



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



Karol Rezende Silva

**ESTUDO DA ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO LAPACHOL EM
ELETRODO DE CARBONO VÍTREO**



Urutaí – GO

Março/2023

KAROL REZENDE SILVA

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.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Nériton Cândido Máximo

Co-orientadora: Prof^ª. Dra. Sílvia Vaz Fernandes de Castro

Urutaí – GO

Março/2023

**ESTUDO DA ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO LAPACHOL EM ELETRODO DE
CARBONO VÍTREO**

KAROL REZENDE SILVA

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.

Defendido e aprovado em 17/03/2023.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Leandro Nériton Cândido Máximo.

Orientador

Prof. Dr Herbert Júnior Dias

Examinador

Prof. M.Sc. Maxwell Severo da Costa

Examinador

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a todos aqueles que vivenciaram o processo e/ou que julgam que contribuíram para a realização de tal etapa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a tudo e a todos que, em um momento específico, puderam contribuir para a realização desse trabalho e/ou deixaram o ambiente propício para tal.

Agradeço a tudo aquilo que esteve ao meu alcance para que o momento da execução das práticas pudesse ter sido feito com êxito.

Agradeço a tudo que deu errado ao ponto de mudar o curso da finalização desse trabalho, pois esses erros também foram responsáveis por me guiarem até aqui.

Agradeço a todas as minhas emoções que me deram a capacidade de lidar com os imprevistos proporcionados pelos erros e acertos ao longo do projeto, pois a habilidade e o manejo em passar por elas correspondem a uma das partes da construção do meu sucesso.

“O máximo de liberdade que o ser humano pode aspirar é escolher a prisão no qual quer viver! A liberdade é uma abstração! Digame qual é a sua tribo e eu direi qual é a sua clausura! Só há liberdade se sua vida for produzida por você mesmo.”

Baruch Spinoza

RESUMO

O estudo de eletropolimerização vem sendo muito utilizado por apresentar vantagens quanto a seu controle, baixo custo e rapidez na determinação de características eletroquímicas do monômero. Esse processo possibilita a formação de um filme polimérico na superfície do eletrodo dando a ele potencialidades que seriam difíceis de conseguir com eletrodos comuns. Estes eletrodos quimicamente modificados podem ser utilizados no desenvolvimento de biossensores eletroquímicos que são caracterizados por possuírem material biológico imobilizado em sua superfície. As propriedades estruturais e bioativas do lapachol despertam o interesse para a modificação de eletrodos. Assim, o presente projeto propõe o estudo da eletropolimerização do lapachol em eletrodo de carbono vítreo na busca por um filme polimérico estável que possa ser aplicado no desenvolvimento de biossensores eletroquímicos.

Palavras-chave: Eletrodo Quimicamente Modificado; Eletropolimerização; Voltametria Cíclica; Lapachol

ABSTRACT

The study of electropolymerization has been widely used because it presents advantages in its control, low cost and speed in the determination of electrochemical characteristics of the monomer. This process allows the formation of a polymeric film on the surface of the electrode giving it potentialities that would be difficult to achieve with common electrodes. These chemically modified electrodes can be used in the development of electrochemical biosensors that are characterized by having biological material immobilized on their surface. The structural and bioactive properties of lapachol arouse interest for the modification of electrodes. Thus, the present project proposes the study of the electropolymerization of lapachol in vitreous carbon electrode in the search for a stable polymeric film that can be applied in the development of electrochemical biosensors.

Keywords: Chemically Modified Electrode; Electropolymerization; Cyclic Voltametry; lapachol

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1: Variação do potencial aplicado em função do tempo.	15
Figura 2: Voltamograma cíclico típico para sistemas monoeletrônicos reversíveis.	17
Figura 3: Fórmula estrutural do lapachol em sua forma (A) neutra, (B) protonada em meio ácido, e (C) desprotonada em meio básico.	19
Figura 4: Aparelhagem utilizada na realização das medidas de voltametria cíclica: a) célula eletroquímica; b) eletrodos de trabalho, auxiliar e de referência; c) Potenciostato/galvanostato IVIUMSTAT.	20
Figura 5: Perfil voltamétrico da solução padrão ferri/ferrocianeto de potássio.	21
Figura 6: Voltamogramas cíclicos registrados a 100 mV s ⁻¹ para o eletrodo CV em solução 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ CO ₃ contendo 2,5 mmol L ⁻¹ de lapachol, sendo (A) para 100 varreduras potenciais consecutivas, e (B) comparação entre o 1 ^o e o 100 ^o ciclo.	23
Figura 7: Voltamograma cíclico do eletrodo de CV em solução de carbonato de sódio a 0,1 mol L ⁻¹ antes (preto) e depois (vermelho) da eletropolimerização do lapachol.	24
Figura 8: CV em solução ferricianeto-ferrocianeto de potássio (K ₄ [Fe(CN) ₆]/K ₃ [Fe(CN) ₆])) 2,5 mmol L ⁻¹ contendo KCl 0,1 mol L ⁻¹ antes e depois da eletropolimerização.	24
Figura 9: Voltamogramas cíclicos obtidos consecutivamente, a 100 mV s ⁻¹ , para o eletrodo CV em solução 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ CO ₃ contendo 2,5 mmol L ⁻¹ de lapachol.	25
Figura 10: Valores das correntes de pico do processo redox do polilapachol em função do número de varreduras potenciais. O processo redox monitorado foi aquele com oxidação em - 0,35 V e redução em - 0,45 V, aproximadamente.	26
Figura 11: Voltamogramas cíclicos registrados para o eletrodo CV em solução 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ CO ₃ contendo 2,5 mmol L ⁻¹ de lapachol em 10, 25, 50, 75 e 100 mV s ⁻¹ , sendo apresentado apenas o último ciclo da eletropolimerização.	28
Figura 12: Voltamograma cíclico registrado em PBS pH = 7,4 para o eletrodo CV (preto) e para o eletrodo CV/polilapachol (vermelho).	29

Figura 13: Voltamogramas cíclicos obtidos para CV/polilapachol em solução 0,1 mol L⁻¹ de KCl contendo 2,5 mmol L⁻¹ de Ferricianeto de potássio K₄[Fe(CN)₆]/ferrocianeto de potássio K₃[Fe(CN)₆], sendo antes (preto) e depois (vermelho) 10 minutos submerso em PBS..... 29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes e solventes utilizados na execução dos experimentos.	19
---	----

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Ciclovoltamograma	CV
Laboratório de Orgânica e Eletroanalítica	LOE
Hidrocarbonetos políciclicos aromáticos oxigenados	(HPAO)
Eletrodos de grafite	(EG)
Eletrodo de carbono vítreo modificado com lapachol	(EG/lapachol)
Corrente capacitiva (capacitive current)	(I _c)
Solução de carbonato de sódio 0,1 mol L ⁻¹	(Na ₂ CO ₃)
Potenciais de pico	(E _p)

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3. METODOLOGIA	19
3.1 - Reagentes e Solventes	19
3.2 - Estudo Eletroquímico	19
3.3 - Eletropolimerização do lapachol em eletrodo de carbono vítreo	21
3.4 - Influência do número de varreduras potenciais na formação do CV/polilapachol	21
3.5 - Influência da velocidade de varredura na formação do CV/polilapachol	22
3.6 - Perfil voltamétrico do CV/polilapachol em tampão fosfato salino pH 7,4	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1 - Estudo da eletropolimerização do lapachol	22
4.2 - Influência do número de varreduras potenciais na formação do CV/polilapachol	25
4.3 - Influência da velocidade de varredura na formação do CV/polilapachol	27
4.4 - Comportamento eletroquímico do CV/polilapachol em tampão fosfato salino pH 7,4	28
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	30
6. REFERÊNCIAS	30

1. INTRODUÇÃO

As quinonas são compostos orgânicos pertencentes à classe dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oxigenados (HPAO) e presentes em diversos compostos na natureza. Os compostos que possuem uma quinona como sistema central apresentam atividade biológica promissora. O lapachol, por exemplo, é uma naftoquinona presente em espécies aparentadas do Ipê, que foi isolada pela primeira vez em 1882 por E. Paterno da espécie *Tabebuia avellanadae* (*Bignoniaceae*) e apresenta um amplo espectro de atividades terapêuticas juntamente com seus derivados (HUSSAIN, 2007).

