

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

Caroline de Oliveira Xavier

Avaliação do sensor eletroquímico baseado em óxidos de níquel depositados a partir de solvente eutético profundo a base de cloreto de colina e etilenoglicol para detecção de glicose

**São Carlos
2021**

Caroline de Oliveira Xavier

Avaliação do sensor eletroquímico baseado em óxidos de níquel depositados a partir de solvente eutético profundo a base de cloreto de colina e etilenoglicol para detecção de glicose

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Martos Buoro

**São Carlos
2021**

Dedico este trabalho a toda minha família e amigos que me apoiaram nessa trajetória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Rafael Martos Buoro, o melhor professor desse mundo, que me deu a oportunidade de descobrir o amor pela ciência, além de acreditar em mim em todos os momentos;

Agradeço ao Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro, que desde meus primeiros anos na química sempre me desafiou e me deu o suporte necessário para atingir meus objetivos;

Agradeço ao Me. Lucas Martoni e Me Suysia D'almeida por todo carinho, conselhos e suporte nesses anos de laboratório;

Gostaria de agradecer também a Dra. Priscila Cervini e a Dra. Ana Paula por todo suporte e tutoria em todas as etapas da minha pesquisa.

Nunca desista, coisas boas levam tempo.

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo de eletrodeposição de níquel em eletrodos de carbono vítreo realizado em solvente eutético profundo, etalina, com aplicação do dispositivo preparado na detecção não enzimática de glicose. A utilização de solvente eutético profundo (do inglês deep eutectic solvent- DES) em substituição aos líquidos iônicos têm-se feito mais presente no dia a dia a partir da necessidade de alternativas mais económicas, biocompatíveis e menos poluentes. Nesse sentido, a etalina, é obtida através da mistura de etilenoglicol e cloreto de colina (2:1). Com isso, podemos explorar novas aplicabilidades, como na produção de nanopartículas de níquel eletrodepositadas em eletrodo de carbono vítreo para detecção de glicose, visto que hoje não há pesquisas sobre o uso de DES neste âmbito e o método comumente utilizado para detecção de glicose é a partir de biossensores, que possui um preço elevado quando comparado a sensores químicos. A eletrodeposição na nanopartícula de níquel em Etalina ocorre pela técnica de voltametria cíclica, e posteriormente é realizado a oxidação da partícula à NiO, também por voltametria cíclica, em solução aquosa de hidróxido de sódio até estabilização da corrente. Uma vez formado o filme de óxido de níquel, é realizada a detecção de glicose em solução aquosa de hidróxido de sódio. Foi observado a importância da manutenção da camada orgânica de etalina para a detecção de glicose. Utilizaram-se peneiras moleculares para retirar a água do sistema, uma vez que foi observada a alta higroscopicidade da etalina, e a água absorvida é prejudicial ao desempenho do DES, fazendo com que o perfil voltamétrico obtido se assemelhe a eletrodeposição de níquel em solvente aquoso, não sendo de interesse para essa pesquisa.

Palavras-chave: Solvente eutético profundo, Etalina, Sensor, Nanopartícula de níquel, voltametria cíclica, glicose.

ABSTRACT

This work presents the study of nickel electrodeposition on glassy carbon electrodes carried out in a deep eutectic solvent, ethalin, with application of the prepared device in the non-enzymatic detection of glucose. The use of deep eutectic solvent (DES) in place of ionic liquids has become more present in everyday life due to the need for more economical, biocompatible and less polluting alternatives. In this case, ethalin is obtained by mixing ethylene glycol and choline chloride (2:1). We can explore new applications, such as in the production of nickel nanoparticles electrodeposited on a glassy carbon electrode for glucose detection, because there is no research on the use of DES in this area and the method commonly used for glucose detection is with biosensors, which has a high price when compared to chemical sensors. Electrodeposition on the nickel nanoparticle in Ethalin occurs using the cyclic voltammetry technique, and then the particle is oxidized to NiO, also by cyclic voltammetry, in an aqueous solution of sodium hydroxide until the current is stabilized. Once the nickel oxide film is formed, the detection of glucose in aqueous sodium hydroxide solution is performed. It was observed the importance of maintaining the organic layer of ethalin for the detection of glucose. Molecular sieves were used to remove the water from the system, since the high hygroscopicity of ethalin was observed, and the absorbed water is harmful to the performance of the DES, causing the voltammetric profile obtained to resemble the electrodeposition of nickel in aqueous solvent, not of interest for this research

Keywords: Deep eutectic solvent. Ethaline. Sensor. Nickel nanoparticles. cyclic voltammetry. Glucose.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 Desenvolvimento de solventes eutéticos profundos em substituição aos líquidos iônicos	13
1.2 Sensores eletroquímicos aplicados à detecção de glicose	15
2. OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.2 Objetivos Específicos	18
3. METODOLOGIA	19
3.1 Materiais e Reagentes	19
3.2 Síntese da solução de eletrodeposição	19
3.3 Instrumentação eletroquímica	19
3.4 Microscopia eletrônica de varredura	20
3.5 Análise termogravimétrica	21
3.6 Planejamento Experimental	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
4.1 Eletrodeposição exploratória de níquel metálico	23
4.2 Preparo e caracterização do eletrodo modificado óxido de níquel	27
4.3 Planejamento fatorial do experimento	31
4.4 Detecção de glicose	36
5. CONCLUSÃO	38
REFERÊNCIAS	39

Lista de Figuras

Figura 1. Estruturas químicas do cloreto de colina (à esquerda) e do etilenoglicol (à direita).....	17
Figura 2. Representação geométrica do planejamento fatorial 2^3	22
Figura 3. Voltamogramas cíclicos correspondentes ao sexto ciclo, obtido com Ni/Nps _(DES) GCE em solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L. Condições experimentais: $E_i = 0V$, $E_{\lambda_1} = + 0,8V$, $E_{\lambda_2} = - 0,6V$, $E_f = 0,0 V$, degrau de potencial = -2 mV, $v = 100mV.s^{-1}$ A) Eletrodeposição a partir de Cronoamperometria, B) Eletrodeposição a partir de Voltametria Cíclica.....	23
Figura 4. Imagem de Ni/Nps _(DES) GCE obtidos na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ampliadas 1kx a partir da eletrodeposição de nanopartícula de Níquel por Voltametria Cíclica.....	24
Figura 5. Resultado do EDX realizado no Ni/Nps(DES)GCE.....	25
Figura 6. A) Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de carbono vítreo em solução de Ni^{2+} 0,02M preparada em Etalina eletrodeposição por Voltametria Cíclica. B) Voltamograma cíclico correspondente ao terceiro ciclo, obtido com Ni/Nps _(DES) GCE em solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L. Condições experimentais: $E_i = 0V$, $E_{\lambda_1} = + 0,8V$, $E_{\lambda_2} = - 0,6V$, $E_f = 0,0 V$, degrau de potencial = 2 mV, $v = 25 mV.s^{-1}$	27
Figura 7. Voltamograma cíclico obtido com eletrodo de carbono vítreo modificado com níquel em solução de NaOH após eletrodeposição em solução de Ni^{2+} em etalina exposta ao ar durante 1 mês (rosa), 2 meses (preto), 3 meses (roxo).....	29
Figura 8. Curva de TG em atmosfera de ar sintético da amostra de cloreto de colina após abertura.....	29
Figura 9. a) eletrodeposição por Voltametria Cíclica. b) Voltamograma cíclico correspondente ao terceiro ciclo, obtido do Ni/Nps(DES)GCE em solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L após tratamento do DES com peneira molecular.....	32
Figura 10. Voltamogramas Cílicos correspondentes ao sexto ciclo, obtido com Ni/Nps(DES)GCE em solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L. Condições experimentais: $E_i = 0V$, $E_{\lambda_1} = + 0,8V$, $E_{\lambda_2} = - 0,6V$, $E_f = 0,0 V$, degrau de potencial = -2 mV, $v = 100mV.s^{-1}$. Eletrodeposição de nanopartícula de Níquel por voltametria cíclica A) Velocidade 25 mV.s ⁻¹ , 1 scan, concentração de Cloreto de Níquel II = 0,02 mol.L ⁻¹ B) Velocidade 50 mV.s ⁻¹ , 1 scan, concentração de Cloreto de Níquel II = 0,02 mol.L ⁻¹ C) Velocidade = 25 mV.s ⁻¹ , 3 scan, concentração de Cloreto de Níquel II = 0,02 mol.L ⁻¹	34
Figura 11. Voltamogramas Cílicos correspondentes ao sexto ciclo, obtido com Ni/Nps(DES)GCE em solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L. Condições experimentais: $E_i = 0V$, $E_{\lambda_1} = + 0,8V$, $E_{\lambda_2} = - 0,6V$, $E_f = 0,0 V$, degrau de potencial = -2 mV, $v = 100 mV.s^{-1}$. Eletrodeposição de nanopartícula de Níquel por voltametria cíclica A) Velocidade 25 mV.s ⁻¹ , 1 scan, concentração de Cloreto de Níquel II = 0,04 mol.L ⁻¹ B)	

