, T.; HASHIM, M.A.; ALSAADI, M.A. & HAYYAN, A.J.J.O.T.T.I.O.C.E. "Triethylene glycol based deep eutectic solvents and their physical properties". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **50**: 6, 2015.
 75. SHAHBAZ, K.; MJALLI, F.; HASHIM, M. & ALNASHEF, I.J.T.A. "Prediction of deep eutectic solvents densities at different temperatures". *Thermochimica Acta*, **515**: 6, 2011.
 76. SHAHBAZ, K.; BAGH, F.G.; MJALLI, F.; ALNASHEF, I. & HASHIM, M.J.F.P.E. "Prediction of refractive index and density of deep eutectic solvents using atomic contributions". *Fluid Phase Equilibria*, **354**: 8, 2013.

77. ZHU, S.; LIU, D.; ZHU, X.; SU, A. & ZHANG, H.J.J.O.A.M.I.C. "Extraction of illegal dyes from red chili peppers with cholinium-based deep eutectic solvents". *Journal of analytical methods in chemistry*, **2017**: 7, 2017.
78. TAN, T.; ZHANG, M.; WAN, Y. & QIU, H.J.T. "Utilization of deep eutectic solvents as novel mobile phase additives for improving the separation of bioactive quaternary alkaloids". *Talanta*, **149**: 6, 2016.
79. LIONETTO, F.; TIMO, A. & FRIGIONE, M.J.T.A. "Curing kinetics of epoxy-deep eutectic solvent mixtures". *Thermochimica Acta*, **612**: 9, 2015.
80. WANG, S.; PENG, X.; ZHONG, L.; JING, S.; CAO, X.; LU, F. & SUN, R.J.C.P. "Choline chloride/urea as an effective plasticizer for production of cellulose films". *Carbohydrate polymers* **117**: 7, 2015.
81. ALOMAR, M.K.; ALSAADI, M.A.; HAYYAN, M.; AKIB, S. & HASHIM, M.A.J.A.S.S. "Functionalization of CNTs surface with phosphonum based deep eutectic solvents for arsenic removal from water". *Applied Surface Science*, **389**: 12, 2016.
82. CHEN, J.; ZHANG, J.; XU, H.; OUYANG, Y.; ZHAN, F.; LI, Q.J.P.E.L.-D.S. & NANOSTRUCTURES "Fabrication of PbS thin films composed of highly (200)-oriented nano-/micro-rods in deep eutectic solvent". *Physica E: Low-dimensional Systems Nanostructures*, **72**: 5, 2015.
83. FERNANDES, P.M.; CAMPIÑA, J.M.; PEREIRA, N.M.; PEREIRA, C.M. & SILVA, F.J.J.O.A.E. "Biodegradable deep-eutectic mixtures as electrolytes for the electrochemical synthesis of conducting polymers". *Journal of Applied Electrochemistry*, **42**: 7, 2012.
84. SIDES, W.D. & HUANG, Q.J.E.A. "Electrodeposition of manganese thin films on a rotating disk electrode from choline chloride/urea based ionic liquids". *Electrochimica Acta*, **266**: 8, 2018.
85. DA SILVA, W.; QUEIROZ, A.C.; BRETT, C.M.J.S. & CHEMICAL, A.B. "Poly (methylene green)-Ethaline deep eutectic solvent/Fe₂O₃ nanoparticle modified electrode electrochemical sensor for the antibiotic dapson". *Sensors and Actuators B: Chemical* **325**: 8, 2020.
86. LANDA-CASTRO, M.; SEBASTIÁN, P.; GIANNOTTI, M.I.; SERRÀ, A. & GÓMEZ, E.J.E.A. "Electrodeposition of nanostructured cobalt films from a deep eutectic solvent: Influence of the substrate and deposition potential range". *Electrochimica Acta*, **359**: 12, 2020.
87. CHAABENE, N.; NGO, K.; TURMINE, M. & VIVIER, V.J.J.O.M.L. "New hydrophobic deep eutectic solvent for electrochemical applications". *Journal of Molecular Liquids* **319**: 7, 2020.
88. ADAMS, R.N. "Carbon paste electrodes". *ACS Publications*, **30**: 1, 1958.
89. ŠVANCARA, I.; VYTRÁS, K.; KALCHER, K.; WALCARIUS, A.; WANG, J.J.E.A.I.J.D.T.F. & ELECTROANALYSIS, P.A.O. "Carbon paste