Entre as diversas propriedades do lapachol que vem sendo intensamente investigadas, podemos destacar a sua atividade eletroquímica, que envolve fenômenos químicos associados a separação das cargas, levando muitas vezes a transferências homogêneas ou heterogêneas. Esses diversos estudos têm mostrado o enorme potencial do lapachol para a modificação de eletrodos para o desenvolvimento de sensores e biossensores eletroquímicos (TELES, 2006).

Os sensores e biossensores eletroquímicos são ferramentas de análise que oferecem maior portabilidade, facilidade de automação, capacidade de miniaturização e baixo custo em relação a outras técnicas e métodos analíticos. Esses dispositivos podem ser construídos sob um eletrodo quimicamente modificado via técnica de eletropolimerização. A eletropolimerização de determinadas substâncias na superfície de um eletrodo resulta na formação de filmes poliméricos através da oxidação eletroquímica do monômero utilizado (GOMES, 2018). Este processo permite controlar a quantidade de material que será depositado na superfície do eletrodo, o que interfere diretamente na resposta eletroquímica do eletrodo modificado obtido (ARAÚJO, 2018), favorecendo o desenvolvimento de eletrodos para vários fins e aplicações, desde a catálise industrial até a área médica.

A modificação eletroquímica ocorre intencionalmente na superfície do eletrodo de trabalho, cobrindo a superfície do mesmo com o objetivo de controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução como uma forma de alterar a reatividade e seletividade, bem como melhorar a condutividade e o fluxo de elétrons, quando se refere a respostas serem diferentes do eletrodo modificado e não modificado (LEITE, 2016).

Neste contexto, o presente projeto propõe o estudo da eletropolimerização do Lapachol na superfície de eletrodos de grafite (EG) para obtenção de um eletrodo modificado (EG/lapachol) visando uma possível aplicação deste como plataforma para o desenvolvimento de biossensores eletroquímicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Eletroquímica

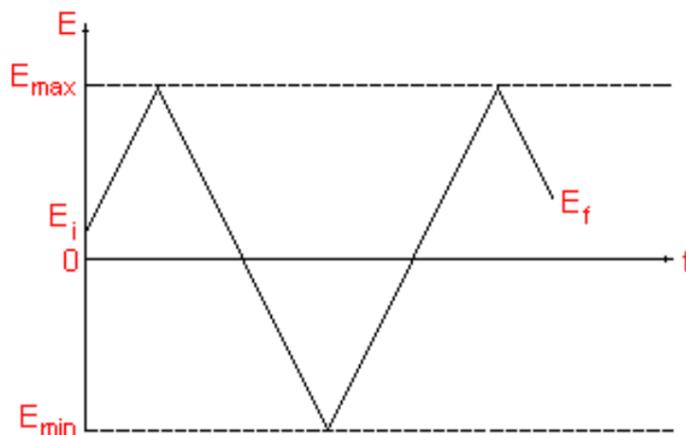
A eletroquímica é o ramo da Química que se dedica ao estudo dos fenômenos químicos associados à separação das cargas. Muitas vezes esta separação das cargas leva à transferência de cargas, podendo ser homogêneas em solução, ou heterogêneas na superfície do eletrodo. Para assegurar a eletroneutralidade, têm-se duas ou mais reações de transferência de carga em direções opostas. Com exceção das reações homogêneas, as reações de transferência de carga estão separadas no espaço (BRETT, 1996).

2.2 - Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (CV) é um método eletroquímico, que como a polarografia, controla o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho (cátodo) e tem como resposta uma corrente. O potencial aplicado ao eletrodo de trabalho muda continuamente de acordo com o tempo, ocasionando reações de oxidação ou de redução das espécies eletroativas presentes na solução (reações faradaicas que geram correntes faradaicas, I_f). O potencial aplicado ainda pode promover a adsorção de espécies e ocasionar o surgimento de uma corrente capacitiva (I_c) devido à eletrização da dupla camada elétrica (DOS SANTOS, 1997).

Na CV o potencial aplicado ao eletrodo varia com o tempo segundo uma onda triangular isósceles, como se observa na Figura 1.

Figura 1: Variação do potencial aplicado em função do tempo.



Fonte: (DOS SANTOS, 1997)

Analisando a figura acima entende-se que o potencial inicial (E_i) varia com o tempo até encontrar o E_{max} (potencial máximo), inverte o sentido de varredura descendo até o E_{min} (potencial mínimo), em seguida cresce e novamente inverte seu sentido de varredura até E_{max} e, por fim, chegando ao E_f (potencial final).

A direção e a velocidade de varredura são determinadas segundo as necessidades experimentais e os potenciais E_i e E_f podem coincidir. A corrente faradaica, I_f , acontece na região de potencial onde ocorre a reação de eletrodo. A corrente capacitiva, I_c , surge porque durante a varredura de potencial a carga da dupla camada elétrica varia. I_c aumenta com o aumento da velocidade de varredura, v . A corrente total do sistema, I , é dada pela equação 1, onde C_d é a capacidade da dupla camada elétrica e $dE/dt=v$. (DOS SANTOS, 1997)

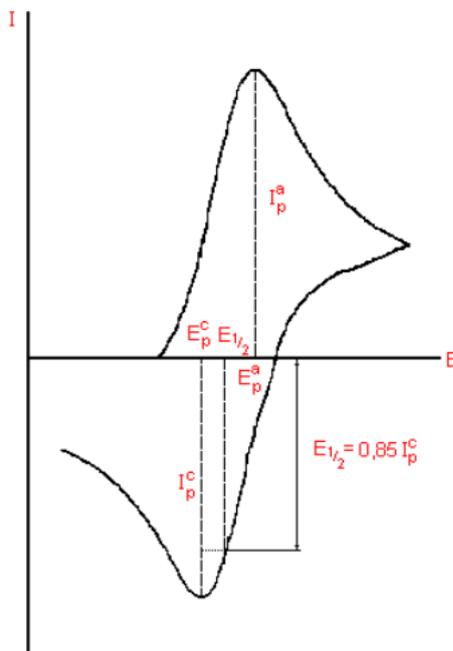
$$\text{Equação 1} \quad I = I_c + I_f = C_d \frac{dE}{dt} + I_f = vC_d + I_f$$

Os parâmetros apresentados em um voltamograma são:

- E_i : O potencial inicial;
- A direção de varredura inicial (catódica ou anódica);
- v : A velocidade de varredura;
- E_{max} : O potencial máximo;
- E_{min} : O potencial mínimo;
- E_f : O potencial final.

Como pode ser observado na equação anterior, $I_c \propto v$, isto significa que para velocidades de varredura muito elevadas, a corrente capacitiva deve ser considerada dentro do processo de eletrodo. Definem-se reações reversíveis como aquelas suficientemente rápidas para manter as concentrações das formas oxidada e reduzida em equilíbrio entre si na superfície do eletrodo (segundo a lei de Nernst).

