

CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES E COMPÓSITO À BASE DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS NATURAIS E CERA DE SOJA PARA APLICAÇÃO EM ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO.

Thaís Dotti Trida Santos

Jonatha de Freitas, Beatriz A. Fernandes

Rafael Martos Buoro

Instituto de Química de São Carlos/Universidade de São Paulo

thais.trida@usp.br

Objetivos

Caracterizar os componentes de um compósito sustentável baseado em solventes eutéticos profundos naturais (NADES) e cera de soja. Além disso, realizar a caracterização do compósito final, avaliando seu potencial para aplicação futura em eletrodos de pasta de carbono (CPE) voltados para análises eletroquímicas.

Métodos e Procedimentos

O compósito é formado por um material condutor, grafite, e um aglutinante à base de cera de soja fundida em um NADES hidrofóbico de mentol e ácido decanoico, na razão molar 1:1. Além disso, foi incorporado à mistura um NADES ternário (tNADES_(gli)), previamente descrito na literatura^[1], composto por glicose, ácido tartárico e glicerol, na razão molar 1:1:5. Todos os componentes foram analisados por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR). O compósito final tem composição 50:50 m/m grafite/aglutinante sendo o aglutinante cera/hNADES_(1/3 m/m), 20%tNADES_(gli). Este compósito foi caracterizado e avaliado em comparação ao CPE com óleo mineral, o aglutinante mais comum utilizado em eletroanálises, pelo uso de TGA, DSC, microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), análise de ângulo de contato, voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Resultados

As curvas TGA (Fig. 1a) para o mentol e o ácido decanoico apresentaram perdas de massa em etapa única, iniciando-se a 42 °C e 93 °C, respectivamente, sendo que a perda de massa do mentol está principalmente associada à volatilização^[2]. A mistura hNADES/cera de soja apresentou três etapas de perda de massa: a primeira relacionada ao hNADES e a segunda e terceira associadas à cera de soja.

As curvas DSC (Fig. 1b), obtidas no primeiro aquecimento, mostraram que o ácido decanoico apresentou um único pico de fusão em aproximadamente 31 °C. O mentol exibiu dois picos de fusão correspondentes a duas formas polimórficas (L-mentol e DL-mentol)^[3]. A mistura hNADES apresentou eventos de fusão entre -17 °C e 20 °C, distintos dos componentes individuais, confirmando a formação de um sistema eutético e de comportamento reversível ao longo dos ciclos. A mistura hNADES/cera combinou os eventos térmicos de seus constituintes, exibindo transições de baixa temperatura associadas ao hNADES, e um pico de fusão referente à incorporação da cera.

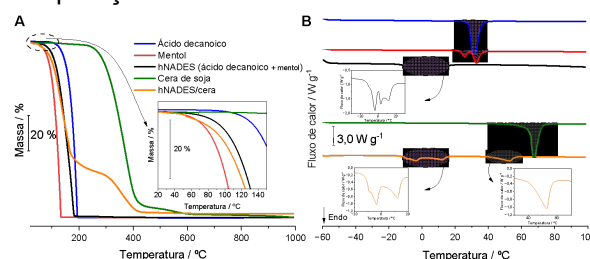


Figura 1. Curvas A) TGA e B) DSC para ácido decanoico, mentol, hNADES, cera de soja e mistura hNADES/cera.

Os espectros de infravermelho indicaram a presença de grupos funcionais característicos nos componentes individuais e em ambos os NADES. No hNADES, o pico de estiramento do grupo carbonila apresentou um ligeiro deslocamento para maior número de onda em comparação com o mesmo pico do ácido decanoico, um dos precursores. No tNADES, o espectro é semelhante ao do seu componente principal (glicerol), com a adição de um pico em 1730 cm^{-1} , atribuído à presença da carbonila do ácido tartárico. Essas observações sugerem a ocorrência de interações e ligações de hidrogênio entre os componentes de cada NADES.

Ao comparar o compósito com pastas de carbono com óleo mineral, também na proporção de 50% m/m, observou-se pela análise de ângulo de contato que as formulações contendo cera/hNADES apresentaram menor hidrofobicidade, atribuída à presença de grupos funcionais polares. As imagens de MEV-FEG mostraram que ambos os aglutinantes alteraram a estrutura do grafite, promovendo maior coesão e possibilitando a formação da pasta. No entanto, a composição proposta apresentou uma maior área superficial, favorecendo o desempenho eletroquímico.

Por fim, as técnicas eletroquímicas (Fig. 2) demonstram a potencial aplicação de tal compósito em eletrodos de pasta de carbono. O voltamograma cíclico frente à sonda de ferrocianeto/ferricianeto apresentou picos redox bem definidos e com correntes superiores às aquelas referentes ao CPE com óleo mineral. Os resultados da EIS possibilitaram avaliar os parâmetros resistivos e capacitivos dos eletrodos, mostrando que o eletrodo proposto apresentou a menor resistência à transferência de carga, característica favorável para aplicações em eletroquímica.

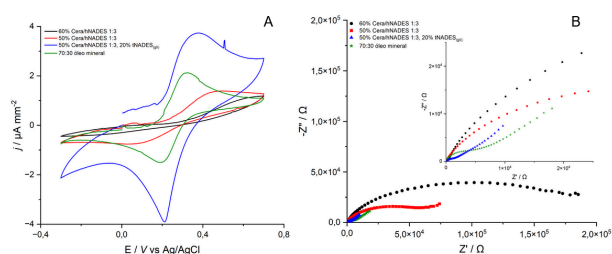


Figura 2. A) Voltamogramas cíclicos e B) Espectros de impedância eletroquímica de quatro CPEs com

diferentes composições, realizadas frente a ferrocianeto 1 mM em KCl 0,5 M.

Conclusões

As curvas TGA e DSC confirmaram comportamentos térmicos distintos e uma diminuição nos pontos de fusão do hNADES e da mistura hNADES/cera em comparação com seus componentes individuais. Os espectros de ATR-FTIR confirmaram a presença de grupos funcionais característicos tanto nos componentes individuais quanto nos NADES. Além disso, por técnicas térmicas, de imagem (MEV-FEG e ângulo de contato) e eletroquímicas (EIS e VC), o compósito final, de composição $\text{CPE}_{(50)}|\text{cera/hNADES}_{(1/3\text{ m/m})}, 20\%\text{tNADES}_{(\text{gli})}$, foi caracterizado e avaliado com potencial para aplicação em eletrodos de pasta de carbono na área eletroanalítica.

Os autores declaram não haver conflito de interesse.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela FAPESP (2017/13307-8; 2023/09747-3; 2024/13210-8).

Referências

- [1] Slusarenco, S. R. D'A., Fernandes, B. A., Buoro, R. M. Development of a glucose/tartaric acid/glycerol based ternary natural deep eutectic solvent modified carbon paste electrode for carbendazim sensing. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 992, 2025.
- [2] Z.I. Yildiz, A. Celebioglu, M.E. Kilic, E. Durgun, T. Uyar, Menthol/cyclodextrin inclusion complex nanofibers: Enhanced water-solubility and high-temperature stability of menthol, **J Food Eng** 224 (2018) 27–36.
- [3] T. Cordeiro, C. Castineira, D. Mendes, F. Danède, J. Sotomayor, I.M. Fonseca, M. Gomes Da Silva, A. Paiva, S. Barreiros, M.M. Cardoso, M.T. Viciosa, N.T. Correia, M. Dionisio, Stabilizing Unstable Amorphous Menthol through Inclusion in Mesoporous Silica Hosts, **Mol Pharm** 14 (2017) 3164–3177.
- [4] 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.