Velocidade 50 mV.s⁻¹, 1 scan, concentração de Cloreto de Níquel II = 0,04 mol.L⁻¹.....35

Figura 12- Voltamogramas cíclicos do terceiro ciclo com as soluções de glicose.50 µMol/L,100 µMol/L, 200µMol/L, 300µMol/L, 400 µMol/L e 500µMol/L. Condições experimentais: Ei = 0V, Eλ1 = + 0,8V, Eλ2 = - 0,6V, Ef = 0,0 V, degrau de potencial = 2 mV, v = 25 mV s⁻¹.....36

Lista de Tabelas

Tabela 1. Exemplos de modificadores para detecção amperométrica de glicose	13
Tabela 2. Diferentes combinações de DES a base de cloreto de colina	14
Tabela 3. Fatores que podem interferir na eletrodeposição da nanopartícula de níquel na superfície do eletrodo de carbono vítreo	32
Tabela 4. Planejamento do experimento fatorial 2³ relativo à eletrodeposição da nanopartícula de Níquel em eletrodo de carbono vítreo	33

Lista de Esquemas

Esquema 1: Representação esquemática da diferença dos tamanhos da nanopartícula eletrodepositada por Voltametria Cíclica e Cronoamperometria	26
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS

DES - Deep eutectic solvents

DM - Diabetes tipo mellitus

EDX - Espectroscopia de raio X

GCE - Electrodo de carbono vítreo

LI - Líquidos iônicos

MEV - Microscopia de varredura eletrônica

TG - Termogravimetria

VC - Voltametria cíclica

HBD – Hydrogen bond donor

HBA – Hydrogen bond acceptor

1. INTRODUÇÃO

1.1 Desenvolvimento de solventes eutéticos profundos em substituição aos líquidos iônicos

Desde a criação dos eletrodos modificados na década de 70, houve o aumento da confecção de novos modificadores de eletrodos, sejam sólidos, em pasta ou impresso a fim de aumentar a sensibilidade à determinadas substâncias e alterar sua reatividade. Assim, temos uma vasta lista de sensores já criados com o passar dos anos, como demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1. Exemplos de modificadores para detecção amperométrica de glicose

Material de eletrodo	Faixa dinâmica	LD ^[g]	Sensibilidade específica ^[h]
α -Ni(OH) ₂	10 – 100 μ M 100 – 750 μ M	3	446 369
Nanoesferas de NiO	1,5 – 7 mM	47	343
CNT-NiO ^[a]	0,2 – 12 mM	160	4,36
Ni-CILEI ^[b]	5 – 23 μ M	6	200
GC-PtNP-HT ^[c]	-	25	139
GOD-GNC ^[d]	0,02 – 6,2 mM	8	13,3
CNT-NiCo ^[e]	0,01 – 12 mM	5	66,2
BDDNF ^[f]	1 – 7 mM	3	8,1

Fonte: (Martins, Paulo, 2012)

Dentre os modificadores criados, há a categoria que é sintetizada a partir de líquidos iônicos (LI). Os LI, conhecidos como sais fundidos de qualquer composto cristalino com estrutura iônica covalente fundida e que apresentam ponto de fusão abaixo de 100°C, foram amplamente empregados como uma alternativa a eletrodeposição em solução aquosa, por serem líquidos, pouco viscosos em temperatura ambiente e dispensarem a necessidade de eletrólito suporte (Seddon, K. R. 1997;Wasserscheid, P.; Keim, W, 2000;Wasserscheid, P, Welton, T, 2002).

No entanto, um grande aspecto negativo do uso de LI nestas situações, foi o alto impacto ambiental destes solventes, uma vez que a maioria dos componentes empregados apresentavam alta toxicidade ou não eram biodegradáveis.

Com a necessidade de novas tecnologias não nocivas à saúde e ao meio ambiente, entrou-se em pauta a chamada química verde (Lenardão et al.2003), área da química baseada em 12 princípios que guiam para novas formas de realizar um experimento mais sustentável, não só à vida, meio ambiente mas também financeiramente.

Os solventes eutéticos profundos (DES do Inglês - *Deep Eutectic Solvent*) surgem como alternativa sustentável ao uso de LI, ao apresentarem propriedades químicas similares sem as principais desvantagens observadas em líquidos iônicos, como toxicidade e alto impacto ambiental. Os DES são considerados solventes da família dos LI, já que são uma mistura de dois ou mais compostos orgânicos que juntos apresentam um ponto de fusão mais baixo que os reagentes separados. Habitualmente, os DES são compostos de misturas de sais de haletos orgânicos como um composto orgânico doador de hidrogênio (HBD – do inglês *hydrogen bond donor*), tais como: amidas, aminas, álcoois e ácidos carboxílicos com um composto aceptor de hidrogênio (HBA – do inglês *hydrogen bond acceptor*) como sais quaternários de amônio, promovendo a formação de uma mistura eutética com um ponto de fusão mais baixo que o de cada componente individual (Liu 2008; Wang, 2015).

Diferentemente dos LI, os DES são considerados solventes favoráveis à química verde, visto que apresentam baixa toxicidade, alta biodegradabilidade e preparação direta a partir de compostos naturais de baixo custo.

Tabela 2. Diferentes combinações de DES a base de cloreto de colina

HBD	sal:HBD	Tfsal *(°C)	Tf_{DES} (°C)	Tf_{HBD} (°C)
Ureia	1:2	139,6	12	103,3
Ácido Cítrico	1:1	139,6	69	153
Etilenoglicol	1:2	139,6	-20	-12,90
Glicerol	1:2	139,6	-40	18,10

*TF = Temperatura de Fusão

Fonte: Autoria própria

De forma geral, a fórmula do DES pode ser escrita como $C_{at}^+ X_z^- Y$, em que C_{at}^+ é o

cátion do sal quaternário, X uma base de Lewis, Y um ácido de Brönsted e z a proporção em que Y que reage com X.

1.2 Sensores eletroquímicos aplicados à detecção de glicose

A diabetes é uma doença enquadrada como epidemia global, já que o padrão de vida atual faz com os seres humanos tenham uma dieta rica em carboidrato, principal fonte de açúcares redutores, como a glicose. A diabetes do tipo Melitus (DM), é ocasionada pelo aumento dos níveis de açúcar (glicose) no sangue, assim a diabetes do tipo 2 tem a ocorrência aumentada com o aumento da idade, atingindo ambos os sexo (Sociedade Brasileira de Diabetes).

Para detecção de glicose, e outros açúcares redutores, temos os biossensores e os sensores não enzimáticos (sensores químicos). O primeiro se dá a partir de um dispositivo receptor-transdutor integrado, que é capaz de fornecer informações quantitativas ou qualitativas usando um elemento de reconhecimento biológico, como uma enzima, no caso, glicose oxidase. Entretanto, a utilização de enzimas encarece o processo, além de erros frequentes de leitura pelo uso de paracetamol, L-Dopa, tolazamida e ácido ascórbico (vitamina C) por de glicosímetros amperométricos ou fotométricos que utilizam a reação da glicose oxidase uma vez que estes compostos podem atuar como agentes redutores sobre o produto de oxidação da glicose oxidase, o peróxido de hidrogênio (Sociedade Brasileira de Diabetes).

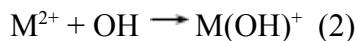
Já o segundo tipo de sensor é um dispositivo que transforma informações químicas dispensando a necessidade de uma enzima, baseia-se em materiais que possibilitem a oxidação de glicose de maneira catalítica, explorando o sinal de correspondente ao processo de oxidação do material metálico em meio alcalino, em um sinal analiticamente útil (Thevenot, Toth, Durst, & Wilson, 2001).

Como os biossensores requerem cuidados especiais para preservação da atividade do componente biológico e não apresentarem especificidade para detecção do subproduto gerado na reação de oxidação da enzima, peróxido de hidrogênio, o estudo de criação de novos sensores não enzimáticos para detecção de glicose tem ganhado espaço e relevância nesse contexto.

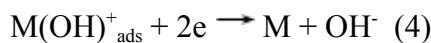
Um método químico comumente utilizado, é através da reação em que o níquel é o catalisador da oxidação de açúcares redutores, feito a partir da eletrodeposição do níquel na superfície de um eletrodo de carbono vítreo em meio ácido (ácido clorídrico pH 3,0) e posteriormente tratado em hidróxido de sódio para a formação de óxidos de níquel que é responsável pela oxidação e detecção da glicose. Um mecanismo/modelo geralmente aceito para esse tipo de eletrodeposição, em que ocorre a formação e adsorção dos óxidos do metal que pode ser exemplificada a seguir (K.-M. Yin 1997; M. Ramasubramanian, S.N. Popova, B.N. Popov, R.E. White, K.-M. Yin, J 1996; L.T. Romankiw 1987):



Reação do cátodo



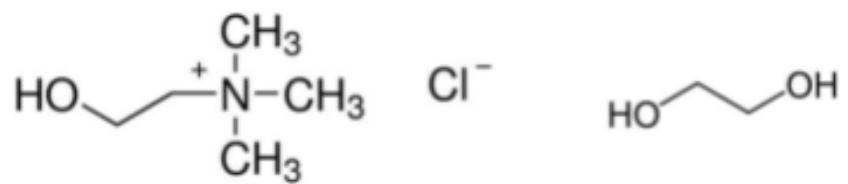
Força eletrostática do cátodo



Onde M representa o Níquel.