Quando se aumenta a velocidade de varredura, há menos tempo para atingir o equilíbrio na superfície do eletrodo, então as reações que são reversíveis para velocidades de varredura lentas passam a ser quase reversíveis para velocidades altas. Denomina-se voltamograma cíclico ao registro da corrente em função do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho (que varia segundo uma onda triangular). Na Figura 2 apresenta-se um voltamograma cíclico típico para um sistema reversível, com os parâmetros mensuráveis possíveis, para um processo de redução reversível, que é controlado por difusão.

Figura 2: Voltamograma cíclico típico para sistemas monoeletrônicos reversíveis.

Fonte: DOS SANTOS, 1997.

Os parâmetros importantes que podem ser extraídos dos voltamogramas cíclicos são as correntes de pico anódica (I_p^a) e catódica (I_p^c), os potenciais de pico anódico (E_p^a) e catódico (E_p^c) e o potencial de meia-onda polarográfico ($E_{1/2}$).

Estes valores fornecem informações e critérios para a identificação dos sistemas a partir das relações obtidas da resolução teórica baseada nas curvas corrente-potencial. A discussão das resoluções teóricas e a obtenção das equações da voltametria cíclica para os sistemas eletroquímicos, não serão pormenorizadas por não fazerem parte do escopo desta dissertação. Maiores informações podem ser obtidas nas referências.

2.3 - Eletropolimerização e o desenvolvimento de biossensores eletroquímicos

Diversas pesquisas relacionadas a modificação de eletrodos estão sendo realizadas no intuito de obter-se informações do meio que estão inseridos, podendo ser tanto qualitativa quanto quantitativa (BARD, 2001). Numa visão analítica, procuram-se eletrodos que forneçam maior sensibilidade, seletividade e menor taxa de transferência eletrônica com relação aos eletrodos não modificados. Desse modo, a utilização da eletropolimerização

possibilita o controle da espessura do filme trazendo facilidade a preparação dos eletrodos modificados que se adaptam para que diferentes operações sejam realizadas (RITTA, 2015).

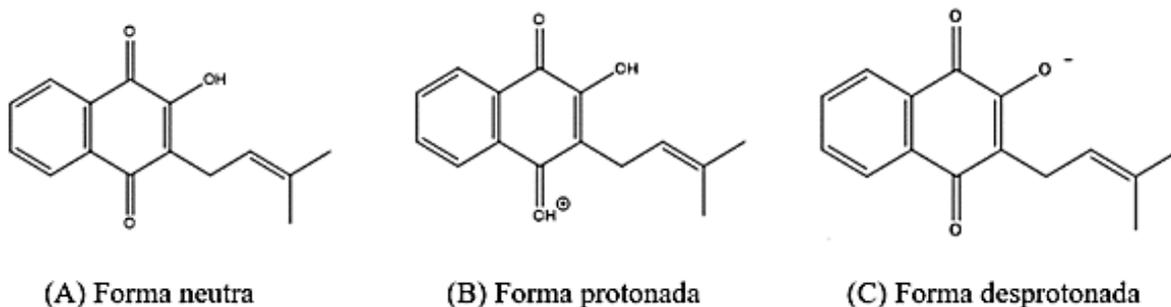
Segundo STADNIK (2015), o eletrodos quimicamente modificados do [CoO(OH)] apresenta-se como um potencial material para ser utilizado como sensor de Ácido Oxálico e espécies redox em diversas matrizes de interesse, em baixas concentrações. Metodologias desenvolvidas por VASCONCELOS (2019) apresentaram boa repetibilidade e se mostraram úteis na determinação Eletroanalítica de tióis. SILVA *et al.* (2019) investigaram o uso de eletrodos de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio para detecção de procaína, e o trabalho mostrou uma melhora significativa na seletividade e sensibilidade comparado com outros materiais eletródicos encontrados na literatura.

O estudo da eletropolimerização do Lapachol visa encontrar boas condições para a produção desse filme estável. De acordo com GOODING (2006) o comportamento eletroquímico do Lapachol apresenta dois processos de oxidação que foram analisados através de voltametria cíclica, onde os autores confirmam a influência direta da velocidade de varredura no processo químico juntamente com o processo eletroquímico. Esse comportamento eletroquímico desperta o interesse pela obtenção de eletrodos quimicamente modificados pelo Lapachol e seus derivados. Tais eletrodos podem apresentar potencial para o desenvolvimento de biossensores eletroquímicos devido às propriedades estruturais e biológicas desses compostos após serem eletrodepositado em sua superfície.

O grupo de pesquisa do Laboratório de Orgânica e Eletroanalítica (LOE) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano - Campus Urutaí e coordenado pelo Prof. Dr. Miquéias Ferreira Gomes, possui experiência de trabalhos anteriores envolvendo o Lapachol e seus derivados. Além da extração e da síntese destes compostos, o grupo tem pesquisado suas aplicações no combate a fungos e pragas de interesse agrícola e, também, no combate ao carrapato bovino. Assim, o presente projeto iniciou o estudo eletroquímico dessas substâncias e representa o primeiro passo para o desenvolvimento de uma nova linha de pesquisa no grupo LOE.

A extração do lapachol é realizada pelo grupo LOE a partir da serragem do cerne de Ipê Roxo (*tabeluia heptaphylla*). O lapachol possui pKa 6,0 e sua forma ácida se mostra como um sólido amarelo e insolúvel em água, e sua forma básica possui coloração vermelha com considerável solubilidade em água (Figura 3). Assim, sua extração é realizada em solução de Na₂CO₃ (sal básico) que, posteriormente, é acidificada lentamente com ácido clorídrico (HCl) até a precipitação do mesmo (BARBOSA e NETO, 2013).

Figura 3: Fórmula estrutural do lapachol em sua forma (A) neutra, (B) protonada em meio ácido, e (C) desprotonada em meio básico.



Fonte: Adaptado de Ferreira, 1996.

3. METODOLOGIA

3.1 - Reagentes e Solventes

Os reagentes e solventes utilizados foram adquiridos comercialmente e a maioria, utilizados assim como adquiridos. Na tabela 1 estão descritas suas respectivas procedências e graus de pureza.

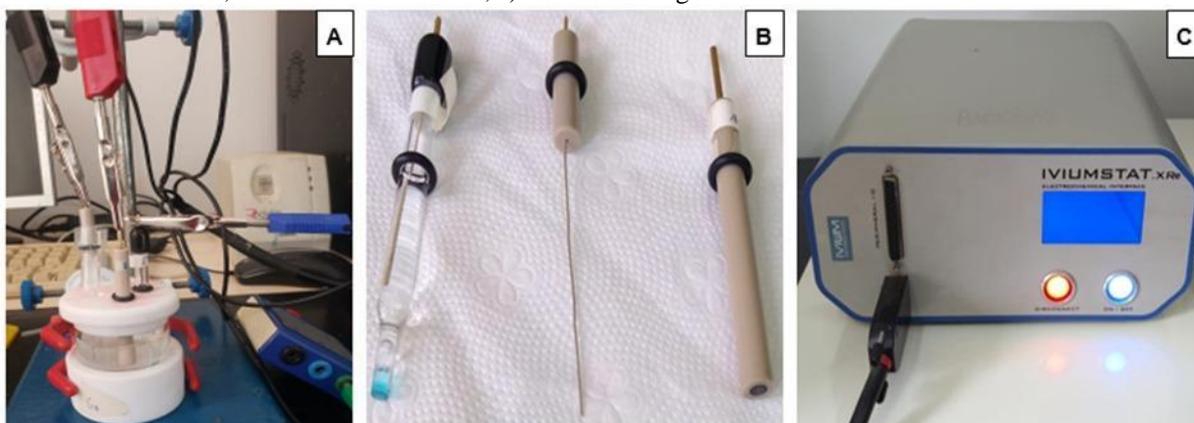
Tabela 1: Reagentes e solventes utilizados na execução dos experimentos.

