



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DANIELA MIRELA LIMA PINHEIRO**

**SOLVENTES EUTÉTICOS À BASE DE CLORETO DE COLINA: USO NA  
ELETRODEPOSIÇÃO DE PRATA E CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA**

**FORTALEZA**

**2021**

DANIELA MIRELA LIMA PINHEIRO

SOLVENTES EUTÉTICOS À BASE DE CLORETO DE COLINA: USO NA  
ELETRODEPOSIÇÃO DE PRATA E CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana.

Coorientador: Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

P718s Pinheiro, Daniela Mirela Lima.  
SOLVENTES EUTÉTICOS À BASE DE CLORETO DE COLINA: USO NA ELETRODEPOSIÇÃO DE PRATA E CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA / Daniela Mirela Lima Pinheiro. – 2021.  
117 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2021.  
Orientação: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana.

1. Solvente Eutético Profundo. 2. Eletrodeposição. 3. Prata. 4. Propriedades físico-químicas. I. Título.  
CDD 660

---

DANIELA MIRELA LIMA PINHEIRO

SOLVENTES EUTÉTICOS À BASE DE CLORETO DE COLINA: USO NA  
ELETRODEPOSIÇÃO DE PRATA E CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Aline Mara Maia Bessa  
Universidade Estadual do Ceará (UECE)<sup>i</sup>

A Deus.

À minha mãe, Ana Maria Rodrigues de Lima.

## **AGRADECIMENTOS**

À CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana, pela excelente orientação, paciência e companheirismo nessa jornada.

Ao Prof. Dr. Pedro de Lima Neto pela valiosa contribuição em relação à eletroquímica e por ter possibilitado acesso livre ao GELCORR.

Ao GPTA pelo acolhimento e disponibilidade em ajudar. Vocês tornaram a caminhada mais leve.

Ao GELCORR e em especial a doutoranda Ana Aline Coelho Alcanfor por ter me ensinado todos os procedimentos laboratoriais em relação aos ensaios eletroquímicos e por ter se tornando uma amiga.

A minha amiga Aline Estevam, por ter dividido todos os dias comigo, pela parceria e escuta.

Aos meus amigos que sempre estiveram comigo: Jefferson, Amália e Savina.

Ao meu noivo AlefJohn, por todo apoio, amor e companheirismo.

A minha mãe Ana Maria e minhas irmãs Rafaela, Gabriela, Graziela pelo amor recebido.

*“Vamos, então. Levantar e agir com entusiasmo para qualquer resultado ainda realizando, ainda perseguindo, aprendendo a labutar e a esperar”.*

Henry Wadsworth Longfellow

## RESUMO

Na perspectiva de desenvolver novos banhos eletrolíticos que sejam ambientalmente seguros e possam substituir os atuais banhos aquosos que requerem a utilização de cianeto na indústria de bijuterias, a utilização de solventes eutéticos (DES) na eletrodeposição de prata foi estudada. Os solventes eutéticos estudados foram cloreto de colina (ChCl) + glicerol (G) e cloreto de colina + ácido oxálico (AO) na razão molar de 1:2 e 1:1, respectivamente, e para cada DES foram preparadas soluções com  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de nitrato de prata. As caracterizações físicas e química dos sistemas estudados foram realizadas por intermédio da determinação da densidade, da velocidade do som, da viscosidade e do índice de refração no domínio de temperatura compreendido entre 293,15 e 343,15 K, em pressão atmosférica (101,13 kPa). A partir destes dados experimentais, as propriedades derivadas expansividade térmica e compressibilidade isentrópica foram calculadas. Os DES também foram caracterizados por FT-IR. A eletrodeposição da prata sobre o substrato de ouro nos dois DES foi analisada através da técnica de voltametria cíclica nas temperaturas de 313, 323, 333 e 343 K. A caracterização física dos depósitos foi realizada por meio de duas técnicas, a saber: microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raio-x (EDX). A análise FT-IR indicou a formação de ésteres no DES 1ChCl:1AO. A adição de nitrato de prata aos solventes forneceu uma predominância de forças intermoleculares atrativas em 1ChCl:1AO, enquanto que para 1ChCl:2G houve forças repulsivas dominantes. A partir dos dados do índice de refração, foi possível verificar que 1ChCl:1AO apresenta volumes livres maiores do que 1ChCl:2G. Isto indica que embora este sistema seja mais compacto, tem uma maior capacidade tanto de expansão térmica como de compressibilidade isentrópica. A estrutura mais compacta (1ChCl:1AO) foi a que apresentou os valores mais baixos para a velocidade do som, pois tem um volume livre maior do que 1ChCl:2G e, portanto, a onda sonora propagar-se-á a uma velocidade menor, uma vez que é uma onda mecânica. Os depósitos de prata foram obtidos com sucesso nos dois solventes. O processo de redução de prata nos dois solventes eutéticos apresentou um único pico catódico com uma transferência de elétron. A morfologia dos depósitos de prata demonstrou uma estrutura granular com coalescência destes grãos em 1ChCl:1AO ao aumentar a temperatura. Em 1ChCl:2G verificou-se que com o aumento da temperatura houve uma nucleação secundária sobre o filme fino de prata. Em todas as temperaturas analisadas o sistema 1ChCl:2G apresentou valores mais elevados do coeficiente de difusão da espécie de prata que 1ChCl:1AO. Os valores do raio hidrodinâmico ( $r_h$ ) para a espécie  $\text{Ag}^+$  no meio 1ChCl:2G foi 18,31 Å e no meio 1ChCl:1AO foi 0,59 Å a 313 K, 1,08 Å



a 323 K. O valor de  $r_h$  para 1ChCl:2G é superior ao raio iônico desta espécie em cristais, isto sugere que os íons metálicos dissolvidos estão complexados na solução. Diante de todo o exposto, o DES 1ChCl:2G apresentou melhores resultados para a eletrodeposição e uma caracterização físico-química mais estável.

**Palavras-chave:** Solvente Eutético Profundo, Eletrodeposição, Prata, Propriedades Físico-químicas.

## ABSTRACT

In the perspective of developing new electrolytic baths that are environmentally safe and can replace the current aqueous baths which requires the use of cyanide in the jewelry industry, the use of eutectic solvents (DES) in silver electrodeposition was studied. The eutectic solvents studied were choline chloride (ChCl) + glycerol (G) and choline chloride + oxalic acid (OA) in molar ratio of 1:2 and 1:1, respectively, and for each DES solutions were prepared with 0.05 molL<sup>-1</sup> silver nitrate. The physical and chemical characterizations of the systems studied were performed by determining the density, sound velocity, viscosity and refractive index in the temperature domain between 293.15 and 343.15 K at atmospheric pressure (101.13 kPa). From these experimental data, the derived properties thermal expansivity and isentropic compressibility were calculated. The DES were also characterized by FT-IR. The electrodeposition of silver onto the gold substrate in the two DES was analyzed by cyclic voltammetry technique at temperatures of 313, 323, 333 and 343 K. Physical characterization of the deposits was performed by means of two techniques, namely, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). FT-IR analysis indicated the formation of esters in the 1ChCl:1OA. The addition of silver nitrate to the solvents provided a predominance of attractive intermolecular forces in 1ChCl:1OA, whereas for 1ChCl:2G there were dominant repulsive forces. From the refractive index data, it was possible to see that 1ChCl:1OA has larger free volumes than 1ChCl:2G. This indicates that although this system is more compact, it has a greater capacity for both thermal expansion and isentropic compressibility. The most compact structure (1ChCl:1OA) had the lowest values for the speed of sound because it has a larger free volume than 1ChCl:2G and therefore the sound wave will propagate at a slower speed since it is a mechanical wave. Silver deposits were successfully obtained in both solvents. The silver reduction process in the two eutectic solvents showed a single cathodic peak with one electron transfer. The morphology of the silver deposits showed a granular structure with coalescence of these grains in 1ChCl:1AO upon increasing temperature. In 1ChCl:2G it was found that with increasing temperature there was secondary nucleation on the silver thin film. At all temperatures analyzed the 1ChCl:2G system showed higher values of the diffusion coefficient of the silver species than 1ChCl:1AO. The hydrodynamic radius (rh) values for Ag<sup>+</sup> species in the 1ChCl:2G medium was 18.31 Å and in the 1ChCl:1AO medium was 0.59 Å at 313 K, 1.08 Å at 323 K. The rh value for 1ChCl:2G is higher than the ionic radius of this species in crystals; this suggests that the dissolved metal ions

are complexed in solution. In view of all the above, DES 1ChCl:2G showed better results for electrodeposition and a more stable physicochemical characterization..

**Keywords:** Deep Eutectic Solvent, Electrodeposition, Silver, Physicochemical Properties.

## LISTA DE FIGURA

Figura 1	– Equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias.....	26
Figura 2	– Esquema de um sistema com dois eletrodos.....	34
Figura 3	– Representação da dupla camada. IHP (camada interna) e OHP (camada externa).....	35
Figura 4	– Etapas do processo de eletrodeposição.....	37
Figura 5	– Sinal de excitação típico em uma voltametria cíclica com formato de onda triangular.....	38
Figura 6	– Voltamograma Cíclico obtido para um sistema reversível $O + ne^- \rightleftharpoons R$ .....	38
Figura 7	– Etapas que resultam na medida voltamétrica.....	39
Figura 8	– Quantidade de publicações no site Web of Science contendo a palavra-chave “deep eutectic solvent” de 2011 a Out/2020.....	40
Figura 9	– Quantidade de publicações no site Web of Science contendo a palavra-chave “deep eutectic solvent” por área de pesquisa de 2011 a Out/2020.....	40
Figura 10	– Formação de bolhas no equipamento DSA .....	52
Figura 11	– Análise da influência do $AgNO_3$ na reação de esterificação .....	52
Figura 12	– FT-IR dos componentes individuais e do DES 1ChCl:1AO.....	54
Figura 13	– Mecanismo de formação do DES 1ChCl:1AO.....	54
Figura 14	– FT-IR dos componentes individuais e do DES 1ChCl:2G.....	55
Figura 15	– Mecanismo de formação do DES 1ChCl:2G.....	55
Figura 16	– Densidade dos sistemas 1ChCl:2G, 1ChCl:1AO e suas respectivas soluções com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica.....	56
Figura 17	– Comparação com a literatura dos valores de densidade medidos para o DES 1ChCl:1AO.....	57

Figura 18 – Valores calculados para o coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) para 1ChCl:2G e 1ChCl:1AO e suas respectivas soluções com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica.....	59
Figura 19 – Velocidade do som para os sistemas 1ChCl:2G, 1ChCl:1AO e suas respectivas soluções com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica.....	60
Figura 20 – Valores calculados de compressibilidade isentrópica para 1ChCl:2G e 1ChCl:1AO e suas respectivas soluções com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica .....	62
Figura 21 – Viscosidade para o DES 1ChCl:2G e sua respectiva solução com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica.....	64
Figura 22 – Viscosidade para o DES 1ChCl:1AO e sua respectiva solução com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica.....	64
Figura 23 – Índice de refração para 1ChCl:2G, 1ChCl:1AO e suas respectivas soluções com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica .....	66
Figura 24 – Voltamograma cíclico obtido sobre substrato de ouro a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (a) DES 1ChCl:2G (b) DES 1ChCl:1AO.....	68
Figura 25 – Voltamograma cíclico obtido sobre substrato de ouro a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (a) para DES 1ChCl:2G + $\text{AgNO}_3$ $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (b) para DES 1ChCl:1AO + $\text{AgNO}_3$ $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	69
Figura 26 – Gráficos de Cottrell obtidas por cronoamperometria sobre ouro nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C, aplicando um potencial de -0,4 V inicialmente por 10 s e em seguida por 60 s. Para todas as inclinações os valores do coeficiente de determinação foram $\geq 0,99$ . (a) 1ChCl:2G + $\text{AgNO}_3$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (b) 1ChCl:1AO + $\text{AgNO}_3$ $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Classificação dos DES .....	24
Tabela 2	– Publicações no site Web of Science contendo a palavra-chave “deep eutectic solvent”, “choline chloride”, “oxalic acid”, “glycerol”, “properties”.....	42
Tabela 3	– Especificações dos reagentes, CAS, massa molar, fonte, pureza mássica e estrutura química utilizados neste trabalho.....	44
Tabela 4	– Propriedades físico-químicas para 1ChCl:2G e 1ChCl:2G + 0,05 mol ·L <sup>-1</sup> AgNO <sub>3</sub> nas temperaturas de 293 a 343 K e 101,3 kPa.....	50
Tabela 5	– Propriedades físico-químicas para 1ChCl:1AO e 1ChCl:1AO + 0,05 mol·L <sup>-1</sup> AgNO <sub>3</sub> nas temperaturas de 298 a 343 K e 101,3 kPa.....	51
Tabela 6	– Parâmetros ajustados da densidade e AAD% para os sistemas 1ChCl:2G, 1ChCl:1AO e suas respectivas soluções com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica.....	58
Tabela 7	– Parâmetros ajustados da velocidade do som e AAD% para os sistemas 1ChCl:2G, 1ChCl:1AO e suas respectivas soluções com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica.....	60
Tabela 8	– Parâmetros ajustados da viscosidade e AAD% para os sistemas 1ChCl:2G, 1ChCl:1AO e suas respectivas soluções com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica.....	65
Tabela 9	– Parâmetros ajustados do índice de refração e AAD% para os sistemas 1ChCl:2G, 1ChCl:1AO e suas respectivas soluções com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica.....	67
Tabela 10	– Coeficiente de difusão (D) calculado pela Equação de Cottrell para o íon Ag <sup>+</sup> em 1ChCl:2G e 1ChCl:1AO em diferentes temperaturas.....	72
Tabela 11	– MEV dos eletrodepósitos de prata sobre ouro em meio 1ChCl:2G + AgNO <sub>3</sub> 0,05 mol·L <sup>-1</sup> e 1ChCl:1AO + AgNO <sub>3</sub> 0,05 mol·L <sup>-1</sup> , aplicando-se -0,2 V por 3600 s.....	75

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAD	Desvio Absoluto Médio
AO	Ácido Oxálico
AM	Ácido Mandélico
Ag	Prata
AgNO <sub>3</sub>	Nitrato de Prata
AMAJU	Autarquia do Meio Ambiente de Juazeiro do Norte
CAGECE	Companhia de Água e Esgoto do Ceará
ChCl	Cloreto de Colina
DES	<i>Deep Eutectic Solvents</i>
DLH	Doador de Ligação de Hidrogênio
EDX	Energia Dispersiva de Raio-X
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
LI	Líquidos Iônicos à Temperatura Ambiente
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
ML	Ácido Malônico
RLH	Receptor de Ligação de Hidrogênio
TAC	Termo de Ajustamento de Conduta

## LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
©	Copyright
®	Marca Registrada
$u$	Velocidade do som
$\rho$	Densidade da solução
$\rho_0$	Densidade do solvente puro
$n_D$	Índice de refração
$T$	Temperatura
$P$	Pressão
$R$	Constante universal dos gases perfeitos ( $8,31446 \text{ L} \cdot \text{kPa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$\text{Cat}^+$	Cátion de amônio, fosfônio ou sulfônico
$X^-$	Base de Lewis
$Y^+$	Ácido de Lewis
$z$	Número de moléculas
$T_f$	Temperatura de fusão
$\sigma$	Condutividade iônica
$\sigma_0$	Condutividade iônica constante
$E_A$	Energia de ativação
$\Lambda$	Condutividade molar
$N_A$	Número de Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$ moléculas)
$\epsilon_0$	Permissividade no vácuo
$\alpha_e$	Polarizabilidade molecular média
$R_m$	Refração molar
$a$	Raio esférico
$F_m$	Volume livre não ocupado por molécula ou íon
$\eta$	Viscosidade dinâmica
$\eta_0$	Viscosidade dinâmica constante
$r$	Raio da média dos vazios
$\gamma$	Tensão superficial do líquido
$k$	Constante de Boltzmann ( $1,38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ )
$V_{m,i}$	Volume molar parcial



$n$	Número de mols
$V_m$	Volume molar
$V$	Volume
$x$	Fração molar
$M_2$	Massa molar do soluto
$m$	Molalidade do soluto
A, B e C	Parâmetros ajustados
$\alpha_p$	Coefficiente de expansão térmica
$\kappa_s$	Compressibilidade isentrópica da solução
$\kappa_{s_0}$	Compressibilidade isentrópica da solvente puro
$\kappa_\Phi$	Compressibilidade isentrópica molar aparente
$N$	Número de dados experimentais
$X_{\text{exp}}$	Qualquer propriedade medida experimentalmente
$X_{\text{correl}}$	Qualquer propriedade obtida por correlações matemáticas

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	20
1.1	<b>Objetivo geral</b> .....	23
1.1.1	<i>Objetivos específicos</i> .....	23
2	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	24
2.1	<b>Definição e classificação dos solventes eutéticos</b> .....	24
2.2	<b>Comportamento de fase</b> .....	25
2.3	<b>Líquidos iônicos versus DES</b> .....	26
2.4	<b>Aplicações dos DES</b> .....	27
2.5	<b>Teoria da Vacância</b> .....	27
2.6	<b>Propriedades físico-químicas</b> .....	28
2.6.1	<b>Temperatura de fusão (Tf)</b> .....	28
2.6.2	<i>Densidade</i> .....	29
2.6.3	<i>Viscosidade</i> .....	29
2.6.4	<i>Índice de Refração (nD)</i> .....	30
2.7	<b>Formalismo termodinâmico</b> .....	31
2.8	<b>Eletroquímica</b> .....	33
2.8.1	<i>Princípios de eletroquímica</i> .....	33
2.8.2	<i>Dupla Camada e Mecanismo de transporte</i> .....	34
2.8.3	<i>Eletrodeposição</i> .....	35
2.8.4	<i>Voltametria Cíclica</i> .....	37
2.9	<b>Estado da arte</b> .....	39
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	44
3.1	<b>Reagentes</b> .....	44
3.2	<b>Preparação do DES e soluções eletrolíticas</b> .....	45
3.3	<b>Medição das propriedades físico-químicas</b> .....	45
3.4	<b>Medidas eletroquímicas</b> .....	46
3.4.1	<i>Instrumentação</i> .....	46
3.4.2	<i>Eletrodos</i> .....	46
3.4.3	<i>Metodologia</i> .....	47

<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>48</b>
<b>4.1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>48</b>
<b>4.2</b>	<b>Resultados e Discussões .....</b>	<b>49</b>
<b>4.2.1</b>	<b><i>Propriedades termodinâmicas .....</i></b>	<b>55</b>
<b>4.2.2</b>	<b><i>Estudo eletroquímico .....</i></b>	<b>67</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>77</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>79</b>
	<b>APÊNDICE A – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO DES 1 CLORETO DE COLINA : 1 ÁCIDO MALÔNICO E DE SUAS RESPECTIVAS SOLUÇÕES COM Bi<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup> E A LIGA BiSb.....</b>	<b>88</b>
	<b>APÊNDICE B – VOLTAMETRIAS CÍCLICAS DO Bi<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, BiSb NO SOLVENTE EUTÉTICO (1 CLORETO DE COLINA : 1 ÁCIDO MALÔNICO) .....</b>	<b>91</b>
	<b>APÊNDICE C – PROPRIEDADES DERIVATIVAS DOS DES 1CHCL:1AO, 1CHCL:2G E SUAS RESPECTIVAS SLUÇÕES COM NITRATO DE PRATA .....</b>	<b>98</b>
	<b>APÊNDICE D – DETERMNAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E TERMODINÂMICAS PARA O DES FORMADO DE CLORETO DE COLINA E ÁCIDO MANDÉLICO.....</b>	<b>102</b>
	<b>APÊNDICE E – EDX .....</b>	<b>115</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O processo produtivo industrial de joias folheadas compreende duas etapas principais. Inicialmente é feita a fabricação da peça e em seguida o tratamento da superfície por eletrodeposição. Na primeira etapa, as peças fabricadas são revestidas com metais menos nobres como zinco e estanho, e na etapa seguinte essas peças são revestidas com metais mais nobres, tais como ouro ou prata. A etapa de galvanoplastia utiliza banhos eletrolíticos que são formulados com sais complexos de cianeto em sua composição (SANTOS; YAMANAKA; PACHECO, 2005). Desta forma, pode-se levar à produção de águas residuárias deletérias tanto à saúde humana quanto ao meio ambiente, sobretudo se o parque industrial não possuir uma Estação de Tratamento de Efluentes (VILELA e FERREIRA, 2008).

O jornal matutino cearense Diário do Nordeste, em 2016, publicou uma matéria em que o Ministério Público do Estado do Ceará havia firmado um o Termo de Ajustamento de Conduta (TAC) com os representantes legais de empresas de galvanoplastia, a Autarquia do Meio Ambiente de Juazeiro do Norte (AMAJU) e a Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE), cujo objetivo foi garantir que as empresas atendessem aos parâmetros legais da Resolução CONAMA 430/2011 que dispõe sobre o lançamento de efluente líquido, uma vez que lidam com substâncias nocivas à saúde pública, como cianeto e cobre (RODRIGUES, 2016). Esse fato evidencia a crescente necessidade de que os banhos de eletrodeposição não contenham cianeto ou que pelo menos reduzam a quantidade de metais pesados usados em seu processo produtivo.

Algumas pesquisas têm-se dedicado na proposição de soluções eletrolíticas não-aquosas para eletrodeposição de metais que fossem viáveis ambientalmente (SIMKA; PUSZCZYK; NAWRAT, 2009) e que não utilizassem cianeto como, por exemplo, os líquidos iônicos e solventes eutéticos.

Os líquidos iônicos (LI) são sais orgânicos com baixo ponto de fusão e líquidos à temperatura ambiente (BENNEMANN; BROUERS; QUITMANN, 1982). Dado sua característica não-aquosa, estes conseguiram atrair as atenções em aplicações eletroquímicas, embora apresentem desvantagens devido ao alto custo de produção, bem como sua higroscopicidade que podem alterar as suas propriedades físico-químicas (ZHANG *et al.*, 2012).

Abbott *et al.* (2001) propuseram uma nova classe de solvente ambientalmente seguro os *Deep Eutectic Solvents* (DES), ou simplesmente, solventes eutéticos profundos. Essa nova classe é formada por dois componentes – um doador e outro receptor de ligação de

hidrogênio – baratos e ambientalmente seguros formando um líquido com temperatura de fusão menor do que dos seus constituintes individuais (ZHANG *et al.*, 2012).

Dentre as substâncias químicas, o cloreto de colina tem sido comumente utilizado como receptor de ligação de hidrogênio pois o cátion colina apresenta baixa toxicidade, além de seu baixo custo frente a outros cátions, tais como imidazólio e piridina. Pode-se citar como exemplos de doadores de ligação de hidrogênio o glicerol e o ácido oxálico. A utilização do glicerol apresenta-se como uma aplicação tecnológica para esse subproduto da produção do biodiesel. Já o ácido oxálico aparece de forma natural em diversas plantas e animais (NANETTI, 2007).

Dentre as diversas aplicações desses solventes eutéticos, a área da eletroquímica vem sendo estudada (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014). Um dos metais nobres mais utilizados para a produção de joias folheadas é a prata (Ag) (CORDEIRO, 2015). Independente de qual seja a aplicação, a maioria dos processos envolvendo eletrodeposição de Ag utilizam soluções aquosas para formação dos banhos eletrolíticos (BALLANTYNE, 2018). A prata é utilizada nessas soluções na forma de complexos, sendo os cianídricos os mais usados (LISBOA e BARIN, 2009). Além do mais, as soluções aquosas apresentam algumas desvantagens nos processos de eletrodeposição, tais como: limitado intervalo eletroquímico, baixa estabilidade térmica e evaporação (SIMKA; PUSZCZYK; NAWRAT, 2009).

Por este motivo, uma possível aplicação em escala industrial dos DES é na substituição de banhos aquosos por formulações baseadas em solventes eutéticos na indústria de produção de joias exige um estudo aprofundado sobre algumas propriedades físico-químicas, que são essenciais para o desenho e projeto de equipamentos (LERON; WONG; LI, 2012). Além disso, o estudo do comportamento eletroquímico do solvente eutético com o metal de interesse também se torna essencial para compreender seu comportamento frente aos novos solventes industriais e a caracterização do filme depositado.

Objetivando a substituição de banhos eletrolíticos aquosos que requerem a utilização de cianeto por banhos que sejam ambientalmente seguros como os que utilizam DES e são livres de cianeto, os solventes eutéticos estudados nesse trabalho foram formados por cloreto de colina (receptor de ligações de hidrogênio), glicerol e ácido oxálico (doadores de ligações de hidrogênio) em uma razão molar de 1:2, 1:1 respectivamente. O estudo da espécie eletroativa (Ag) foi realizado nesses dois meios. Para tal, foram determinados experimentalmente as seguintes propriedades termofluidodinâmicas: densidade ( $\rho$ ), velocidade do som ( $u$ ), viscosidade ( $\eta$ ) e índice de refração ( $n_D$ ) em uma ampla faixa de temperatura (298,15 K a 343,15 K) à pressão atmosférica (101,3 kPa) para os sistemas cloreto de colina-

glicerol e cloreto de colina-ácido oxálico. A partir destes dados, o coeficiente de expansão térmica e a compressibilidade isentrópica foram calculadas para melhor compreender as interações intermoleculares participantes nestes sistemas. Além disso, estudou-se o processo da eletrodeposição de prata em cloreto de colina-glicerol e cloreto de colina-ácido oxálico sobre o substrato de ouro utilizando a técnica de voltametria cíclica e microscopia eletrônica de varredura em uma faixa de temperatura de 313,15 K a 343,15 K.

## 1.1 Objetivo geral

O objetivo geral é estudar a eletrodeposição de prata em uma concentração de  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$  nos DES cloreto de colina + glicerol e cloreto de colina + ácido oxálico nas temperaturas de 313,15; 323,15; 333,15 e 343,15 K, caracterizando estes solventes eutéticos em termos de densidade ( $\rho$ ), velocidade do som ( $u$ ), viscosidade dinâmica ( $\eta$ ) e índice de refração ( $n_D$ ) variando a temperatura de 298,15 K a 343,15 K à pressão atmosférica (101,3 kPa)

### 1.1.1 *Objetivos específicos*

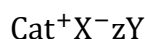
- ❖ Calcular propriedades termodinâmicas derivadas como coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ), e compressibilidade isentrópica ( $K_s$ ), a partir dos dados experimentais de densidade ( $\rho$ ) e velocidade som ( $u$ ) para os sistemas cloreto de colina + glicerol e cloreto de colina + ácido oxálico.
- ❖ Determinar experimentalmente viscosidade dinâmica ( $\eta$ ) e índice de refração ( $n_D$ ) para os sistemas cloreto de colina + glicerol e cloreto de colina + ácido oxálico.
- ❖ Verificar a influência dos íons prata nas propriedades físico-químicas determinadas experimentalmente e nas propriedades derivadas dos solventes eutéticos.
- ❖ Propor o tipo de interação molecular prevalente nos solventes eutéticos e averiguar a influência dos íons prata.
- ❖ Investigar a eletrodeposição da prata nos solventes eutéticos cloreto de colina + glicerol e cloreto de colina + ácido oxálico por meio da técnica de voltametria cíclica.
- ❖ Analisar a influência da temperatura na morfologia dos depósitos por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Definição e classificação dos solventes eutéticos

Os deep *eutectic solvents* (DES), ou solventes eutéticos profundos, são formados pela mistura de dois ou três componentes que podem ser viáveis economicamente e ambientalmente seguros. Esses componentes são capazes de se associarem por meio das interações de ligações de hidrogênio para formar uma mistura eutética, que terá como resultado uma mistura com ponto de fusão menor do que dos seus componentes individuais (ZHANG *et al.*, 2012). Em misturas de até dois componentes, uma espécie será responsável por doar uma ligação de hidrogênio (DLH) e a outra irá receber a ligação de hidrogênio (RLH) (TOME *et al.*, 2018).

Segundo Smith, Abbott e Ryder (2014), os solventes eutéticos podem ser definidos de acordo com a seguinte fórmula geral:



onde  $\text{Cat}^+$  é qualquer cátion de amônio, fosfônio ou sulfônico;  $\text{X}^-$  é uma base de Lewis, geralmente o ânion de um haleto; Y é um ácido de Lewis ou de Brønsted, essa espécie será a doadora de ligação de hidrogênio; e, z é o número de moléculas de Y que interagem com o ânion.

A maioria dos DES são formados pelo cátion de amônio quaternário conhecido como colina (2-hidroxi-etil-trimetilamônio ou  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ). Existem várias vantagens para a escolha deste, pois este cátion é atóxico e tem um baixo custo frente a outros cátions como imidazólio e piridina.

De acordo com Abbott *et al.* (2007) e Smith, Abbott e Ryder (2014), os DES podem ser classificados em quatro tipos, como disposto na Tabela 1, que irá depender da natureza do agente complexante.

Tabela 1 – Classificação dos DES

Tipo	Estrutura	Termos
Tipo I	$\text{Cat}^+ \text{X}^- z\text{MCl}_x$	M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In
Tipo II	$\text{Cat}^+ \text{X}^- z\text{MCl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$	M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe



*Continuação*

Tipo III	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zRZ}$	$\text{Z} = \text{CONH}_2, \text{COOH}, \text{OH}$
Tipo IV	$\text{MCl}_x + \text{RZ} = \text{MCl}_{x-1}^+\text{RZ} + \text{MCl}_{x+1}$	$\text{M} = \text{Al}, \text{Zn}$ e $\text{Z} = \text{CONH}_2, \text{OH}$

Fonte: Adaptado de Smith, Abbott e Ryder (2014).

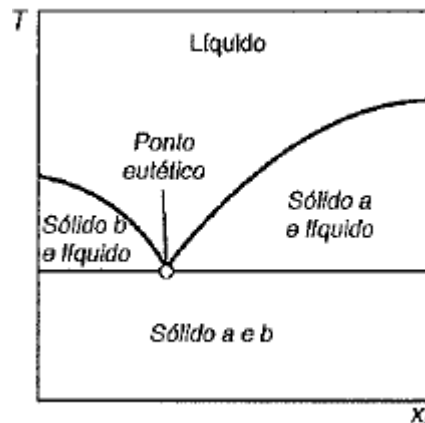
O Tipo I é formado por um sal quaternário de amônio e  $\text{MCl}_x$ , no entanto a gama de halogenetos metálicos não hidratados para formar uma mistura com ponto de fusão baixo é limitada. O número de solventes eutéticos pode aumentar se os haletos de metais hidratados forem considerados juntamente com o cloreto de colina como sal de amônio (Tipo II). O Tipo III é formado por cloreto de colina e espécies doadoras de ligações de hidrogênio, tais como ácidos carboxílicos, álcoois ou aminas. Essa classe tem ganhado notável atenção por ser capaz de solvatar metais de transição como cloretos e óxidos. O Tipo IV é composto por uma variedade de metais de transição que pode ser incorporado à temperatura ambiente eutética.

Nesse estudo, foram considerados os DES do tipo III, com as espécies DLH sendo o glicerol e o ácido oxálico.

## 2.2 Comportamento de fase

A compreensão do equilíbrio sólido-líquido é de fundamental importância no estudo do comportamento de fases de sistemas eutéticos. A Figura 1 apresenta um diagrama de fases típico de misturas binárias, em que somente o sólido *a* puro ou *b* puro são estáveis. Em temperaturas elevadas, o sistema apresenta uma única fase líquida. Essa fase pode existir em uma temperatura mais baixa que o ponto de fusão de cada sólido puro, quando ocorre a mistura de *a* e *b*. A menor temperatura possível em que apenas a fase líquida existe é chamada de ponto eutético (KORETSKY, 2007).

