



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO - CAMPUS URUTAÍ
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA



Brenda Estéfany de Farias Cândido

**COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E
ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO 4-HIDROXIFENILACÉTICO
(4-HFA) NO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO**



Urutaí – GO
Março/2022

BRENDA ESTÉFANY DE FARIAS CÂNDIDO

Trabalho de Curso apresentado à Banca Examinadora do Curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Urutaí, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciada em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Pâmela Oliveira Martins Gomes

Co-orientador: Prof. Dr^o. Miquéias Ferreira Gomes

Urutaí – GO

Março/2022

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

C 217c CÂNDIDO, BRENDA ESTÉFANY DE FARIAS
COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E ELETROPOLIMERIZAÇÃO
DO ÁCIDO 4-HIDROXIFENILACÉTICO (4 HFA) NO ELETRODO DE
CARBONO VÍTREO / BRENDA ESTÉFANY DE FARIAS CÂNDIDO;
orientadora Pâmela Oliveira Martins Gomes; co-
orientador Miquéias Ferreira Gomes. -- Urutaí, 2022.
43 p.

TCC (Graduação em LICENCIATURA EM QUÍMICA) --
Instituto Federal Goiano, Campus Urutaí, 2022.

1. Biossensor Eletroquímico. 2. Eletrodo
Modificado. 3. Eletropolimerização. I. Oliveira
Martins Gomes, Pâmela , orient. II. Ferreira Gomes,
Miquéias , co-orient. III. Título.

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610, de 19 de fevereiro de 1998, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano a disponibilizar gratuitamente o documento em formato digital no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

IDENTIFICAÇÃO DA PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA

Tese (doutorado) Artigo científico
Dissertação (mestrado) Capítulo de livro
Monografia (especialização) Livro
 TCC (graduação) Trabalho apresentado em evento

Produto técnico e educacional - Tipo:

Nome completo do autor:

Brenda Estefany de Saviar Cândido

Matrícula: 201810121510069

Título do trabalho:

Comportamento eletroquímico e eletropolimerização do 4-HFA no eletrodo de carbono vitreus

RESTRIÇÕES DE ACESSO AO DOCUMENTO

Documento confidencial: Não Sim, justifique:

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: 28/03/2022

O documento está sujeito a registro de patente? Sim Não

O documento pode vir a ser publicado como livro? Sim Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O(a) referido(a) autor(a) declara:

- Que o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- Que obteve autorização de quaisquer materiais incluídos no documento do qual não detém os direitos de autoria, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- Que cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Unidade
Local

28/03/2022
Data

Brenda Estefany de Saviar Cândido
Assinatura do autor e/ou detentor dos direitos autorais

Ciente e de acordo:

Assinatura do(a) orientador(a)

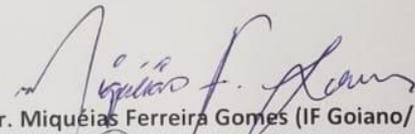
COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO 4-HFA NO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO

Brenda Estéfany de Farias Cândido

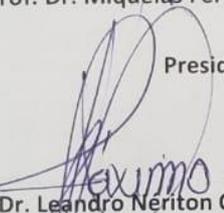
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Banca Examinadora do Curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Urutaí, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciada em Química.

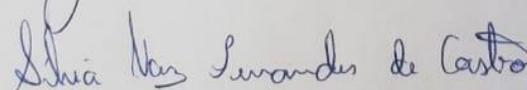
Defendido e aprovado em 23/03/2022.

Banca Examinadora


Prof. Dr. Miquêias Ferreira Gomes (IF Goiano/Urutaí)

Presidente da Banca


Prof. Dr. Leandro Neriton Cândido Máximo (IF Goiano/Urutaí)


Profa. Me. Sílvia Vaz Fernandes de Castro (Seduce/Orizona-GO)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por cada conquista em minha vida.

Agradeço a minha família em especial a minha mãe Elizângela Martins de Farias Silva uma mulher forte, ao meu pai Vagner Cândido da Silva um homem honesto e guerreiro, e ao meu irmão José Vagner de Farias Cândido por serem minha base e me apoiarem nas minhas escolhas. Em especial ao meu pai que sempre me incentivo a não desistir dos estudos. E ao meu noivo, Werley de Souza Silva por sempre estar do meu lado desde 2015.

Agradeço à minha orientadora Professora e Doutora Pâmela Oliveira Martins Gomes e ao meu co-orientador Prof. Dr. Miquéias Ferreira Gomes por todos os ensinamentos, paciência e o principal, conhecimento em Química.

Gostaria de agradecer também ao Instituto Federal Goiano - Campus Urutaí, em especial aos professores Pâmela, Miquéias, Leandro, Grazielle, Maxwell, Lucas, Débora, Christina, Herbert, Jussana, Elisabete e também as técnicas de laboratório Dona Liana e Cinthia do Curso de Licenciatura em Química, pelos ensinamentos, pelas alegrias e pela oportunidade de formação proporcionada. Agradeço também aos meus colegas, pelos momentos de alegria, tristeza e angústia que vivemos juntos.

Enfim, quero agradecer a cada um que de alguma forma ajudou a concretizar esse Trabalho de Conclusão de Curso.

RESUMO

O biossensor eletroquímico é uma ferramenta que busca fornecer uma informação analítica quantitativa, através do reconhecimento biológico. Em uma parte desse equipamento, é comum que o eletrodo utilizado, sofra algum tipo de modificação conhecida como eletropolimerização que possibilita a formação de filmes poliméricos estáveis sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Neste trabalho a eletropolimerização foi realizada por voltametria cíclica utilizando célula eletroquímica com três eletrodos, carbono vítreo (CV) como eletrodo de trabalho, fio de platina como contra eletrodo, e prata/cloreto de prata como eletrodo de referência. Com isso, foram realizados experimentos de construção do eletrodo de CV modificado com 4-HFA visando uma futura aplicação deste como plataforma para o desenvolvimento de um biossensor eletroquímico para leishmaniose visceral canina. Estudos do comportamento eletroquímico em $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$, o condicionamento dos eletrodos em $HClO_4$ antes e depois da modificação e a influência da eletropolimerização do 4-HFA em diferentes pH, concentração e no número de ciclos de varreduras potenciais foram realizados. E como resultados desse estudo, obteve a melhor modificação do eletrodo de CV em meio ácido, na concentração $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e no número de 50 ciclos de varreduras potenciais. Para garantir as melhores condições de imobilização das biomoléculas relacionadas à LVC, proporcionando desta forma, a configuração mais adequada para a construção e desenvolvimento do biossensor.

Palavras-chave: Biossensor Eletroquímico, Eletrodo Modificado, Eletropolimerização.

ABSTRACT

The electrochemical biosensor is a tool that seeks analytical information through biological recognition. A part of this equipment, it is common for the appliances used, to undergo a type of consecration known as electropolymerization that makes it possible to form stable polymeric films on the surface of the working appliances. In this work, electropolymerization was performed by cyclic voltammetry using an electrochemical cell with three electrodes, glassy carbon (CV) as working electrode, platinum wire as counter electrode, and silver/silver chloride as reference electrode. With this, experiments were carried out to build the CV electrode modified with 4-HFA aiming at a future biochemical application as a platform for the development of canine visceral electrochemical sensor. Studies of the electrochemical behavior in $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$, the conditioning of the electrodes in $HClO_4$ before and after the modification and the influence of the electropolymerization of 4-HFA at different pH, concentrates and there is no number of cycles of potential scans were performed. And as a result of this study, it obtained the best possibility of VC devices in acidic medium, in the concentration of $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ and without number of 50 cycles of scans. To ensure the best conditions for immobilization of LVC-related biomolecules, thus providing the most suitable configuration for the construction and development of the biosensor.

Keywords: Electrochemical Biosensor, Modified Electrode, Electropolymerization.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Representação Esquemática do Funcionamento de um Biossensor Eletroquímico.6
- Figura 2. Célula eletroquímica (A), eletrodos (B) e o Potenciostato (C), utilizados nos experimentos..... 13
- Figura 3. Voltamograma cíclico Padrão do eletrodo de CV, em solução de $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) contendo KNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$); 2 ciclos, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodos de CV, de platina e Ag/AgCl..... 16
- Figura 4. Estruturas de equilíbrio entre os pKa's do 4-HFA. 17
- Figura 5. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CV em solução de 4-HFA ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), 60 ciclos, $v = 50 \text{ m s}^{-1}$. Eletrodos de CV, de platina e Ag/AgCl. Em (A) pH= 0; (B) pH= 12 e (C) pH= 7. 18
- Figura 6. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CV, antes e depois da modificação com poli(4-HFA) ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), somente em solução de $HClO_4$ ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), 2 ciclos, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodos de CV, de platina e Ag/AgCl. Em (A) pH= 0; (B) pH= 12 e (C) pH= 7.....21
- Figura 7. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CV, antes e depois da modificação com poli(4-HFA) ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), em solução de $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) contendo KNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$); 4 ciclos, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodo auxiliar de platina; Eletrodo de referência Ag/AgCl. Em (a) padrão do Ferri/Ferro, em (b) pH = 0; (c) pH= 12 e (d) pH= 7.....23
- Figura 8. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CV, modificado com poli(4-HFA) em solução (A)= $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (B) = $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (C) = $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. 60 ciclos, $v= 50 \text{ m s}^{-1}$, em $HClO_4$ ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$); em meio ácido. Eletrodo auxiliar de platina; Eletrodo de referência Ag/AgCl.24
- Figura 9. Voltamograma cíclico do eletrodo de CV, antes e depois da modificação com poli(4-HFA) em solução de $HClO_4$ ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), 4 ciclos, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodos de

CV, de platina e Ag/AgCl. Em (a)= Branco padrão em meio ácido, em (b)= $2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, (c) = 5×10^{-3} mol L⁻¹ e (d) = 10×10^{-3} mol L⁻¹.....27

Figura 10. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CV, antes e depois da modificação com poli(4-HFA) em solução de $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ ($2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) contendo KNO_3 ($0,1$ mol L⁻¹); 4 ciclos, $v = 100$ mV s⁻¹. Eletrodo auxiliar de platina; Eletrodo de referência Ag/AgCl. Em (a)= Padrão Ferri/Ferro, em (b)= $2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, (c) = 5×10^{-3} mol L⁻¹ e (d) = 10×10^{-3} mol L⁻¹.....28

Figura 11. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CV modificado com poli(4-HFA) em solução ($2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) no pH ácido, em (A) = 25 ciclos; (B) = 50 ciclos e (C) = 100 ciclos, $v = 50$ m s⁻¹. Eletrodo auxiliar de platina; Eletrodo de referência Ag/AgCl.29

Figura 12. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CV, antes e depois da modificação com poli(4-HFA) em solução ($2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) no meio ácido, somente em solução de $HClO_4$ ($0,5$ mol L⁻¹), 4 ciclos, $v = 50$ mV s⁻¹. Eletrodos de CV, de platina e Ag/AgCl. Em (a)= Branco padrão em meio ácido, em (b)= 25 ciclos, (c) = 50 ciclos e (d) = 100 ciclos.31

Figura 13. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CV, antes e depois da modificação com poli(4-HFA) ($2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) no meio ácido, em solução de $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ ($2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) contendo KNO_3 ($0,1$ mol L⁻¹); 4 ciclos, $v = 100$ mV s⁻¹. Eletrodo auxiliar de platina; Eletrodo de referência Ag/AgCl. Em (a)= Padrão Ferri/Ferro, em (b)= 25 ciclos; (c) = 50 ciclos e (d) = 100 ciclos.32

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Valores de potencial e corrente nos picos catódicos e anódicos, nos estudos de eletropolimerização em pH, no branco do HClO_4 após a poli(4-HFA) e no Ferri/Ferro após a poli(4-HFA). 19
- Tabela 2. Valores de potencial e corrente nos picos catódicos e anódicos, nos estudos de eletropolimerização em concentração, no branco do HClO_4 após a poli(4-HFA) e no Ferri/Ferro após a poli(4-HFA).26
- Tabela 3. Valores de potencial e corrente nos picos catódicos e anódicos, nos estudos de eletropolimerização em número de ciclos, no branco do HClO_4 após a poli(4-HFA) e no Ferri/Ferro após a poli(4-HFA).30

