



MÁIRA DE ALMEIDA PESSOA

**DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO GLIOXÍLICO UTILIZANDO
MICROELETRODO DE COBRE**

São Luís
2019

MÁIRA DE ALMEIDA PESSOA

**DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO GLIOXÍLICO UTILIZANDO
MICROELETRODO DE COBRE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Luiza Maria Ferreira Dantas

São Luís
2019

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

de Almeida Pessoa, Máira.

DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO GLIOXÍLICO UTILIZANDO
MICROELETRODO DE COBRE / Máira de Almeida Pessoa. - 2019.
36 f.

Orientador(a): Luiza Maria Ferreira Dantas.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do
Maranhão, São Luís, 2019.

1. Ácido glioxílico. 2. Microeletrodo de cobre. 3.
Sensores eletroquímicos. I. Ferreira Dantas, Luiza Maria.
II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Luiza Maria Ferreira Dantas
Orientador – DETQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. Jaiver Efren Jaimes Figueroa
DEEQ/CCET//UFMA

Prof. Dr. Roberto Batista Lima
DEQUI/CCET/UFMA

16 de dezembro de 2019

Dedico este trabalho aos meus pais, Luís e Anaide, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me dar o dom da vida e força para lutar pelos meus objetivos.

Aos meus pais, que sempre estiveram ao meu lado, sendo meu suporte e me apoiando desde o início.

A minha orientadora, Prof.^a Luiza Dantas, pelo incentivo, orientação e auxílio.

Ao Lucas, que esteve ao meu lado durante toda graduação, sendo meu companheiro de jornada e fonte de incentivo.

Aos meus irmãos, Rodrigo e Rafael, pelo companheirismo e apoio. E também aos meus sobrinhos, Luís Neto e Luís Arthur, que me inspiram a ser sempre uma pessoa melhor.

Aos meus amigos Júlio, Júnior, Anne e Emily, que sempre estiveram presentes durante toda graduação, sendo fonte contínua de apoio e por toda amizade ao longo desses anos.

Aos excelentes professores que tive o prazer de conhecer, Prof Jaiver, Lamia, Valter, Roberto e Auro Tanaka, por todo o conhecimento transmitido.

Aos colegas do Laboratório de Eletroquímica, pelo acolhimento, companheirismo e por todos os bons momentos que estivemos juntos.

“E somente quando ele entra no oceano é que o medo desaparece. Porque apenas então o rio saberá que não se trata de desaparecer no oceano, mas tornar-se oceano...”

Rajneesh Chandra

PESSOA, Máira de Almeida. **Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para determinação de ácido glioxílico**. 2019. 36p. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

RESUMO

O ácido glioxílico é um composto pertencente ao grupo dos ácidos oxocarboxílicos, o qual possui muitas aplicações, uma delas é o uso em produtos de alisamento capilar, com o intuito de maquiagem a presença do formaldeído, considerado cancerígeno. Já foram desenvolvidos métodos cromatográficos e espectrofotométricos para a determinação do ácido glioxílico, porém os mesmos demandam elevados custos, tempo de análise ou tratamento prévio da amostra. Este trabalho descreve o desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação de ácido glioxílico utilizando microeletrodo de cobre ($\phi = 27,6 \mu\text{m}$), confeccionado no laboratório. Foram realizados estudos eletroquímicos com a voltametria de onda quadrada e amperometria. Dentre as técnicas eletroquímicas, a amperométrica foi escolhida para construção do sensor eletroquímico, pois foi a técnica mais sensível. A curva de calibração obtida após otimização dos parâmetros analíticos respondeu de forma linear entre as concentrações 0,05 a 25,20 mmol L⁻¹, com limite de detecção 37,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Para aplicação da metodologia na determinação de ácido glioxílico em amostra de cosmético para alisamento de cabelo realizou-se um estudo de interferentes para os principais componentes da formulação (ácido ascórbico, cisteína e etanol). Os resultados indicam que há necessidade de maior tratamento da amostra a fim de remover e/ou mascarar estes compostos.

Palavras-chave: Ácido glioxílico. Microeletrodo de cobre. Sensores eletroquímicos.

PESSOA, M. A. **Development of electroanalytical methodology for determination of glyoxylic acid.** 2019. 36 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

ABSTRACT

Glyoxylic acid is a compound that belongs to the group of carboxylic acids, and it has many applications, one of these is the use in hair straightening, in order to substitute formaldehyde, considered carcinogenic. Many chromatographic and spectrophotometric methods have already been developed for the determination of glyoxylic acid, however they demand high costs, long time for the analysis or previous treatment of the sample. This work describes the development of an electroanalytical methodology for the determination of glyoxylic acid using a copper microelectrode ($\phi = 27,6 \mu\text{m}$), constructed in the laboratory. Electrochemical studies were performed with voltammetry of square wave and amperometry. Between these electrochemical techniques, the amperometric one was chosen for the construction of the electrochemical sensor, because it was the most sensitive technique. The calibration curve, obtained after the analytical parameters optimization, responded linearly between concentrations of 0,05 and 25,20 mmol L^{-1} , with detection limit and quantification of 37,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$. For the application of this methodology in the determination of glyoxylic acid in cosmetic sample for hair straightening, a study was made to identify interferers for the main formulation compounds (ascorbic acid, cysteine, ethanol). The results indicate that there is need of a better treatment of the sample in order to remove and/or mask these compounds.

Keywords: Glyoxylic acid. Copper Microelectrode. Electrochemical sensors

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do ácido glioxílico.....	4
Figura 2 - Excitação de potencial versus tempo na VC.....	7
Figura 3 - Excitação de potencial versus tempo na VOQ.....	7
Figura 4 - Excitação de potencial versus tempo na VOQ.....	8
Figura 5- Sistema para análises das técnicas voltamétricas.	11
Figura 6 - Fabricação dos microeletrodos de cobre.....	11
Figura 7 - Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de cobre ($\phi = 2\text{mm}$) em solução NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$	13
Figura 8 - Voltamograma cíclico obtido com eletrodo de cobre ($\phi = 2\text{mm}$) em solução NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$	14
Figura 9 - Voltamograma cíclico obtido com eletrodo de cobre ($\phi = 2\text{mm}$) em solução NaOH 1 mol L^{-1} , com $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$	15
Figura 10 - Voltamograma cíclico obtido em solução de $\text{MV}^{2+} 10 \text{ mmol L}^{-1}$ em $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando microeletrodo de Cu, com $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$	17
Figura 11 - Voltamogramas cíclicos obtidos com (A) macroeletrodo e (B) microeletrodo de cobre (—) em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (—) após adição de $3,25 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido glioxílico, com $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$	19
Figura 12 - Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com macroeletrodo de cobre ($\phi = 2\text{mm}$) em diferentes velocidades, descritas na imagem, com $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$	20
Figura 13 - Dependência da corrente de pico com a velocidade de varredura para a reação de oxidação do ácido glioxílico.....	21
Figura 14 - Voltamogramas cíclicos obtidos com microeletrodo de cobre em solução tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 6,2 e 7,2, e em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com pH 13 e 14, respectivamente; (—) antes e (—) após a adição de 5 mmol L^{-1} de ácido glioxílico, com $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$	22
Figura 15 - (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos com microeletrodo de cobre em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, contendo $4,8 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido glioxílico, com frequência variando de 2 a 5Hz, amplitude 50 mV e incremento de potencial 2mV. (B) Dependência da corrente de pico de oxidação de ácido glioxílico com a frequência de aplicação dos pulsos de potencial	24
Figura 16 - (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos com microeletrodo de cobre em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, contendo $4,8 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido glioxílico, com amplitude variando de 10 a 100 mV, frequência 2 Hz e incremento de potencial 2 mV. (B) Dependência	

- da corrente de pico de oxidação de ácido glioxílico com a amplitude de aplicação dos pulsos de potencial. 25
- Figura 17 - (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos com microeletrodo de cobre em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, contendo $4,8 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido glioxílico com incremento de varredura de potencial variando de 1 a 10 mV, frequência 2 Hz e amplitude 60 mV. (B) Dependência da corrente de pico de oxidação de ácido glioxílico com o incremento de aplicação dos pulsos de potencial. 26
- Figura 18 – Curva analítica obtida utilizando VOQ após adições sucessivas de ácido glioxílico, com concentração variando de 0,7 a $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Parâmetros: frequência 2 Hz, amplitude 60 mV e incremento de potencial de 6 mV. 27
- Figura 19 - (A) Sinais amperométricos obtidos em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com $E = 0,65 \text{ V}$ após adições de ácido glioxílico no intervalo de concentração de 0,05 a $25,20 \text{ mmol L}^{-1}$ e (B) curva analítica que correlaciona a corrente versus a concentração do analito. 28
- Figura 20 - Curva analítica obtida utilizando amperometria em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com $E = 0,65$ após adições sucessivas de ácido glioxílico. 29
- Figura 21 - Resposta amperométrica para adição de ácido glioxílico na concentração de 1 mmol L^{-1} em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e efeito da adição de 1 mmol L^{-1} de cisteína e ácido ascórbico e 10 mmol L^{-1} de etanol. $E = 0,65 \text{ V}$ 30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Lista de reagentes com as respectivas fórmulas química.	10
Tabela 2 - Tabela com os valores dos raios.	18
Tabela 3 - Tabela com os parâmetros avaliados, intervalos estudados e valores escolhidos da VOQ.	26

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	área da superfície do eletrodo
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CLAE-F	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência
CLAE-UV	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta
CG-EM	Cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massa
D	Coefficiente de difusão da espécie
E_i	Potencial direto
E_{inv}	Potencial inverso
E_p	Potencial de pico
VC	Voltametria cíclica
VOQ	Voltametria de onda quadrada

SUMÁRIO

	FICHA CATALOGRÁFICA.....	ii
	FOLHA DE APROVAÇÃO.....	iii
	DEDICATÓRIA.....	iiiv
	AGRADECIMENTOS.....	v
	EPÍGRAFE.....	vi
	RESUMO.....	vii
	ABSTRACT.....	viii
	LISTA DE FIGURAS.....	ix
	LISTA DE TABELAS.....	xi
	LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xii
	SUMÁRIO.....	xiii
1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Justificativa do tema.....	2
2	OBJETIVOS.....	3
2.1	Objetivos gerais.....	3
2.2	Objetivos específicos.....	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	Ácido Glioxílico.....	4
3.1.1	MÉTODOS PARA DETECÇÃO DO ÁCIDO GLIOXÍLICO.....	5
3.2	Técnicas Eletroquímicas.....	5
3.2.1	VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC).....	6
3.2.2	VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA (VOQ).....	7
3.2.3	AMPEROMETRIA.....	8
3.3	Sensores eletroquímicos.....	9
3.3.1	MICROELETRODOS.....	9
4	MATERIAL E MÉTODOS	10
4.1	Reagentes e soluções.....	10
4.2	Medidas eletroquímicas.....	10
4.3	Construção dos eletrodos.....	11
4.3.1	MICROELETRODOS.....	11
4.3.2	ELETRODOS DE REFERÊNCIA.....	12

4.4	Teste de interferentes.....	12
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	13
5.1	Estudo com eletrodo de cobre.....	13
5.1.1	COMPORTAMENTO DO ELETRODO DE COBRE EM MEIO ALCALINO.....	13
5.2	Construção e caracterização do microeletrodo de cobre.....	16
5.3	Oxidação do ácido glioxílico sobre microeletrodo de cobre.....	18
5.3.1	VARIAÇÃO DA VELOCIDADE DE VARREDURA.....	19
5.4	Otimização da resposta do sensor proposto.....	22
5.4.1	ESTUDO DE Ph.....	22
5.5	Quantificação de ácido glioxílico por voltametria de onda quadrada e amperometria.....	23
5.5.1	Voltametria de onda quadrada.....	23
5.5.1.1	Variação da frequência de aplicação de pulsos.....	23
5.5.1.2	Variação da amplitude de aplicação de pulsos.....	24
5.5.1.3	Variação do incremento de potencial de aplicação de pulsos.....	25
5.5.1.4	Curva de Calibração.....	26
5.5.2	AMPEROMETRIA.....	27
5.6	Teste de recuperação.....	28
5.7	Estudo de interferentes.....	30
6	CONCLUSÃO.....	31
	REFERÊNCIAS.....	32

1 INTRODUÇÃO

Existem vários produtos de alisamento de cabelo no mercado, sendo os mais populares os que usam o formaldeído (formol) para quebrar permanentemente as pontes dissulfeto que mantêm a estrutura dimensional do cabelo, forçando-o a permanecer reto e liso. No entanto, a exposição ao formaldeído por meio do uso desses produtos causa riscos para a saúde do consumidor, pois afeta os olhos, a pele e o sistema respiratório, sendo considerado cancerígeno (GALLI et al., 2015).