- electrodes in facts, numbers, and notes: a review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis". *Electroanalysis*, **21**: 23, 2009.
90. ŠVANCARA, I.; KALCHER, K.; WALCARIUS, A. & VYTRAS, K., *Electroanalysis with carbon paste electrodes* 2012, Crc Press. p.
91. ŠVANCARA, I.; VYTRÁS, K.; KALCHER, K.; WALCARIUS, A. & WANG, J. "Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: a review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis". *Electroanalysis*, **21**: 23, 2009.
92. NOSSOL, E. & ZARBIN, A.J.J.E.A. "Carbon paste electrodes made from novel carbonaceous materials: Preparation and electrochemical characterization". *Electrochimica acta*, **54**: 8, 2008.
93. PIOVESAN, J.V.; SANTANA, E.R. & SPINELLI, A.J.F.C. "A carbon paste electrode improved with poly (ethylene glycol) for tannic acid surveillance in beer samples". *Food Chemistry*, **326**: 6, 2020.
94. USLU, B. & OZKAN, S.A.J.A.L. "Electroanalytical application of carbon based electrodes to the pharmaceuticals". *Analytical Letters*, **40**: 38, 2007.
95. ŠVANCARA, I.; KALCHER, K.; WALCARIUS, A. & VYTRAS, K., *Electroanalysis with carbon paste electrodes* 2012, Crc Press. 623 p.
96. ŠVANCARA, I.; VYTRÁS, K.; BAREK, J. & ZIMA, J.J.C.R.I.A.C. "Carbon paste electrodes in modern electroanalysis". *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **31**: 36, 2001.
97. BELLIDO-MILLA, D.; CUBILLANA-AGUILERA, L.M.; EL KAOUTIT, M.; HERNÁNDEZ-ARTIGA, M.P.; DE CISNEROS, J.L.H.-H.; NARANJO-RODRÍGUEZ, I. & PALACIOS-SANTANDER, J.M.J.A. "Recent advances in graphite powder-based electrodes". *Analytical and bioanalytical chemistry*, **405**: 30, 2013.
98. MADHUCHANDRA, H. & SWAMY, B.K.J.M.S.F.E.T. "Poly (vanillin) modified carbon paste electrode for the determination of adrenaline: A voltammetric study". *Materials Science for Energy Technologies*, **2**: 6, 2019.
99. SWAMY, B.K.J.C.D.C. "Development of electrochemical sensor for adrenaline at Poly (Allura red) modified carbon paste electrode: A Voltammetric Study". *Chemical Data Collections*, **28**: 11, 2020.
100. VAJDLE, O.; ŠEKULJICA, S.; GUZSVÁNY, V.; NAGY, L.; KÓNYA, Z.; IVIĆ, M.A.; MIJIN, D.; PETROVIĆ, S. & ANOJČIĆ, J.J.J.O.E.C. "Use of carbon paste electrode and modified by gold nanoparticles for selected macrolide antibiotics determination as standard and in pharmaceutical preparations". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **873**: 10, 2020.
101. MANJUNATHA, K.; SWAMY, B.K.; MADHUCHANDRA, H. & VISHNUMURTHY, K.J.C.D.C. "Synthesis, characterization and electrochemical studies of titanium oxide nanoparticle modified carbon

