



JENNIFER LARISSA DE OLIVEIRA ALMEIDA

**ELETRODO MODIFICADO COM ÓXIDO DE COBALTO E NÍQUEL COMO
SENSOR**

**GUARAPUAVA
2019**

JENNIFER LARISSA DE OLIVEIRA ALMEIDA

**ELETRODO MODIFICADO COM ÓXIDO DE COBALTO E NÍQUEL COMO
SENSOR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Banca Avaliadora, como critério para obtenção do grau de bacharel em Biomedicina.

Orientador(a): Prof. Dr. Filipe Quadros Mariani

Co-orientador(a): Prof. Dra. Valéria Miranda Avanzi

GUARAPUAVA
2019

LISTA DE FIGURAS E GRÁFICOS

FIGURA		PÁG.
1	Configuração de um sistema envolvendo três eletrodos.	6
2	Eletrodo de óxido de Cobalto e Níquel (NiCo_2O_4).	9
GRÁFICO		PÁG.
1	Voltamograma de Eletrodo de pasta de Carbono com LiOH 0,5 mol/L.	10
2	Influência dos Eletrólitos no sinal com Eletrodo de NiCo_2O_4 .	11
3	A. E3NaOHET em 600 (mV). B. E3NaOHET 800 (mV).	11
4	A. E6LiOHET em 600 (mV). B. E6LiOHET em 800 (mV).	12
5	A. ECLiOH em 600 (mV). B. ECLiOH em 800 (mV).	12
6	A. E6NaOHCOL em 600 (mV). B. E6NaOHCOL em 800 (mV). C. E6NaOHCOL em 600 (mV).	13
7	A. $\text{E3NaOHESTRIH}_2\text{O}$ em 600 (mV). B. $\text{E3NaOHESTRIH}_2\text{O}$ em 800 (mV).	14
8	A. $\text{E3NaOHESTRINETANOL}$ em 600 (mV). B. $\text{E3NaOHESTRINETANOL}$ em 800 (mV).	14
9	A. $\text{E6NaOHESTRIH}_2\text{O}$ em 600 (mV). B. $\text{E6NaOHESTRIH}_2\text{O}$ em 800 (mV).	15
10	A. $\text{E6NaOHESTRINETANOL}$ em 600 (mV). B. $\text{E6NaOHESTRINETANOL}$ em 800 (mV).	15
11	A. $\text{E9NaOHESTRIH}_2\text{O}$ em 600 (mV). B. $\text{E9NaOHESTRIH}_2\text{O}$ em 800 (mV).	16
12	A. $\text{E9NaOHESTRINETANOL}$ em 600 (mV). B. $\text{E9NaOHESTRINETANOL}$ em 800 (mV).	16
13	Eletrodos de NiCo_2O_4 com NaOH – 0,5 mol/L em 600 (mV) – Estriol em etanol.	17
14	Eletrodos de NiCo_2O_4 com NaOH – 0,5 mol/L em 600 (mV) – Estriol em H_2O .	17
15	A. E6NaOHGLI em 600 (mV). B. E6NaOHGLI em 800 (mV).	18
16	A. E9NaOHGLI em 600 (mV). B. E9NaOHGLI em 800 (mV).	18
17	Eletrodos de NiCo_2O_4 com NaOH 0,5 M em 600 (mV) – Glicose.	19

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
g	Gramas
mA	Miliampère
mL	Mililitros
µA	Microampère
mV	Milivolt
µL	Microlitros (unidade de medida)
Co(NO ₃) ₂	Nitrato de Cobalto
EQM	Eletrodo Quimicamente Modificado
H ₂ O	Água
LiOH	Hidróxido de Lítio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NiCo ₂ O ₄	Óxido de Cobalto e Níquel
Ni(NO ₃) ₂	Nitrato de níquel
CH ₃ CH ₂ OH	Etanol
UNICENTRO	Universidade Estadual do Centro Oeste (Campus-CEDETEG)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	6
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	8
2.1 MATERIAIS.....	8
2.2 MÉTODOS.....	8
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	9
CONCLUSÃO	19
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	20

ELETRODO MODIFICADO COM ÓXIDO DE COBALTO E NÍQUEL COMO BIOSSENSOR

ALMEIDA, Jennifer Larissa de Oliveira¹ (Campo Real)

AVANZI, Valéria Miranda² (Campo Real)

MARIANI, Filipe Quadros³ (Campo Real)

RESUMO

Os eletrodos começaram a ser utilizados para determinar espécies quimicamente ativas, esta modificação ocorre de acordo com o material e análise que deseja ser realizada, sendo assim, este estudo tem como mostra a produção de um sensor modificado. O ser humano pode apresentar patologias que são causadas por diversos fatores, devido a isso é necessário fazer controle e monitoração da saúde. A partir do estudo proposto o intuito do sensor é gerar benefícios, possuir uma resposta rápida e precisa, para determinar o composto avaliado, sendo de baixo custo e fácil acesso. Com os testes realizados os resultados obtidos foram positivos, o sensor de óxido e cobalto e níquel foi eficaz para detecção de etanol podendo ser usado para célula a combustível e também para compostos que causam alterações no organismo como colesterol, estriol e glicose.

Palavras-chave: Etanol; Glicose; Sensor.

ABSTRACT

The electrodes began to be used to determine chemically active species, this modification occurs according to the material and analysis that want to be performed, so this study shows the production of a modified sensor. The human being can present pathologies that are caused by several factors, because of this it is necessary to make control and monitoring of health. From the proposed study the purpose of the sensor is to generate benefits, to have a fast and accurate response, to determine the evaluated compound, being of low cost and easy access. With the tests performed the results were positive, the cobalt and nickel oxide sensor was effective for detection of ethanol for fuel cell and also for compounds that cause changes such as cholesterol, estriol and glucose.

Keywords: Ethanol; Glucose; Sensor.

¹ Graduanda, 8º Período, Biomedicina, Centro Universitário Campo Real.

² Doutora, Biomédica, Docente do Centro Universitário Campo Real.

³ Doutor, Químico, Docente do Universitário Campo Real.

1. INTRODUÇÃO

Os sensores são descritos como dispositivos analíticos que possuem o intuito de determinar e imobilizar suas superfícies, um transdutor físico-químico para medir um ou mais analitos. Utiliza a especificidade de uma molécula para converter em sinal optoeletrônico ou eletroquímico, tornando capaz de traduzir as informações químicas dos analitos em sinais elétricos mensuráveis. A modificação da superfície do eletrodo é uma forma de controlar sua reatividade ou seletividade, pois possibilita o desenvolvimento de eletrodos para vários propósitos e aplicações (OLSON; BAE, 2019).

O eletrodo pode ser modificado de acordo com o material e análise que deseja ser realizada, pode apresentar alta sensibilidade, são de fácil preparo e baixo custo relativo e geram benefícios, pois apresentam respostas rápidas e precisas para determinação de compostos prejudiciais ao ser humano e ao meio ambiente (KIMMEL et al, 2012; PACHECO et al, 2013). O uso dos eletrodos quimicamente ativos (EQMs) vem sendo bastante utilizado para realizar análises em diversas áreas, como na área ambiental, industrial e na saúde em análises biomédicas (PACHECO et al, 2013).

As aplicações realizadas com eletrodos modificados envolvem técnicas como a voltametria, segundo Pacheco et al 2013, que é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Sendo assim, ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é capaz de se obter as informações sobre o analito, são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência conforme a figura 1 (PACHECO et al, 2013).