O formaldeído não pode ser utilizado como alisante capilar. Seu uso em cosméticos é permitido apenas em concentrações de até 0,2%, atuando unicamente como conservante do produto. Além disso, pode ser utilizado também como endurecedor de unhas, com concentração máxima de 5%. Qualquer outro uso pode causar sérios riscos à saúde, sendo considerado infração sanitária e crime hediondo adicionar formol com concentrações inadequadas (FREITAS, 2018).

Com o intuito de mascarar a presença do formaldeído, iniciou-se a utilização de ácido glioxílico nos cosméticos, pois quando o cabelo é aquecido, o ácido glioxílico se degrada, liberando o formaldeído na forma gasosa (KODÁIRA, 2014). O ácido glioxílico é bastante utilizado em algumas indústrias de química fina, que produzem produtos de perfumaria, produtos farmacêuticos, cosméticos, etc (PIERRE et al., 1985).

A ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) adverte que não existem dados de segurança e eficácia que atestam o uso do ácido glioxílico em produtos com ação alisante e/ou submetido a tratamento térmico. Adverte ainda que produtos que tiverem derivados de ácido glioxílico em sua composição, deverão apresentar no rótulo a seguinte frase: “Aplicações repetidas podem causar queda ou alterar a coloração dos cabelos” (PORTAL ANVISA, [s.d.]).

Existem muitos métodos analíticos usados para determinar o ácido glioxílico, como a espectrofotometria (CHEN; HUANG; SUN, 2005), o método colorimétrico (FEIGL, 1954) a cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta (HPLC-UV) (PETRARULO et al., 1988), cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massa (CG-EM) (TEDETTI et al., 2006), entre outras. Em contrapartida, as técnicas eletroquímicas se destacam em relação as citadas anteriormente, sendo uma alternativa para a determinação do ácido glioxílico, devido a simplicidade da operação, rapidez da resposta analítica, custo instrumental relativamente baixo e alta sensibilidade (PAIXÃO; BERTOTTI, 2009).

As técnicas eletroquímicas constituem um conjunto de métodos qualitativos e quantitativos utilizados na determinação de um analito por meio de sua eletrólise, processo em que uma determinada reação química é forçada a ocorrer em um eletrodo, devido a imposição de uma diferença de potencial elétrico (HARRIS, 2005). As informações a respeito do analito são obtidas por meio da medida de corrente em função de um potencial aplicado sob condições que promovem a polarização do eletrodo de trabalho, sendo bastante vantajoso utilizar em alguns casos, eletrodo de trabalho com dimensões micrométricas, chamados de microeletrodos (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Os microeletrodos estão sendo bastante utilizados como sensores eletroquímicos, os quais apresentam comportamento diferente dos eletrodos clássicos e apresentam vantagens em algumas aplicações analíticas (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2012). Devido as dimensões do eletrodo serem reduzidas, ocorre o fluxo de difusão em estado estacionário, queda ôhmica reduzida, devido a diminuição da corrente, além do aumento do transporte de massa e razão sinal/ruído da corrente maior, melhorando assim os limites de detecção (ROWLEY-NEALE; BANKS, 2018).

1.1 Justificativa do tema

O ácido glicóxico é um ingrediente bastante utilizado em produtos de cabelo com a função de ajustar o pH. Este ácido, quando submetido à altas temperaturas se decompõe liberando o formaldeído. Sendo assim, as indústrias passaram a utilizá-lo como uma forma de maquear a presença do formaldeído (KODAÍRA, 2014). Devido a isso, é de suma importância a sua quantificação em amostras.

Muitos métodos analíticos (CHEN; HUANG; SUN, 2005, PETRARULO et al., 1988, FEIGL, 1954 e TEDETTI et al., 2006) e foram desenvolvidos para a determinação do ácido glicóxico, porém existem algumas limitações, como alto custo, longo tempo de reação, entre outras. Dessa forma, neste trabalho, propõe-se um método eletroanalítico para determinação do ácido glicóxico utilizando microeletrodo de cobre, pois os métodos eletroanalíticos são precisos, alcançam baixos limites de detecção e possuem relativamente baixo custo (PAIXÃO; BERTOTTI, 2009).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver um método eletroanalítico de baixo custo e alta sensibilidade para a determinação de ácido glioxílico utilizando microeletrodo de cobre.

2.2 Objetivos específicos

- Construir microeletrodos de cobre;
- Avaliar o comportamento voltamétrico do eletrodo e do microeletrodo de cobre;
- Avaliar o comportamento do ácido glioxílico sobre o microeletrodo de cobre;
- Comparar a sensibilidade na determinação de ácido glioxílico utilizando duas técnicas eletroquímicas: voltametria de onda quadrada e amperometria;
- Otimizar os parâmetros experimentais das técnicas em estudo;
- Desenvolver um método eletroanalítico para quantificação de ácido glioxílico em amostras comerciais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

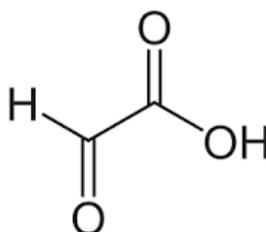
3.1 Ácido Glioxílico

Em meados de 2003, surgiu no Brasil produtos para alisamento de cabelo, os quais eram compostos, em sua maioria, pelo formaldeído. Todavia, o formaldeído é carcinogênico e conhecido por causar sérios problemas de saúde quando em contato com o ser humano, como irritação ocular, irritação respiratória e imunológica. Esses riscos são potencializados no caso dos salões de belezas, onde o utilizam para alisamento capilar, principalmente para os cabelereiros, que inalam o produto várias vezes ao dia (PIERCE et al., 2011). Devido a esses fatores, em produtos de cabelos, o seu uso é permitido apenas como conservante (PORTAL ANVISA, [s.d.]).

Devido a proibição do uso de formaldeído em produtos de alisamento capilar, começaram a utilizar outros ingredientes que tivessem a mesma função, como o glutaraldeído, que diferente do formaldeído, é considerado não cancerígeno. Entretanto, o mesmo foi proibido, pois quando inalado causa danos aos tecidos respiratórios. Por conseguinte, iniciou-se a utilização do ácido glioxílico, o qual, em solução aquosa, possui a mesma ação do formaldeído (DIAS, 2015).

O ácido glioxílico é um composto bifuncional pertencente ao grupo dos ácidos oxocarboxílicos com fórmula estrutural $C_2H_2O_3$ (Figura 1), o qual se comporta como aldeído em suas reações. É conhecido desde 1800 como um dos produtos da oxidação do álcool etílico em ácido nítrico. Mais tarde, foi reconhecido como constituinte natural das plantas, sendo nos dias atuais, de grande interesse em muitos campos, como na indústria química e bioquímica (TADDEI; BOGA; BALLARIN, 2014).

Figura 1 - Estrutura química do ácido glioxílico.



Fonte: Próprio autor (2019).

O ácido glioxílico libera formaldeído, agente cancerígeno, sob condições específicas de trabalho (altas temperaturas). Além disso, o ácido glioxílico quando absorvido no organismo,

pode reagir e se transformar no ácido oxálico, o qual pode causar cálculo renal e até mesmo depressão do sistema nervoso central (BACK; YAMAMOTO, 1985).

3.1.1 MÉTODOS PARA DETECÇÃO DO ÁCIDO GLIOXÍLICO

Muitos métodos analíticos são usados para determinar o ácido glicoxílico (CHEN; HUANG; SUN, 2005, PETRARULO et al., 1988, FEIGL, 1954 e TEDETTI et al., 2006) como a espectrofotometria que exige que a reação de 2,4-dinitrofenil-hidrazina com ácido glicoxílico seja realizada primeiro, devido à fraca ou nenhuma absorção da amostra em luz ultravioleta ou visível. Devido ao grande tempo da reação, o processo de análise é longo introduzindo grande erro (CHEN; HUANG; SUN, 2005).

Outro método específico para a determinação do ácido glicoxílico é o método colorimétrico, o qual foi relatado por Feigl (1954), que consiste na adição de excesso de cloridrato de fenil-hidrazina no ácido glicoxílico sobre aquecimento. O aparecimento da cor vermelha brilhante indica um teste positivo. No entanto, o método apresenta pouca sensibilidade.

A cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta (HPLC-UV) (PETRARULO et al., 1988), e detector de fluorescência (HPLC-F) após derivatização (KOIKE; KOIKE, 1984) e cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massa (CG-EM) (TEDETTI et al., 2006) são outros métodos para a determinação do ácido glicoxílico. No entanto, estes métodos apresentam limitações, como elevado custo e tempo de preparo das amostras.

Em contrapartida, as técnicas eletroquímicas, com a utilização de sensores eletroquímicos, são uma alternativa para a determinação do ácido glicoxílico, pois possuem vantagens como alcance de baixos limites de detecção, alta velocidade de análise, custo moderado, versatilidade da técnica, entre outras (PAIXÃO; BERTOTTI, 2009).

3.2 Técnicas Eletroquímicas

A eletroquímica abrange uma enorme variedade de fenômenos diferentes, tecnologias e processos industriais. Nesse cenário, as diferentes técnicas eletroanalíticas têm desempenhado um papel fundamental em seu desenvolvimento e sua melhoria pode levar a um conhecimento mais profundo dos materiais e processos (PALAGONIA et al., 2019). As técnicas eletroanalíticas constituem um conjunto de métodos qualitativos e quantitativos utilizados na determinação de um analito por meio de sua eletrólise, processo em que uma determinada

reação química é forçada a ocorrer na superfície de um eletrodo, devido a imposição de uma diferença de potencial elétrico (ALEIXO, 2013).

As reações químicas acontecem na célula eletroquímica, a qual é composta por três eletrodos, eletrodo de trabalho, de referência e o contraeletrodo, também conhecido como eletrodo auxiliar. Ambos são imersos em uma solução contendo o analito e um eletrólito inerte, denominado eletrólito suporte (ALEIXO, 2013). No eletrodo de trabalho, o potencial é linearmente variado com o tempo, sendo constituído de materiais condutores, permitindo sua polarização. O segundo eletrodo é o de referência, cujo potencial permanece constante durante o experimento, sendo um dos mais utilizados o eletrodo de prata/cloreto de prata ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$). O contraeletrodo, frequentemente formado por um fio de platina, tendo como função, permitir o transporte de corrente entre a fonte de sinal e o eletrodo de trabalho (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

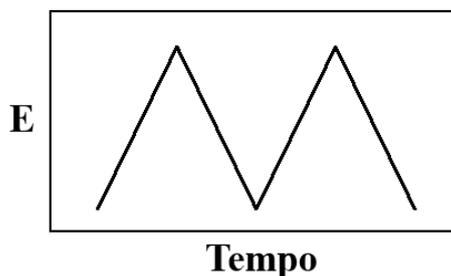
3.2.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC)

As técnicas voltamétricas são caracterizadas pelo potencial que é aplicado ao eletrodo de trabalho, a sequência de tempo e frequência quando as respostas são medidas. Em geral, uma medida eletroquímica envolve a transferência de carga através da interface entre duas fases, uma metálica, o eletrodo, e uma líquida de solução condutora, ou eletrólito. Este transporte de cargas pode envolver processos de transferência de íons entre duas fases imiscíveis (IZQUIERDO; KRANZ, 2016)

A voltametria cíclica (VC) é um dos métodos mais utilizados e populares para obter informações sobre sistemas eletroquímicos. Essa técnica pode ser usada para entender o comportamento completo de um sistema, tanto termodinamicamente quanto cineticamente. A técnica consiste na varredura de potencial no eletrodo de trabalho, medindo-se a corrente resultante (PALAGONIA et al., 2019).

Na VC, a resposta de corrente é obtida em função de um sinal de excitação na forma triangular, onde é aplicado uma rampa de potencial linear entre dois valores, conforme Figura 2. Sendo assim, quando a varredura de potencial alcança o potencial final, ocorre a inversão na direção da varredura, e o potencial retorna para o seu valor inicial. Esse ciclo é repetido várias vezes. A faixa de potencial é selecionada a partir do potencial de oxidação ou redução do analito em estudo, de forma que possa observar a corrente controlada por difusão (HARRIS, 2005).

Figura 2 - Excitação de potencial versus tempo na VC.



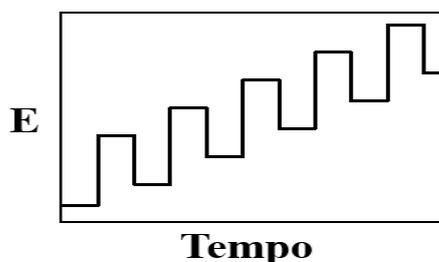
Fonte: Próprio autor (2019).