Nome	Fórmula	% pureza	Procedência
Argônio	Ar	99%	White Martins
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	99,5 %	ÊXODO Científica
Ácido Clorídrico	HCl	37 %	Alphatec
ferrocianeto/ferricianeto de potássio	(K ₄ [Fe(CN) ₆]/K ₃ [Fe(CN) ₆])	99%	Sintetizado em laboratório
cloreto de hexaaminrutênio II	([Ru(NH ₃) ₆]Cl ₂)	--	Sintetizado em laboratório

3.2 - Estudo Eletroquímico

Para a realização deste estudo foram utilizados um eletrodo de trabalho de carbono vítreo, um eletrodo referência de Ag/AgCl ($\text{KCl}_{(\text{sat})}$) e como contra eletrodo um fio de platina, sendo todos inertes. Como o Lapachol apresenta baixa solubilidade em água, o mesmo foi solubilizado em solução de carbonato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Na_2CO_3). Foi utilizada célula eletroquímica de aproximadamente 5 mL com tampa que dá suporte e acesso aos três eletrodos. Antes das medidas eletroquímicas a solução foi desaerada por 5 minutos com Argônio 99% puro. A aparelhagem utilizada nos estudos de voltametria cíclica é mostrada na Figura 4.

Figura 4: Aparelhagem utilizada na realização das medidas de voltametria cíclica: a) célula eletroquímica; b) eletrodos de trabalho, auxiliar e de referência; c) Potenciostato/galvanostato IVIUMSTAT.



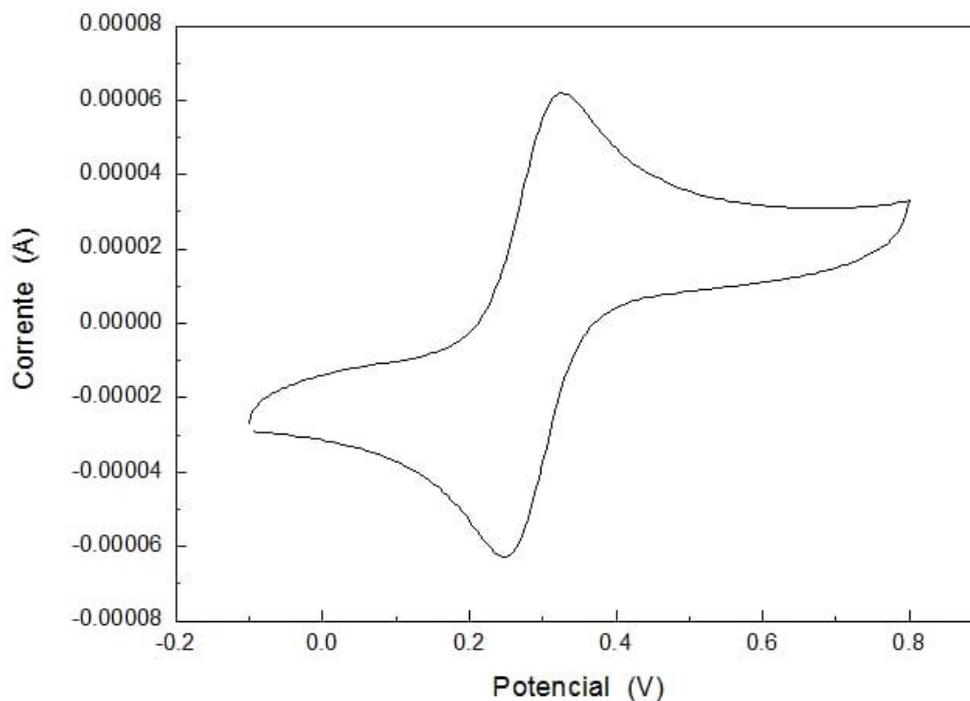
Fonte: A autora

A superfície do eletrodo de trabalho foi previamente limpa em lixa d'água P1200 e, em seguida, lavada com água destilada em abundância. Os demais eletrodos foram apenas lavados com água destilada em abundância. A superfície eletroativa do eletrodo de trabalho foi avaliada em solução equimolar de ferri/ferrocianeto de potássio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) de concentração $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, contendo nitrato de potássio, KNO_3 , a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte. As varreduras potenciais foram registradas na faixa de potenciais compreendida entre $-0,1$ e $+0,6 \text{ V}$, com 2 ciclos de varredura potencial a 100 mV s^{-1} . O perfil voltamétrico do padrão ferri/ferrocianeto de potássio é apresentado na Figura 5.

Durante todo o estudo buscou-se trabalhar com uma superfície eletroativa semelhante. Para isso, foi definido um perfil padrão do voltamograma do eletrodo de CV limpo nessa solução no qual todos os eletrodos recentemente lixados (superfície renovada) foram comparados a ele por sobreposição dos voltamogramas (GOODING, 2006). A escolha deste par redox se deve ao fato do mesmo apresentar um comportamento eletroquímico muito bem

conhecido e definido, sendo considerado, portanto, como um padrão eletroquímico (GOODING, 2006).

Figura 5: Perfil voltamétrico da solução padrão ferri/ferrocianeto de potássio.



Fonte: A autora

3.3 - Eletropolimerização do lapachol em eletrodo de carbono vítreo

Considerando a boa solubilidade do lapachol em meio básico (BARBOSA e NETO, 2013), optou-se por estudar sua eletropolimerização em solução aquosa $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de carbonato de sódio contendo $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de lapachol. A eletropolimerização foi realizada na faixa de potenciais compreendida entre $-1,0$ e $+1,0 \text{ V}$ a 100 mV s^{-1} . Neste estudo, buscou-se identificar os processos eletroquímicos do lapachol presentes na janela de potencial utilizada e, também, investigar possíveis alterações nestes ao longo de consecutivas varreduras potenciais, ou seja, formação do filme polimérico na superfície do eletrodo de carbono vítreo (CV/poli lapachol).

3.4 - Influência do número de varreduras potenciais na formação do CV/polilapachol

Para avaliar a influência do número de varreduras potenciais na eletropolimerização do lapachol, foram realizadas 100 varreduras entre - 1,0 e + 1,0 V a 100 mV s^{-1} . Neste estudo, buscou-se otimizar o tempo de formação do filme em função da resposta eletroquímica obtida, ou seja, os valores observados para as correntes de pico em função do número de varreduras potenciais.

3.5 - Influência da velocidade de varredura na formação do CV/polilapachol

Para verificar a influência da velocidade de varredura na eletropolimerização do lapachol foram utilizadas as seguintes velocidades: 10, 25, 50, 75, e 100 mV s^{-1} . Nestes voltamogramas foi utilizada como janela de potencial para avaliar o processo redox a faixa de - 1,0 a + 1,0 V, sendo realizados um total de 40 ciclos para cada velocidade.

