

Sustentabilidade em eletroanálise. Uso de solventes eutéticos profundos naturais hidrofóbicos e ceras vegetais no desenvolvimento de aglutinantes biodegradáveis.

Thaís Dotti Trida Santos

Beatriz A. Fernandes, Suysia R. D'Almeida Slusarenco

Prof. Dr. Rafael Martos Buoro

Instituto de Química de São Carlos/Universidade de São Paulo

thais.trida@usp.br

Objetivos

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um aglutinante biodegradável a base de cera de soja e solventes eutéticos profundos naturais (NADES) para compor um eletrodo de pasta de carbono, o qual é submetido à eletrodeposição potenciodinâmica de um filme de azul da Prússia ancorado por tartarato a ser avaliado como sensor de contaminantes emergentes.

Métodos e Procedimentos

O aglutinante foi sintetizado por fusão da cera vegetal a base de soja, sob temperatura controlada (80°C), em um NADES previamente sintetizado a base mentol e ácido decanoico, os componentes do NADES hidrofóbico (h-NADES). Além disso, um outro NADES, composto de glicose, ácido tartárico e água ou glicerol, foi sintetizado por aquecimento em chapa sob agitação magnética para também ser adicionado. O aglutinante foi incorporado ao grafite e homogeneizado manualmente para formar a pasta de carbono, que foi colocada em um corpo de extrusão de teflon para realizar as análises eletroquímicas. O filme de azul da Prússia foi eletrodepositado por voltametria cíclica em meio de KCl 0,5 M com ferrocianeto de potássio 1 mM. Neste processo, foram otimizados os parâmetros: composição da mistura cera/h-NADES, composição da pasta de carbono, quantidade de renovações da superfície, velocidade de varredura e meio de formação do filme, método de homogeneização da pasta e porcentagem de NADES com tartarato adicionado.

Resultados

Foi observado que as proporções em massa de 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50% e 1:1 (m/m) de h-NADES em cera de soja apresentaram recristalização em menos de um minuto, não podendo ser utilizadas na pasta. Já as proporções de 1:2, 1:3 e 1:4, resultaram em uma mistura pastosa, que foi testada como aglutinante de pasta de carbono, em diversas proporções (Tabela 1), por voltametria cíclica, apresentando como melhor resultado a mistura 300% em uma pasta 50/50 grafite/aglutinante em proporção de massa: CPE₍₅₀₎/h-NADES_{1:3}.

Tabela 1. Proporções avaliadas para a pasta de carbono.
Fonte: Autoria própria.

Proporção da mistura cera/hNADES	Proporção da pasta grafite:aglutinante
1:2	50:50, 60:40, 70:30 e 80:20
1:3	40:60, 50:50, 60:40 e 70:30
1:4	50:50 e 60:40

Em virtude da resistividade elétrica elevada monitorada pelo ΔE_p , então adicionou-se o NADES hidrofílico (tNADES_(gli)) ao aglutinante, sendo avaliada uma melhora significativa na resposta, especialmente para a composição mais estável com glicerol. Foi observado também picos em

valores mais positivos de potencial comumente atribuídos à formação do filme de azul da Prússia formado, como visto na Figura 1.

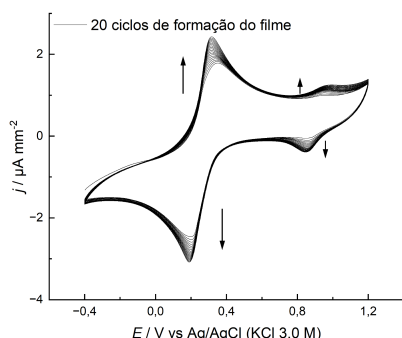


Figura 1. Voltamogramas cíclicos obtidos em meio de KCl 0,5 M contendo 1,0 mM de ferrocianeto de potássio com CPE₍₅₀₎/NADES_{1:3}/tNADES_(gli). Fonte: Autoria própria.

A formação do filme foi avaliada em meio de KCl e tampão fosfato pH 7, contendo ferrocianeto de potássio 1,0 mM, sendo observado que o filme não foi formado em meio de tampão fosfato devido à formação de fosfato de ferro (III) que impede a formação do filme de azul da prússia (AP), sendo possível observar os sinais referentes ao AP em meio de KCl. Em seguida, a influência da velocidade de varredura sobre a formação do filme foi avaliada nos valores de 20, 40, 60, 80 e 100 mV/s, sendo escolhida a primeira por apresentar corrente total mais baixa e menor separação de potencial dos picos (ΔE_p) do par ferrocianeto/ferriocianeto. Para oferecer maior reprodutibilidade do processo no que diz respeito à presença dos picos de formação do filme de azul da Prússia, foi avaliada a quantidade de renovações de superfície ótima a ser feita antes dos experimentos voltamétricos, sendo essa de quatro renovações (remoção da superfície). Ainda para otimizar a reprodutibilidade, agora pela homogeneização do material, a pasta foi montada alterando a ordem de incorporação dos componentes no compósito final, com resultados mais reprodutíveis ao se misturar o tNADES_(gli) diretamente com o grafite, para dispersar de modo mais homogêneo os sítios contendo tartarato, seguida da incorporação da mistura de h-NADES com cera de soja para prover a formação do compósito.

Comparou-se uma pasta tratada termicamente em estufa em relação a uma diretamente armazenada em temperatura ambiente, porém a pasta tratada não apresentou resultados com melhora significativa, sendo usada aquela sem

procedimento térmico. A estabilidade do material foi verificada com análises referentes a 1, 3, 5, 8, 15, 20 e 21 dias após a confecção, sendo que a corrente se torna mais constante após o 8º dia, mas já sendo suficiente para análise desde o primeiro. Também foi avaliada a porcentagem de tNADES_(gli) no aglutinante, com 11% e 20% do mesmo em sua composição, sendo que a última forneceu maiores correntes de pico para o par de picos atribuídos tanto ao azul da prússia quanto ao ferrocianeto de potássio. O efeito de incremento foi atribuído à presença de mais sítios de tartarato na superfície e maior reprodutibilidade.

Conclusões

Foi possível desenvolver um compósito baseado em cera de soja e NADES para ser utilizado como aglutinante em pasta de carbono, resultando em um material biodegradável e atóxico. A presença do NADES contendo tartarato possibilitou a eletrodeposição de um filme de azul da Prússia estável na superfície eletródica, o qual pode ser aplicado como sensor eletroquímico frente a analitos a serem investigados, com foco em contaminantes de preocupação emergente. As condições de formação do filme foram otimizadas frente a sua reprodutibilidade e resposta analítica.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo Edital PIBIC 2023/2024 e pela FAPESP (2017/13307-8; 2023/09747-3).

Referências

- [1] CARIATI, L. S. S.; BUORO, R. M. Evaluation of ionic natural deep eutectic solvents (NADES) modified binders towards the chemical properties of carbon paste electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 109, n. October, p. 106605, 2019.
- [2] DAI, Y. et al. Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications. **Food Chemistry**, v. 187, p. 14–19, mar. 2015.
- [3] YAO, L. et al. Synthesis and Characterization of Acetylated and Stearylized Soy Wax. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 90, n. 7, p. 1063–1071, 16 abr. 2013.