

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO MODIFICADO COM
FILME DE POLIANILINA E ESTUDO DA VIABILIDADE DA
APLICAÇÃO ANALÍTICA PARA CATECOLAMINAS”

Nathália Vieira Barbosa *

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do título
de MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria

*** bolsista FAPESP**

**São Carlos - SP
2010**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B238de

Barbosa, Nathália Vieira.

Desenvolvimento de eletrodo modificado com filme de polianilina e estudo da viabilidade da aplicação analítica para catecolaminas / Nathália Vieira Barbosa. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

71 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Química analítica. 2. Polianilina. 3. Polímeros condutores. 4. Dopamina. 5. Catecolaminas. 6. Eletrodos modificados. I. Título.

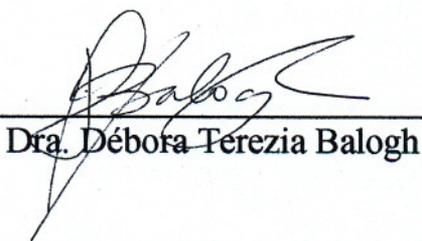
CDD: 543 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

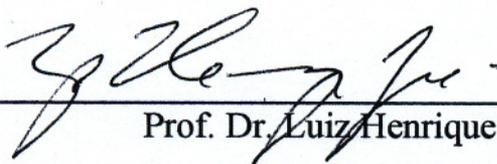
Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado acadêmico da candidata Nathalia Vieira Barbosa, realizada em 13 de agosto de 2010:



Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria



Dra. Débora Terezia Balogh



Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo

"Se vi mais longe foi por estar de pé sobre ombros de gigantes."

Isaac Newton

Agradecimentos

A Deus por estar sempre presente em minha vida iluminando meu caminho.

Aos meus pais, Maurício e Lurdinha, pelo amor, paciência, confiança, compreensão, força para que não desistisse e esforço para que realizasse mais essa etapa.

Aos meus irmãos, Paty e Lucas, pelo amor incondicional, pela torcida e incentivo para a realização deste trabalho.

A toda minha família que contribuiu de alguma forma para esta conquista.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria, pela oportunidade, orientação, profissionalismo, paciência e conhecimento compartilhado.

Ao Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho por permitir a utilização dos equipamentos e do laboratório para a realização desse trabalho.

Aos professores pelos ensinamentos e exemplos de profissionalismo.

Aos amigos que conquistei em São Carlos pelos momentos de alegria, companheirismo, apoio e por me ajudarem a conviver com a saudade de casa.

A todos os colegas dos laboratórios LABiE e LABBES pela amizade, convivência e colaboração no trabalho.

Ao técnico Ademir pela construção dos eletrodos e da célula eletroquímica.

Ao Ciro S. Quintans pela ajuda na destilação da anilina.

Ao Humberto H. Takeda pelas amostras cedidas.

A todos os funcionários do Departamento de Química que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À FAPESP pela bolsa de estudo concedida.

Obrigada!

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

λ – comprimento de onda

AA – ácido ascórbico

AU – ácido úrico

CV – voltametria cíclica

DA – dopamina

DPV – voltametria de pulso diferencial

DQ – dopaminoquinona

E – potencial elétrico

FEG – microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

GCE – eletrodo de carbono vítreo

i – corrente

ITO – lâmina de vidro com depósito de óxido de estanho dopado com índio

j – densidade de corrente

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MWNT – nanotubo de carbono de paredes múltiplas

PABA – poli(anilina ácido borônico)

PANI – polianilina

PPY – polipirrol

Pt/PANI – eletrodo de platina recoberto com filme de polianilina

t – tempo

V – volt

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 - Estruturas dos polímeros condutores mais estudados.....	3
FIGURA 1.2 - Estrutura da polianilina na forma de base (não dopada).....	6
FIGURA 1.3 - Estrutura das diferentes formas da polianilina.....	6
FIGURA 1.4 – Esquema da dopagem por protonação da polianilina.....	7
FIGURA 1.5 – Mecanismo de formação da polianilina.....	9
FIGURA 1.6 - Fórmulas estruturais de algumas catecolaminas.....	11
FIGURA 1.7 – Forma de aplicação do potencial na voltametria cíclica: (a) sinal de excitação e (b) corrente resultante.....	17
FIGURA 1.8 – Forma de aplicação do potencial na voltametria de pulso diferencial: (a) sinal de excitação e (b) corrente resultante.....	18
FIGURA 1.9 – Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV.....	20
FIGURA 4.1 - Voltamograma cíclico da platina em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,3 \text{ V s}^{-1}$	29
FIGURA 4.2 - Voltamogramas cíclicos do crescimento do filme de PANI sobre eletrodo de platina. Solução de anilina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, 5 ciclos, $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$	30
FIGURA 4.3 - Micrografia da PANI sobre eletrodo de platina. Condições de síntese: anilina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, 5 ciclos.....	31
FIGURA 4.4 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de Pt/PANI em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 e na presença de dopamina $1,6 \text{ mmol L}^{-1}$. Voltamogramas obtidos sem a realização do pré-tratamento catódico do eletrodo. Condição: $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$	32

- FIGURA 4.5 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de Pt/PANI em solução de dopamina $1,6 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 antes e depois do pré-tratamento catódico do eletrodo. Condição: $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ 33
- FIGURA 4.6 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de Pt/PANI em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 antes e depois do pré-tratamento catódico do eletrodo. Condição: $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ 34
- FIGURA 4.7 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de Pt/PANI em solução de dopamina $1,6 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 antes e depois do pré-tratamento catódico do eletrodo. Condições: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_i = 2 \text{ mV}$ 35
- FIGURA 4.8 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de Pt/PANI em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 e na presença de dopamina $1,6 \text{ mmol L}^{-1}$. Voltamogramas obtidos após pré-tratamento catódico do eletrodo. Condição: $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ 36
- FIGURA 4.9 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de Pt/PANI na presença de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de solução acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes valores de pH. Condições: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_i = 2 \text{ mV}$ 38
- FIGURA 4.10 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de Pt/PANI na presença de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes valores de pH. Condições: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_i = 2 \text{ mV}$ 39
- FIGURA 4.11 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de Pt/PANI na presença de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de solução fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes valores de pH. Condições: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_i = 2 \text{ mV}$ 40
- FIGURA 4.12 - Resposta potenciométrica em função do valor do pH do meio obtida com o eletrodo de Pt/PANI em solução de DA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 41

- FIGURA 4.13 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em solução de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 em diferentes potenciais aplicados no pré-tratamento do eletrodo. Condições: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_i = 2 \text{ mV}$43
- FIGURA 4.14 - (a) Voltamogramas de pulso diferencial de uma solução de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 em diferentes valores de velocidade de varredura e (b) gráfico de Δi em função da v para o pico de oxidação da DA. Condições: $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_i = 2 \text{ mV}$45
- FIGURA 4.15 - (a) Voltamogramas de pulso diferencial de uma solução de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 em diferentes valores de amplitude de pulso e (b) gráfico de Δi em função de a para o pico de oxidação da DA. Condições: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e $\Delta E_i = 2 \text{ mV}$46
- FIGURA 4.16 - (a) Voltamogramas de pulso diferencial de uma solução de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 em diferentes valores de incremento de pulso e (b) gráfico de Δi em função de ΔE_i para o pico de oxidação da DA. Condições: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e $a = 50 \text{ mV}$47
- FIGURA 4.17 - Voltamogramas cíclicos da repetibilidade da resposta do eletrodo de Pt/PANI para solução de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5. Condições: pré-tratamento catódico do eletrodo em todos os 10 ciclos e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ 48
- FIGURA 4.18 - Voltamogramas cíclicos da repetibilidade da resposta do eletrodo de Pt/PANI para solução de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5. Condições: pré-tratamento catódico do eletrodo somente no 1º ciclo e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ 49
- FIGURA 4.19 - Voltamogramas de pulso diferencial da repetibilidade da resposta do eletrodo de Pt/PANI para solução de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5. Condições: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_i = 2 \text{ mV}$50
- FIGURA 4.20 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de platina sem modificação em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 e na

presença de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Condições: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_i = 2 \text{ mV}$51

FIGURA 4.21 - (a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de Pt/PANI em intervalo de concentração de DA de $1,11 \times 10^{-5}$ a $1,35 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) região linear da curva analítica obtida para as respectivas concentrações de dopamina.....53

FIGURA 4.22 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na determinação de DA em formulação farmacêutica pelo método da adição múltipla de padrão e a respectiva curva analítica obtida.....54

FIGURA 4.23 - Espectros de UV obtidos em intervalo de concentração de dopamina de $1,20 \times 10^{-5}$ a $1,30 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e a respectiva curva analítica obtida para as diferentes concentrações de DA.....56

FIGURA 4.24 – (a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de Pt/PANI em intervalo de concentração de adrenalina de $1,11 \times 10^{-5}$ a $1,37 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) curva analítica obtida para as diferentes concentrações de adrenalina.....58

FIGURA 4.25 – (a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de Pt/PANI em intervalo de concentração de noradrenalina de $1,11 \times 10^{-5}$ a $1,48 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) região linear da curva analítica obtida para as diferentes concentrações de noradrenalina.....60

FIGURA 4.26 – (a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com eletrodo de Pt/PANI em intervalo de concentração de levodopa de $1,11 \times 10^{-5}$ a $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) região linear da curva analítica obtida para as diferentes concentrações de levodopa.....61

Lista de Tabelas

TABELA 3.1 - Procedência dos reagentes utilizados nos experimentos.....	24
TABELA 4.1 - Valores de corrente e potencial de pico extraídos dos voltamogramas de pulso diferencial utilizando-se o eletrodo de Pt/PANI em solução tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ na presença de DA 1,0 mmol L ⁻¹ nos diferentes valores de pH estudados.....	39
TABELA 4.2 - Valores de corrente e potencial de pico extraídos dos voltamogramas de pulso diferencial utilizando-se o eletrodo de Pt/PANI em solução fosfato 0,1 mol L ⁻¹ na presença de DA 1,0 mmol L ⁻¹ em diferentes valores de pH.....	41
TABELA 4.3 - Valores de corrente de pico anódico obtidos após a aplicação de diferentes potenciais no pré-tratamento do eletrodo de Pt/PANI.....	43
TABELA 4.4 – Valores de corrente e potencial de pico anódico para DA obtidos com eletrodo de Pt sem modificação e com eletrodos de Pt/PANI sem e com pré-tratamento catódico do eletrodo por meio da voltametria de pulso diferencial.....	51
TABELA 4.5 - Estudo de adição e recuperação para a dopamina em amostra farmacêutica utilizando voltametria de pulso diferencial.....	55
TABELA 4.6 - Resultados da determinação de dopamina em amostra farmacêutica obtidos com o eletrodo de Pt/PANI e pelo método espectrofotométrico.....	57