3.2.2 VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA (VOQ)

Outra técnica bastante utilizada é a voltametria de onda quadrada (VOQ), sendo uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis, pois há compensação da corrente capacitiva (não-faradáica) (BANSOD et al., 2017). Os limites de detecção podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Além disso, a análise dos parâmetros característicos desta técnica também possibilita a avaliação cinética e mecanística do processo eletródico em estudo (DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

A VOQ é uma técnica em que a variação de potencial acontece na forma de uma escada, em que os pulsos de potencial de igual amplitude são sobrepostos a uma escada de potenciais de altura constante durante o intervalo de tempo, conforme Figura 3. As correntes elétricas são medidas ao final dos pulsos diretos (catódico) e reverso (anódico), formando um pico simétrico com altura, posição e largura, apresentando excelente sensibilidade e alta rejeição as correntes capacitivas (DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003). A forma de onda em potencial permite que a técnica tenha parâmetros mais ajustáveis e, portanto, mais flexibilidade no controle dos processos (CHAHKANDI; ZARGAZI, 2019).

Figura 3 - Excitação de potencial versus tempo na VOQ.



Fonte: Próprio autor (2019).

A VOQ apresenta muitas vantagens em comparação às outras técnicas de pulso, como redução no ruído de fundo por meio de repetitivas varreduras, correntes de picos bem definidas em varreduras executadas em alta velocidade, com discriminação entre a corrente capacitiva e a faradáica, melhorando a sensibilidade da técnica, entre outras vantagens (DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003). Sendo assim, a VOQ é a técnica mais avançada e sofisticada das técnicas voltamétricas de pulso (GULABOSKI et al., 2008).

3.2.3 AMPEROMETRIA

A amperometria refere-se à medição da corrente ao ser aplicado um potencial constante (Figura 4), em que a intensidade da corrente varia de acordo com a concentração de espécies ativas eletroquimicamente na solução. Assim, a grandeza da corrente elétrica é determinada pela concentração da espécie analisada, onde os registros são obtidos por meio de curvas de corrente versus tempo (BANSOD et al., 2017).

Figura 4 - Excitação de potencial versus tempo na VOQ.



Fonte: Próprio autor (2019).

As vantagens das técnicas de potencial controlado incluem alta sensibilidade e seletividade para espécies eletroativas, ampla faixa de concentração linear, instrumentação portátil e de baixo custo, capacidade de especificação e uma ampla gama de eletrodos que permitem análises em ambientes incomuns (ADELOJU, 2005).

Recentemente, as técnicas amperométricas tornaram-se mais atrativas e vantajosas devido à introdução de novos conceitos de sensoriamento combinados com inúmeras inovações tecnológicas que levaram ao desenvolvimento de uma nova geração de sensores e biossensores que são usados com mais frequência em combinação com análise de fluxo. Consequentemente, alguns atingiram a fase comercial e são usados em aplicações clínicas, farmacêuticas, ambientais, industriais e agrícolas (ADELOJU, 2005).

3.3 Sensores eletroquímicos

Um sensor é um dispositivo que responde a um estímulo físico, como luz, calor, som, pressão, magnetismo ou movimento, e transmite um impulso elétrico resultante como meio de medir a mudança de qualquer propriedade intrínseca do material constituinte (SIMÕES; XAVIER, 2017). Sensores eletroquímicos atraíram considerável atenção devido às vantagens de alta sensibilidade e seletividade, alta relação sinal/ruído, equipamentos simples, baixo custo e tempo de resposta rápida, sendo utilizados para a obtenção de informações sobre concentrações de espécies em diferentes meios (QI et al., 2018).

3.3.1 MICROELETRODOS

Dois tipos de processos podem produzir corrente ao longo da interface eletrodo-solução. Um deles envolve a transferência direta de elétrons devido as reações de oxidação e redução que ocorrem na superfície do eletrodo. Esse processo é denominado faradáico, pois são governados pela lei de Faraday, a qual define que a extensão de uma reação química que ocorre no eletrodo é proporcional a corrente. Essa corrente é denominada corrente faradáica. Outro tipo de corrente é a capacitiva, a qual aumenta com a frequência do potencial aplicado e com a área do eletrodo. Essa corrente é responsável pelos ruídos do experimento (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2012).

Os processos eletroquímicos ocorrem somente em uma camada fina de solução em contato com a superfície do eletrodo. A corrente faradaica requer uma transferência continua de massa do analito, que se encontra afastado do eletrodo, para sua superfície. Com os microeletrodos, a difusão das espécies é facilitada pela difusão radial (DANTAS, 2014).

Os microeletrodos são utilizados em várias aplicações na eletroquímica, devido a numerosas propriedades vantajosas, incluindo queda ôhmica desprezível, taxa de transporte de massa rápida, devido a difusão radial, e baixa capacitância interfacial. Essas características eletroquímicas únicas resultam de suas microdimensões ($\leq 25 \mu\text{m}$), menores do que a espessura da camada de difusão. Em tais condições, não há dependência da corrente máxima de reação no tempo de medição, ou seja, o estado estacionário é atingido e a relação sinal/ruído é aumentada. Além disso, os microeletrodos permitem realizar medições em meios altamente resistivos ou mesmo sem adicionar o eletrólito de suporte (JEDLINSKA, 2020).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica (PA) e estão dispostos na Tabela 1. Todas as soluções foram preparadas pela dissolução dos reagentes sólidos ou diluição de soluções concentradas em água deionizada em sistema de purificação MilliQ (Millipore).

Tabela 1- Lista de reagentes com as respectivas fórmulas química.

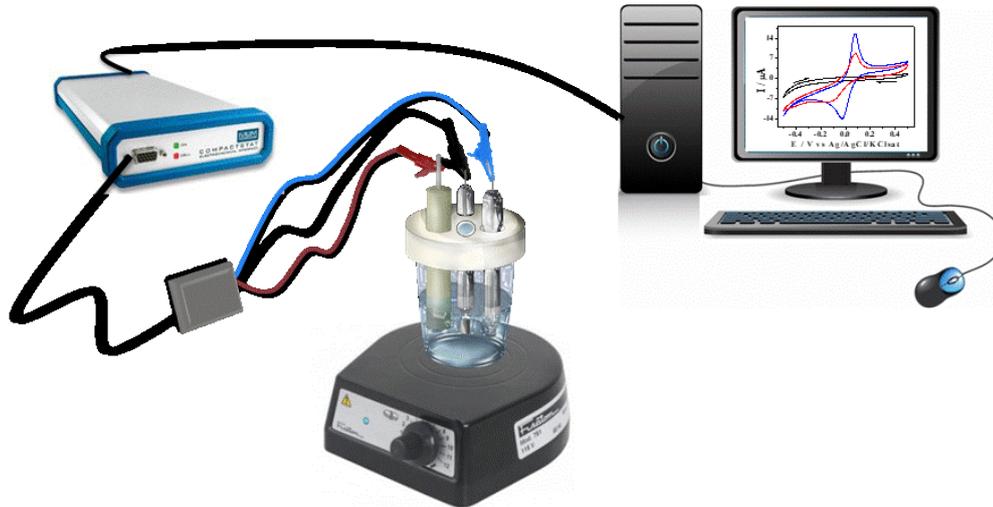
Reagentes	Fórmula Química	Origem
Cloreto de Potássio	KCl	Sigma-Aldrich
Fosfato Monobásico de Potássio	KH ₂ PO ₄	Merck S.A
Metil Viologênio	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂	Merck S.A
Hidróxido de Sódio	NaOH	Dinâmica
Sulfato de Sódio	Na ₂ SO ₄	Merck S.A
Ácido Glioxílico	C ₂ H ₂ O ₃	Merck S.A
Ácido Clorídrico	HCl	Isofar
Metanol	CH ₃ OH	Merck S.A
Etanol	C ₂ H ₆ O	Merck S.A
Cisteína	C ₃ H ₇ NO ₂ S	Merck S.A
Ácido Ascórbico	C ₆ H ₈ O ₆	Isofar

Fonte: Próprio Autor (2019).

4.2 Medidas eletroquímicas

Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando o Potenciostato Ivium-n-Stat, empregando-se um sistema de três eletrodos: eletrodo de trabalho (eletrodo convencional de cobre e microeletrodo de cobre), eletrodo de referência (Ag/AgCl/KCl_{sat}) e o eletrodo auxiliar (fio de platina), representados na Figura 5. As medidas de pH foram realizadas utilizando o medidor de pH da Metrohm® 827 lab Meter. Nas medidas eletroquímicas usou-se um agitador magnético modelo 751 da Fisaton Equipamentos Científicos Ltda na finalidade de homogeneizar o eletrólito suporte ao analito e aumentar a condução das espécies ativas do seio da solução a superfície do eletrodo de trabalho. Todos os valores experimentais foram obtidos à temperatura ambiente.

Figura 5- Sistema para análises das técnicas voltamétricas.



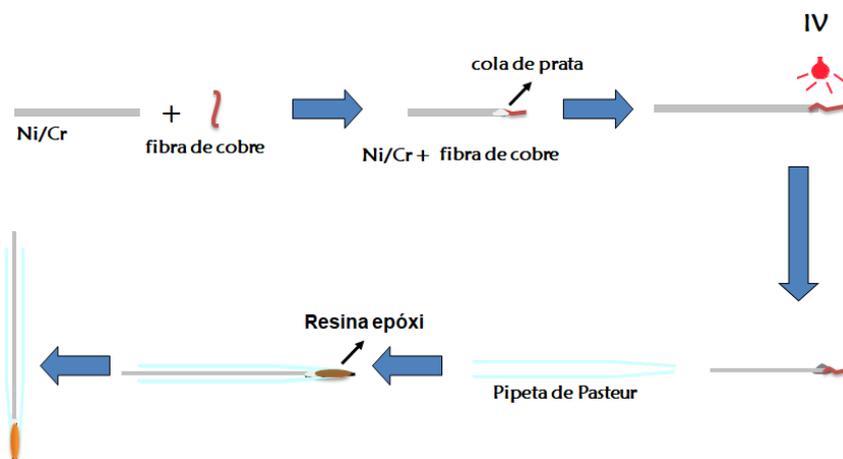
Fonte: Próprio autor (2019).

4.3 Construção dos eletrodos

4.3.1 MICROELETRODOS

Uma fibra de cobre de aproximadamente 1,5 cm com diâmetro de $12,5 \mu\text{m}$ foi conectada a um fio Ni/Cr com cola de prata (PC-9145), aguardando um intervalo de duas horas para a cola secar. Após o intervalo, esta fibra foi posicionada dentro da ponteira para micropipetas e fixada com resina epóxi araldite (Brascola), conforme Figura 6. Durante a secagem da resina, a ponteira foi deixada em posição vertical durante 24h para o melhor posicionamento da fibra (PAIXÃO; BERTOTTI, 2009).

Figura 6 - Fabricação dos microeletrodos de cobre.



Fonte: Próprio autor (2019).

Para que as fibras fossem exibidas, realizou-se o polimento da extremidade selada do vidro com lixa d'água de granulometria 1200 (WATEPROOF) e alumina de granulometria 0,05 e 0,30 μm , sendo em seguida lavada com água destilada para encerrar o processo inicial de limpeza. O teste dos microeletrodos de cobre foi efetivado com o registro de voltamogramas em solução de metil viologênio (PAIXÃO; BERTOTTI, 2009).

4.3.2 ELETRODOS DE REFERÊNCIA

O eletrodo de referência utilizado nos experimentos foi o de Ag/AgCl saturado com KCl. Para sua construção, um fio de prata foi polido com lixa d'água e lavado com água. Em seguida, o sal AgCl foi eletrodepositado sobre o fio de prata aplicando-se um potencial constante por alguns segundos entre um fio de Ag e um fio Pt, ambos imersos em solução de HCl. Em seguida, o fio de prata contendo o filme de AgCl foi introduzido em uma ponteira de pipeta contendo solução saturada de KCl. A ponta da ponteira foi vedada com um pedaço de separador de baterias, permitindo desta forma o contato eletrolítico (PEDROTTI; ANGNES; GUTZ, 1996).