Figura 1. Configuração de um sistema envolvendo três eletrodos.



Fonte: PACHECO et al, 2015.

Para desenvolvimento de eletrodos modificados na área da saúde vários componentes biológicos podem ser utilizadas na construção desses sensores, como

organismos, tecidos, células, organelas, membranas, enzimas, receptores, anticorpos, entre outros materiais. No desenvolvimento de sensores podem ocorrer algumas complicações e apresentar interferentes. Os interferentes encontrados, para a glicose por exemplo estão presentes no soro da amostra, são o ácido ascórbico, o ácido úrico, a dopamina, entre outros (HUSSAIN et al, 2014).

A análise de glicose é um dos compostos mais estudados em biossensores. A glicose é uma das substâncias básicas dos seres vivos, constituinte do sangue humano, proveniente da absorção alimentar no tubo digestivo ou por decomposição do glicogênio, sua forma de armazenamento no organismo. Além de ser importante para o organismo, como fonte de energia química necessária para as células, é importante na fabricação de sensores de glicose rápidos, sensíveis e seletivos, pois a detecção de glicose é muito importante para pacientes que sofrem de diabetes (HUSSAIN et al, 2014).

O colesterol é um esteroide natural produzido pelo organismo e também pode ser obtido por meio de determinados alimentos, está presente em diversas membranas celulares do corpo humano onde possui importância e funções, mas, em excesso, pode trazer danos à saúde. O nível elevado de colesterol no sangue pode aumentar o risco de desenvolver distúrbios clínicos como hipertensão, arteriosclerose e infarto do miocárdio. A pesquisa de colesterol por um método rápido, econômico e confiável é importante para auxiliar no diagnóstico clínico, pois seu nível no sangue está relacionado à saúde humana (ANSARI et al, 2009).

Existem substâncias químicas presentes no meio ambiente e produtos consumidos pelo ser humano que podem causar alterações no sistema endócrino, e com isso afetar a saúde, o crescimento e a reprodução. São várias substâncias que podem afetar o sistema endócrino, como substâncias sintéticas, substâncias farmacêuticas e substâncias naturais como estrogênios entre outros (BILA; DEZOTTI, 2007).

Dentre as substâncias naturais uma das mais consumidas é o leite, uma substância nutritiva e faz parte da alimentação do homem, sendo um produto muito consumido. São realizadas diversas análises para avaliar se o produto está sendo processado de uma maneira correta e com qualidade. Sabe-se que podem ser utilizadas substâncias para aumentar a produção como a utilização de hormônios em rebanhos, sendo assim uma substância que pode ser liberada no leite e consumida pelo homem, e causar disfunções no sistema endócrino. Por conta disso é necessário desenvolver métodos como sensores podendo ser eficazes e rápidos para detectar a presença dessas substâncias que causam alterações (FU et al, 2016).

As pastas de carbono têm sido materiais de eletrodos altamente populares devido ao seu excelente desempenho e facilidade de modificação (KIM et al, 2017). Os óxidos de metais de transição nanoestruturados são aplicáveis à fabricação de sensores. Entre esses

óxidos, o NiCo_2O_4 tem sido investigado como material alternativo devido à sua estabilidade química e uma capacidade rápida de transferência de elétrons, possuir baixo custo, ótimo desempenho eletroquímico (CHOU et al, 2019; WU et al, 2015).

Com base nisto, foi produzido e testado um eletrodo modificado com óxido de Cobalto e Níquel (NiCo_2O_4), para identificação de possíveis substâncias que podem causar alterações no organismo humano a fim de auxiliar e obter uma detecção rápida.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

- Potenciostato Autolab Metrohm;
- Hidróxido de sódio (NaOH 0,5 M);
- Hidróxido de lítio (LiOH 0,5 M);
- Hidróxido de sódio (NaOH 0,1 M);
- Hidróxido de lítio (LiOH 0,1 M);
- Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$);
- Solução padrão glicose 1 M;
- Solução padrão estriol 1 M;
- Solução padrão colesterol;
- Água ultrapura;
- Fio de cobre;
- Seringa de 1 mL (insulina);
- Pasta de carbono vítreo em pó;
- Óxido de cobalto e níquel (NiCo_2O_4).

2.2 METÓDOS

2.2.1 Produtos químicos, reagentes e materiais

Nitrato de Cobalto - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, Nitrato de Níquel - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, Pectina Cítrica, Etanol, agitador mecânico, forno e potenciostato AutoLab-Metrohm, foram disponibilizados pela UNICENTRO (Campus – CEDETEG).

Os processos de fabricação do eletrodo modificado com óxido de cobalto e níquel foram os seguintes:

1. Para preparar o óxido de cobalto e níquel, partiu de uma solução orgânica (Pectina cítrica) e dois sais, que foram o Nitrato de Níquel - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ e Nitrato de Cobalto - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, foram utilizados 4,938 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ e 4,954 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, ambos para 10 mL de água destilada. Para concluir a preparação do óxido, utilizou-se o agitador mecânico em

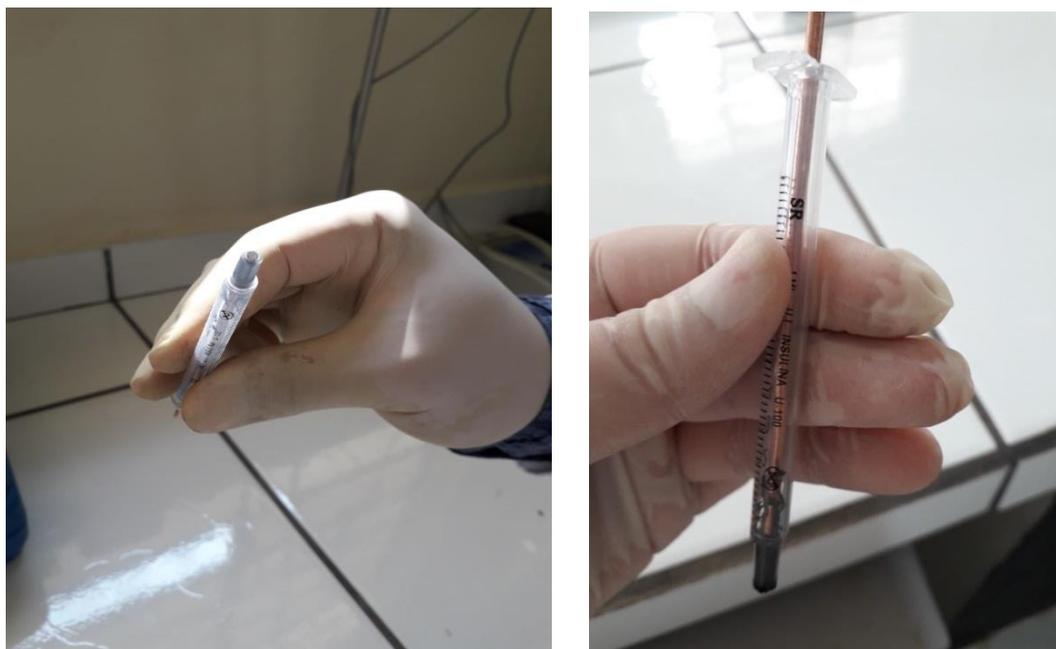
velocidade de 530 rpm, em seguida adicionou-se os sais na solução orgânica, deixado em agitação a 80 °C por 1 h.