- paste electrode for the determination of paracetamol in presence of adrenaline". *Chemical Data Collections*, **31**: 15,
102. LI, Y.; LI, Y.; WANG, Y.; MA, G.; LIU, X.; LI, Y. & SOAR, J.J.M.J. "Application of zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8)/ionic liquid composites modified nano-carbon paste electrode as sensor for electroanalytical sensing of 1-hydroxypyrene". *Microchemical Journal*, **159**: 7, 2020.
 103. MANGAIYARKARASI, R.; PREMLATHA, S.; KHAN, R.; PRATIBHA, R. & UMADEVI, S.J.J.O.M.L. "Electrochemical performance of a new imidazolium ionic liquid crystal and carbon paste composite electrode for the sensitive detection of paracetamol". *Journal of Molecular Liquids*, **319**: 11, 2020.
 104. MADHUCHANDRA, H.; SWAMY, B.K. & NAIK, T.S.K.J.C.D.C. "Pretreated carbon paste electrode sensor for Adrenaline: A voltammetric study". *Chemical Data Collections*, **28**: 13, 2020.
 105. ZHANG, M.; WANG, C.; ZHANG, Z.; YE, J.; FANG, P.J.S. & CHEMICAL, A.B. "A novel carbon paste electrode for sensitive, selective and rapid electrochemical determination of chloride ion based on three-dimensional graphene". *Sensors and Actuators: B*, **299**: 9, 2019.
 106. DEEPA, S.; SWAMY, B.K. & PAI, K.V.J.J.O.E.C. "A surfactant SDS modified carbon paste electrode as an enhanced and effective electrochemical sensor for the determination of doxorubicin and dacarbazine its applications: A voltammetric study". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **879**: 14, 2020.
 107. ŠVANCARA, I.; VYTRÁS, K.; KALCHER, K.; WALCARIUS, A.; WANG, J.J.E.A.I.J.D.T.F. & ELECTROANALYSIS, P.A.O. "Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: a review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis". **21** (1): 7, 2009.
 108. GAD, S.C. & PHAM, T. "Hydroquinone". *Elsevier Inc.*, **2**: 3, 2014.
 109. NORDLUND, J.; GRIMES, P. & ORTONNE, J.P. "The safety of hydroquinone". *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology* **20**: 7, 2006.
 110. GARDONI, B.L.; SATO, M.E.; PONTAROLO, R.; NORONHA, L.; REICHERT, A. & SERAFINI, S.Z.J.A.F.B. "Avaliação clínica e morfológica da ação da hidroquinona e do ácido fítico como agentes despigmentantes". *Acta Farmacéutica Bonaerense*, **23**: 7, 2004.
 111. LUPETTI, K.O.; ZANOTTO-NETO, G. & FATIBELLO-FILHO, O.J.J.O.T.B.C.S. "Sweet potato tissue-epoxy resin composite biosensor for hydroquinone determination in photographic process wastewater". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **17**: 5, 2006.

112. ZHANG, Y. & BAI, X.J.J.O.T.E.S. "Flexible Microsensor Made of Boron-Doped Graphene Quantum Dots/ZnO Nanorod for Voltammetric Sensing of Hydroquinone". *Journal of The Electrochemical Society*, **167**: 8, 2020.
113. CERVINI, P., Aplicação de eletrodos compósitos a base de poliuretana-grafite. Química - Universidade de São Paulo, 2006. Doutor em Ciências, 191 p.
114. SILVERSTEIN, R.; BASSELER, G. & MORRIL, T., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7 ed. 2006, LTC. p.
115. YOUSEFI, S.M.; SHEMIRANI, F. & GHORBANIAN, S.A.J.C. "Hydrophobic deep eutectic solvents in developing microextraction methods based on solidification of floating drop: application to the trace HPLC/FLD determination of PAHs". *Chromatographia*, **81**: 11, 2018.
116. GUO, W.; HOU, Y.; WU, W.; REN, S.; TIAN, S. & MARSH, K.N.J.G.C. "Separation of phenol from model oils with quaternary ammonium salts via forming deep eutectic solvents". *Green chemistry*, **15**: 4, 2013.
117. ASPRION, N.; HASSE, H. & MAURER, G.J.F.P.E. "FT-IR spectroscopic investigations of hydrogen bonding in alcohol–hydrocarbon solutions". *Fluid Phase Equilibria*, **186**: 25, 2001.
118. ANASTASSOPOULOU, J.D., *Mass and FT-IR spectra of quaternary ammonium surfactants*, in *Chemistry and Properties of Biomolecular Systems*. 1991, Springer. p. 7.
119. LARKIN, P., *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation* 2017, Elsevier. p.
120. LAMEI, N.; EZODDIN, M. & ABDI, K.J.T. "Air assisted emulsification liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent for preconcentration of methadone in water and biological samples". *Talanta*, **165**: 6, 2017.
121. HAIDER, M.B.; JHA, D.; KUMAR, R. & SIVAGNANAM, B.M.J.I.J.O.G.G.C. "Ternary hydrophobic deep eutectic solvents for carbon dioxide absorption". *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **92**: 11, 2020.
122. LIU, C.; MEI, G.; YU, M.; CHENG, Q. & YANG, S.J.C.P.L. "New applications of deep eutectic solvents for separation of quartz and magnetite". *Chemical Physics Letters*, **762**: 7, 2020.
123. RIBEIRO, B.D.; FLORINDO, C.; IFF, L.C.; COELHO, M.A. & MARRUCHO, I.M. "Menthol-based Eutectic Mixtures: Hydrophobic Low Viscosity Solvents". *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **3**: 9,
124. BRETT, C. & OLIVEIRA BRETT, A.M., *Electrochemistry: principles, methods, and applications* 1993, OXFORD UNIVERSITY PRESS. p.
125. MORAES, F.C.; SILVA, T.A.; CESARINO, I.; MACHADO, S.A.J.S. & CHEMICAL, A.B. "Effect of the surface organization with carbon nanotubes on the electrochemical detection of bisphenol A". *Sensors and Actuators B: Chemical*