3.6 - Perfil voltamétrico do CV/polilapachol em tampão fosfato salino pH 7,4

O estudo da resistência do filme de lapachol foi conduzido em solução tampão fosfato salino (PBS – *Phosphate-Buffered Saline*). Voltamogramas cíclicos em solução equimolar de hexacianoferrato (III) de potássio, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, e hexacianoferrato (II) de potássio, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, contendo nitrato de potássio (KNO_3) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram registrados, respectivamente, antes e depois do contato do CV/polilapachol com o PBS. É importante que o filme polimérico obtido seja estável ao PBS para uma futura aplicação do mesmo na construção de um biossensor eletroquímico, pois, a utilização de biomoléculas quase sempre ocorre em PBS com pH fisiológico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

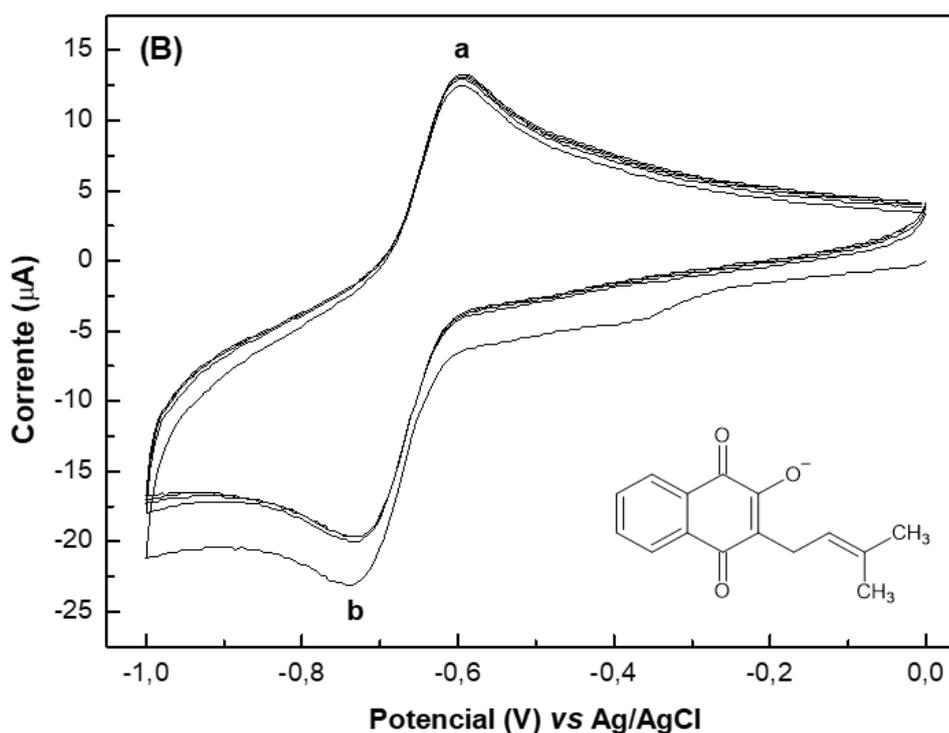
4.1 - Estudo da eletropolimerização do lapachol

Para que uma substância sofra eletropolimerização na superfície de um eletrodo é necessário que cátions radicais sejam eletrogerados a partir da perda de um elétron (oxidação) do monômero, sendo esta chamada de etapa eletroquímica. Uma vez formados estes cátions radicais reagem com outras moléculas do monômero e de outros cátions radicais para formar uma nova substância na superfície do eletrodo, sendo esta chamada de etapa química. Desta

forma, a cada nova varredura potencial novas camadas do filme polimérico vai se depositando na superfície do eletrodo. O eletrodo resultante desse processo é chamado de eletrodo modificado (SILVA *et al*, 2015).

A eletropolimerização do lapachol em eletrodo de CV foi realizada a 100 mV s^{-1} na faixa de potenciais compreendida entre $-1,0$ e $+1,0 \text{ V}$, conforme ilustrado na Figura 6-a. Dois processos redox reversíveis são observados ao longo da eletropolimerização. O par redox **a** – **b** ocorre em $-0,59 \text{ V}$ e $-0,73 \text{ V}$, respectivamente, e suas correntes de pico (I_p) vão diminuindo ao longo das varreduras potenciais. Tal processo foi atribuído ao lapachol e ocorre de forma estável quando a varredura potencial ocorre entre $-1,0$ e $0,0 \text{ V}$ (Figura 6-b), ou seja, não é determinante para a eletropolimerização.

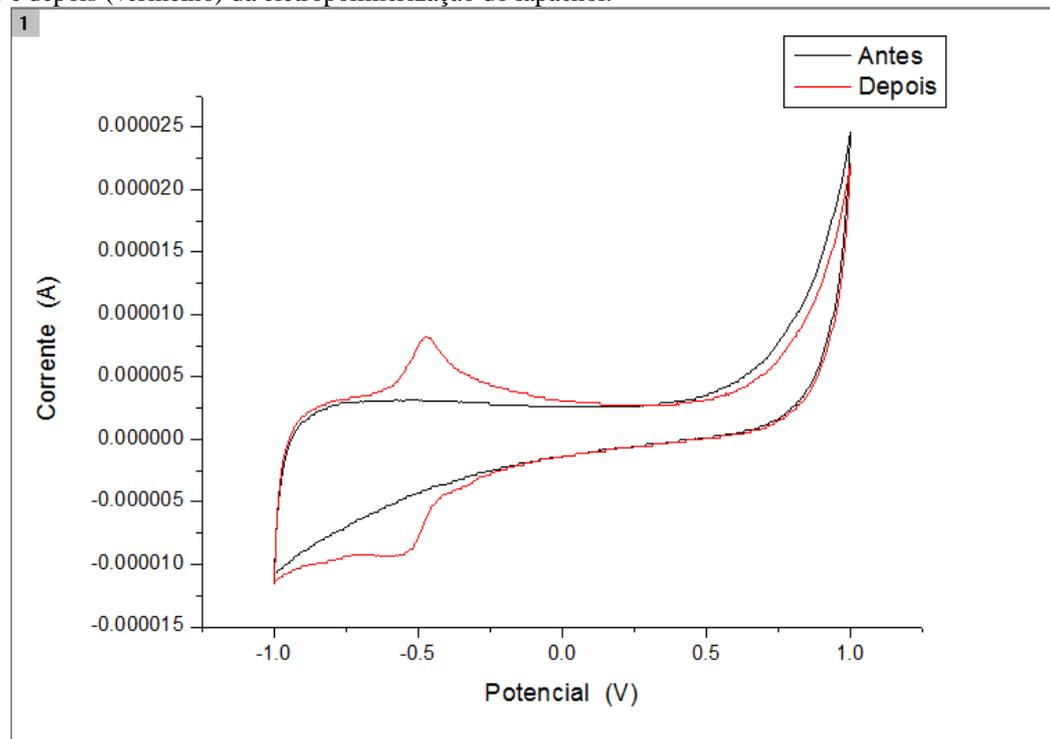
Figura 6: Voltamogramas cíclicos registrados a 100 mV s^{-1} para o eletrodo CV em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 contendo $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de lapachol, sendo (A) para 100 varreduras potenciais consecutivas, e (B) comparação entre o 1° e o 100° ciclo.



A confirmação da modificação do eletrodo de CV com o filme de polilapachol foi obtida ao se comparar o perfil voltamétrico do eletrodo antes e após a eletropolimerização (Figura 7). Foi possível observar que o par redox em $-0,35$ e $-0,55 \text{ V}$, que foi atribuído ao polilapachol, está presente no eletrodo mesmo após consecutivas lavagens com água destilada. É importante observar também que a corrente capacitiva do eletrodo não sofreu

alteração significativa para o eletrodo CV/polilapachol, indicando que o filme eletrogerado apresenta boa condutividade elétrica, ou que o mesmo não cobriu a superfície do eletrodo o suficiente para torná-lo mais resistivo.