Resumo

DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO MODIFICADO COM FILME DE POLIANILINA E ESTUDO DA VIABILIDADE DA APLICAÇÃO ANALÍTICA PARA CATECOLAMINAS. Este trabalho descreve o desenvolvimento de um eletrodo modificado com filme de polianilina (PANI) para a determinação de dopamina (DA) em formulação farmacêutica. A eletropolimerização do filme de PANI sobre eletrodo de platina foi realizada por meio da técnica de voltametria cíclica em solução contendo o monômero anilina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O estudo da resposta eletroquímica do eletrodo de Pt/PANI para determinação de DA foi realizado por meio de medidas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. A resposta eletroquímica para dopamina foi obtida após a realização de um pré-tratamento catódico do eletrodo de PANI, que consistiu em aplicar um potencial de $-0,7 \text{ V}$ por 3 s antes de cada medida voltamétrica. A determinação de dopamina, por meio da técnica de voltametria de pulso diferencial, apresentou melhor resposta em meio de solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH $6,5$ e utilizando-se os parâmetros velocidade de varredura (v), amplitude de pulso (a) e incremento de pulso (ΔE_i) iguais a 10 mV s^{-1} , 50 mV e 2 mV , respectivamente. A curva analítica para dopamina apresentou resposta linear no intervalo de concentração entre $2,22 \times 10^{-5}$ e $3,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com limites de detecção e quantificação iguais a $1,80 \times 10^{-5}$ e $6,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Estudos de adição e recuperação para DA realizados em amostra farmacêutica utilizando-se o eletrodo de Pt/PANI apresentaram resultados de recuperação entre $98,0$ e 104% . Os resultados obtidos com o eletrodo modificado foram concordantes com o método espectrofotométrico, com um erro relativo de $2,39\%$. A repetibilidade da resposta do eletrodo de Pt/PANI foi estudada em solução de DA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ sendo obtido um desvio padrão relativo igual a $2,68\%$ em dez voltametrias cíclicas sucessivas realizadas com o eletrodo pré-tratado catodicamente antes de cada medida. A viabilidade da aplicação analítica do eletrodo proposto para determinação de catecolaminas foi avaliada para os analitos adrenalina, noradrenalina e levodopa. Os resultados obtidos demonstraram a viabilidade de aplicação do eletrodo. A caracterização do filme de PANI, realizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, mostrou que o filme possui morfologia granular e fibrilar, característica da PANI.

Abstract

DEVELOPMENT OF POLYANILINE FILM MODIFIED ELECTRODE AND STUDY OF FEASIBILITY OF ANALYTICAL APPLICATION FOR CATECHOLAMINES. This work describes the development of a polyaniline (PANI) film modified electrode for determination of dopamine (DA) in pharmaceutical formulation. The electropolymerization of PANI film on platinum electrode was performed by cyclic voltammetry in a solution containing 0.1 mol L⁻¹ aniline monomer and 0.5 mol L⁻¹ sulfuric acid. The study of PANI/Pt electrode electrochemical response for determination of DA was carried out by cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry. The DA electrochemical responses was obtained after applying a cathodic pretreatment of the PANI electrode, that consisting in applied a potential of -0.7 V for 3 s before each voltammetric measurements. The DA determination by differential pulse voltammetry, presented a better response in 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution at pH 6.5 and using the parameters of scan rate (v), pulse amplitude (a) and pulse increment (ΔE_i) of 10 mV s⁻¹, 50 mV and 2 mV, respectively. The calibration curve for dopamine presented linear response in the concentration range between 2.22x10⁻⁵ and 3.23x10⁻⁴ mol L⁻¹, with detection and quantification limits of 1.80x10⁻⁵ and 6.00x10⁻⁵ mol L⁻¹, respectively. DA recovery studies fulfilled in pharmaceutical formulation sample using PANI/Pt electrode showed recoveries between 98.0 and 104%. The results obtained with the modified electrode were in agreement with the spectrophotometric method with a relative error of 2.39%. The repeatability of PANI/Pt electrode responses was studied in solution of 1.0 mmol L⁻¹ DA and a relative standard deviation of 2.68% was obtained for ten successive cyclic voltammetry carried out electrode cathodically pretreated before each measurement. The feasibility of analytical application of the proposed electrode for determination of catecholamines was evaluated for the adrenaline, noradrenaline and levodopa. The results obtained showed the applicability of the PANI/Pt electrode. The characterization of the PANI film, performed by field emission gun scanning electron microscopy, showed granular and fibrillar morphology which is a characteristic of PANI.

Sumário

1. Introdução.....	2
1.1. Polímeros Condutores.....	2
1.1.1. Polianilina.....	5
1.2. Catecolaminas.....	10
1.2.1. Dopamina.....	11
1.3. Técnicas de Medidas.....	16
1.3.1. Técnicas Eletroanalíticas	16
1.3.1.1. Voltametria Cíclica.....	17
1.3.1.2. Voltametria de Pulso Diferencial.....	18
1.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	19
2. Objetivo.....	22
3. Parte Experimental.....	24
3.1. Reagentes e Soluções.....	24
3.1.1. Reagentes.....	24
3.1.2. Soluções.....	25
3.2. Equipamentos.....	25
3.3. Eletrodos.....	26
3.4. Procedimento Experimental.....	26
3.4.1. Condições de Crescimento do Filme de PANI.....	26
3.4.2. Caracterização Morfológica do Filme Polimérico.....	26
3.4.3. Estudo do Perfil Voltamétrico do Eletrodo de Platina Modificado com PANI na Presença de Dopamina.....	27
3.4.4. Determinação de Dopamina em Amostra Farmacêutica.....	27

3.4.5. Método Comparativo para Determinação de Dopamina.....	27
4. Resultados e Discussão.....	29
4.1. Perfil Voltamétrico Característico da Platina.....	29
4.2. Crescimento do Filme de PANI.....	30
4.3. Caracterização Morfológica do Filme de PANI.....	31
4.4. Resposta Eletroquímica da PANI em Solução de Dopamina.....	31
4.5. Estudo do Efeito do Pré-tratamento Catódico na Resposta Eletroquímica do Eletrodo de Pt/PANI.....	33
4.6. Estudo da Influência do Eletrólito Suporte na Resposta Eletroquímica para Dopamina com Eletrodo de Pt/PANI.....	37
4.7. Estudo do Potencial Aplicado no Pré-tratamento do Eletrodo de Pt/PANI.....	42
4.8. Avaliação dos Parâmetros da Técnica de Voltametria de Pulso Diferencial para Determinação de Dopamina.....	44
4.9. Estudo da Repetibilidade do Eletrodo de Pt/PANI.....	48
4.10. Propriedade Eletrocatalítica da PANI.....	50
4.11. Curva Analítica para Dopamina.....	52
4.12. Determinação de Dopamina em Amostra Farmacêutica.....	53
4.13. Método Comparativo para Determinação de Dopamina.....	55
4.14. Aplicação Analítica do Eletrodo de Pt/PANI para Determinação de Catecolaminas.....	57
5. Conclusões.....	64
6. Referências Bibliográficas.....	67

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

1 - Introdução

1.1 - Polímeros Condutores

Os polímeros orgânicos, até a década de 70, recebiam a classificação de materiais isolantes. Porém, descobriu-se que polímeros orgânicos conjugados, sob determinadas condições, possuem valores de condutividade elétrica próximos aos dos metais¹, além de propriedades ópticas e eletroquímicas bastante diferentes daquelas apresentadas pelos polímeros convencionais.

No começo dos anos 70, a possibilidade de preparar filmes de poliacetileno pela polimerização direta do acetileno foi descoberta². O polímero produzido apresentou propriedades semicondutoras que atraíram pouco interesse até 1977, quando Shirakawa e cols.³ descobriram que, tratando o poliacetileno com ácido ou base de Lewis, era possível aumentar a condutividade elétrica em até 13 ordens de grandeza. A partir daí surgiram os primeiros trabalhos sobre polímeros condutores de eletricidade, que despertaram o interesse em pesquisadores de várias áreas como a química, física, engenharia e ciência dos materiais¹. Os polímeros condutores são materiais promissores, pois possibilitam obter uma nova geração de polímeros que possuem propriedades elétricas similares a de metais ou semicondutores e propriedades mecânicas e de processamento dos materiais poliméricos².

Polímeros condutores na forma não-dopada são materiais intrinsecamente isolantes ou semicondutores cuja condutividade elétrica pode ser aumentada por meio de um processo de dopagem³. A mudança de um estado isolante para condutor do polímero é, em alguns casos, acompanhada por mudanças nas suas propriedades ópticas e magnéticas. O processo de dopagem dos polímeros condutores envolve a remoção ou adição de elétrons à cadeia polimérica por meio de uma reação redox na qual o polímero neutro (isolante) é oxidado ou reduzido e convertido em um complexo iônico. Este complexo consiste em um íon polimérico (um cátion, quando o polímero é oxidado ou um ânion, quando reduzido) e um contra-íon (forma reduzida de um agente oxidante ou a forma oxidada de um agente redutor)⁴. O termo dopagem é utilizado em analogia com os semicondutores inorgânicos cristalinos, sugerindo semelhanças com os polímeros intrinsecamente condutores.

A dopagem de um polímero empregada para aumentar a sua condutividade pode ser realizada por métodos químicos, por meio da exposição direta do polímero a agentes de transferência de carga em fase gasosa ou solução, ou por redução ou oxidação eletroquímica². Em ambos os casos a dopagem é aleatória e não altera significativamente a estrutura do material. No entanto, na dopagem de um polímero os dopantes não são introduzidos nas cadeias, mas sim nas suas vizinhanças. A interação dopante-cadeia gera deformações e defeitos carregados localizados, responsáveis pelo aumento na condutividade⁵.