Figura 1 – Equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias



Fonte: Koretsky, 2007.

### 2.3 Líquidos iônicos versus DES

Devido à similaridade entre as propriedades físico-químicas (densidade, viscosidade, índice de refração, condutividade e tensão superficial) entre os líquidos iônicos e os solventes eutéticos muitos autores tratam os DES como uma subclasse dos líquidos iônicos (ZHANG *et al.*, 2012). Entretanto, é importante perceber que há diferenças que serão discutidas a seguir.

Os líquidos iônicos são compostos químicos formados por íons que interagem por meio das ligações iônicas, já nos solventes eutéticos ocorre a complexação do DLH e RLH em que essa interação se dá principalmente por ligações de hidrogênio (TOME *et al.*, 2018).

Zang *et al.* (2012) afirmaram que apesar dos DES serem produzidos a partir de cloreto de colina, que é uma espécie iônica, os DES não podem ser considerados como líquidos iônicos por dois motivos. Primeiramente, porque os DES não são inteiramente compostos por espécies iônicas. Também deve ser entendido que os DES podem ser obtidos a partir de espécies não iônicas.

Os DES podem ser produzidos a partir de componentes sustentáveis baratos, não tóxicos, de fácil acesso (VANDA *et al.*, 2018), frequentemente são biodegradáveis (SHISHOV *et al.*, 2017) e biocompatíveis (ZHANG *et al.*, 2012). O preparo destes solventes consiste em uma simples mistura dos componentes sem gerar desperdícios e sem a necessidade de etapas de purificação (TOME *et al.*, 2018).

Por outro lado, os líquidos iônicos convencionais apróticos são mais caros, alguns deles podem apresentar alta toxicidade, pobre biodegradabilidade e biocompatibilidade (PHAM, CHO e YUN, 2010; WHANG *et al.*, 2017; GHANDI, 2014). Por este motivo, tem

dificultado o seu potencial de *scale-up* em processos industriais. Além disso, a síntese desses solventes é mais complexa quando comparado ao DES (TOME *et al.*, 2018).

## 2.4 Aplicações dos DES

Os DES apresentam uma ampla gama de aplicações industriais, tais como: pré-tratamento e conversão de biomassa (CHEN e MU, 2019), solubilização do CO<sub>2</sub>, dissolução de óxidos de metais, solubilização de drogas, catálise e biocatálise, eletroquímica, dissolução de macromoléculas orgânicas, (ZHANG *et al.*, 2012), solventes de extração (PAIVA *et al.*, 2014), dissolução da celulose (SMITH, ABBOTT e RYDER, 2014; TOME *et al.*, 2018), entre outros.

Para estudar a aplicação dos DES na área da eletroquímica e mais especificamente nos processos de eletrodeposição de metais e ligas – foco dessa pesquisa – faz-se necessário o entendimento dos princípios básicos sobre eletroquímica e eletrodeposição. A eletrodeposição de metais é amplamente utilizada para funcionalizar superfícies para resistência a corrosão, revestimento decorativo, eletrocatalise, aplicações magnéticas, semicondutores fotoativos (fotovoltaicos), endurecimento do aço para componentes de engenharia ou em indústrias eletrônicas para a produção de placas de circuitos impressos (ZANG *et al.*, 2012). Em cada uma dessas aplicações existem metais e ligas mais apropriados, por exemplo, para revestimento de peças com a finalidade decorativa geralmente são utilizados ouro e prata; em ânodo de baterias de íon-Mg a liga BiSb (ARTHUR, SINGH e MATSUI, 2012).

## 2.5 Teoria da Vacância

A Teoria da Vacância assume que o material iônico contém espaços vazios que surgem de flutuações geradas termicamente na densidade local. Os vazios são de tamanho e localização aleatória. O raio da média dos vazios ( $r$ ) está relacionado com a tensão superficial do líquido,  $\gamma$ , por meio da Equação 1:

$$4\pi(r^2) = \frac{3,5 kT}{\gamma} \quad (1)$$

onde:  $k$  é a constante de Boltzmann.

O tamanho médio dos espaços vazios nos sais fundidos é semelhante ao tamanho do íon correspondente. Dessa forma, a movimentação de um íon pequeno nesses espaços é

relativamente fácil e a viscosidade do líquido será pequena. Em baixas temperaturas (até 45°C), os espaços vazios serão menores e como os íons serão maiores terá como consequência uma baixa mobilidade e uma alta viscosidade. A aplicação da Teoria da Vacância auxilia no projeto de DES com baixa viscosidade. Para se ter uma mobilidade ideal, os íons devem ser relativamente pequenos e o líquido deverá conter grandes cavidades, o que pode ser alcançado com a produção de um líquido com baixa tensão superficial (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014).

## **2.6 Propriedades físico-químicas**

As propriedades físico-químicas dos DES podem ser ajustadas a partir das diversas combinações do DLH e RLH, razão molar de RLH:DLH, temperatura e teor de água, a depender da aplicação pretendidas (EL ACHKAR; FOURMENTIN; GREIGE-GERGES, 2019). O conhecimento dessas propriedades é de fundamental importância para o projeto de processos industriais (EL ACHKAR; FOURMENTIN; GREIGE-GERGES, 2019). Dentre as propriedades físico-químicas de interesse industrial para o projeto de equipamento e processos, destacam-se: densidade, viscosidade, condutividade, e índice de refração.

### **2.6.1 Temperatura de fusão ( $T_f$ )**

Como mencionado anteriormente, os solventes eutéticos são formados a partir da mistura de dois componentes sólidos que são capazes de gerar uma fase líquida por intermédio de ligações de hidrogênio. Essa nova fase apresentará um ponto de fusão menor do que o aquele de seus constituintes individuais. A exemplo disso, têm-se o cloreto de colina e a ureia que apresentam pontos de fusão 302 °C e 133 °C, respectivamente. No entanto, quando são misturados, numa proporção molar de 1:2, o ponto de fusão dessa mistura eutética é reduzido para 12 °C. É importante mencionar que a maioria dos DES tem temperatura de fusão inferior a 150 °C. DES com temperatura de fusão menor que 50 °C são mais atrativos, por menor custo energético e maior segurança operacional, com potencial para uso em diversos processos industriais (ZHANG *et al.*, 2012).

De acordo com Zhang *et al.*, (2012) foi observado que pelos menos quatro fatores influenciam a temperatura de fusão, a saber: a escolha do DLH, a natureza do sal orgânico (amônio, fosfônio ou sulfônico), o ânion do sal orgânico e a proporção molar do sal orgânico/DLH. Para Abbott *et al.* (2004) essa propriedade depende, em outras palavras, da

energia de rede, da interação entre o ânion e DLH, e da mudança de entropia devido à formação da fase líquida. Em uma primeira aproximação, a diminuição do ponto de fusão pode estar diretamente relacionada com a variação da entropia do sistema.

### 2.6.2 Densidade

A densidade é umas das propriedades mais importantes na caracterização de fluidos, bem como no projeto e dimensionamento de equipamentos. A maioria dos DES apresentam densidade maior que da água. Os DES apresentam densidade maior que do doador de ligação de hidrogênio (ZHANG *et al.*, 2012). A exemplo disso, tem-se a densidade do DES formado de cloreto de zinco e ureia (1:3,5) que é 1,63 g/cm<sup>3</sup>, já a da ureia é 1,32 g/cm<sup>3</sup>. Isso pode ser explicado pela Teoria da Vacância. Os DES são compostos por buracos ou vacâncias, por exemplo, quando o cloreto de zinco é misturado com a ureia o raio médio dessa vacância diminui, resultando em um ligeiro aumento da densidade quando comparado à ureia pura (ABBOTT *et al.*, 2007). Como mostrado por Shahbaz *et al.* (2011), a densidade é influenciada pela razão molar sal orgânico/DLH. Estes mesmos autores propuseram um método para prever a densidade dos solventes eutéticos em diferentes temperaturas, em que as propriedades críticas do DLH e RLH foram estimados pelo método Lydersen–Joback–Reid modificado, enquanto que para a mistura foi usado a equação de Lee-Kesler. A equação de RacKett modificada por Spencer e Danner foi empregada para a predição da propriedade.

### 2.6.3 Viscosidade

Em temperatura ambiente, os DES apresentam-alta viscosidade (>100 cP), que pode estar associada a uma extensa rede de ligações de hidrogênio entre cada componente que formam o solvente, resultando em uma baixa mobilidade das espécies livres dentro do DES. O tamanho do íon e o pequeno volume de vazios, além da presença de forças eletrostáticas e interações de van der Waals, também são responsáveis pelos altos valores de viscosidade. No entanto, baixos valores de viscosidade são requeridos para o efetivo uso dos DES em processos industriais. Por este motivo, a Teoria da Vacância pode ser utilizado no projeto estrutural de moléculas do DES baseado no tipo de sal orgânico, DLH, razão molar, temperatura e teor de água (ZHANG *et al.*, 2012; SMITH, ABBOTT e RYDER, 2014).

### 2.6.4 Índice de Refração ( $n_D$ )

O índice de refração é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no material. É uma das propriedades fundamentais dos líquidos puros e suas soluções (AN *et al.*, 2015). Esta propriedade é uma propriedade ótica e fornece informações importantes sobre interações intermoleculares, volumes livres ou interstícios entre moléculas (LAGALANTE, SPADI e BRUNO, 2000).

Os índices de refração são frequentemente relacionados aos valores de densidade, para não eletrólitos, como prova de pureza das amostras. Essas duas propriedades estão inter-relacionadas, como pode indicado pela equação de Lorentz-Lorenz, Equação 2 (HIRSCHFELDER *et al.*, 1964; BORN e WOLF, 2013).

$$\left(\frac{n_D^2-1}{n_D^2+2}\right) V_m = \frac{N_A \alpha_e}{3 \epsilon_0} \quad (2)$$

onde:  $n_D$  é o índice de refração,  $V_m$  é o volume molar,  $N_A$  é o número de Avogrado,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo, e  $\alpha_e$  é a polarizabilidade molecular média. Baseado nessa equação, a refração molar,  $R_m$ , pode ser definido como segue na Equação 3.

$$R_m = \left(\frac{n_D^2-1}{n_D^2+2}\right) V_m \quad (3)$$

$R_m$  representa o volume do “núcleo duro” por mol de molécula. O volume livre molar,  $F_m$ , que representa o volume não ocupado por moléculas ou íons, é simplesmente obtido pela Equação 4.

$$F_m = V_m - R_m \quad (4)$$

Este volume livre aparece em muitos modelos de estado líquido, por exemplo, naqueles baseados na equação van der Waals. Portanto, uma análise conjunta da densidade e do índice de refração pode fornecer informações úteis sobre o comportamento volumétrico de um sistema.

## 2.7 Formalismo termodinâmico

O perfil de temperatura-viscosidade segue o comportamento da equação de Arrhenius, Equação 5 (ZHANG *et al.*, 2012; ABBOTT; CAPPER; GRAY, 2006).

$$\ln \eta = \ln \eta_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (5)$$

onde,  $\eta$  é a viscosidade dinâmica,  $\eta_0$  é a viscosidade dinâmica constante,  $R$  é a constante universal dos gases e  $E_A$  é a energia de ativação.

Quando uma determinada substância compõe uma mistura, ela contribui para as propriedades totais da solução. Essas propriedades dependem da quantidade de cada um dos componentes que fazem parte e das suas respectivas interações. Uma forma de quantificar a contribuição de cada componente é através da propriedade parcial molar (KORETSKY, 2007). O volume parcial molar apresenta informações de como um dado componente se comporta em uma mistura (WILHELM e LETCHER, 2014), como definido pela Equação 6.

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (6)$$

sendo  $\bar{V}$  o volume molar parcial, o volume da solução,  $T$  é temperatura,  $P$  é pressão,  $n$  é número de mols,  $i$  e  $j$  representam os componentes.

A vantagem de quantidades termodinâmicas parciais molares é que a propriedade geral da solução a  $T$  e  $P$  constante é dada pela soma ponderada de todas as espécies presentes. Assim, o volume é dado pela Equação 7:

$$V = \sum_{i=1}^N x_i \bar{V}_i \quad (7)$$

sendo  $\bar{V}$  o volume parcial molar,  $V$  o volume molar da solução,  $x$  é a fração molar,  $i$  representa o componente e  $N$  o número de componentes.

O coeficiente de expansão térmica representa uma tendência do fluido a expandir-se quando aquecido, e a contrair-se quando arrefecido, que é uma propriedade única para cada fluido. É uma propriedade importante a ser considerada na escolha do fluido para qualquer aplicação específica. O coeficiente de expansão térmica refere-se à mudança de volume da

solução com a temperatura, o que indica o volume livre de solventes, ou seja, valores mais elevados do coeficiente de expansão térmica correspondem a volumes livres mais elevados que criam espaço adicional entre moléculas não ligadas, diminuindo assim a densidade (CHEMAT *et al.*, 2016).

O volume molar de um líquido obtido experimentalmente pode ser ajustado para variações de temperatura ou pressão por meio de uma expansão em série de Taylor da densidade. Para os líquidos abaixo da temperatura crítica, pode-se desprezar todos os termos além do primeiro termo (linear) da expansão de Taylor. Com essa aproximação, a dependência do volume com a temperatura dá-se por meio do coeficiente de expansão térmica (Equação 8); e a dependência do volume com a pressão conhece-se por meio da compressibilidade isotérmica (Equação 9) (KORETSKY, 2007).

$$\alpha \equiv \frac{1}{V_m} \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P \equiv -\frac{1}{\rho_m} \left( \frac{\partial \rho_m}{\partial T} \right)_P \quad (8)$$

$$\kappa_S \equiv -\frac{1}{V_m} \left( \frac{\partial V_m}{\partial P} \right)_T \equiv \frac{1}{\rho_m} \left( \frac{\partial \rho_m}{\partial P} \right)_T \quad (9)$$

onde:  $V_m$  é o volume molar,  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica,  $\kappa_S$  é a compressibilidade isotérmica,  $\rho_m$  é a densidade da mistura, T é temperatura e P é pressão.

A partir dos dados experimentais de densidade e velocidade do som, a compressibilidade isentrópica – (ou compressibilidade isotérmica) – pode ser calculada. Esta propriedade pode ser considerada como a compressibilidade da solução, que inclui a resistência do fluido à variação de pressão, levando conseqüentemente a alterações de volume e densidade. A equação de Laplace-Newton é utilizada para determinar esta propriedade, como mostrada pela Equação 10 (SHEKAARI e ARMANFAR, 2011).

$$\kappa_S = \frac{1}{\rho u^2} \quad (10)$$

onde:  $\kappa_S$  é a compressibilidade isentrópica,  $\rho$  é a densidade da solução,  $u$  é a velocidade do som.

Para verificar a reprodutibilidade dos dados experimentais em relação aos dados obtidos pelas correlações utiliza-se o desvio absoluto médio (Equação 11).

$$\%AAD = \frac{100}{N} \times \sum \left| \frac{X_{exp} - X_{correl}}{X_{exp}} \right| \quad (11)$$



onde:  $N$  é o número de dados experimentais,  $X_{exp}$  é uma propriedade obtida experimentalmente e  $X_{correl}$  é a propriedade encontrado a partir das correlações matemáticas.

## 2.8 Eletroquímica

Serão descritos, sucintamente, nesta Seção, conceitos básicos que envolvem eletroquímica e eletrodeposição.

### 2.8.1 Princípios de eletroquímica

A eletroquímica baseia-se no estudo da relação existente entre eletricidade e reações químicas, estendendo o estudo aos processos espontâneas e não espontâneas. As reações de oxirredução ou reações redox ocorrem quando elétrons de um átomo que está sendo oxidado (perda de elétrons) é transferido para outro átomo que está sendo reduzido (ganho de elétrons). Nas células voltaicas (ou galvânica) é onde ocorrem reações redox espontâneas, das quais a energia que é liberada poderá ser usada para realizar trabalho elétrico, ou seja, conversão de energia química em energia elétrica. Já nas células eletrolíticas são empregadas uma corrente elétrica para que as reações redox não espontâneas ocorram, convertendo energia elétrica em energia química (BROWN *et al.*, 2016).

As células eletroquímicas devem ser compostas por, no mínimo, dois eletrodos (condutores eletrônicos) imersos em um eletrólito que transporta os íons (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005). Dentro dessas células o campo elétrico, que é decorrente da aplicação de uma diferença de potencial, influencia a migração dos íons na solução, gerando o transporte de íons com carga positiva para o eletrodo negativo (cátodo), também chamado de eletrodo de trabalho (ET), e de íons com carga negativa para o eletrodo positivo (ânodo), também chamado de contra-eletrodo (CE). Fatores como concentração de íons e o pH irão variar durante este processo, e isso dificulta o controle de potencial aplicado (MORAES, 2002). Diante disso, um terceiro eletrodo pode ser usado, chamado de eletrodo de referência (ER), que garantirá um potencial constante durante o processo. Nesse tipo de sistema é analisada magnitude da corrente elétrica entre o ET e CE ao se aplicar uma diferença de potencial entre o ET e o ER (PACHECO *et al.*, 2013). A Figura 2 representa o esquema de um sistema com três eletrodos.

Figura 2 – Esquema de um sistema com três eletrodos

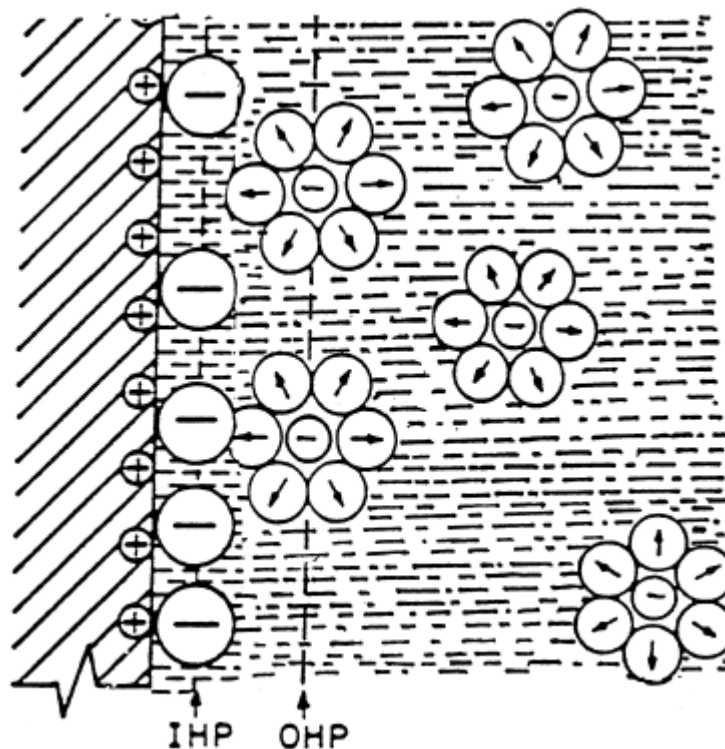


Fonte: Pacheco *et al.* (2013)

### 2.8.2 Dupla Camada e Mecanismo de Transporte

Quando a superfície de um eletrodo de trabalho é colocada em contato com uma solução eletrolítica e esta superfície está carregada (positivamente ou negativamente), ela irá alterar a camada de solução imediatamente vizinha da superfície do eletrodo, ocorrendo uma redistribuição de cargas elétricas na interface eletrodo/solução (MORAES, 2002). A anisotropia de forças resulta no acúmulo ou na carência de determinadas espécies sobre a superfície interfacial em relação ao meio da solução (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005). Diante disso, essa redistribuição de cargas elétricas no espaço que leva a uma diferença no potencial da zona limite – que separa eletrodo e solução eletrolítica – chama-se dupla camada (MORAES, 2002). Esta camada é bastante compacta, ou seja, as moléculas de solvente na camada adjacente não possuem mobilidade estando adsorvidas no eletrodo (plano interno de Helmholtz ou camada interna). Além dessa camada, existe uma região em que as moléculas solvatadas da espécie eletroativa de interesse estariam presentes, porém devido seu raio de hidratação, não conseguem atingir a superfície do eletrodo. Esta região estende-se a partir da fronteira da camada interna até a fronteira da região denominada seio da solução, sendo chamada de camada externa ou camada difusa, conforme ilustrado Figura 3.

Figura 3 – Representação da dupla camada. IHP (camada interna) e OHP (camada externa)



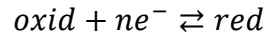
Fonte: Wang, 2000.

Segundo Ticianelli e Gonzalez (2005), o movimento de íons ou moléculas neutras em uma solução pode ocorrer de três formas, a saber: por meio da difusão, da convecção ou da migração. O fenômeno da difusão é caracterizado pelo movimento de íons ou espécies neutras devido à existência de gradientes de potencial químico ou de concentração. No mecanismo por convecção a movimentação dos íons ou espécies neutras é decorrente da agitação da solução. Já no fenômeno da migração, a movimentação de espécies iônicas ocorre devido à ação de campos elétricos ou a gradientes de potencial elétrico. Esse fenômeno é responsável pela condução de eletricidade no eletrólito.

### 2.8.3 Eletrodeposição

Eletrodeposição é a deposição eletrolítica de um filme fino de metal sobre uma superfície. A superfície que irá receber esse filme funcionará como cátodo, e o eletrólito é uma solução de um sal do metal a ser depositado. Através da redução de íons na solução de eletrólitos o metal é depositado no cátodo. Os cátions são fornecidos pelo sal adicionado na solução ou pela oxidação do ânodo (ATKINS, 2018).

A eletrodeposição está baseada nas reações de oxidação e redução (*redox*) que tem o seguinte tipo:



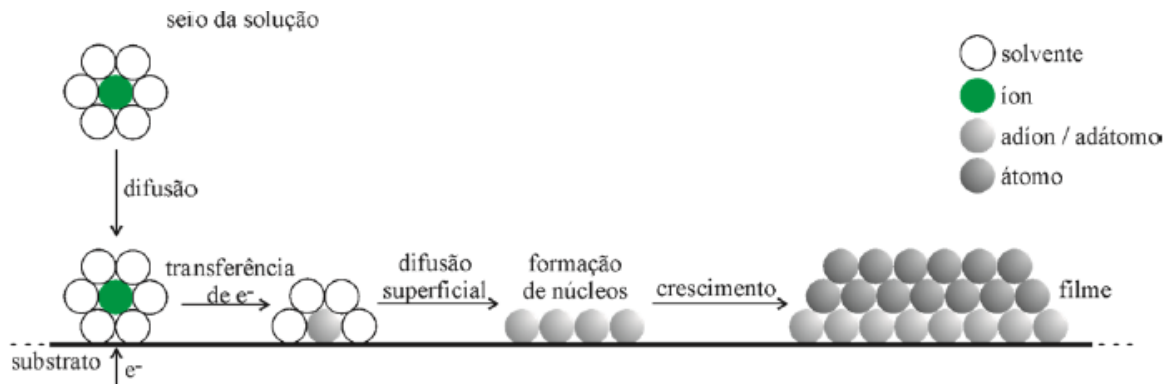
em que: oxid representa a espécie oxidada, red é a espécie reduzida, e  $ne^{-}$  indica o número de elétrons necessários para que ocorra a redução da espécie oxidada. Essas reações redox ocorrem na superfície de um eletrodo (eletrodo de trabalho) que estará imerso em uma solução eletrolítica. A incorporação das espécies reduzidas na superfície resulta em uma camada depositada (SILVA, 2004).

A eletrodeposição é geralmente realizada em uma célula eletroquímica que estará conectada a um equipamento chamado de potenciostato. A célula eletroquímica contém a solução eletrolítica e um conjunto de eletrodos, que irão controlar a corrente e medir o potencial durante o processo (SILVA, 2004).

Como foi mostrado por Greef (1995), o processo de eletrodeposição ocorre de acordo com os passos abaixo e está representado na Figura 4:

- (1) Difusão dos íons do seio da solução para próximo da superfície do eletrodo (substrato);
- (2) transferência de elétrons do eletrodo para os íons;
- (3) perda da solvatação dos átomos na superfície do eletrodo formando o adátomo, que é um estado intermediário entre o estado iônico da solução e o estado metálico depositado;
- (4) difusão superficial do adátomo;
- (5) fixação do adátomo a um núcleo já formado ou a um defeito/rugosidade do eletrodo;
- (6) incorporação dos adátomos e crescimento de uma camada na superfície do substrato.

Figura 4 – Etapas do processo de eletrodeposição



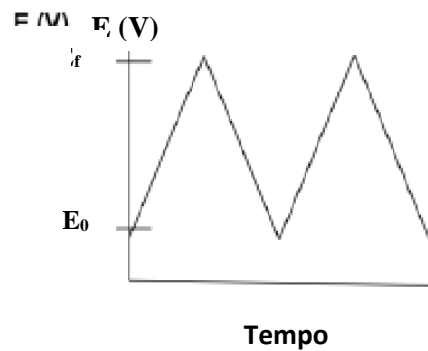
Fonte: Urcezino, 2017.

#### 2.8.4 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica amplamente utilizada para obtenção de informações qualitativas sobre as reações eletroquímicas. Os resultados desta técnica providenciam informações sobre a termodinâmica dos processos redox, a cinética das reações heterogêneas de transferência de elétron, bem como sobre as reações químicas associadas a processos adsorptivos. Frequentemente, este é o primeiro ensaio experimental realizado em um estudo eletroanalítico. Em particular, esta técnica oferece uma rápida localização dos potenciais redox de espécies eletroativas e avalia o efeito do meio sobre os processos redox (WANG, 2000).

A voltametria cíclica ocorre por meio de ciclos de potencial em um eletrodo de trabalho, controlado por intermédio de um eletrodo de referência. Entre esses dois eletrodos, o potencial controlado é considerado como um sinal de excitação. Esse sinal para uma voltametria cíclica tem a forma de onda triangular, como mostrado na Figura 5 (KISSINGER e HEINEMAN, 1983).

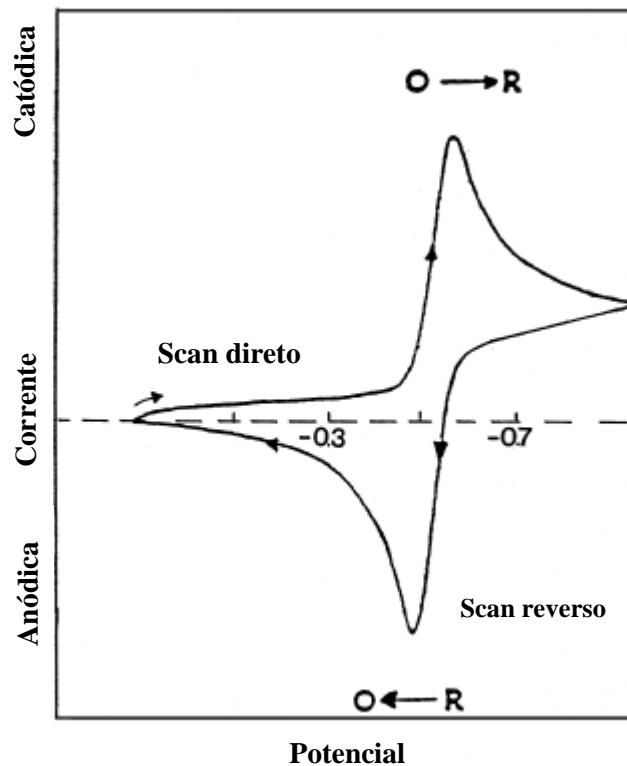
Figura 5 – Sinal de excitação típico em uma voltametria cíclica com formato de onda triangular



Fonte: Pacheco *et al.*, 2013 (Adaptada)

O voltamograma cíclico é obtido pela medição da corrente entre eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo durante uma diferença de potencial que ocorre entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. A corrente pode ser considerada o sinal de resposta ao sinal de excitação potencial. O voltamograma é uma visualização da corrente (eixo vertical) versus potencial (eixo horizontal), conforme mostrado na Figura 6 (KISSINGER e HEINEMAN, 1983).

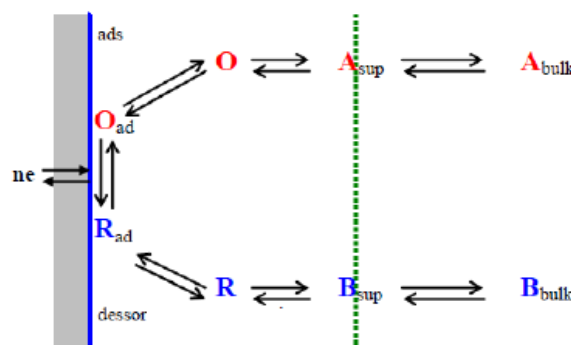
Figura 6 – Voltamograma Cíclico obtido para um sistema reversível  $O + ne^- \rightleftharpoons R$



Fonte: Wang, 2000 (Adaptada).

Um eletrodo atrai espécies carregadas positivamente ou negativamente, que podem reagir ou não em sua superfície. Dessa forma, a reação eletródica é composta pelas seguintes etapas: (i) transferência de massa (transferência de espécies do seio da solução para interface eletrodo-superfície); (ii) transferência de cargas (transferência de cargas na superfície do eletrodo); e, (iii) reações químicas que precedem ou sucedem a transferência de elétrons. Essas etapas estão ilustradas na Figura 7 (PACHECO *et al.*, 2013).

Figura 7 – Etapas que resultam na medida voltamétrica



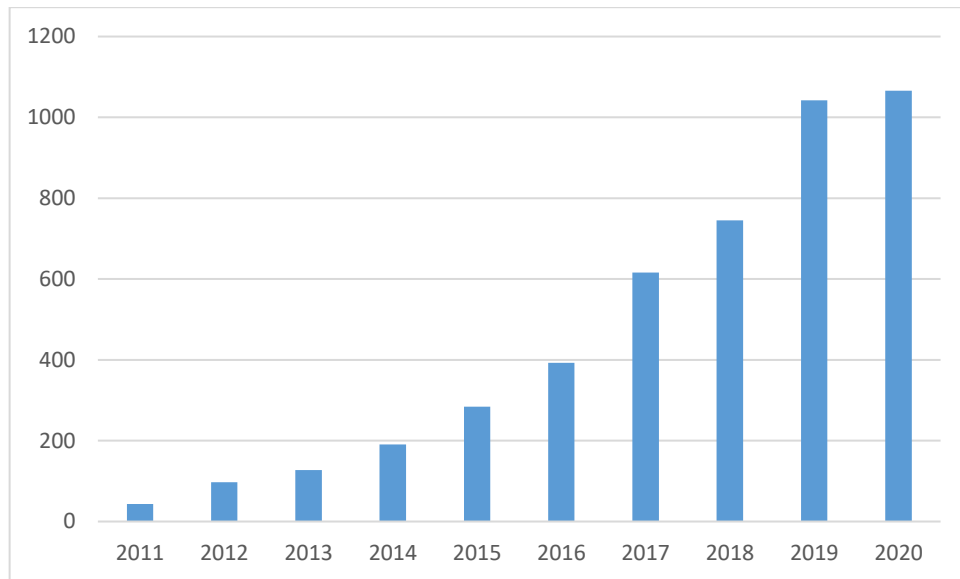
Fonte: Pacheco *et al.*, 2013

O transporte de massa pode ocorrer por meio de três mecanismos distintos, a saber: migração, convecção e difusão. Na VC as condições experimentais são ajustadas para que transporte por migração e convecção sejam minimizados de forma que o transporte de massa ocorra basicamente por difusão. A transferência de carga e, conseqüentemente, as reações redox ocorrem na interface eletrodo-solução, gerando corrente elétrica. A corrente total é formada por duas parcelas. A corrente faradáica relativa à reação de oxirredução da espécie em estudo no eletrodo e a corrente capacitiva que é apenas gerada devido à presença de um acúmulo de elétrons na superfície do eletrodo. A corrente observada na interação do analito com o eletrodo (oxirredução) é a faradáica (PACHECO *et al.*, 2013).