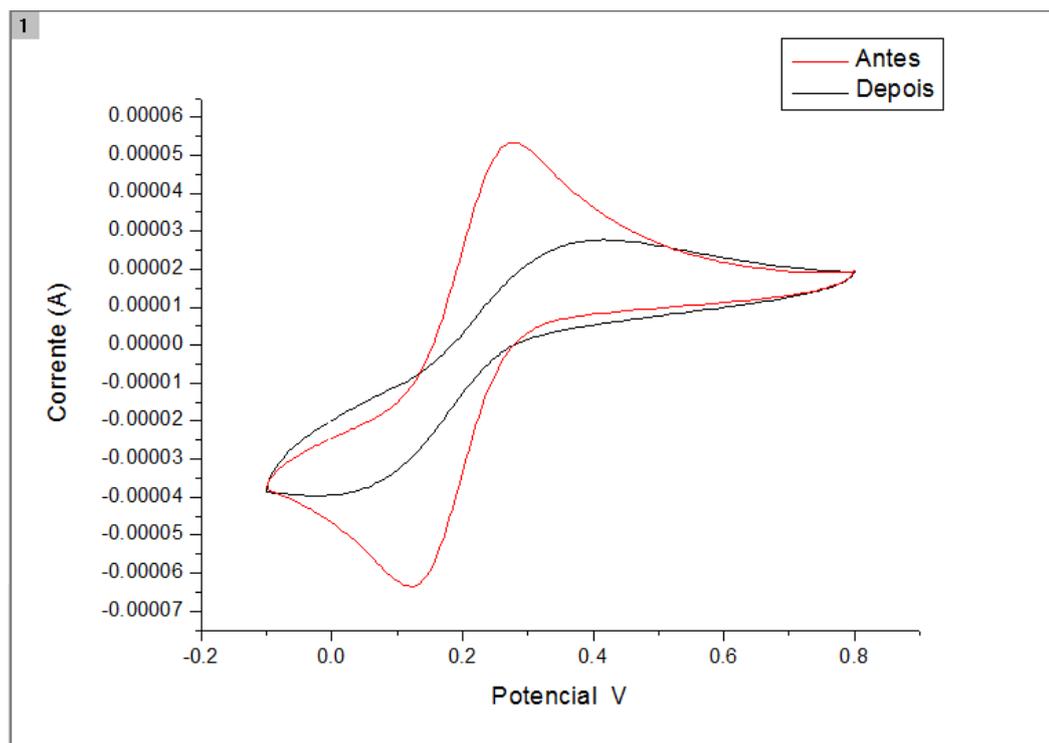
Figura 7: Voltamograma cíclico do eletrodo de CV em solução de carbonato de sódio a 0,1 mol L⁻¹ antes (preto) e depois (vermelho) da eletropolimerização do lapachol.



Fonte: A autora

O perfil voltamétrico da sonda redox ferri/ferrocianeto frente ao eletrodo de CV e ao eletrodo de CV/polilapachol foram comparados na Figura 8. O resultado mostrou uma redução de, aproximadamente, 45% na I_p de oxidação e 61% na I_p de redução no processo eletroquímico da sonda do eletrodo de CV para o eletrodo de CV/polilapachol. Além disso, foi possível observar também um deslocamento nos potenciais de pico (E_p) no eletrodo de CV/polilapachol. Tais resultados sugerem que polilapachol apresenta caráter aniônico, pois, as alterações nas correntes e nos potenciais de pico indicam que o mesmo não tem afinidade pelo ferri/ferrocianeto que é uma sonda redox aniônica. Essa informação é valiosa para uma futura aplicação desse eletrodo modificado na construção de um biossensor eletroquímico, pois, a imobilização de biomoléculas carregadas negativamente na sua superfície provavelmente não será efetiva.

Figura 8: CV em solução ferricianeto-ferrocianeto de potássio ($K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$) 2,5 mmol L⁻¹ contendo KCl 0,1 mol L⁻¹ antes e depois da eletropolimerização.

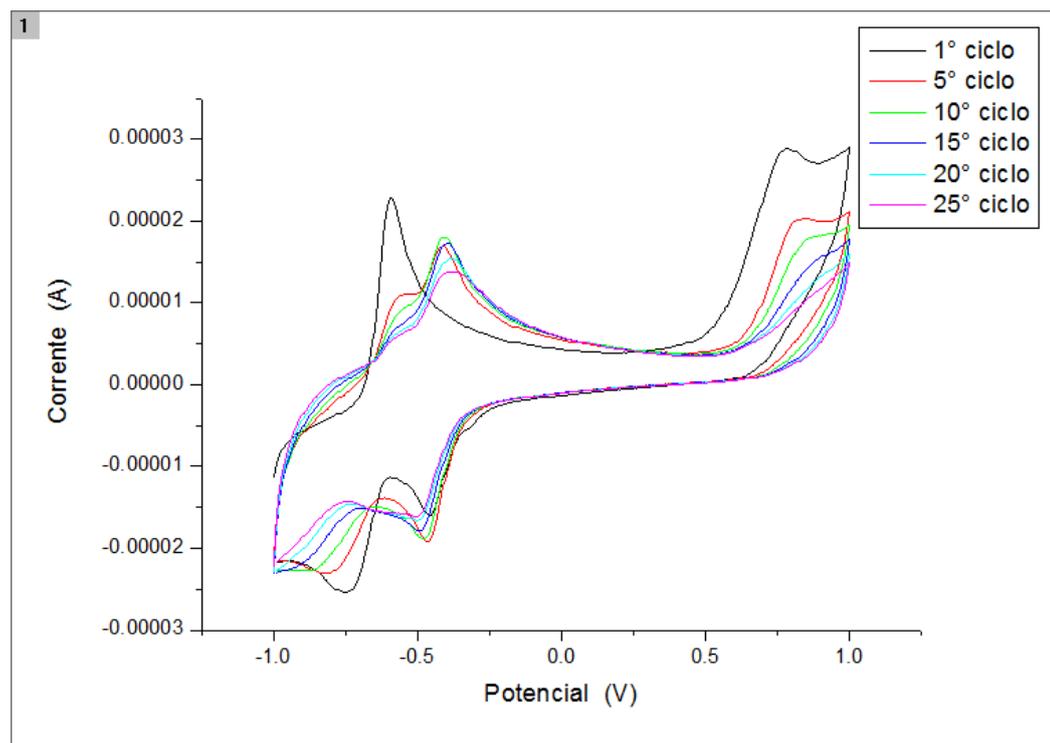


Fonte: A autora

4.2 - Influência do número de varreduras potenciais na formação do CV/polilapachol

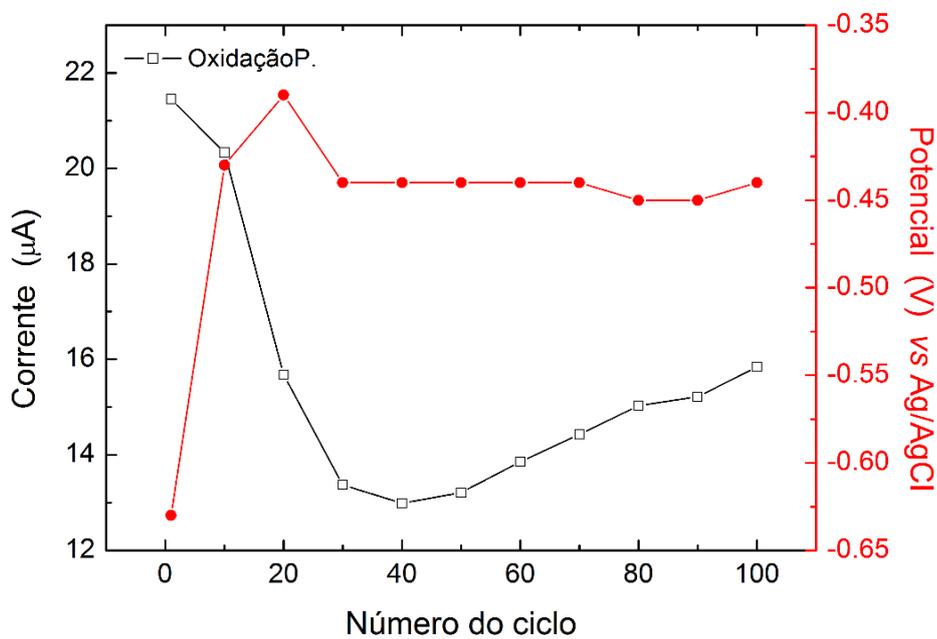
Os valores das I_p de oxidação e dos E_p de oxidação do processo redox do polilapachol foram monitorados ao longo de 100 varreduras potenciais a 100 mV s^{-1} (Figura 9). Para acompanhar o comportamento do filme polimérico neste estudo o processo de oxidação em, aproximadamente, $-0,35 \text{ V}$ foi monitorado, e os qual os valores de I_p e de E_p foram registrados na Figura 10.