2. O período de agitação da solução orgânica e os sais formou um gel. Foi levado para ser calcinado em um forno a 600 °C onde ficou por 1 hora, após o processo de calcinação o produto final é óxido de cobalto e níquel.

3. Para preparação dos eletrodos foram utilizadas às seguintes massas de NiCo_2O_4 que foram de 0,03 g e 0,06 g do óxido, o óxido de cobalto e níquel apresenta boa troca iônica; 0,17 g de grafite que possui boa condutividade e 45 μL de óleo mineral para otimizar a formação da pasta. Utilizou-se fio de cobre como fio de contato e uma seringa de 1 mL, onde na superfície da seringa ficou a pasta, conforme a figura 2.

4. Também foi preparado um eletrodo somente com pasta de carbono vítreo (0,17 g de grafite e 45 μL de óleo mineral) como branco para realizar testes.

Figura 2. Eletrodo de óxido de Cobalto e Níquel (NiCo_2O_4).



Fonte: O autor, 2019.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

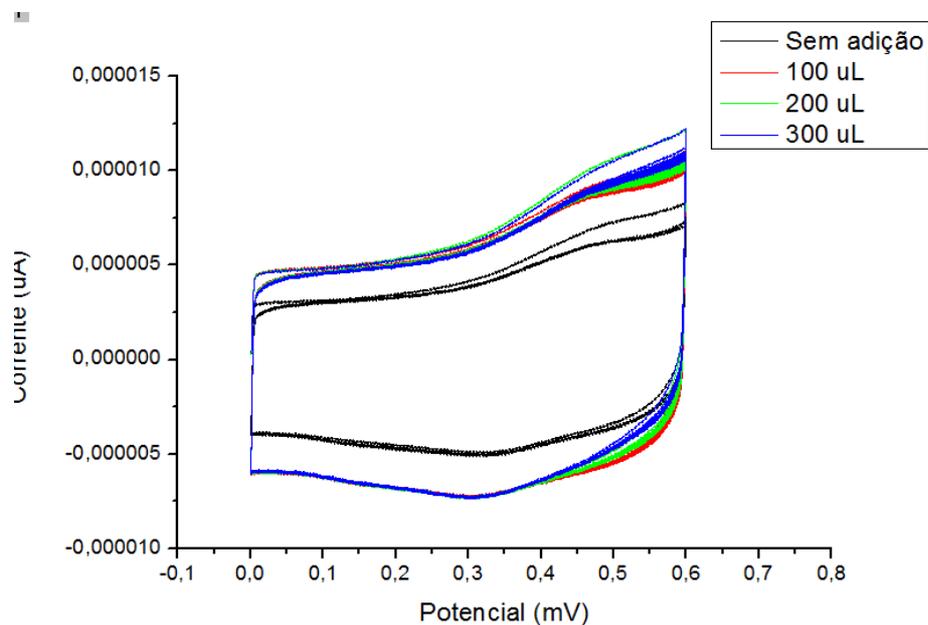
3.1 Análises do eletrodo de óxido de cobalto e níquel

Após concluir a preparação dos eletrodos de NiCo_2O_4 ou também chamado de eletrodo de trabalho, foram realizados testes no potenciostato AutoLab-Metrohm, utilizando as soluções de NaOH a 0,5 mol/L, LiOH a 0,5 mol/L, NaOH a 0,1 mol/L, LiOH a 0,1 mol/L, solução padrão colesterol, solução padrão glicose, solução padrão estriol e também com

H₂O. Os parâmetros do potenciostato foram ajustados o potencial de 0,6 e 0,8 (mV), número de ciclos 40 e 100 μ A.

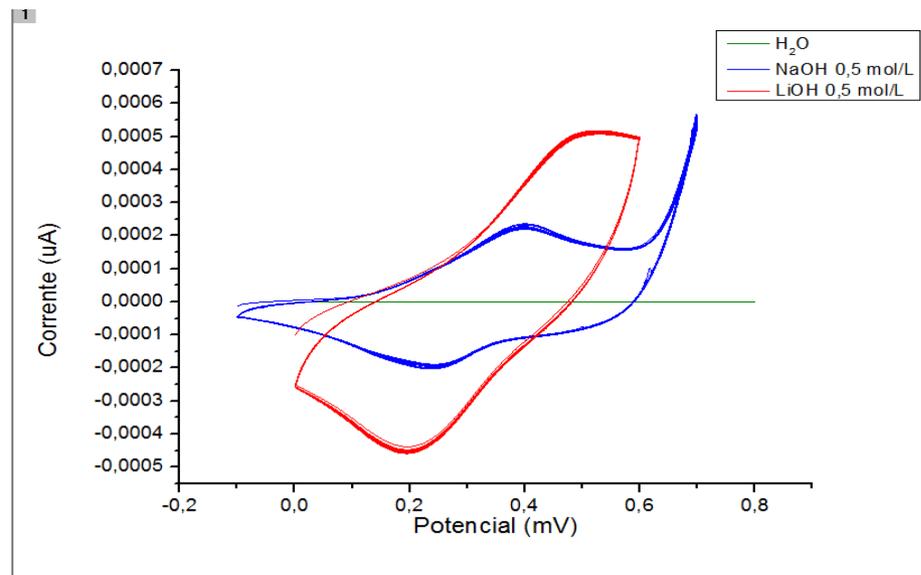
Os primeiros testes realizados foram com o eletrodo de pasta de carbono em 10 mL de solução de NaOH a 0,5 mol/L, com H₂O e com LiOH a 0,5 mol/L, foram feitas três adições de etanol de 100 μ L, totalizando 300 μ L. De acordo com os resultados, mostrou-se que este eletrodo composto, apenas, de pasta de carbono apresentou sinais com correntes muito baixas para a solução de hidróxido de lítio (Gráfico 1) pois, não é eletroativo para essas soluções.

Gráfico 1. Voltamograma de Eletrodo de pasta de Carbono com LiOH 0,5 mol/L.



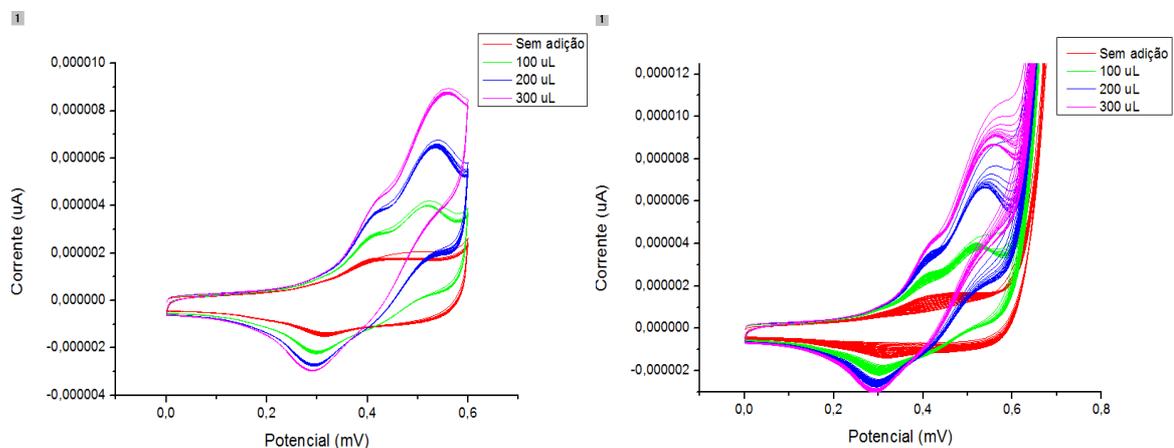
Fonte: O autor, 2019.