## 2.9 Estado da arte

A Figura 8 ilustra o número de publicações envolvendo a palavra-chave “deep eutectic solvent” entre os anos de 2011 e out/2020 obtida na plataforma do *Web of Science*. É possível observar a crescente relevância desse tema na última década.

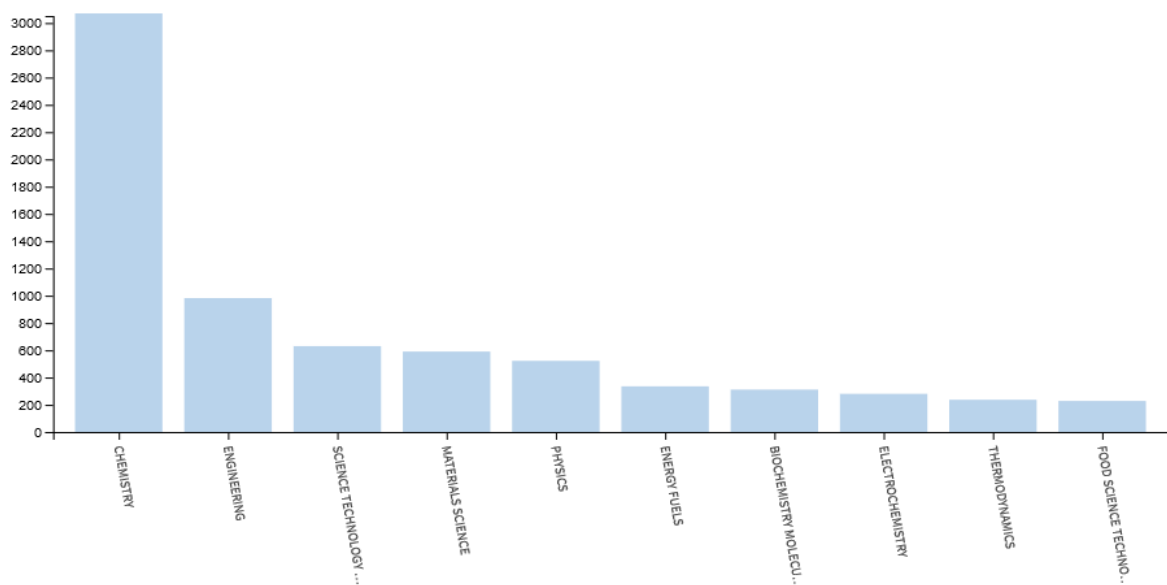
Figura 8 – Quantidade de publicações no site *Web of Science* contendo a palavra-chave “deep eutectic solvent” de 2011 a Out/2020.



Fonte: Web of Science, 2020.

É importante observar que o DES apresenta uma versatilidade entre as mais diversas áreas de pesquisa, a área da termodinâmica está ainda em ascensão com pouco mais de 218 artigos publicados, conforme mostrado na Figura 9

Figura 9 – Quantidade de publicações no site *Web of Science* contendo a palavra-chave “deep eutectic solvent” por área de pesquisa de 2011 a Out/2020



Fonte: Web of Science, 2020.



Na Tabela 2 estão apresentados alguns artigos publicados envolvendo propriedades de DES formados a partir de cloreto de colina + ácido oxálico (DES ChCl:AO) e cloreto de colina + glicerol (DES ChCl:G). É importante salientar que, durante nossa pesquisa bibliográfica, não encontramos dados de propriedades da espécie prata (Ag) nesses solventes eutéticos.

No tocante a estudos eletroquímicos, apenas dois artigos foram publicados em relação aos sistemas DES (cloreto de colina + ácido oxálico) e prata. Rayée, Doneux, Buess-Herman (2017) estudaram o comportamento eletroquímico de íons Ag em DES (cloreto de colina + ureia) sobre eletrodo de ouro por meio da técnica de voltametria cíclica. Além dos potenciais termodinâmicos característicos da deposição de prata a granel, outros picos foram observados em regiões de potenciais mais positivos, que foram atribuídos a um processo de superfície que correspondem a uma deposição *underpotential* (udp) de prata. O estudo ainda mostrou que o processo de *udp* da prata sobre ouro não está relacionada à natureza da espécie doadora de ligação de hidrogênio, ou seja, o comportamento repetiu-se para DES formados também por etilenoglicol e ácido oxálico. A voltametria cíclica para ChCl:AO apresentava 25 mM de AgCl, velocidade de varredura de 20 mV.s<sup>-1</sup> e 60°C.

Christophe *et al.* (2018) utilizaram uracil como agente complexante para desenvolver processos livre de cianeto para deposição de prata em substratos de cobre e níquel. A prata foi depositada em um único degrau sobre cobre, de acordo com um mecanismo de nucleação tridimensional. Já o revestimento de prata em substratos de níquel requeria um suplemento. Foi elaborado como suplemento uma solução de DES formado de cloreto de colina e ácido oxálico, que permitiu obter um revestimento de prata brilhante, aderente e dúctil sobre níquel. Nesse artigo os autores apresentaram as voltametrias cíclicas do DES ChCl:AO em diferentes eletrodos, com velocidade de varredura de 20mV s<sup>-1</sup> e 60°C. Outra voltametria mostrada foi a de DES ChCl:AO + 0,029 M de AgCl sobre eletrodo de ouro, com mesma velocidade de varredura e temperatura anteriores.

Em relação a estudos eletroquímicos da Ag no DES 1ChCl:2G tem-se um trabalho publicado. Cojocarú *et al.* (2017) estudaram o comportamento eletroquímico de nanopartículas de Ag em solvente eutético formado de cloreto de colina e glicerol a 25°C por meio de corrente reversa pulsada. Foi demonstrado que a voltametria cíclica é uma ferramenta útil para avaliar o conteúdo ótimo de estabilizantes polivinilpirrolidone através da análise de pico da corrente contra o número de ciclos, como um indicador de Ag nano coloidal formada dentro da solução. Os experimentos da espécie eletroativa (Ag) apenas no solvente eutético foram realizados

utilizando como substrato o carbono vítreo, concentração de 2, 5 e 10 mM de AgCl, velocidade de varredura 5, 20, 100 mV/s, temperatura de 25°C.

A partir do levantamento bibliográfico é possível observar, para nosso conhecimento, não há dados de propriedades físico-químicas (e derivadas de Ag em cloreto de colina + ácido oxálico ou em cloreto de colina + glicerol. Em relação aos estudos eletroquímicos, esses sistemas já foram estudados, mas com algumas limitações de temperatura, por exemplo, e em outras condições experimentais das que serão abordadas neste trabalho.

Tabela 2 – Publicações no site *Web of Science* contendo a palavra-chave “deep eutectic solvent”, “choline chloride”, “oxalic acid”, “glycerol”, “properties”.

<b>1ChCl:1AO</b>				
<b>Referência</b>	<b>Ano</b>	<b>Temperatura (K)</b>	<b>Propriedade</b>	<b>Sistema/Obs</b>
SHEKAARI, Hemayat <i>et al</i>	2020	298-318	$\rho$ , $u$	DES + [EMIM][ES]
SHEKAARI, Hemayat <i>et al</i>	2019	293-308	$\rho$ , $u$	DES + solução aquosa
SHEKAARI e ZAFARANI- MOATTAR	2018	298	$\rho$ , $u$ , nD	Solubilidade de ACP em soluções aquosas de DES
DOHERTY, Brian; ACEVEDO, Orlando	2018	298-333 298, 303, 348	$\rho$ $\eta$	Dados experimentais vs métodos computacionais
JABLONSKY, Michal <i>et al</i>	2018	296-348	$\rho$ , $\eta$	Estabilidade Térmica
POPESCU, DONATH, CONSTANTIN	2014	303-353	$\rho$ , $\eta$	-
FLORINDO <i>et al</i>	2014	293-348	$\rho$ , $\eta$ , nD	Comparou dois modos de preparo
<b>1ChCl:2G</b>				
<b>Referência</b>	<b>Ano</b>	<b>Temperatura (K)</b>	<b>Propriedade</b>	<b>Sistema/Obs</b>
SHEKAARI, Hemayat <i>et al</i>	2020	298-318	$\rho$ , $u$	DES + [EMIM][ES]
LAPEÑA, David <i>et al</i>	2019	278-338	$\rho$ , $\eta$ , $u$ , nD	Efeito da água

SHEKAARI, Hemayat <i>et al</i>	2018	298	$\rho$ , $u$ , $nD$	Solubilidade de ACP em soluções aquosas de DES
DOHERTY e ACEVEDO	2018	298-333 298, 303 e 348	$\rho$ $\eta$	Dados experimentais vs métodos computacionais
CHEMAT, Fareeda <i>et al</i>	2015	298-343	$\rho$ , $\eta$ , $nD$	Efeito da L-Arginina nas propriedades do DES
MJALLI e JABBAR.	2014	293-353	$u$	Investigação propriedades acústicas
SHAHBAZ, K. <i>et al</i>	2012	298-368	$\rho$	Variação do RLH

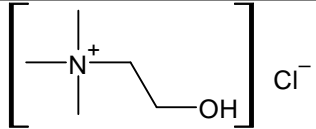
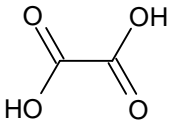
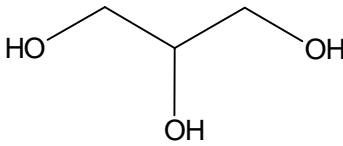
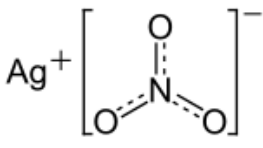
Fonte: Elaborado pela autora

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes

Os reagentes foram utilizados nos experimentos de determinação de propriedades físico-químicas e de eletrodeposição, conforme recebido pelo fabricante, ou seja, sem tenha sido realizado qualquer processo de purificação. As especificações dos reagentes químicos utilizados nos experimentos estão dispostas na Tabela 3.

Tabela 3 – Especificações dos reagentes, CAS, massa molar, fonte, pureza mássica e estrutura química utilizados neste trabalho

Reagente	CAS	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	Fornecedor	Pureza mássica	Estrutura Química
Cloreto de Colina	67-48-1	139,62	Sigma-Aldrich	99,25 %	
Ácido Oxálico	144-62-7	90,03	Sigma-Aldrich	98 %	
Glicerol	56-81-5	92,09	Sigma-Aldrich	99,5	
Nitrato de Prata	7761-88-8	169,87	Sigma-Aldrich	> 99 %	

Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.2 Preparação do DES e soluções eletrolíticas

A preparação do solvente eutético (DES) seguiu a metodologia proposta por Abbott *et al.* (2004). Cloreto de colina (ChCl) foi usado como receptor de ligação de hidrogênio, ácido oxálico (AO) e glicerol (G) como doadores de ligação de hidrogênio. Estes componentes foram misturados em um béquer na razão molar de 1:1, 1:2, respectivamente. Nas proporções molares 1ChCl:1AO e 1ChCl:2G ocorrem a formação do ponto eutético conforme estudos do Smith, Abbott e Ryder (2014). Cada mistura foi colocada sob agitação em uma chapa aquecedora (marca Fisatom modelo 752A) à 80 °C até que um líquido homogêneo e incolor fosse formado. A balança analítica utilizada nesta etapa foi fabricada pela Shimadzu (Modelo AY220) com acurácia de  $\pm 0,0001\text{g}$ .

As soluções eletrolíticas foram preparadas a partir de dois solventes eutéticos, 1ChCl:1AO e 1ChCl:2G, a uma concentração de  $0,05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ). Para o preparo destas soluções foi utilizada uma balança analítica modelo AY220, fabricada por Shimadzu, com acurácia de  $0,0001\text{g}$ . A dissolução do sal foi feita sob agitação e aquecimento por meio da chapa Fisatom 752 A, 4 L, 1800 rpm. A concentração de  $0,05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  foi escolhida devido ser a máxima solubilidade desse sal no DES 1ChCl:1AO que foi encontrada experimentalmente neste trabalho. A fim de realizar um estudo comparativo da espécie Ag em dois diferentes solventes eutéticos essa mesma concentração foi escolhida para o DES 1ChCl:2G.

A homogeneização das soluções foi realizada com o banho de ultrassom modelo Elma S 60 H. O teor de água nos DES e nas soluções de  $\text{AgNO}_3$  em cada DES foi determinado pelo método Karl-Fischer da marca Metrohm modelo 870 KF Titrino plus. Os teores de água para 1ChCl:1AO, 1ChCl:2G foram de 1,5% e 0,37%, respectivamente.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um equipamento de marca Agilent Technologies, modelo Cary 630, na região de  $650 - 4000\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.3 Medição das propriedades físico-químicas

As medidas experimentais de densidade ( $\rho$ ) e velocidade do som ( $u$ ) do solvente eutético e suas respectivas soluções com nitrato de prata foram obtidas em um densímetro oscilante de tubo U modelo Anton Paar DSA 5000 M. Cerca de 4 mL de amostra foi injetado no porta-amostra para que este realizasse a medida. A viscosidade dinâmica foi determinada

em um viscodensímetro digital de tubo U modelo Anton Paar SVM 3000 injetando cerca de 4 mL no porta-amostra. Os dados de índice de refração ( $n_D$ ) dos sistemas foram obtidos através do refratômetro modelo Anton Paar Abbemat 350 injetando-se cerca de 2 mL na célula de medida.

O intervalo de temperatura para medidas de densidade, velocidade do som, viscosidade e índice de refração foi de 298,15K a 343,15 K para o DES 1ChCl:1AO, 1ChCl:2G e suas respectivas soluções com nitrato de prata. As medidas foram obtidas em triplicata. A incerteza padrão ( $u$ ) das medidas foram  $u(T) = 0,01$  K,  $u(\rho) = 0,0018$  g·cm<sup>-3</sup>,  $u(u) = 0,02$  u m·s,  $u(\eta) = 0,02$  η mPa.s and  $u(n_D) = 0,0011$ .

### **3.4 Medidas eletroquímicas**

Os experimentos eletroquímicos estão descritos nas subseções que seguem.

#### **3.4.1 Instrumentação**

Todos os experimentos foram feitos com potenciostato/galvanostato modelo Pgstat128n (Metrohm) conectado em computador equipado com o programa NOVA 2.1.4.

As morfologias dos eletrodepósitos de prata foram observadas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Quanta 450 FEG (FEI™), com espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDX) INCA X-MAX, Oxford Instruments, que possibilitou a quantificação da composição química.

#### **3.4.2 Eletrodos**

Utilizou-se uma célula eletroquímica de vidro e um arranjo convencional de três eletrodos. Nas medidas de voltametria cíclica, o eletrodo de trabalho foi um disco de ouro com área de 0,00785 cm<sup>2</sup>. O eletrodo auxiliar consistiu em uma placa de platina (99,5%) com área geométrica igual a 1,0 cm<sup>2</sup> (Heraeus Vectra do Brasil Ltda), e como eletrodo de referência o fio de Ag revestido com AgCl imerso em cada DES. Durante as medidas, os eletrodos foram lavados com água Milli-Q resistividade de 18,2 MΩ cm.

### 3.4.3 Metodologia

A caracterização da superfície eletródica e dos solventes eutéticos 1ChCl:1AO e 1ChCl:2G foram feitas por das medidas de voltametria cíclica, sendo utilizado a velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  em um intervalo de potencial de 0,5 a -1,0 V e 0,5 a -1,5 V, respectivamente. As temperaturas estudadas foram de 313, 323, 333 e 343 K.

Em seguida, foi realizado o estudo da espécie eletroativa (Ag) nos dois solventes eutéticos (1ChCl:1AO +  $\text{AgNO}_3$   $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e 1ChCl:2G +  $\text{AgNO}_3$   $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Analisou-se a influência da temperatura no intervalo de potencial de 0,4 V a -0,4 V, com uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Ao final de cada medida, a prata que ficava eletrodepositada no eletrodo de trabalho era removida com lixa 600, lavado com água Milli-Q e seco.

A análise de morfologia e composição química do eletrodepósito de prata, sobre o substrato de ouro, foi realizada pela técnica de cronoamperometria. O potencial de redução utilizado foi -0,2V nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C, por um tempo de 3600 s. Para as análises do MEV, foi utilizado como eletrodo de ouro placas com área geométrica de aproximadamente  $0,5 \text{ cm}^2$ .

Os coeficientes de difusão (D) da espécie  $\text{Ag}^+$  nos eletrólitos 1ChCl:2G +  $\text{AgNO}_3$   $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e 1ChCl:1AO +  $\text{AgNO}_3$   $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  foram calculados por meio da Equação de Cottrell que será apresentada no Tópico 4. A técnica utilizada foi a cronoamperometria em um potencial de redução de -0,4V por 10 s e posteriormente por mais 60 s.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Ensaio preliminares

Inicialmente, este trabalho estudou o comportamento eletroquímico da liga BiSb (Bismuto-Antimônio) no solvente eutético formado por cloreto de colina (ChCl) e ácido malônico (ML). A liga BiSb vem sendo estudada pela comunidade científica para aplicação como ânodo de baterias (ARTHUR, SINGH, E MATSUI, 2012; ZHAO E MANTHIRAM, 2015; ORZECH *et al.*, 2017; XIE *et al.*, 2017; GAO *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2019; KUMARI *et al.*, 2019), em solventes aquosos e não-aquosos, exceção feita aos solventes eutéticos, de acordo com a pesquisa bibliográfica realizada. A escolha do ácido malônico como DLH para formar o DES deu-se por não haver publicações na literatura com esse tipo de solvente.

No entanto, foi estudado, previamente, o comportamento eletroquímico dos metais Bi e Sb. Todo estudo foi realizado por meio da técnica de voltametria cíclica. Também foram realizadas as medições das seguintes propriedades termofluidodinâmicas: densidade, velocidade do som, viscosidade e índice de refração, tanto para a liga metálica como para os metais individuais. A Tabela A.1 do **Apêndice A** sumariza os valores dessas propriedades. O comportamento redox da liga BiSb quando dos metais individuais está apresentado nas Figura B.1 a B.9 do **Apêndice B**.

Vale salientar que, após estes ensaios preliminares, dois motivos foram preponderantes para a desistência desse sistema. O primeiro deles foi a complexidade encontrada no comportamento voltamétrico, uma vez que seria necessário um estudo minucioso de várias regiões de potencial a fim de compreender que processo elas estariam representando, e isso levaria tempo. O segundo motivo foi o estudo publicado por Gontrani, Plechkova e Bonomo (2019) no qual mostraram que a 60°C o DES formado de cloreto de colina + ácido malônico promove uma reação de descarboxilação formando ácido acético. Este fenômeno foi observado durante a realização dos ensaios experimentais em que houve a liberação de CO<sub>2</sub> o que tornou DES 1ChCl:1ML limitado para processos industriais. As medidas de propriedades desse sistema só foram realizadas até uma temperatura de 50°C, a partir deste valor os dados experimentais não foram consistentes, provavelmente em decorrência da formação de bolhas de dióxido de carbono. Esses foram os motivos para a desistência desse sistema.

Para escolha do novo sistema, desejava-se agora um metal que tivesse um comportamento de mistura mais simples, que apresentasse apenas uma região de oxidação e uma de redução, e assim a prata (Ag) foi escolhida para o estudo do comportamento



eletroquímico e eletrodeposição. Agora, a aplicação seria voltada para a problemática abordada na introdução, ou seja, revestimento de bijuterias. Despertado o interesse de se fazer um estudo comparativo desse metal em dois meios eutéticos, o critério de escolha baseou-se na escolha de foi um DES a base de ácido carboxílico e outro à base de álcool, que já fosse bem estabelecido na literatura em termos de propriedades. Diante disso, os DHL escolhidos foram o ácido oxálico (AO) e o glicerol (G). Como foi apresentado na Seção 2.8, embora existam dados de propriedades para os DES's escolhidos, não há dados na literatura para o sistema DES + Ag. Já em relação a publicações envolvendo esses sistemas no tocante a comportamento eletroquímico, três artigos foram encontrados, conforme está descrito na previamente (Seção 2.8). É importante enfatizar que esses trabalhos utilizaram uma única temperatura (333 K) e a finalidade das aplicações foram diferentes deste trabalho. Por exemplo, o artigo de Rayée, Doneux, Buess-Herman (2017) mostrava o processo de *underpotential* da prata no DES à base de ureia, para verificar se esse comportamento aparecia em outros DES os autores testaram o DES a base de ácido oxálico. Já artigo de Christophe *et al.* (2018) utilizou o DES 1ChCl:1AO como aditivo em um banho de uracil. Por fim, o trabalho de Cojocar *et al.*, (2017) utilizou o estabilizante poly(N-vinyl pyrrolidone) (PVP) no DES 1ChCl:2G.

Nesse sentido, esse tópico traz as propriedades físico-químicas dos sistemas formados por cloreto de colina + glicerol (DES 1ChCl:2G) + 0,05 mol · L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub> e cloreto de colina + ácido oxálico (DES 1ChCl:1AO) + 0,05 mol · L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub>. Adicionalmente, foi estudado o comportamento eletroquímico/eletrodeposição da prata em 1ChCl:2G e 1ChCl:1AO por meio das técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria, microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios-X.

## 4.2 Resultados e Discussões

As Tabelas 4 e 5 apresentam os valores de densidade ( $\rho$ ), velocidade do som ( $u$ ), viscosidade ( $\eta$ ) e índice de refração ( $n_D$ ) para dois solventes eutéticos formados a partir de cloreto de colina + glicerol (1ChCl:2G) e cloreto de colina + ácido oxálico (1ChCl:1AO), bem como para as suas respectivas soluções com nitrato de prata a uma concentração de 0,05 mol · L<sup>-1</sup>.

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas para 1ChCl:2G e 1ChCl:2G + 0,05 mol ·L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub> nas temperaturas de 293 a 343 K e a 101.3 kPa.

<b>DES 1ChCl:2G</b>				
<b>T (K)</b>	<b>ρ (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>u (m/s)</b>	<b>η (mPa.s)</b>	<b>n<sub>D</sub></b>
293,15	1,1935	2022,25	439,14	1,4862
298,15	1,1908	2010,35	312,23	1,4850
303,15	1,1880	1998,91	227,44	1,4839
308,15	1,1853	1987,54	169,25	1,4827
313,15	1,1825	1976,30	128,50	1,4815
318,15	1,1797	1965,22	99,31	1,4804
323,15	1,1770	1954,13	78,07	1,4792
328,15	1,1742	1943,05	62,30	1,4780
333,15	1,1714	1932,08	50,40	1,4767
338,15	1,1687	1921,13	41,29	1,4754
343,15	1,1659	1910,21	34,23	1,4741

<b>DES 1ChCl:2G + 0,05 mol·L<sup>-1</sup>AgNO<sub>3</sub></b>				
<b>T (K)</b>	<b>ρ (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>u (m/s)</b>	<b>η (mPa.s)</b>	<b>n<sub>D</sub></b>
293,15	1,1883	2016,67	286,33	1,4802
298,15	1,1856	2005,89	206,48	1,4791
303,15	1,1830	1994,97	152,65	1,4778
308,15	1,1803	1984,17	115,33	1,4766
313,15	1,1776	1973,37	88,82	1,4753
318,15	1,1748	1962,67	69,61	1,47387
323,15	1,1721	1951,95	55,39	1,4724
328,15	1,1693	1941,20	44,72	1,4710
333,15	1,1665	1930,40	36,59	1,4696
338,15	1,1638	1919,60	30,31	1,4683
343,15	1,1610	1908,75	25,39	1,4669

Incerteza padrão (*u*): *u* (T) = 0,01 K, *u* (ρ) = 0,0018 g·cm<sup>-3</sup>, *u* (u) = 0,02 u m·s, *u* (η) = 0,02 η mPa.s e *u* (n<sub>D</sub>) = 0,0011.

Tabela 5 – Propriedades físico-químicas para 1ChCl:1AO e 1ChCl:1AO + 0,05 mol·L<sup>-1</sup>AgNO<sub>3</sub> nas temperaturas de 298 a 343 K e a 101,3 kPa.

<b>DES 1ChCl:1AO</b>				
<b>T (K)</b>	<b>ρ (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>u (m/s)</b>	<b>η (mPa.s)</b>	<b>nD</b>
298,15	1,2665	1947,77	6119,00	1,4830
303,15	1,2628	1917,76	3730,95	1,4816
308,15	1,2592	1894,10	2344,00	1,4802
313,15	1,2555	1874,54	1521,25	1,4787
318,15	1,2519	1857,68	1021,25	1,4773
323,15	1,24832	1842,64	710,25	1,4759
328,15	1,2449	1828,83	509,97	1,4745
333,15	1,2415	1816,06	385,51	1,4731
338,15	1,2482	1804,19	301,95	1,4717
343,15	1,2349	1792,88	246,27	1,4704
<b>DES 1ChCl:1AO + 0,05 mol·L<sup>-1</sup>AgNO<sub>3</sub></b>				
<b>T (K)</b>	<b>ρ (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>u (m/s)</b>	<b>η (mPa.s)</b>	<b>nD</b>
298,15	1,2694	1945,72	5261,35	1,4816
303,15	1,26576	1919,14	3352,25	1,4804
308,15	1,2621	1900,00	2157,35	1,4789
313,15	1,2585	1885,30	1420,30	1,4775
318,15	1,2548	1870,49	968,99	1,4760
323,15	1,2511	1857,17	737,55	1,4745
328,15 <sup>a</sup>	1,2475	1844,69	b	1,4731
333,15 <sup>a</sup>	1,2438	1833,88	b	1,4716
338,15 <sup>a</sup>	1,2380	1682,60	b	1,4703

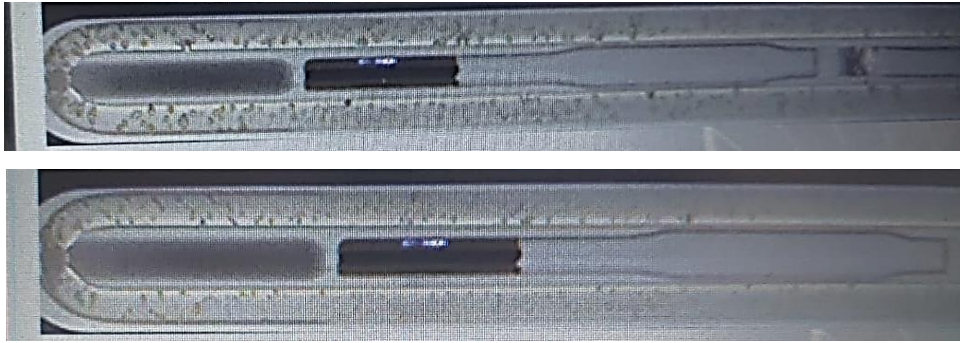
a – formação de bolhas, provavelmente pela liberação de O<sub>2</sub>, evidência de reação

b – SVM não conseguiu realizar as medições provavelmente pela formação de bolhas.

Incerteza padrão (*u*): *u* (T) = 0.01 K, *u* (ρ) = 0.0018 g·cm<sup>-3</sup>, *u* (u) = 0.02 u m·s, *u* (η) = 0.02 η mPa.s and *u* (n<sub>D</sub>) = 0,0011.

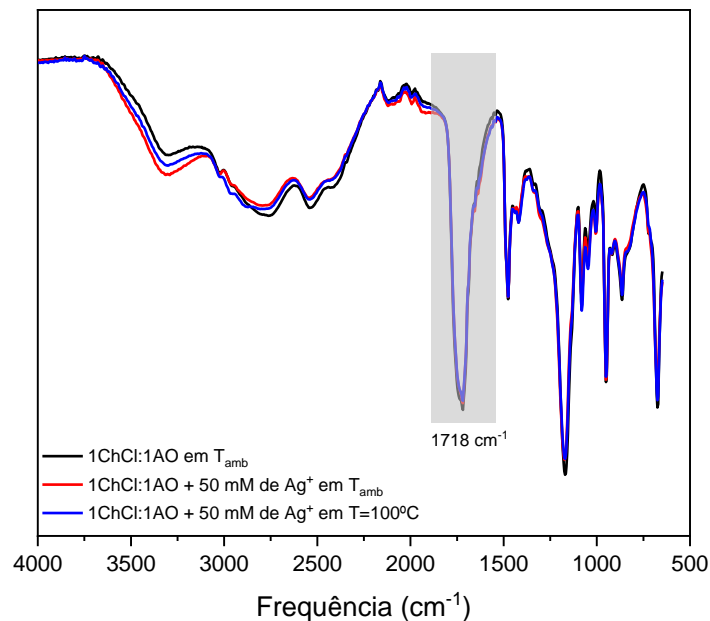
Aqui, mais uma vez houve o problema de formação de bolhas de oxigênio para temperaturas superiores a 328 K para o sistema formado por DES 1ChCl:1AO + AgNO<sub>3</sub> 0,05 mol ·L<sup>-1</sup>, como ilustrado na Figura 10.

Figura 10 – Formação de bolhas no equipamento DSA



Nos testes iniciais, as bolhas ocupavam quase que todo o espaço do tubo em U, não sendo possível verificar se realmente eram bolhas ou se seria uma segunda fase líquida. Na perspectiva de entender esta ocorrência, duas hipóteses foram adotadas. Na primeira assumiu-se que se tratava de uma segunda fase líquida, em que o nitrato de prata poderia estar catalisando a reação de esterificação, como evidenciado por Rodriguez Rodriguez *et al.* (2019). Se essa hipótese fosse válida seria esperado que ao comparar o FT-IR do DES 1ChCl:1AO e do 1ChCl:1AO +  $\text{AgNO}_3$   $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  a banda correspondente a carbonila do éster ( $1725\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ ) sofreria alguma alteração, o que não foi observado, como pode ilustrado na Figura 11.

Figura 11 – Análise da influência do  $\text{AgNO}_3$  na reação de esterificação



A segunda hipótese foi a de que como um dos componentes do DES é o ácido oxálico (ácido forte em solução que estaria totalmente dissociado em  $H^+$ ), quando em contato com o nitrato de prata em meio eutético, haveria a formação de ácido nítrico. O íon  $Ag^+$  se liga ao íon  $Cl^-$ , presente no cloreto de colina, formando cloreto de prata (precipitado). Esse precipitado não é observado devido à pequena concentração de  $AgNO_3$  utilizada. Desta forma, o ácido nítrico decompor-se-ia em oxigênio, dióxido de nitrogênio e água quando exposto à luz ou ao calor. Esse gás oxigênio formando seria a explicação mais plausível para a formação de bolhas no tubo em U, especialmente com o aumento da temperatura. Diante do exposto, esta foi a hipótese adotada para a formação das bolhas.

A seguir estão apresentadas as discussões sobre FT-IR, as propriedades medidas experimentalmente e as propriedades derivadas.