A alteração dos solventes empregados nas etapas de eletrodeposição pode alterar os mecanismos envolvidos nessas etapas, originando estruturas finais com morfologias totalmente distintas das obtidas em solução aquosa, estruturas interessantes que atribuem um efeito catalítico à superfície do eletrodo modificado. A Etalina é um DES originado da mistura de cloreto de colina e etilenoglicol (1:2), com amplo potencial de exploração no que tange suas aplicações em eletroquímica e eletroanalítica, ao apresentar baixa viscosidade, ser líquido à temperatura ambiente e com baixa toxicidade. A preparação de nanomateriais em DES tem sido muito explorada nos últimos 6 anos segundo Hamad et al.(2015) em virtude da possibilidade de obtenção de nano estruturas com propriedades e morfologia nunca antes obtidas em meio aquoso, o que justifica o interesse do trabalho em explorar tais propriedades destes solventes no processo de eletrodeposição, apresentando potencial aplicação no preparo de óxidos de níquel nanoestruturados em para a detecção de não enzimática de glicose (TOMÉ, BAIÃO, SILVA, BRETT, 2018).

Figura 1. Estruturas químicas do cloreto de colina (à esquerda) e do etilenoglicol (à direita)



2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O trabalho teve como objetivo principal a avaliação da eletrodeposição de níquel em solvente eutético profundo, Etalina, com posterior tratamento em NaOH para produção de partículas de NiO, em superfície de carbono vítreo para a detecção de glicose.

2.2 Objetivos Específicos

- determinar o mecanismo de eletrodeposição e crescimento da nanopartícula de níquel sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo em etalina;
- caracterizar da nanopartícula de níquel formada utilizando-se de técnicas voltamétricas como a voltametria cíclica e por imagens de microscopia eletrônica de varredura;
- Otimizar de parâmetros do método voltamétrico desenvolvido para melhora de sensibilidade, robustez e reprodutibilidade do sensor desenvolvido no que tange à quantificação de glicose

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais e Reagentes

Os reagentes Hidróxido de sódio em pastilha (NaOH Spectrum); Cloreto de Níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ da Riedel-de Haen); D-Glicose anidra ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ PA da Synth); Cloreto de Colina ($\geq 98\%$ de pureza – Sigma Aldrich); Etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ P.A Synth); Peneira molecular 3Å (Sigma-Aldrich); Suspensão de diamante DiaDuo-2 (1 μm , Struers) e água deionizada, foram utilizados sem purificação adicional.

Todas as soluções empregadas foram preparadas em água ultrapura (condutividade 18 $\text{M}\Omega\text{s}^{-1}$, GEHAKA)

3.2 Síntese da solução de eletrodeposição

A preparação do DES foi baseada na metodologia já descrita por Dai (2013), em que o cloreto de colina (ChCl), previamente seco em estufa à 80°C, é misturado a etilenoglicol (en), seco com peneiras moleculares, em uma proporção em razão molar 1:2, sob aquecimento controlado a 60°C e vigorosa agitação, até que a solução adquirir aspecto homogêneo e límpido. Uma vez finalizada a etapa de preparo, peneira molecular com tamanho de poro de 3A foi adicionada ao solvente e o mesmo foi mantido em dessecador após seu preparo para evitar a absorção de água .

A solução de eletrodeposição utilizada possui 0,02 mol L^{-1} de Cloreto de Níquel hexahidratado em Etalina, a partir da relação de massa do $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e de um volume de Etalina previamente mantido em condições isentas de umidade.

3.3 Instrumentação eletroquímica

Todas as técnicas voltamétricas foram realizadas em potenciómetro/galvanostato $\mu\text{Autolab}$ type 3 (EcoChemie) acoplado a um computador, utilizando software NOVA 2.1.3 (Metrohm Autolab B.V.) para a decodificação de sinais.

Para a realização dos experimentos foi utilizada uma cela eletroquímica com três eletrodos: Eletrodo de Carbono Vítreo (GCE) como eletrodo de trabalho, eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl 3,0 mol L⁻¹ e o contra eletrodo de platina, apoiados em um suporte plástico.

A cada nova medida, a superfície do eletrodo de carbono vítreo foi renovada por polimento mecânico em feltro metalográfico com suspensão de diamante DiaDuo-2 (1µm, Struers). Os resultados obtidos foram importados para o software Origin Pro 9.0 64 Bit (OriginLab) para melhor tratamento dos dados.

A eletrodeposição da partícula de níquel via voltametria cíclica foi realizada em uma célula eletroquímica contendo 3mL da solução de eletrodeposição com os seguintes parâmetros, $E_i = E_f = 0V$, $E_{\lambda_1} = -0,6 V$ e $E_{\lambda_2} = 0,8 V$, à velocidade de varredura de 0,025 V/s, 1 scan.

Já a eletrodeposição da partícula de níquel via cronoamperometria foi realizada em uma célula eletroquímica contendo 3mL da solução de eletrodeposição mantendo o potencial em -0,7 por 60s com intervalo de tempo de 0,01s.

Para formação de óxidos de níquel, foram utilizados 3mL de uma solução de hidróxido de sódio 0,1M e realizado voltametria cíclica com o eletrodo de trabalho que passou pelo processo de eletrodeposição, $E_i = E_f = 0V$, $E_{\lambda_1} = -0,6 V$ e $E_{\lambda_2} = 0,8 V$, à velocidade de varredura de 0,1 V/s, 10 scans

Por fim, para detecção de glicose e construção da curva analítica, o eletrodo modificado foi imerso em 3mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 M contendo glicose nas concentrações de 100 µMol/L, 233 µMol/L, 366 µMol/L, 500 µMol/L, 766 µMol/L, 900 µMol/L e 1060 µMol/L. $E_i = E_f = 0,3 V$, $E_{\lambda_1} = -0,65 V$ e $E_{\lambda_2} = 0,3V$, à velocidade de varredura de 0,025 V/s, 1 scan.

3.4 Microscopia eletrônica de varredura

A análise da superfície do eletrodo foi feita via MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) com eletrodo de carbono vítreo de cabeça removível, colado com fita condutora de prata em stubs. Utilizou-se o equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com

detector OXFORD (modelo 7060) operando com feixe de elétrons de 20 kV.

3.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) foi feita em equipamento Módulo termogravimétrico Q50, TA Instruments utilizando ar sintético vazão de 60 mL/min como atmosfera e razão de aquecimento 10 °C/min entre 0°C e 1.000 °C, em cadinho de platina. Massa da amostra: 7,6 mg

3.6 Planejamento Experimental

É uma ferramenta estatística muito utilizada na pesquisa científica a fim de garantir resultados confiáveis e entender melhor o sistema que está sendo analisado como um todo.

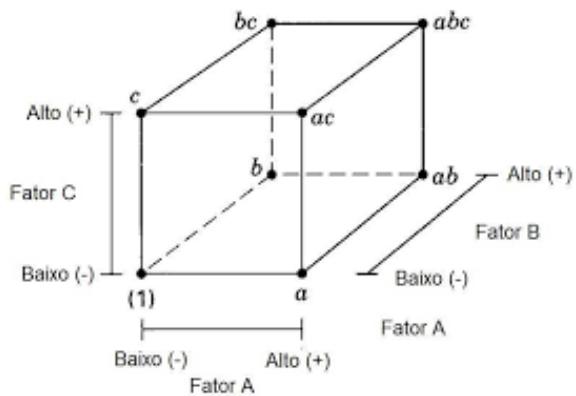
Dentre os diversos tipos de planejamento experimental, os sistemas de planejamento fatorial destacam-se, pois permitem avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais, quando comparados aos processos univariados (PERALTA-ZAMORA, MORAIS, & NAGATA, 2005).

O planejamento fatorial é o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, sendo que em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas (BARROS NETO, SCARMINIO, & BRUNS, 1996).

O método consiste em uma base a^k , onde a é o número de níveis (condição de um fator) e k o número dos fatores escolhidos. O mais usual de se ver é o planejamento 2^3 em que são escolhidos dois níveis de um fator e três fatores que podem influenciar nos resultados obtidos durante a análise. É um planejamento simples, relativamente completo que pode ser representado geometricamente como um cubo, em que a altura, largura e profundidade representa um fator e em cada vértice encontra-se o tratamento de cada fator.

Tal metodologia foi aplicada para a otimização dos parâmetros envolvidos no processo de eletrodeposição do levando-se em conta parâmetros como número de ciclos, velocidade de varredura e concentração da solução de Ni^{2+} .