O eletrodo de NiCo₂O₄ (Gráfico 2) em 10 mL de NaOH-0,5 M, de LiOH-0,5 M e H₂O, com os parâmetros descritos anteriormente, em 0,6 e 0,8 mV para verificar qual seria a influência dos eletrólitos no sinal. Portanto, de acordo com os resultados apresentados do gráfico a solução de NaOH-0,5 M e LiOH-0,5 M possui uma boa condução dos elétrons, mas a H₂O não é boa condutora de energia eletrônica e não apresentou nenhum sinal no equipamento. Dentre elas, a solução que apresentou melhor eficácia foi o NaOH-0,5 M devido aos eventos definidos, pois com LiOH-0,5 M teve o maior sinal, porém não teve os eventos definidos.

Gráfico 2. Influência dos Eletrólitos no sinal com Eletrodo de NiCo_2O_4 .

Fonte: O autor, 2019.

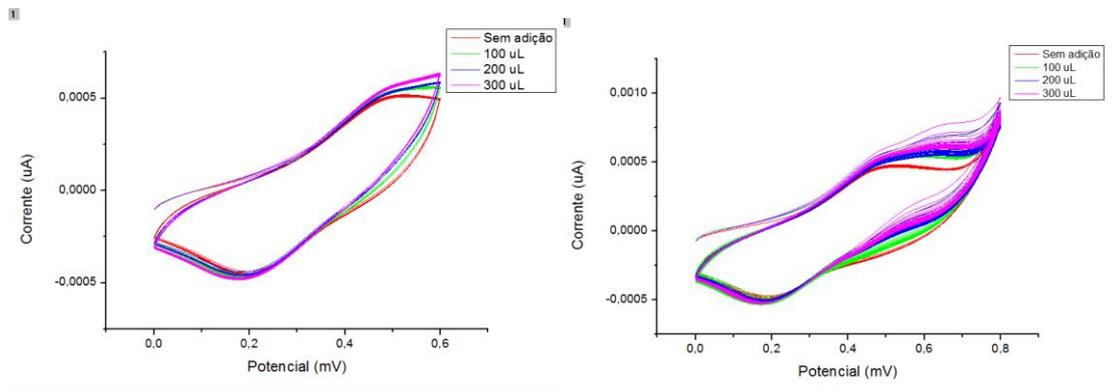
O voltamograma no gráfico 3, referente ao eletrodo de óxido de cobalto e níquel (NiCo_2O_4) com a solução de NaOH – 0,5 M e foram realizadas três adições de 100 μL de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, totalizando 300 μL . O melhor sinal adquirido no equipamento obteve-se no parâmetro de 600 (mV) (Gráfico 3. A) respectivo ao aumento proporcional as adições de etanol, pois em 800 (mV) (Gráfico 3. B) ocorre a saturação do potencial devido à evolução de oxigênio (eletrólise da água) que acontece a decomposição das moléculas de O_2 e H por uma passagem de corrente elétrica pela água, onde os picos apresentam interferências não sendo adequado para a detecção. Portanto, foi eficaz em 600 (mV) (Gráfico 3. A) para detecção de etanol e pode ser usado ainda em célula a combustível.

Gráfico 3. A. E3NaOHET em 600 (mV). **B.** E3NaOHET 800 (mV)

Fonte: O autor, 2019.

Na concentração de 0,06 g de NiCo_2O_4 e 10 mL de LiOH - 0,5 M, foram feitas três adições de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ de 100 μL , por final 300 μL . O melhor sinal obtido deu-se em 600 (mV) (Gráfico 4. A) pois a cada adição realizada ocorre um aumento proporcional do pico, porém, a solução de LiOH -0,5 M não proporciona bons eventos definidos apesar de possuir sinal elevado e no parâmetro de 800 (mV) (Gráfico 4. B) ocorreu-se a saturação do potencial devido à eletrólise da água. Sendo assim, o LiOH -0,5 M não é a melhor solução indicada para utilizar na detecção do eletrodo.

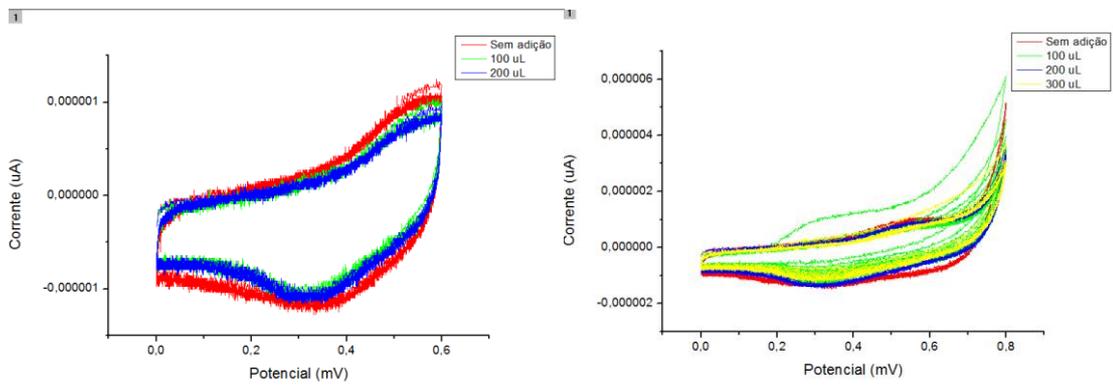
Gráfico 4. a. E6LiOHET em 600 (mV). **b.** E6LiOHET em 800 (mV).



Fonte: O autor, 2019.

Foi testado novamente o eletrodo de pasta de carbono com 10 mL de solução de LiOH 0,1 mol/L com os parâmetros de 600 (mV) (Gráfico 5. A) e 800 (mV) (Gráfico 5. B), foram feitas três adições de etanol de 100 μL , como os demais. De acordo com resultados apresentados, variando a concentração da solução de LiOH para 0,1 mol/L e mesmo assim mostrou-se que o eletrodo de pasta de carbono não apresentou bons sinais em nenhum dos parâmetros avaliados, mostrando-se não ser eletroativo, independente se variar a concentração da solução.

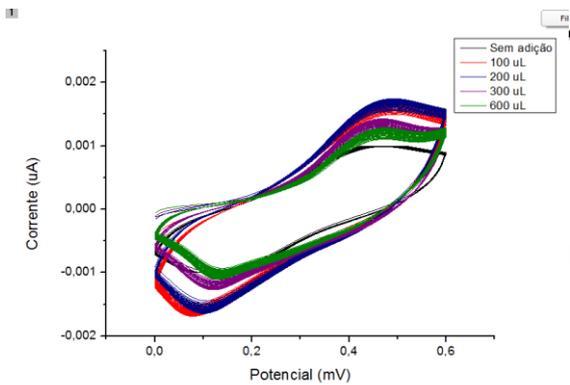
Gráfico 5. A. ECLiOH em 600 (mV). **B.** ECLiOH em 800 (mV)



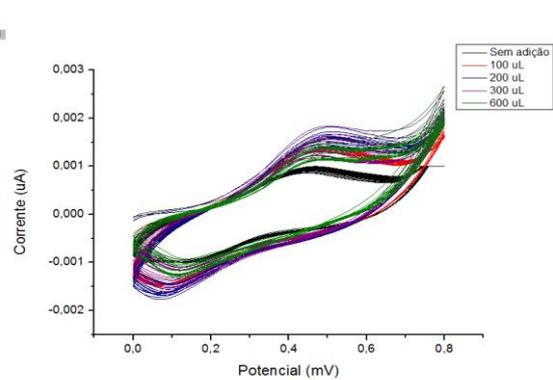
Fonte: O autor, 2019.