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

4- HFA- ácido 4-hidroxifenilacético

4-ABA- 4-aminobenzoico

Ag/AgCl- Prata/Cloreto de Prata

CE- Contra eletrodo (auxiliar)

CV- Carbono vítreo

DNA- Ácido desoxirribonucleico

EG- Eletrodos de grafite

ELISA- Teste rápido imunocromatográficos e *Enzyme-Linked Immunosorbent Assay*

E_{pa} - Potencial de pico anódico

E_{pc} - Potencial de pico catódico

HClO₄- Ácido Perclórico

IgG⁺- Anticorpo específico da Visceral

I_{pa} - Corrente de pico anódico

I_{pc} - Corrente de pico catódico

IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry

K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆]- Hexacianoferrato II de potássio/ Hexacianoferrato III de potássio- Ferricianeto de potássio/Ferrocianeto De Potássio

KCl- Cloreto de Potássio

KNO₃- Nitrato de potássio

LV- Leishmaniose Visceral

LVC- Leishmaniose Visceral Canina

NaOH- Hidróxido de sódio

pH- Potencial hidrogeniônico

poli(4-HFA)- Polimerização do ácido 4-hidroxifenilacético

RE- Eletrodo de referência

RIFI- Reação de Imunofluorescência Indireta

RNA- Ácido ribonucleico

VC- Voltametria cíclica

VPD- Voltametria de pulso diferencial

WE- Eletrodo de trabalho

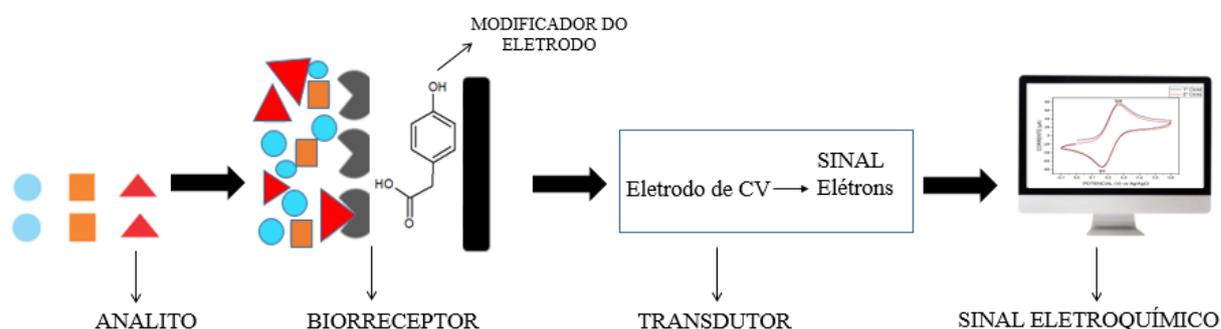
SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1. Biossensores Eletroquímicos	7
2.2. Eletrodos Modificados via Eletropolimerização	8
2.3. Voltametria Cíclica aplicada na modificação de eletrodos	10
2.4. Leishmaniose Visceral Canina	11
3. METODOLOGIA	13
3.1. Pré-tratamento dos eletrodos de CV	13
3.2. Eletropolimerização do 4-HFA	14
3.2.1. Estudo da influência do pH na eletropolimerização do 4-HFA.....	14
3.2.2. Estudo da influência da concentração do 4-HFA na eletropolimerização .	14
3.2.3. Estudo da influência do número de varreduras potenciais na eletropolimerização do 4-HFA	15
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
4.1. Pré-tratamento dos eletrodos de CV	15
4.2. Estudo da influência do pH na eletropolimerização do 4-HFA	17
4.3. Estudo da influência da concentração do 4-HFA na eletropolimerização	24
4.4. Estudo da influência do número de varreduras potenciais na eletropolimerização do 4-HFA.....	28
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	34
REFERÊNCIAS	35

1. INTRODUÇÃO

Segunda a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), o biossensor é um instrumento integrado, capaz de fornecer uma informação analítica, específica quantitativa através do uso de um elemento de reconhecimento biológico como enzimas, anticorpos, antígenos, DNA, bactérias e fungos que estão em contato direto com o elemento transdutor (SALGADO, JACOBY e PAULA, 2014). Assim, o biossensor combina as características do analito com o biorreceptor que terá a biomolécula de interesse, juntamente com o modificador na superfície do eletrodo, para o transdutor que irá converter o sinal biológico em um sinal quantificável físico ou químico (NETO, 2017). A Figura 1 ilustra as etapas de construção de um biossensor até a obtenção da resposta final.

Figura 1. Representação Esquemática do Funcionamento de um Biossensor Eletroquímico.



Fonte: Autora

A especificidade entre o analito e o biorreceptor, confere aos biossensores uma considerável seletividade e sensibilidade, por isso tem despertado interesse de diferentes áreas como, por exemplo, na indústria alimentar (OLIVEIRA e PEREIRA, 2016), nas pesquisas para diagnóstico clínico (PORTO, 2017) e no monitoramento ambiental (RIBEIRO et al., 2021). No estudo, de desenvolvimento de biossensores eletroquímicos, é comum que o eletrodo utilizado como plataforma, sofra algum tipo de modificação, são chamados de eletrodos modificados.

Muitas técnicas são conhecidas para a obtenção de um eletrodo modificado, e a eletropolimerização de um monômero é uma delas. Este processo, possibilita a formação de filmes poliméricos estáveis, sobre a superfície de eletrodos de trabalho cujo objetivo é, conferir novas propriedades eletroquímicas, para o eletrodo e

contribuir para a imobilização da biomolécula em sua superfície (SANTOS e ALVES, 2016). Assim, é possível estabelecer e controlar a natureza da interface entre eletrodo e solução, e isso é de suma importância para as técnicas eletroquímicas que trazem algumas vantagens por meio da sua utilização como a alta sensibilidade, seletividade, a não necessidade de preparo da amostra, rapidez, portabilidade e baixo custo para o biossensor eletroquímico (OLIVEIRA, PISSETTI e LUCHO, 2016).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar a modificação de eletrodos de carbono vítreo, via eletropolimerização do 4-HFA, visando uma futura aplicação como plataforma para o desenvolvimento de um biossensor eletroquímico, para a detecção da leishmaniose visceral canina. Para tal, foram feitos estudos do comportamento eletroquímico em $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ (ferricianeto de potássio/ferrocianeto de potássio), o condicionamento dos eletrodos em $HClO_4$ antes e depois da modificação e a influência da eletropolimerização do 4-HFA em diferentes valores de pH, da concentração e do número de ciclos na eletropolimerização do 4-HFA.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biossensores Eletroquímicos

Os biossensores eletroquímicos, são dispositivos de caráter analítico, capazes de detectar rapidamente o analito de forma qualitativa ou quantitativa e utilizam o reconhecimento biológico (bioreceptor) com o transdutor eletroquímico (que pode ser um eletrodo modificado). Esses dispositivos transformam o sinal analítico em um sinal eletroquímico com boa especificidade, seletividade e sensibilidade, além de baixo custo e rápida resposta (DIBO, 2019).

A possibilidades de usar diferentes bioreceptores como enzimas, anticorpos e fragmentos de DNA, por exemplo, permite a construção de biossensores para diferentes analitos. Ribeiro (2013), desenvolveu um sistema eletroquímico de DNA para a detecção rápida de *Leishmania sp.* através da análise da oxidação eletroquímica do sinal de guanina (uma base nitrogenada encontrada na fita de DNA e RNA), unida à superfície do eletrodo de grafite modificado. Primeiramente foi feito o aperfeiçoamento do processo de imobilização da sonda sobre o eletrodo modificado

com a sequência de DNA da leishmaniose, onde, adicionalmente, verificou-se uma concentração ideal para a imobilização.

Já Cruz (2018), desenvolveu uma metodologia para o diagnóstico do Zika vírus por meio de um biossensor eletroquímico. Foi realizada a adição do 4-aminobenzoico (4-ABA), que fixou sobre a superfície dos eletrodos impressos de grafite, para o avanço da plataforma eletroquímica transdutora. Os autores exploraram a interação com amostras de soro contaminadas com o vírus da dengue e perceberam que os resultados não aparentaram, os obtidos com o reconhecimento do alvo específico. Também foi investigada a estabilidade do sensor sugerido, verificando a resistência da transferência de carga do sensor, e todos os resultados apontaram uma promissora aplicação da plataforma no reconhecimento de alvos específicos do zika vírus.

O biossensor eletroquímico deve ser adequado para a utilização na análise bioquímica, e deve possuir propriedades como boa estabilidade, tempo de resposta eficiente, alta seletividade e exatidão. É necessário também monitorar algumas características como a influência do pH, da concentração, da temperatura e de inibidores tanto na imobilização do bioreceptor quanto na detecção do analito. A principal relevância deste dispositivo, é fornecer um elevado grau de seletividade para um definido analito. Estes dispositivos são capazes de diagnosticar e analisar substâncias através da transformação da resposta biológica (XAVIER, 2017).

2.2. Eletrodos Modificados via Eletropolimerização

Eletrodos eletroquimicamente modificados por meio do processo de eletropolimerização são, convencionalmente, utilizados no desenvolvimento de dispositivos analíticos. A modificação ocorre na superfície do eletrodo de trabalho intencionalmente, cobrindo a superfície do mesmo com o objetivo de melhorar a condutividade e o fluxo de elétrons, quando se refere a respostas serem diferentes do eletrodo modificado e não modificado. (LEITE, 2016).

A eletropolimerização na superfície do eletrodo acontece em duas etapas: a etapa eletroquímica onde ocorre a formação de cátions-radicais dos monômeros, presentes na dupla camada elétrica, por meio da aplicação de um potencial elétrico, e a etapa química onde esses cátions-radicais vão reagir entre si e com outros monômeros. Consecutivas repetições dessa etapa, possibilitam a formação do filme

polimérico. Os polímeros condutores são utilizados no desenvolvimento de biossensores por serem biocompatíveis, auxiliam na imobilização do elemento sensível na superfície, quanto na conversão do sinal biológico em sinal elétrico, a partir das suas propriedades condutoras. São utilizados também, para aumentar a estabilidade, a rapidez e a sensibilidade na realização das análises em diversas aplicações (SANTOS, 2014).

Sobre a aplicação de polímeros condutores, Santos (2019) realizou a síntese eletroquímica de filmes poliméricos derivados do ácido 4-aminobenzóico, 4-aminobenzamida, ácido 4-hidroxibenzóico e 4-hidroxibenzamida na superfície de eletrodos de grafite, através da voltametria cíclica. Posteriormente, foi proposto um mecanismo de eletropolimerização para os polímeros obtidos. As propriedades eletroquímicas, morfológicas e estruturais dos filmes poliméricos formados e suas aplicações na imobilização de biomoléculas foram investigadas. Desta forma, verificou-se que os eletrodos modificados com poli(4-ABA) e poli(4-HBA) foram mais eficazes na imobilização da proteína recombinante não estrutural 1 e de anticorpos.

Já Silva (2019), utilizou o ácido 2-hidroxibenzoico como monômero escolhido para modificação através de voltametria cíclica, originando um filme polimérico com grupos ácidos carboxílicos disponíveis para a ligação com a enzima fosfatase alcalina. Estudos eletroquímicos e morfológicos, foram feitos para caracterizar o material formado, como concentração dos monômeros, número de varreduras potenciais, pH e velocidade de varredura potencial. Quatro diferentes formas de imobilização da biomolécula foram avaliadas: adsorção em eletrodo limpo, ligação covalente em eletrodo limpo, adsorção em eletrodo modificado e ligação covalente em eletrodo modificado. O sistema utilizando ligação covalente, em eletrodo modificado teve a resposta mais alta, mostrando ser uma alternativa para desenvolvimento de biossensores, para a detecção de pesticidas organofosforados.

Os monômeros utilizados para a eletrossíntese de polímeros condutores são geralmente compostos aromáticos, devido à facilidade com que esses compostos podem ser oxidados a cátions-radicais relativamente estáveis durante a eletropolimerização. Desta forma, filmes poliméricos derivados de monômeros aromáticos, eletrodepositados em eletrodos condutores têm sido uma das principais atividades de pesquisa na área da eletroanalítica (SANTOS, 2014).