Desde a publicação do trabalho de Shirakawa e cols.³, houve um crescimento significativo da pesquisa sobre estruturas poliméricas conjugadas, levando ao desenvolvimento de novos grupos de polímeros condutores. Com modificações químicas apropriadas, eles podem exibir um intervalo de condutividades desde semicondutor até condutor, chegando a condutividades comparáveis à do cobre (10^6 S.cm^{-1})². Embora o poliacetileno tenha sido o primeiro polímero condutor sintetizado³, devido à sua instabilidade térmica e ambiental, outros polímeros passaram a ser intensivamente investigados com o intuito de superar estas limitações. Assim, os polímeros heterocíclicos, dentre eles o polipirrol, politiofeno e polianilina e seus derivados são os mais estudados. As estruturas desses polímeros, nas formas reduzidas e não dopadas, estão representadas na Figura 1.1.

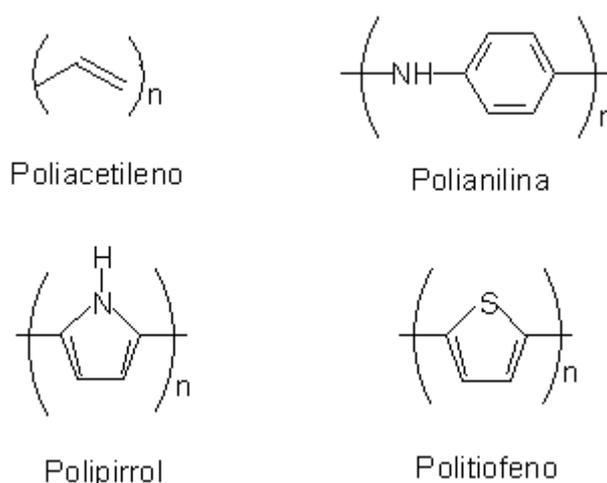


FIGURA 1.1 - Estruturas dos polímeros condutores mais estudados.

A síntese dos polímeros condutores, com exceção do poliacetileno, é bastante simples, sendo o método eletroquímico o mais relatado¹. Nesse método, o monômero é oxidado em meio eletrolítico, contendo o monômero e o eletrólito suporte, através da aplicação de um potencial elétrico ou de uma corrente. As vantagens da síntese eletroquímica são a possibilidade de maior controle sobre as condições de síntese, não necessitar de agentes oxidantes e catalisador e o polímero é obtido diretamente na forma de filmes finos sobre a superfície do eletrodo, minimizando as etapas de aplicação e purificação do polímero⁶. No processo de polimerização a carga excedente é utilizada no processo de dopagem do polímero, o qual ocorre simultaneamente à síntese¹. O mecanismo de eletropolimerização para heterocíclicos considera a formação de um cátion-radical do monômero, seguida do acoplamento de dois cátions radicais, com saída de dois prótons e reconstituição do sistema aromático. A reação continua com o acoplamento de cátions radicais do monômero e cátions radicais dos oligômeros formados¹.

A estabilidade do cátion radical formado a partir do monômero é o fator determinante para obtenção de um polímero com elevado grau de conjugação. Um cátion radical muito estável pode difundir do eletrodo dando origem a oligômeros solúveis, enquanto que um muito reativo pode sofrer outras reações não desejadas. As propriedades químicas e físico-químicas do polímero eletrossintetizado dependem fortemente das condições de síntese, tais como: concentração do monômero, natureza do meio eletrolítico, temperatura, entre outros¹.

Os polímeros condutores podem também ser obtidos por síntese química⁷. Neste caso, um agente oxidante é introduzido no meio reacional provocando a formação do cátion radical. A princípio, o requisito básico para a espécie ser utilizada como oxidante é possuir um potencial de redução suficiente para a oxidação do monômero. Esse método é muito utilizado industrialmente por se obter grandes quantidades do polímero. Porém, após sua obtenção o polímero deve ser purificado, pois ele pode estar contaminado por monômeros que não reagiram e ácidos utilizados na polimerização^{6,7}.

As propriedades dos polímeros são fortemente dependentes de sua microestrutura e morfologia as quais estão relacionadas à presença de defeitos, reticulações, entre outros fatores, sendo definidas pelo método de síntese, contra-íons e outras variáveis⁴.

A utilização de polímeros condutores na modificação de superfícies de eletrodos tem apresentado notável crescimento nas últimas décadas. Vários métodos de preparação de eletrodos quimicamente modificados com polímeros condutores, suas aplicações em eletroquímica e eletroanalítica têm sido extensivamente revisados⁸⁻¹⁰. A modificação de eletrodos com filmes de polímeros condutores vem sendo largamente utilizada devido principalmente à facilidade de se obter filmes estáveis e reproduzíveis sobre a superfície eletródica¹¹. O interesse nesta área é motivado por diversas aplicações destes dispositivos e os exemplos incluem o desenvolvimento de sensores ao pH^{12,13}, sensores a gases^{14,15}, eletrodos íon seletivos^{16,17}, biossensores^{18,19} e aplicações tecnológicas como a construção de baterias recarregáveis^{20,21}, dispositivos eletrocromáticos^{22,23}, músculos artificiais^{24,25}, proteção de metais contra corrosão^{26,27}, entre outros.

A variação cromática de alguns polímeros condutores provocada pela variação do estado de oxidação é outra propriedade desses materiais que possui interesse do ponto de vista comercial. Filmes de polipirrol foram utilizados no desenvolvimento de um sensor óptico ao pH por DEMARCOS e WOLFBEIS¹³, baseando-se no princípio de que as reações de protonação do polipirrol provocam alteração de sua cor.

A utilização dos polímeros condutores na construção de músculos artificiais também tem sido muito relatada. Filmes de polipirrol e polianilina quando submetidos a uma polarização catódica sofrem um processo de contração e em polarização inversa, sofrem um processo de expansão retornando à posição inicial, possibilitando a aplicação desses polímeros na construção de músculos artificiais²⁵.

1.1.1 - Polianilina

A polianilina e os polímeros derivados da anilina são, sem dúvida, os polímeros condutores que têm recebido maior atenção nos últimos anos, devido principalmente, à estabilidade química de sua forma condutora em condições ambientais, facilidade de polimerização e dopagem e baixo custo do monômero⁶. A PANI pode ser sintetizada por meio da oxidação química ou eletroquímica da anilina em meio ácido. O método de síntese geralmente é escolhido em função da aplicação a que o polímero se destina²⁸. Independentemente do método de síntese, sua composição química na forma de base (não dopada) é representada por uma

estrutura geral²⁹ formada por y unidades repetitivas da espécie reduzida e $(1-y)$ unidades repetitivas da espécie oxidada (Figura 1.2).

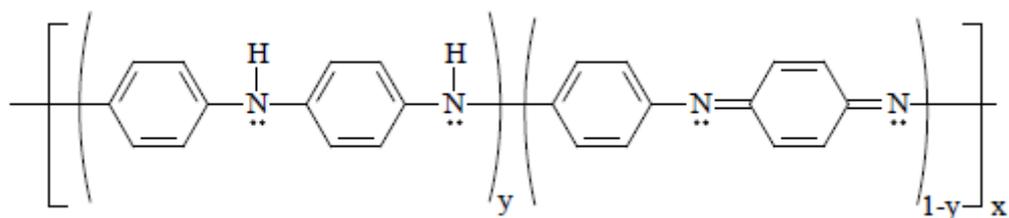


FIGURA 1.2 - Estrutura da polianilina na forma de base (não dopada).

A princípio, y pode variar de 0 até 1, mas duas formas extremas e uma forma intermediária são usualmente diferenciadas na literatura^{7,30}: a forma totalmente reduzida ($y = 1$), conhecida por leucoesmeraldina; a forma totalmente oxidada ($y = 0$), a pernigranilina, e a forma parcialmente oxidada ($y = 0,5$), esmeraldina. Na Figura 1.3 são apresentadas as estruturas das diferentes formas da polianilina.

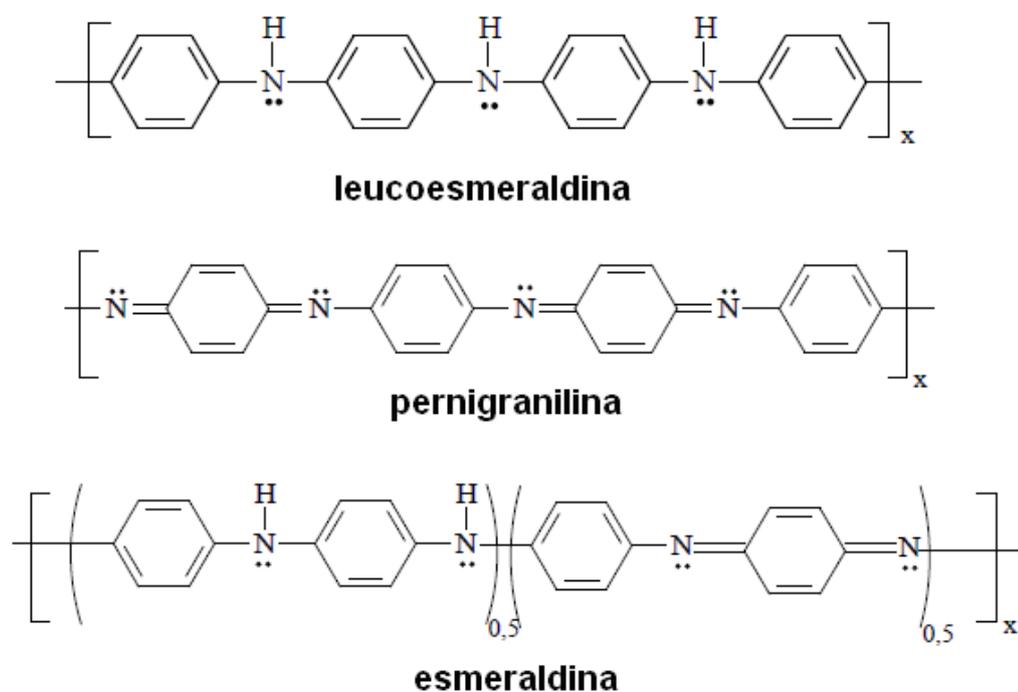


FIGURA 1.3 - Estrutura das diferentes formas da polianilina.