O eletrodo na concentração de 0,06 g de NiCo_2O_4 e 10 mL de NaOH 0,5 mol/L com os parâmetros de 600 (mV) (Gráfico 6. A) e 800 (mV) (Gráfico 6. B), foram executadas quatro adições de solução padrão de colesterol, três adições foram de 100 μL e uma adição de 300 μL , totalizando 600 μL . De acordo com a análise dos gráficos, apresentou sinal a solução e teve um aumento do pico proporcional às adições (Gráfico 6. A), em 100 μL o eletrodo não havia sido ativado ainda, demonstrou-se o melhor sinal obtido no pico onde adicionou-se 200 μL , e na adição final de 300 μL saturou o eletrodo não apresentando pico elevado, sendo assim pode-se observar no gráfico (6. C) uma melhor visualização sobre esta questão. No gráfico (6. B) ocorreu a saturação do potencial devido à eletrólise da água como os demais gráficos anteriores, o parâmetro de 800 (mV) não é eficaz para detecção das soluções, pois apresenta interferências nos picos no voltamograma.

Gráfico 6. A. E6NaOHCOL em 600 (mV).

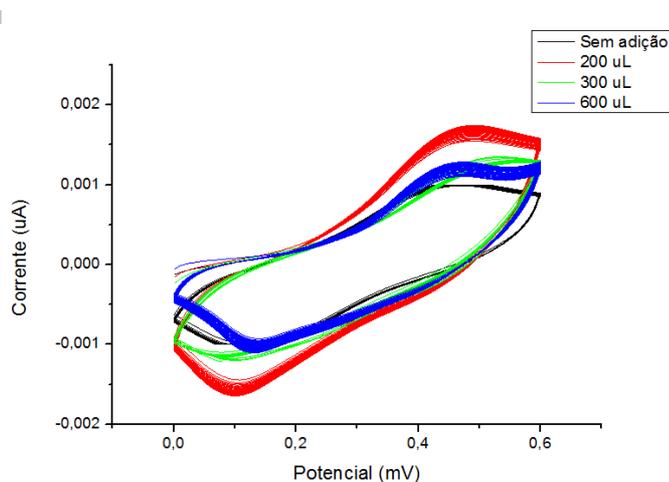


B. E6NaOHCOL em 800 (mV).



Fonte: O autor, 2019.

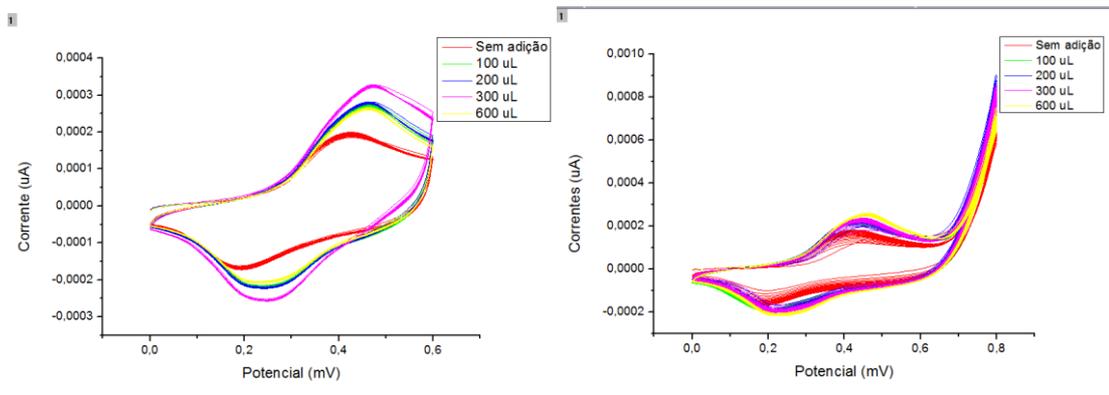
Gráfico 6. C. E6NaOHCOL em 600 (mV).



Fonte: O autor, 2019.

Eletrodo na concentração de 0,03 g de NiCo_2O_4 e 10 mL de NaOH 0,5 mol/L com os mesmos parâmetros dos gráficos anteriores, foram realizadas quatro adições de estriol diluído em H_2O , pois em água é parcialmente solúvel, três adições foram de 100 μL e uma adição de 300 μL , totalizando assim 600 μL . De acordo com os testes realizados o melhor sinal no voltamograma também se deu no parâmetro de 600 (mV) (Gráfico 7. A) onde ocorreu aumento do pico proporcional somente até a terceira adição de 100 μL , na quarta adição de 300 μL ocorreu à saturação do eletrodo.

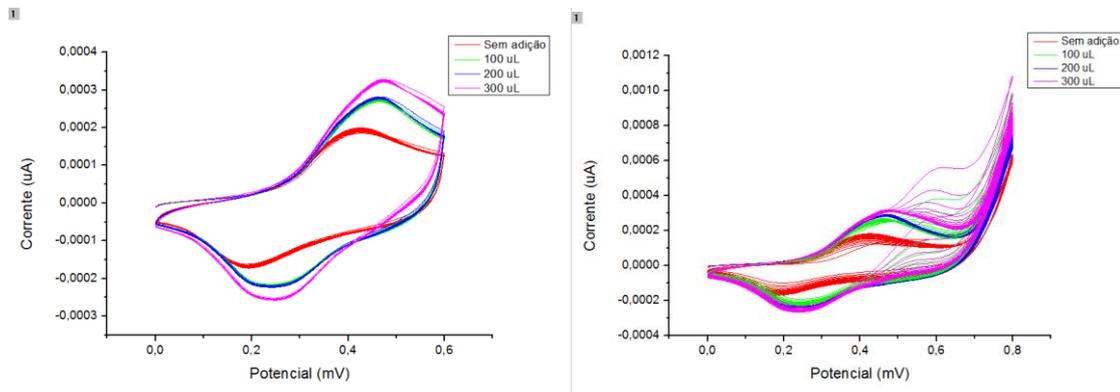
Gráfico 7. a. E3NaOHESTR $\text{I}\text{H}_2\text{O}$ em 600 (mV). **b.** E3NaOHESTR $\text{I}\text{H}_2\text{O}$ em 800 (mV)



Fonte: O autor, 2019.

Na concentração de 0,03 g de NiCo_2O_4 e 10 mL de NaOH 0,5 mol/L seguindo os mesmos parâmetros de 600 (mV) e 800 (mV), adicionou-se estriol diluído em etanol pois apresenta melhor solubilidade do que H_2O , três adições de 100 μL , no total 300 μL . O melhor sinal obtido se deu no parâmetro de 600 (mV) (Gráfico 8. A), devido à mesma razão dos demais gráficos anteriores, os aumentos dos picos foram proporcionais a cada adição do hormônio. Em 800 (mV) (Gráfico 8. B) apresentou interferências no voltamograma.