- Caracterização por FT-IR

A fim de caracterizar a estrutura dos solventes eutéticos e reconhecer algumas ligações químicas foi realizada a análise de FT-IR dos DES's estudados. Na Figura 12 está representado o FT-IR do DES 1ChCl:1AO. No espectro do ChCl a frequência de  $3216\text{ cm}^{-1}$  representa o estiramento  $-OH$  da estrutura  $OH-Cl$ . O pico agudo em  $1479\text{ cm}^{-1}$  está associado à ligação  $N-C$  e é uma característica distinta para identificar o ChCl. Em relação ao espectro do ácido oxálico, o estiramento  $-OH$ , em geral muito largo, (fortemente ligado por ligação de H) ocorre entre  $3400-2400\text{ cm}^{-1}$ ; em  $1677\text{ cm}^{-1}$  (banda larga) e  $1155\text{ cm}^{-1}$  (intensidade média) estão representadas as ligações  $C=O$  e  $C-O$ , respectivamente, essas frequências podem ser usadas para o reconhecimento do ácido oxálico. Já o espectro do DES 1ChCl:1AO é esperado uma combinação dos espectros anteriores; o pico agudo a  $1736\text{ cm}^{-1}$  indica a presença do grupo  $C=O$  (pertencente ao éster), o deslocamento desse grupo no DES em relação ao do ácido oxálico confirma a formação de éster como reportado por Rodriguez Rodriguez *et al.* (2019). Em  $1170\text{ cm}^{-1}$  o grupo representado é o  $C-O$ , no grupo éster essa ligação aparece entre  $1300-1100\text{ cm}^{-1}$  já no grupo ácido carboxílico ocorre entre  $1320$  e  $1210\text{ cm}^{-1}$ , isso leva a mais uma evidência na formação do éster. As frequências de  $1476\text{ cm}^{-1}$  e  $950\text{ cm}^{-1}$  confirmam que a ligação  $C-N$ , associada à colina, foi preservada (SAHA, DEY e CHAKRABORTY, 2019). Em geral, as bandas observadas foram similares às observadas por Saha, Dey e Chakraborty (2019), com apenas alguns pequenos deslocamentos que podem estar associados ao teor de água de cada amostra. Esses deslocamentos ainda se encontravam dentro dos limites de detecção dos

respectivos grupos analisados. O mecanismo de formação sugerido para esse DES está representado na Figura 13.

Figura 12 – FT-IR dos componentes individuais e do DES 1ChCl:1AO

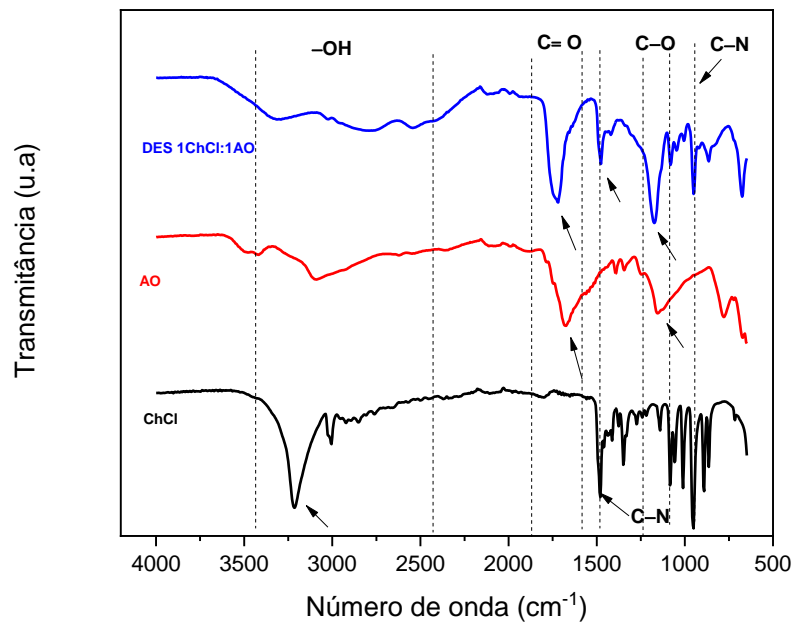
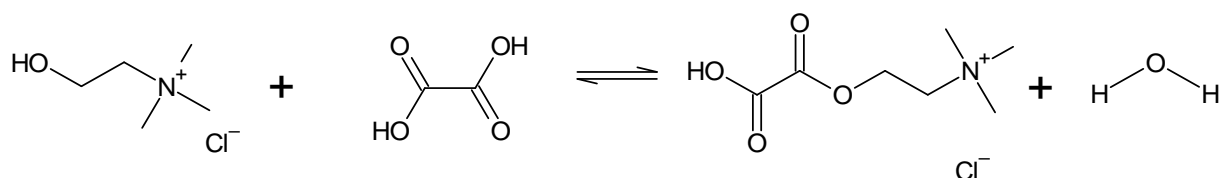


Figura 13 – Mecanismo de formação do DES 1ChCl:1AO



Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 14 apresenta o FT-IR do DES 1ChCl:2G. A discussão sobre o espectro do cloreto de colina é o mesmo discutido anteriormente. Já o glicerol apresenta na região de 3395  $\text{cm}^{-1}$  uma banda referente ao estiramento  $\text{-OH}$  envolvido em ligações de hidrogênio, os dois picos ao lado (2866  $\text{cm}^{-1}$ ) representam o estiramento  $\text{C-H}$ . Em 1058  $\text{cm}^{-1}$  está representado a ligação  $\text{C-O}$ . Em relação ao espectro do DES 1ChCl:2G a banda em 3302  $\text{cm}^{-1}$  demonstra a ligação de hidrogênio formada entre cloreto de colina e glicerol. Em 1036  $\text{cm}^{-1}$  a banda indica o estiramento  $\text{C-O}$  de um álcool primário. A banda em 1479  $\text{cm}^{-1}$  representa a ligação  $\text{C-N}$  indicando que a colina foi preservada (SAHA, DEY e CHAKRABORTY, 2019). Em geral, as bandas observadas foram similares às observadas por Li *et al.* (2020) com apenas alguns pequenos deslocamentos que podem estar associados, uma vez mais, ao teor de água de cada

amostra. Vale mencionar que esses deslocamentos ainda se encontravam dentro dos limites de detecção dos respectivos grupos analisados. O mecanismo de formação desse DES está representado na Figura 15.

Figura 14 – FT-IR dos componentes individuais e do DES 1ChCl:2G

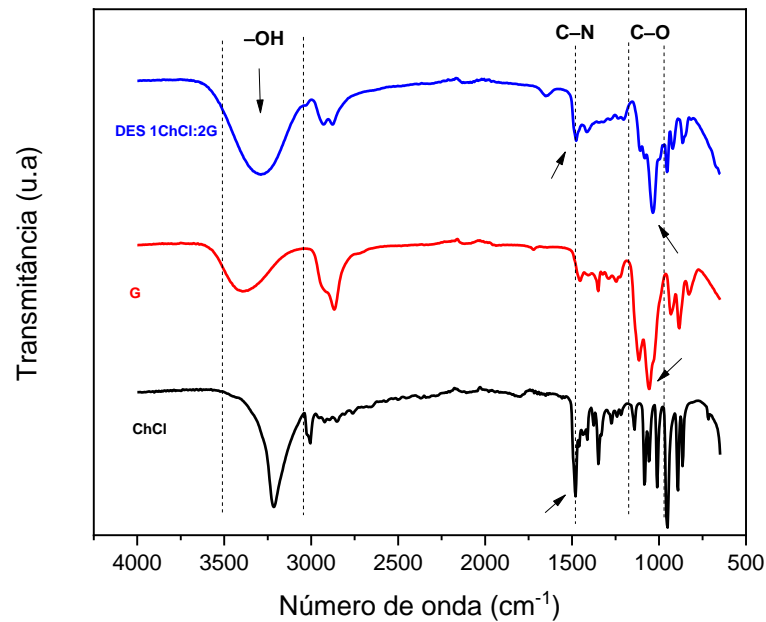
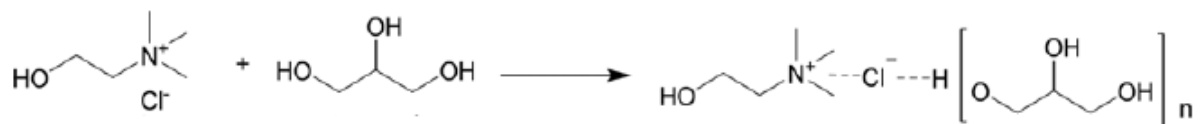


Figura 15 – Mecanismo de formação do DES 1ChCl:2G



Fonte: LI, ZHU e LEI (2015)

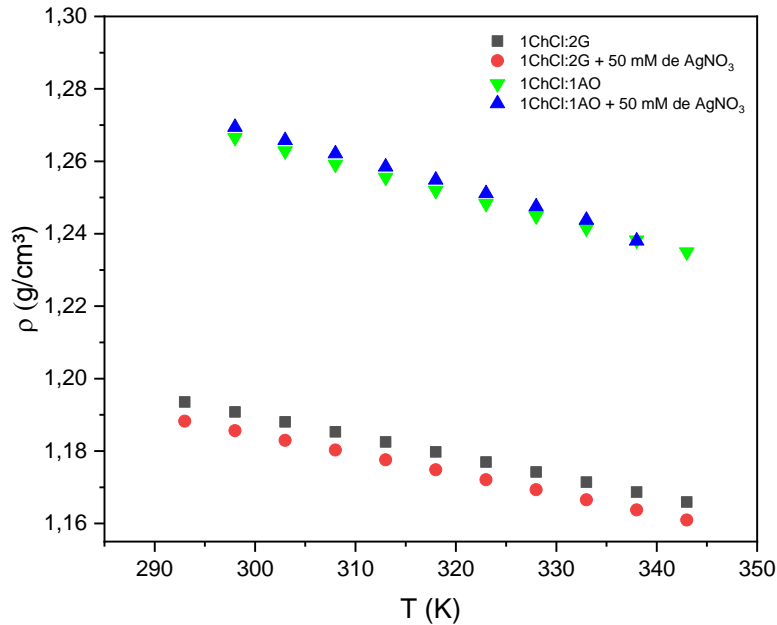
#### 4.2.1 Propriedades termodinâmicas

- Densidade ( $\rho$ )

A Figura 16 mostra os dados de densidade para os sistemas 1ChCl:2G, 1ChCl:2G + 50 mM AgNO<sub>3</sub>, 1ChCl:1AO e 1ChCl:1AO + 50 mM AgNO<sub>3</sub> em que se evidencia o comportamento de um líquido regular, ou seja, a densidade diminui com o aumento da temperatura, de forma linear. Os parâmetros de ajuste da Equação 12 são mostrados na Tabela 6.

$$\rho(T) = AT + B \quad (12)$$

Figura 16 – Densidade dos sistemas 1ChCl:2G, 1ChCl:1AO e suas respectivas soluções com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica

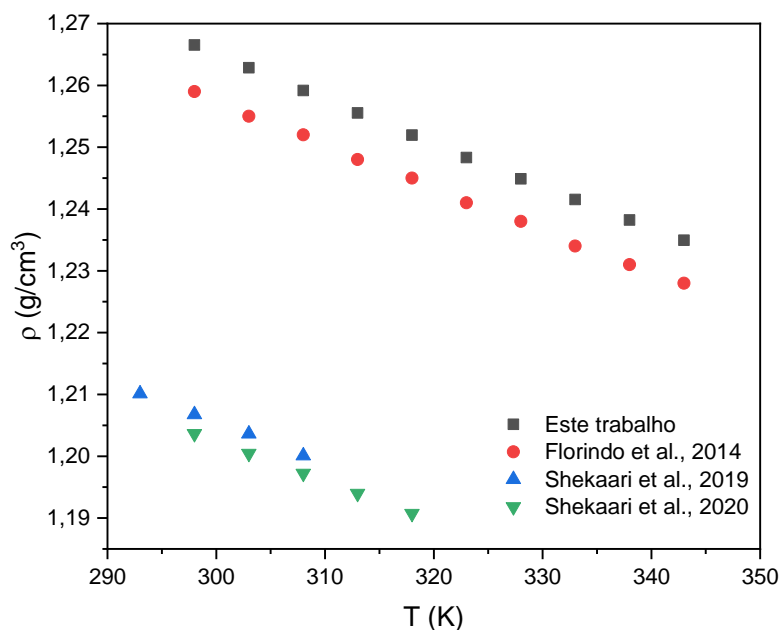


Observa-se que a densidade do DES 1ChCl:1AO é maior do que o DES 1ChCl:2G, de acordo com dados publicados por Florindo *et al.* (2014) para o ácido oxálico o desvio absoluto médio (AAD%) foi de 23% em relação a este trabalho, e Kim Park (2018) para o glicerol com AAD% de 0,039% em relação a este trabalho. No sistema 1ChCl:1AO os dados de densidade que constam na literatura para essa propriedade são bem divergentes, como pode ser observado na Figura 17. A variabilidade dos valores de densidade no sistema 1ChCl:1AO pode ser atribuído principalmente aos diferentes métodos de purificação e secagem das amostras, devido à potência das bombas utilizadas e fonte dos produtos químicos (SHEKAARI *et al.*, 2020). O teor de água nos trabalhos de Shekaari *et al.* (2019) e Shekaari *et al.* (2020) foi de 0,32% enquanto neste trabalho foi de 1,5%, além disso Shekaari *et al.* (2019) usou os reagentes conforme recebido do fabricante diferentemente de Shekaari *et al.* (2020) que submeteu os reagentes a um purificação e secagem que não foram detalhadas, nas duas referências citadas os reagentes foram da marca Merck. Florindo *et al.* (2014) produziu o DES em uma atmosfera de nitrogênio e colocou o cloreto de colina sob vácuo por 2 dias,



apresentando um teor de água de 0,32%, os reagentes foram da Sigma Aldrich. Essas foram as diferenças verificadas que podem explicar as discrepâncias nos resultados dessa propriedade.

Figura 17 – Comparação com a literatura dos valores de densidade medidos para o DES 1ChCl:1AO



A presença de dois átomos de oxigênio desprotonados presentes no ácido oxálico (DLH) faz com que esse DES apresente um menor volume devido às fortes ligações de hidrogênio, quando comparado ao DES formado a partir do glicerol. Desta forma, um menor volume refletirá em um maior valor de densidade. Uma outra explicação pode estar associada ao tamanho da cadeia (JACKSON, ENGEL e VUONG, 2019). Devido ao glicerol apresentar uma cadeia alquílica maior e ramificada a acomodação dessa molécula se torna mais difícil do que para o ácido oxálico. Uma vez que essa molécula não esteja bem acomodada ocorrerá a formação de espaços livre, aumentando o volume molar e acarretando em uma menor densidade. Devido à ocorrência da reação de esterificação no DES à base de ácido oxálico, a disposição das moléculas no volume estará de forma mais compacta, tornando-o mais denso.

Para os dados de densidade não foi observado uma diferença significativa entre os valores medidos para o DES e sua respectiva solução com  $\text{AgNO}_3$ , isso se deve ao fato de ter sido utilizado apenas 50 mM desse sal. No entanto, comportamentos distintos podem ser observados ao adicionar o nitrato de prata ao meio. A adição de  $\text{AgNO}_3$  no DES 1ChCl:1AO acarretou um leve aumento na densidade desse solvente, enquanto a adição de  $\text{AgNO}_3$  no DES

1ChCl:2G promoveu uma diminuição na densidade desse solvente. Indicando que o nitrato de prata proporciona uma predominância de forças intermoleculares atrativas no DES 1ChCl:1AO, com a diminuição do volume e conseqüente aumento de densidade. Já para o DES 1ChCl:2G, induz-se o surgimento de forças repulsivas, aumentando-se o volume e, conseqüentemente, diminuindo a densidade.

Os valores de AAD% (Tabela 6) ilustram um comportamento adequado para os parâmetros ajustados.

Tabela 6 – Parâmetros ajustados da densidade e AAD% para os sistemas 1ChCl:2G, 1ChCl:1AO e suas respectivas soluções com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica

Sistema	A	B	R <sup>2</sup>	AAAD%
1ChCl:2G	$-5,5324 \times 10^{-4}$ $\pm 2,2588 \times 10^{-7}$	1,3557 $\pm 7,1920 \times 10^{-5}$	1,0000	0,0007
1ChCl:2G +50mM de AgNO <sub>3</sub>	$-5,4661 \times 10^{-4}$ $\pm 1,6703 \times 10^{-6}$	1,3486 $\pm 5,3182 \times 10^{-4}$	0,9999	0,0058
1ChCl:1AO	$-7,0349 \times 10^{-4}$ $\pm 5,5014 \times 10^{-6}$	$1,4759 \pm 0,0018$	0,9995	0,0139
1ChCl:1AO +50mM de AgNO <sub>3</sub>	$-7,6064 \times 10^{-4}$ $\pm 1,6138 \times 10^{-5}$	$1,4964 \pm 0,0051$	0,9969	0,0337

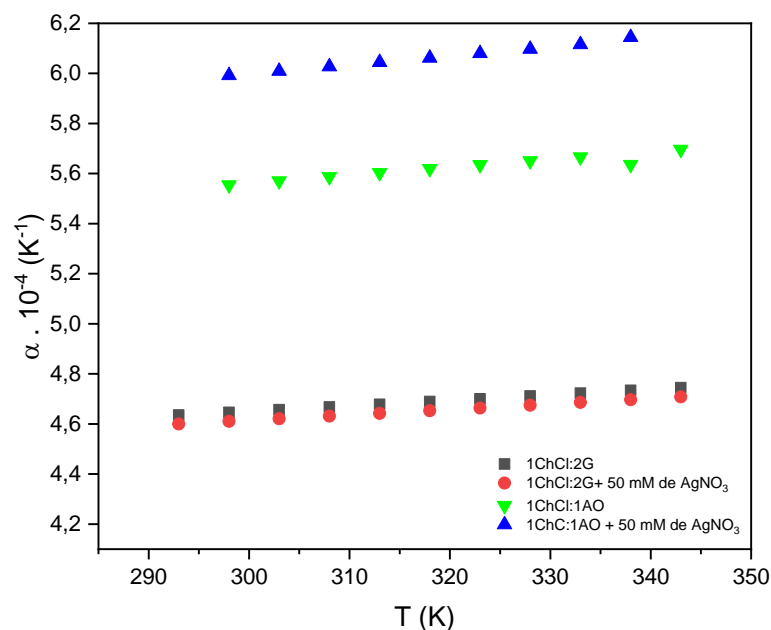
- Coefficiente de expansão térmica ( $\alpha$ )

A Tabela C.1 do **Apêndice C** apresenta os valores de coeficiente de expansão térmica para os DES's 1ChCl:2G, 1ChCl:1AO, e em suas respectivas soluções com nitrato de prata em função da temperatura e a pressão atmosférica. Essa propriedade derivada foi calculada pela Equação 8, que foi apresentada na Seção 2.5. O comportamento obtido para o coeficiente de expansão térmica pode ser visualizado na Figura 18.

Em geral, as soluções tendem a se expandir com o aumento da temperatura já que a energia interna das moléculas aumenta, isso acarreta no aumento do volume livre entre as moléculas, fazendo com que apareçam mais espaços disponíveis para a mesma se expandir. A análise da Figura 18 sugere que embora o DES 1ChCl:1AO seja mais denso, ele apresenta um

maior volume livre para se expandir que o DES 1ChCl:2G. Ainda é possível observar que ao adicionar  $\text{AgNO}_3$  ao DES 1ChCl:2G, a composição estudada teve pouca influência nesta propriedade. Já ao adicionar  $\text{AgNO}_3$  em 1ChCl:1AO, o meio fica aproximadamente 7,9% mais expansível. Esses dados mostram claramente o quanto que cada sistema pode se expandir adicionando uma quantidade pequena – por exemplo 50 mM – de um sal. Além do mais, a escolha do DLH para formação de um DES traz diferenças marcantes nessa propriedade. Do ponto de vista industrial, os projetos de equipamento para utilização de DES 1ChCl:1AO devem ser cuidadosamente projetados haja vista uma expansão em relação a temperatura de quase 8% que pode ocorrer quando se utilizada este solvente eutético.

Figura 18 – Valores calculados para o coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) para 1ChCl:2G, 1ChCl:1AO e suas respectivas soluções com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica



- Velocidade do som (u)

A Figura 19 mostra uma dependência polinomial de segunda ordem da velocidade do som com relação à temperatura, correlacionada pela Equação 13, para o sistema 1ChCl:1AO e respectiva solução com nitrato de prata. Em contrapartida, para o sistema 1ChCl:2G e respectiva solução com  $\text{AgNO}_3$  a dependência foi linear, conforme Equação 14. Os parâmetros ajustados para essa propriedade estão apresentados na Tabela 7.

$$u(T) = AT^2 + BT + C \quad (13)$$

$$u(T) = AT + B \quad (14)$$

Figura 19 – Velocidade do som para os sistemas 1ChCl:2G, 1ChCl:1AO e suas respectivas soluções com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica

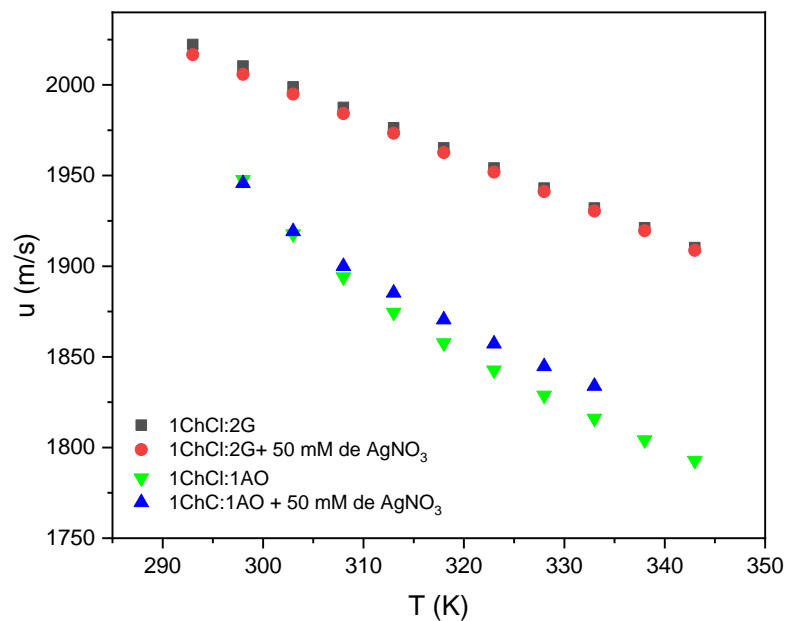


Tabela 7 – Parâmetros ajustados da velocidade do som e AAD% para os sistemas 1ChCl:2G, 1ChCl:1AO e suas respectivas soluções com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica

Sistema	A	B	C	R <sup>2</sup>	AAD%
1ChCl:2G	-2,2342 ± 0,0080	2676,02 ± 2,5441		0,9999	0,0159
1ChCl:2G + 50mM de Ag	-2,1561 ± 0,0013	2648,34 ± 0,4193		1,0000	0,0029
1ChCl:1AO	0,0403 ± 0,0043	-29,17 ± 2,7738	7054,04 ± 443,87	0,9981	0,1029
1ChCl:1AO + 50mM de Ag	0,04061 ± 0,0066	-28,72 ± 4,14751	6894,73 ± 653,65	0,9978	1,0317

A Figura 19 mostra, como esperado, uma relação inversa entre a velocidade do som e a temperatura. Isso é explicado pelo fato de que a viagem das ondas sonoras no meio depende da densidade do mesmo. Logo, se a densidade diminui com o aumento da temperatura é esperado que o mesmo comportamento aconteça com a velocidade do som. Segundo Nowosielski *et al.* (2020), a maioria dos outros DES's apresentam um comportamento linear entre velocidade do som e temperatura. No entanto, para os DES's estudados nesta Dissertação, esse comportamento só foi observado para o sistema 1ChCl:2G, uma vez que para o sistema 1ChCl:1AO a relação foi não-linear.

De acordo com Nowosielski *et al.* (2020), essa propriedade está diretamente relacionada ao tamanho da cadeia alquílica, sendo a estrutura menos compacta a que apresentaria menores valores dessa propriedade. No entanto, nos sistemas estudados neste trabalho observou-se um comportamento contrário, ou seja, a estrutura mais compacta (1ChCl:1AO) foi a que apresentou menores valores para a velocidade do som. Esse comportamento vai ao encontro dos resultados obtidos para o DES 1ChCl:1AO, em que por apresentarem um maior volume livre que o 1ChCl:2G, mais espaços livres estão presentes e, assim, a onda sonora irá se propagar em uma velocidade menor, como será mostrado mais adiante. Shekari *et al.* (2020) estudaram esses dois solventes e também verificaram esse mesmo comportamento, com valores comparativos de AAD% 0,12 % para o DES 1ChCl:2G e AAD% de 0,77% para o DES 1ChCl:1AO. No trabalho de Shekari *et al.* (2020) a relação direta entre velocidade do som e densidade do meio pode ser observada para os DES ChCl:Ureia, ChCl:Etilenoglicol, ChCl:Glicerol, mas este comportamento não foi encontrado para o sistema ChCl:Ácido Oxálico. Vale mencionar que a presença de  $\text{AgNO}_3$  teve influência negligenciável para a velocidade do som, com variações inferiores a 0,6 %.

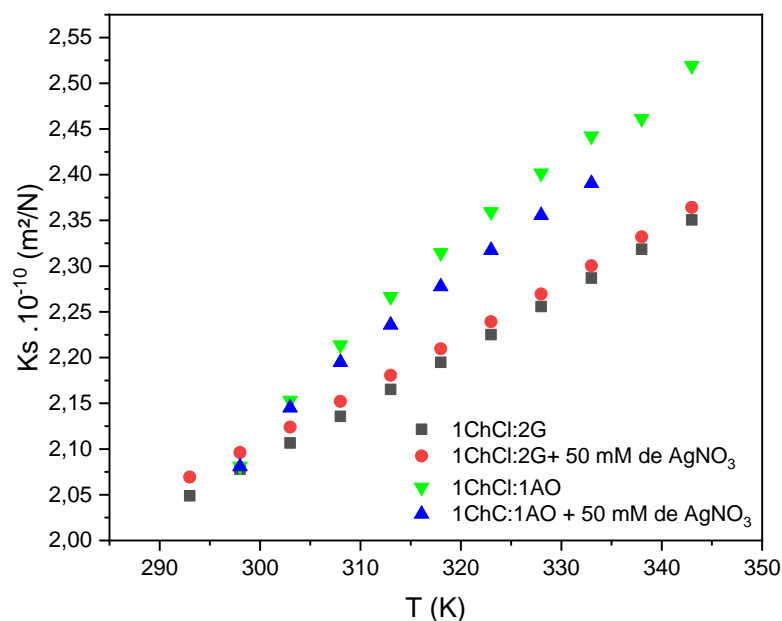
Como está apresentado na Tabela 7, os baixos valores de AAD% indicam uma boa concordância entre os resultados obtidos experimentalmente e os calculados pelo ajuste polinomial, já que foram oriundos de um mesmo conjunto de dados

- Compressibilidade isentrópica ( $K_s$ )

Com base nos dados experimentais de densidade e velocidade do som de cada sistema, calculou-se a compressibilidade isentrópica,  $K_s$  ( $\text{Pa}^{-1}$ )—para os sistemas 1ChCl:2G, 1ChCl:2G e suas respectivas soluções com nitrato de prata. Para tal, utilizou-se a equação de Laplace-Newton, apresentada na Equação 10 da Seção 2.5, cujos resultados são mostrados na Figura 20. Observa-se que o DES 1ChCl:1AO suporta mais o efeito da pressão que o 1ChCl:2G,

isso pode ser justificado pela ação das forças intermoleculares-mais fortes devido à acidez do meio. A solução de nitrato de prata e DES 1ChCl:1AO faz com que o meio perca cerca de 1,4 % no efeito da pressão indicando também uma leve diminuição nos espaços livres, tornando o meio menos compressível. Já a solução de nitrato de prata no DES 1ChCl:2G faz com que o meio ganhe cerca de 0,78% em relação a aplicação de pressão, sugerindo um aumento nos espaços livres, tornando o DES mais compressível.

Figura 20 – Valores calculados de compressibilidade isentrópica para 1ChCl:2G, 1ChCl:1AO e suas respectivas soluções com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica



- Viscosidade

As Figuras 21 e 22 apresentam o comportamento da viscosidade dinâmica ( $\eta$ ) para o DES 1ChCl:2G e 1ChCl:2G + 50 mM de  $\text{AgNO}_3$ , 1ChCl:1AO e 1ChCl:1AO + 50 mM de  $\text{AgNO}_3$ , respectivamente, em função da temperatura e à pressão atmosférica (101,3 kPa). Essa propriedade é geralmente correlacionada em termos da temperatura como uma função exponencial decrescente na forma da expressão de Arrhenius, ou da forma linearizada segundo a Equação 5. Os valores dos parâmetros ajustados para esta equação estão dispostos na Tabela 8.

É observado que o DES 1ChCl:1AO é mais viscoso que o DES 1ChCl:2G, isso é esperado pois as ligações covalentes da reação de esterificação formam uma longa cadeia

alquílica apresentando uma maior superfície de contato com as demais moléculas, tornando-se mais intensas as forças intermoleculares e mais resistente ao escoamento. Tal comportamento não é verificado para o sistema glicerinado pois neste solvente as interações são por meio de ligações de hidrogênio. A escolha do DES 1ChCl:1AO pode trazer restrições a algumas aplicações industriais devido sua alta viscosidade. Por exemplo, no campo da eletroquímica a mobilidade iônica das espécies de interesse é diretamente afetada por esta propriedade. Para que a viscosidade diminuísse, seria necessário a adição de energia na forma de calor, o que do ponto de vista industrial não é tão interessante uma vez que os gastos energéticos seriam maiores.

Devido à viscosidade ser bastante sensível a qualquer impureza do meio, tais como umidade, e teor de pureza dos reagentes, houve diferenças entre os dados deste trabalho e os publicados na literatura. No trabalho de Yadav *et al.* (2014) o valor do AAD% foi de 6,43% para o sistema glicerinado, já para o artigo de Florindo *et al.* (2014) o AAD% foi de aproximadamente 39,00% para o DES à base de ácido oxálico. Essa diferença significativa para o último DES citado, deve-se especialmente ao teor de água que foi de 0,32% na referida literatura e de 1,5% neste trabalho. Como esperado, a adição de  $\text{AgNO}_3$  promoveu uma diminuição da viscosidade pois a adição de uma nova espécie influencia o comportamento da viscosidade a depender do tipo das espécies iônicas, sua alcalinidade, tamanho, e habilidade relativa de formar ligações de hidrogênio (LI *et al.*, 2016). Além disso, a adição do sal aos DES's promove uma diminuição das forças intermoleculares já que o cátion  $\text{Ag}^+$  e o ânion  $\text{NO}_3^-$  tendem a enfraquecer as ligações existentes nos solventes porque estas moléculas tentam formar ligações iônicas com as regiões de carga parcial negativa e carga parcial positiva.

Adotou-se como valor limítrofe satisfatório um AAD% de 5%, tendo em vista que é o erro padrão esperado na Estatística quando são utilizadas regressões de dados. Analisando a Tabela 8 é possível observar que o ajuste entre os valores experimentais e a Equação 5 para o sistema 1ChCl:1AO não apresentou boa concordância, com um AAD% de 8% de desvio. Já outros sistemas apresentaram AAD% menor ou em torno de 5% de desvio.