Esta fórmula geral mostra somente as formas básicas do polímero. No entanto, a PANI pode ser facilmente dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons associados à cadeia polimérica, o que a diferencia dos outros polímeros condutores⁶. Logo, os nitrogênios imínicos e amínicos destas espécies podem estar total ou parcialmente protonados, dependendo do pH da solução ao qual o polímero foi exposto, obtendo-se o polímero na forma de sal (forma dopada). A protonação da base de esmeraldina (EB) em solução aquosa de HCl produz um aumento da condutividade em 10 ordens de grandeza, levando à formação do sal hidrocloreto de esmeraldina (ES)⁶, como mostrado na Figura 1.4. A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento semelhante com solução aquosa básica. O sal esmeraldina é a forma estrutural no qual a PANI alcança os maiores valores de condutividade³¹. Por meio de reações de oxidação e redução, bem como de tratamentos com ácidos e bases, é possível converter reversivelmente, a PANI em suas diferentes formas, o que confere a este polímero um grande potencial de aplicações tecnológicas³².

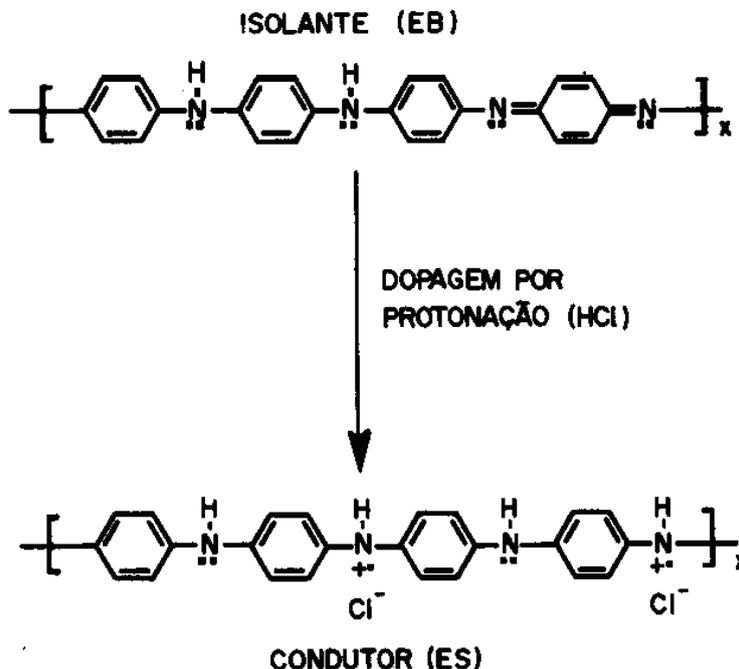


FIGURA 1.4 – Esquema da dopagem por protonação da polianilina⁶.

Além da alta condutividade elétrica, outra propriedade interessante da PANI é exibir diferentes colorações (que variam entre amarelo, verde e azul) quando se variam as condições de pH ou potencial elétrico, garantindo sua aplicação em dispositivos eletrocromáticos².

A polianilina pode ser sintetizada pela oxidação do monômero (anilina) através dos métodos químico ou eletroquímico, obtendo-se o polímero na forma de pó ou de filme. A síntese química convencional é feita utilizando-se vários agentes oxidantes, como por exemplo, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 e FeCl_3 em meio ácido (geralmente HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 ou outros ácidos inorgânicos ou orgânicos) e as propriedades do material resultante são influenciadas pelo meio reacional. A vantagem da síntese química é produzir um polímero de alta massa molecular e também em grande quantidade, na forma de um pó verde. Já a síntese eletroquímica é obtida pela oxidação da anilina sobre um eletrodo de metal inerte como platina ou ouro, vidro condutor ou outros materiais como carbono vítreo³³. As vantagens da síntese eletroquímica é não necessitar de agentes oxidantes e o polímero é obtido diretamente na forma de filmes finos sobre a superfície do eletrodo⁶.

Acredita-se que o mecanismo de polimerização em meio ácido da PANI, independente desta ser química ou eletroquímica, é cátion-radicalar, iniciando-se a partir da oxidação do monômero anilina, pela remoção de um elétron do par isolado do nitrogênio, para formar um cátion-radical que é estabilizado por ressonância. Este cátion-radical, dependendo do pH do meio, pode reagir com um outro cátion radical para formar as espécies diméricas *p*-aminodifenilamina, N,N-difenilhidrazina e benzidina. Estas espécies formadas, por terem um potencial de oxidação menor que o da anilina, são oxidadas mais facilmente, fazendo com que acoplamentos sucessivos às moléculas do monômero promovam o crescimento da cadeia³⁴. Na Figura 1.5 é apresentado um dos mecanismos propostos para a formação da PANI, no qual o caminho 1 predomina-se no início do processo de polimerização, uma vez que existe alta concentração do monômero e, o caminho 2 ocorre preferencialmente no final do processo da polimerização, quando boa parte do monômero foi consumido³⁵.

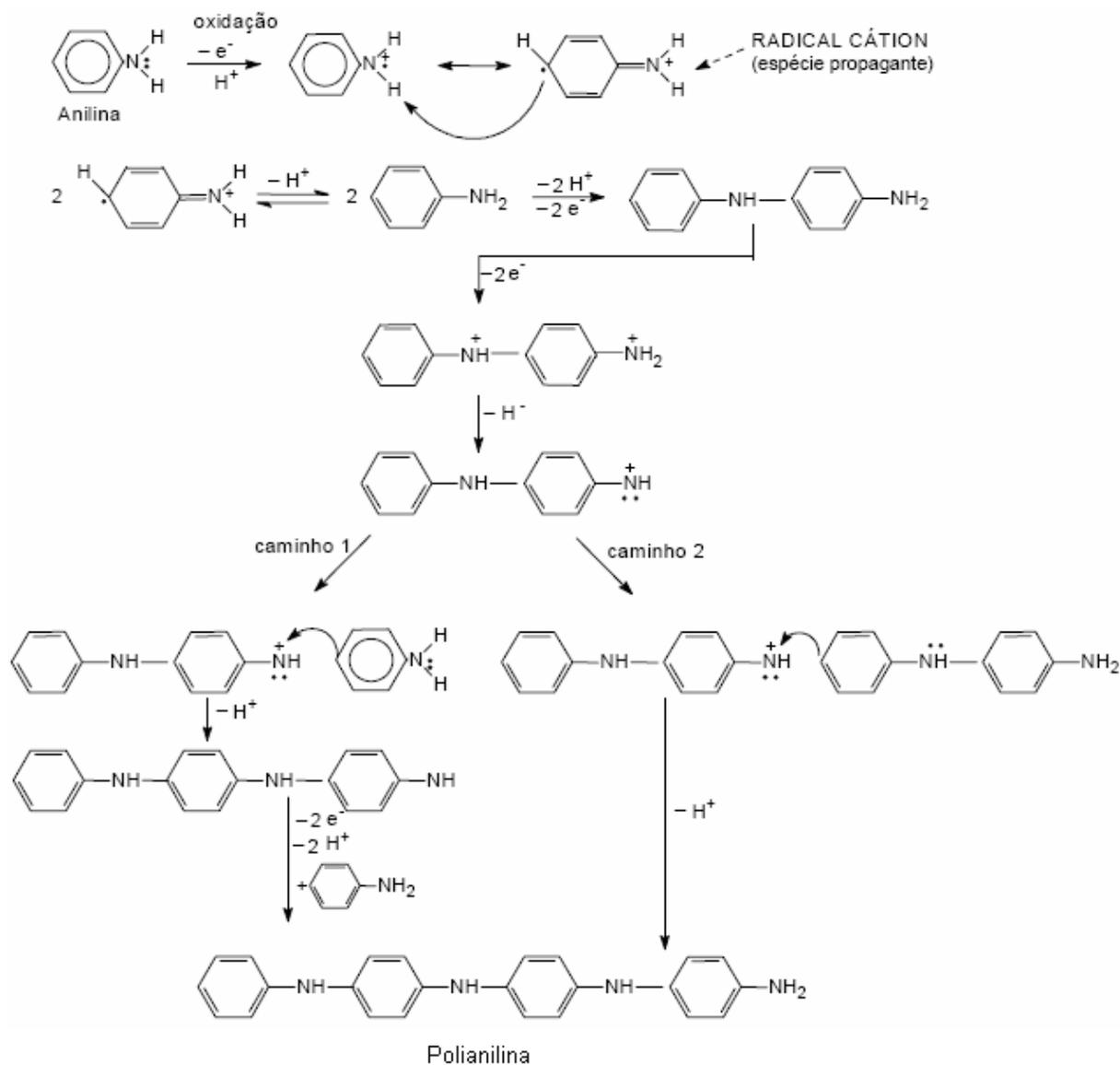


FIGURA 1.5 – Mecanismo de formação da polianilina³⁵.

Estudos têm sido feitos no sentido de melhorar as propriedades da PANI, uma vez que é conhecido que fatores como condições de oxidação, tipo de ácido dopante, tempo de reação, meio reacional e, principalmente, temperatura, influenciam decisivamente no tamanho das cadeias, morfologia, condutividade e demais propriedades (espectroscópicas, eletroquímica, etc) desse polímero^{7,33}.

A modificação da superfície de eletrodos com filme de polianilina tem sido muito utilizada e apresenta diversas aplicações. Dentre essas, a redução de nitrito que foi estudada por GUO e cols.³⁶ utilizando eletrodo de ouro modificado com composto polianilina/nanotubo de carbono. A construção do eletrodo modificado

(PANI/MWNTs/Au) consistiu na deposição do filme de nanotubos de carbono sobre a superfície do ouro, com a posterior deposição eletroquímica do filme de PANI. O eletrodo modificado apresentou comportamento eletrocatalítico para redução de nitrito e facilitou a detecção de nitrito a um potencial aplicado de 0,0 V. O eletrodo de PANI/MWNTs/Au apresentou resposta linear para detecção de nitrito de sódio no intervalo de concentração entre $5,0 \times 10^{-6}$ e $1,5 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ com um limite de detecção igual a 1,0 μmol L⁻¹.