Figura 2. Representação geométrica do planejamento fatorial 2^3 .



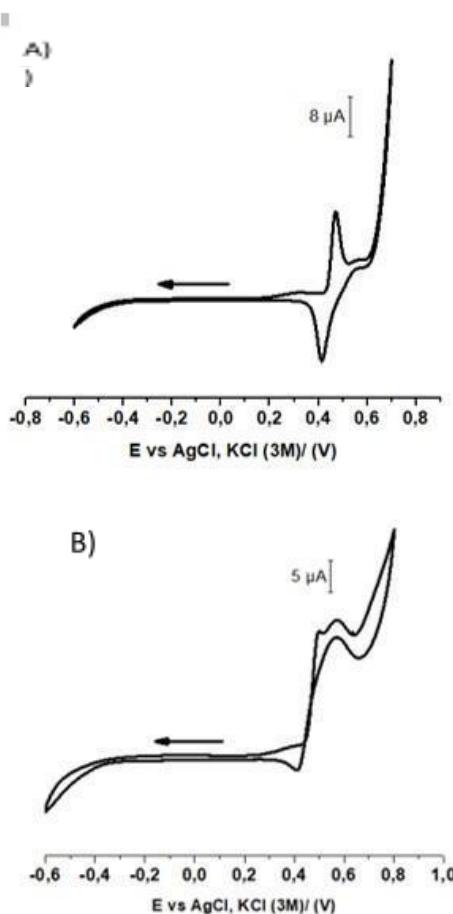
Fonte: (Camargo, Moreira, & Vaccaro, 2009)

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Eletrodeposição exploratória de níquel metálico

Para a eletrodeposição de nanopartícula de níquel, foram utilizadas duas técnicas potenciostáticas a fim de comparar a mais adequada sendo a voltametria cíclica e cronoamperometria, em que podemos observar que há uma grande diferença do perfil voltamétrico obtido quando realizada a oxidação das partículas níquel eletrodepositadas, figura 3, evidenciando que o diâmetro do produto depositado era diferente variando o método de eletrodeposição

Figura 3. Voltamogramas cíclicos correspondentes ao sexto ciclo, obtido com Ni/Nps_(DES)GCE em solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L. Condições experimentais: $E_i = 0V$, $E_{\lambda_1} = -0,6V$, $E_{\lambda_2} = +0,8V$, $E_f = 0,0$ V, degrau de potencial = -2 mV, $v = 100mV.s^{-1}$ A) Eletrodeposição a partir de Cronoamperometria, B) Eletrodeposição a partir de Voltametria Cíclica.



Fonte: A autora.

Com os resultados da figura 3, podemos afirmar que com correntes mais altas, como vista da 3A, forma-se mais partículas de níquel, consequentemente partículas maiores, indo na contramão do objetivo do estudo, que é formar nanopartículas

Para confirmar a suspeita na diferença do produto formado a partir da eletrodeposição por voltametria cíclica e cronoamperometria, foram obtidas de imagens de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), figura 4, em que podemos verificar que, ao realizar a eletrodeposição a partir da voltametria cíclica, são formados pequenos aglomerados de forma regular de matéria orgânica, que encapsula e retém o níquel metálico, formando um complexo organometálico.

Figura 4. Imagem de Ni/Nps_(DES)GCE obtidos na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ampliadas 1kx a partir da eletrodeposição de nanopartícula de Níquel por Voltametria Cíclica

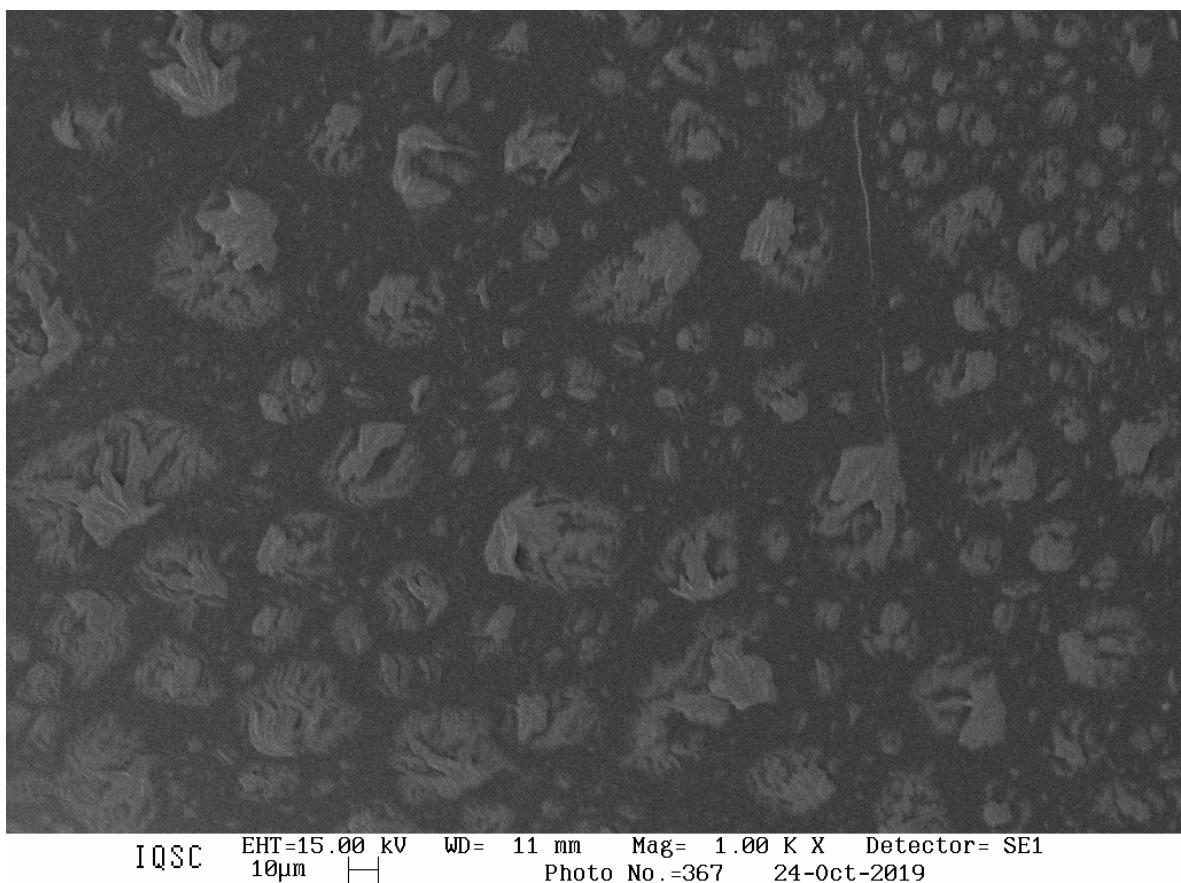
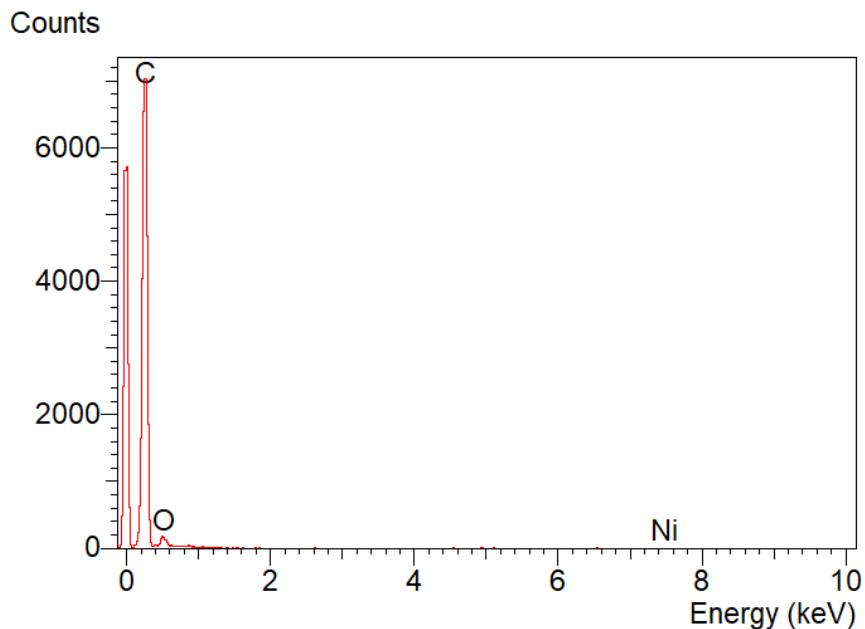


Figura 5. Resultado do EDX realizado no Ni/Nps(DES)GCE em que era esperado um pico de Níquel em 7,2 keV, porém o mesmo não é observado, devido o encapsulamento do DES sobre as partículas de óxidos de níquel formadas.