4.4 Teste de interferentes

Nas amostras de cosméticos para alisamento de cabelo é possível encontrar alguns compostos que podem interferir no sinal da oxidação do ácido glioxílico, como a cisteína, o etanol e o ácido ascórbico. Em função disso, foram realizados estudos amperométricos, técnica escolhida para determinação do ácido glioxílico, a fim de verificar a seletividade do sensor. Inicialmente, realizou-se a leitura do branco (eletrólito suporte), durante 80 s, até estabilizar. Após vários testes, decidiu-se adicionar 1 mmol L^{-1} de ácido glioxílico, 10 mmol L^{-1} de etanol, 1 mmol L^{-1} cisteína e ácido ascórbico, fazendo leituras após cada adição.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

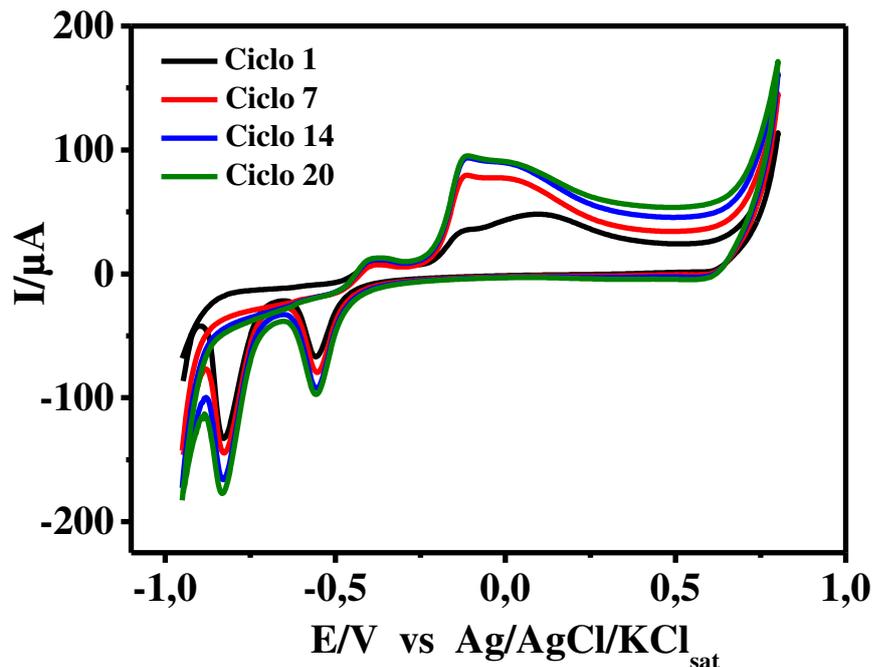
5.1 Estudo com eletrodo de cobre

5.1.1 COMPORTAMENTO DO ELETRODO DE COBRE EM MEIO ALCALINO

A VC é uma das técnicas mais versáteis e utilizadas para se obter informações sobre os processos que acontecem na superfície dos eletrodos (GOMAA; NEGM; ABU-QARN, 2018). Devido a quantidade de informações que podem ser obtidas, decidiu-se utilizá-la como técnica para avaliar o processo de transferência de elétrons do eletrodo de cobre em soluções aquosas de NaOH.

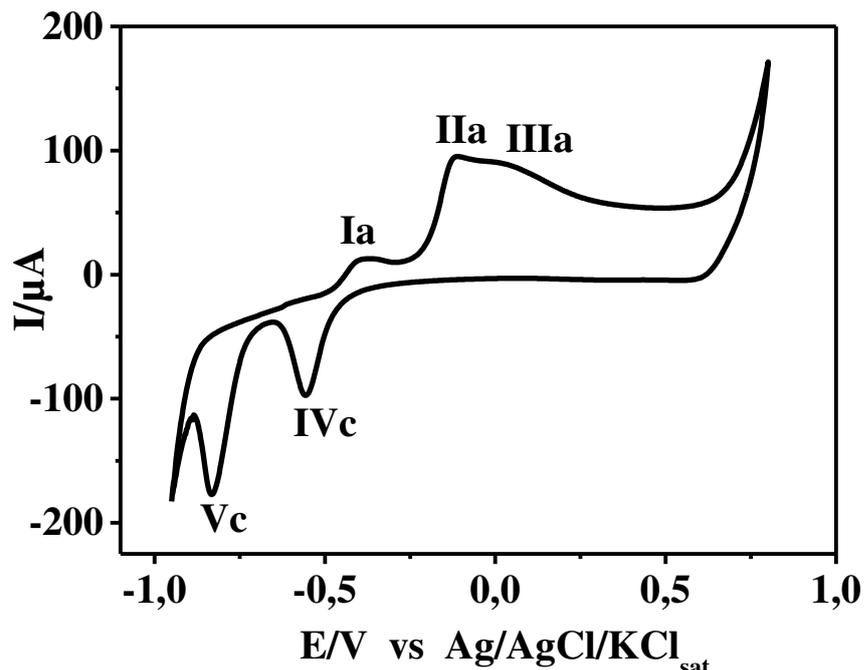
Os voltamogramas mostrados na Figura 7 correspondem a oxidação eletroquímica do eletrodo de cobre em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ a uma velocidade de varredura de 0,05 V s⁻¹. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos entre -0,95V (E_i) e 0,80V (E_{inv}) vs Ag/AgCl/KCl_{sat}. Pode-se perceber que entre cada varredura de potencial o perfil voltamétrico é alterado, não sendo possível obter sinais reproduzíveis nos primeiros ciclos. Quanto mais ciclos são realizados, mais repetitivas tornam-se as medidas. A sobreposição começou a partir do 14º ciclo. Sendo assim, todos os gráficos apresentados serão considerados a partir do 14º ciclo.

Figura 7 - Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de cobre ($\phi = 2\text{mm}$) em solução NaOH 0,1 mol L⁻¹, com $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.



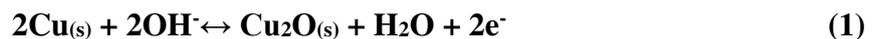
A Figura 8 corresponde ao 14º ciclo da oxidação eletroquímica do eletrodo de cobre em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. O comportamento eletroquímico é similar aos reportados por outros autores (STEPNIOWSKI et al., 2019). Observa-se um comportamento eletroquímico irreversível com três picos anódicos (Ia, IIa, IIIa) referente à formação de espécies oxidadas de Cu e dois picos catódicos (IVc, Vc) associadas a redução das espécies formadas.

Figura 8 - Voltamograma cíclico obtido com eletrodo de cobre ($\phi = 2\text{mm}$) em solução NaOH 0,1 mol L⁻¹, com $v = 0,05\text{ V s}^{-1}$.



Fonte: Próprio Autor (2019).

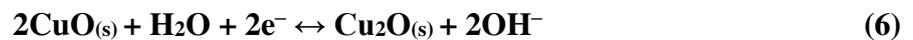
O pico Ia localizado em -0,38V está relacionado com a oxidação do cobre metálico a Cu(I), de acordo com a Equação 1. Os picos IIa em -0,11V e IIIa em 0,03V correspondem ao processo de deposição dos óxidos de cobre II, conforme as Equações 2, 3 e 4 [AMBROSE; BARRADAS; SHOESMITH, 1973].



Encontra-se na literatura, dependendo da velocidade de varredura, da temperatura e do pH, um pico anódico localizado em cerca de 0,55V (BANSOD et al., 2017). No entanto, esse pico não apareceu no voltamograma da Figura 8. Esse pico refere-se à formação da espécie Cu (III), segundo a Equação 5.

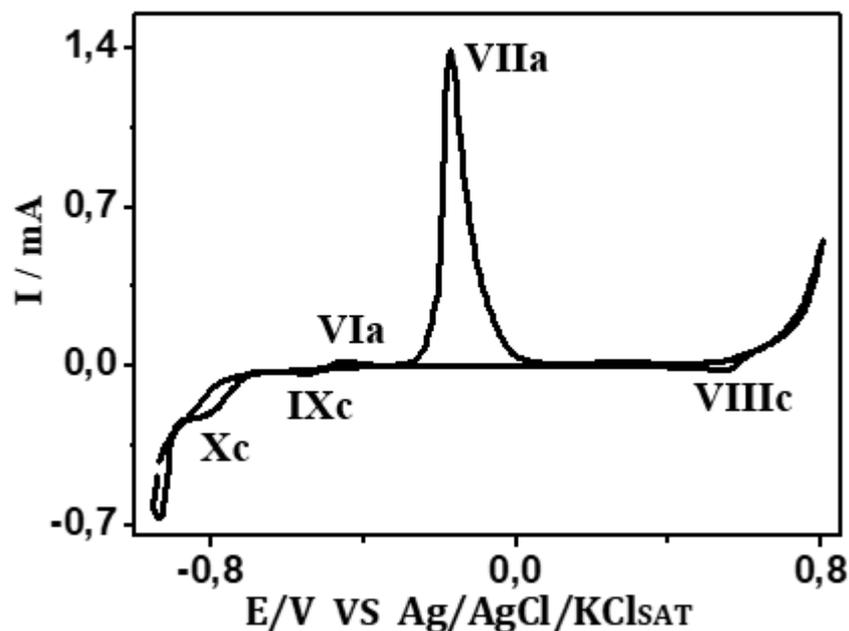


Os picos IVc e Vc são referentes a redução de CuO a Cu₂O e a Cu₂O a Cu, respectivamente, conforme as equações 6 e 7.



A Figura 9 ilustra a oxidação eletroquímica do eletrodo de cobre em solução de NaOH 1 mol L⁻¹. Observa-se um comportamento eletroquímico irreversível com dois picos anódicos (VIa, VIIa,) e três catódicos (VIIIc, IXc e Xc).

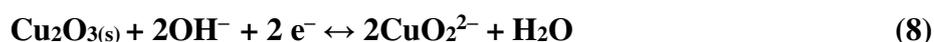
Figura 9 - Voltamograma cíclico obtido com eletrodo de cobre ($\phi = 2\text{mm}$) em solução NaOH 1 mol L⁻¹, com $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.



Fonte: Próprio Autor (2019).

O pico VIa localizado em - 0,45 V está relacionado com oxidação do cobre metálico a Cu(I), conforme a Equação 3. O pico VIIa em - 0,17 V corresponde ao processo de deposição dos óxidos de cobre II, da mesma maneira que ocorre em solução NaOH 0,1 mol L⁻¹ conforme as equações 2, 3 e 4.

O pico VIIIc em 0,55V, conforme a literatura (MILLER, 1969) está relacionado com a redução do Cu (III), conforme Equação 8. Os picos IXc e Xc são referentes a redução de CuO a Cu₂O e a Cu₂O a Cu, conforme Equações 6 e 7, assim como os picos IVc e Vc presentes na Figura 8.



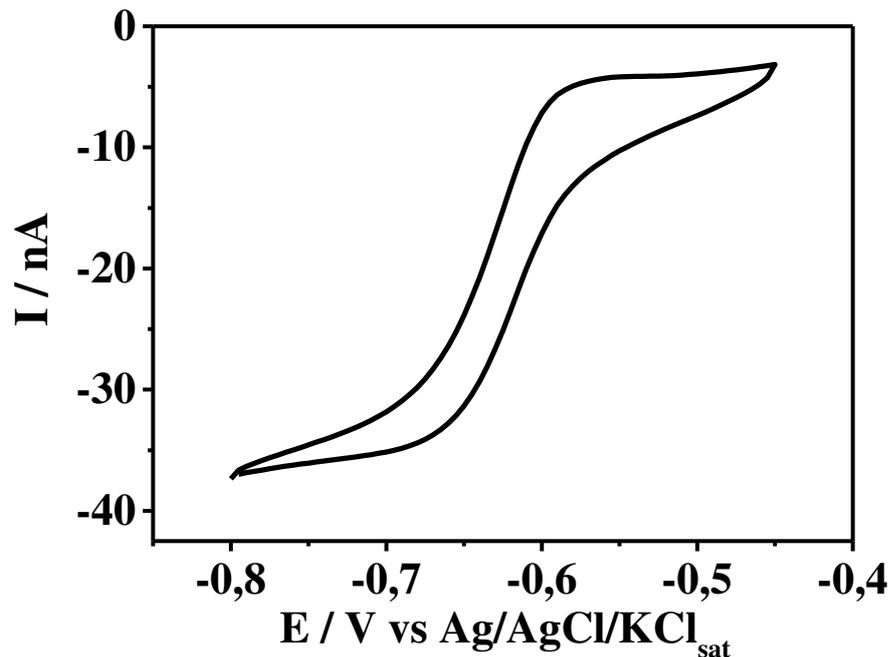
5.2 Construção e caracterização do microeletrodo de cobre

Existem várias metodologias para a construção de microeletrodos (JEDLINSKA et al., 2019). Neste trabalho, os eletrodos de cobre foram construídos utilizando-se um método tradicional, que consiste no encapsulamento da microfibras em vidro/ou ponteiros de pipetas descartáveis.

Para a verificação do funcionamento dos microeletrodos é necessário registrar voltamogramas em solução contendo uma espécie eletroativa com comportamento reversível (mediador redox). A seleção do mediador é dependente de diversos parâmetros, como o material constituinte do eletrodo, sua reatividade, entre outros (PEDROTTI; ANGNES; GUTZ, 1996). Sendo assim, para analisar o bom funcionamento do eletrodo de cobre, a escolha do mediador redox é essencial, pois o potencial de redução do cobre permite a oxidação do metal por várias substâncias químicas.