KOZLOVSKAJA e cols.³⁷ estudaram a resposta de peróxido de hidrogênio, ácido ascórbico e paracetamol em eletrodo de platina revestido com filme de polianilina. O eletrodo proposto apresentou redução da resposta anódica de peróxido de hidrogênio e paracetamol e um aumento na corrente da resposta do ácido ascórbico. Portanto, o eletrodo revestido com PANI não apresentou seletividade para peróxido de hidrogênio e paracetamol. Os resultados mostraram ainda, que o eletrodo proposto apresentou uma maior sensibilidade para ácido ascórbico quando comparado com o eletrodo de platina puro, o que torna possível a utilização desse eletrodo modificado como sensor amperométrico para ácido ascórbico.

Diversos trabalhos têm sido publicados relatando o uso da polianilina para inibir a corrosão metálica. A anilina e seus derivados são inibidores efetivos da corrosão do ferro e aço, como demonstrado por KRALJIĆ e cols.²⁶ que investigaram o efeito da polianilina sobre a corrosão do aço. A polianilina eletrodepositada sobre o aço em ambiente fortemente ácido aumenta sua proteção contra a corrosão. E BOUAYED e cols.²⁷ estudaram o efeito inibidor da PANI sobre a corrosão do ferro.

1.2 - Catecolaminas

As catecolaminas se referem, de forma geral, a todos os compostos orgânicos que contém um núcleo catecol e um grupo amina. As principais catecolaminas são a dopamina, noradrenalina (norepinefrina) e adrenalina (epinefrina). Tais compostos são sintetizados na medula supra-renal, no cérebro e em algumas fibras nervosas simpáticas, sendo sintetizados a partir do aminoácido tirosina³⁸. Na Figura 1.6 são apresentadas as estruturas do catecol e de algumas catecolaminas.

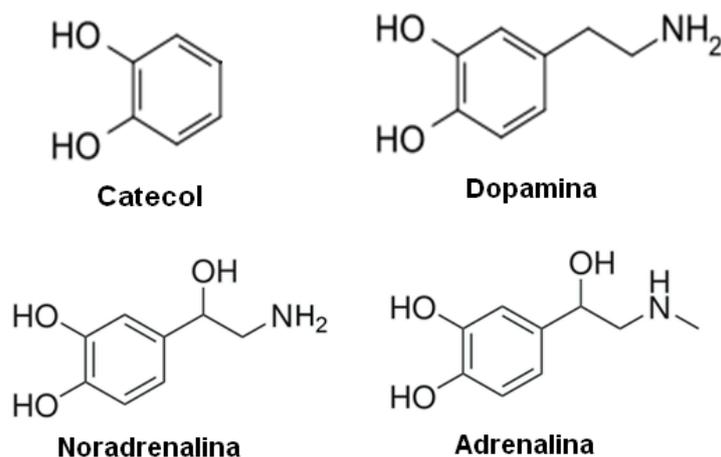


FIGURA 1.6 - Fórmulas estruturais de algumas catecolaminas.

As catecolaminas apresentam um importante papel como neurotransmissores e hormônios exibindo efeitos excitatórios e inibitórios no sistema nervoso periférico, e no sistema nervoso central atuam na estimulação da respiração e no aumento da atividade psicomotora³⁹.

Vários métodos têm sido aplicados para determinar as catecolaminas, como cromatografia líquida, espectrofotometria, fluorimetria, voltametria entre outros³⁹⁻⁴². Entretanto, alguns destes métodos apresentam custos elevados ou necessitam de etapas de pré-tratamento das amostras.

1.2.1 - Dopamina

A dopamina, pertencente à família das catecolaminas, é um neurotransmissor importante envolvido nas funções endócrinas, controle motor, memória e emotividade. Na síntese das catecolaminas, a partir do aminoácido tirosina, este neurotransmissor é o precursor metabólico da noradrenalina e adrenalina. A dopamina também está diretamente relacionada a doenças neurodegenerativas, sendo que as alterações de sua concentração no cérebro estão relacionadas a doenças como mal de Parkinson e esquizofrenia⁴³.

A dopamina possui uma grande aplicação na área médica, sendo empregada em unidades de emergência hospitalar no tratamento de diversos tipos de choque e da hipotensão grave, pois ela atua aumentando a pressão arterial e o fluxo sanguíneo bombeado pelo coração⁴³. No Brasil, este medicamento é

comercializado na forma de cloridrato de dopamina e utilizado em medicamentos injetáveis. Portanto, é necessário o controle rigoroso da qualidade e dosagem da dopamina nessas formulações injetáveis⁴³.

Vários métodos⁴⁴⁻⁴⁶ eletroquímicos têm sido desenvolvidos para determinação de dopamina em amostras biológicas, devido ao fato de diversas doenças estarem relacionadas com variações no nível de dopamina no cérebro. Porém, o maior problema encontrado na detecção de dopamina é a interferência do ácido ascórbico, que está presente em grande quantidade junto com a dopamina nos fluidos biológicos, reduzindo a sensibilidade e a seletividade da dopamina nas detecções eletroquímicas, devido à sobreposição do potencial de oxidação⁴⁷.

A determinação analítica de dopamina pode ser realizada por técnicas como cromatografia, espectrometria, voltametria, potenciometria, entre outras⁴⁸⁻⁵¹. Entretanto, alguns desses métodos são de custo elevado, requerem controle de temperatura, necessitam de elevada quantidade de reagentes e/ou do preparo das amostras, apesar de possuírem alta sensibilidade. Os métodos eletroquímicos apresentam boa sensibilidade e seletividade, além de serem métodos rápidos e não necessitarem de preparo das amostras. Na literatura, há diversos trabalhos utilizando as técnicas eletroquímicas para determinação de dopamina, sendo que esses trabalhos envolvem a utilização de eletrodos modificados e aqueles que utilizam polímeros condutores, em geral utilizam polímeros superoxidados ou há incorporação de espécies ativas na matriz polimérica.

Diferentes estratégias para modificação da superfície de eletrodos têm sido utilizadas a fim de se obter melhores respostas para a determinação de dopamina na presença de ácido ascórbico. SHERVEDANI e cols.⁵² utilizaram um eletrodo de ouro modificado com monocamadas automontadas de cisteamina (Au-CA-SAMs) para a determinação de dopamina na presença de alta concentração de ácido ascórbico. A carga dos grupos terminais da monocamada do eletrodo foi responsável pela determinação de dopamina na presença de ácido ascórbico utilizando a voltametria de pulso diferencial. A máxima separação dos potenciais dos picos anódicos da DA e AA foi obtida com o eletrodo de Au-CA-SAMs em solução ácida (pH 2,0), pois sob essa condição, observa-se a máxima repulsão eletrostática entre DAH^+ e $Au-CAH^+$ SAMs e a interação não eletrostática entre AA e $Au-CAH^+$ SAMs. A curva de calibração obtida para DA apresentou duas regiões lineares, em intervalos de concentração de $6,00 \times 10^{-6}$ a $3,84 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e de $3,36 \times 10^{-4}$ a

$9,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, com coeficientes de correlação iguais a 0,997 e 0,992, respectivamente. O limite de detecção obtido para dopamina foi igual a $2,31 \mu\text{mol L}^{-1}$ na presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido ascórbico.

ALOTHMANA e cols.⁵³ estudaram a determinação eletroquímica simultânea de dopamina e paracetamol (AP) utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono. Nesse trabalho, dopamina e paracetamol foram pré-concentrados na superfície do eletrodo modificado por circuito aberto durante 30 s. DA e AP foram determinados por voltametria de pulso diferencial e as curvas analíticas obtidas para esses analitos apresentaram resposta linear num intervalo de concentração entre 3 e $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($r = 0,992$) para DA e entre 3 e $300 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($r = 0,989$) para AP. Os limites de detecção obtidos foram iguais a $0,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ para dopamina e $0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ para paracetamol. As espécies ácido ascórbico, ácido úrico e a forma reduzida da nicotinamida adenina dinucleotídeo (NADH) não apresentaram interferência na detecção seletiva de dopamina e paracetamol.

A detecção eletroquímica de dopamina na presença de ácido ascórbico utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com grafeno foi estudada por KIM e cols.⁵⁴. As respostas da oxidação da DA e AA, por voltametria de pulso diferencial, foram obtidas utilizando eletrodo de carbono vítreo (GCE) e o eletrodo modificado com grafeno (GME). Um deslocamento do potencial do pico anódico do AA para valor mais negativo foi observado quando se utilizou o eletrodo modificado com grafeno. No entanto, isso não foi observado para dopamina. As respostas de DPV para a determinação de DA na presença de ácido ascórbico mostraram que foi possível separar as respostas de DA e AA em dois picos bem definidos no GME, o que não foi observado no GCE. A determinação de DA na presença de AA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ apresentou resposta linear no intervalo de concentração entre 4 e $100 \mu\text{mol L}^{-1}$, com um limite de detecção igual a $2,64 \mu\text{mol L}^{-1}$. A estabilidade do GME também foi estudada, mostrando que a intensidade da corrente do pico anódico da DA manteve seu valor em 90% após a realização de cinco medidas. Os resultados obtidos mostraram a aplicabilidade do eletrodo modificado com grafeno para determinação de dopamina na presença de ácido ascórbico.