2.3. Voltametria Cíclica aplicada na modificação de eletrodos

Os métodos mais utilizados na investigação de processos eletroquímicos são a voltametria cíclica, voltametria linear e voltametria de pulso diferencial. As medidas experimentais ocorrem em uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: o de trabalho (WE) onde acontece o processo eletroquímico de interesse, o de referência (RE) que aplica o potencial conhecido no eletrodo WE e, mantém o potenciostato estável durante o processo eletroquímico, e o eletrodo auxiliar ou contra eletrodo (CE) que fornece uma corrente exigida pelo eletrodo de trabalho, sem interferir no processo eletroquímico estudado (RIBEIRO, 2016).

A voltametria cíclica é um método eletroquímico simples, tem como resultados a corrente em função do potencial aplicado no WE, e essa corrente é contida por duas frações conhecidas a faradáica que é referente a transferência de elétrons, e a capacitiva que se refere a organização das moléculas e íons que estão fixos no eletrodo. Já sobre a aplicação do potencial em sentido catódico e anódico são referentes a varredura e o resultado, será a curva de corrente em função do potencial aplicado conhecido como voltamograma cíclico, em que apresenta os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) e das correntes de pico anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}) (RIBEIRO, 2016).

A aplicação da técnica, foi utilizada no trabalho de Fernandes (2020), com o objetivo de apresentar conceitos fundamentais sobre a voltametria cíclica, em descrever as condições experimentais, analisar o comportamento eletroquímico do par redox ferrocianeto/ferricianeto e determinar a área eletroquimicamente ativa de um eletrodo de carbono impresso. Os voltamogramas cíclicos foram registrados, utilizando como molécula sonda o hexacianoferrato (II) 1 mmol L^{-1} em solução eletrolítica de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, num intervalo de potencial de $-0,3$ a $0,6 \text{ V}$ e velocidade de varredura entre 20 e 500 mV s^{-1} . Os voltamogramas cíclicos obtidos mostram os picos de oxidação e redução do par redox do hexacianoferrato (II), onde na varredura no sentido direto é oxidado e, no sentido inverso, é reduzido.

Já Almeida (2015), realizou a avaliação das propriedades eletroquímicas, de copolímeros com elevado teor de enxofre, através da voltametria cíclica. Os copolímeros foram sintetizados por vulcanização inversa do enxofre elementar com o monômero divinílico, 1,3-diisopropenilbenzeno. Foram sintetizados copolímeros com diferentes proporções de enxofre- 1,3-diisopropenilbenzeno via polimerização por

radicais livres. Posteriormente foi polimerizado o monômero 1,3-diisopropenilbenzeno recorrendo a iniciadores multifuncionais. O sistema de voltametria foi estabelecido usando o par redox $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$. A avaliação eletroquímica dos copolímeros por voltametria cíclica, foi realizada em eletrólito aquoso (solução de ácido perclórico) e orgânico (solvente N,N-dimetilformamida, aditivado com vários sais). Recorrendo ao eletrólito de N,N-dimetilformamida e tetrafluoroborato de tetrabutilamonio, o autor pôde comparar as propriedades eletroquímicas dos copolímeros e do enxofre. Foi também analisado, o comportamento eletroquímico dos copolímeros na presença do sulfeto de lítio. Os copolímeros foram usados como material ativo em cátodos de células eletroquímicas (baterias), na presença de lítio metálico formando um sistema redox Li-S. Estes copolímeros foram também, utilizados em contra eletrodos (cátodos) de células sensibilizadas por corantes mesclados com materiais condutores.

Essa técnica tem como principais vantagens a utilização de poucos reagentes nas análises, a facilidade em controlar as variáveis de corrente e potencial nos estudos de espécies eletroativas em solução ou imobilizadas nas superfícies do WE, além de também fornecer informações qualitativas sobre os sistemas redox. Desta forma, sua utilização é fundamental nos estudos de polímeros condutores, pois fornece vários parâmetros em relação aos estagio de crescimento e um controle na qualidade dos polímeros (MARINHO, 2010).

2.4. Leishmaniose Visceral Canina

A leishmaniose visceral canina (LVC), é uma doença grave que pode acometer humanos e animais, urbanos e silvestres sendo considerada negligenciada e, desta forma, mantem-se como um importante problema de saúde pública em todo o mundo, afetando populações economicamente vulneráveis (REIS e MARQUES, 2019). Percebe-se o elevado nível de casos no estado de Goiás como no estudo de Marques, Jesus e Souza (2017), que apontam a concentração de casos caninos estão presentes com maiores índices na região centro-norte-nordeste entre os anos 2007 a 2015. Em decorrência da quantidade de casos ser alta, porém o diagnóstico é lento.

Já Reis e Marques (2019), apresentam que a ocorrência de casos pela doença também, aconteceu em norte e nordeste e nestes territórios estão os municípios que concentram, as populações goianas de menor renda, menor nível educativo, e pouco amparo médico e são fatores que estão exatamente conectados à ocorrência desta

doença. Portanto, torna-se imprescindível tratar a LVC com mais eficácia e rapidez, essencialmente no estado de Goiás, levando-se em consideração todas as dificuldades supracitadas.

O uso dos biossensores para a análise e possível diagnóstico da LVC, configura-se uma promissora alternativa, pois, conhecendo sua gravidade, é essencial que o diagnóstico ocorra de forma rápida e eficaz. Esses dispositivos, podem se tornar poderosos aliados às técnicas já estabelecidas, pois, uma vez identificada a doença, as vias de tratamento serão mais rapidamente viabilizadas. Outro ponto importante a ser considerado, é que quando se refere a LVC no estado de Goiás não existem tantos dados na literatura. Durante a escrita, foram encontradas dificuldades para obter informações, certamente pela doença ser negligenciada na região. Este fato fortalece ainda mais a necessidade de estudo, investigação e acessibilidade aos dados da doença na região centro-oeste.

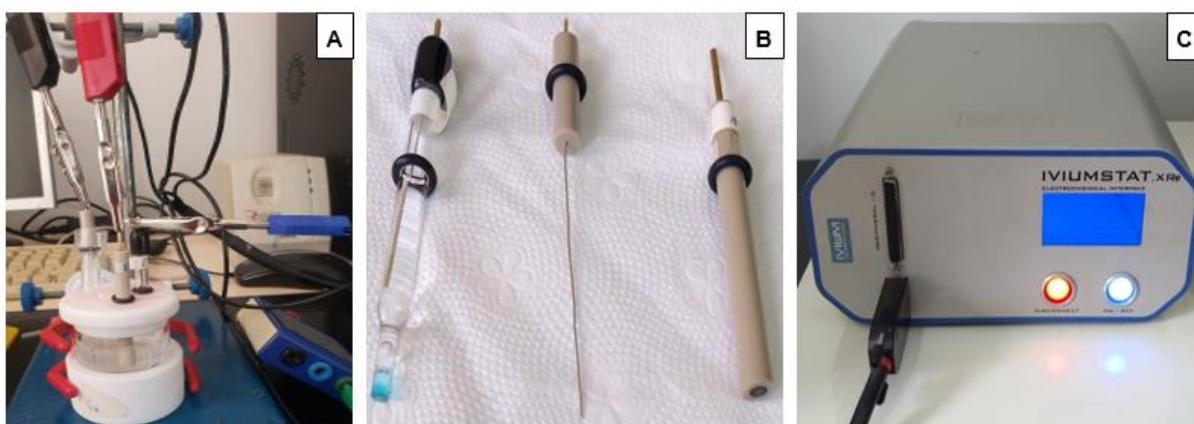
Nesse sentido é extremamente importante, propor alternativas para solucionar essas questões tornando-se fundamental, o uso de ferramentas analíticas eficientes e, preferencialmente, de baixo custo, as quais podem oferecer resultados confiáveis. O objetivo inicial desse trabalho, era a construção de um biossensor eletroquímico, para a detecção da LVC, usando eletrodos de carbono vítreo modificados com 4-HFA. Devido a aquisição de insumos biológicos, para a realização das etapas de imobilização e detecção do alvo, ter sido prejudicada pelas dificuldades impostas pelo cenário pandêmico, não foi possível chegar na etapa de construção do biossensor. Portanto, foram realizados apenas os experimentos de construção do eletrodo de carbono vítreo (CV) modificado com poli-4-HFA. Os estudos continuam no grupo do Laboratório de Orgânica e Eletroanalítica, do Curso de Licenciatura em Química, do Instituto Federal Goiano Campus- Urutaí com intuito de obtenção do biossensor supracitado.

3. METODOLOGIA

3.1. Pré-tratamento dos eletrodos de CV

A célula eletroquímica utilizada para os experimentos foi de três compartimentos (Figura 2A), O eletrodo de trabalho utilizado para os estudos eletroquímicos foi de CV, com uma área física de 6 mm de diâmetro de carbono vítreo. Como contra eletrodo foi utilizado um fio de platina e, como eletrodo de referência, o eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl em KCl 3 mol L⁻¹), como mostra a figura 2B. O eletrodo de CV, foi submetido a etapa de limpeza com lixas d'água P1200, e os outros dois foram lavados com água destilada. O potenciostato utilizado para as medidas, foi do modelo *Iviumstat* e o software *Iviumsoft* (Figura 2C).

Figura 2. Célula eletroquímica (A), eletrodos (B) e o Potenciostato (C), utilizados nos experimentos.



Fonte: Autora

Antes do procedimento de eletropolimerização, os eletrodos foram condicionados eletroquimicamente, para a análise em solução de $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ - (2,5 mol L⁻¹) contendo KNO_3 (0,1 mol L⁻¹), cobrindo a faixa de potencial de -0,1 a +0,6 V, com 2 ciclos de varredura potencial a 100 mV s⁻¹. No procedimento contendo solução de $HClO_4$ (0,5 mol L⁻¹), cobrindo a faixa de potencial de -0,7 a +1,2 V, com 2 ciclos de varredura potencial a 50 mV s⁻¹ conectados ao potenciostato.

As diferentes eletropolimerizações em atmosfera inerte, ou seja, na ausência de oxigênio e com isso, seco em argônio, foram realizadas em solução inerte de (0,5 mol L⁻¹) de $HClO_4$ 70% P.A (NEON) e (0,1 mol L⁻¹) de NaOH (NEON), e para o ajuste

do pH para se obter um meio neutro e básico, utilizou pipeta Pasteur juntamente, com o medidor de pH bancada (MS TECNOPON mPA210).

Os voltamogramas cíclicos, foram obtidos antes e após, o eletrodo de CV modificado com poli(4-HFA) ter sido retirado da solução com o monômero, lavado em água destilada e seco com argônio.

3.2. Eletropolimerização do 4-HFA

Para a eletropolimerização do 4-HFA, foram utilizadas duas células eletroquímicas com três compartimentos (furos na tampa de teflon), no qual os eletrodos foram acoplados, com volume total de trabalho de aproximadamente 5 mL. A eletropolimerização foi realizada, por Voltametria Cíclica. Foram realizados estudos de pH meio ácido (0), básico (12) e neutro (7), nas concentrações 2,5, 5 e 10 mol L⁻¹, e no número de ciclos de 25, 50 e 100 ciclos. Todas as varreduras de voltametria cíclica foram realizadas com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, na faixa de potencial de -0,70 a +1,20 V. E após a eletropolimerização, os eletrodos contendo os filmes poliméricos de poli(4-HFA) foram lavados com água destilada.

3.2.1. Estudo da influência do pH na eletropolimerização do 4-HFA

Foi realizada uma investigação da região de atividade eletroquímica do 4-HFA, nos 3 valores de pH. Utilizou-se a técnica de voltametria cíclica, em solução de 4-HFA (2,5 x 10⁻³ mol L⁻¹), no meio ácido (pH=0), básico (pH=12) e neutro (pH=7), sobre o eletrodo de CV. Realizou-se os experimentos na solução de K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ (2,5 x 10⁻³ mol L⁻¹) contendo KNO₃ (0,1 mol L⁻¹), na solução de HClO₄ (0,5 mol L⁻¹) sem o monômero no meio ácido, na solução de solução de 4- HFA (2,5 mol L⁻¹) no meio ácido, básico e neutro, e novamente na solução de HClO₄ (0,5 mol L⁻¹) sem o monômero no meio ácido e também na solução de K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ (2,5 x 10⁻³ mol L⁻¹) contendo KNO₃ (0,1 mol L⁻¹). Com isso, observou-se os voltamogramas cíclicos gerados antes, ao longo e depois da eletropolimerização.