O potencial de redução de Cu (II) é 0,34 V e o do ferricianeto ([Fe(CN)₆]⁻³), que é o mediador redox mais utilizado, é 0,36 V. Com esses potenciais, percebe-se que não se pode utilizar o [Fe(CN)₆]⁻³ como mediador redox, pois ele causaria a oxidação do eletrodo de cobre. Uma alternativa foi à utilização do metil viologênio (MV²⁺), o qual possui um potencial de redução (Equação 9) inferior ao do cobre, -0,45 V, e, portanto, não provoca a sua oxidação (KOVALCIK et al., 2004). A Figura 10 ilustra o voltamograma do microeletrodo de cobre em solução de MV²⁺ 10 mmol L⁻¹, em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.

Figura 10 - Voltamograma cíclico obtido em solução de MV^{2+} 10 mmol L^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando microeletrodo de Cu, com $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.



Fonte: Próprio Autor (2019).



Como pode ser visualizado na Figura 10, o voltamograma apresenta perfil sigmoidal com baixa histerese e patamares de corrente característicos do estado estacionário. A obtenção do estado estacionário deve-se predominantemente ao transporte de massa mais eficiente nessas superfícies eletródicas, em que prevalece a difusão radial (PAIXÃO; BERTOTTI, 2009). A condição de estado estacionário onde os valores de correntes não variam com o tempo é descrita pela Equação 10.

$$I_L = 4nFDCr \quad (10)$$

onde,

I_L = Corrente limite

n = número de elétrons transferidos na reação

F = Constante de Faraday ($F = 9,6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$)

D = Coeficiente de difusão da espécie ($D = 6,56 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

C = Concentração da solução

O raio deste microeletrodo foi calculado utilizando a Equação 10 e a corrente limite do voltamograma, presente na Figura 10, foi medida em -0,6 V, o raio real e o calculado estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Tabela com os valores dos raios.

Microeletrodos	Raio real	Raio calculado
Cobre	12,5 μm	13,8 μm

Fonte: Próprio Autor (2019).

Rotineiramente, ocorrem discrepâncias entre as dimensões das fibras fornecidas pelo fabricante e o valor calculado após serem inseridas dentro do capilar. Isso ocorre devido a forma como a fibra do cobre é fixada na ponteira e pelos polimentos realizados. Quando a fibra é fixada, ela pode não ficar totalmente na vertical, provocando assim, alterações na dimensão do raio.

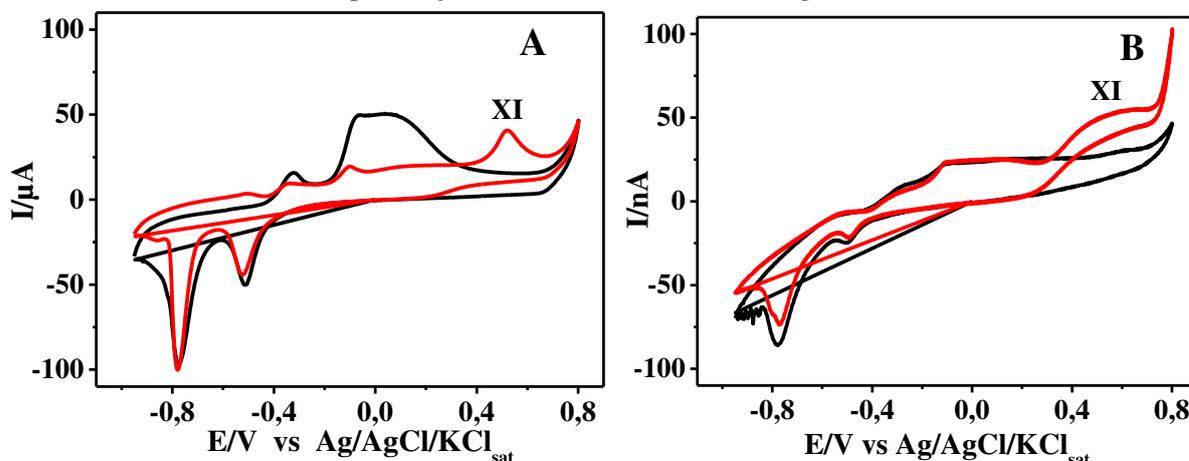
Dentre os diferentes metais que podem ser utilizados para desenvolvimento de um sensor, o cobre é interessante devido possuir baixa resistividade, ser econômico, ser disponível comercialmente de diversas formas, além de existir vários métodos para sua eletrodeposição (ZHANG et al., 2011).

5.3 Oxidação do ácido glicóxico sobre eletrodo de cobre

A oxidação do ácido glicóxico foi analisada através da técnica de VC, a fim de caracterizar o comportamento voltamétrico do analito sobre o macroeletrodo e microeletrodo de cobre, pois esta técnica é indicada para diagnosticar qualitativamente os processos que acontecem na interface eletrodo/solução (IZQUIERDO; KRANZ, 2016).

Na Figura 11 estão presentes os voltamogramas cíclicos obtidos em condições ambiente com macroeletrodo (Figura 11A) e microeletrodo de cobre (Figura 11B) em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ a uma velocidade de varredura de 0,05 V s⁻¹ entre -0,95V (E_i) a 0,80 (E_{inv}) vs Ag/AgCl/KCl_{sat} registrados na ausência e presença de ácido glicóxico. Na presença do ácido glicóxico observou-se a formação do pico XI de oxidação no intervalo correspondente a formação das espécies de Cu (III), potencial de 0,55 V nos dois eletrodos.

Figura 11 - Voltamogramas cíclicos obtidos com (A) macroeletrodo e (B) microeletrodo de cobre (—) em NaOH 0,1 mol L⁻¹ e (—) após adição de 3,25 mmol L⁻¹ de ácido glioixílico, com $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Portanto, em 0,55V, conforme pico XI presente na Figura 11A e 11B além da oxidação do cobre, o ácido glioixílico é oxidado formando o ácido oxálico (SCOTT; COLBOURNE; PERRY, 1989), conforme a Equação 11.

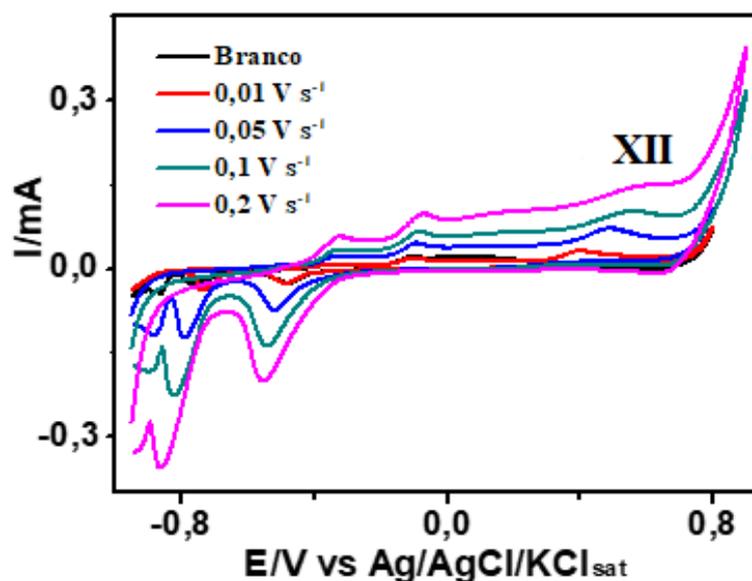


O pico correspondente a formação de Cu (III) aparece dependendo da taxa de varredura, temperatura e pH (XING et al., 2018). No voltamograma do branco nas mesmas condições, não foi possível visualizar a formação de Cu (III). Todavia, no voltamograma com adição de ácido glioixílico essa inflexão aparece. Com isso, sugere-se que o Cu (III) pode ser um catalisador na reação de oxidação do ácido glioixílico.

5.3.1 VARIACÃO DA VELOCIDADE DE VARREDURA

O estudo de variação da velocidade de varredura foi realizado no intervalo de 10 a 300 mV s⁻¹, com o objetivo de avaliar a natureza do transporte do material eletroativo para a superfície do eletrodo. Sendo assim, na Figura 12 são apresentados voltamogramas cíclicos obtidos com macroeletrodo de cobre em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ contendo 1 mmol L⁻¹ de ácido glioixílico, com diferentes taxas de varreduras, descritas na imagem. Como foi visto na Figura 11, a velocidade de varredura de 0,05 V s⁻¹, o potencial de pico é 0,55V. Entretanto, se o mecanismo de transferência de elétrons for por adsorção, o potencial de pico aumenta conforme a variação da taxa de varredura (FORSTER; WALSH, 2005).

Figura 12 - Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ com macroeletrodo de cobre ($\phi = 2\text{mm}$) em diferentes velocidades, descritas na imagem, com $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

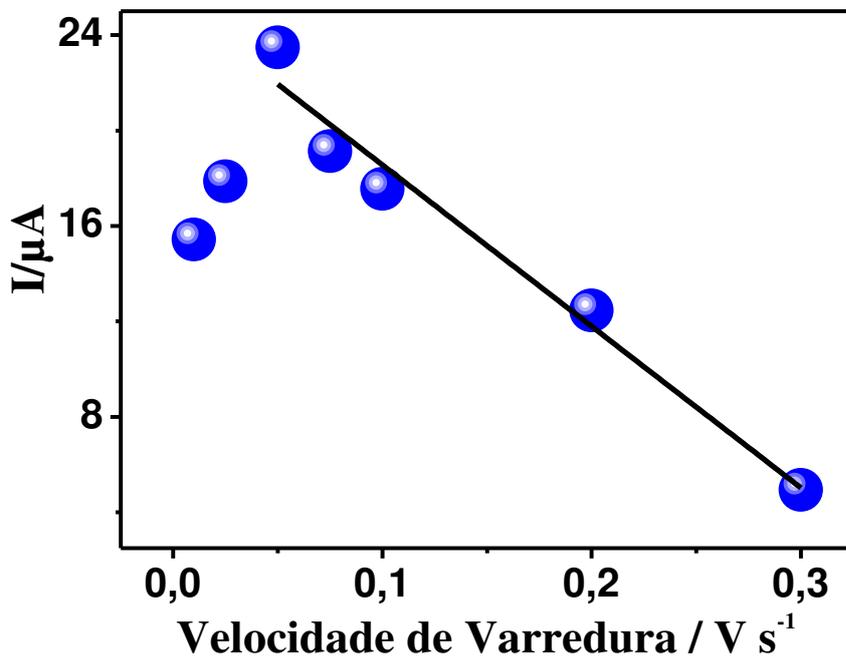


Fonte: Próprio Autor (2019).

A relação entre I_p (corrente de pico) e a velocidade de varredura para o pico XII, indica como ocorre o processo de transferência de carga do ácido glioxílico na superfície do eletrodo (difusão ou adsorção). A eletro-oxidação do ácido glioxílico apresenta um processo irreversível, o qual pode ser constatado pela ausência de pico na varredura no sentido negativo de potencial e pelo deslocamento E_p (potencial de pico) com o aumento da velocidade de varredura (FORSTER; WALSH, 2005). A Figura 13 mostra a dependência entre I_p e a velocidade de varredura.

O comportamento linear entre a corrente de pico e a velocidade de varredura pode indicar que o processo de eletro-oxidação do ácido glioxílico corresponde a um processo controlado por adsorção (VELÁZQUEZ-PALENZUELA et al., 2011). Quando é observado o comportamento linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, o processo é controlado por difusão, descrito pela equação de Randles-Sevcik (Equação 12) (HENSTRIDGE et al., 2012).

Figura 13 - Dependência da corrente de pico com a velocidade de varredura para a reação de oxidação do ácido glioxílico.



Fonte: Próprio Autor (2019).

$$I_p = 2,64 \times 10^5 n^{3/2} AC \sqrt{D} \sqrt{v} \quad (12)$$

onde,

I_p = densidade de corrente de pico;

n = número de elétrons transferidos;

A = área da superfície do eletrodo;

C = concentração das espécies no seio da solução;

D = coeficiente de difusão;

v = velocidade de varredura.

Na Figura 13 obteve-se linearidade no intervalo de 0,075 a 0,30 V s⁻¹, com coeficiente de correlação de 0,987. Este resultado sugere que a eletro-oxidação do ácido glioxílico, neste intervalo de velocidade, ocorre pela adsorção das espécies para a superfície do eletrodo, conforme está descrito na literatura (SCOTT; COLBOURNE; PERRY, 1989).