Figura 9: Voltamogramas cíclicos obtidos consecutivamente, a 100 mV s^{-1} , para o eletrodo CV em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 contendo $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de lapachol.



Fonte: A autora

Figura 10: Valores das correntes de pico do processo redox do polilapachol em função do número de varreduras potenciais. O processo redox monitorado foi aquele com oxidação em - 0,35 V e redução em - 0, 45 V, aproximadamente.



Fonte: A autora

Foi possível observar uma diminuição de 60% na I_p do processo oxidativo estudado do 1° ao 40° ciclo. Após isso, os valores apresentam uma tendência linear de diminuir cerca

de 5% a cada 10 novos ciclos. Além disso, foi observado também um deslocamento do E_p de -0,62 V para -0,44 V nos primeiros trinta ciclos, e que esse valor se estabiliza após isso.

A diminuição nos valores observados para I_p podem ser explicados pelo boqueio da superfície do eletrodo que ocorre a cada nova varredura potencial devido à formação do polilapachol. Lembrando que na solução de eletropolimerização o lapachol encontra-se desprotonado por estar em meio básico (ver Figura 1), ou seja, está em sua forma aniônica. Logo, o mesmo é repellido pelo filme eletrogerado que também é aniônico, conforme sugerido pelo estudo do eletrodo CV/polilapachol em sonda redox aniônica (ver Figura X do tópico anterior). A tendência a aumentar linearmente após o quadragésimo ciclo sugere uma mudança estrutural no filme eletrogerado.

O deslocamento observado para o E_p também pode ser atribuído ao bloqueio da superfície e ao comportamento aniônico do filme. Afinal, se existe uma repulsão entre o filme eletrogerado e o lapachol em solução, é esperado uma maior demanda de energia para que o processo eletroquímico aconteça.

Contudo, foi definido como ideal o valor de 40 (quarenta) varreduras potenciais na eletropolimerização do lapachol nas condições estudadas. Tal valor representa 33 minutos para obtenção do eletrodo CV/polilapachol, que é considerado bom para o planejamento e realização dos estudos.

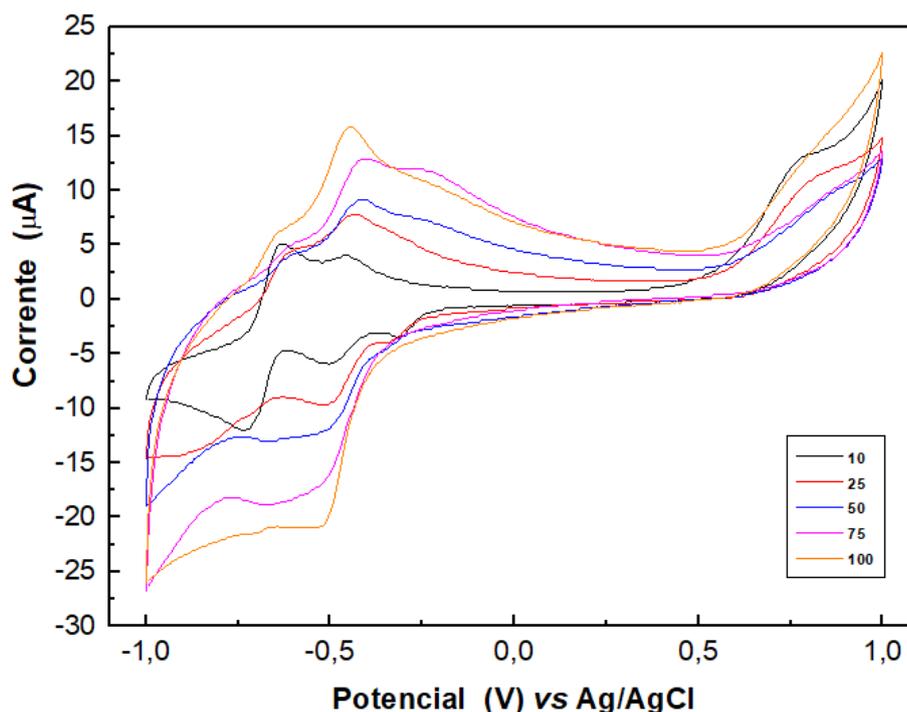
4.3 - Influência da velocidade de varredura na formação do CV/polilapachol

A velocidade de varredura potencial é um fator muito importante em uma eletropolimerização, pois interfere diretamente nas etapas eletroquímica e química da reação de polimerização que ocorre na dupla camada elétrica. De modo geral, baixas velocidades de varredura tendem a favorecer a etapa química, ou seja, a reação entre os cátions radicais eletrogerados pela oxidação do monômero ou com outras moléculas não oxidadas do monômero. Assim, a etapa química tem mais tempo para acontecer e com menor quantidade de espécies reativas. Já em velocidades de varredura maiores a reação química tem menos tempo para acontecer, e a quantidade de cátions radicais eletrogerados é maior, levando a uma formação menos organizada do polímero.

Se por um lado baixas velocidade de varredura tendem a produzir um filme polimérico mais organizado e com processo redox bem nítidos, por outro altas velocidades de varredura tendem a produzir filmes com maiores valores de I_p . Tal comportamento foi observado na

Figura 11, onde é possível observar que a 10 mV s^{-1} o monômero não foi totalmente consumido (oxidação em torno de $0,75 \text{ V}$), porém, o processo redox atribuído ao filme polimérico do lapachol (aproximadamente em $-0,5 \text{ V}$) está muito bem definido.

Figura 11: Voltamogramas cíclicos registrados para o eletrodo CV em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 contendo $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de lapachol em $10, 25, 50, 75$ e 100 mV s^{-1} , sendo apresentado apenas o último ciclo da eletropolimerização.



Fonte: A autora

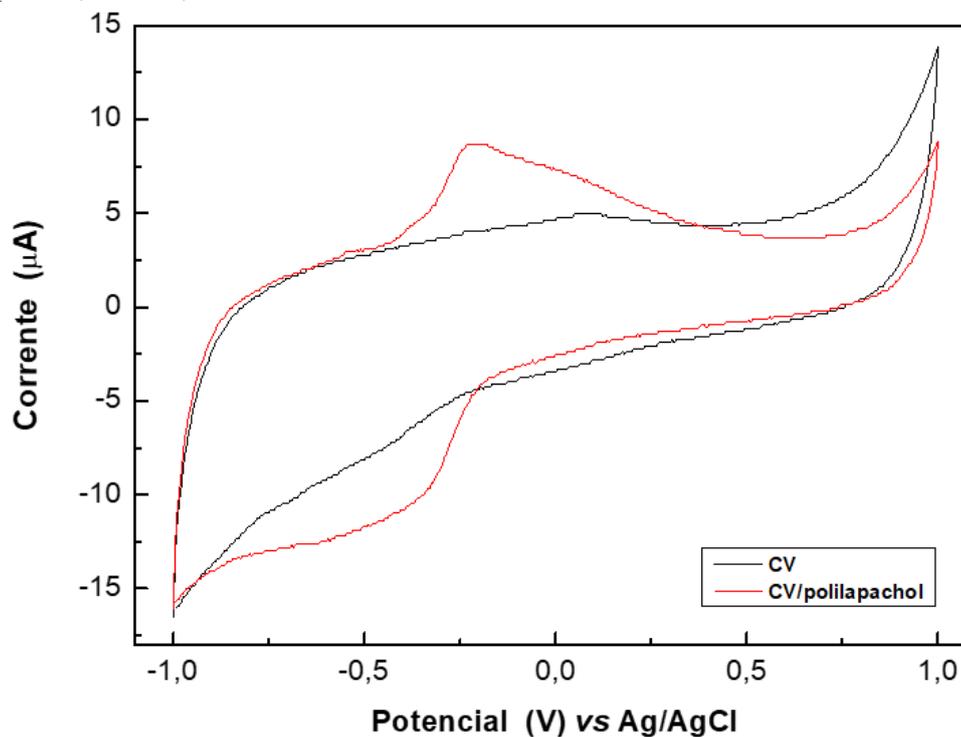
4.4 - Comportamento eletroquímico do CV/polilapachol em tampão fosfato salino pH 7,4