Eletrodos modificados com polímeros condutores também têm sido muito utilizados para determinação de dopamina. Nesses trabalhos utiliza-se a superoxidação do polímero, como o polipirrol, e/ou a incorporação de espécies como

óxidos, nanopartículas metálicas, nanotubos de carbono, na matriz polimérica para a obtenção de resposta eletroquímica da dopamina. ULUBAY e DURSUN⁵⁵ estudaram a determinação simultânea de dopamina e ácido úrico utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de polipirrol e nanopartículas de cobre. A construção do eletrodo modificado (nano-Cu/PPY/GCE) consistiu na deposição eletroquímica do polipirrol na superfície do eletrodo de carbono vítreo (GCE) com a posterior superoxidação do PPY em solução de NaOH com a aplicação de um potencial de +1,0 V por 300 s, e, finalmente, a deposição eletroquímica das nanopartículas de Cu na superfície do eletrodo de PPY/GCE. A oxidação de DA e AU utilizando o eletrodo de nano-Cu/PPY/GCE, por voltametria de pulso diferencial, apresentou resposta linear num intervalo de concentração entre $1,0 \times 10^{-9}$ e $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para AU ($r = 0,9973$) e entre $1,0 \times 10^{-9}$ e $1,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ para DA ($r = 0,9973$). Os limites de detecção obtidos para DA e AU foram iguais a $8,5 \times 10^{-10}$ e $8,0 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹, respectivamente. O comportamento eletroquímico de dopamina e ácido úrico foi estudado na presença de ácido ascórbico. Dois bem definidos picos, um em 0,19 V para a oxidação de DA e AA e outro em 0,38 V para AU foram detectados. Esses resultados mostraram a boa sensibilidade do eletrodo proposto, porém, não foi possível a separação dos picos de oxidação da DA e AA. Para eliminar a interferência do AA na determinação de DA no eletrodo de nano-Cu/PPY/GCE, a deposição das nanopartículas de Cu na superfície do eletrodo foi realizada na presença do composto metionina. Dessa forma, foi possível separar as respostas de oxidação da DA, AA e AU em três picos bem definidos, embora com uma menor sensibilidade. O desempenho do método desenvolvido foi considerado satisfatório, uma vez que o objetivo principal era determinar DA e AU. E em caso de interferência do AA, o problema seria solucionado com a utilização de metionina.

TROIANI e FARIA⁵⁶ estudaram a determinação de dopamina utilizando eletrodo modificado com filme de poli(1-aminoantraceno) (Pt/PAA). A resposta eletroquímica da DA foi obtida após a realização de um pré-tratamento catódico do eletrodo. Antes das medidas, o eletrodo é submetido a aplicação de um potencial de -0,7 V por 3 s no eletrodo, condição esta, necessária para a obtenção das respostas de oxidação e redução da dopamina. A determinação de DA realizada por voltametria de pulso diferencial após o pré-tratamento catódico do eletrodo, apresentou resposta linear no intervalo de concentração entre 0,56 e 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($r = 0,9986$) com um limite de detecção igual a 0,13 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A curva analítica para

DA obtida na presença de AA apresentou resposta similar à obtida na ausência de AA, mostrando a resposta seletiva do eletrodo de Pt/PAA para DA na presença de AA. Nesse caso, para a obtenção da resposta eletroquímica da DA não foi necessária a superoxidação do polímero nem a incorporação de espécies ativas na matriz polimérica, foi necessário somente o pré-tratamento catódico do eletrodo.

A polianilina também é muito utilizada para determinação de dopamina, porém, a resposta eletroquímica da DA só é obtida com a incorporação de espécies ativas na matriz polimérica, como nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas, óxidos metálicos. A determinação de dopamina utilizando eletrodos de ITO modificados com filmes de misturas de PANI e complexo de rutênio obtidos por meio da técnica de Langmuir-Blodgett (LB) foi estudada por FERREIRA e cols.⁵⁷. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em um intervalo de potencial no qual o complexo de rutênio não é eletroativo e a resposta é dominada pela interconversão entre os estados de oxidação leucoesmeraldina e esmeraldina da PANI. Na presença de DA o par redox associado à oxidação/redução da DA para dopaminoquinona foi detectado em aproximadamente 230 e 0 mV. A resposta da DA apresentou linearidade no intervalo de concentração entre $4,0 \times 10^{-5}$ e $1,2 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, com um limite de detecção igual a $4,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Quando um excesso de ácido ascórbico foi adicionado à solução de dopamina, dois picos bem definidos foram observados nos voltamogramas cíclicos, o que, segundo os autores, não foi observado quando se utilizou o eletrodo de ITO puro.

MATHIYARASU e cols.⁵⁸ estudaram a detecção seletiva de DA utilizando eletrodos de carbono vítreo modificados com compósito de poli(anilina ácido borônico) (PABA) e com a incorporação de nafion no compósito. A determinação de dopamina na presença de excesso de AA foi investigada por meio das técnicas de voltametria cíclica e de pulso diferencial, e observou-se que utilizando o eletrodo de PABA/GC a oxidação da DA ocorre em potenciais mais positivos e a oxidação do AA em potenciais menos positivos, quando comparados com os resultados obtidos com o GCE puro. Porém, quando os dois analitos estão presentes na solução, apenas um pico é detectado. Enquanto o ácido borônico favorece a separação dos picos da DA e AA pela seletiva interação com DA, a parte do filme de polianilina também mostra uma resposta de corrente para AA, dificultando a determinação seletiva da DA. Para a determinação seletiva da dopamina, a resposta do ácido ascórbico é suprimida utilizando nafion depositado

juntamente com PABA. A dopamina apresentou resposta linear no intervalo de concentração entre 0,005 e 0,2 mmol L⁻¹ ($r = 0,98$).

LUPETTI e cols.⁵⁹ estudaram a determinação enzimática de dopamina em formulações farmacêuticas utilizando sistema de análise por injeção em fluxo com extrato bruto de abacate. Nesse trabalho, dopamina foi oxidada a dopaminoquinona (DQ) pela enzima polifenol oxidase obtida do extrato bruto de abacate e a DQ foi monitorada por espectrofotometria em 466 nm. A curva analítica apresentou linearidade no intervalo de concentração de dopamina entre $5,3 \times 10^{-5}$ e $5,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, com limite de detecção igual a $1,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. A frequência analítica foi de 46 h⁻¹, sendo utilizados apenas 400 µL de solução enzimática, 277 unidades de enzima por mL do extrato bruto de abacate e 375 µL da amostra. Esse método apresentou boa repetibilidade, com um desvio padrão relativo menor que 0,5% para 10 injeções sucessivas de dopamina $5,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Os resultados obtidos nesse trabalho mostraram a viabilidade do emprego do método espectrofotométrico enzimático em fluxo para a determinação de dopamina em amostras farmacêuticas.

A partir desses trabalhos apresentados, observa-se que a dopamina é na maioria das vezes utilizada como analito modelo para avaliar o desempenho dos eletrodos quimicamente modificados. Isso justifica a utilização desse analito para o estudo do comportamento do eletrodo de platina modificado com filme de polianilina e para o desenvolvimento de um novo método eletroquímico.

1.3 - Técnicas de Medidas

Nesta seção será apresentada uma breve descrição sobre o princípio de funcionamento das técnicas eletroanalíticas, voltametria cíclica e de pulso diferencial, e sobre a microscopia eletrônica de varredura, que foram as técnicas utilizadas neste trabalho.

1.3.1 - Técnicas Eletroanalíticas

A eletroanalítica compreende um conjunto de métodos analíticos quantitativos que baseiam-se nas propriedades elétricas de uma solução do analito quando este está presente em uma célula eletroquímica. Envolve medidas de

parâmetros elétricos, como potencial, corrente e carga e apresenta aplicações em diversas áreas, como ambiental, industrial e biomédica⁶⁰.

As técnicas eletroanalíticas são capazes de fornecer limites de detecção baixos tanto para compostos orgânicos quanto inorgânicos e informações que caracterizam e descrevem eletroquimicamente determinados sistemas. Os métodos eletroanalíticos apresentam vantagens sobre outros tipos de métodos e uma dessas vantagens é que as medidas eletroquímicas são geralmente específicas para um estado de oxidação particular de uma substância. Outra vantagem é que sua instrumentação é relativamente barata quando comparada a outros equipamentos e técnicas⁶⁰. Essas vantagens contribuíram para o aumento da popularidade da eletroanálise.

1.3.1.1 - Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é a técnica mais utilizada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos de um composto ou sobre o eletrodo. Na voltametria cíclica, o potencial aplicado no eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo e em forma de triângulo, como apresentado na Figura 1.7.

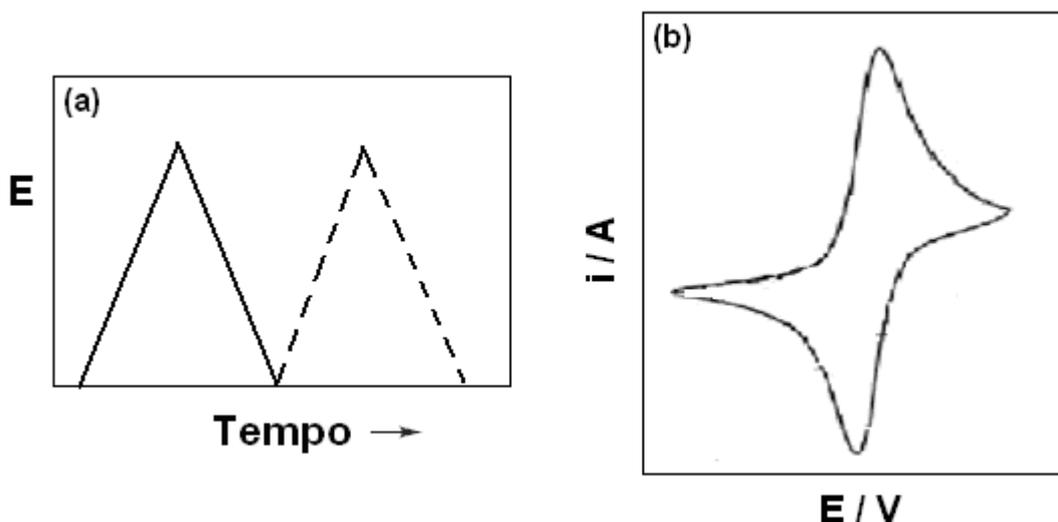


FIGURA 1.7 – Forma de aplicação do potencial na voltametria cíclica: (a) sinal de excitação e (b) corrente resultante.

O potencial aplicado parte de um valor inicial até atingir um valor limite, no qual a varredura é invertida e o caminho inverso é percorrido até atingir o potencial final, que pode ser o mesmo valor do potencial inicial ou outro valor pré-estabelecido. A varredura pode ser realizada em direção positiva ou negativa de potencial e utilizando qualquer valor de velocidade⁶⁰.

Dependendo da informação desejada, um ou múltiplos ciclos podem ser realizados. O tipo de voltamograma gerado depende do tipo de mecanismo redox que o composto sofre no eletrodo, o que faz da voltametria cíclica uma ferramenta para estudos mecanísticos⁶⁰.

1.3.1.2 - Voltametria de Pulso Diferencial

Na voltametria de pulso diferencial, pulsos de amplitude fixa sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados no eletrodo de trabalho⁶⁰. O sinal de excitação e a corrente resultante da voltametria de pulso diferencial são apresentados na Figura 1.8.