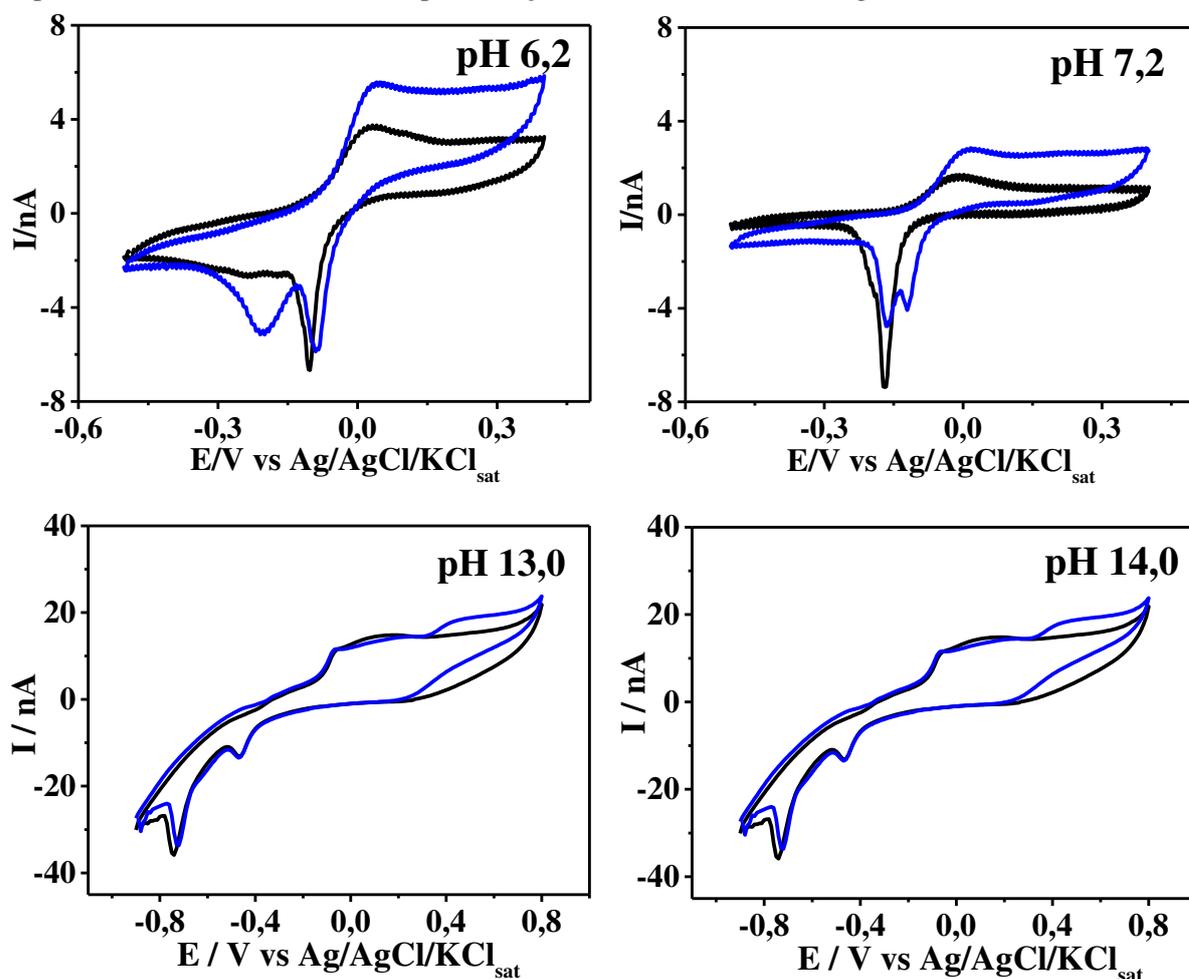
5.4 Otimização da resposta do sensor proposto

Para a otimização do sensor, foi realizado um estudo da influência do pH e concentração do eletrólito suporte na resposta do sensor. O parâmetro que serviu para escolher a melhor condição foi a altura e o perfil do pico de oxidação.

5.4.1 ESTUDO DO pH

Experimentos voltamétricos foram utilizados para verificar a influência do pH do meio sobre a resposta eletroquímica do ácido glicóxico frente ao microeletrodo de cobre e assim definir o melhor pH de trabalho. Para isso, foi utilizado solução tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 6,2 e 7,2 e solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com pH 13,0 e 14,0 respectivamente. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Voltamogramas cíclicos obtidos com microeletrodo de cobre em solução tampão fosfato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 6,2 e 7,2, e em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com pH 13,0 e 14,0, respectivamente; (—) antes e (—) após a adição de 5 mmol L^{-1} de ácido glicóxico, com $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.



Fonte: Próprio Autor (2019).

A partir da Figura 14, pode-se perceber que com o aumento do pH do eletrólito suporte, há um aumento da corrente de pico de oxidação e um melhor perfil voltamétrico. Sendo assim, foi escolhido como eletrólito suporte a solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (pH 13,0), a qual possui corrente de pico e perfil voltamétrico similar ao da solução NaOH 1,0 mol L⁻¹ (pH 14,0), no entanto, é mais vantajoso trabalhar com uma solução mais diluída, por motivos financeiros, de segurança pessoal e ambiental.

5.5 Quantificação de ácido glioxílico por voltametria de onda quadrada e amperometria

Após a escolha do eletrólito suporte, foi realizado um estudo comparativo entre a sensibilidade na determinação de ácido glioxílico utilizando duas técnicas eletroquímicas: voltametria de onda quadrada e amperometria.

5.5.1 Voltametria de onda quadrada

A VOQ é uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápida e sensível entre todas as outras. Esta técnica encontrou ampla aplicação na eletroanálise e na investigação de mecanismos e cinética de reações de eletrodos (JADRESK, 2013).

Na VOQ, os sinais dependem de parâmetros instrumentais como, frequência, amplitude e incremento de potencial de varredura (BIA et al., 2014). Os efeitos desses parâmetros sobre o potencial e correntes de pico para a determinação do ácido glioxílico foram estudados e otimizados.

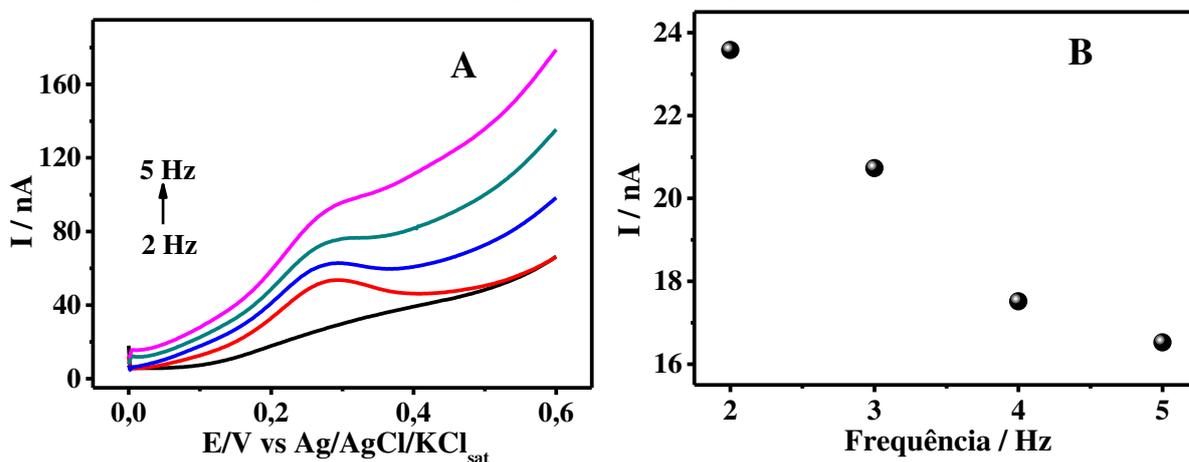
5.5.1.1 Variação da frequência de aplicação de pulsos

A frequência de aplicação dos pulsos de potencial é uma das variáveis mais importantes na VOQ, uma vez que se mantendo constante a concentração, é a frequência que determina a intensidade dos sinais e, conseqüentemente, a sensibilidade obtida nas análises. A velocidade é determinada pelo produto da frequência com o incremento de varredura. Sendo assim, as análises cinéticas e mecanísticas de um processo eletroquímico podem ser principalmente conduzidas alterando a frequência (MIRCESKI; STOJANOV; OGOREVC, 2019).

A Figura 15A mostra os voltamogramas provenientes da variação da frequência de aplicação dos pulsos de potencial sobre os potenciais de pico para a oxidação de ácido glicóxico, e a Figura 15B, a corrente de pico em função da frequência.

Observando a Figura 15B, percebe-se que há uma diminuição da corrente de pico com o aumento da frequência, além do pico ficar menos definido. Dessa forma, para aplicações analíticas deste trabalho escolheu-se a frequência de 2 Hz em virtude de apresentar a maior corrente de pico e a melhor qualidade de sinal de corrente, devido ser a frequência que apresentou o melhor perfil voltamétrico.

Figura 15 - (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos com microeletrodo de cobre em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, contendo 4,8 mmol L⁻¹ de ácido glicóxico, com frequência variando de 2 a 5Hz, amplitude 50 mV e incremento de potencial 2mV. (B) Dependência da corrente de pico de oxidação de ácido glicóxico com a frequência de aplicação dos pulsos de potencial



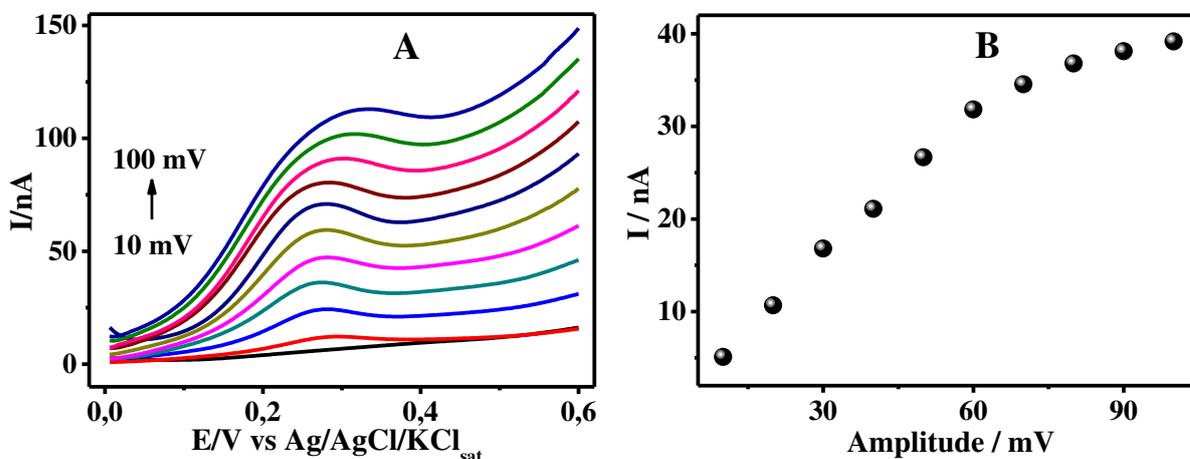
Fonte: Próprio Autor (2019).

5.5.1.2 Variação da amplitude de aplicação de pulsos

O segundo parâmetro avaliado foi a amplitude que está relacionado à altura da onda de potencial. Os valores de amplitude variaram de 10 a 100 mV, e a frequência e incremento de varredura utilizados foram fixados em 2 Hz e 2 mV, respectivamente. Os voltamogramas obtidos estão na Figura 16A.

Pode-se perceber que com o aumento da amplitude houve um aumento na corrente de pico e de seu alargamento. Observando a Figura 16B, percebe-se que a corrente variou linearmente com a amplitude até 60mv, sendo essa a amplitude escolhida, pois foi a que apresentou o melhor perfil de pico, o que pode ser observado na Figura 16A.

Figura 16 - (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos com microeletrodo de cobre em solução de NaOH $0,1 \text{ molL}^{-1}$, contendo $4,8 \text{ mmolL}^{-1}$ de ácido glicóxico, com amplitude variando de 10 a 100 mV, frequência 2 Hz e incremento de potencial 2 mV. (B) Dependência da corrente de pico de oxidação de ácido glicóxico com a amplitude de aplicação dos pulsos de potencial.