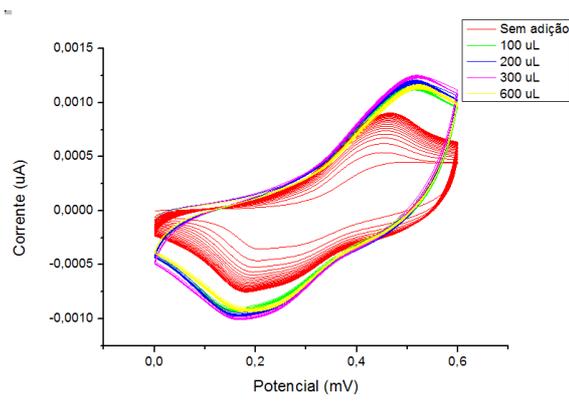
Gráfico 8. A. E3NaOHESTR IETANOL em 600 (mV). **B.** E3NaOHESTR IETANOL em 800 (mV)



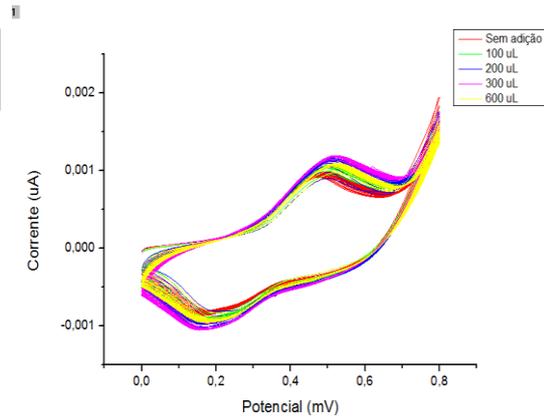
Fonte: O autor, 2019.

O eletrodo na concentração de 0,06 g de NiCo_2O_4 e 10 mL de NaOH 0,5 mol/L com parâmetros de 600 (mV) e 800 (mV), onde foram realizadas quatro adições de solução de estriol diluído em H_2O , três adições de 100 μL e a quarta adição de 300 μL , totalizando 600 μL . O melhor sinal encontrado também se deu 600 (mV) (Gráfico 9. A), o aumento do pico é proporcional conforme as adições e foi até a terceira adição de 100 μL , na última adição de 300 μL não apresentou grande elevação.

Gráfico 9. A. E6NaOHESTRIH₂O em 600 (mV).



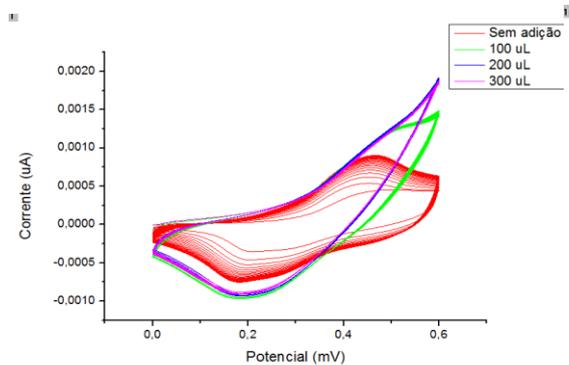
B. E6NaOHESTRIH₂O em 800 (mV)



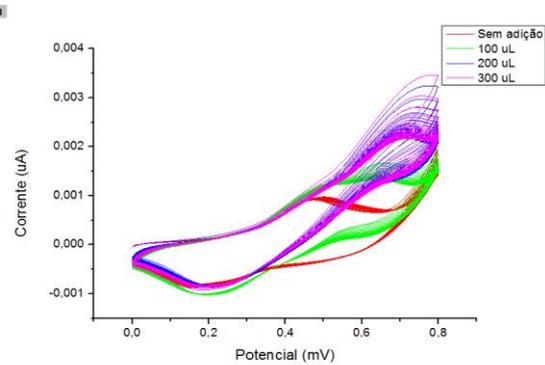
Fonte: O autor, 2019.

Mantendo o mesmo padrão utilizou-se o eletrodo de concentração de 0,06 g de NiCo_2O_4 e 10 mL de NaOH 0,5 mol/L, com os parâmetros padrões de 600 (mV) e 800 (mV) onde foram realizadas três adições de 100 μL de solução de estriol diluído em etanol por conta de possuir maior solubilidade, totalizando 300 μL da solução. De acordo com os gráficos apresentou sinal, mas não se mostrou tão satisfatório para a detecção de estriol, pois o aumento do pico foi desproporcional com cada adição que ocorreu.

Gráfico 10. A. E6NaOHESTRIETANOL em 600 (mV).



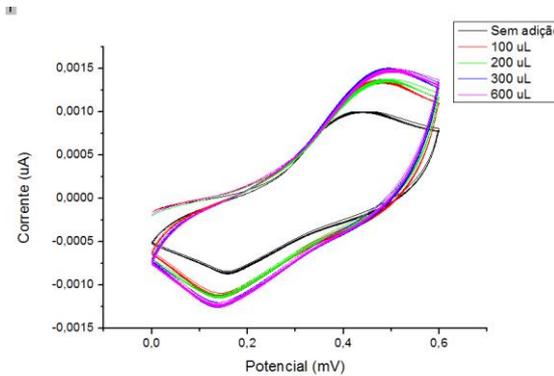
B. E6NaOHESTRIETANOL em 800 (mV).



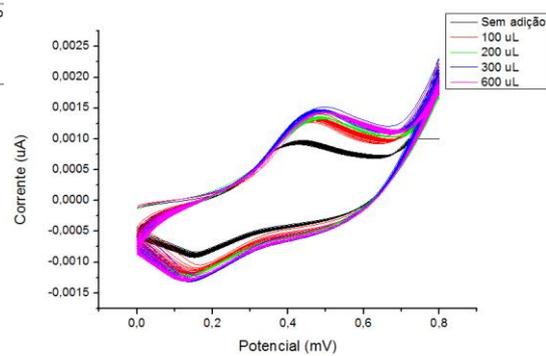
Fonte: O autor, 2019.

Na concentração de 0,09 g de NiCo_2O_4 e 10 mL de NaOH 0,5 mol/L com os mesmos parâmetros dos demais, de 600 (mV) (Gráfico 11. A e 12. A) e 800 (mV) (Gráfico 11. B e 12. B), onde foram realizadas quatro adições, três adições de 100 μL e uma adição de 300 μL de solução de estriol em H_2O que é parcialmente solúvel para diluição do hormônio, assim totalizando 600 μL da solução. Nos gráficos (12. A e B) também foram feitas quatro adições da mesma maneira, a diferença que o estriol foi diluído em etanol, pois é mais solúvel do que água. Como representa os gráficos, o melhor sinal apresentado se deu no parâmetro de 600 (mV) (Gráfico 11. A) e também (Gráfico 12. A), pois teve um aumento do pico proporcional as adições que foram realizadas, somente na última adição (Gráfico 12. A) não teve um sinal significativo e ocorreu a saturação do eletrodo. Em 800 (mV) o potencial apresenta sinal, mas com interferências, não sendo satisfatório.

Gráfico 11. A. E9NaOHESTRIH₂O em 600 (mV).