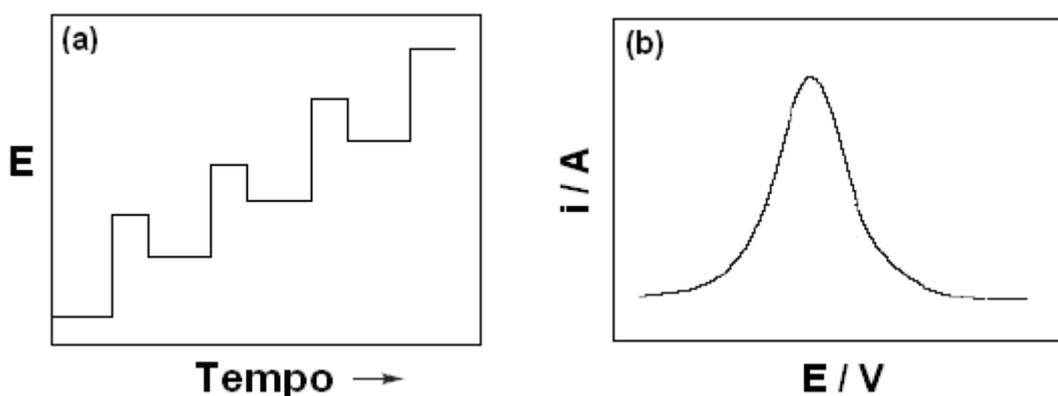


FIGURA 1.8 – Forma de aplicação do potencial na voltametria de pulso diferencial: (a) sinal de excitação e (b) corrente resultante.

A corrente é medida duas vezes, antes e depois da aplicação do pulso. A diferença das correntes é plotada em função do potencial aplicado e o voltamograma resultante é uma curva diferencial que consiste de um máximo cuja altura é diretamente proporcional à concentração do analito. Fazer duas leituras da corrente e se trabalhar com a diferença entre elas, têm como objetivo a correção da

corrente capacitiva. À medida que se aplica o pulso, ocorre um aumento da contribuição das correntes capacitiva e faradáica, porém, a corrente capacitiva decai exponencialmente com o tempo, enquanto a faradáica diminui linearmente, dessa forma, escolhendo-se um tempo apropriado para se fazer a segunda leitura, a leitura da corrente total é realizada a um valor de corrente no qual a contribuição da corrente capacitiva pode ser desprezada. Assim, obtém-se uma minimização da corrente de fundo, aumentando a sensibilidade do método⁶⁰.

1.3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que possibilita a obtenção de imagens com alta ampliação, permitindo aumentos de 300.000 vezes ou mais para a maioria dos materiais sólidos⁶¹. O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura consiste em incidir um feixe de elétrons sobre a amostra, por meio de um filamento de tungstênio, mediante a aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo. O feixe incidente interage com a superfície da amostra produzindo elétrons e fótons que são coletados por detectores adequados e convertidos em sinal de vídeo. Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição⁶². Na Figura 1.9 são apresentados os componentes principais do MEV.

A microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG) diferencia-se da microscopia eletrônica de varredura (MEV) somente no tipo de fonte de elétrons utilizada pela técnica. Os tipos de fontes mais utilizados nos microscópios eletrônicos são as de emissão termiônica, as quais incluem os filamentos de tungstênio e os de hexaborato de lantânio (LaB₆), e as de emissão de campo (FEG – field emission gun). A principal diferença entre elas está associada basicamente ao brilho que, de forma simplificada, representa a corrente de elétrons no feixe. A fonte de elétrons termiônica possui desvantagens como menor brilho e evaporação da fonte. A fonte de emissão de campo geralmente é um monocristal de tungstênio na forma de um fio com ponta extremamente fina (cerca de 100 nm ou

menos). Como a ponta do filamento é muito fina, o campo elétrico fica extremamente alto e, como resultado, tem-se uma grande emissão de elétrons e conseqüentemente, uma elevada densidade de corrente quando comparada com a do filamento de tungstênio⁶¹.

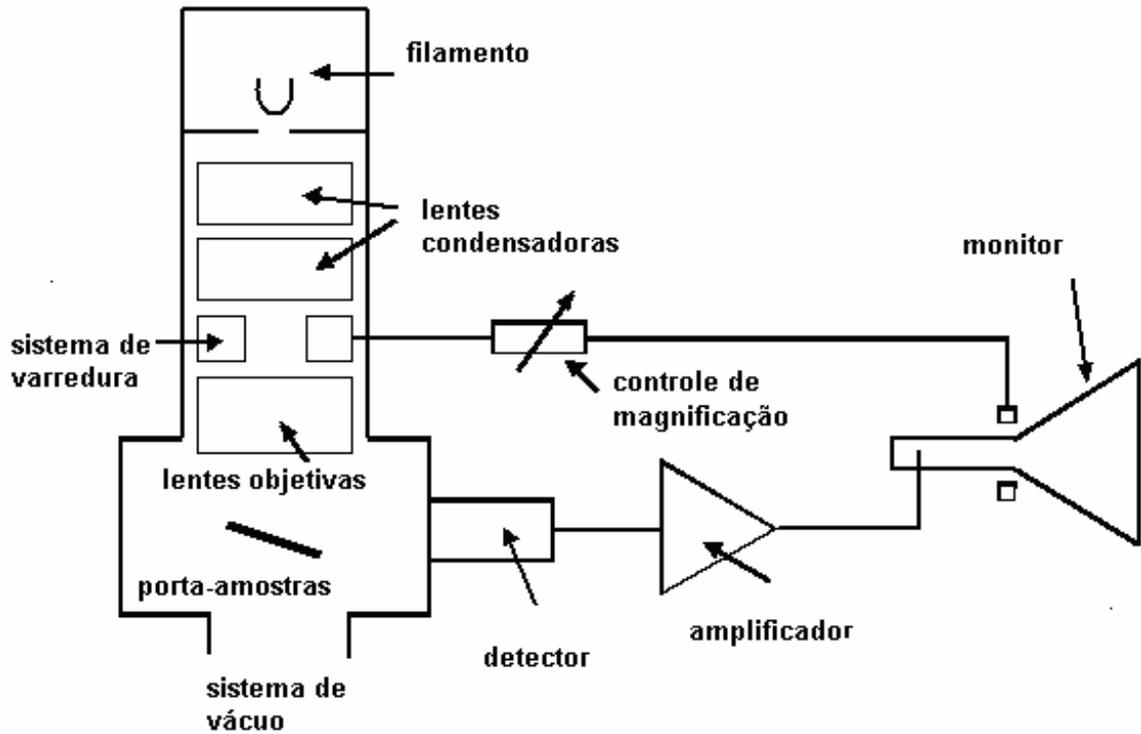


FIGURA 1.9 – Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV⁶².

Capítulo 2 – OBJETIVO

2 - Objetivo

Esta dissertação tem como objetivo desenvolver eletrodos modificados utilizando o polímero condutor polianilina para a determinação de dopamina em formulação farmacêutica. Para isso, estudou-se o comportamento de eletrodos modificados com filme eletropolimerizado de PANI sobre eletrodo de platina por meio das técnicas de voltametria cíclica e de pulso diferencial, sendo os filmes caracterizados por medidas de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo. Uma vez obtidos, os eletrodos foram avaliados com relação a resposta eletroanalítica para dopamina e utilizados na determinação de dopamina em amostras reais. Os resultados foram comparados com os obtidos utilizando um método comparativo, bem como, foram realizados testes de adição e recuperação.

Capítulo 3 – PARTE EXPERIMENTAL

3 - Parte Experimental

A seguir, serão descritos os reagentes, soluções, equipamentos, célula eletroquímica, eletrodos e os procedimentos experimentais utilizados no desenvolvimento deste projeto.

3.1 - Reagentes e Soluções

3.1.1 - Reagentes

Os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico e suas procedências estão apresentadas na Tabela 3.1. Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água purificada pelo sistema Milli-Q da Millipore® com resistividade maior ou igual a $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$. A anilina foi previamente purificada por destilação a vácuo, protegida da luz e armazenada sob refrigeração.

As amostras reais utilizadas para quantificação de dopamina foram medicamentos na forma de solução injetável, sendo que cada ampola continha 5,0 mg do princípio ativo por mL de solução.

TABELA 3.1 - Procedência dos reagentes utilizados nos experimentos

Reagentes	Fórmula Química	Procedência
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Mallinckrodt Chemicals
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Dinâmica
Ácido acético	CH_3COOH	Synth
Acetato de sódio	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$	Synth
Dihidrogenofosfato de sódio	NaH_2PO_4	Mallinckrodt A. R.
Monohidrogenofosfato de sódio	Na_2HPO_4	J. T. Baker
Hidróxido de sódio	NaOH	Synth
Ácido fosfórico	H_3PO_4	Dinâmica
Ácido bórico	H_3BO_3	B. Herzog
Cloridrato de dopamina	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$	Sigma-Aldrich

3.1.2 - Soluções

A eletropolimerização do filme de PANI sobre eletrodo de platina foi realizada utilizando uma solução contendo o monômero anilina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Para o estudo da influência do eletrólito suporte na resposta eletroquímica de dopamina foram preparadas soluções acetato, fosfato e tampão BR (Britton-Robinson) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em valores de pH num intervalo entre 4,0 e 7,0. Para o preparo das soluções acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizou-se acetato de sódio e ácido acético, as soluções fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas a partir de monohidrogenofosfato de sódio e dihidrogenofosfato de sódio e as soluções tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas utilizando-se os ácidos fosfórico, bórico e acético. O valor de pH das soluções foi ajustado com solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ durante a preparação de forma a manter a concentração em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

As soluções estoque de dopamina em concentração igual a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas sempre imediatamente antes da utilização pela solubilização da massa correspondente em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5.

3.2 - Equipamentos

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato EG&G PARC modelo 273A. As medidas voltamétricas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, confeccionada em vidro e equipada com tampa de politetrafluoretileno. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente.

As determinações dos valores de pH das soluções preparadas foram realizadas em um pHmetro Digimed, modelo DM 20.

A caracterização da superfície do filme de PANI foi realizada por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL 30.