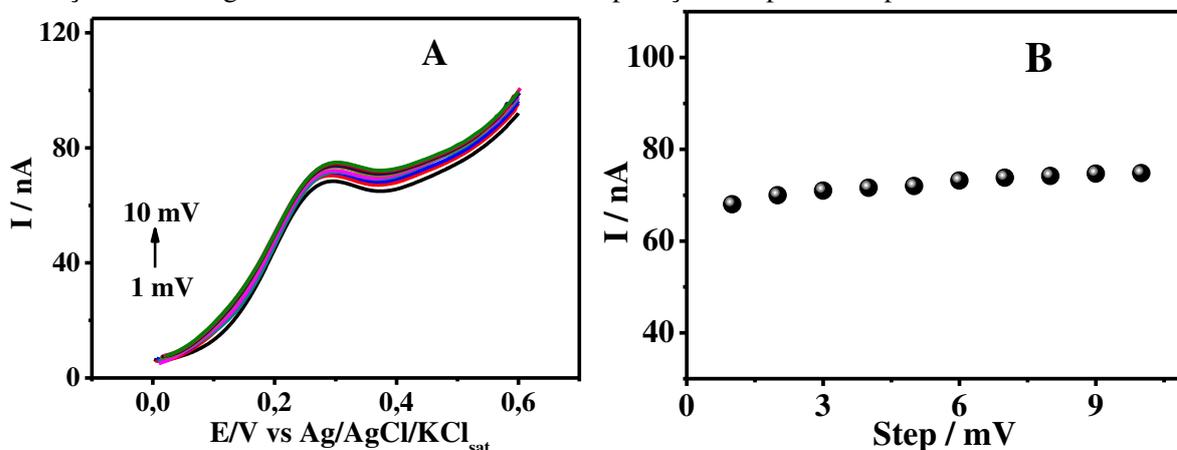
Fonte: Próprio Autor (2019).

5.5.1.3 Variação do incremento de potencial de aplicação de pulsos

Por último, foi avaliado o incremento de potencial de varredura que representa a altura de um degrau de potencial ao outro degrau, e está diretamente relacionado à velocidade de varredura de potenciais, e assim pode influenciar na sensibilidade (MAIA; SILVA; SOUZA, 2014). A Figura 17A apresenta os voltamogramas de onda quadrada para $4,8 \text{ mmolL}^{-1}$ de ácido glicóxico com diferentes incrementos de varredura de potencial, frequência de 2Hz e uma amplitude de 60 mV.

Observando a Figura 17A e 17B, pode-se perceber que a corrente de pico permaneceu quase constante. Como o trabalho é desenvolvido com microeletrodos, o perfil voltamétrico é mais definido e estável em velocidades mais baixas, escolhendo-se assim o incremento de 6 mV.

Figura 17 - (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos com microeletrodo de cobre em solução de NaOH $0,1 \text{ molL}^{-1}$, contendo $4,8 \text{ mmolL}^{-1}$ de ácido glicóxico com incremento de varredura de potencial variando de 1 a 10 mV, frequência 2 Hz e amplitude 60 mV. (B) Dependência da corrente de pico de oxidação de ácido glicóxico com o incremento de aplicação dos pulsos de potencial.



Fonte: Próprio Autor (2019).

5.5.1.4 Curva de Calibração

Na Tabela 3 estão presentes os intervalos de frequência, amplitude e incremento de potencial utilizados para a otimização da técnica e os valores selecionados para a construção da curva de calibração.

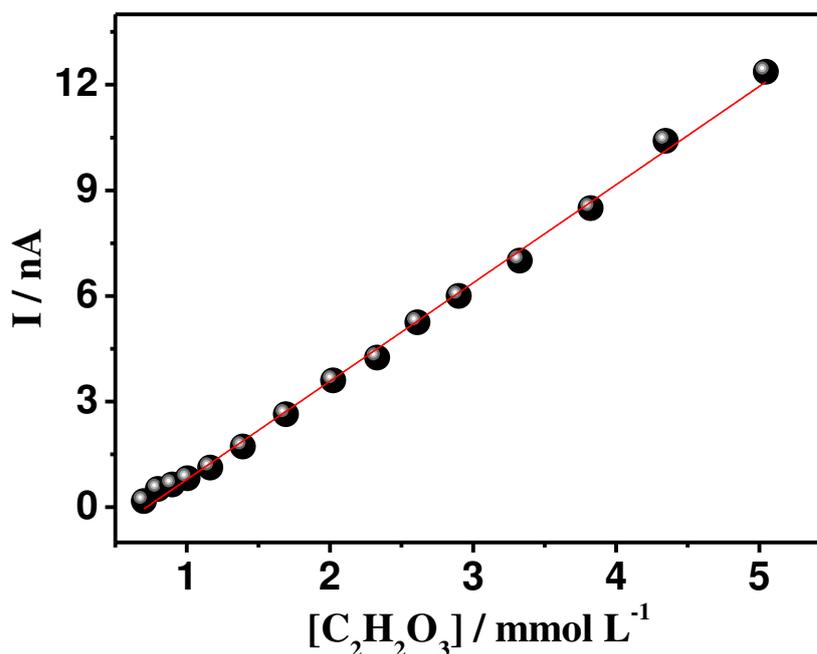
Tabela 3 - Tabela com os parâmetros avaliados, intervalos estudados e valores escolhidos da VOQ.

Parâmetros	Intervalos estudados	Valores escolhidos
Frequência	2 – 5 Hz	2 Hz
Amplitude	10 – 100 Mv	60 mV
Incremento	1 – 10 Mv	6mV

Fonte: Próprio Autor (2019).

Após a otimização dos parâmetros que envolvem a VOQ, a curva analítica foi construída pela adição de pequenas alíquotas da solução padrão de ácido glicóxico. O valor calculado para o limite de detecção foi de três vezes o desvio padrão de dez brancos, dividido pelo coeficiente angular da curva analítica (Equação 13), obtendo-se o valor de $0,6 \text{ mmolL}^{-1}$ e uma faixa linear de $0,7$ a 5 mmol L^{-1} . A Figura 18 mostra a dependência da corrente de pico de oxidação de ácido glicóxico com a variação da concentração.

Figura 18 – Curva analítica obtida utilizando VOQ após adições sucessivas de ácido glicóxico, com concentração variando de 0,7 a 5,0 mmol L⁻¹. Parâmetros: frequência 2 Hz, amplitude 60 mV e incremento de potencial de 6 mV.



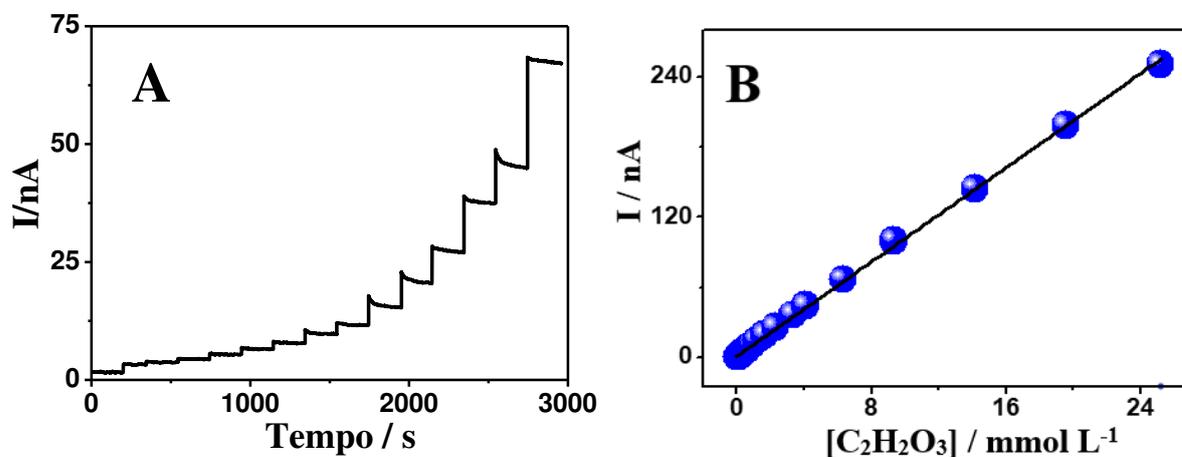
Fonte: Próprio Autor (2019).

$$I(\text{nA}) = -2,00 + 2,78 [\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3] (\text{mmol L}^{-1}), r^2 = 0,9987 \quad (13)$$

5.5.2 AMPEROMETRIA

A amperometria registra a corrente em função do tempo a partir da aplicação de um potencial fixo. Assim, a Figura 19A apresenta os sinais amperométricos em potencial de 0,65 V vs Ag/AgCl/KCl_{sat}, obtidos após adições sucessivas de uma solução de ácido glicóxico em NaOH 0,1 mol L⁻¹, utilizando microeletrodo de cobre. Foi escolhido esse valor de potencial, pois os primeiros experimentos com VC mostraram que esse valor pertence a região da corrente limitante do analito. Nesse sentido, iniciou-se o registro da corrente em função do tempo na presença de NaOH 0,1 mol L⁻¹, até que a corrente alcançasse um valor constante. Essa corrente é chamada de corrente de fundo ou corrente residual (ADELOJU, 2005). Após a estabilização, a medição da corrente foi pausada para adição do ácido glicóxico, sendo em seguida retomada com a variação da corrente em função do tempo. Esse processo foi repetido para inúmeras adições.

Figura 19 - (A) Sinais amperométricos obtidos em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, com E = 0,65 V após adições de ácido glicóxico no intervalo de concentração de 0,05 a 25,20 mmol L⁻¹ e (B) curva analítica que correlaciona a corrente versus a concentração do analito.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Após as adições do analito, há um aumento proporcional na corrente devido à oxidação do ácido glicóxico. Esta proporcionalidade pode ser observada na curva analítica na Figura 19B, no intervalo de concentração linear de 0,05 a 25,20 mmol L⁻¹ com limite de detecção de 37,50 μmol L⁻¹, que corresponde a três vezes o desvio padrão de dez brancos, dividido pelo coeficiente angular da curva analítica (Equação 14).

$$I(\text{nA}) = -0,72 + 10,09[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3] (\text{mmol L}^{-1}), r^2 = 0,9992 \quad (14)$$

A amperometria foi a técnica escolhida para a construção do método analítico, pois obteve-se um limite de detecção menor que a VOQ.

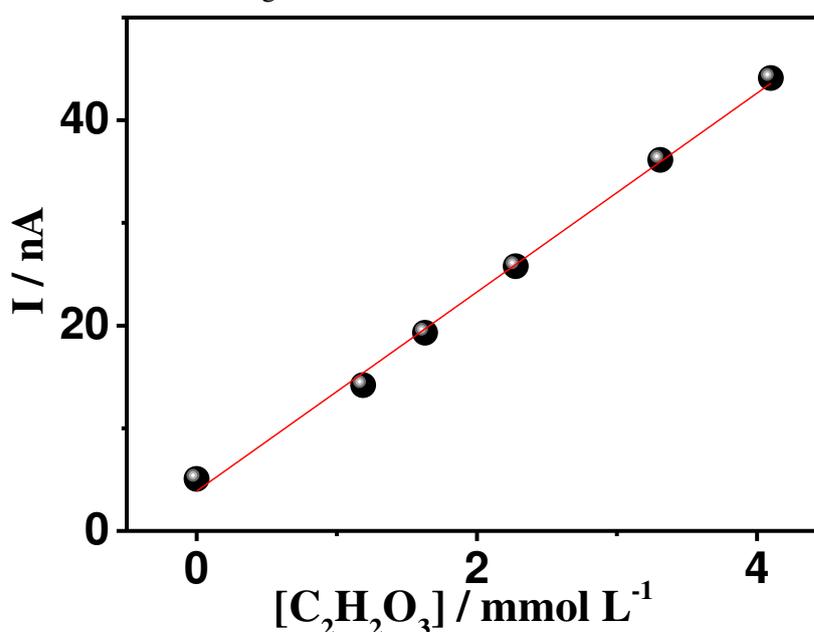
5.6 Teste de recuperação

A recuperação é o método mais utilizado para validação de processos analíticos, sendo uma validação da exatidão do método, pois representa a quantidade do analito, recuperado no processo, em relação à quantidade real presente na amostra. A exatidão é expressa como erro sistemático percentual, inerente ao processo. O resultado ideal é de uma recuperação de 100%, mas evidentemente o valor obtido aceitável estará ao redor de 100% dentro do erro experimental do método (BRITO et al., 2003).

O estudo da recuperação consistiu na construção de uma curva amperométrica pelo método de adição padrão (Figura 20). Nesse método são feitas adições sucessivas do

constituente a uma amostra que, considera-se, no gráfico, como possuindo concentração inicial igual a zero. Contudo, com o aumento do sinal analítico é possível verificar o quanto do analito estava presente na amostra original, através da equação da reta obtida.

Figura 20 - Curva analítica obtida utilizando amperometria em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, com E = 0,65 após adições sucessivas de ácido glioxílico.



Fonte: Próprio Autor (2019).

$$I(\text{nA}) = -3,89 + 9,68 [\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3] \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}, r^2 = 0,9983 \quad (15)$$

A concentração do analito é determinada por meio da extrapolação da curva analítica, sendo que o módulo da intersecção no eixo da abscissa (X) corresponderá a concentração do analito (KOŚCIELNIAK; WIECZOREK, 2016). Sendo assim, a concentração real inicial é 0,45 mmol L⁻¹, encontrando o valor de 0,40 mmol L⁻¹ igualando a Equação 15 a zero. Em seguida, foi calculado o erro percentual através da Equação 16.