Figura 21 – Viscosidade para o DES 1ChCl:2G e sua respectiva solução com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica.

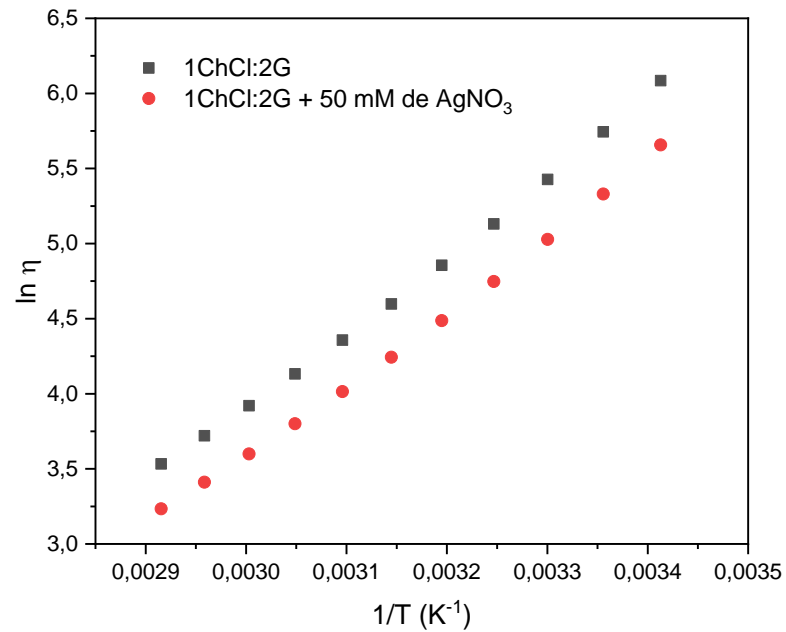


Figura 22 – Viscosidade para o DES 1ChCl:1AO e sua respectiva solução com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica

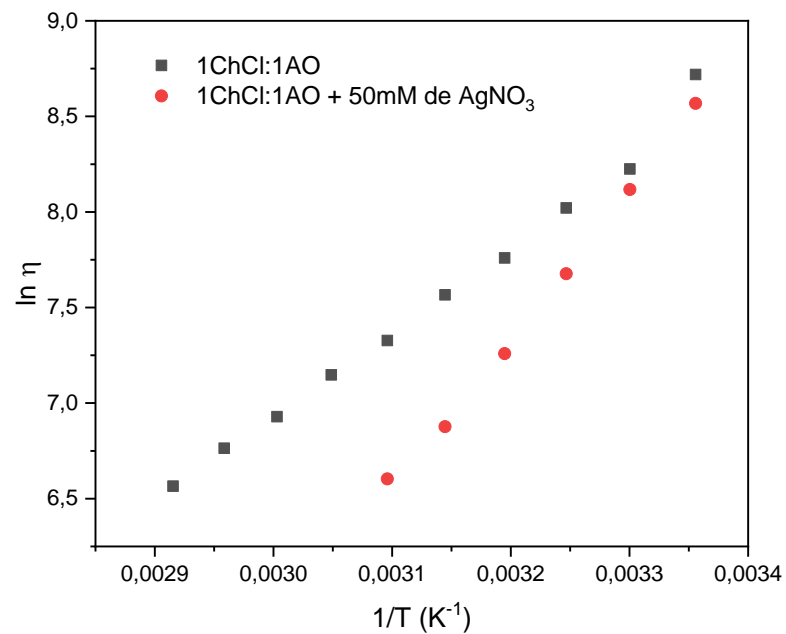




Tabela 8 – Parâmetros ajustados da viscosidade e AAD% para os sistemas 1ChCl:2G, 1ChCl:1AO e suas respectivas soluções com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica

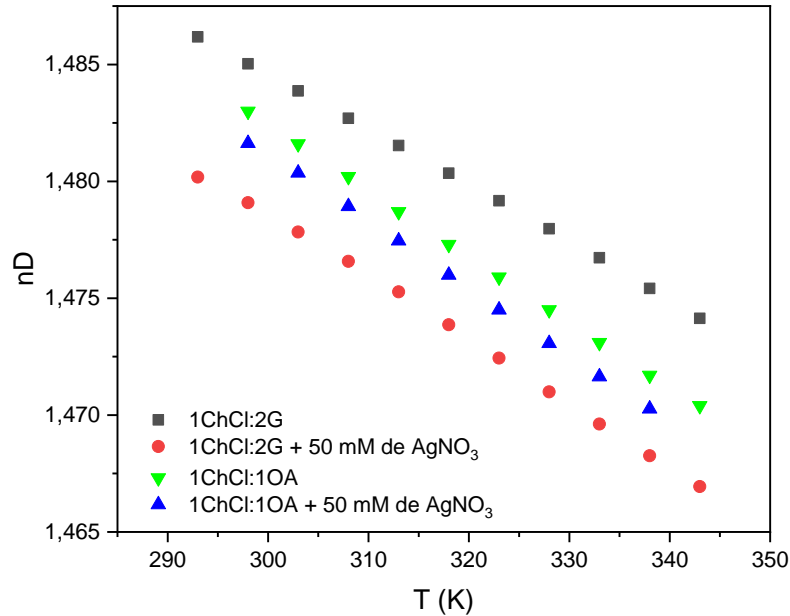
Sistema	$E_A/R$	$\ln(\eta_0)$	$R^2$	AAD%
1ChCl:2G	$5112,36 \pm 83,42$	$-11,43 \pm 0,26$	0,9976	5,4452
1ChCl:2G +50mM de Ag	$4851,16 \pm 81,70$	$-10,97 \pm 0,26$	0,9974	5,1912
1ChCl:1AO	$4619,97 \pm 160,71$	$-6,94 \pm 0,50$	0,9904	8,4506
1ChCl:1AO +50mM de Ag	$7692,63 \pm 215,02$	$-17,28 \pm 0,69$	0,9969	2,6077

- Índice de refração ( $n_D$ )

A Figura 23 apresenta o comportamento do índice de refração ( $n_D$ ) para o DES 1ChCl:2G, 1ChCl:1AO e suas soluções com nitrato de prata em função da temperatura, à pressão atmosférica (101.3 kPa). Segundo Li *et al.* (2016), o índice de refração dos DES diminui linearmente com o aumento da temperatura. Esse comportamento também foi observado para os sistemas aqui estudados, e que foram correlacionados pela Equação 15. Os parâmetros ajustados para esta equação estão dispostos na Tabela 9. O comportamento linear é similar ao que foi observado para densidade desse DES.

$$n_D = AT + B \quad (15)$$

Figura 23 – Índice de refração para 1ChCl:2G, 1ChCl:1AO e suas respectivas soluções com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica



Os valores do  $V_m$ ,  $R_m$  e  $F_m$  para o DES 1ChCl:1AO, 1ChCl:2G e suas respectivas soluções de nitrato de prata estão listados na Tabela C.1 do **Apêndice C**. A refração molar é quase inalterada com a temperatura para o DES, indicando que o volume de “núcleo duro” por mol de molécula permanece constante. Como esperado, os volumes livres molares aumentam com a temperatura, isto é atribuído à diminuição da densidade causada pela expansão térmica do meio que permite uma maior liberdade de movimento para a passagem dos raios de luz (TAYSUN, SERT e ATALA, 2016). Foi possível quantificar o volume livre presente nos solventes, em que o DES 1ChCl:1AO apresentou maiores volumes livre. Essa informação corrobora com as informações qualitativas obtidas pelas propriedades anteriores. Adicionando nitrato de prata a 1ChCl:2G houve um aumento no volume livre sugerindo ligações de hidrogênio menos intensas do que no 1ChCl:1AO em que o nitrato de prata provocou uma diminuição dos espaços livres sugerindo ligações de hidrogênio mais intensas. Do ponto de vista industrial, a análise do volume livre molar traz conclusões importantes associada à solubilidade de diferentes espécies presente em um solvente (FLORINDO *et al.*, 2014). O volume livre é de fundamental interesse pois também está presente em alguns modelos para a fase líquida.

De acordo com os dados de densidade era esperado que o DES 1ChCl:2G apresentasse maiores valores de índice de refração do que o DES 1ChCl:1AO, uma vez que o DES menos denso possibilitaria uma maior passagem dos raios de luz. Tal comportamento pode ser observado. Os dados da literatura para o DES 1ChCl:1AO reportaram valores entre 1,47 e 1,48 (FLORINDO *et al.*, 2014), que estão na mesma ordem de grandeza dos valores encontrados neste trabalho. Já para o DES 1ChCl:2G-, Zagajski Kučan e Rogošić (2019) reportaram valores entre 1,479-1,484 que é o mesmo intervalo encontrado neste trabalho. Ao adicionar nitrato de prata aos DES o índice de refração diminui, pois, uma espécie a mais no meio dificulta a passagem dos raios de luz.

Tabela 9– Parâmetros ajustados do índice de refração e AAD% para os sistemas 1ChCl:2G, 1ChCl:1AO e suas respectivas soluções com nitrato de prata em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica

Sistema	A	B	R <sup>2</sup>	AAD%
1ChCl:2G	$-2,3978 \times 10^{-4}$ $\pm 1,5848 \times 10^{-6}$	$1,5565$ $\pm 5,0458 \times 10^{-4}$	0,9996	0,0045
1ChCl:2G +50mM de Ag	$-2,6940 \times 10^{-4}$ $\pm 2,7493 \times 10^{-6}$	$1,5594$ $\pm 8,7537 \times 10^{-4}$	0,9991	0,0072
1ChCl:1AO	$-2,8145 \times 10^{-4}$ $\pm 1,09091 \times 10^{-6}$	$1,5668$ $\pm 3,4999 \times 10^{-4}$	0,99988	0,00256
1ChCl:1AO +50mM de Ag	$-2,8760 \times 10^{-4}$ $\pm 1,5619 \times 10^{-6}$	$1,5674$ $\pm 4,9710 \times 10^{-4}$	0,9998	0,0032

#### 4.2.2 Estudo eletroquímico

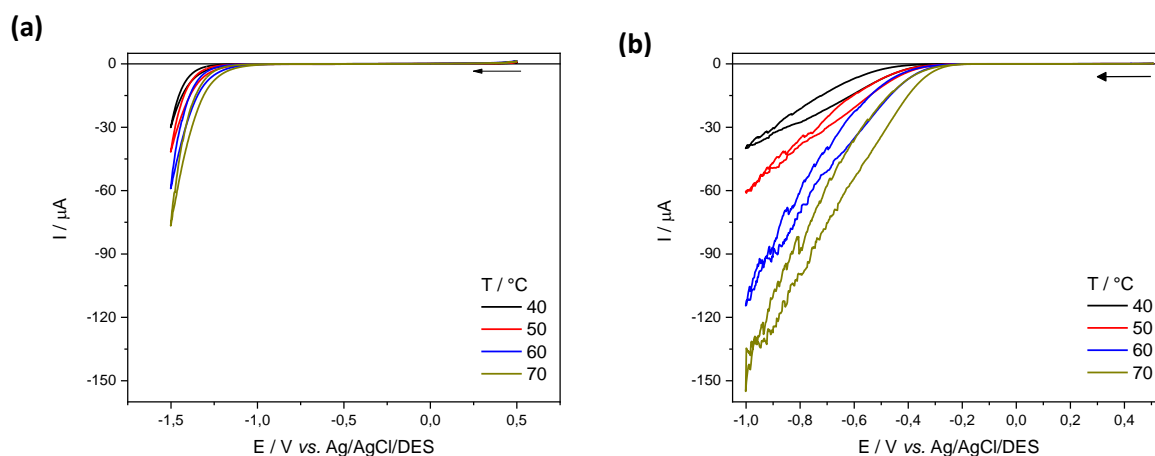
- Voltametria Cíclica

A Figura 24 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para o DES 1ChCl:2G e 1ChCl:1AO sobre substrato de ouro nas temperaturas 40, 50, 60 e 70 °C. A técnica de voltametria cíclica foi realizada nesses meios para verificar se há ocorrência de processos redox referente ao substrato ou ao solvente eutético. O intervalo eletroquímico estabelecido foi de 0,5 V a -1,5 V (1ChCl:2G), 0,5 V a -1,0 V (1ChCl:1AO) e velocidade de varredura de 10 mV·s<sup>-1</sup>.

A partir da análise da Figura 24, é possível verificar que em  $-1,0$  V se inicia o processo de redução do solvente 1ChCl:2G. Para o DES 1ChCl:1AO a redução do solvente inicia em aproximadamente  $-0,3$  V, que é a mesma região observada por Christophe *et al.* (2019) para o DES 1ChCl:1AO. Nessas regiões o aumento na corrente catódica pode ser atribuído à redução do cátion colina ( $\text{Ch}^+$ ) (CONTRANGIU *et al.*, 2016). Para o DES 1ChCl:2G, Figura 24 (a), é observado um leve aumento da corrente em potenciais positivos (aproximadamente em  $0,4$  V) o que está relacionado a reações de oxidação desse solvente. O DES 1ChCl:1AO apresentou maiores valores em módulo de corrente elétrica indicando ser um DES mais reativo, isso pode ser justificado pelo seu menor raio hidrodinâmico – informação apresentada na página 66 – que faz com que as espécies consigam migrar com mais facilidade para o cátodo conduzindo de forma mais eficaz a corrente elétrica

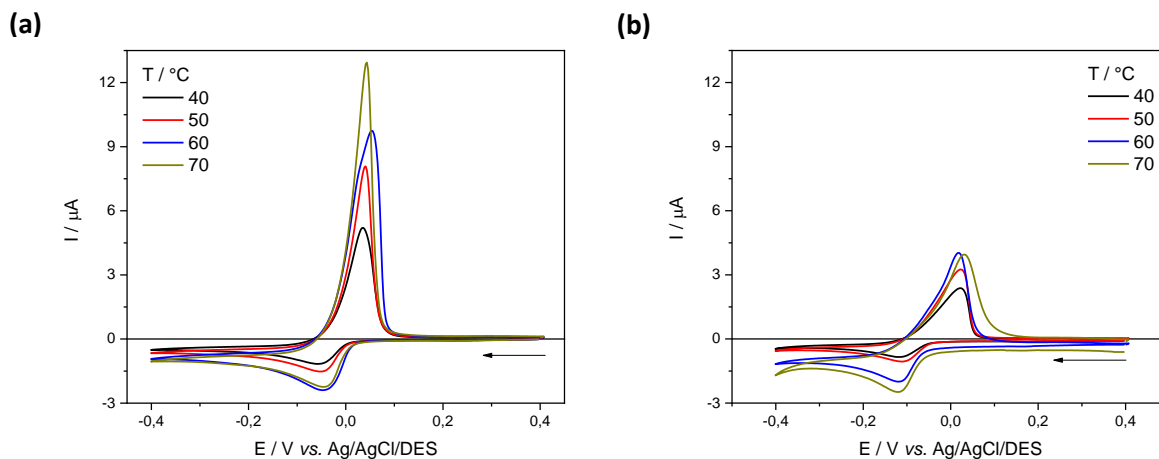
Esses resultados indicam que o DES formado a partir de glicerol apresenta uma maior estabilidade eletroquímica quando comparado ao DES produzido a partir de ácido oxálico, o que pode resultar em maior número de metais que poderiam ser eletrodepositados no DES glicerinado.

Figura 12 – Voltamograma cíclico obtido sobre substrato de ouro a  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (a) DES 1ChCl:2G (b) DES 1ChCl:1AO



Uma vez que o intervalo eletroquímico do DES e a superfície do eletrodo de ouro puderam ser caracterizados eletroquimicamente, verificou-se a influência da temperatura na eletrodeposição/eletrodissolução da prata sobre a superfície do eletrodo de ouro em meio do DES 1ChCl:2G +  $\text{AgNO}_3$   $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e DES 1ChCl:1AO +  $\text{AgNO}_3$   $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  nas temperaturas 40, 50, 60 e  $70^\circ\text{C}$ , no intervalo de  $-0,4$  V a  $0,4$  V, com uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , Figura 25.

Figura 13 – Voltamograma cíclico obtido sobre substrato de ouro a  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (a) para DES 1ChCl:2G +  $\text{AgNO}_3$   $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (b) para DES 1ChCl:1AO +  $\text{AgNO}_3$   $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



A Figura 25 apresenta o comportamento eletroquímico de íons  $\text{Ag}^+$  nos solventes eutéticos 1ChCl:2G e 1ChCl:1AO. Nas Figuras 25-a e 25-b é possível observar que a varredura na direção de potenciais mais negativos produz um processo eletroquímico. O processo de redução da prata ocorre na região de potencial -0,05V a 0,02 V no DES 1ChCl:2G (Figura 25-b), e em -0,11 V a -0,05 V para o DES 1ChCl:1AO (Figura 25-b). O processo de oxidação ocorre na região de aproximadamente 0,04 V no DES 1ChCl:2G (Figura 25-a) e em aproximadamente 0,02 V no DES 1ChCl:1AO (Figura 25-b). A maior intensidade do pico anódico em 1ChCl:2G sugere que nesse meio houve mais espécies prata eletrodepositadas do que no 1ChCl:1AO. No DES 1ChCl:1AO o estudo da prata se realizou em uma região onde já era possível verificar a eletrólise do solvente, isso explica porque na região de carregamento da dupla camada houve o ganho de corrente.

Cojocarú *et al.* (2017) encontraram por volta de -0,4 V a redução da prata no DES 1ChCl:2G que é uma região bem diferente da encontrada neste trabalho. No entanto, as condições experimentais utilizadas por Cojocarú *et al.* (2017) foram diferentes das deste trabalho. A título de exemplo, pode-se citar a velocidade de varredura de  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , carbono vítreo como substrato, concentração de  $\text{AgCl}$  de  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e um maior intervalo eletroquímico, que poderia resultar na eletrólise do solvente.

Christophe *et al.* (2019) encontraram por volta de 0 V a redução da prata no DES 1ChCl:1AO que é uma região um pouco deslocada da encontrada neste trabalho. As condições usadas por Christophe *et al.* (2019) foram diferentes das usadas nesse trabalho, a saber:

velocidade de varredura de  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e a concentração de AgCl de  $0,029 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Uma maior velocidade de varredura pode ter sido a responsável pelo leve deslocamento da região de redução nesse solvente.

O processo de redução está associado à redução das espécies de  $\text{Ag}^+$  a Ag sobre a superfície do eletrodo e o processo de oxidação com a dissolução anódica dos eletrodepósitos de Ag, como mostrado na Equação 16 (ABBOTT *et al.*, 2013; COJUCARO *et al.*, 2017).



O aumento da temperatura leva a um maior número de íons  $\text{Ag}^+$  sofrerem redução, que pode ser observado pelo aumento na intensidade da corrente de pico. Isso é explicado pelo fato de o aumento da temperatura ocasionar uma diminuição na viscosidade e, conseqüentemente, outras propriedades serem afetadas, como por exemplo, a mobilidade iônica e o aumento no coeficiente de difusão (SOUSA *et al.*, 2019).

Verifica-se que com aumento da temperatura não ocorre um deslocamento dos potenciais de redução para regiões menos negativas, uma vez que nessas regiões o gasto energético seria menor. Esse comportamento foi diferente do que o obtido por Sousa *et al.* (2019) no qual a temperatura deslocou o potencial de redução da prata para regiões menos negativa no dois DES formados a partir de etilenoglicol e ureia.

Ao comparar a região de redução da prata nos dois solventes estudados, verifica-se que a prata em 1ChCl:2G conseguiu alcançar redução em uma região de potencial ligeiramente menos negativa ( $-0,05 \text{ V}$  a  $0,02 \text{ V}$ ) quando comparado ao 1ChCl:1AO ( $-0,11 \text{ V}$  a  $-0,05 \text{ V}$ ). Isto pode ser um indicativo de que o DES à base de glicerol apresentaria um menor gasto energético para depositar prata. Algumas características do solvente 1ChCl:AO podem justificar tal comportamento, como a viscosidade do 1ChCl:1AO é maior do que 1ChCl:2G a mobilidade das espécies prata pode estar sendo dificultada. Essa característica do DES 1ChCl:1AO pode explicar o processo de redução em regiões mais negativas do que o 1ChCl:2G.

De modo geral foi visto que o aumento da temperatura favorece o processo de eletrodeposição devido à diminuição da viscosidade e conseqüentemente mais espécies eletrodepositam. Embora a eletrodeposição esteja sendo favorecida com o aumento da temperatura, mais gastos energéticos são empregados ao sistema para que ele alcance a temperatura necessária para o processo.

- Determinação do coeficiente de difusão (D)

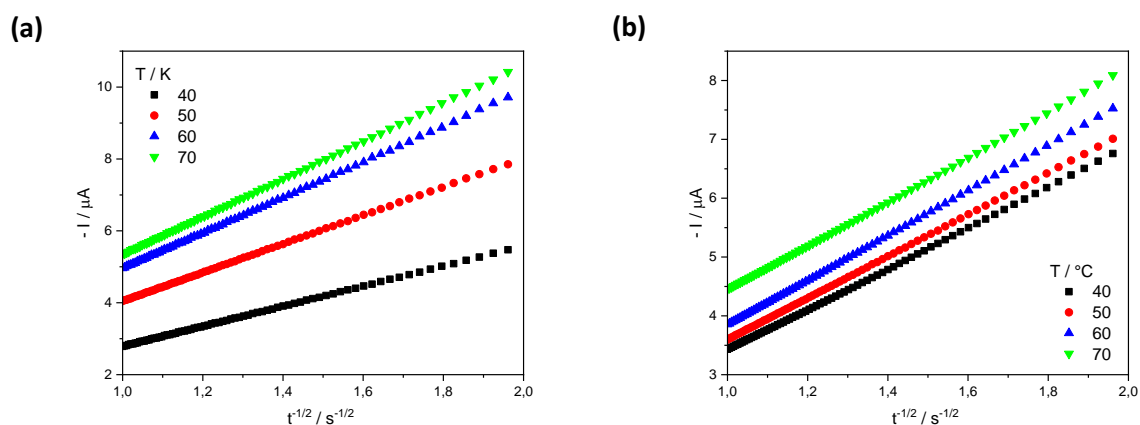
Os valores do coeficiente de difusão (D) da espécie  $\text{Ag}^+$  nos dois DES estudados neste trabalho foram calculados a partir da Equação de Cottrell (Equação 17). A região linear selecionada (controlada por difusão) situava-se entre a carga de dupla camada nas fases iniciais do experimento cronoamperométrico e a eletrodeposição a granel no final desse experimento.

$$I(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (17)$$

em que I é a corrente (A), n o número de elétrons transferidos no processo, F é a constante de Faraday ( $96487 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), A é a área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ), D é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ), C é a concentração da espécie eletroativa ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) e t é o tempo (s).

A Figura 26 apresenta as inclinações de Cottrell para eletrodeposição de Ag no meio 1ChCl:2G e 1ChCl:1AO em diferentes temperaturas. A Tabela 10 apresenta os valores calculados de D para os íons  $\text{Ag}^+$  nos dois meios eutéticos.

Figura 14 – Gráficos de Cottrell obtidas por cronoamperometria sobre ouro nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C, aplicando um potencial de -0,4 V inicialmente por 10 s e em seguida por 60 s. Para todas as inclinações os valores do coeficiente de determinação foram  $\geq 0,99$ . (a) 1ChCl:2G +  $\text{AgNO}_3$  0,05 mol L<sup>-1</sup> (b) 1ChCl:1AO +  $\text{AgNO}_3$  0,05 mol·L<sup>-1</sup>



Uma vez que a corrente eletroquímica aumenta com o aumento da temperatura, a inclinação de Cottrell sobre os pontos experimentais também aumentou em ambos os solventes eutéticos, e este aumento da inclinação é refletido nos valores calculados de D, como se pode ver na Tabela 10.

Os valores calculados de  $D$  indicam que o aumento na temperatura acarreta um maior número do coeficiente de difusão devido à diminuição da viscosidade que possibilita uma maior mobilidade das espécies de  $\text{Ag}^+$ . Em todas as temperaturas analisadas o coeficiente de difusão do íon  $\text{Ag}^+$  no DES 1ChCl:2G foram maiores do que no 1ChCl:1AO.

Os valores do coeficiente de difusão da prata nos dois DES's estudados neste trabalho foram menores do que nos DES's formados por cloreto de colina + etilenoglicol e cloreto de colina + ureia, como foi apresentado por Sousa *et al.* (2019). No entanto, os valores encontrados tanto neste trabalho, como por Sousa *et al.* (2019), estão na ordem de  $10^{-8}$  e  $10^{-7}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivamente, e são muito menores do que os valores encontrados para Ag em meio aquosos ou em líquidos iônicos tradicionais ( $10^{-5}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) (COJOCARU *et al.*, 2017). Isso significa que embora seja possível a eletrodeposição de prata em meio eutético, a espécie se difunde de forma mais lenta do que no meio aquoso ou em LI, o que pode levar a um maior tempo para a espécie eletroativa chegar ao substrato e realizar a eletrodeposição.

Tabela 10 – Coeficiente de difusão ( $D$ ) calculado pela Equação de Cottrell para o íon  $\text{Ag}^+$  em 1ChCl:2G e 1ChCl:1AO em diferentes temperaturas.

	<b>1ChCl:2G</b>	<b>1ChCl:1AO</b>
<b>T (°C)</b>	<b>D (<math>\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}</math>)</b>	<b>D (<math>\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}</math>)</b>
40	$1,747 \times 10^{-8} \pm 2,68 \times 10^{-9}$	$2,702 \times 10^{-8} \pm 9,59 \times 10^{-9}$
50	$3,589 \times 10^{-8} \pm 4,38 \times 10^{-9}$	$2,954 \times 10^{-8} \pm 4,40 \times 10^{-9}$
60	$5,433 \times 10^{-8} \pm 4,45 \times 10^{-9}$	$3,349 \times 10^{-8} \pm 1,35 \times 10^{-9}$
70	$6,287 \times 10^{-8} \pm 3,78 \times 10^{-9}$	$3,565 \times 10^{-8} \pm 3,93 \times 10^{-9}$

A viscosidade do meio reflete sobre o coeficiente de difusão das espécies eletroativas de acordo com a Equação de Stoke-Einstein (Equação 18). As principais limitações desta equação são que moléculas esféricas largas devem estar se difundindo em soluções diluídas (POLING *et al.*, 2001) e que essas largas esferas estejam se movendo em um fluido incompressível (BOCKRIS e REDDY, 2012).

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_h} \quad (18)$$



onde:  $k$  é a constante de Boltzmann e  $r_h$  é o raio hidrodinâmico.

O raio hidrodinâmico calculado pela equação anterior fornece mais uma informação sobre a mobilidade iônica da espécie eletroativa no meio. Esse raio de solvatação estará associado à facilidade ou a dificuldade de migração do íon. Ou seja, quanto maior for o raio de hidrodinâmico, maior será a atmosfera iônica em torno do íon, e menor será a mobilidade iônica do íon na solução (BOCKRIS e REDDY, 2012).

Plotando  $T/\eta$  versus  $D$ , da Equação 18, para os dois sistemas estudados, o raio hidrodinâmico pode ser estimado a partir do coeficiente angular da reta (Apêndice B.10 e B.11). No DES 1ChCl:1AO não foi possível incluir o comportamento para 60 e 70 °C, uma vez que não foi possível a determinação experimental da viscosidade nesta faixa de temperatura, como discutido anteriormente. No 1ChCl:2G o  $R^2$  foi de aproximadamente 0,92 refletindo em uma boa linearidade de ajuste no valor nos valores do raio hidrodinâmico.

Os valores do  $r_h$  para espécie  $Ag^+$  no meio 1ChCl:2G foi 18,31 Å e no meio 1ChCl:1AO foi 7,32 Å. Esses valores são maiores do que o raio iônico dessa espécie em cristais que é 1,15 Å (PAUL *et al.*, 2020). Isso sugere que os íons metálicos dissolvidos estão complexados na solução. Hartley *et al.* (2014) a partir da espectroscopia de absorção de raio-X observaram a formação de complexos  $[AgCl_2]^-$  e  $[AgCl_3]^{2-}$  com raio a partir do átomo absorvedor de 2,48 Å. Essas espécies foram encontradas por meio da dissolução de  $AgNO_3$  nos DES formados por cloreto de colina:etilenoglicol, e cloreto de colina:propilenoglicol. No entanto, os valores encontrados neste trabalho são maiores, indicando que a prata está formando complexo com outras espécies químicas além do  $Cl^-$ .

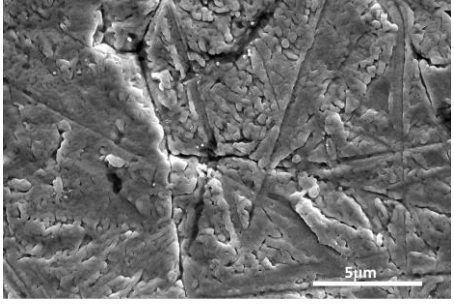
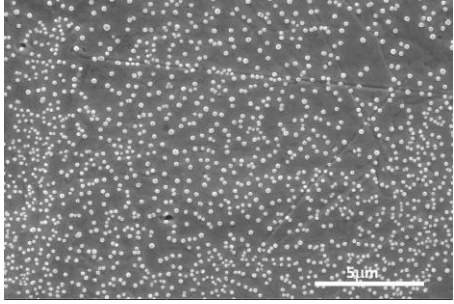
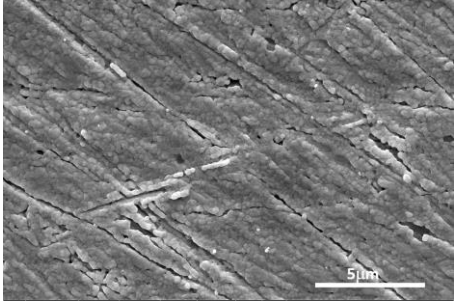
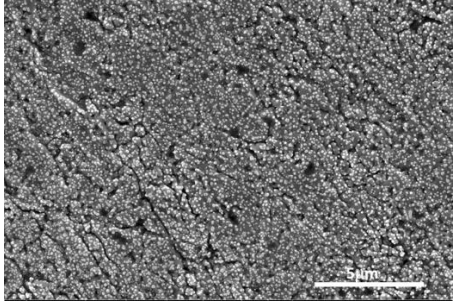
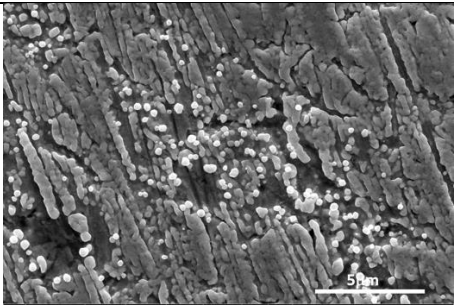
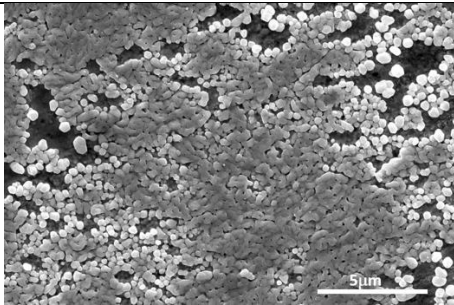
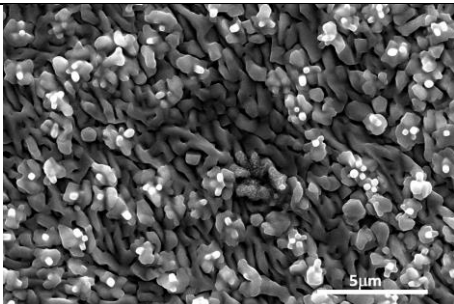
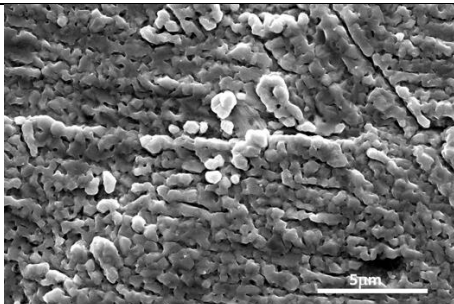
Os valores de  $r_h$  para o DES 1ChCl:2G são maiores que para o DES 1ChCl:1AO. Esse resultado indica que o meio 1ChCl:2G é mais resistivo e que a cinética de eletrodeposição acontecerá mais lentamente pois a espécie iônica está bem solvatada e terá mais dificuldade para se difundir. Também foi observado que com o aumento de 50 para 70°C o meio se torna ainda mais resistivo e que o aumento no raio pode indicar mudança na complexação dos íons  $Ag^+$  (DOS SANTOS *et al.*, 2019).