Como podemos ver, no resultado do EDX não aparece o pico de níquel, apenas carbono de oxigênio, indicando que há a formação de uma camada orgânica pelo solvente eutético profundo, que complexa e organiza o níquel, de forma a impedir que mais material seja depositado sobre a partícula já nucleada, com uma distribuição de tamanho que varia na escala de nm a μ m. Porém, quando a cronoamperometria é empregada, a curva voltamétrica obtida se assemelha ao perfil esperado para a redução de açúcar redutor quando a eletrodeposição é feita em meio aquoso como em Vidotti, Torresi & Torresi, (2010) em que as partículas são maiores devido maior tempo de eletrodeposição.

Afim de comparação do tamanho da partícula formada via cronoamperometria e voltametria cíclica, seria necessário um análise de MEV para as partículas formadas via primeira técnica, porém o aparelho de MEV do campus foi recolhido para reparo, impossibilitando a outra análise.

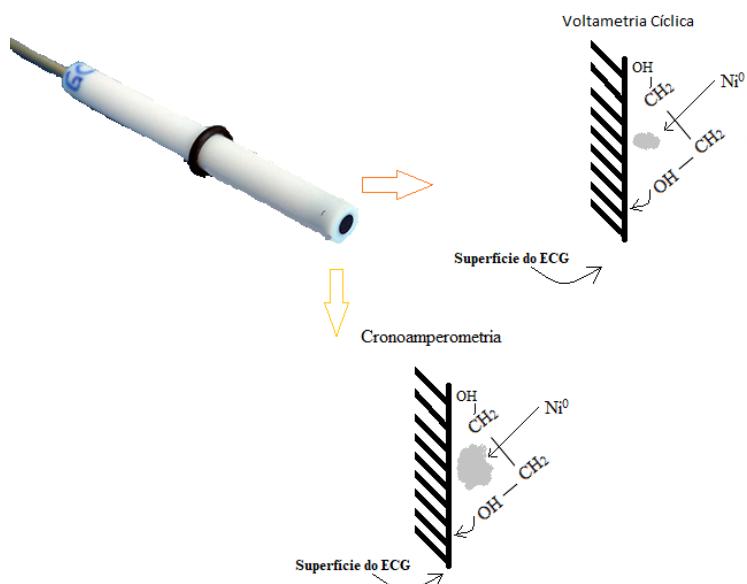
Em função do encapsulamento promovido pelo DES, não foi possível estabelecer uma curva de distribuição de tamanho de partícula. Estima-se que estas partículas apresentem

distribuição que varie de micrometros a nanômetros, conforme pode ser observado na imagem de microscopia eletrônica.

No que tange o tamanho, as diferenças encontradas no perfil voltamétrico na figura 4 A) e B) devem-se ao tempo e velocidade de eletrodeposição, em que ao se manter o potencial de deposição por um período maior, há uma quantidade de material depositado maior do que se observaria com a metodologia baseada em voltametria cíclica, fazendo com que o perfil voltamétrico obtido em NaOH se assemelhe ao obtido em meio aquoso (Vidotti, Torresi & Torresi, 2010), provavelmente deve-se a quantidade de solvente eutético profundo insuficiente para encapsular a partícula de níquel electrodepositada. Isso corrobora para o esquema definido no esquema 1, em que há diferença do tamanho da nanopartícula de níquel, que é formada e encapsulada pela matéria orgânica, nos diferentes métodos de eletrodeposição apresentados.

Já quando utilizada a voltametria cíclica, o tempo de eletrodeposição se torna menor, pois é uma técnica de varredura que altera o potencial aplicado (em potencial positivo e negativo) durante uma curta janela de tempo em virtude da alta velocidade de varredura, assim a eletrodeposição de níquel se dá em um tempo menor e com isso as partículas electrodepositadas possuem um tamanho menor do que quando utilizado a cronoamperometria, conforme ilustrado pelo esquema 1.

Esquema 1: Representação esquemática da diferença dos tamanhos da nanopartícula eletrodepositada por Voltametria Cíclica e Chronoamperometria.

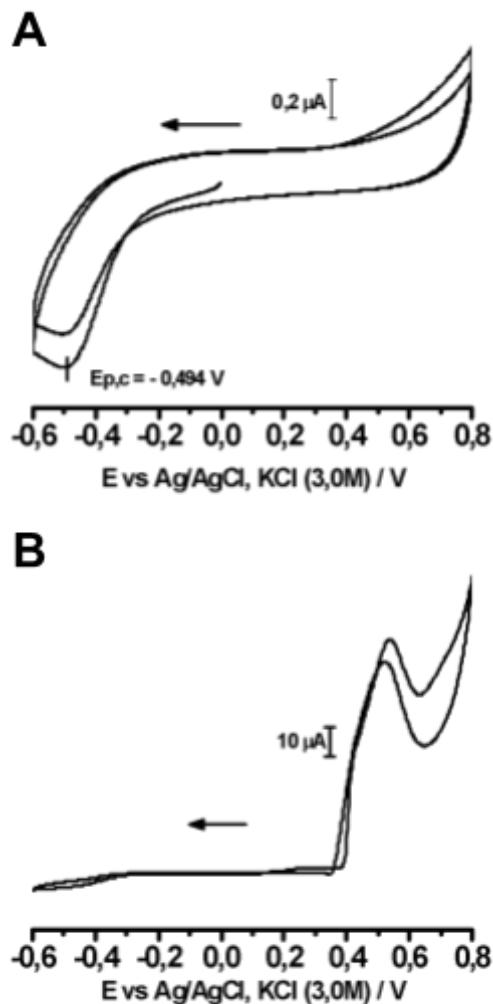


Fonte: A autora.

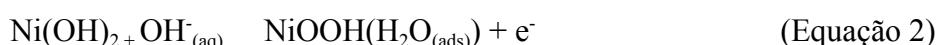
4.2 Preparo e caracterização do eletrodo modificado óxido de níquel

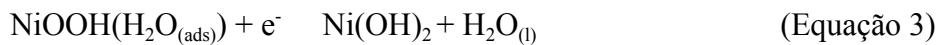
Voltamogramas cílicos com eletrodo de carbono vítreo em solução de Ni^{2+} 0,02M em Etalina foram obtidos a fim de se observar o potencial do pico de redução de Ni^{2+} a Ni_0 e realizar a eletrodepositão da nanoestruturas de níquel em eletrodo de carbono vítreo ($\text{NiN}_{\text{ps(DES)}}\text{GCE}$). Observou-se um pico de redução em $\text{Ep,c} = -0,49\text{V}$ correspondente à redução eletroquímica dos íons Ni^{2+} a Ni_0 , figura 6A, cuja oxidação pode ser observada em meio de NaOH , com um perfil bem distinto do que é normalmente observado para procedimentos análogos em soluções aquosas (FURTADO *et al.* 2015) figura 6B.

Figura 6. A) Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de carbono vítreo em solução de Ni^{2+} 0,02M preparada em Etalina eletrodeposição por Voltametria Cíclica, primeiro e segundo scan. **B)** Voltamograma cíclico correspondente ao terceiro ciclo, obtido com $\text{Ni}/\text{N}_{\text{ps}(\text{DES})}\text{GCE}$ em solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L. Condições experimentais $E_i = 0\text{V}$, $E_{\lambda_1} = -0,6\text{V}$, $E_{\lambda_2} = +0,8\text{V}$, $E_f = 0,0\text{ V}$, degrau de potencial = 2 mV, $v = 25\text{ mV s}^{-1}$



Com isso foi possível observar que quando o sentido de varredura é alterado há uma inversão da linha de base no pico de oxidação, perfil similar ao encontrado em oxidação de álcoois (Oliveira Neto et al., 2006) em que ocorre adsorção e dessorção de molécula de álcool na superfície do eletrodo. Tal processo ocorre mediante inversão do sentido de varredura uma vez que a mudança da polarização da superfície eletródica promove a dessorção das moléculas de etilenoglicol após formação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e NiOOH , conforme equações 1 a 3.





A exposição da Etalina ao ar, sem a presença de peneiras moleculares no DES, promoveu alterações significativas no perfil voltamétrico quando o mesmo passou a se assemelhar ao perfil voltamétrico obtido em solução aquosa, figura 7, evidenciando o caráter higroscópico do DES. O cloreto de colina sólido, material de partida de preparo do DES, também absorveu água no decorrer do tempo, como podemos observar na figura 7, sendo necessária a secagem em estufa a 80 °C durante 4h para retirada da água. Há de ressaltar que a exposição ao ar caracterizou-se apenas pela abertura do frasco para utilização da solução nas etapas de eletrodeposição, sendo logo em seguida, vedado e armazenado novamente sem a presença de peneira molecular.

Figura 7. Voltamograma cíclico obtido com eletrodo de carbono vítreo modificado com níquel em solução de NaOH após eletrodeposição em solução de Ni²⁺ em etalina exposta ao ar durante 1 mês (rosa), 2 meses (preto), 3 meses (roxo).