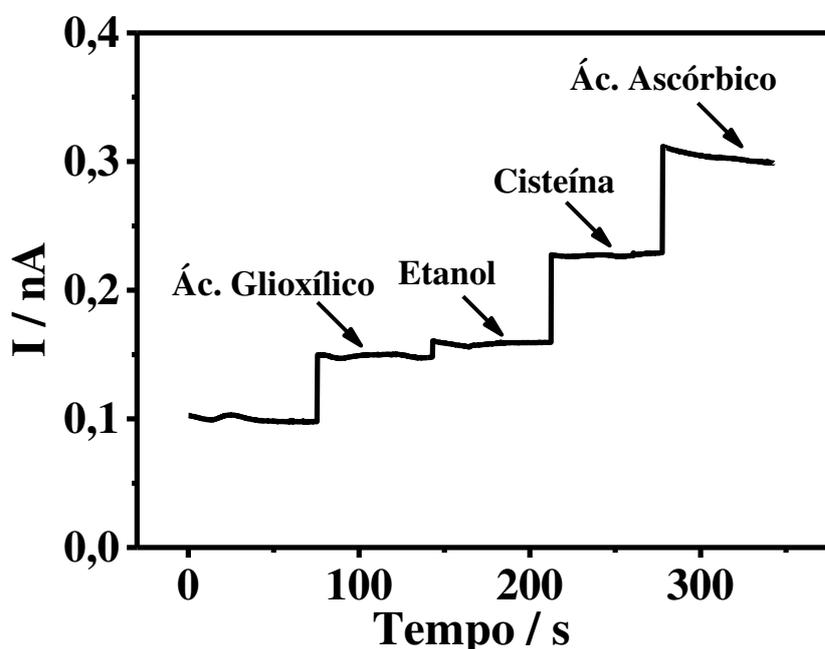
$$\text{Rec \%} = \frac{[\]_{\text{obtido}}}{[\]_{\text{real}}} \times 100 \quad (16)$$

Obteve-se uma recuperação de 89,33%, que significa 11,67% menor que o valor real. No entanto, este valor está dentro do limite de erro permitido conforme a literatura, sendo a faixa de recuperação permitido de 80 – 110% (BRITO et al., 2003).

5.7 Estudo de interferentes

O método proposto foi empregado na determinação da concentração de ácido glicóxico em amostra de produto de cabelo. Esses produtos possuem alguns componentes que podem interferir no sinal de oxidação do ácido glicóxico, como por exemplo, o ácido ascórbico, o etanol e a cisteína. Em função disso, estudos frente a esses compostos foram realizados a fim de se verificar a seletividade do sensor proposto (Figura 21).

Figura 21 - Resposta amperométrica para adição de ácido glicóxico na concentração de 1 mmol L^{-1} em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e efeito da adição de 1 mmol L^{-1} de cisteína e ácido ascórbico e 10 mmol L^{-1} de etanol. $E = 0,65\text{V}$.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Na Figura 21 é possível identificar que os compostos avaliados interferem na determinação do ácido glicóxico. O etanol tem interferência mínima, pois foi adicionada uma concentração dez vezes maior que a do ácido glicóxico e obteve uma resposta mínima. No entanto, tanto a cisteína quanto o ácido ascórbico, tiveram uma resposta melhor do que a do ácido glicóxico na mesma concentração. Isso significa que para a utilização do método proposto em amostras que possuem esses constituintes, é necessário remover esses interferentes antes da quantificação.

6 CONCLUSÃO

Dentre as técnicas estudadas, a amperometria foi escolhida para desenvolvimento do método para determinação do ácido glioxílico utilizando microeletrodo de cobre, devido ter sido a técnica com menor limite de detecção, $37,50 \mu\text{mol L}^{-1}$. A técnica mostrou-se ideal para de determinação do ácido glioxílico, devido seu baixo limite de detecção, sendo um procedimento simples, de baixo custo, com boa repetibilidade e reprodutibilidade. Essa metodologia mostrou-se uma alternativa viável para a quantificação dessa espécie. Em contrapartida, nas amostras comerciais é necessário a remoção ou mascaramento de interferentes para que a metodologia possa ser utilizada.

Desse modo, como sugestão para futuros trabalhos, as amostras comerciais devem passar por um tratamento para a remoção ou mascaramento dos interferentes. Uma alternativa seria analisar se a metodologia é capaz de quantificar o formaldeído. Caso seja, a amostra poderia passar por um processo de aquecimento e ser retirado o formaldeído, quantificando o ácido glioxílico a partir do formaldeído.

REFERÊNCIAS

- ADELOJU, S. B. Amperometry. **Encyclopedia of Analytical Science**, n. September, p. 70–79, 2005.
- ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, p. 1–21, 2013.
- AMBROSE, J.; BARRADAS, R.G.; SHOESMITH, D, W. Investigation of copper in aqueous alkaline solutions by cyclic voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 1973, 47, 47-64.
- BACK, R. A.; YAMAMOTO, S. The gas-phase photochemistry and thermal decomposition of glyoxylic acid. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 63, p. 542–548, 1985.
- BANSOD, B. K. et al. A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 94, p. 443–455, 2017.
- BIA, G. et al. Multivariate optimization of square wave voltammetry using bismuth film electrode to determine atrazine. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 203, p. 396–405, 2014.
- BRITO, N. M. et al. Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão. **European Heart Journal**, v. 30, p. 301–585, 2003.
- CHAHKANDI, M.; ZARGAZI, M. Novel method of square wave voltammetry for deposition of Bi₂S₃ thin film: Photocatalytic reduction of hexavalent Cr in single and binary mixtures. **Journal of Hazardous Materials**, v. 380, p. 120-879, 2019.
- CHEN, S. P.; HUANG, T.; SUN, S. G. A new method of ion chromatography technology for speedy determination and analysis in organic electrosynthesis of glyoxylic acid. **Journal of Chromatography A**, v. 1089, p. 142–147, 2005.
- DANTAS, L. M. F. **Uso de eletrodos de cobre e eletrodos modificados como sensores eletroquímicos**. 2014. 143f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2014.
- DE SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Square wave voltammetry. Part 1:

Theoretical aspects. **Química Nova**, v. 26, p. 81–89, 2003.

DIAS, T. C. DE S. **Avaliação in vitro do efeito de diferentes processos de alisamento químico/térmico na fibra capilar**. 2015. 198f. Tese (Doutorado em Farmácia) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

FEIGL, F. Spot test. Elsevier, New York, v. II, p. 255, 1954.

FORSTER, R. J.; WALSH, D. A. VOLTAMMETRY | Overview. **Elsevier Inc.**, 3. Ed., p. 1181-188, 2005.

FREITAS, E. C. Coleta de informações junto às vigilâncias sanitárias locais sobre o uso irregular de formol em salões de beleza. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**, 2018.

GALLI, C. L. et al. Novel analytical method to measure formaldehyde release from heated hair straightening cosmetic products: Impact on risk assessment. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 72, p. 562–568, 2015.

GOMAA, E. A.; NEGM, A.; ABU-QARN, R. M. Cyclic voltammetry study of the electrochemical behavior of vanadyl sulfate in absence and presence of antibiotic. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 125, p. 645–650, 2018.

GULABOSKI, R. et al. Protein-film voltammetry: A theoretical study of the temperature effect using square-wave voltammetry. **Biophysical Chemistry**, v. 137, p. 49–55, 2008.

HARRIS, D.C. *Análise Química Quantitativa*, 6ª ed., LTC Editora, Rio de Janeiro, 2005, p. 362-372.

HENSTRIDGE, M. C. et al. Redox systems obeying Marcus-Hush-Chidsey electrode kinetics do not obey the Randles-Ševčík equation for linear sweep voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 664, p. 73–79, 2012.

IZQUIERDO, J.; KRANZ, C. Electrochemical techniques for investigating redox active macromolecules. **European Polymer Journal**, v. 83, p. 428–449, 2016.

JADRESK, D. Theory of square-wave voltammogram starting at the equilibrium potential. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, p. 56-59, 2013.

JEDLINSKA, K. et al. Sensors and Actuators B : Chemical The bi-band silver microelectrode :

Fabrication , characterization and analytical study. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 302, 2019.

KODAÍRA, F. O uso do ácido glioxílico em formulações cosméticas. v. 24, p. 45–46, 2014.

KOIKE, K.; KOIKE, M. Fluorescent analysis of α -keto acids in serum and urine by high-performance liquid chromatography. **Anal Biochem**, p. 579-589, 1984.

KOŚCIELNIAK, P.; WIECZOREK, M. Univariate analytical calibration methods and procedures. A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 944, p. 14–28, 2016.

KOVALCIK, K. D. et al. Copper ring-disk microelectrodes: Fabrication, characterization, and application as an amperometric detector for capillary columns. **Analytica Chimica Acta**, v. 507, p. 237–245, 2004.

MAIA, V. C. P.; SILVA, L. M.; SOUZA, D. Utilização do eletrodo sólido de amálgama na otimização experimental e voltametria para o desenvolvimento de método de análise do pesticida tiram In: Jornada de Engenharia Química, XIX., 2014, Uberlândia. **Resumo dos trabalhos.**

MILLER, B. Split-ring disk study of the anodic processes at a copper electrode in alkaline solution, **J. Electrochem.**, 116, p. 1675-1680, 1969.

MIRCESKI, V.; STOJANOV, L.; OGOREVC, B. Step Potential as a Diagnostic Tool in Square-Wave Voltammetry of Quasi-reversible Electrochemical Processes. **Electrochimica Acta**, v. 327, p. 134997, 2019.

PAIXÃO, T. R. L. C.; BERTOTTI, M. Métodos Para Fabricação De Microeletrodos Visando a Detecção Em Microambientes. **Quim. Nova**, v. 32, p. 1306–1314, 2009.

PALAGONIA, M. S. et al. Comparison between cyclic voltammetry and differential charge plots from galvanostatic cycling. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 847, p. 113-170, 2019.

PEDROTTI, J. J.; ANGNES, L.; GUTZ, I. G. R. Miniaturized reference electrodes microporous polymer junctions. **Electroanalysis**, p. 673-675, 1996.

PETRARULO, M. et al. High-performance liquid chromatographic determination of glyoxylic

acid in urine. v. 432, p. 37–46, 1988.

PIERCE, J. S. et al. Characterization of formaldehyde exposure resulting from the use of four professional hair straightening products. **Journal of Occupational and Environmental Hygiene**, v. 8, p. 686–699, 2011.

PIERRE, G. et al. Electrochemical synthesis of glyoxylic acid from glyoxal. Part I. Role of the electrolyte, temperature and electrode material. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 186, p. 167–177, 1985.

PORTAL ANVISA. **Orientações sobre alisantes**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/alisantes>>. Acesso em: 3 set. 2019.

QI, H. et al. Isothermal exponential amplification techniques: From basic principles to applications in electrochemical biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 110, p. 207–217, 2018.

ROWLEY-NEALE, S. J.; BANKS, C. E. Biosensors—Microelectrode Design and Operation. **Encyclopedia of Interfacial Chemistry**, p. 72–80, 2018.

SCOTT, K.; COLBOURNE, A. P.; PERRY, S. D. A study of glyoxylic acid synthesis in an undivided cell. **Departamento de Chemical Engineering, Teesside Polytechnic, Borough Road.**, Cleveland, April 1989.

SIMÕES, F. R.; XAVIER, M. G. Electrochemical Sensors. **Elsevier**, p. 156-178, 2017.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Boockman, v. 60, 2002.

STĘPNIOWSKI, W. J. et al. Investigation of oxide nanowires growth on copper via passivation in NaOH aqueous solution. **Surfaces and Interfaces**, v. 14, p. 15–18, 2019.

TADDEI, P.; BOGA, C.; BALLARIN, B. Vibrational study on the interactions between yak keratin fibres and glyoxylic acid. **Raman Spectroscopy**, p. 100–108, 2014.

TEDETTI, M. et al. Determination of low molecular weight dicarboxylic and ketocarboxylic acids in seawater samples. **Analytical Chemistry**, v. 78, p. 6012–6018, 2006.

VELÁZQUEZ-PALENZUELA, A. et al. Kinetic analysis of carbon monoxide and methanol oxidation on high performance carbon-supported Pt-Ru electrocatalyst for direct methanol fuel

cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 3503–3512, 2011.

XING, G. et al. pH-dependence of production of oxidants (Cu(III) and/or HO•) by copper-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide under conditions typical of natural saline waters. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 232, p. 30–47, 2018.

ZHANG, L. et al. Facile synthesis of flower like copper oxide and their application to hydrogen peroxide and nitrite sensing. **Chemistry Central Journal**, v. 5, p. 1–9, 2011.