Já o DES 1ChCl:1AO apresentou menor raio de solvatação indicando que este é um meio menos resistivo e que a cinética de eletrodeposição acontecerá mais rapidamente uma vez que o íon está pouco solvatado.

- Caracterização física dos eletrodepósitos

A Tabela 11 apresenta as imagens (MEV) dos depósitos de Ag sobre a superfície de ouro obtidos pela técnica de cronoamperometria em dois solventes eutéticos 1ChCl:2G e 1ChCl:1AO. O valor de potencial escolhido para deposição foi obtido pela técnica de voltametria cíclica, sendo -0,2 V para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C, e com tempo de deposição de 3600 s para ambos os solventes. Como o objetivo era realizar um estudo comparativo de deposição de Ag em dois solventes eutéticos, não foi escolhido o  $E_{\text{pico}}$  de cada DES e sim um potencial em comum no qual ambos os solventes já tivessem passado pelo  $E_{\text{pico}}$ .

Tabela 11 – MEV dos eletrodepósitos de prata sobre ouro em meio 1ChCl:2G + AgNO<sub>3</sub> 0,05 mol·L<sup>-1</sup> e 1ChCl:1AO + AgNO<sub>3</sub> 0,05 mol·L<sup>-1</sup>, aplicando-se -0,2 V por 3600 s.

T / °C	1ChCl:2G	1ChCl:1AO
40		
50		
60		
70		

Fonte: Própria autora

Em geral, as imagens micrográficas nas quatro temperaturas apresentaram a mesma morfologia. As amostras são constituídas por uma estrutura granular como observado para outros solventes eutéticos (ABBOTT *et al.*, 2013; COJOCARU *et al.*, 2017; SOUSA *et al.*, 2019).

Para o solvente 1ChCl:1AO, existem partículas granulares submicrométricas de Ag sobre o eletrodepósito a granel de Ag, e o seu número aumenta à medida que a temperatura

aumenta. No depósito obtido a 60°C é possível visualizar com clareza que as partículas granulares de Ag cresceram bem próximas umas das outras e ocorre um aumento no tamanho devido à coalescência das partículas de Ag, alguns espaços vazios são observados. Essa morfologia ocorre devido à elevada taxa de deposição de Ag, uma vez que a temperatura permite um maior fluxo de íons de  $\text{Ag}^+$  sobre a superfície do eletrodo. No depósito obtido a 70°C não são observados espaços vazios, apresentando um filme mais espesso de Ag a granel bem como partículas granulares sobre esse filme. Comportamento semelhante foi obtido por Sousa *et al.* (2019) na eletrodeposição de Ag em DES formado de cloreto de colina e etilenoglicol.

No solvente 1ChCl:12G, nos depósitos obtidos a 40 e 50°C é observado um filme fino de Ag a granel que consegue recobrir quase toda a superfície do eletrodo, algumas falhas do próprio eletrodo podem justificar regiões sem o depósito de prata. A formação de partículas granulares sobre o filme foi observada apenas nas temperaturas de 60 e 70°C, em que o número e tamanho dessas partículas aumentaram com o incremento da temperatura. No depósito obtido a 60°C não foi visualizado coalescência dessas partículas e a 70°C é percebido a formação de grãos e flocos de Ag.

## 5 CONCLUSÃO

A análise do FTIR mostrou que o DES 1ChCl:1AO sofre uma reação de esterificação. Houve um descolamento das bandas referentes ao ácido carboxílico como C=O e C–O para regiões características do grupo de ésteres. A adição de nitrato de prata proporcionou uma predominância de forças intermoleculares atrativas em 1ChCl:AO, para 1ChCl:2G, por outro lado, foram verificadas a presença de forças repulsivas. Ao analisar a expansividade térmica é possível verificar que embora 1ChCl:1AO seja mais denso, ele apresenta um volume livre maior para se expandir do que 1ChCl:2G. Ao adicionar  $\text{AgNO}_3$  ao DES 1ChCl:2G, a composição estudada teve pouca influência sobre esta propriedade, mas ao adicionar  $\text{AgNO}_3$  em 1ChCl:1AO, o meio torna-se aproximadamente 7,9% mais expansível. A estrutura mais compacta (1ChCl:1AO) foi a que apresentou os valores mais baixos para a velocidade do som porque apresenta um volume livre superior a 1ChCl:2G e, portanto, a onda sonora propagar-se-á uma velocidade mais baixa, uma vez que é uma onda mecânica. Vale a pena mencionar que a presença do  $\text{AgNO}_3$  teve influência insignificante na velocidade do som, com variações inferiores a 0,6 %. A diferença entre os valores de viscosidade dinâmica publicados na literatura e os encontrados neste trabalho pode estar relacionada com as etapas de preparação e purificação do DES, assim como a percentagem de esterificação alcançada por 1ChCl:1AO. Estes fatores conduzem a um maior teor de água presente nos solventes. Correlacionando os valores de densidade e índice de refração foi possível quantificar o volume livre molar em cada solvente, sendo o 1ChCl:1AO o que mostrou maiores espaços livres na estrutura, embora seja mais compacto do que 1ChCl:2G.

A eletrodeposição da prata no meio 1ChCl:2G e 1ChCl:1AO sobre superfície de ouro foi realizada a temperaturas (313, 323,333 e 343 K). No entanto, a análise do pico anódico indicou que no meio 1ChCl:2G mais espécies prata foram eletrodepositadas. O processo de redução desse metal, em ambos os solventes eutéticos, mostrou um único pico catódico com transferência de um elétron em todas as temperaturas analisadas. A morfologia dos depósitos de prata mostrou uma estrutura granular que com o aumento da temperatura houve uma coalescência destes grãos em 1ChCl:1AO, já no 1ChCl:2G verificou-se com o aumento da temperatura núcleos secundários sobre uma película de prata. Em todas as temperaturas analisadas, o sistema 1ChCl:2G mostrou valores mais elevados do coeficiente de difusão das espécies de prata do que 1ChCl:1AO. Isto sugere que o transporte de massa em 1ChCl:2G encontra uma barreira energética mais elevada em comparação com o eletrólito 1ChCl:1AO. O valor  $r_h$  para a espécie  $\text{Ag}^+$  no meio 1ChCl:2G foi de 18,31 Å e no meio 1ChCl:1OA foi 0,59

Â a 313 K, 1,08 Å a 323 K. O valor  $r_h$  para 1ChCl:2G foi superior ao raio iônico desta espécie em cristais, o que sugere que os íons metálicos dissolvidos estão complexados em solução. Diante do exposto, o sistema 1ChCl:2G apresentou melhores resultados para eletrodeposição da prata do que o sistema 1ChCl:1AO.

## REFERÊNCIAS

- ABBOTT, Andrew P. et al. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains. **Chemical Communications**, n. 19, p. 2010-2011, 2001.
- ABBOTT, Andrew P. et al. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 29, p. 9142-9147, 2004.
- ABBOTT, Andrew P. et al. Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations. **Chemistry—A European Journal**, v. 13, n. 22, p. 6495-6501, 2007.
- ABBOTT, Andrew P. et al. Ligand exchange in ionic systems and its effect on silver nucleation and growth. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 40, p. 17314-17323, 2013.
- ABBOTT, Andrew P.; CAPPER, Glen; GRAY, Stephen. Design of improved deep eutectic solvents using hole theory. **Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry**, v. 7, n. 4, p. 803-806, 2006.
- ALCALDE, Rafael; ATILHAN, Mert; APARICIO, Santiago. On the properties of (choline chloride+ lactic acid) deep eutectic solvent with methanol mixtures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 272, p. 815-820, 2018.
- ARTHUR, Timothy S.; SINGH, Nikhilendra; MATSUI, Masaki. Electrodeposited Bi, Sb and Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> alloys as anodes for Mg-ion batteries. **Electrochemistry Communications**, v. 16, n. 1, p. 103-106, 2012.
- AN, Ni et al. Combined theoretical and experimental study of refractive indices of water–acetonitrile–salt systems. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 119, n. 33, p. 10701-10709, 2015.
- ATKINS, Peter; JONES, Loretta; LAVERMAN, Leroy. *Princípios de Química-: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. **Bookman Editora**, 2018.
- BAHADORI, Laleh et al. Physicochemical properties of ammonium-based deep eutectic solvents and their electrochemical evaluation using organometallic reference redox systems. **Electrochimica Acta**, v. 113, p. 205-211, 2013
- BAHADUR, Indra; DEENADAYALU, Nirmala. Apparent molar volume and apparent molar isentropic compressibility for the binary systems {methyltrioctylammoniumbis (trifluoromethylsulfonyl) imide+ ethyl acetate or ethanol} at different temperatures under atmospheric pressure. **Thermochimica Acta**, v. 566, p. 77-83, 2013.
- BALLANTYNE, Andrew D. et al. Electrochemical deposition of silver and copper from a deep eutectic solvent studied using time-resolved neutron reflectivity. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 819, p. 511-523, 2018.

BENNEMANN, K. H; BROUERS, F ; QUITMANN, D. Ionic Liquids, Molten Salts and Polyelectrolytes. **Springer**, 1982.

BORN, Max; WOLF, Emil. **Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light**. Elsevier, 2013.

BOCKRIS, John O.'M.; REDDY, Amulya KN. **Modern electrochemistry: an introduction to an interdisciplinary area**. Springer Science & Business Media, 2012.

BROWN, Theodore L. et al. **Química: a ciência central**. 13. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2016.

BUČKO, M. et al. Voltammetric response of water in deep eutectic solvent based on choline chloride and urea. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 16, p. H1059-H1065, 2018.

CATRANGIU, Adriana-Simona et al. Diffusion-controlled reduction of  $Sb^{+3}$  and  $Cu^{+2}$  to metals from ionic liquids containing choline chloride. **University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin Series B-Chemistry And Materials Science**, v. 78, n. 1, p. 13-26, 2016.

CHEMAT, Fareeda et al. Effect of l-arginine on the physical properties of choline chloride and glycerol based deep eutectic solvents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 605-611, 2015.

CHEN, Yu; MU, Tiancheng. Application of deep eutectic solvents in biomass pretreatment and conversion. **Green Energy & Environment**, v. 4, n. 2, p. 95-115, 2019.

COJOCARU, A. et al. Electrochemical preparation of Ag nanoparticles involving choline chloride–glycerol deep eutectic solvents. **Bulg. Chem. Commun**, v. 49, p. 194-204, 2017.

CORDEIRO, Rosemary de Matos. **As aglomerações produtivas de calçados, folheados e de jóias do CRAJUBAR (CE): formação, produção, trabalho, implicações socioespaciais**. 2015. Tese (Doutorado em Geografia) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São Paulo.

CHRISTOPHE, Jennifer et al. Cyanide-Free Silver Electrochemical Deposition on Copper and Nickel. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 14, p. D676, 2018.

DOHERTY, Brian; ACEVEDO, Orlando. OPLS force field for choline chloride-based deep eutectic solvents. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 122, n. 43, p. 9982-9993, 2018.

DOS SANTOS, Luis PM et al. Electrodeposition of 1-D tellurium nanostructure on gold surface from choline chloride-urea and choline chloride-ethylene glycol mixtures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 288, p. 111038, 2019.

EL ACHKAR, Tracy; FOURMENTIN, Sophie; GREIGE-GERGES, Hélène. Deep eutectic solvents: An overview on their interactions with water and biochemical compounds. **Journal of Molecular Liquids**, p. 111028, 2019.



- FLORINDO, Catarina et al. Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 10, p. 2416-2425, 2014.
- GAJARDO-PARRA, Nicolás F. et al. Physicochemical properties of choline chloride-based deep eutectic solvents and excess properties of their pseudo-binary mixtures with 1-butanol. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 133, p. 272-284, 2019.
- GARCÍA, Gregorio et al. Deep eutectic solvents: physicochemical properties and gas separation applications. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 4, p. 2616-2644, 2015.
- GAO, Hui, et al. A Dealloying Synthetic Strategy for Nanoporous Bismuth–Antimony Anodes for Sodium Ion Batteries. **ACS nano**, v. 12 n. 4, p. 3568-3577, 2018
- GHANDI, Khashayar. A review of ionic liquids, their limits and applications. **Green and sustainable chemistry**, v. 2014, 2014.
- GHAEDI, Hosein et al. Experimental and prediction of volumetric properties of aqueous solution of (allyltriphenylPhosphonium bromide—Triethylene glycol) deep eutectic solvents. **Thermochimica Acta**, v. 657, p. 123-133, 2017.
- GONTRANI, Lorenzo; PLECHKOVA, Natalia V.; BONOMO, Matteo. In-Depth Physico-Chemical and Structural Investigation of a Dicarboxylic Acid/Choline Chloride Natural Deep Eutectic Solvent (NADES): A Spotlight on the Importance of a Rigorous Preparation Procedure. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 14, p. 12536-12543, 2019.
- GREEF, R. et al. **Instrumental Methods in Electrochemistry**. Nova Iorque: Halsted Press: a division of John Wiley and Sons, 1985.
- HARTLEY, Jennifer M. et al. EXAFS study into the speciation of metal salts dissolved in ionic liquids and deep eutectic solvents. **Inorganic chemistry**, v. 53, n. 12, p. 6280-6288, 2014.
- HEPLER, Loren G. Thermal expansion and structure in water and aqueous solutions. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 47, n. 24, p. 4613-4617, 1969.
- HIRSCHFELDER, Joseph O. et al. Molecular theory of gases and liquids. New York: Wiley, 1964.
- HSIEH, Li-Ying et al. Electrodeposition of bismuth in a choline chloride/ethylene glycol deep eutectic solvent under ambient atmosphere. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 9, p. D331-D338, 2018.
- HU, Yu-Feng et al. The molecular characteristics dominating the solubility of gases in ionic liquids. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3802-3823, 2011.
- JACKSON, Marcus; ENGEL, Robert R.; VUONG, Luat T. Role of Heat Expansion with a Series of Ionic Liquids: The Case for Isochoric Thermoelectric Generators and Minimal Steric Repulsion. **Entropy**, v. 21, n. 11, p. 1086, 2019.

JABLONSKY, Michal et al. Long-term isothermal stability of deep eutectic solvents. **BioResources**, v. 13, n. 4, p. 7545-7559, 2018.

KISSINGER, Peter T.; HEINEMAN, William R. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 9, p. 702, 1983.

KIM, Ki-Sub; PARK, Byung Heung. Volumetric properties of solutions of choline chloride+ glycerol deep eutectic solvent with water, methanol, ethanol, or iso-propanol. **Journal of Molecular Liquids**, v. 254, p. 272-279, 2018.

KORETSKY, Milo D. Termodinâmica para engenharia química. **Rio de Janeiro, LTC**, 2007.

KUDDUSHI, Muzammil et al. Understanding the peculiar effect of water on the physicochemical properties of choline chloride based deep eutectic solvents theoretically and experimentally. **Journal of Molecular Liquids**, v. 278, p. 607-615, 2019.

KUMARI, Pooja et al. Highly efficient & stable Bi & Sb anodes using lithium borohydride as solid electrolyte in Li-ion batteries. **RSC Advances**, v. 9, n. 23, p. 13077-13081, 2019.

LAGALANTE, Anthony F.; SPADI, Melanie; BRUNO, Thomas J. Kamlet– Taft Solvatochromic Parameters of Eight Alkanolamines. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 45, n. 2, p. 382-385, 2000.

LAPEÑA, David et al. The NADES glyceline as a potential Green Solvent: A comprehensive study of its thermophysical properties and effect of water inclusion. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 128, p. 164-172, 2019.

LERON, Rhoda B.; WONG, David Shan Hill; LI, Meng-Hui. Densities of a deep eutectic solvent based on choline chloride and glycerol and its aqueous mixtures at elevated pressures. **Fluid phase equilibria**, v. 335, p. 32-38, 2012.

LERON, Rhoda B.; SORIANO, Allan N.; LI, Meng-Hui. Densities and refractive indices of the deep eutectic solvents (choline chloride+ ethylene glycol or glycerol) and their aqueous mixtures at the temperature ranging from 298.15 to 333.15 K. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 4, p. 551-557, 2012.

LI, Guobing et al. New levulinic acid-based deep eutectic solvents: synthesis and physicochemical property determination. **Journal of Molecular Liquids**, v. 222, p. 201-207, 2016.

LI, Zhiheng et al. Insight into effective denitrification and desulfurization of liquid fuel with deep eutectic solvents: an innovative evaluation criterion to filtrate extractants using the compatibility index. **Green Chemistry**, v. 20, n. 13, p. 3112-3120, 2018.

LI, Peiyi et al. Preparation of cellulose nanofibrils from okara by high pressure homogenization method using deep eutectic solvents. **Cellulose**, v. 27, n. 5, p. 2511-2520, 2020.

LI, Guizhen; ZHU, Tao; LEI, Yingjie. Choline chloride-based deep eutectic solvents as additives for optimizing chromatographic behavior of caffeic acid. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 10, p. 2103-2108, 2015.

Literatura Via Farma. Disponível em <  
<http://sistema.boticamagistral.com.br/app/webroot/img/files/%C3%81cido-Mand%C3%A9lico.pdf>> Acesso em 14 de dezembro de 2020

LISBOA, Alexandre; BARIN, Claudia Smaniotto. Eletrodeposição de Ligas Metálicas Nobres para Fabricação de Jóias e Jóias Folheadas. **UNOPAR Científica Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 8, n. 1, 2009.

MAGALHÃES, Jucelio Gobi. Estudo experimental do volume molar em excesso de soluções líquidas binárias contendo clorofórmio e animes a diferentes temperaturas e a pressão atmosférica. 2007. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

MANO, Francisca et al. Production of electrospun fast-dissolving drug delivery systems with therapeutic eutectic systems encapsulated in gelatin. **Aaps Pharmscitech**, v. 18, n. 7, p. 2579-2585, 2017.

MJALLI, Farouq S.; JABBAR, Nabil M. Abdel. Acoustic investigation of choline chloride based ionic liquids analogs. **Fluid Phase Equilibria**, v. 381, p. 71-76, 2014.

MORAES, Adriano Rodrigues de. Eletrodeposição e caracterização de sistemas granulares híbridos metal ferromagnético-semicondutores ZnSe: Fe e ZnSe: Co. 2002. Dissertação (Mestrado em Física) - Faculdade de Ciências Econômicas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002. Acesso em: 05 de outubro de 2019.

NANETTI, Antonio. Uso de ácido oxálico y otros productos de origen natural para el control de Varroa, Pros y Contras. **Agro sur**, v. 35, n. 1, p. 48-50, 2007.

NOWOSIELSKI, Bartosz et al. Experimental and predicted physicochemical properties of monopropylamine-based deep eutectic solvents. **Journal of Molecular Liquids**, p. 113110, 2020.

OMAR, Karzan A.; SADEGHI, Rahmat. Novel ninhydrin-based deep eutectic solvents for amino acid detection. **Journal of Molecular Liquids**, v. 303, p. 112644, 2020.

ORZECH, Marcin W. et al. Synergic effect of Bi, Sb and Te for the increased stability of bulk alloying anodes for sodium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 44, p. 23198-23208, 2017.

PACHECO, Wagner Felipe et al. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013. Acesso em: 05 de outubro de 2019.

PAIVA, Alexandre et al. Natural deep eutectic solvents—solvents for the 21st century. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 5, p. 1063-1071, 2014.

PHAM, Thi Phuong Thuy; CHO, Chul-Woong; YUN, Yeoung-Sang. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review. **Water research**, v. 44, n. 2, p. 352-372, 2010.

PAUL, Sumana et al. Enhanced Photophysical Properties of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/AgBiS<sub>2</sub> Nanoheterostructures Synthesized via Ag (I) Cation Exchange Mediated Transformation of Binary Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2020.

POLING, Bruce E. et al. The properties of gases and liquids. New York: Mcgraw-hill, 2001.

POPESCU, A. M.; DONATH, C.; CONSTANTIN, V. Density, viscosity and electrical conductivity of three choline chloride based ionic liquids. **Bulg. Chem. Commun**, v. 46, n. 3, p. 452-457, 2014.

RAYÉE, Quentin; DONEUX, Thomas; BUESS-HERMAN, Claudine. Underpotential deposition of silver on gold from deep eutectic electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 237, p. 127-132, 2017.

REDLICH, Otto; MEYER, Diane M. The molal volumes of electrolytes. **Chemical Reviews**, v. 64, n. 3, p. 221-227, 1964.

RODRIGUES, Antônio. Ministério Pública firma TAC com empresas produtoras de bijuterias e joias em Juazeiro do Norte. **Diário do Nordeste**, Fortaleza, 19 out. 2016. Disponível em: <<http://blogs.diariodonordeste.com.br/cariri/cidades/juazeiro-do-norte/ministerio-publica-firma-tac-com-empresas-produtoras-de-bijuterias-e-joias-em-juazeiro-do-norte/12927>>. Acesso em: 2 abr. 2020.

RODRIGUEZ RODRIGUEZ, Nerea et al. Degradation of deep-eutectic solvents based on choline chloride and carboxylic acids. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 13, p. 11521-11528, 2019.

SADEGHI, Rahmat; SHEKAARI, Hemayat; HOSSEINI, Rahim. Effect of alkyl chain length and temperature on the thermodynamic properties of ionic liquids 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide in aqueous and non-aqueous solutions at different temperatures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 41, n. 2, p. 273-289, 2009.

SAHA, Suman Kumar; DEY, Suhrita; CHAKRABORTY, Runu. Effect of choline chloride-oxalic acid based deep eutectic solvent on the ultrasonic assisted extraction of polyphenols from Aegle marmelos. **Journal of Molecular Liquids**, v. 287, p. 110956, 2019.

SANTOS, M. S.; YAMANAKA, H. T.; PACHECO, C. E. M. P. **Bijuterias**. São Paulo: CETESB, 2005. Disponível em: <<http://www.crq4.org.br/downloads/bijuterias.pdf>>. Acesso em: 2 abr. 2020.

SAS, Olalla González et al. Physical properties of the pure deep eutectic solvent, [ChCl]:[Lev](1: 2) DES, and its binary mixtures with alcohols. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 61, n. 12, p. 4191-4202, 2016.

SHAFIE, Muhammad Hakimin; YUSOF, Rizana; GAN, Chee-Yuen. Synthesis of citric acid monohydrate-choline chloride based deep eutectic solvents (DES) and characterization of their physicochemical properties. **Journal of Molecular Liquids**, v. 288, p. 111081, 2019.

SHAHBAZ, K. et al. Prediction of deep eutectic solvents densities at different temperatures. **Thermochimica acta**, v. 515, n. 1-2, p. 67-72, 2011.

SHAHBAZ, K. et al. Densities of ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents: Prediction using artificial intelligence and group contribution techniques. **Thermochimica Acta**, v. 527, p. 59-66, 2012.

SHANNON, Matthew S. et al. Free volume as the basis of gas solubility and selectivity in imidazolium-based ionic liquids. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 51, n. 15, p. 5565-5576, 2012.

SHEKAARI, Hemayat; ARMANFAR, Elnaz. Apparent molar volumes and expansivities of aqueous solutions of ionic liquids, 1-alkyl-3-methylimidazolium alkyl sulfate at T=(298.15–328.15) K. **Fluid phase equilibria**, v. 303, n. 2, p. 120-125, 2011.

SHEKAARI, Hemayat et al. Volumetric and compressibility properties for aqueous solutions of choline chloride based deep eutectic solvents and Prigogine–Flory–Patterson theory to correlate of excess molar volumes at T=(293.15 to 308.15) K. **Journal of Molecular Liquids**, v. 289, p. 111077, 2019.

SHEKAARI, Hemayat et al. Compatibility of sustainable solvents ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate in some choline chloride based deep eutectic solvents: thermodynamics study. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 141, p. 105961, 2020.

SHEKAARI, Hemayat; ZAFARANI-MOATTAR, Mohammed Taghi; MOHAMMADI, Behrouz. Liquid-liquid equilibria and thermophysical properties of ternary mixtures {(benzene/thiophene)+ hexane+ deep eutectic solvents}. **Fluid Phase Equilibria**, v. 509, p. 112455, 2020.

SHEKAARI, Hemayat; ZAFARANI-MOATTAR, Mohammed Taghi; MOKHTARPOUR, Masumeh. Experimental determination and correlation of acetaminophen solubility in aqueous solutions of choline chloride based deep eutectic solvents at various temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 462, p. 100-110, 2018.

SHEKAARI, Hemayat et al. Effect of choline chloride/ethylene glycol or glycerol as deep eutectic solvents on the solubility and thermodynamic properties of acetaminophen. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 1222-1235, 2018.

SHISHOV, Andrey et al. Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review. **Microchemical Journal**, v. 135, p. 33-38, 2017.

SILVA, Renê Chagas da et al. Ligas amorfas de CoP eletrodepositadas: propriedades magnéticas e morfológicas. 2004. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SIMKA, Wojciech; PUSZCZYK, Dagmara; NAWRAT, Ginter. Electrodeposition of metals from non-aqueous solutions. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 23, p. 5307-5319, 2009.

SMITH, Emma L.; ABBOTT, Andrew P.; RYDER, Karl S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. **Chemical reviews**, v. 114, n. 21, p. 11060-11082, 2014.

SOROURADDIN, Saeed Mohammad et al. Development of an air-assisted liquid-liquid microextraction method based on a ternary solidified deep eutectic solvent in extraction and preconcentration of Cd (II) and Zn (II) ions. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, p. 1-14, 2019.

SOROURADDIN, Saeed Mohammad; FARAJZADEH, Mir Ali; DASTOORI, Hossein. Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method based on a ternary deep eutectic solvent as chelating agent and extraction solvent for preconcentration of heavy metals from milk samples. **Talanta**, v. 208, p. 120485, 2020

SOUSA, Natalia G. et al. One-step preparation of silver electrodeposits from non-aqueous solvents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 288, p. 111091, 2019.

TAYSUN, M. Bengi; SERT, Emine; ATALAY, Ferhan S. Physical properties of benzyl trimethyl ammonium chloride based deep eutectic solvents and employment as catalyst. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 845-852, 2016.

TICIANELLI, Edson Antonio; GONZALEZ, Ernesto Rafael. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2.ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005.

TOME, Luciana IN et al. Deep eutectic solvents for the production and application of new materials. **Applied Materials Today**, v. 10, p. 30-50, 2018.

URCEZINO, Amanda da Silva Cardoso. Eletrodeposição de Níquel e Ligas Níquel-Ferro em Solventes Eutéticos Baseados em Cloreto de Colina. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

DE VISSER, Cees et al. Some properties of binary aqueous liquid mixtures. Apparent molar volumes and heat capacities at 298.15 K over the whole mole fraction range. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 74, p. 1159-1169, 1978.

VANDA, Henni et al. Green solvents from ionic liquids and deep eutectic solvents to natural deep eutectic solvents. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21, n. 6, p. 628-638, 2018.

VERCHER, Ernesto et al. Apparent molar volumes of lithium chloride in 1-propanol+ water in the temperature range from 288.15 to 318.15 K. **Fluid phase equilibria**, v. 209, n. 1, p. 95-111, 2003.

VILELA, Rodolfo Andrade de Gouveia; FERREIRA, Marcos Antonio Libardi. Nem tudo brilha na produção de jóias de Limeira-SP. **Production**, v. 18, n. 1, p. 183-194, 2008.

Wang, J.; **Analytical Electrochemistry**, 2a. ed., Wiley-VCH: New Jersey, 2000.

WANG, Huaiyou et al. Physical–chemical properties of nickel analogs ionic liquid based on choline chloride. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 2, p. 1779-1785, 2014.

WANG, Binshen et al. Are ionic liquids chemically stable?. **Chemical reviews**, v. 117, n. 10, p. 7113-7131, 2017.

WANG, Jue, et al. In situ alloying strategy for exceptional potassium ion batteries. **ACS nano**, v. 13, n. 3, p. 3703-3713, 2019.

WILHELM, E.; LETCHER, T. M. **Volume properties**: liquids, solutions and vapours. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2014.

XIE, Hezhen et al. Sn–Bi–Sb alloys as anode materials for sodium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 20, p. 9661-9670, 2017.

YADAV, Anita et al. Densities and dynamic viscosities of (choline chloride+ glycerol) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range (283.15–363.15) K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 367, p. 135-142, 2014.

YADAV, Anita et al. Densities of aqueous mixtures of (choline chloride+ ethylene glycol) and (choline chloride+ malonic acid) deep eutectic solvents in temperature range 283.15–363.15 K. **Thermochimica acta**, v. 600, p. 95-101, 2015.

ZAGAJSKI KUČAN, Kristina; ROGOŠIĆ, Marko. Purification of motor fuels by means of extraction using deep eutectic solvent based on choline chloride and glycerol. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 94, n. 4, p. 1282-1293, 2019.

ZAFARANI-MOATTAR, Mohammed Taghi; SHEKAARI, Hemayat. Apparent molar volume and isentropic compressibility of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide in water, methanol, and ethanol at T=(298.15 to 318.15) K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, n. 10, p. 1029-1035, 2005.

ZHANG, Qinghua et al. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 21, p. 7108-7146, 2012.

ZHAO, Yubao; MANTHIRAM, Arumugam. High-capacity, high-rate Bi–Sb alloy anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 8, p. 3096-3101, 2015

APÊNDICE A – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO DES 1 CLORETO DE  
COLINA : 1 ÁCIDO MALÔNICO E DE SUAS RESPECTIVAS SOLUÇÕES COM  $\text{Bi}^{3+}$ ,  
 $\text{Sb}^{3+}$  E A LIGA BiSb.



Tabela A.1 – Propriedades físico-químicas do DES 1ChCl:1ML e de suas respectivas soluções com  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  e a liga BiSb a 1atm.