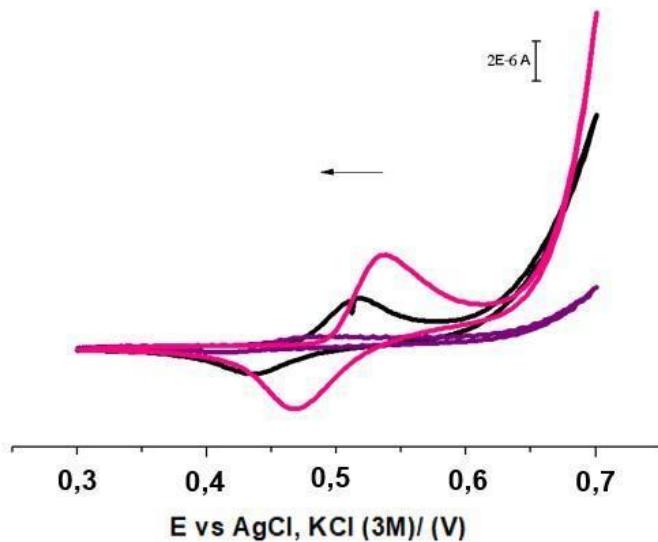
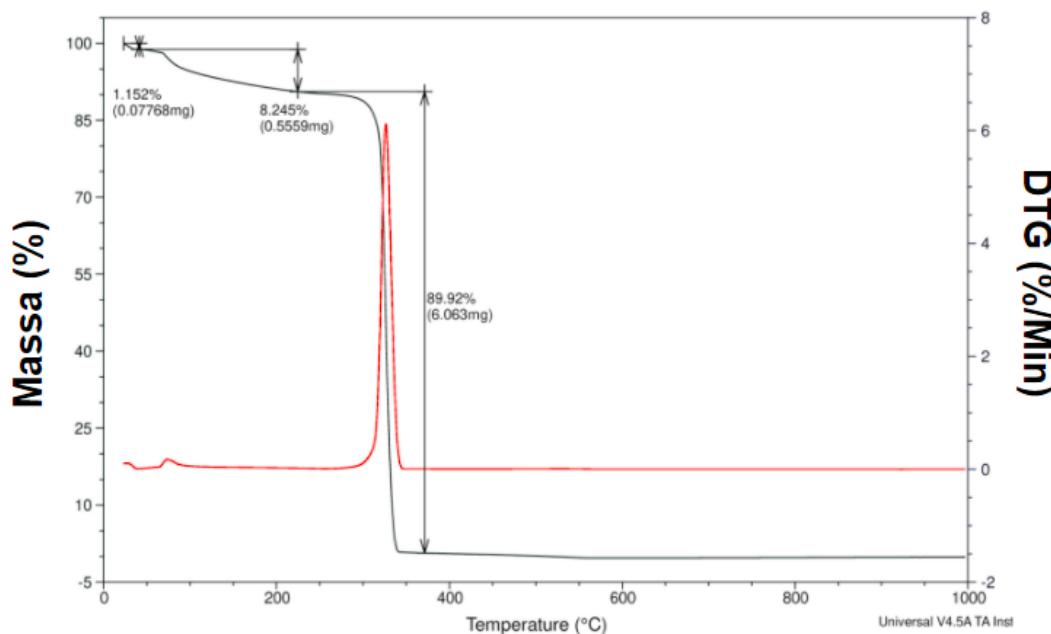


Figura 8. Curva de TG e TDG em atmosfera de ar sintético da amostra de cloreto de colina após abertura.

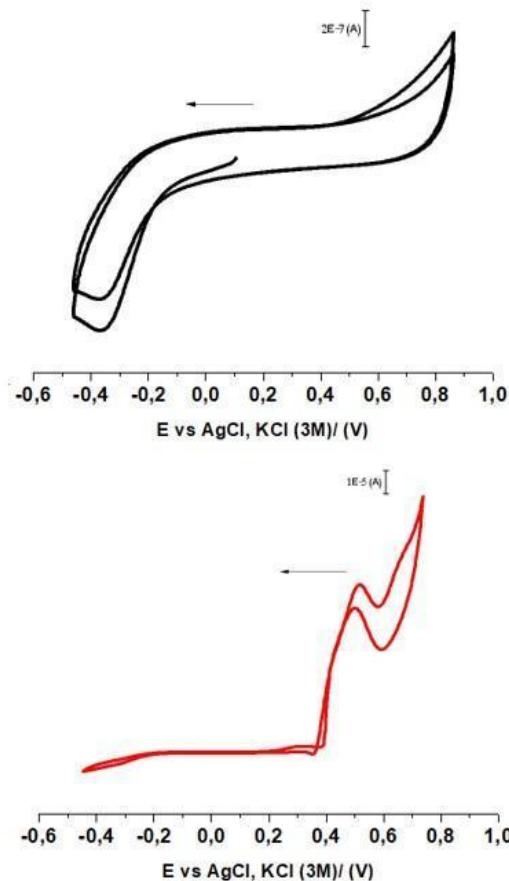


Fonte: A autora

Com objetivo de confirmar essa higroscopicidade do sal de cloreto de colina, uma curva termogravimétrica foi obtida em atmosfera de ar com material não seco previamente em estufa, mostrando o próprio material de partida apresenta colocar nas condições de medida tem 9,397% de água em sua composição, tornando indispensável o procedimento de secagem realizado em estufa, figura 8. Como consequência da higroscopicidade da etalina, a lavagem com água do depósito de níquel recém formado poderia remover a camada orgânica do complexo formado pois a mesma estabelece ligações de hidrogênio com o DES, evidenciado pela semelhança de perfil voltamétrico obtido nessas condições com os obtidos em água, figura 9. Quando se utiliza etanol anidro para remoção do excesso de solução de deposição, o perfil obtido é semelhante àquele obtido na ausência de água, minimizando a remoção da camada adsorvida nas partículas de níquel depositadas, que era parte essencial para a formação de óxidos de níquel na etapa seguinte após eletrodeposição.

Após a inserção da peneira molecular no solvente exposto ao ar, toda água contida no solvente foi removida, evidenciado pelo perfil voltamétrico obtido para a oxidação das partículas de níquel em NaOH ser idêntico ao perfil obtido em solvente anidro, figura 9.

Figura 9. a) eletrodeposição por Voltametria Cíclica. b) Voltamograma cíclico correspondente ao terceiro ciclo, obtido do Ni/Nps(DES)GCE em solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L após tratamento do DES com peneira molecular.



Fonte: A autora.

4.3 Planejamento factorial do experimento

Para maior otimização de tempo do estudo e discutir todas as possíveis variáveis que podem interferir no resultado, foi realizado o planejamento factorial com os seguintes fatores apresentados as tabelas 3 e 4:

- A = Velocidade de varredura;
- B = Número de scans;
- C = Concentração de Níquel.

Tabela 3. Fatores que podem interferir na eletrodeposição da nanopartícula de níquel na superfície do eletrodo de carbono vítreo.

Fator	-1	+1
A	25mV	50mV
B	1 scan	3 scan
C	0,02 molL ⁻¹	0,04 mol L ⁻¹

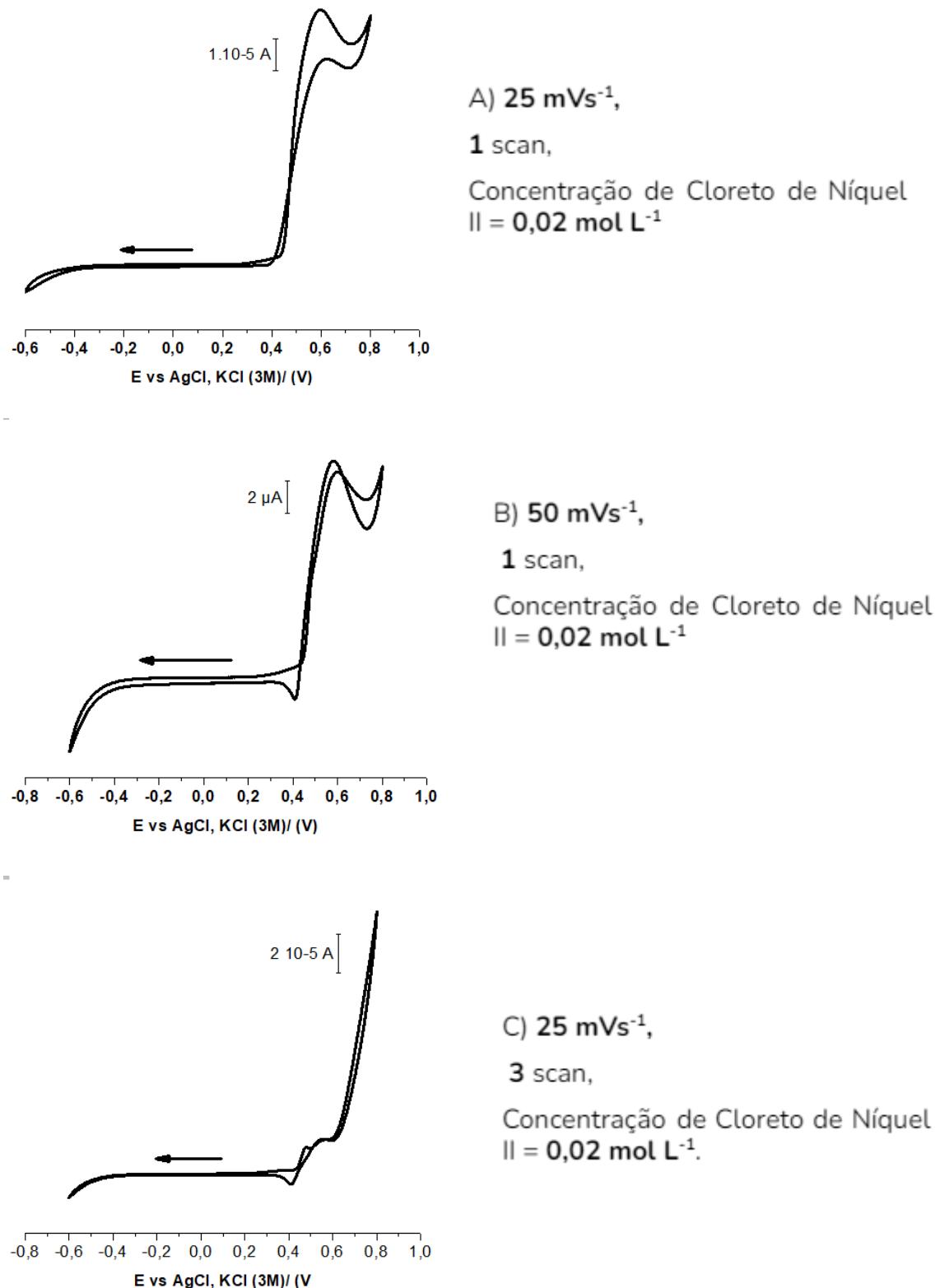
Para a escolha dos fatores, foram levadas em consideração todas as possíveis variáveis que o sistema possui, observando os resultados do estudo anterior, mantendo fixa a temperatura de 25°C. A partir das observações e dados coletados, a seguinte tabela foi construída a fim de guiar os experimentos para otimização dos parâmetros da eletrodeposição.