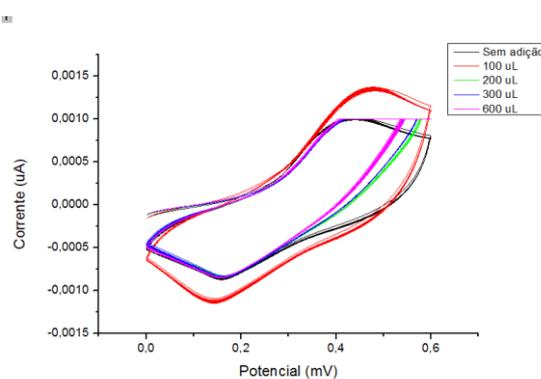


B. E9NaOHESTRIH₂O em 800 (mV).

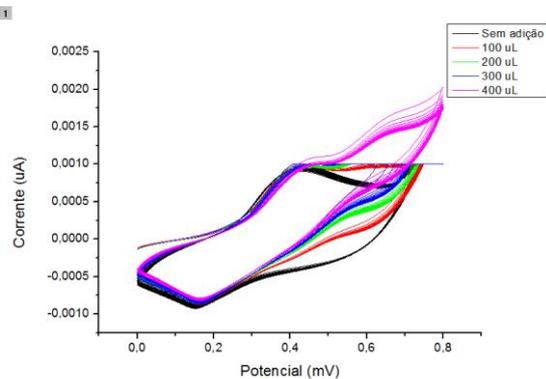


Fonte: O autor, 2019.

Gráfico 12. A. E9NaOHESTRIETANOL em 600 (mV).



B. E9NaOHESTIRETANOL em 800 (mV).

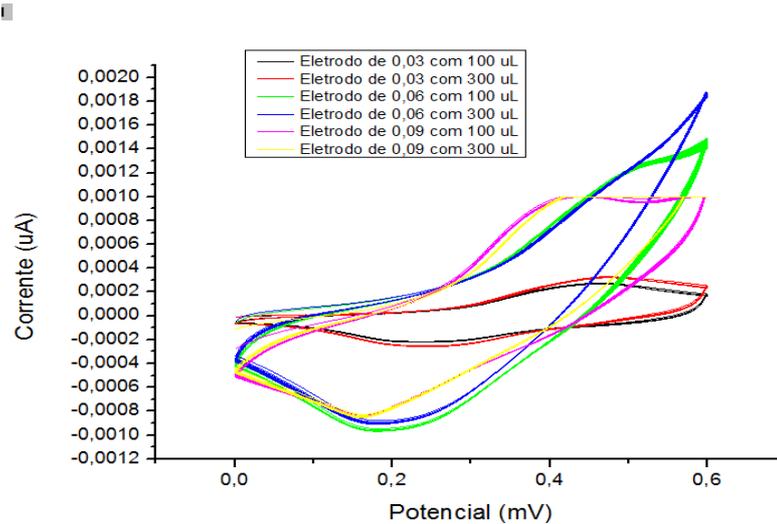


Fonte: O autor, 2019.

Nos gráficos 13 e 14 foi feita uma comparação com os três eletrodos quais possuem concentrações diferentes de NiCo_2O_4 , que são 0,03 g, 0,06g e 0,09g de óxido com a solução padrão de estriol diluído tanto em H_2O (Gráfico 14) e em etanol (Gráfico 13), com os

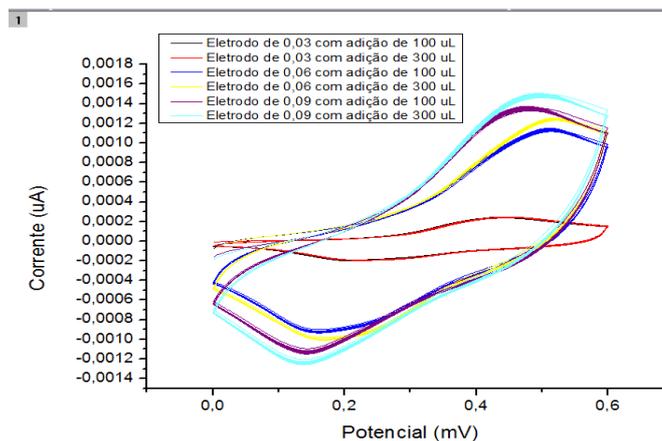
melhores sinais apresentados que foram com a primeira adição de 100 μL e a terceira de 100 μL , ou seja, 300 μL . Então o sinal mais definido foi com o eletrodo na concentração de 0,09 g de NiCo_2O_4 em 600 (mV) devido ao aumento proporcional as adições feitas, a diluição do hormônio é melhor com etanol pois tem maior solubilidade do que com H_2O , como já foi descrito.

Gráfico 13. Eletrodos de NiCo_2O_4 com $\text{NaOH} - 0,5 \text{ mol/L}$ em 600 (mv) – Estriol em etanol.



Fonte: O autor, 2019.

Gráfico 14. Eletrodos de NiCo_2O_4 com $\text{NaOH} - 0,5 \text{ mol/L}$ em 600 (mv) – Estriol em H_2O



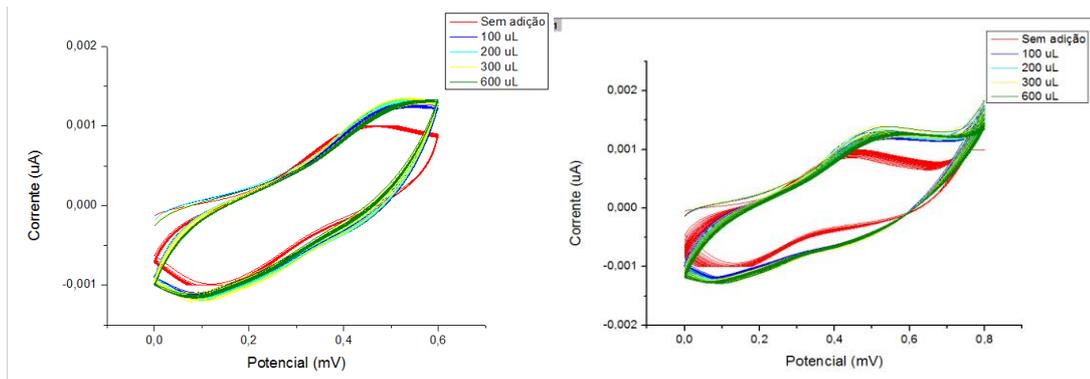
Fonte: O autor, 2019.

Utilizou-se a solução padrão de glicose para testes e o eletrodo de 0,06 g de NiCo_2O_4 e 10 mL de $\text{NaOH} 0,5 \text{ mol/L}$ com os parâmetros padrões do voltamograma, onde foi feito quatro adições de glicose, três adições de 100 μL e a quarta adição de 300 μL , no total 600 μL . Em 800 (mV) (Gráfico 15. B) ocorreram interferências nos picos do potencial, não sendo conveniente para utilização. O melhor sinal apresentado foi no parâmetro de 600

(mV) (Gráfico 15. A), não teve grande aumento do pico conforme as adições realizadas da solução, mas apresentou sinal, sendo assim o eletrodo de óxido de cobalto e níquel não é confiável para detecção de glicose. Em 800 (mV) (Gráfico 15. B) ocorreram interferências nos picos do potencial.

Gráfico 15. A. E6NaOHGLI em 600 (mV).