<b>DES (1ChCl:1ML)</b>				
<b>T / K</b>	<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>u (m/s)</b>	<b>n<sub>D</sub></b>	<b><math>\eta</math> (mPa.s)</b>
298	1,230761	1916,40	1,48047	1217,25
303	1,227709	1905,38	1,47926	883,76
308	1,224585	1896,25	1,47806	655,35
313	1,221585	1888,21	1,47689	490,02
318	1,218596	1880,76	1,47570	380,73
323	1,215502	1873,40	1,47449	301,59
<b>DES (1ChCl:1ML) + 0,02 mol L<sup>-1</sup> de SbCl<sub>3</sub></b>				
<b>T / K</b>	<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>u (m/s)</b>	<b>n<sub>D</sub></b>	<b><math>\eta</math> (mPa.s)</b>
298	1,231310	1915,44	1,480675	1110,85
303	1,228241	1902,34	1,47948	788,63
308	1,225067	1890,61	1,47828	572,37
313	1,222018	1880,40	1,47709	424,22
318	1,218916	1871,72	1,47589	320,85
323	1,215149	1864,77	1,47467	247,29
<b>DES (1ChCl:1ML) + 0,02 mol L<sup>-1</sup> de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. 5 H<sub>2</sub>O</b>				
<b>T / K</b>	<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>v (m/s)</b>	<b>n<sub>D</sub></b>	<b><math>\eta</math> (mPa.s)</b>

*Continuação*

298	1,231449	1913,99	1,484394	1066,90
303	1,228362	1901,68	1,479635	760,43
308	1,225155	1890,52	1,478465	554,69
313	1,221908	1880,79	1,477249	414,34
318	1,218230	1871,58	1,476060	317,04
323	1,212555	1862,65	1,474860	247,75

**DES (1ChCl:1ML) + 0,02 mol L<sup>-1</sup> de BiSb**

<b>T / K</b>	<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>v</math> (m/s)</b>	<b><math>n_D</math></b>	<b><math>\eta</math> (mPa.s)</b>
298	1,233020	1914,36	1,481240	955,07
303	1,229694	1899,90	1,480060	681,19
308	1,226526	1887,31	1,478850	496,46
313	1,223490	1875,51	1,477640	369,09
318	1,220447	1864,26	1,476420	279,80
323	1,217339	1853,48	1,475190	215,41

APÊNDICE B – VOLTAMETRIAS CÍCLICAS DO  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{BiSb}$  NO SOLVENTE  
EUTÉTICO (1 CLORETO DE COLINA : 1 ÁCIDO MALÔNICO)

Figura B.1 – Voltametria Cíclica do DES 1ChCl:1ML a 25°C

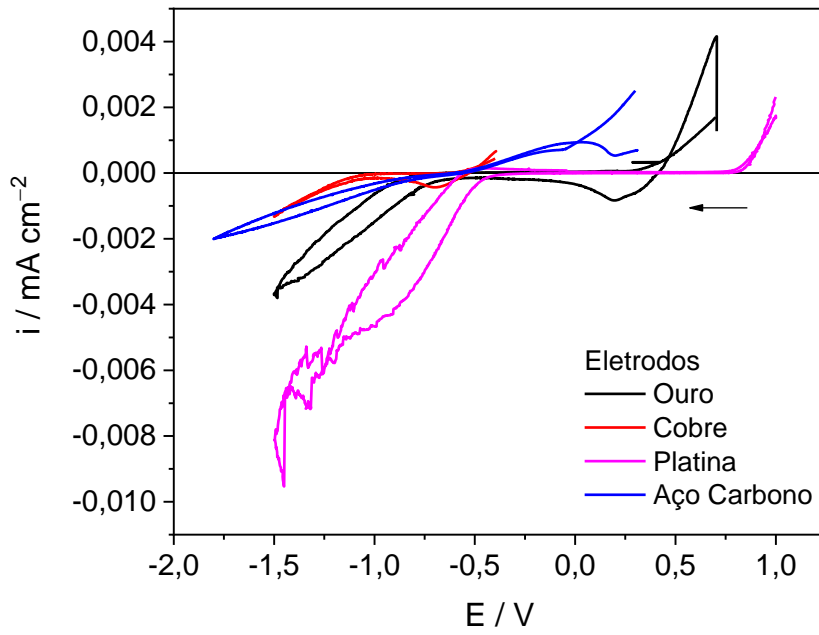


Figura B.2 – Voltametria Cíclica do  $\text{Bi}^{3+}$  no DES 1ChCl:1ML com  $E_{\text{inv}} = -1,0 \text{ V}$  sobre Pt.

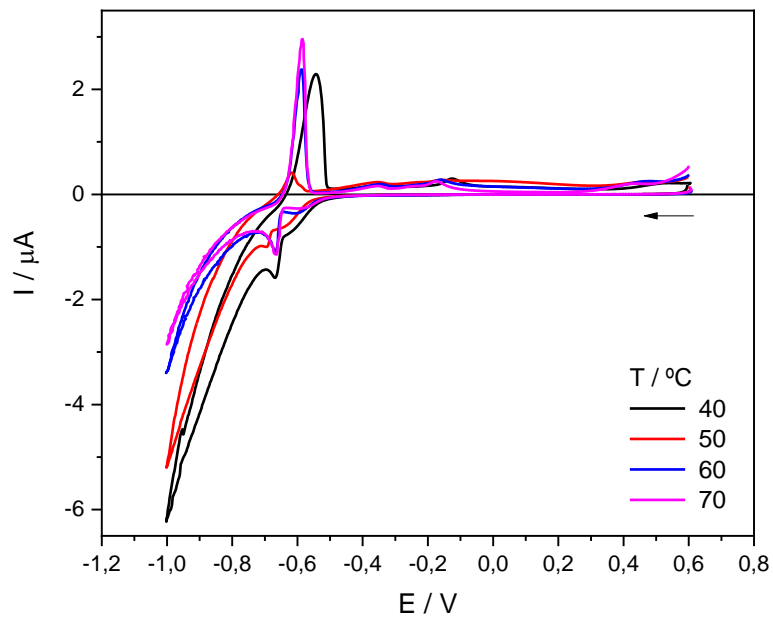


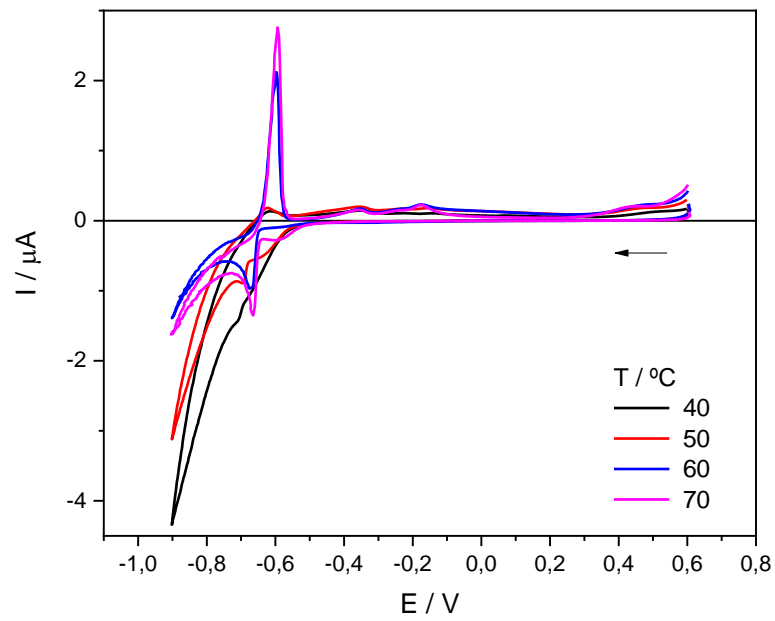
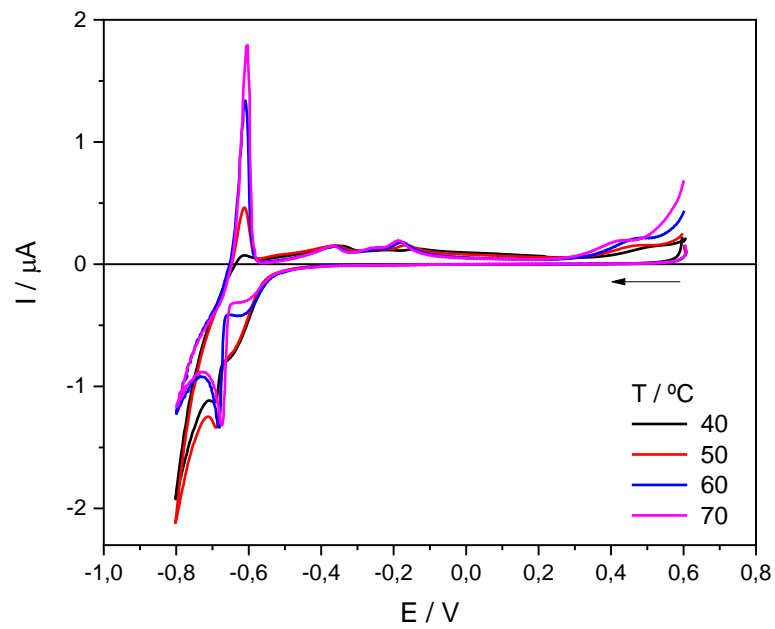
Figura B.3 – Voltametria Cíclica do  $\text{Bi}^{3+}$  no DES 1ChCl:1ML com  $E_{\text{inv}}=-0,9$  V sobre Pt.Figura B.4 – Voltametria Cíclica do  $\text{Bi}^{3+}$  no DES 1ChCl:1ML com  $E_{\text{inv}}=-0,8$  V sobre Pt.

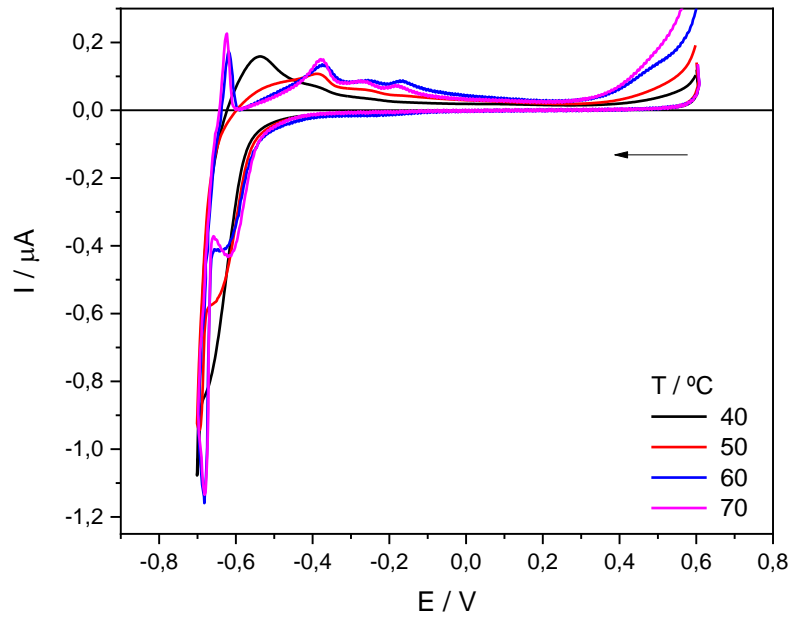
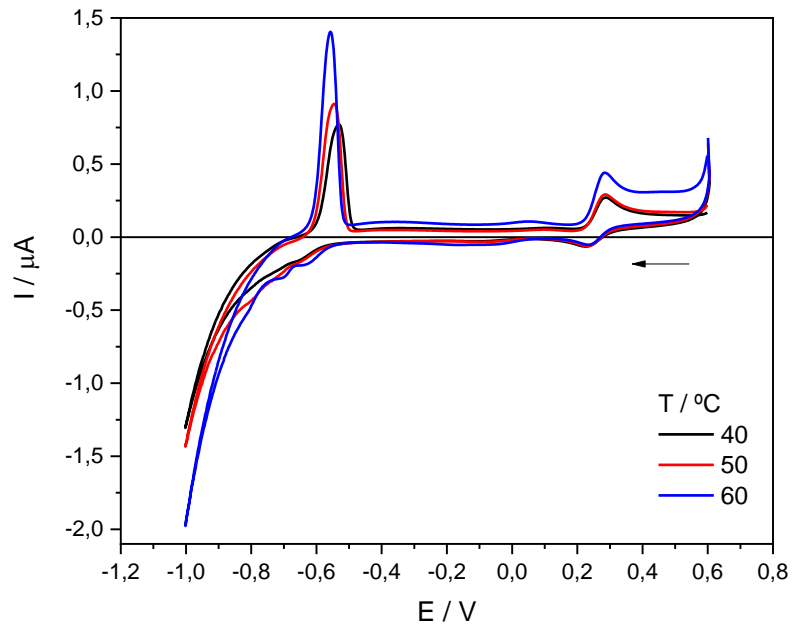
Figura B.5 – Voltametria Cíclica do  $\text{Bi}^{3+}$  no DES 1ChCl:1ML com  $E_{\text{inv}}=-0,7$  V sobre Pt.Figura B.6 – Voltametria Cíclica do  $\text{Sb}^{3+}$  no DES 1ChCl:1ML com  $E_{\text{inv}}=-1,0$  V sobre Pt.

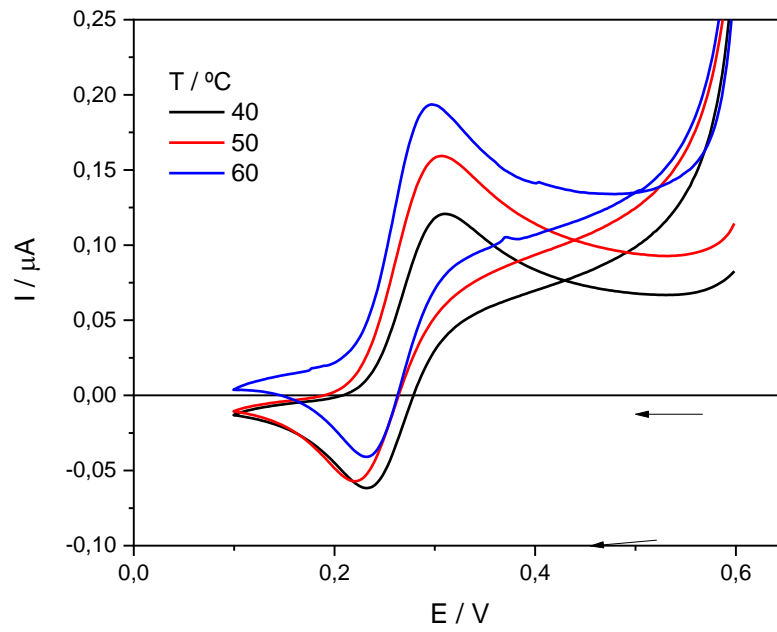
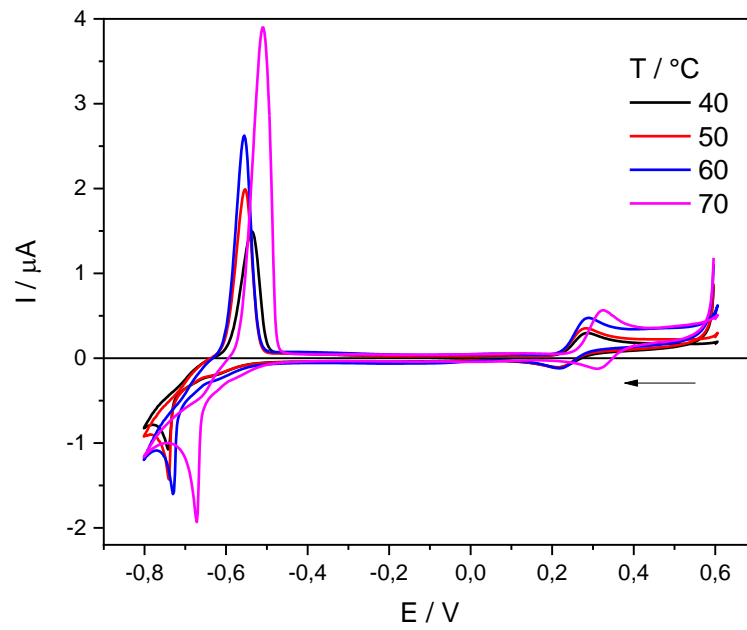
Figura B.7 – Voltametria Cíclica do  $\text{Sb}^{3+}$  no DES 1ChCl:1ML com  $E_{\text{inv}} = 0,1 \text{ V}$  sobre Pt.Figura B.8 – Voltametria Cíclica da liga  $\text{BiSb}$  no DES 1ChCl:1ML com  $E_{\text{inv}} = -0,8 \text{ V}$  sobre Pt.

Figura B.9 – Voltametria Cíclica da liga **BiSb** no DES 1ChCl:1ML com  $E_{inv}=0$  V sobre Pt.

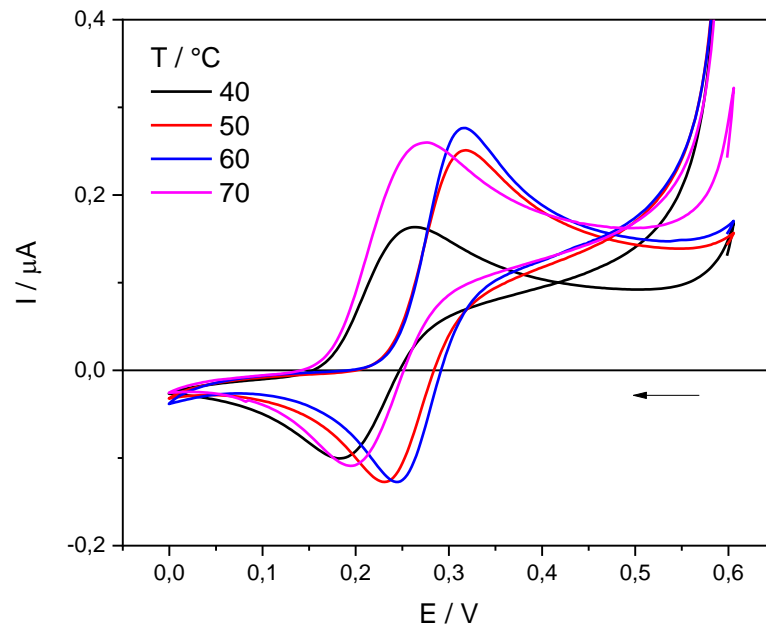


Figura B.10 – Determinação do coeficiente angular para aplicação na equação de Stokes-Einstein do sistema 1ChCl:2G.

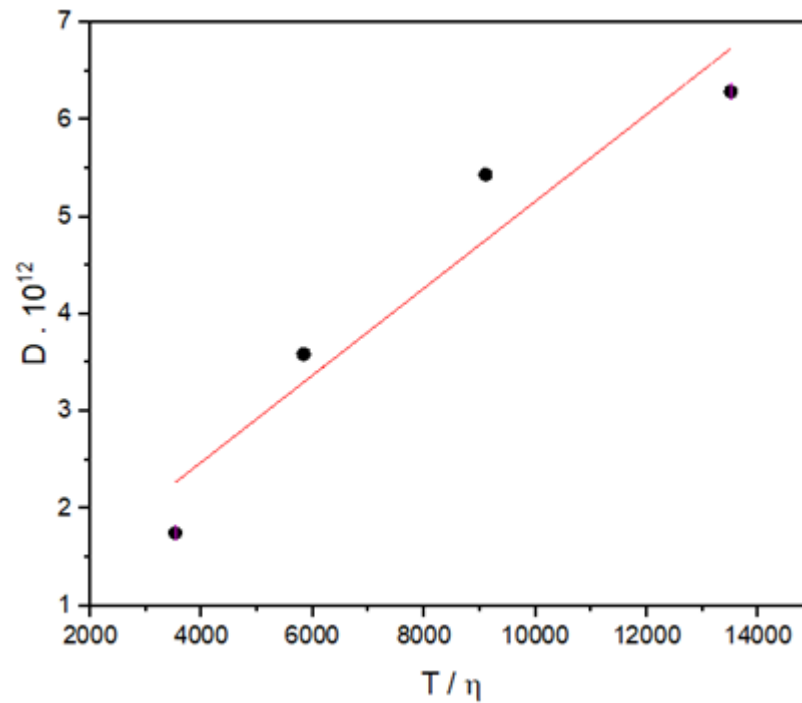
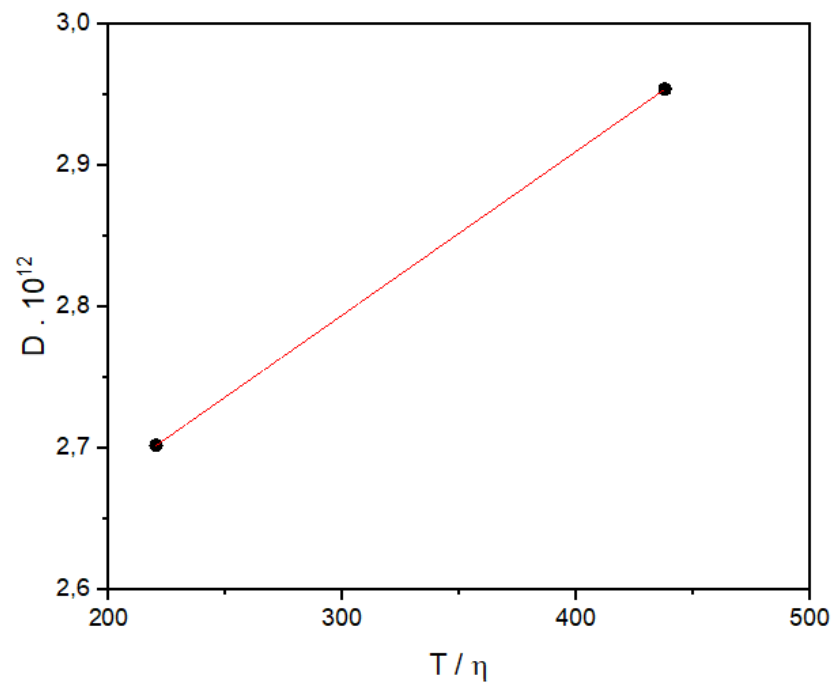




Figura B.11- Determinação do coeficiente angular para aplicação na equação de Stoke-Einstein do sistema 1ChCl:1AO.



APÊNDICE C – PROPRIEDADES DERIVATIVAS DOS DES 1CHCL:1AO, 1CHCL:2G E  
SUAS RESPECTIVAS SLUÇÕES COM NITRATO DE PRATA

Tabela C.1 – Propriedades derivativas dos DES 1ChCl:1AO, 1ChCl:2G e suas respectivas soluções com nitrato de prata.

<b>1ChCl:2G</b>					
<b>T (K)</b>	$\alpha \cdot 10^{-4} \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$K_s \cdot 10^{-10}$ <b>(m<sup>2</sup>/N)</b>	$V_m$ <b>(cm<sup>3</sup>/mol)</b>	$R_m$ <b>(cm<sup>3</sup>/mol)</b>	$F_m$ <b>(cm<sup>3</sup>/mol)</b>
293	4,6353	2,0488	90,3936	25,9607	64,4329
298	4,6460	2,0779	90,6020	25,9681	64,6339
303	4,6568	2,1066	90,8117	25,9751	64,8366
308	4,6676	2,1357	91,0235	25,9819	65,0415
313	4,6786	2,1652	91,2369	25,9889	65,2480
318	4,6896	2,1948	91,4515	25,9955	65,4560
323	4,7006	2,2250	91,6670	26,0021	65,6649
328	4,7117	2,2558	91,8831	26,0075	65,8755
333	4,7228	2,2868	92,0999	26,0111	66,0889
338	4,7340	2,3185	92,3178	26,0113	66,3065
343	4,7452	2,3506	92,5363	26,0127	66,5236
<b>1ChCl:2G + 0,05 mol L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub></b>					
<b>T (K)</b>	$\alpha \cdot 10^{-4} \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$K_s \cdot 10^{-10}$ <b>(m<sup>2</sup>/N)</b>	$V_m$ <b>(cm<sup>3</sup>/mol)</b>	$R_m$ <b>(cm<sup>3</sup>/mol)</b>	$F_m$ <b>(cm<sup>3</sup>/mol)</b>
293	4,6001	2,0693	90,7951	25,8011	64,9940
298	4,6103	2,0962	90,9963	25,8082	65,1882
303	4,6208	2,1240	91,2023	25,8086	65,3936

308	4,6313	2,1521	91,4102	25,8093	65,6009
313	4,6419	2,1807	91,6190	25,8076	65,8114
318	4,6527	2,2097	91,8323	25,8020	66,0303
323	4,6636	2,2393	92,0482	25,7960	66,2522
328	4,6747	2,2695	92,2662	25,7892	66,4770
333	4,6858	2,3004	92,4858	25,7858	66,7000
338	4,6970	2,3320	92,7071	25,7832	66,9239
343	4,7083	2,3642	92,9298	25,7826	67,1472

**1ChCl:1AO**

<b>T (K)</b>	$\alpha \cdot 10^{-4} \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$K_s \cdot 10^{-10}$ <b>(m<sup>2</sup>/N)</b>	$V_m$ <b>(cm<sup>3</sup>/mol)</b>	$R_m$ <b>(cm<sup>3</sup>/mol)</b>	$F_m$ <b>(cm<sup>3</sup>/mol)</b>
298	5,5545	2,0812	125,9496	35,9704	89,9792
303	5,5707	2,1531	126,3168	35,9840	90,3327
308	5,5870	2,2137	126,6863	36,0439	90,6424
313	5,6032	2,2667	127,0530	36,1026	90,9504
318	5,6192	2,3146	127,4166	36,1601	91,2564
323	5,6355	2,3594	127,7870	36,2194	91,5677
328	5,6511	2,4017	128,1393	36,2735	91,8658
333	5,6664	2,4422	128,4860	36,3257	92,1603
338	5,6360	2,4612	127,7966	36,0855	91,7111
343	5,6966	2,5191	129,1710	36,4277	92,7433

---

**1ChCl:1AO + 0,05 mol L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub>**


---

<b>T (K)</b>	<b><math>\alpha \cdot 10^{-4} \text{ (K}^{-1}\text{)}</math></b>	<b><math>K_s \cdot 10^{-10}</math> (m<sup>2</sup>/N)</b>	<b><math>V_m</math> (cm<sup>3</sup>/mol)</b>	<b><math>R_m</math> (cm<sup>3</sup>/mol)</b>	<b><math>F_m</math> (cm<sup>3</sup>/mol)</b>
298	5,9920	2,0808	125,6606	35,8009	89,8597
303	6,0094	2,1450	126,0259	35,8241	90,2018
308	6,0268	2,1948	126,3914	35,8363	90,5552
313	6,0442	2,2356	126,7571	35,8456	90,9115
318	6,0617	2,2777	127,1236	35,8552	91,2685
323	6,0798	2,3174	127,5022	35,8655	91,6367
328	6,0974	2,3557	127,8723	35,8764	91,9959
333	6,1157	2,3907	128,2549	35,8905	92,3644
338	6,1439		128,8480	35,9663	92,8818

---

APÊNDICE D – DETERMNAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E  
TERMODINÂMICAS PARA O *DES* FORMADO DE CLORETO DE COLINA E ÁCIDO  
MANDÉLICO

## 5 DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E TERMODINÂMICAS PARA O DES FORMADO DE CLORETO DE COLINA E ÁCIDO MANDÉLICO

### 5.1 Introdução

Desejava-se ter utilizado um DES que não houvesse dados de propriedades físico-químicas na literatura. Embora não tivesse trabalhos envolvendo os sistemas 1ChCl:1AO + AgNO<sub>3</sub> e 1ChCl:2G + AgNO<sub>3</sub>, já existia para os DES 1ChCl:1AO e 1ChCl:2G como foi mostrado em Tabela 2 da Seção 2.8. Diante disso, estudou-se o sistema formado por cloreto de colina (ChCl) + ácido mandélico (AM), que apesar de haver dados de propriedades termofluidodinâmicas, foi estudado em diferentes aplicações, como mostrado a seguir.

Sorouraddin *et al.* (2019) utilizaram o DES formado a partir da mistura de sorbitol, mentol e ácido mandélico como agente quelante e solvente na extração de Zn(II) e Cd(II) em amostras de água e suco de frutas. O mesmo grupo utilizou novamente o DES (sorbitol, mentol e ácido mandélico) para atuarem como agentes quelantes e solvente na extração de íons de metais pesados como Cd (II), Cu(II) e Pb(II) de amostras de leite (SOROURADDIN, FARAJZADEH e DASTOORI, 2020)

Li *et al.* (2018) desenvolveram um índice de compatibilidade como critério para avaliar a eficiência de remoção de compostos como quinolina, carbazol e dibenzotiofeno de combustíveis líquidos. Entre os DES utilizados neste trabalho como agente de desnitrificação e dessulfonação estavam o cloreto de colina e o ácido mandélico.

Mano *et al.* (2017) produziram membranas de gelatina por *electrospinning*, contendo um solvente terapêutico encapsulado de origem profunda (THEDES) composto por cloreto de colina/ácido mandélico. Essas membranas foram utilizadas para produzir fibras de *electrospun*. Sem efeito de citotoxicidade, e mostrando um perfil de liberação de dissolução rápida em PBS, as fibras de gelatina com THEDES encapsulado parecem ter aplicações promissoras no desenvolvimento de novos sistemas de administração de medicamentos.

Este capítulo tem por finalidade caracterizar esse solvente eutético formado por 1ChCl:1AM. Para tal, foi escolhida uma razão molar de 1:1 graças a algumas informações colhidas do trabalho desenvolvido por Li et al. (2018). As propriedades de densidade, velocidade do som, viscosidade e índice de refração foram medidas na faixa de temperatura de 293 K até o limite máximo de medição de cada equipamento, a saber: 343 K para densidade e velocidade do som, 358 K para o índice de refração e 373 K para a viscosidade. A partir desses resultados, algumas propriedades derivadas foram calculadas. Será apresentado também um

FT-IR da amostra na perspectiva de compreensão dos aspectos vibracionais de grupos funcionais desse solvente. Espera-se que a partir do conhecimento dessas informações, este solvente seja potencialmente estudado.

## 5.2 Resultados e Discussões

A Tabela D.1 apresenta os valores de densidade, velocidade do som, viscosidade e índice de refração para o DES formado cloreto de colina e ácido mandélico (1ChCl:1AM)., em que são indicados os limites de aplicabilidade das técnicas utilizadas, a saber: (a) indica limite de medição dos equipamentos; e (b) SVM não conseguiu realizar a medida.

Tabela D.1 – Densidade ( $\rho$ ), velocidade do som ( $u$ ), índice de refração ( $n_D$ ) e viscosidade dinâmica ( $\eta$ ) para o DES formado de cloreto de colina e ácido mandélico na razão molar 1:1 em temperaturas de 293 a 343 K e a pressão atmosférica

<b>T / K</b>	<b><math>\rho</math> / g cm<sup>-3</sup></b>	<b><math>u</math> / m s<sup>-1</sup></b>	<b><math>n_D</math></b>	<b><math>\eta</math> (mPa.s)</b>
293	1,189293	2065,43	1,53359	(b)
298	1,186568	2016,75	1,53229	(b)
303	1,185159	1979,47	1,53099	6102,20
308	1,182207	1949,03	1,52969	3694,10
313	1,179322	1924,52	1,52838	2320,80
318	1,176282	1904,58	1,52705	1507,90
323	1,175447	1887,49	1,52571	1009,60
328	1,172630	1872,08	1,52435	694,41
333	1,169813	1857,67	1,52299	490,14
338	1,167003	1844,15	1,52163	354,43
343	1,164190	1831,02	1,52026	261,65
348	(a)	(a)	1,51892	196,87
353	(a)	(a)	1,51759	150,99
358	(a)	(a)	1,51627	117,80
363	(a)	(a)	(a)	93,36
368	(a)	(a)	(a)	75,10



- Densidade ( $\rho$ )

A expansão térmica geralmente leva a uma diminuição da densidade com o aumento da temperatura conforme ilustra a Figura D.1. É possível verificar uma dependência linear da densidade com a temperatura, que pode ser correlacionada através da Equação D.1. Os parâmetros ajustados desta equação estão expostos na Tabela D.2. Este comportamento linear também foi observado por Bahadori *et al.* (2013) para outros DES derivado de ácidos carboxílicos.

$$\rho(T) = AT + B \quad (D.1)$$

É possível observar a influência do grupo  $-OH$  e da carbonila do DLH nos valores de densidade, ao comparar os dados de densidade do DES 1ChCl:1AM, aqui obtidos com dados da literatura de DES formados a partir de outros ácidos carboxílico.