3.2.2. Estudo da influência da concentração do 4-HFA na eletropolimerização

Foi realizada uma investigação da região de atividade eletroquímica do 4-HFA, nos três valores de concentrações. Utilizou a técnica de voltametria cíclica, em solução de 4-HFA (2,5 x 10⁻³ mol L⁻¹), (5 x 10⁻³ mol L⁻¹) e (10 x 10⁻³ mol L⁻¹), sobre o

eletrodo de CV. Realizou os experimentos na solução de $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) contendo KNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), na solução de $HClO_4$ ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sem o monômero no meio ácido, na solução de solução de 4- HFA ($2,5 \text{ mol L}^{-1}$) no meio ácido, e novamente na solução de $HClO_4$ ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sem o monômero no meio ácido e também na solução de $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) contendo KNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Os voltamogramas cíclicos foram obtidos após o eletrodo de CV modificado com poli(4-HFA) em 3 concentrações diferentes, após ter sido retirado da solução com o monômero, lavado em água destilada e seco com argônio. Com isso, observou os voltamogramas cíclicos gerados antes, durante e depois da eletropolimerização.

3.2.3. Estudo da influência do número de varreduras potenciais na eletropolimerização do 4-HFA

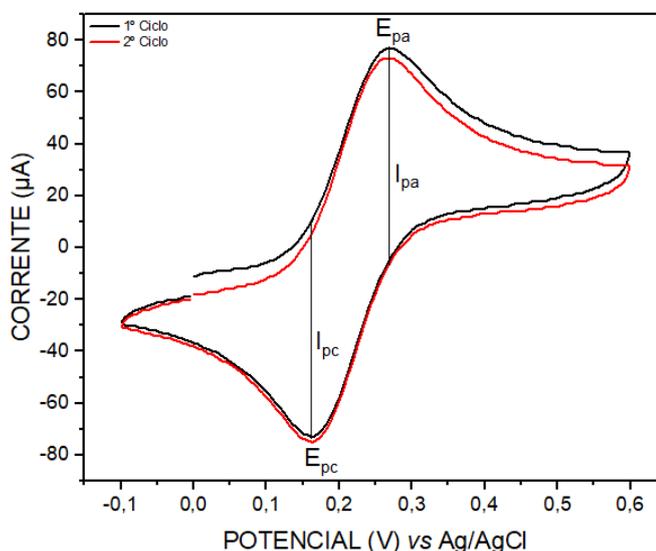
Foi realizada uma investigação da região de atividade eletroquímica do 4-HFA, em três quantidades diferentes de ciclos voltamétricos. Utilizou a técnica de voltametria cíclica, com 25, 50 e 100 ciclos sobre o eletrodo de CV. Realizou os experimentos na solução de $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) contendo KNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), na solução de $HClO_4$ ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sem o monômero no meio ácido, na solução de solução de 4- HFA ($2,5 \text{ mol L}^{-1}$) no meio ácido, e novamente na solução de $HClO_4$ ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sem o monômero no meio ácido e também na solução de $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) contendo KNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Com isso, observou os voltamogramas cíclicos gerados antes, enquanto e depois da eletropolimerização.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Pré-tratamento dos eletrodos de CV

Os eletrodos de trabalho, auxiliar e de referência foram preparados para o uso, através dos testes, no qual apresentaram um perfil padrão de voltamograma cíclico, como mostra a Figura 3 para a análise das reações de oxi-redução do par redox $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$. As características de interesse, obtidas em um voltamograma cíclico são da relação, entre corrente de pico anódico e catódico (I_{pa}/I_{pc}) e a separação do potencial de pico anódico e catódico (E_{pa}/E_{pc}).

Figura 3. Voltamograma cíclico Padrão do eletrodo de CV, em solução de $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) contendo KNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$); 2 ciclos, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodos de CV, de platina e Ag/AgCl.



Fonte: Autora

Nesse primeiro estudo, foi possível observar uma variação de potencial na relação entre E_{pa}/E_{pc} , no primeiro e no segundo ciclo em (0,27 V e 0,16 V) e nos valores de I_{pa}/I_{pc} de (76,89 μA / -72,61 μA no primeiro ciclo e 73,31 μA / -74,79 μA no segundo ciclo). A Figura 3, mostra o comportamento eletroquímico do par redox do Ferro/Ferricianeto de potássio, sobre o eletrodo de carbono vítreo para verificação das condições do eletrodo e identificação da superfície reprodutiva, satisfazendo as condições de um processo redox reversível. Para uma reação eletroquímica reversível, os picos de corrente catódico e anódico são aproximadamente iguais em valores absolutos, mas com sinais opostos. Para que ocorra a transferência eletrônica, deve haver a existência de estados de energia eletrônicos aceitadores, no eletrodo com energias compatíveis como doador e aceitador do sistema redox. Os elétrons do sistema redox são rapidamente transferidos para o eletrodo através de uma monocamada de solvente na interação entre eletrodo e a solução (GROSS, 2020).

Essa etapa do processo redox reversível, tem três objetivos diferentes: 1^o- Avaliar a área eletroativa do eletrodo: a trabalhar com área eletroativa sempre próximas mesmo após lixar o eletrodo várias vezes. 2^o- Comparar o comportamento eletroquímico do eletrodo limpo e modificado nesse padrão redox do ferri-ferro. E em

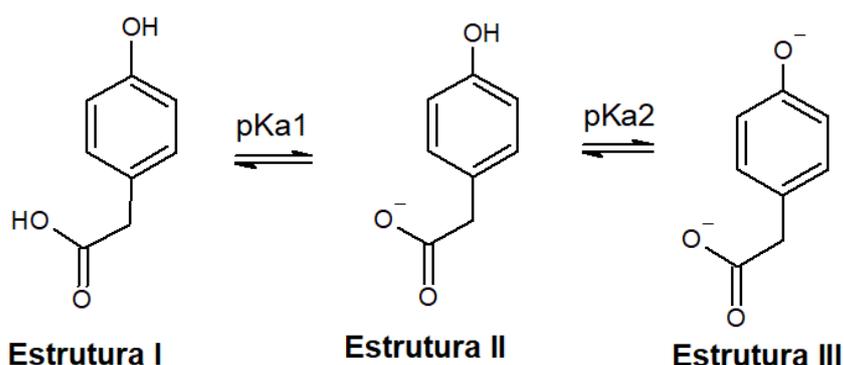
3º- Avaliar como o ferri-ferro (que é uma sonda redox aniônica) interage com o filme polimérico eletrogerado na superfície do eletrodo.

Utilizando os parâmetros como seleção, o eletrodo de carbono vítreo foi avaliado, utilizando a solução aquosa do par redox $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ ($2,5 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) contendo KNO_3 ($0,1$ mol L^{-1}) como eletrólito suporte. A escolha do par redox é devida o mesmo apresentar comportamento eletroquímico conhecido e definido, considerado como um padrão eletroquímico (MARTINS, 2011). Estes resultados satisfazem as condições estabelecidas, ou seja, o eletrodo de CV estava apto para a utilização, e com isso, continuou-se os experimentos descritos a seguir.

4.2. Estudo da influência do pH na eletropolimerização do 4-HFA

Para a investigação da influência do pH, na eletropolimerização do 4-HFA, foram escolhidos os valores de pH de 0, 12 e 7. A referência foram os valores do $pK_{a1} = 4,0$ e $pK_{a2} = 9,5$ encontrados para o 4-HFA, segundo Silva (2008). Em cada um dos valores selecionados encontrou-se diferentes estruturas como a estrutura I no meio ácido; estrutura II no meio neutro e estrutura III no meio básico, respectivamente, como mostra a Figura 4.

Figura 4. Estruturas de equilíbrio entre os pK_a 's do 4-HFA.



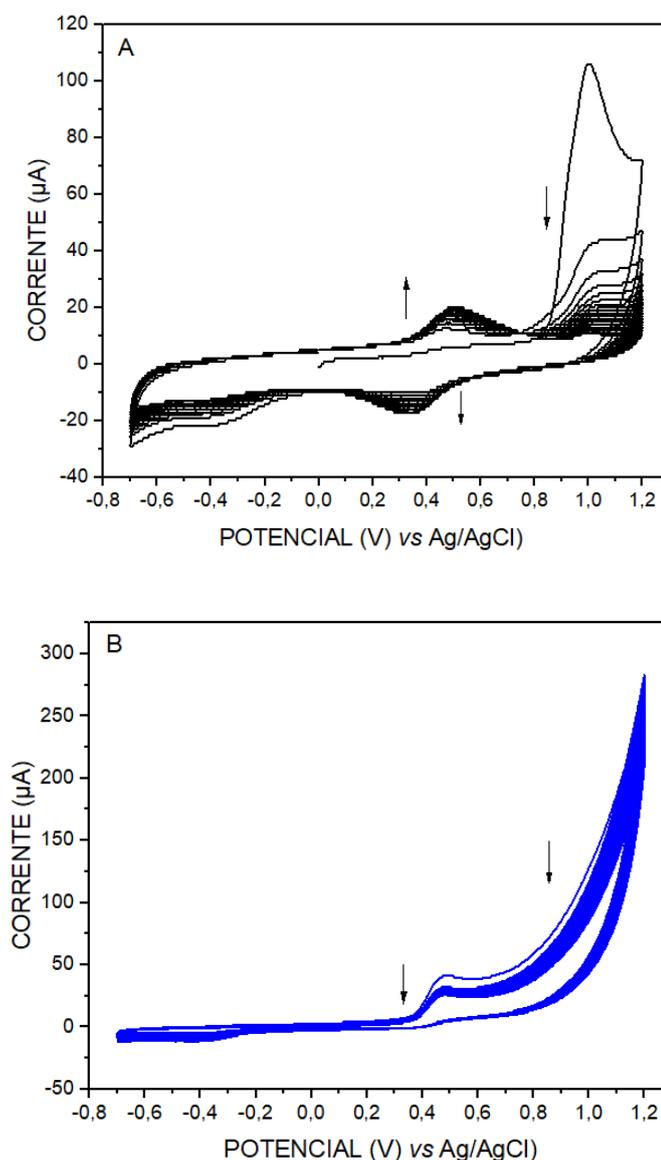
Fonte: Autora

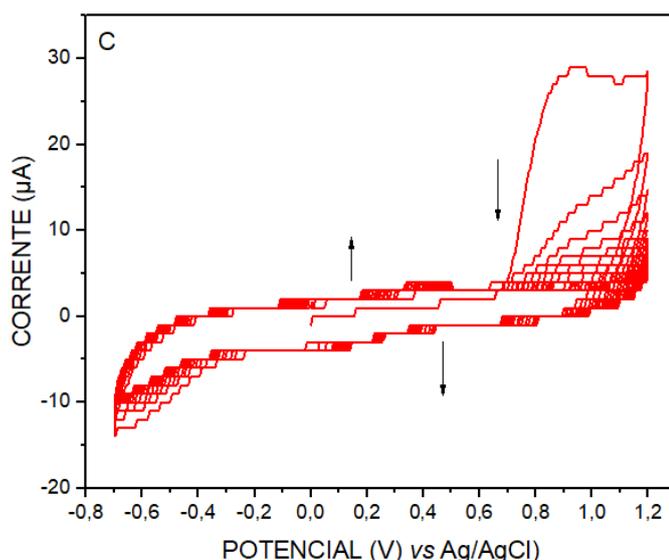
Quando se considera uma solução aquosa, no qual o meio é fortemente ácido a estrutura do 4-HFA, se encontra na forma neutra e totalmente protonada como é visto na (estrutura I). Com o aumento do pH (parcialmente neutro), na estrutura II, ocorre a desprotonação do grupamento carboxila, ou seja, ocorre a primeira perda do átomo de hidrogênio do grupo funcional carboxílico, e torna-se uma estrutura parcialmente desprotonada conhecida como ânion carboxilato. Já na estrutura III, se

encontra em um meio fortemente básico, ocorre a desprotonação do grupamento fenol, ou seja, ocorre a segunda perda também do átomo de hidrogênio do grupo fenol, tornando uma estrutura totalmente desprotonada em relação a estrutura I e II, conhecida como ânion fenolato (MARTINS,2011).