- 177: 5, 2013.
126. PAJKOSSY, T.J.S.S.I. "Impedance spectroscopy at interfaces of metals and aqueous solutions—Surface roughness, CPE and related issues". *Solid State Ionics*, **176**: 7, 2005.
127. SABATANI, E. & RUBINSTEIN, I.J.J.O.P.C. "Organized self-assembling monolayers on electrodes. 2. Monolayer-based ultramicroelectrodes for the study of very rapid electrode kinetics". *Journal of Physical Chemistry*, **91**: 7, 1987.
128. ZHANG, Y.; BU, A.; XIANG, Y.; YANG, Y.; CHEN, W.; CHENG, H. & WANG, L.J.V. "Cubic γ -Al₂O₃ coating modified graphite powder". *Vacuum*, **181**: 8, 2020.
129. ELGRISHI, N.; ROUNTREE, K.J.; MCCARTHY, B.D.; ROUNTREE, E.S.; EISENHART, T.T. & DEMPSEY, J.L.J.J.O.C.E. "A practical beginner's guide to cyclic voltammetry". *Journal of Chemical Education*, **95**: 10, 2018.
130. ZOSKI, C.G., *Handbook of electrochemistry*. 1 ed. 2006, Elsevier. 935 p.
131. BISHOP, C. & TONG, L. "Equilibria of substituted semiquinones at high pH". *Journal of the American Chemical Society*, **87**: 5, 1965.
132. KARTHIKA, A.; RAJA, V.R.; KARUPPASAMY, P.; SUGANTHI, A. & RAJARAJAN, M.J.A.J.O.C. "A novel electrochemical sensor for determination of hydroquinone in water using FeWO₄/SnO₂ nanocomposite immobilized modified glassy carbon electrode". *Arabian Journal of Chemistry*, **13**: 18, 2020.
133. FATIBELLO FILHO, O., *Equilíbrio iônico: aplicações em química analítica* 2016. 513 p.
134. LI, J.; LIU, C.-Y. & CHENG, C. "Electrochemical detection of hydroquinone by graphene and Pt-graphene hybrid material synthesized through a microwave-assisted chemical reduction process". *Electrochimica acta*, **56**: 5, 2011.
135. SILVA, P.S.D.; GASPARINI, B.C.; MAGOSSO, H.A. & SPINELLI, A. "Electrochemical behavior of hydroquinone and catechol at a silsesquioxane-modified carbon paste electrode". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **24**: 5, 2013.
136. NAZARI, M.; KASHANIAN, S.; MORADIPOUR, P. & MALEKI, N. "A novel fabrication of sensor using ZnO-Al₂O₃ ceramic nanofibers to simultaneously detect catechol and hydroquinone". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **812**: 10, 2018.
137. LI, M.; NI, F.; WANG, Y.; XU, S.; ZHANG, D.; CHEN, S. & WANG, L. "Sensitive and facile determination of catechol and hydroquinone simultaneously under coexistence of resorcinol with a Zn/Al layered double hydroxide film modified glassy carbon electrode". *Electroanalysis*, **21**: 6, 2009.