Considerando que o eletrodo CV/polilapachol poderá ser usado como plataforma para o desenvolvimento de biossensores eletroquímicos, é importante conhecer o comportamento do polilapachol em pH fisiológico. Para tal, optou-se pelo uso do PBS pH = 7,4 por este ser um tampão de uso comum no manuseio de biomoléculas.

Ao comparar o perfil voltamétrico do eletrodo CV e do CV/polilapachol no tampão PBS (Figura 12), observou-se que o processo redox atribuído ao polilapachol permanece mesmo após o contato do eletrodo CV/polilapachol com essa solução. O perfil voltamétrico da sonda redox ferri/ferrocianeto também não indicou uma alteração importante para o eletrodo CV/polilapachol nessa solução (Figura 13), observou-se apenas uma pequena redução nas I_p e um leve deslocamento dos E_p , sugerindo que a estrutura do polilapachol não

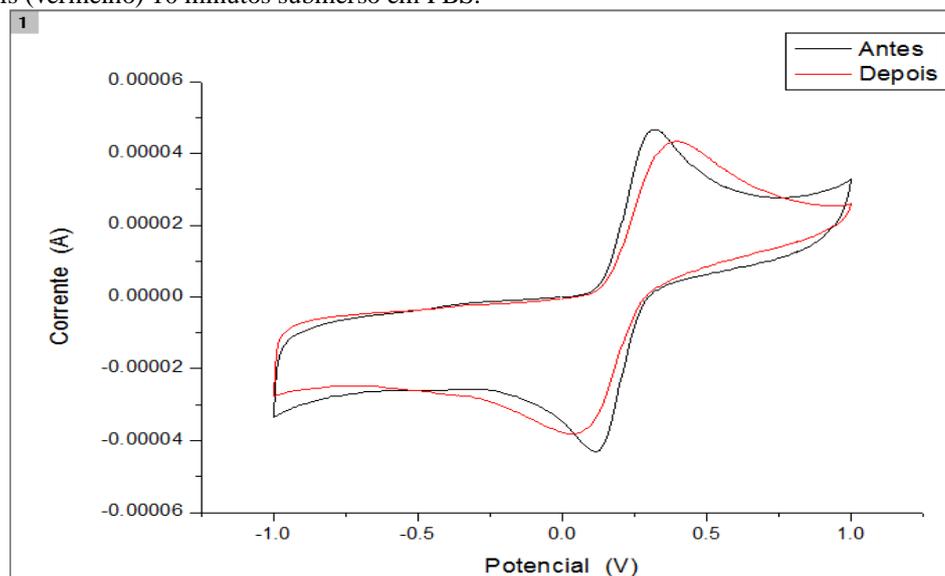
sofreu alterações eletroquímicas significativas após contato com o tampão e indicando resultados promissores com relação à utilização do eletrodo CV/polilapachol em meio de PBS na construção de biossensores eletroquímicos.

Figura 12: Voltamograma cíclico registrado em PBS pH = 7,4 para o eletrodo CV (preto) e para o eletrodo CV/polilapachol (vermelho).



Fonte: A autora

Figura 13: Voltamogramas cíclicos obtidos para CV/polilapachol em solução 0,1 mol L⁻¹ de KCl contendo 2,5 mmol L⁻¹ de Ferricianeto de potássio K₄[Fe(CN)₆]/ferrocianeto de potássio K₃[Fe(CN)₆], sendo antes (preto) e depois (vermelho) 10 minutos submerso em PBS.



Fonte: A autora

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A eletropolimerização de determinadas substâncias na superfície de um eletrodo resulta na formação de filmes poliméricos através da oxidação eletroquímica do monômero utilizado. Este processo permite controlar a quantidade de material que será depositado na superfície do eletrodo.

O estudo da eletropolimerização do Lapachol na superfície de eletrodos de grafite (EG) para obtenção de um eletrodo modificado (EG/lapachol) identificou-se executável, proporcionando sua possível aplicação como plataforma para o desenvolvimento de biossensores eletroquímicos.

6. REFERÊNCIAS

ARAÚJO, Juliana da Silva. **Sensor Eletroquímico para a Determinação da β – Lapachona, Derivado do Lapachol**. Monografia (Bacharelado em Química) - Faculdade de Ciências Integradas do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia. Utiutaba, **2018**.

DOS SANTOS, CÉLIA APARECIDA LINO. **Estudo voltamétrico do íon Nd^{3+} em meio de $NaCl-KCl$ (1: 1) fundido**. 1997. Tese de Doutorado. Dissertation, Institute for Energy and Nuclear Research, São Paulo.

BRETT, Ana Maria Coelho Ferreira Oliveira; BRETT, Cristopher Michael Ashton. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Almedina, 1996.

GOMES, Pâmela Oliveira Martins. **Imobilização Galectina-1 e Galectina-1 fusionada com Maltose Binding Protein (MBP-Gal-1) sobre superfície Eletropolimerizada com [N-(3-Pirrol-1-il—propil)-4,4'-bipiridina] (PPB) para a construção de um biossensor de Lactose**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, **2018**.

BARD, A. J.; FAULNER, L. R. **Electrochemical methods: Fundamentals and applications**. New York, John Wiley & Sons, **2001**.

STADNIK, Andréia et al. **Eletrodo modificado com [CoO (OH)] coloidal aplicado na detecção de ácido oxálico**. Orbital: The Electronic Journal of Chemistry, v. 7, n. 2, p. 122-130, **2015**.

VASCONCELOS, Wellyton Silva. **Utilização de eletrodo modificado com rede metalorgânica de cobre para detecção de tióis**. 2019.

SILVA, Thalita G.; SALLES, Maiara O.; PAIXÃO, Thiago RLC. **Investigação do uso de eletrodos de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio para detecção de procaína**. Química Nova, v. 38, p. 85-90, 2015.

HUSSAIN, Hidayat et al. **Lapachol: uma visão geral**. Arkivoc, v. 2, n. 1, pág. 145-171, 2007.

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.

TELES S. R. R., Fernando. **Desenvolvimento de um biossensor para detecção e identificação do vírus da dengue em fluidos biológicos**. 2006.

RITTA, Almir Guilherme Siqueira Lopes et al. **Estudo e utilização de eletrodos de baixo custo para serem aplicados em controle de processos**. 2015.

BARBOSA, T. P.; NETO, H. D. Preparação de derivados do lapachol em meio ácido e em meio básico: uma proposta de experimentos para a disciplina de química orgânica experimental. **Revista Química Nova**, v. 36, n. 2, p. 331-334, 2013.

Gooding, J.J. "Biosensor technology for detecting biological warfare agents: Recent progress and future trends". 2006, Analytica Chimica Acta, 559:(2), pp. 137-151.