Com isso, a eletropolimerização do 4-HFA, foi realizada em 3 condições diferentes de valores de pH. Com o objetivo de investigar a influência do pH no monômero para a formação do polímero na superfície do eletrodo de CV. A Figura 5, mostra os sucessivos 60 ciclos de varreduras, em cada um dos valores de pH em estudo.

Figura 5. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CV em solução de 4-HFA ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), 60 ciclos, $v = 50 \text{ m s}^{-1}$. Eletrodos de CV, de platina e Ag/AgCl. Em (A) pH= 0; (B) pH= 12 e (C) pH= 7.





Fonte: Autora

A Figura 5, apresenta os ciclos de oxidação e redução do monômero para os 3 valores de pH estudados, para a formação dos filmes poliméricos. Através das imagens foi perceptível a diferença no tamanho de filmes formados na superfície do eletrodo de CV, pois em pH 0 a poli(4-HFA) apresentou valores de E_{pa}/E_{pc} maior em relação ao pH 12 e 7. Quando se compara os voltamogramas A, B e C, observa-se mudanças relevantes nesses valores do par redox e variações de I_{pa}/I_{pc} , como apresenta a tabela 1.

Tabela 1. Valores de potencial e corrente nos picos anódicos e catódicos, nos estudos de eletropolimerização em pH, no branco do HClO₄ após a poli(4-HFA) e no Ferri/Ferro após a poli(4-HFA).

Estudo	Valores de E_{pa}	Valores de E_{pc}	Valores de I_{pa}	Valores de I_{pc}
Eletropolimerização em pH 0, 12 e 7	0,32 V	0,51 V	-17,32 µA	19,9 µA
	-0,45 V	0,49 V	-53,31 µA	26,28 µA
	-0,80 V	0,45 V	4,24 µA	3,70 µA
Branco após a poli(4-HFA) em b, c e d	0,34 V	0,51 V	-17,3 µA	19,9 µA
	-0,38 V	0,47 V	-8,75 µA	9,77 µA
	-0,25 V	0,24 V	-5,17 µA	3,23 µA
Ferri/Ferro após a poli(4-HFA) em b, c e d	0,12 V	0,46 V	-19,97 µA	21,14 µA
	0,16 V	0,28 V	-65,91 µA	63,03 µA
	0,38 V	0,27 V	-0,97 µA	3,70 µA

Fonte: Autora

No estudo de eletropolimerização, os valores de E_{pa}/E_{pc} , em pH= 0 o pico é o maior na oxidação e redução, é um processo reversível. Enquanto que em pH 12 é

irreversível, pois o pico de redução não é nítido no voltamograma e os valores de I_{pa}/I_{pc} em pH 12, foram distantes em relação a pH= 0 e pH= 7. Já em pH= 7, os valores apresentados comprovam que não houve a formação de filmes poliméricos, devido os valores serem pequenos em relação a pH= 0.

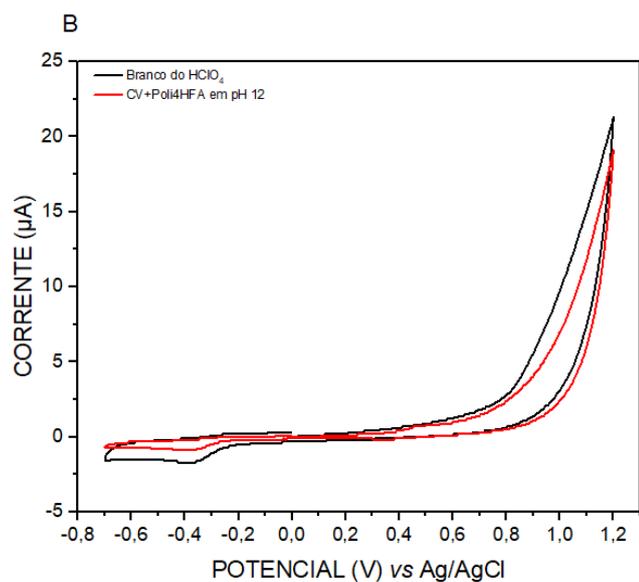
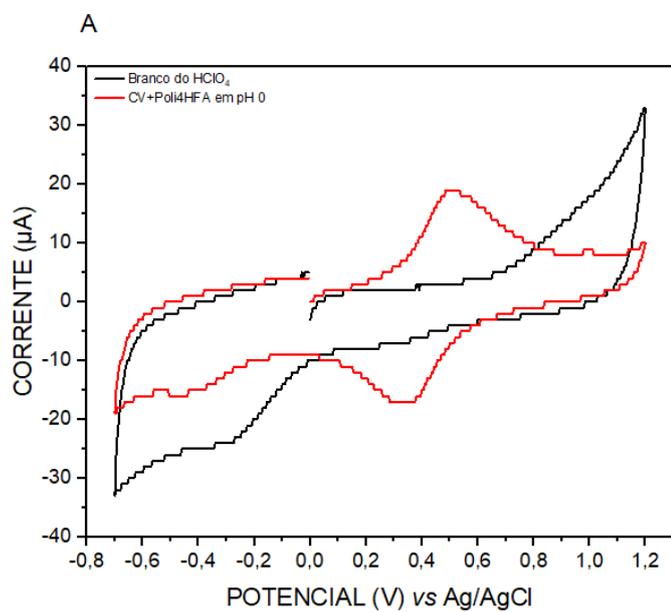
A diminuição dos valores de potenciais de oxidação citados, ocorre com o aumento do pH, e é devido á diferença das estruturas do 4-HFA presentes em cada uma das soluções. Na solução de pH= 0 a estrutura do 4-HFA se encontra na forma neutra (estrutura I). Na solução de pH= 7 o 4-HFA já sofreu a primeira desprotonação, a estrutura presente no meio é o ânion carboxilato (estrutura II). E na solução de pH=12 o 4-HFA sofre a segunda desprotonação e a estrutura presente é o ânion fenolato (estrutura III) (MARTINS, 2011).

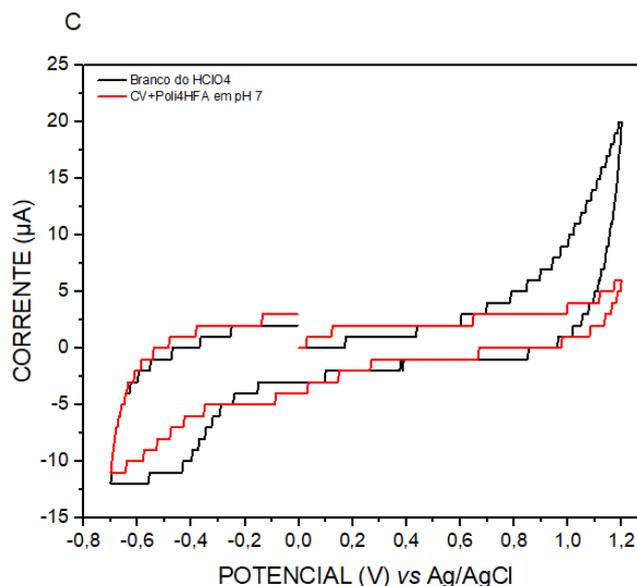
É possível observar que no primeiro ciclo tem uma forte intensidade nos valores do E_{pa}/E_{pc} e I_{pa}/I_{pc} (Figura 5), que diminui após o segundo ciclo, e fica evidente o processo de oxidação e redução do monômero. Na figura B e C, não foi nítido os picos de oxidação e redução para a formação dos filmes poliméricos, ou seja, não houve evidência relacionada a formação do material eletroativo, na superfície do eletrodo em pH = 12 e 7. Acredita-se que a estrutura monomérica presente neste valor de pH não favoreceu a formação do material eletroativo, diferentemente do que aconteceu em (A).

A oxidação do monômero, se refere a formação do cátion-radical, na medida em que se aumenta o número de ciclos de potencial há uma diminuição nos valores das correntes (dos picos de oxidação). Este decréscimo dos valores de corrente de pico do monômero está relacionado ao consumo do mesmo, próximo à superfície do eletrodo, para que ocorra a formação e deposição do material resultante da eletropolimerização do 4-HFA (MARTINS, 2011).

No parâmetro de condicionamento em $HClO_4$, os eletrodos foram submetidos a 2 ciclos de varreduras, na região de -0,7 V a +1,2 V, com o eletrodo somente em contato com a solução de $HClO_4$ (0,5 mol L^{-1}), ou seja, na ausência do 4-HFA, identificada como “Branco” antes de cada eletropolimerização realizada. Mas a seguir na figura 6, apresenta o branco antes e depois do processo de modificação com filmes poliméricos de poli(4-HFA), para a confirmação dessa eletrodeposição.

Figura 6. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CV, antes e depois da modificação com poli(4-HFA) ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), somente em solução de HClO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), 2 ciclos, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodos de CV, de platina e Ag/AgCl . Em (A) $\text{pH} = 0$; (B) $\text{pH} = 12$ e (C) $\text{pH} = 7$.





Fonte: Autora

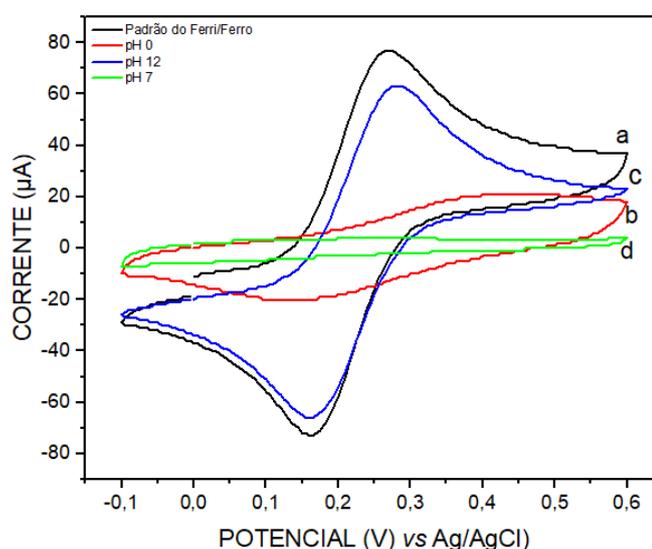
Os eletrodos condicionados foram submetidos a ciclos de varredura, garantindo a limpeza eletroquímica da superfície de contato do eletrodo de trabalho, para o melhor aproveitamento no processo de eletropolimerização do 4-HFA. É possível observar que, na Figura 6, os voltamogramas do branco do HClO₄ para cada pH em estudo, foram obtidos apresentaram um perfil adequado e limpo para a comparação do voltamograma com e sem o polímero. É nítida a diferença nos perfis voltamétricos, em cada pH devido a descarga de íons, na interação da solução para cada pH com a superfície do eletrodo como já citado anteriormente, pois em cada pH a uma estrutura diferente referente ao monômero.

A modificação do eletrodo de CV em poli(4-HFA), é confirmada quando compara-se os perfis eletroquímicos dos eletrodos antes e depois da eletropolimerização em solução do HClO₄ (0,5 mol L⁻¹). Ao comparar os valores do E_{pa}/E_{pc} e da I_{pa}/I_{pc} (Tabela 1), consta a modificação na superfície do eletrodo de CV, após o procedimento de eletropolimerização. Que em pH= 0, apresentou a eletroatividade tanto na oxidação, quanto da redução, demonstrando um comportamento reversível. Para valores de pH= 7 e 12, houve o desfavorecimento da oxirredução no processo reversível e ocorreu a desprotonação de íons H⁺ (TAVARES, 2020).

No parâmetro de condicionamento em K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆/ KNO₃, os eletrodos foram submetidos a 4 ciclos de varreduras, na região de -0,1 V a +0,6 V,

com o eletrodo somente em contato com a solução de $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) contendo KNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), identificada como Padrão do Ferri/Ferro antes de cada eletropolimerização realizada. A seguir na figura 7, em que apresenta o antes (Padrão do Ferri/Ferro) e depois do processo de modificação com filmes poliméricos de poli(4-HFA), para a confirmação dessa eletrodeposição.

Figura 7. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CV, antes e depois da modificação com poli(4-HFA) ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), em solução de $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) contendo KNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$); 4 ciclos, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodo auxiliar de platina; Eletrodo de referência Ag/AgCl. Em (a) padrão do Ferri/Ferro, em (b) pH = 0; (c) pH= 12 e (d) pH= 7.