Nos ácidos dicarboxílicos – como ácido malônico e ácido oxálico – que apresentam um grupo carbonila a mais, quando comparado ao ácido mandélico, os valores de densidade são maiores (KUDDUSHI *et al.*, 2019; TAYSUN, SERT e ATALAY, 2016) que para o 1ChCl:1AM. Isso pode ser explicado porque a presença de um grupo a mais de  $-OH$  tem habilidade para formar mais ligações de hidrogênio, essa forte interação intermolecular diminui o volume livre entre as moléculas aumentando a densidade. Além de serem moléculas de cadeia pequena que se acomodam mais facilmente nos volumes livres.

A presença do grupo metil no caso do ácido láctico (ALCALDE; ATILHAN e APARICIO, 2018) ou o aumento da cadeia alquílica como no ácido levulínico (GAJARDO-PARRA *et al.*, 2019) leva à diminuição da densidade quando comparado ao DES 1ChCl:1AM que apresenta um anel aromático. Em geral, esse comportamento já havia sido reportado por GARCÍA *et al.*, (2015). A densidade apresentando uma relação inversa com o tamanho da cadeia, pode também ser explicado devido ao efeito estérico que inibe o empacotamento adequado de massa por volume unitário via repulsão de elétrons (JACKSON, ENGEL e VUONG, 2019).

A Figura D.2 ilustra os DLH que foram citados acima para melhor compreensão da influência da estrutura química na densidade dos DES.

Figura D.1 – Densidade ( $\rho$ ) para o DES formado de cloreto de colina + ácido mandélico na razão molar 1:1 em função da temperatura e a pressão atmosférica

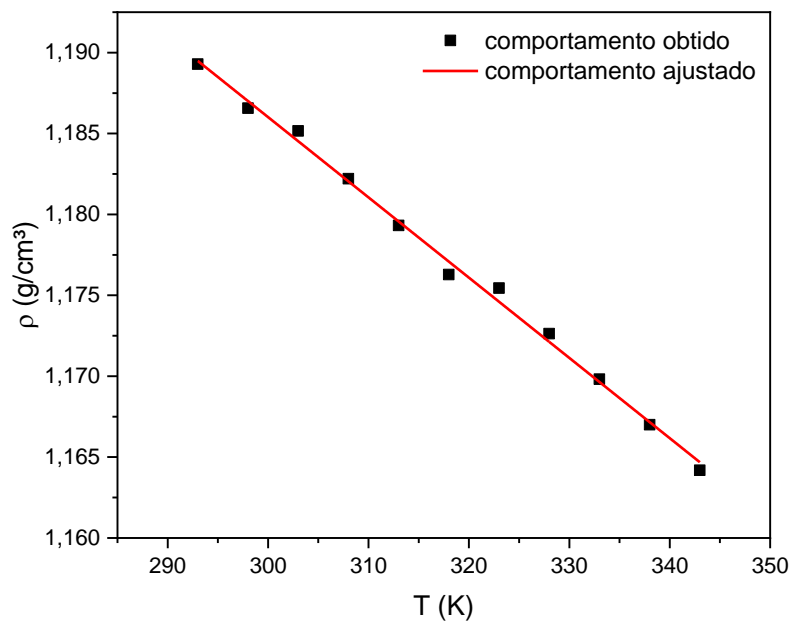
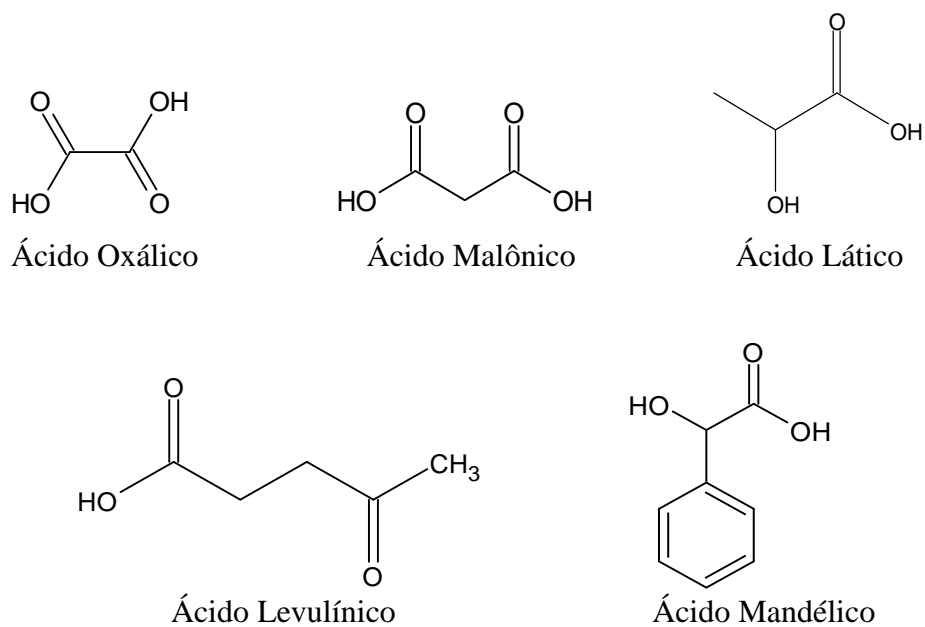


Figura D.2– Ácidos carboxílicos usados como DLH em DES



Fonte: Elaborado pela autora.

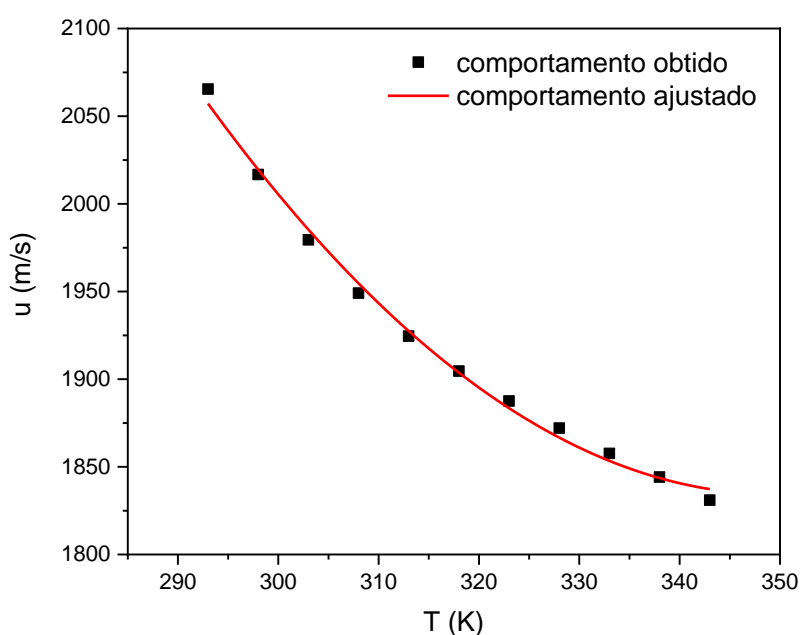
- Velocidade do som (u)

A Figura D.3 mostra uma relação inversa entre velocidade do som e temperatura. Por esse motivo, as moléculas dos DES levam mais tempo para viajar através de um meio líquido menos denso sob alta temperatura em comparação com o meio mais denso sob a baixa temperatura (MJALLI e JABBAR, 2014). Logo, se a densidade diminui com o aumento da temperatura é esperado que o mesmo comportamento aconteça com a velocidade do som. A Figura D.3 mostra uma dependência polinomial de segunda ordem da velocidade do som com a temperatura. Os dados podem ser correlacionados a partir da Equação D.2 onde os parâmetros ajustados estão apresentados na Tabela D.2.

$$u(T) = AT^2 + BT + C \quad (D.2)$$

Comparando os resultados desse DES com os do capítulo anterior é interessante reparar que embora sendo do mesmo grupo funcional do DES 1ChCl:AO, o DES 1ChCl:1AM apresenta resultados mais próximos ao do DES 1ChCl:2G. Isso pode ser justificado o 1ChCl:1AO ser um ácido forte enquanto o 1ChCl:AM ser um ácido fraco.

Figura D.3 – Velocidade do som (u) para o DES formado de cloreto de colina + ácido mandélico na razão molar 1:1 em função da temperatura e a pressão atmosférica.



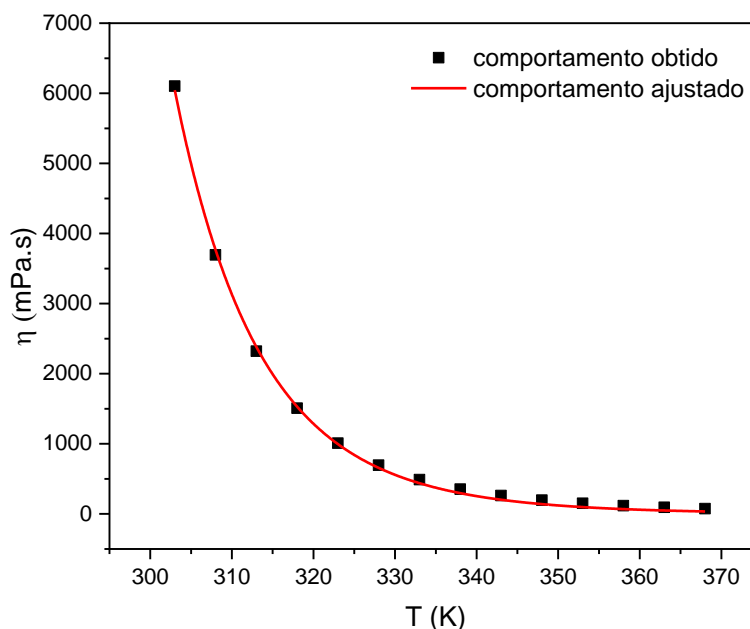
- Viscosidade ( $\eta$ )

A Figura D.4 apresenta os valores de viscosidade ( $\eta$ ) para o DES formado de cloreto de colina + ácido mandélico na razão molar 1:1 em função da temperatura e a pressão atmosférica. Esta propriedade é geralmente correlacionada em termos da temperatura como uma função exponencial decrescente na forma da expressão de Arrhenius, segundo a Equação 7, os parâmetros ajustados desta equação estão dispostos na Tabela D.2. A diminuição dessa propriedade com o incremento da temperatura está relacionada com a alta mobilidade dos íons.

Comprando os dados de viscosidade do DES 1ChCl:1AM, deste trabalho, com dados da literatura de DES formados a partir de outros ácidos carboxílicos, é possível observar que os dados de viscosidade obtidos neste trabalho são maiores que os reportados na literatura para outros DES. Nota-se a influência do DLH nesta propriedade. Utilizando como DLH o ácido láctico (ALCALDE, ATILHAN e APARICIO, 2018), ácido malônico e ácido oxálico (BAHADORI *et al.*, 2013), ácido levulínico (SAS *et al.*, 2016) é possível verificar que a viscosidade destes DES são 5,7, 15 e 30 vezes menor que para 1ChCl:1AM.

Essa larga diferença entre as viscosidades dos DES citados é observada em temperaturas menores, ou seja 303 K, onde as moléculas têm uma menor energia cinética e interações intermoleculares são predominantes (GAJARDO-PARRA *et al.*, 2019). Quanto maior a molécula de DLH maior será a viscosidade do DES, já que uma maior massa acarreta uma menor mobilidade em geral (LI *et al.*, 2016). Outros fatores que influenciam o comportamento da viscosidade incluem o tipo das espécies iônicas, sua alcalinidade, tamanho, e habilidade relativa de formar ligações de hidrogênio (LI *et al.*, 2016).

Figura D.4 – Viscosidade ( $\eta$ ) para o DES formado de cloreto de colina + ácido mandélico na razão molar 1:1 em função da temperatura e a pressão atmosférica



- Índice de refração

A Figura D.5 apresenta os valores de Índice de refração ( $n_D$ ) para o DES formado de cloreto de colina + ácido mandélico na razão molar 1:1 em função da temperatura e a pressão atmosférica. Segundo Li *et al.* (2016) para todos os DES o índice de refração diminui linearmente com o aumento da temperatura. Esse comportamento também foi observado para o DES 1ChCl:1AM, que pode ser correlacionado pela Equação D.3. Os parâmetros ajustados para esta equação estão dispostos na Tabela D.2. O comportamento linear é similar ao que foi observado para densidade desse DES.

$$n_D = AT + B \quad (D.3)$$

Os valores de índice de refração podem estar relacionados à polarizabilidade eletrônica das moléculas (OMAR e SADEGHI, 2020) e ajuda a compreender as forças intermoleculares ou o comportamento molecular na solução (LI *et al.*, 2016). Os altos valores de índice de refração para o DES 1ChCl:1AM podem estar associados a existência de um anel aromático polarizável (ABBOTT *et al.*, 2004).

Figura D.5 – Índice de refração ( $n_D$ ) para o DES formado de cloreto de colina + ácido mandélico na razão molar 1:1 em função da temperatura e a pressão atmosférica

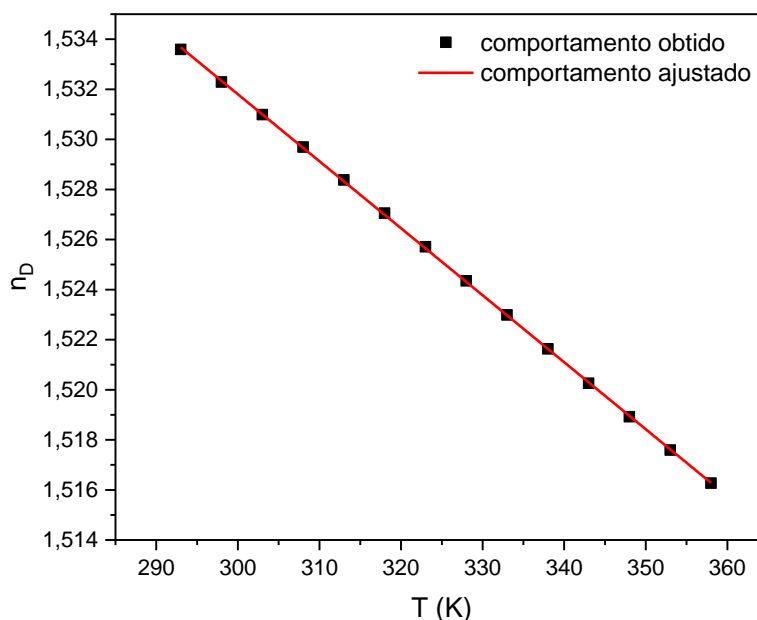


Tabela D.2 – Parâmetros ajustados

$\rho$	A (g/cm <sup>3</sup> .K)	B (g/cm <sup>3</sup> )		R <sup>2</sup>	AAD %
	-4,96073×10 <sup>-4</sup>	1,33483		0,9961	0,036
$u$	A (m/s.K <sup>2</sup> )	B (m/s.K)	C (m/s)	R <sup>2</sup>	AAD %
	0,06967	-48,70883	10347,63	0,9955	0,221
$\eta$	$\eta_0$ (mPa.s)	E <sub>A</sub> (kJ/mol)		R <sup>2</sup>	AAD %
	1,36238×10 <sup>-9</sup>	-73,36		0,9991	19,25
$n_D$	A	B		R <sup>2</sup>	AAD %
	-2,676×10 <sup>-4</sup>	1,61208		0,9999	0,003

Os valores do  $V_m$ ,  $R_m$  e  $F_m$  para o DES 1ChCl:1AM estão listados na Tabela D.3. A refração molar é quase inalterada com a temperatura para o DES, indicando que o volume de “núcleo duro” por mol de molécula permanece constante. Como esperado, os volumes livres molares aumentam com a temperatura já que o DES estará menos denso e assim as moléculas estarão mais distantes uma das outras. É bem conhecido que a informação sobre o volume livre molar pode sugerir uma importante base de análise e seleção para a solubilidade do gás em um solvente (SHANNON *et al.*, 2012; HU *et al.*, 2011).

Tabela D.3 – Valores de volume molar ( $V_m$ ), refração molar ( $R_m$ ) e volume livre molar ( $F_m$ ) para o DES formado de cloreto de colina + ácido mandélico na razão molar 1:1 em função da temperatura e a pressão atmosférica.

<b>T (K)</b>	<b><math>V_m</math> (cm<sup>3</sup>/mol)</b>	<b><math>R_m</math> (cm<sup>3</sup>/mol)</b>	<b><math>F_m</math> (cm<sup>3</sup>/mol)</b>
293	122,67	49,5	73,2
298	122,95	49,5	73,4
303	123,09	49,5	73,6
308	123,40	49,5	73,9
313	123,70	49,5	74,2
318	124,02	49,6	74,4
323	124,11	49,5	74,6
328	124,41	49,5	74,9
333	124,71	49,6	75,1
338	125,01	49,6	75,4
343	125,31	49,6	75,7

- Coefficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) e compressibilidade isentrópica ( $K_s$ )

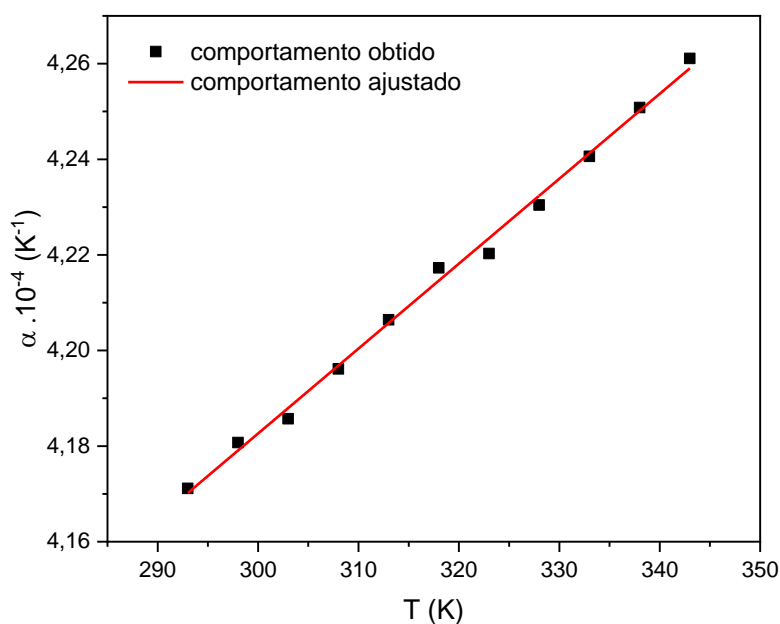
A Tabela D.4 apresenta os valores do coeficiente de expansão térmica e compressibilidade isentrópica para o DES formado de cloreto de colina + ácido mandélico na razão molar 1:1 em função da temperatura e a pressão atmosférica. Estas propriedades derivadas foram calculadas pela Equação 11 e 13, que estão dispostas na seção 2.5. O comportamento obtido para o coeficiente de expansão térmica e compressibilidade isentrópica pode ser visualizado nas Figura D.6 e D.7.

Tabela D.4 – Valores do coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) e compressibilidade isentrópica ( $K_s$ ) para o DES formado de cloreto de colina + ácido mandélico na razão molar 1:1 em função da temperatura e a pressão atmosférica.

<b>T (K)</b>	<b><math>\alpha \cdot 10^{-4}</math> (K<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>K_s \cdot 10^{-10}</math> (m<sup>2</sup>/N)</b>
293	4,17116	1,97103
298	4,18074	2,07208
303	4,18571	2,15342
308	4,19616	2,22674

313	4,20643	2,28942
318	4,21730	2,34365
323	4,22029	2,38796
328	4,23043	2,43328
333	4,24062	2,47712
338	4,25083	2,51964
343	4,26110	2,56207

Figura D.6 – Valores do coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) para o DES formado de cloreto de colina + ácido mandélico na razão molar 1:1 em função da temperatura e a pressão atmosférica.

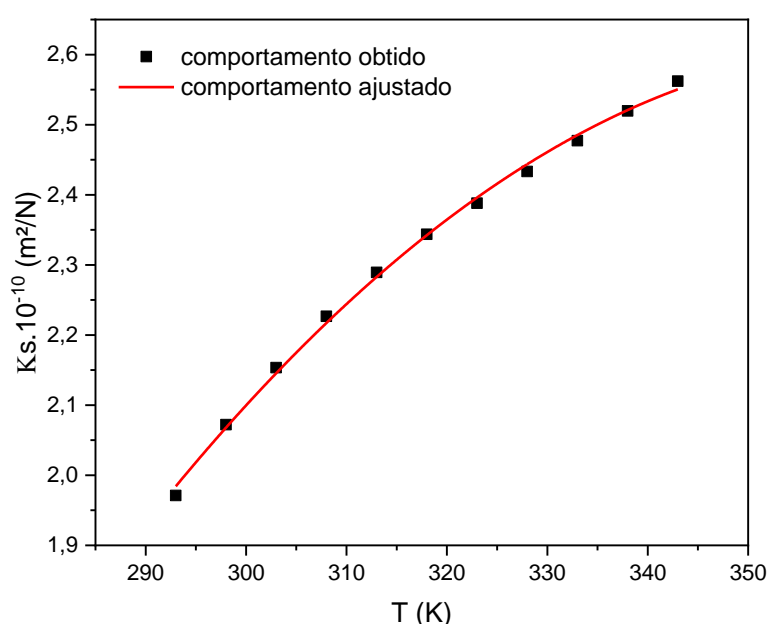


Em processos industriais o conhecimento dos dados do coeficiente de expansão térmica dos sistemas é de relevada importância para que os equipamentos suportem com segurança o grau de expansão que pode ocorrer com o aumento da temperatura. A Figura D.6 mostra que o DES 1 ChCl:1AM se expande com o aumento da temperatura, que é explicado devido a energia interna das moléculas aumentar com o aumento da temperatura. Isso leva a um aumento no volume livre e conseqüentemente se verifica um maior espaço disponível para se expandir. Esse DES é menos expansível com o efeito térmico do que o DES 1ChCl:2G e 1ChCl:1AO que foram abordados no capítulo anterior.



A compressibilidade isentrópica fornece informações sobre a existência de espaços livres nos líquidos em várias temperaturas (OMAR e SADEGHI, 2020). A Figura D.7 mostra a compressibilidade isentrópica aumentando com o aumento da temperatura. Esse comportamento pode ser justificado, uma vez que com o aumento da temperatura as moléculas ficam mais afastadas aumentando os espaços livres, tornando o DES mais compressível.

Figura D.7 – Compressibilidade isentrópica ( $K_s$ ) para o DES formado de cloreto de colina + ácido mandélico na razão molar 1:1 em função da temperatura e a pressão atmosférica.



- FT-IR

O FT-IR para o DES 1ChCl:1AM bem como para seus constituintes individuais está representado na Figura D.8. As bandas de estiramento para o grupo  $-OH$  aparecem na região de  $3700-3100\text{ cm}^{-1}$ , que irá depender da intensidade da interação molecular presente no DES. Como pode ser observado nos três espectros, os picos de absorção entre  $3500-3100\text{ cm}^{-1}$  indicam o estiramento para o grupo  $-OH$  livre, e no DES 1ChCl:1AM – com formato de banda mais larga – confirma as ligações de hidrogênio formadas entre ChCl e AM.

A presença da carbonila  $C=O$  do ácido carboxílico ocorre entre  $1725-1700\text{ cm}^{-1}$ . Esse grupo foi observado no AM em  $1703\text{ cm}^{-1}$ , já no DES ocorreu um deslocamento dessa banda para  $1733\text{ cm}^{-1}$ . A carbonila do grupo éster está situada no intervalo de  $1750-1730\text{ cm}^{-1}$ ,

sugerindo que no DES ocorreu um processo de esterificação, como foi relatado por Rodriguez Rodriguez *et al.* (2019) para DES formados a partir de ácidos carboxílicos

No DES é possível observar um estiramento C–C em  $954,19\text{ cm}^{-1}$  que está relacionado ao ChCl. No espectro do ChCl essa mesma banda foi observada indicando que a estrutura da  $\text{Ch}^+$  não foi destruída no processo de formação do solvente eutético (WANG *et al.*, 2014). A partir da análise do FTIR sugere-se que o mecanismo de formação seja o representado pela Figura D.9.

Figura D.8 – FT-IR para o DES 1ChCl:1AM, Cloreto de Colina (ChCl) e Ácido Mandélico (AM)

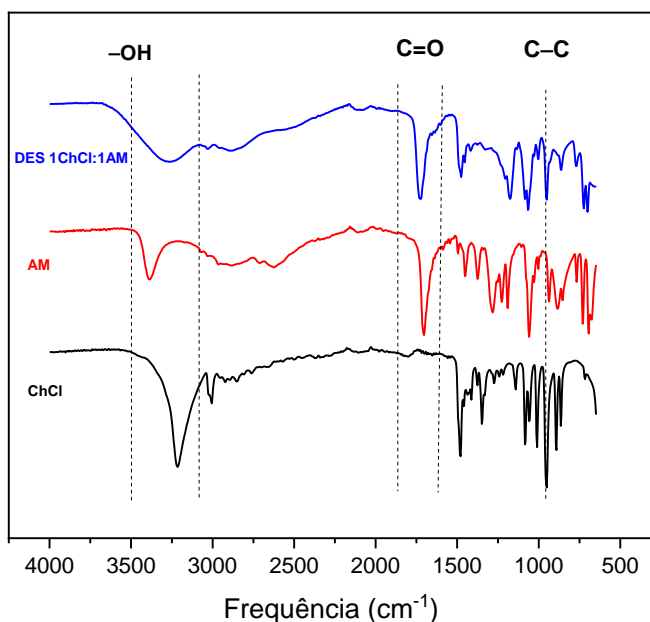
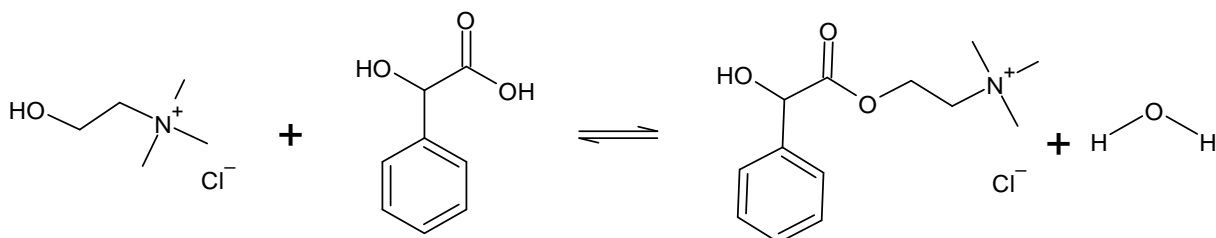


Figura D.9 – Mecanismo de formação para o DES 1ChCl:1AM



Fonte: Autoria própria

## APÊNDICE E – EDX

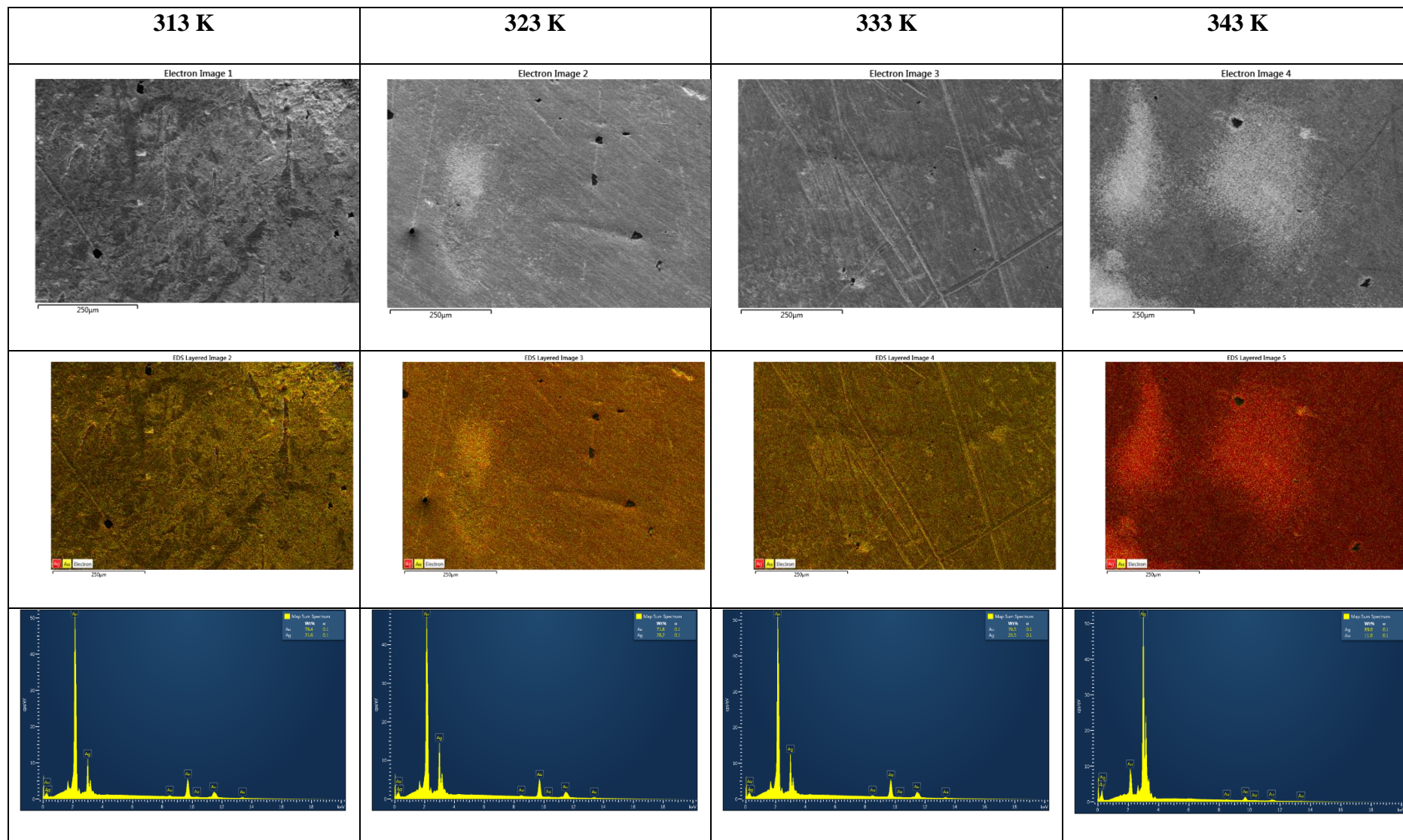
Tabela E.1 – Mapa EDX correspondente às micrografias obtidas no meio  $1\text{ChCl}: 2\text{G} + \text{AgNO}_3 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ . Au (amarelo) and Ag (vermelho)

Tabela E.2– Mapa EDX correspondente às micrografias obtidas no meio 1ChCl: 10A + AgNO<sub>3</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Au (amarelo) and Ag (vermelho)