138. NAIK, T.S.K. & SWAMY, B.K. "Modification of carbon paste electrode by electrochemical polymerization of neutral red and its catalytic capability towards the simultaneous determination of catechol and hydroquinone: a voltammetric study". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **804**: 10, 2017.

ANEXO I

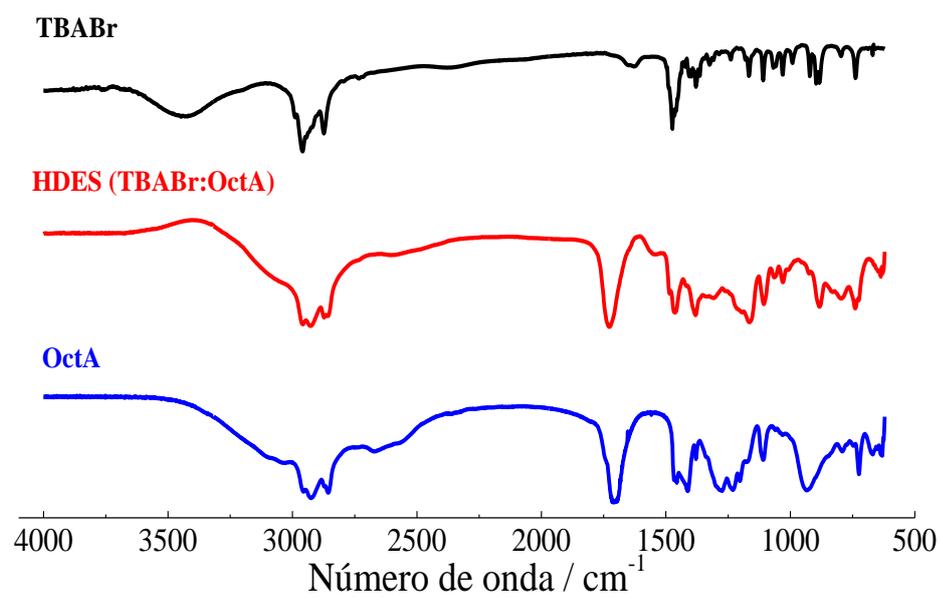


FIGURA I – Espectro de infravermelho para o HDES TBABr:OctA (—) e seus precursores: TBABr (—) e OctA (—).

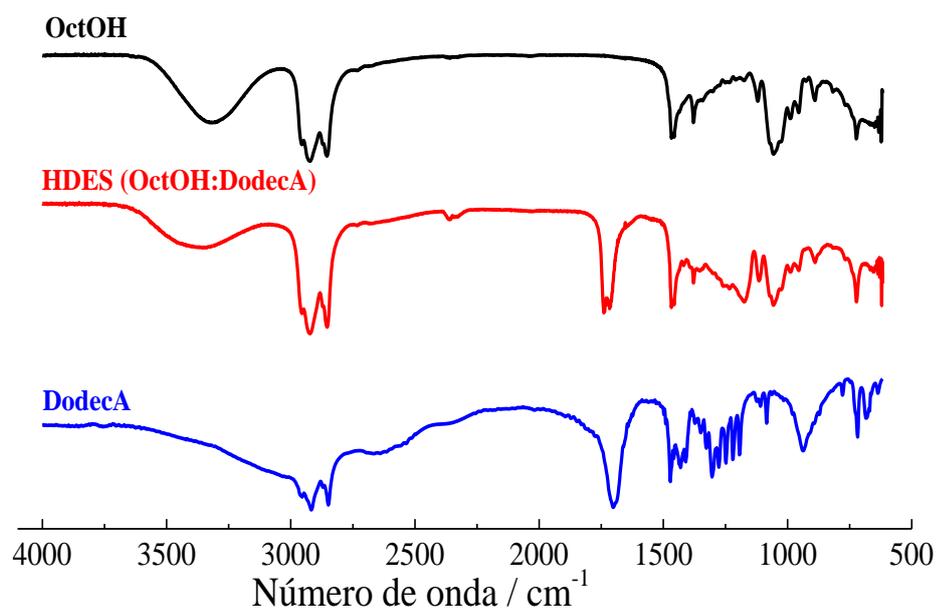


FIGURA II – Espectro de infravermelho para o HDES OctOH:DodecA (—) e seus precursores: OctOH (—) e DodecA (—).