Fonte: Autora

A eletrodeposição do poli(4-HFA) no eletrodo de CV, é confirmada quando compara-se os perfis eletroquímicos dos eletrodos antes e depois da eletropolimerização em solução $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) contendo KNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Ao comparar as Figuras 3 e 7, comprova a modificação na superfície do eletrodo de carbono vítreo, após o procedimento de eletropolimerização, pelos valores do E_{pa}/E_{pc} e da I_{pa}/I_{pc} (Tabela 1).

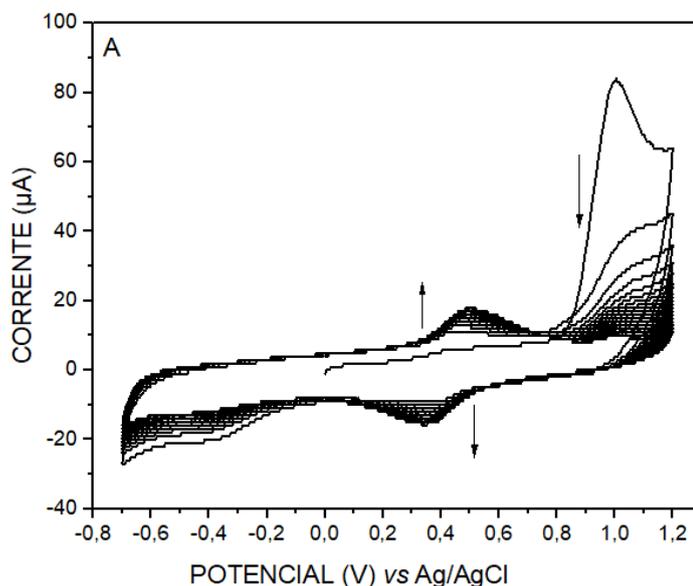
Devido em b, apresentar uma diferença do padrão e os valores de E_{pa}/E_{pc} e da I_{pa}/I_{pc} serem os maiores e formou um processo redox reversível, já em c ficou bem perto do padrão e os valores na tabela 1 são maiores que em pH= 0, mas houve o processo redox irreversível que não favorece o controle de monitoramento das etapas de construção de um biossensor. E em d, ficou distante do padrão e os valores de potencial e corrente foram os menores, mas também apresentou um processo irreversível.

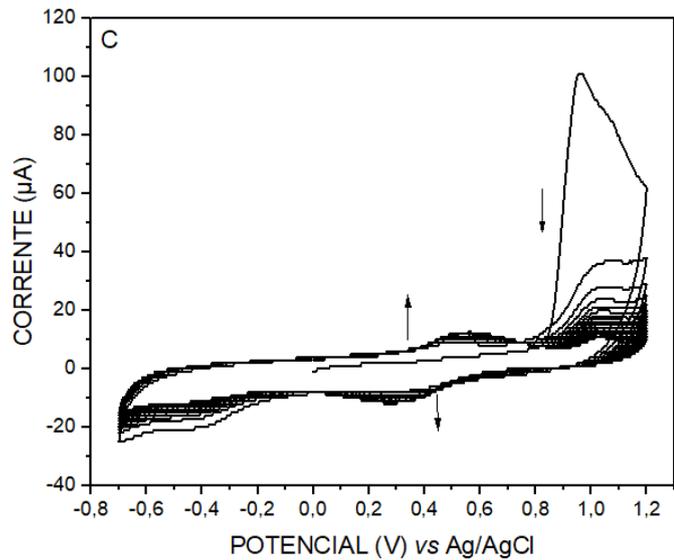
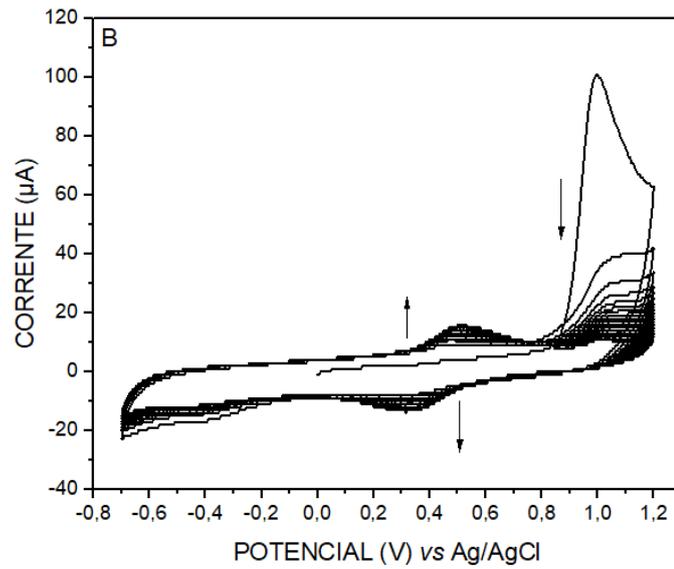
Com o aumento do par redox, em solução ácida foi proporcional ao aumento do filme polimérico do monômero utilizado para a eletropolimerização. E com isso, pode oferecer, maior número de íons formados, favorecendo a formação de um filme polimérico com comportamento eletroquímico mais reversível (ANASTÁCIO, 2017). Portanto, a modificação da superfície do eletrodo de CV com um material eletroativo, o poli(4-HFA), ocorrida durante o procedimento de eletropolimerização em pH= 0 apresentou a mais satisfatória nos casos estudados, sendo esta condição mantida para os experimentos posteriores.

4.3. Estudo da influência da concentração do 4-HFA na eletropolimerização

A eletropolimerização do 4-HFA, foi realizada em 3 condições diferentes de concentração, com o objetivo de investigar a influência da concentração do monômero para a formação de filmes poliméricos na superfície do eletrodo de CV. A figura 8, apresenta os sucessivos 60 ciclos de varreduras, em cada concentração em estudo.

Figura 8. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CV, modificado com poli(4-HFA) em solução (A)= $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (B) = $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (C) = $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. 60 ciclos, $v= 50 \text{ m s}^{-1}$, em HClO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$); em meio ácido. Eletrodo auxiliar de platina; Eletrodo de referência Ag/AgCl.





Fonte: Autora

A Figura 8, apresenta os ciclos de oxidação e redução nas 3 concentrações estudadas, através das imagens foi observado a formação dos filmes poliméricos na superfície do eletrodo e no tamanho dos picos de potencial e de corrente dos mesmos. Em todas as concentrações apresentaram valores próximos como pode ser visto na tabela 2, em que apresenta os valores de E_{pa}/E_{pc} e da I_{pa}/I_{pc} .

Tabela 2. Valores de potencial e corrente nos picos anódicos e catódicos, nos estudos de eletropolimerização em concentração, no branco do HClO₄ após a poli(4-HFA) e no Ferri/Ferro após a poli(4-HFA).

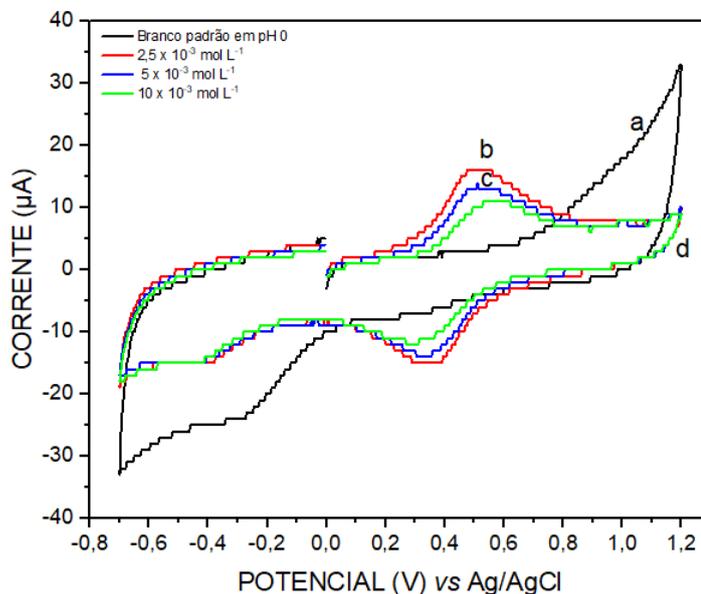
Estudo	Valores de E _{pa}	Valores de E _{pc}	Valores de I _{pa}	Valores de I _{pc}
Eletropolimerização em concentração 2,5, 5 e 10 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	0,33 V	0,51 V	-15,61 μA	17,72 μA
	0,29 V	0,52 V	13,43 μA	15,54 μA
	0,29 V	0,56 V	11,56 μA	12,58 μA
Branco após a poli(4-HFA) em b, c e d	0,36 V	0,51 V	-15,61 μA	17,72 μA
	0,33 V	0,51 V	-13,90 μA	15,85 μA
	0,32 V	0,57 V	-11,56 μA	12,58 μA
Ferri/Ferro após a poli(4-HFA) em b, c e d	0,20 V	0,53 V	-16,86 μA	18,65 μA
	0,15 V	0,47 V	-14,99 μA	14,91 μA
	0,10 V	0,52 V	12,96 μA	13,67 μA

Fonte: Autora

A tabela 2, apresenta os valores de potencial e corrente que estão bem próximos, não houve uma variação nos valores. Certamente ocorreu, uma saturação na superfície do eletrodo impedindo a formação de mais filmes poliméricos nas concentrações 5 e 10 x 10⁻³ mol L⁻¹. A concentração monomérica no meio afeta diretamente a especificidade, os picos redox não são mais identificados, o que indica que ocorreu formação excessiva de polímero. Os processos de redox foram reversíveis, isso ocorre devido ao monômero oxidar (pico anódico) e reduzir (pico catódico), havendo um decréscimo da concentração na superfície do eletrodo (PACHECO et al., 2013).

No parâmetro de condicionamento em HClO₄, os eletrodos foram submetidos a 4 ciclos de varreduras, na região de -0,7 V a +1,2 V, com o eletrodo somente em contato com a solução de HClO₄ (0,5 mol L⁻¹), ou seja, na ausência do monômero 4-HFA, o branco antes de cada eletropolimerização realizada. A seguir na figura 9, em que apresenta o branco antes e depois do processo de modificação com filmes poliméricos de poli(4-HFA), para a confirmação dessa eletrodeposição.

Figura 9. Voltamograma cíclico do eletrodo de CV, antes e depois da modificação com poli(4-HFA) em solução de HClO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), 4 ciclos, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodos de CV, de platina e Ag/AgCl. Em (a)= Branco padrão em meio ácido, em (b)= $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (c) = $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (d) = $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

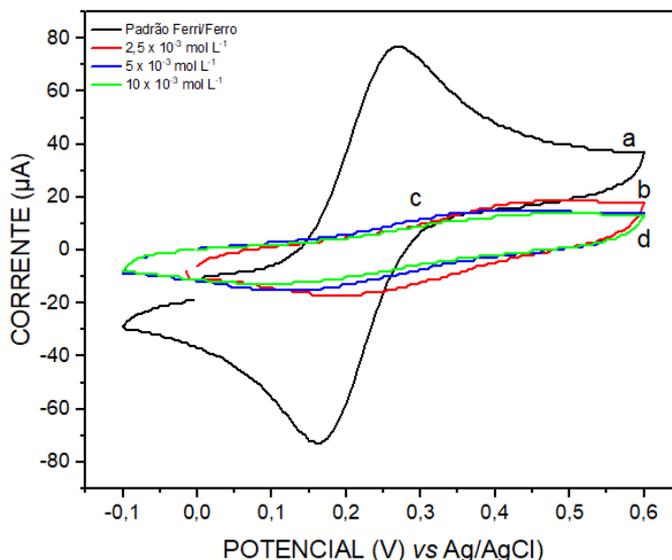


Fonte: Autora

A modificação do eletrodo de CV em poli(4-HFA), é confirmada quando compara-se os perfis eletroquímicos dos eletrodos, antes e depois da eletropolimerização em solução do HClO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Ao comparar os valores de E_{pa}/E_{pc} e da I_{pa}/I_{pc} (tabela 2), é confirmada a modificação na superfície do eletrodo de carbono vítreo, após o procedimento de eletropolimerização. Que apresentou valores próximos e obteve o processo redox reversível.