Tabela 4. Planejamento do experimento factorial 2³ relativo à eletrodeposição da nanopartícula de Níquel em eletrodo de carbono vítreo.

Tratamento	A	B	C
(0)	-1	-1	-1
a	+1	-1	-1
b	-1	+1	-1
c	-1	-1	+1
ab	+1	+1	-1
ac	+1	-1	+1
bc	-1	+1	+1
abc	+1	+1	+1

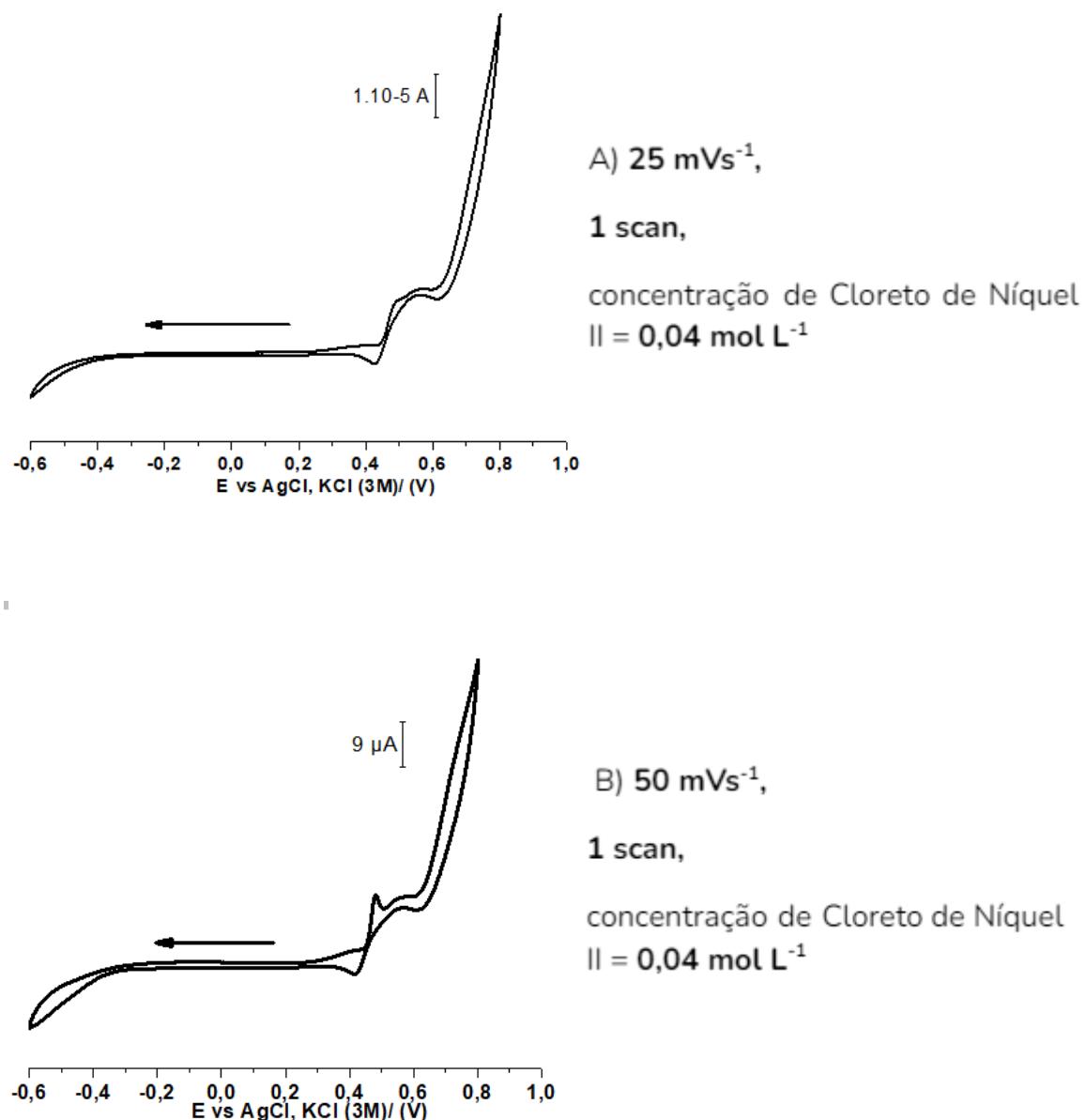
Após realizar o tratamento b, verificou-se que quanto maior o número de scans, maior era o tamanho da nanopartícula formada devido ao baixo coeficiente difusional do níquel em etalina, assim, com três scans há mais tempo para a formação de núcleos de crescimento de níquel na superfície do eletrodo, figura 10.

Figura 10. Influência das diferentes concentrações e números de scans nos voltamogramas Cílicos correspondentes ao sexto ciclo, obtido com Ni/Nps(DES)GCE em solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L. Condições experimentais: $E_i = 0\text{V}$, $E_{\lambda_1} = -0,6\text{V}$, $E_{\lambda_2} = +0,8\text{V}$, $E_f = 0,0\text{ V}$, degrau de potencial = -2 mV, $v = 100\text{mV.s}^{-1}$. Eletrodeposição de nanopartícula de Níquel por voltametria cíclica



Portanto os tratamentos ab, bc e abc não foram realizados já que os resultados iam na contramão do que esperamos para a melhora dos parâmetros de eletrodeposição de níquel. Os tratamentos a e b, obtiveram uma baixa corrente quando comparado com o tratamento (0), figura 11.

Figura 11. Influência das diferentes velocidades de eletrodeposição e concentrações de níquel nos voltamogramas Cílicos correspondentes ao sexto ciclo, obtido com Ni/Nps(DES)GCE em solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L. Condições experimentais: $E_i = 0\text{ V}$, $E_{\lambda_1} = -0,6\text{ V}$, $E_{\lambda_2} = +0,8\text{ V}$, $E_f = 0,0\text{ V}$, degrau de potencial = -2 mV, $v = 100\text{ mV.s}^{-1}$. Eletrodeposição de nanopartícula de Níquel por voltametria cíclica

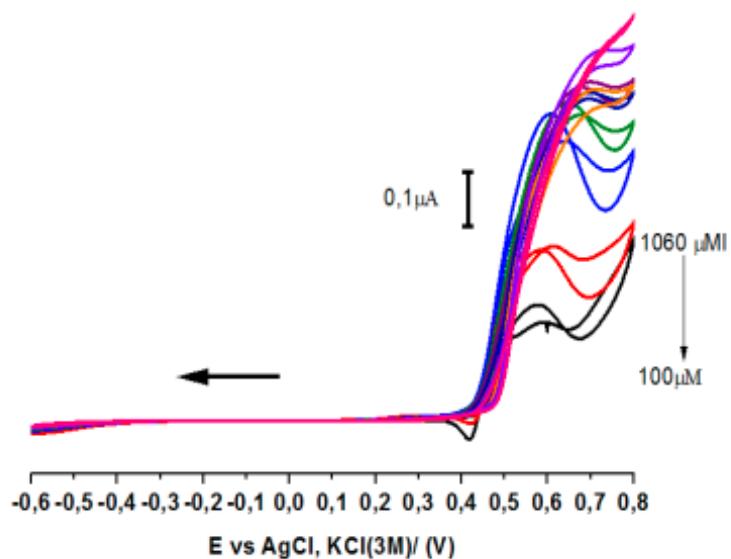


Nos tratamentos c e ac, a concentração de Níquel foi alterada para 0,04 mol.L⁻¹, entretanto, esse aumento da concentração acarretou na diminuição da corrente de pico observada na formação de óxido de níquel. Sendo assim, os melhores parâmetros encontrados para a eletrodeposição correspondem ao **tratamento (0)**.