B. E6NaOHGLI em 800 (mV)

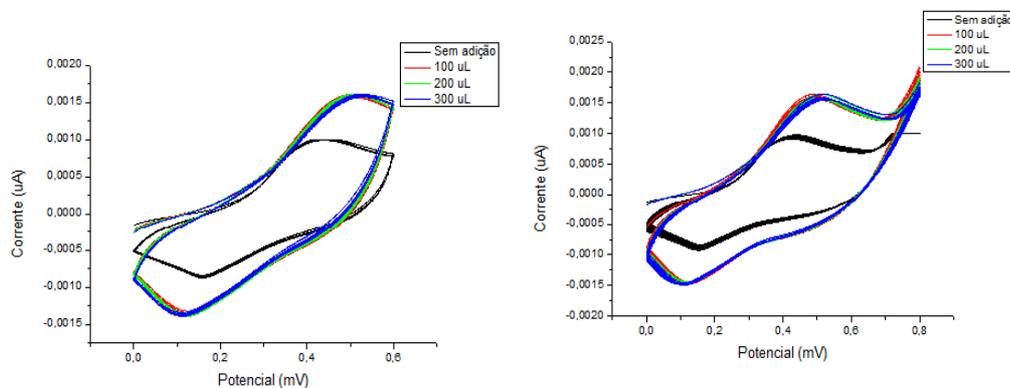


Fonte: O autor, 2019.

Na concentração de 0,09 g com 10 mL de NaOH a 0,5 mol/L, onde foram feitas três adições da solução de glicose, cada adição de 100 μ L. Em virtude da análise dos gráficos o sinal mais adequado foi no parâmetro de 600 (mV) (Gráfico 16. A), não teve grande aumento do pico conforme as adições realizadas da solução, mas apresentou sinal e manteve-se na mesma altura o pico. Como aconteceu com os anteriores, o parâmetro de 800 (mV) (Gráfico 16. B) não é eficiente para detecção do potencial, pois o pico possuiu interferências que não garantem uma interpretação correta.

Gráfico 16. A. E9NaOHGLI em 600 (mV).

B. E9NaOHGLI em 800 (mV).

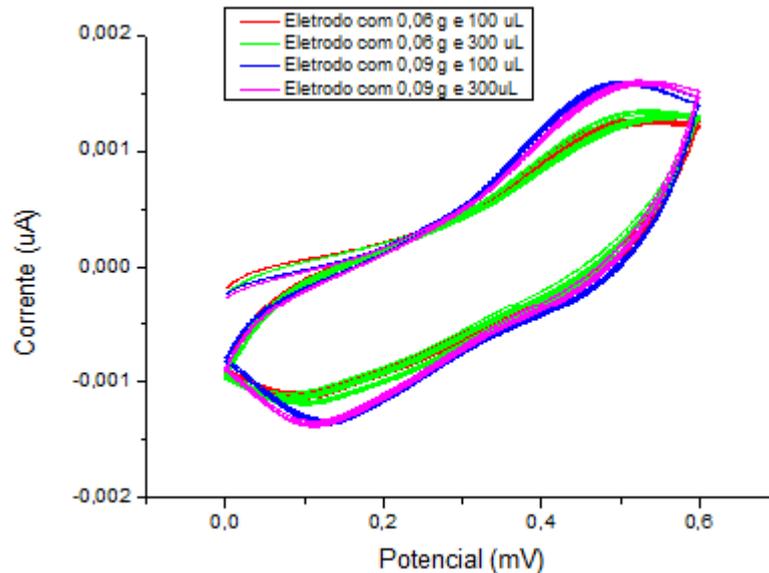


Fonte: O autor, 2019

No gráfico 17 foi feita a comparação de dois eletrodos de NiCo_2O_4 em concentrações diferentes com 0,06 g e 0,09 g de óxido, os quais foram testados com as adições de glicose

em 100 μL e 300 μL . O melhor sinal obtido foi com eletrodo de 0,09 g, pois apresentou melhor aumento do pico proporcional as adições com a solução de glicose.

Gráfico 17. Eletrodos de NiCo_2O_4 com NaOH 0,5 M em 600 (mv) – Glicose



Fonte: O autor, 2019.

CONCLUSÃO

Portanto, com todos os testes realizados concluiu-se então a criação do sensor de NiCo_2O_4 , onde apresentou boa resposta. Os melhores sinais obtidos no potenciostato foram com os parâmetros de 600 (mV), pois neste parâmetro apresentou um aumento do pico proporcional a cada adição sendo realizada, a solução de NaOH a 0,5 mol/L demonstrou ser melhor onde apontou os eventos definidos no voltamograma, o eletrodo que possuiu melhor resposta foi na concentração de 0,09 g de NiCo_2O_4 , sendo assim, mostrou-se eficaz para a detecção de etanol e pode ser usado ainda em célula a combustível, com uma alta evolução de hidrogênio na eletrólise de álcool ou água. Também obteve sinal para detecção de colesterol, estriol e pouco sinal para glicose, compostos que em grandes quantidades causam alterações no organismo humano. Compreende-se então que o eletrodo pode ser utilizado para realizar essas detecções como etanol, colesterol e estriol, somente para glicose não é indicado por não ter apresentado grande sinais então não sendo confiável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANSARI, A. A.; KAUSHIK, A.; SOLANKI, P. R.; MALHOTRA, B. D.; **Electrochemical Cholesterol Sensor Based on Tin Oxide-Chitosan Nanobiocomposite Film**, 2009.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. **Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências**, 2007. V. 30. N 3, 651-666.
- CHOU, J. C.; WU, C. Y.; LIN, S. H.; KUO, P. Y.; LAI, C. H.; NIEN, Y. H.; WU, Y. X.; LAI, T. Y. **The Analysis of the Urea Biosensors Using Different Sensing Matrices via Wireless Measurement System & Microfluidic Measurement System**, 2019.
- FU, H. J.^{†a}; WANG, Y.^{†b}; DONG, X. X.; LIU, Y. X.; CHEN, Z. J.; SHEN, D. Y.; YANG, C. DONG, J. X.; XU, Z. L. **Application of nickel cobalt oxide nanoflakes for electrochemical sensing of estriol in milk**, 2016.
- HUSSAIN, M*; IBUPOTO, Z. H.; ABBASI, M. A.; LIU, X.; NUR, O.; WILLANDER, M. **Synthesis of Three Dimensional Nickel Cobalt Oxide Nanoneedles on Nickel Foam, Their Characterization and Glucose Sensing Application**, 2014.
- KIM, J.; JEERAPAN, I.; CIUI, B.; HARTEL, M. C.; MARTIN, A.; WANG, J. **Edible Electrochemistry: Food Materials Based Electrochemical Sensors**, 2017.
- KIMMEL, D. W.; LEBLANC, G.; MESCHIEVITZ, M. E.; CLIFFEL, D. E. **Electrochemical Sensors and Biosensors. Analytical Chemistry**, v. 84, n. 2, p. 685-707, 2012.
- OLSON, N.; BAE, J. **Biosensors—Publication Trends and Knowledge Domain Visualization**, 2019, Jun 9;19 (11).
- 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. Rev. Virtual Quim.**, 2013, 5 (4), 516-537.
- WU, M.; MENG, S.; WANG, Q.; SI, W.; HUANG, W.; DONG, X. C. **Nickel-Cobalt Oxide Decorated 3D Graphene as na Enzyme Mimic for Glucose and Calcium Detection**, 2015.