No parâmetro de condicionamento em $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{KNO}_3$, os eletrodos foram submetidos a 4 ciclos de varreduras, na região de $-0,1 \text{ V}$ a $+0,6 \text{ V}$, com o eletrodo somente em contato com a solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) contendo KNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), o Padrão do Ferri/Ferro antes de cada eletropolimerização realizada. Mas a seguir na figura 10, em que apresenta o antes e depois do processo de modificação, com filmes poliméricos de poli(4-HFA), para a confirmação dessa eletrodeposição.

Figura 10. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CV, antes e depois da modificação com poli(4-HFA) em solução de $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) contendo KNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$); 4 ciclos, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodo auxiliar de platina; Eletrodo de referência Ag/AgCl. Em (a)= Padrão Ferri/Ferro, em (b)= $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (c) = $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (d) = $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: Autora

A eletroposição do poli(4-HFA) no eletrodo de CV, é confirmada quando compara-se os perfis eletroquímicos dos eletrodos antes e depois da eletropolimerização em solução $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) contendo KNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Ao comparar as Figuras 3 e 10, consta a modificação na superfície do eletrodo de carbono vítreo, após o procedimento de eletropolimerização. Em virtude dos valores de E_{pa}/E_{pc} e da I_{pa}/I_{pc} (Tabela 2), demonstrou-se o caráter eletroativo do filme polimérico em A, B e C.

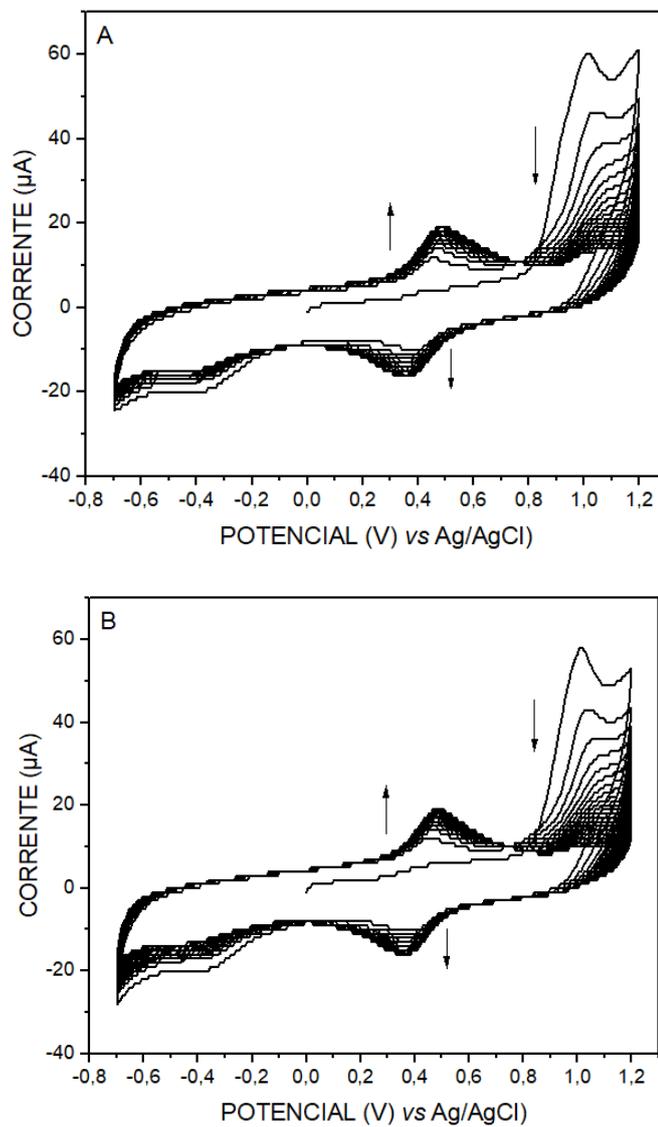
Como houve pouca diferença entre os valores de potencial e corrente, apresentados na tabela 2 para b, c e d, na formação dos filmes poliméricos, através da modificação da superfície do eletrodo de CV com um material eletroativo, o poli(4-HFA), ocorrida durante o procedimento de eletropolimerização, a concentração de $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, foi escolhida para os próximos experimentos, com o intuito de não ocorrer desperdícios com o reagente a partir do que foi previamente discutido.

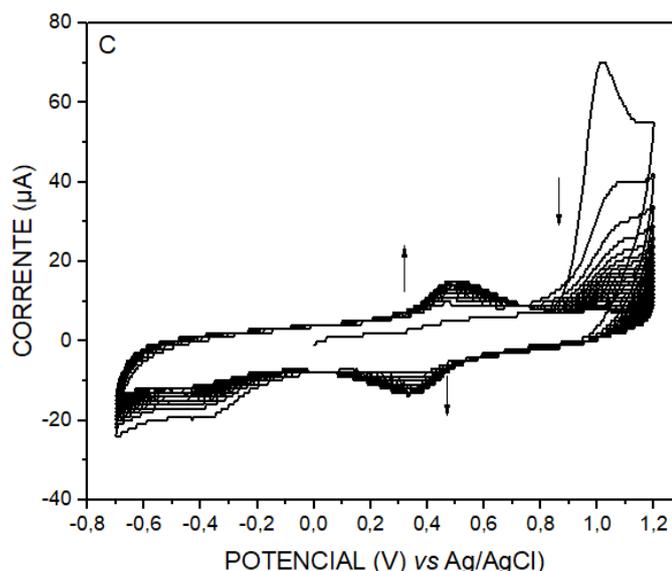
4.4. Estudo da influência do número de varreduras potenciais na eletropolimerização do 4-HFA.

A eletropolimerização do 4-HFA, foi realizada em 3 condições diferentes de quantidades de ciclos, com o objetivo de investigar a influência do número de ciclos,

para a formação de filmes poliméricos na superfície do eletrodo de CV. A figura 11, apresenta os sucessivos 25, 50 e 100 ciclos de varreduras, em estudo.

Figura 11. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CV modificado com poli(4-HFA) em solução ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) no pH ácido, em (A) = 25 ciclos; (B) = 50 ciclos e (C) = 100 ciclos, $v= 50 \text{ m s}^{-1}$. Eletrodo auxiliar de platina; Eletrodo de referência Ag/AgCl.





Fonte: Autora

A Figura 11, apresenta a obtenção do poli(4-HFA) quando se utilizou as 3 quantidades de ciclos diferentes propostas. Quando se compara os voltamogramas A, B e C, observa-se pouca diferença nos valores de E_{pa}/E_{pc} e da I_{pa}/I_{pc} (Tabela 3), para cada um dos números de varreduras estudadas.

Tabela 3. Valores de potencial e corrente nos picos anódicos e catódicos, nos estudos de eletropolimerização em número de ciclos, no branco do $HClO_4$ após a poli(4-HFA) e no Ferri/Ferro após a poli(4-HFA).

Estudo	Valores de E_{pa}	Valores de E_{pc}	Valores de I_{pa}	Valores de I_{pc}
Eletropolimerização em 25, 50 e 100 ciclos	0,38 V	0,49 V	-15,92 μA	19,27 μA
	0,36 V	0,49 V	-15,92 μA	18,96 μA
	0,35 V	0,51 V	-13,43 μA	15,23 μA
Branco após a poli(4-HFA) em b, c e d	0,35 V	0,49 V	-16,08 μA	19,12 μA
	0,16 V	0,40 V	-15,92 μA	18,18 μA
	0,35 V	0,50 V	-13,27 μA	15,23 μA
Ferri/Ferro após a poli(4-HFA) em b, c e d	0,17 V	0,43 V	-18,72 μA	20,05 μA
	0,39 V	0,48 V	-14,83 μA	18,96 μA
	0,46 V	0,45 V	-14,21 μA	14,91 μA

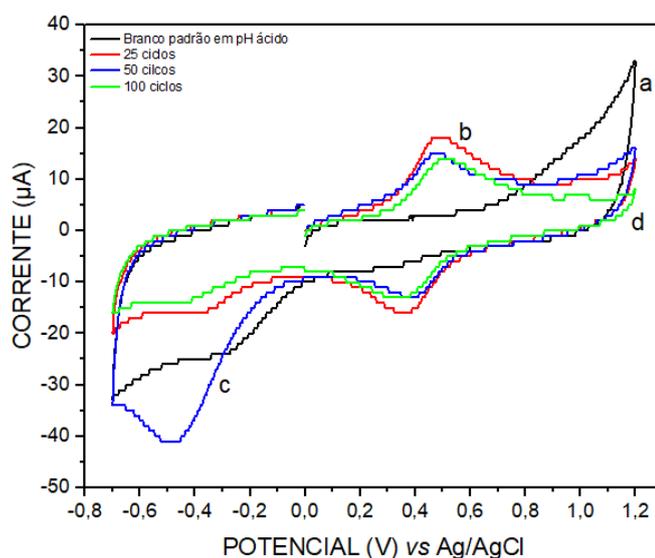
Fonte: Autora

A tabela 3, apresenta os valores de potencial e de corrente que estão bem próximos, não houve uma variação brusca nos valores em 25, 50 e 100 ciclos. O parâmetro de controle, ao número de ciclos de potenciais aplicados durante a etapa de eletropolimerização, está diretamente relacionado com a quantidade do polímero

depositado, devido a cada ciclo determinar através da transferência eletrônica a quantidade de monômero a ser oxidado e depositado. (ANASTÁCIO, 2017).

No parâmetro de condicionamento em HClO_4 , os eletrodos foram submetidos a 4 ciclos de varreduras, na região de $-0,7 \text{ V}$ a $+1,2 \text{ V}$, com o eletrodo somente em contato com a solução de HClO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), o branco antes de cada eletropolimerização realizada. A seguir na figura 12, em que apresenta o branco antes e depois do processo de modificação com filmes poliméricos de poli(4-HFA), para a confirmação dessa eletrodeposição.

Figura 12. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CV, antes e depois da modificação com poli(4-HFA) em solução ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) no meio ácido, somente em solução de HClO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), 4 ciclos, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodos de CV, de platina e Ag/AgCl . Em (a)= Branco padrão em meio ácido, em (b)= 25 ciclos, (c) = 50 ciclos e (d) = 100 ciclos.



Fonte: Autora

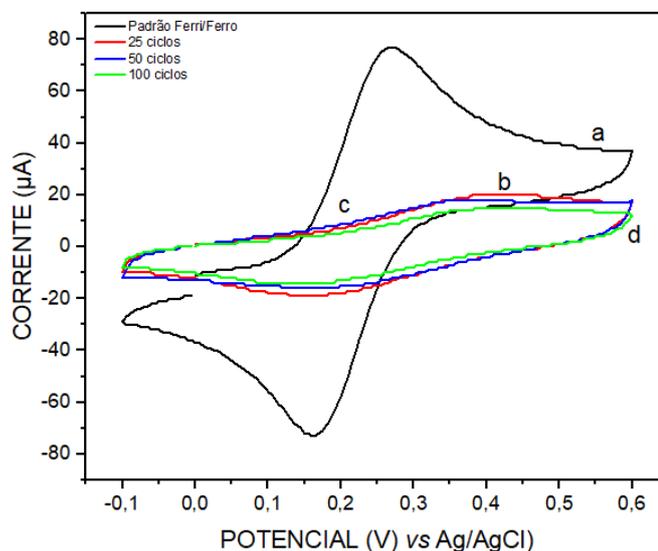
A modificação do eletrodo de CV em poli(4-HFA) é confirmada quando compara-se os perfis eletroquímicos dos eletrodos antes e depois da eletropolimerização em solução do HClO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Ao comparar os valores do E_{pa}/E_{pc} e da I_{pa}/I_{pc} (Tabela 3), observou a modificação na superfície do eletrodo de CV, após o procedimento de eletropolimerização. Devido a variação nos valores ser pequena, apresentou a eletroatividade tanto na oxidação, quanto da redução, demonstrando um comportamento reversível, representado pela formação do poli(4-HFA), demonstrou-se o caráter eletroativo do filme polimérico em b, c e d.

Com o aumento do número de varreduras de potenciais pode-se formar cadeias poliméricas maiores, podendo favorecer a aderência na superfície condutora e por

consequência melhorar o desempenho eletroquímico do eletrodo modificado. Entretanto, pode não ser mais observado o incremento de corrente à medida que a eletropolimerização se propaga, tendo assim um limite de números de ciclagens de potenciais aplicados, isto se verifica em razão do aumento das ciclagens aumentarem a espessura do filme, que aumenta gradativamente a resistividade dos filmes poliméricos, afetando a transferência eletrônica que diminui sua atividade eletroquímica, como pode ter acontecido em 100 ciclos (ANASTÁCIO, 2017).