4.4 Detecção de glicose

A fim de explorar a possibilidade do eletrodo Ni/N_{ps(DES)}GCE ser aplicado à determinação de glicose, voltamogramas cílicos foram obtidos em solução de NaOH 0,1M contendo 5 diferentes concentrações de glicose: 50, 100 μ Mol/L, 233 μ Mol/L, 366 μ Mol/L, 500 μ Mol/L, 766 μ Mol/L, 900 μ Mol/L e 1060 μ Mol/L, figura 12. Os voltamogramas cílicos apresentam um aumento da corrente de oxidação das partículas de NiO mediante aumento da concentração de glicose em solução, evidenciando a atuação da glicose como agente redutor do intermediário NiOOH formado na superfície eletródica, em processo análogo ao que ocorre em detecção não enzimática de glicose.

Figura 12- Voltamogramas cílicos do terceiro ciclo com as soluções de glicose. 100 μ Mol/L, 233 μ Mol/L, 366 μ Mol/L, 500 μ Mol/L, 766 μ Mol/L, 900 μ Mol/L e 1060 μ Mol/L, Condições experimentais: E_i = 0V, E_{λ1} = - 0,6V+V, E_{λ2} = + 0,8, E_f = 0,0 V, degrau de potencial = 2 mV, v = 25 mV s⁻¹



É importante ressaltar que a cada detecção, a superfície do eletrodo foi renovada, ou seja, foi realizado o polimento mecânico, o procedimento padrão de eletrode deposição e posteriormente tratamento para formação de óxidos de níquel em solução de NaOH, uma vez que o filme formado, assim como a camada orgânica é lixiviada com o tempo devido sua higroscopicidade.

Como perspectivas futuras, busca-se a estabilização da morfologia de óxido de níquel formada utilizando-se a própria etalina acrescida de um aditivo, que neste caso, seria o próprio NaOH, como solução de tratamento e formação do filme de NiO. A estratégia de aditivos em solventes eutéticos profundos já foi bem sucedida em trabalhos de polimerização de polímeros condutores como a polianilina, indicando que a estratégia é viável para o tratamento e obtenção de novas morfologias de filmes modificadores (Prathish, Carvalho, Brett, 2014).

5 –Conclusão

A partir dos resultados obtidos foi verificado que é possível realizar a eletrodeposição de nanopartículas de níquel em Italiano, cujo tamanho varia em função da técnica aplicada, sendo a voltametria cíclica a mais indicada. Para a determinação de açúcar redutor, os parâmetros apresentados como (0) mostraram-se os mais eficientes, porém não foi possível realizar testes de sensibilidade, robustez e repetibilidade devido a pandemia da SARS-COV-2 impossibilitando a utilização dos laboratórios em 2020.

Além disso, verificou-se a importância da manutenção da fina camada orgânica de Etalina para a formação dos óxidos de níquel, uma vez que a mesma complexa o níquel que posteriormente quando oxidado em hidróxido de sódio, formam se óxidos de níquel que realizam a oxidação de glicose.

Também foi analisada a higroscopicidade da Etalina, sendo ela um reagente altamente higroscópico, evidenciado a partir da mudança do perfil voltamétrico do sensor com o passar do tempo, ao deixa-lo exposto ao ar, sem controle de umidade, além da análise de TG, que constatou 9,397% de água em sua composição. Estratégia de remoção de umidade a partir de peneiras moleculares se mostrou efetiva para manutenção da isenção de água do DES.

Sendo assim, o sensor corresponde às expectativas iniciais, porém devido à higroscopicidade e a lixiviação do filme formado, sendo necessário realizar eletrodeposição a cada detecção de glicose, o torna inviável comparado a técnicas já existentes.

Como perspectivas futuras, busca-se a estabilização da morfologia de óxido de níquel formada utilizando-se a própria etalina acrescida de um aditivo, que neste caso, seria o próprio NaOH, como solução de tratamento e formação do filme de NiO, o que poderia trazer estabilidade ao filme, e manutenção da morfologia obtida quando o DES se encontra anidro. Uma vez com o filme estável, será possível proceder com aplicação do eletrodo preparado para a detecção de glicose.

REFERÊNCIAS

BAI, A., & HU, C.-C.. Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel–cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry. *Electrochimica Acta*, (2002), 3447–3456

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I., & BRUNS, R. E. (1996). *Planejamento e otimização de experimentos* (Vol. 2). Campinas: UNICAMP.

CAMARGO, L. F., MOREIRA, V., & VACCARO, G. L. (2009). Application of design of experiments for product development in the sanitizing industry. *Estudos Tecnológicos*, 404-420.

FURTADO, L. A.; POHLMANN, B. C. Eletrodos Compósitos a Base de Grafite-Epóxi como Substrato para Eletrodeposição de Filme de Níquel para Determinação de Sulfeto em Amostras da Indústria do Petróleo. *Revista virtual de química*, [S. l.], p. 1735, 15 jul. 2015. <http://www.uff.br/rvq>.

HAMAD, A. A.; HAYYAN, M.; ALSAADI, M. A.; HASHIM, M. A.; Potenciaç Applications of Deep Eutectic Solvents in Nanotechnology. *Chemical Engineering Journal*, 2015.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qu. (2007). DOQ-CGCRE-008. *ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS DE ENSAIOS QUÍMICOS*.

KENNETH R. SEDDON ,Ionic Liquids for Clean Technology, *Journal of Chemical technology and Biotechnology*, 26 March 1999

L.T. ROMANKIW, IN: L.T. ROMANKIW (Ed.), *Electrodeposition Technology, Theory and Practice*, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, 1987, p. 301

L.I.N. TOMÉ, V. BAIÃO, W.DA SILVA, C.M.A. BRETT, “Deep eutectic solvents for the production and application of new materials” *Applied Materials Today* 10 (2018) 30-50

LENADÃO, EDER JOÃO et al. “‘Green Chemistry’: Os 12 Princípios Da Química Verde e Sua Inserção Nas Atividades de Ensino e Pesquisa”. *Química Nova*, vol. 26, nº 1, janeiro de 2003, p. 123–29. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100020>.

M. RAMASUBRAMANIAN, S. N. POPOVA, B. N. POPOV, R. E. WHITE, AND K.-M. YIN J. Anomalous Codeposition of Fe-Ni Alloys and Fe - Ni - SiO₂ Composites under Potentiostatic Conditions: Experimental Study and Mathematical Journal of The Electrochemical Society - J ELECTROCHEM SOC. 144. (1996).

OLIVEIRA NETO, A., et al. “Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool”. *Eclética Química*, vol. 31, nº 1, 2006, p. 81–88. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.1590/S0100-46702006000100010>.

K. P. PRATHISH, R. C. CARVALHO, C.M.A. BRETT, "Highly sensitive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified electrodes by electropolymerisation in deep eutectic solvents" *Electrochemistry Communications*, 44, 8-11, (2014)

PERALTA-ZAMORA, P., MORAIS, J. L., & NAGATA, N. (2005). Por que otimização multivariada? *Engenharia Sanitária e Ambiental*, p.106-110.

SILVA, T. Líquidos iônicos. In: SILVA, T. Líquidos iônicos - Alguns aspectos sobre as propriedades, preparação e aplicação. 2004. Monografia (Bacharelado e licenciatura em química) - Universidade federal de pelotas, pelotas, 2004.

THEVENOT, D., TOTH, K., DURST, R., & WILSON, G. (2001). Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. *Biosensors and Bioelectronics*, Elsevier, pp.121 - 131.

VIDOTTI, M., TORRESI, R., & TORRESI, S. D. (2010). Nickel hydroxide modified electrodes: a review study concerning its structural and electrochemical properties aiming the application in electrocatalysis, electrochromism and secondary batteries. *Quím. Nova*, 2176-2186.

WASSERSCHEID, P; KEIM , W. Ionic Liquids-New "Solutions" for Transition Metal Catalysis. *Angew Chem Int Ed Eng*, [S. l.], 2000.

WASSERSCHEID , PETER; WELTON, Tom. Ionic Liquids in Synthesis. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

YIN, KEN-MING. Potentiostatic Deposition Model of Iron-Nickel Alloys on the Rotating Disk Electrode in the Presence of Organic Additive. *Journal of The Electrochemical Society - J ELECTROCHEM SOC*. 144. (1997).