No parâmetro de condicionamento em $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6 / KNO_3$, os eletrodos foram submetidos a 4 ciclos de varreduras, na região de -0,1 V a +0,6 V, com o eletrodo somente em contato com a solução de $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) contendo KNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), o Padrão do Ferri/Ferro antes de cada eletropolimerização realizada. Mas a seguir na figura 13, em que apresenta o antes e depois, no processo de modificação com filmes poliméricos de poli(4-HFA), para a confirmação dessa eletrodeposição.

Figura 13. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CV, antes e depois da modificação com poli(4-HFA) ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) no meio ácido, em solução de $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) contendo KNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$); 4 ciclos, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodo auxiliar de platina; Eletrodo de referência Ag/AgCl. Em (a)= Padrão Ferri/Ferro, em (b)= 25 ciclos; (c) = 50 ciclos e (d) = 100 ciclos.



Fonte: Autora

A eletrodeposição do poli(4-HFA) no eletrodo de CV, é confirmada quando compara-se os perfis eletroquímicos dos eletrodos antes e depois da eletropolimerização em solução $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) contendo KNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Ao comparar as Figuras 3 e 13, é perceptível a modificação na

superfície do eletrodo de carbono vítreo, após o procedimento de eletropolimerização. Através dos valores do E_{pa}/E_{pc} e da I_{pa}/I_{pc} (Tabela 3), é representado pela formação do poli(4-HFA), demonstrou-se o caráter eletroativo do filme polimérico e a formação do par redox reversível em b, c e d.

A formação da poli(4-HFA) em 50 ciclos, apresentou aumento da espécie eletroativa na superfície do eletrodo de CV (Tabela 3). A formação do filme polimérico apresentou um valor máximo de coeficiente de espécie eletroativa em 50 ciclos de varreduras, a espessura do filme aumenta progressivamente com a repetição das varreduras de potenciais e um baixo número de ciclos pode ser insuficiente para a formação de filmes com boa atividade eletroquímica, pois os primeiros ciclos de potenciais estão relacionados com a formação de íons, assim os demais ciclos aplicados estão relacionados com a formação das cadeias poliméricas (ANASTÁCIO, 2017).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As investigações das diferentes condições de eletropolimerização do poli(4-HFA) sobre a superfície do eletrodo de trabalho de carbono vítreo proporcionou uma melhor visão para otimizar os ensaios a serem realizados na construção do eletrodo modificado que será utilizado como plataforma para o desenvolvimento de um biossensor para leishmaniose visceral canina.

A investigação do melhor pH de trabalho para eletropolimerização do poli(4-HFA) demonstrou melhores resultados quando realizada em meio ácido com pH= 0 devido aos maiores valores de I_{pa}/I_{pc} do material eletroativo obtidos nesta condição.

Já no estudo da influência das concentrações do 4-HFA na formação dos filmes poliméricos, observou-se que a concentração $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ valores de I_{pa}/I_{pc} muito próximos dos demais obtidos para maiores concentrações, logo ela foi escolhida com o intuito de não haver o desperdício de reagente.

E no estudo da influência da quantidade dos ciclos de varredura na formação dos filmes na superfície do eletrodo, a quantidade de 50 ciclos foi a escolhida, por apresentar uma boa cobertura da superfície do eletrodo de CV com material eletroativo.

Todos esses estudos foram realizados no sentido de garantir as melhores condições de imobilização das biomoléculas relacionadas à LVC, proporcionando desta forma, a configuração mais adequada para a construção e desenvolvimento do biossensor previamente proposto.

As etapas realizadas durante a vigência do projeto foram de extrema valia no sentido de garantir as melhores condições experimentais para os ensaios de imobilização e detecção de biomoléculas relacionadas à LVC a serem realizados.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, C. M. F. **Avaliação das Propriedades Eletroquímicas de Polímeros de Enxofre através de Voltametria Cíclica**. 2015. 196p. Dissertação (Energias Renováveis e Eficiência Energética). Escola Superior de Tecnologia e Gestão Instituto Politécnico de Bragança, 2015.

ANASTÁCIO, F. C. **Estudo da redução eletrocatalítica do CO₂ em eletrodos recobertos com metalopolímeros a base de complexos metálicos de Salen**. 2017. **91p**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”- UNESP. São José do Rio Preto, SP, 2017.

CRUZ, F. S. **Desenvolvimento de Biossensores Eletroquímicos Utilizando Eletrodos Impressos de Grafite Modificados com Poli (ácido 4-aminobenzoico) Aplicados ao Diagnóstico de Zika Vírus**. 2018. 23-85 p. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química). Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina, MG, 2018.

DIBO, V. S. **Incorporação de nanopartículas de ouro sobre monocamada automontada de benzenoditiol**. 2019. 40 p. Monografia (Bacharel em Química). Universidade Federal do Ceará- UFC. Fortaleza, CE, 2019.

FERNANDES, L. L. **Voltametria cíclica: uma abordagem teórico-prática**. In: **XXXII Salão de iniciação científica da ufrgs (SIC)**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. RS, 2020:

GOMES, M. F. **Caracterização estrutural do poli (ácido 4- hidroxifenilacético) eletropolimerizado sobre eletrodo de grafite e sua aplicação no desenvolvimento de imunossensor amperométrico para diagnóstico de Leishmanose Visceral**. 2011. 105P. Dissertação (Mestrado- Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química). Universidade Federal de Uberlândia-UFU. Uberlândia-MG, 2011.

GROSS, M. A. **Nanocompósitos de Óxido de Ferro e Óxido de Grafeno: Síntese, Caracterização e Aplicação em Sensores Voltamétricos para Detecção de Bisfenol A**. 2020. 134p. Tese (Programa de Pós-Graduação em Química). Universidade de Brasília- DF, 2020.

LEITE, D. R. S. **Desenvolvimento de sensor impresso nanoestruturado modificado com ftalocianina de cobalto para aplicação em imunossensores**. 2016. 62 p. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia Biomédica). Universidade Federal de Pernambuco- UNPE, Recife- PE, 2016.

MARINHO, M. I. C. **Desenvolvimento de eletrodo modificado com polímero de azul de metileno para a determinação eletroanalítica de glifosato**. 2010. 85p. Dissertação (Ciências). Universidade da São Paulo- UFSCAR. São Paulo, SP, 2010.

MARQUES, S. F. F.; JESUS, A. K.; SOUZA, F. A. Leishmaniose Visceral em Goiás – Aspectos epidemiológicos. **Boletim Epidemiológico**. Gerência de Vigilância Epidemiológica/Superintendência de Vigilância em Saúde/ Secretaria de Estado da Saúde de Goiás (GVE/ SVISA/ SES-GO). v. 18, n. 3. p. 1-11, 27 outubro 2017.

MARTINS, P. O. **Síntese, caracterização e aplicação do poli(ácido3-hidroxi-3-fenilacético) no desenvolvimento de biossensor para detecção de marcador cardíaco**. 2011. 97p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química). Universidade Federal de Uberlândia-UFU. Uberlândia, MG, 2011.

NETO, S. Y. **Desenvolvimento de Imunossensor para Leishmania Infantum Explorando Ressonância de Plásmom de Superfície**. 2017. 15-64p. Monografia (Química Licenciatura). Universidade Federal do Maranhão- UGMA. São Luiz, MA, 2017.

OLIVEIRA, A. E. F.; PEREIRA, A. C. Biossensores e a Indústria Alimentar- Revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 5, 1311- 1333p, (set/out), 2016.

OLIVEIRA, R.; PISSETTI, F. L.; LUCHO, A. M. S. eletrodos de fto modificados por eletrodeposição direta de ouro: produção, caracterização e aplicação como sensor eletroquímico. **Química Nova**, v. 39, n 2, 146-155p, 2016.

PACHECO, W. F. SEMAAN, F. S. ALMEIDA, V. G. K. RITTA, A.G. S. L. AUCÉLIO, R.Q. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**. (Rio de Janeiro) v. 5, n.4, 516-537p. (jul/ago), 2013.

PORTO, L. S. **Emprego de nanomateriais de carbono para a utilização em sensores eletroquímicos na determinação de fármacos e compostos de interesse clínico**. 2017. 33p. Monografia (Química Bacharelado). Universidade Federal de São João del- Rei- UFSJ. São João del- Rei- MG, 2017.

REIS, L. A. L.; MARQUES, S. F. F. Leishmaniose visceral em Goiás no ano de 2018. **Boletim Epidemiológico**. Gerência de Vigilância Epidemiológica/Superintendência de Vigilância em Saúde/ Secretaria de Estado da Saúde de Goiás (GVE/ SVISA/ SES-GO). v. 20, n. 3. p. 1-11, 07 out 2019.

RIBEIRO, E. B.; RIBEIRO, D. B.; COSTA, A. R. C.; KANO, R. S. BLASQUES, R. V.; MARQUES, P. R. B. O.; NETA, R. N. F. C.; NUNES, G. S. Biossensores enzimáticos para determinação de pesticidas. **Revista GEINTEC**, (Aracaju) v.11, n.1, 5835-5848p. (jan/fev/mar), 2021.

RIBEIRO, J. F. F. **Plataforma biossensora eletroquímica baseada em eletrodo de carbono vítreo modificada por pontos quânticos**. 2016. 84p. Dissertação (Engenharia Biomédica). Universidade Federal de Pernambuco- UNPE. Recife- PE, 2016.

RIBEIRO, W. S. B. **Desenvolvimento de Sistema Eletroquímico de Dna para Detecção Rápida de Leishmania sp**. 2013. 44p. Dissertação (Mestrado- Programa de Pós-Graduação em bioquímica e fisiologia). Universidade Federal de Pernambuco- UNPE, Recife- PE, 2013.

SALGADO, A. M.; G. JACOBY.; PAULA, L. A. O estado da ciência do desenvolvimento de biossensores a nível nacional. In: **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ)**. Florianópolis, SC, 2014.

SANTOS, C, C. **Eletrossíntese e caracterização de filmes poliméricos aplicados ao desenvolvimento de um imunossensor para diagnóstico de dengue**. 2019. 155p. Tese (Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais). Diamantina, MG, 2019.

SANTOS, C. C. **Desenvolvimento de Plataformas Eletroquímicas Funcionalizadas com Àcido Poli(4-aminobenzoico) Aplicadas em Biossensores**. 2014. 91p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química). Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, MG, 2014.

SANTOS, V. M. **Desenvolvimento de compósitos a base de nanocelulose impregnada em nanopartículas de prata visando sua aplicação em biossensores eletroquímicos**. 2016. 60 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química). Universidade Federal Fluminense- UFF. Nitéroi, RJ, 2016.

SILVA, T. A. R. **Imobilização e detecção de biomoléculas em matrizes de poli(ácido-4-hidroxifenilacético): aplicações no desenvolvimento de genossensores**. 2008. 88p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química). Universidade Federal de Uberlândia- UFU. Uberlândia-MG, 2008.

SILVA, T. S. **Síntese e otimização dos parâmetros de eletroplimerização de ácido 2-hidroxibenzoico para o desenvolvimento de um biossensor para detecção de pesticidas**. 2019. 53p. Monografia (Bacharel em Biotecnologia). Universidade Federal de Uberlândia- UFU. Uberlândia-MG, 2019.

SKOOG.; WEST.; HOLLER.; CROUCH. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 Ed norte-americana. São Paulo: Editora THOMSON, 2006. 627-663 p.

TAVARES, B. F. **Determinação simultânea de dopamina, serotonina e triptofano utilizando eletrodo modificado com resíduos derivados da indústria do aço**. 2020. 44p. Relatório (Estágio Supervisionado II). Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC. Florianópolis, SC, 2020.

XAVIER, M. S. **Eletrossíntese, Caracterização e Aplicação de Filmes Poliméricos de Poli (ácido 2-hidroxicinâmico) em Imunossensores Impedimétricos para Diagnóstico de Leishmaniose Visceral em Amostras de Soros Caninos**. 2017. 19-83p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química). Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, MG, 2017.