O método comparativo utilizado para determinação de dopamina foi realizado por meio de um espectrofotômetro com arranjo linear de diodos Hewlett Packard, modelo 8452A, empregando-se uma cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico acoplada a um microcomputador.

3.3 - Eletrodos

Como eletrodo de trabalho foi utilizado um disco de platina, de área $0,0314 \text{ cm}^2$, constituído de um tarugo de platina embutido em vidro e um fio de cobre foi utilizado para o contato elétrico. Uma placa de platina foi utilizada como eletrodo auxiliar e como referência utilizou-se o eletrodo de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$). Antes da eletropolimerização dos filmes de PANI sobre os eletrodos de platina, estes foram polidos com alumina $1,0 \text{ }\mu\text{m}$ e $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ em politriz até se obter uma superfície espelhada e, em seguida, colocados em banho de ultrassom por 5 minutos em água destilada. Por fim, foi realizada a limpeza eletroquímica desses eletrodos em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando-se a técnica de voltametria cíclica em um intervalo de potencial entre $-0,2 \text{ V}$ e $+1,2 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) até se obter o perfil voltamétrico característico da platina.

3.4 - Procedimento Experimental

3.4.1 - Condições de Crescimento do Filme de PANI

Os filmes de PANI foram obtidos eletroquimicamente sobre eletrodos de platina utilizando-se uma solução contendo o monômero anilina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte⁶³. A síntese eletroquímica foi realizada por meio da técnica de voltametria cíclica, realizando-se cinco ciclos em um intervalo de potencial entre $-0,2$ e $+1,2 \text{ V}$, com velocidade de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Após a eletropolimerização, os eletrodos foram lavados com água deionizada.

3.4.2 - Caracterização Morfológica do Filme Polimérico

A caracterização morfológica do filme de PANI foi realizada por meio de micrografias obtidas com a técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, realizadas com filme de PANI eletropolimerizado em placa de silício recoberta com platina, sendo que as condições de eletropolimerização do filme foram as mesmas citadas anteriormente. As medidas de FEG foram realizadas utilizando-se um filme recém polimerizado.

3.4.3 - Estudo do Perfil Voltamétrico do Eletrodo de Platina Modificado com PANI na Presença de Dopamina

Estudos eletroquímicos da oxidação e redução de dopamina foram realizados por meio das técnicas de voltametria cíclica (CV) e voltametria de pulso diferencial (DPV) utilizando-se o eletrodo de Pt/PANI.

O estudo das melhores condições para análises de dopamina foi realizado avaliando-se parâmetros como eletrólito suporte, pH do meio, pré-tratamento do eletrodo e parâmetros da técnica de DPV, como velocidade de varredura, amplitude de pulso e incremento de pulso. O estudo dos parâmetros foi realizado por meio da técnica de voltametria de pulso diferencial. Os eletrólitos suporte avaliados foram soluções fosfato, acetato e tampão BR 0,1 mol L⁻¹ em valores de pH no intervalo entre 4,0 e 7,0.

As medidas foram realizadas em um intervalo de potencial entre -0,2 e +0,6 V e as soluções foram borbulhadas com gás nitrogênio por cerca de 5 minutos antes da realização de cada medida.

3.4.4 - Determinação de Dopamina em Amostra Farmacêutica

Para avaliar o desempenho analítico do eletrodo de Pt modificado com filme de polianilina determinou-se a concentração de dopamina na formulação farmacêutica utilizando-se o método da adição múltipla de padrão e a técnica de voltametria de pulso diferencial.

3.4.5 - Método Comparativo para Determinação de Dopamina

Um método comparativo para a determinação de dopamina foi realizado utilizando-se a técnica de espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta-visível. O método foi adaptado tendo como base o método descrito na Farmacopéia Espanhola⁶⁴ que determina a absorbância de dopamina diretamente em 280 nm. O método baseou-se na construção de uma curva analítica para dopamina a partir da concentração de DA em função das absorbâncias obtidas dos espectros que foram realizados em um intervalo de comprimento de onda entre 240 e 320 nm.

Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 - Resultados e Discussão

A seguir serão apresentados os resultados obtidos com o crescimento eletroquímico do filme de PANI sobre eletrodo de platina, as respostas eletroquímicas desse eletrodo para a determinação de dopamina e os resultados obtidos utilizando-se o método comparativo.

4.1 - Perfil Voltamétrico Característico da Platina

Antes da eletropolimerização do filme de PANI sobre o eletrodo de platina, foi realizada a limpeza eletroquímica do eletrodo em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ por meio da técnica de voltametria cíclica, obtendo-se o perfil voltamétrico característico da platina, como pode-se observar na Figura 4.1.

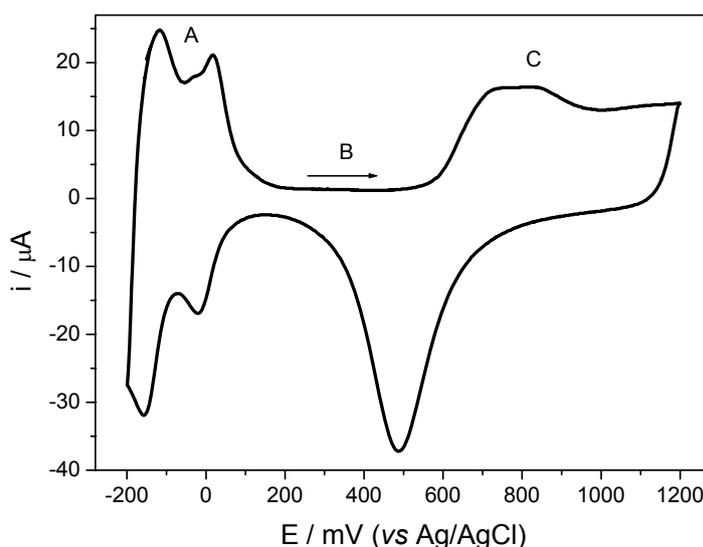


FIGURA 4.1 - Voltamograma cíclico da platina em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,3 \text{ V s}^{-1}$.

O voltamograma cíclico do eletrodo de Pt apresentou as três regiões características da platina⁶⁵, como pode ser observado na figura sendo que na região A, apresentada no intervalo de potencial entre $-0,2$ e $+0,15 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, ocorrem os processos de adsorção de hidrogênio atômico formado pela redução dos íons H^+ presentes na solução (varredura catódica) e de oxidação do hidrogênio adsorvido

(varredura anódica). Na região B, intervalo de potencial entre 0,15 e 0,6 V vs. Ag/AgCl, o eletrodo apresenta comportamento idealmente polarizável, tendo, portanto, correntes capacitivas. E a região C, no intervalo de potencial entre 0,6 e 1,2 V vs. Ag/AgCl, corresponde ao processo de oxidação da platina seguido da dissociação da água e adsorção de espécies contendo oxigênio sobre o eletrodo. Assim, o pico que inicia em torno de 0,6 V vs. Ag/AgCl corresponde ao primeiro estágio de oxidação da platina, ou seja, a adsorção da espécie OH. E o acentuado pico catódico em torno de 0,5 V vs. Ag/AgCl indica que a platina se reduz totalmente ao final desse pico, mostrando que o processo de oxidação da platina não é reversível, diferentemente do processo de adsorção de hidrogênio. A obtenção deste perfil era o indicativo de que o eletrodo estava limpo e pronto para a sua utilização.

4.2 - Crescimento do Filme de PANI

Na Figura 4.2 são apresentados os cinco voltamogramas cíclicos obtidos durante a eletropolimerização da PANI sobre a platina obtendo-se um filme homogêneo e aderente à superfície do eletrodo, sendo a voltametria realizada em solução de anilina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

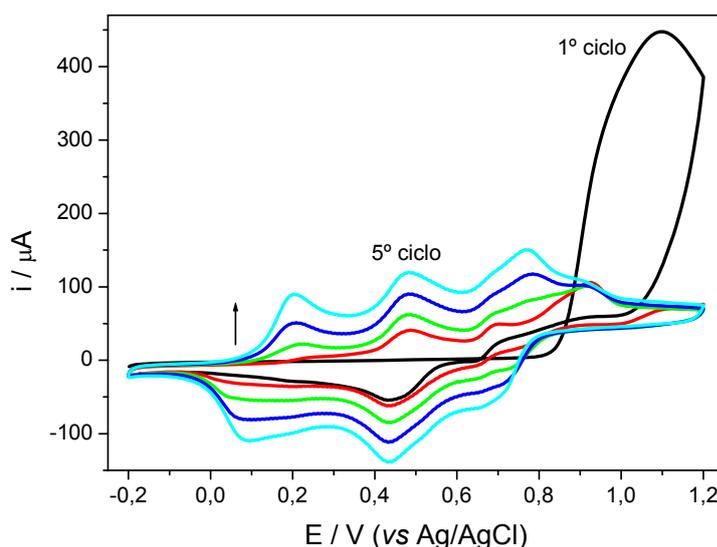


FIGURA 4.2 - Voltamogramas cíclicos do crescimento do filme de PANI sobre eletrodo de platina. Solução de anilina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, 5 ciclos, $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

No primeiro ciclo, realizado em direção a potenciais mais positivos, o pico anódico irreversível em torno de 1,1 V corresponde à oxidação da anilina com a formação dos cátions radicais e está relacionado ao crescimento do filme polimérico. Nos ciclos subseqüentes, a oxidação da anilina ocorre em potenciais mais baixos devido ao efeito catalítico da PANI e observa-se o surgimento de três pares de picos redox. O primeiro par redox em torno de 0,2 V é atribuído à transição da PANI entre as formas leucoesmeraldina e esmeraldina. O par redox intermediário, em torno de 0,5 V, é atribuído a reações redox da *p*-benzoquinona. E o par redox em torno de 0,8 V corresponde à transição da PANI entre as formas leucoesmeraldina e pernigranilina^{66,67}. O aumento da intensidade de corrente dos picos redox observado a cada ciclo sucessivo é devido ao crescimento do filme em cada ciclo.

4.3 - Caracterização Morfológica do Filme de PANI

Na Figura 4.3 é apresentada uma micrografia do filme de PANI, eletropolimerizado sobre placa de silício recoberta com platina, obtida por FEG. Por meio da análise da morfologia do filme observa-se que este apresenta estrutura granular e fibrilar, característica da PANI eletropolimerizada^{6,68}.

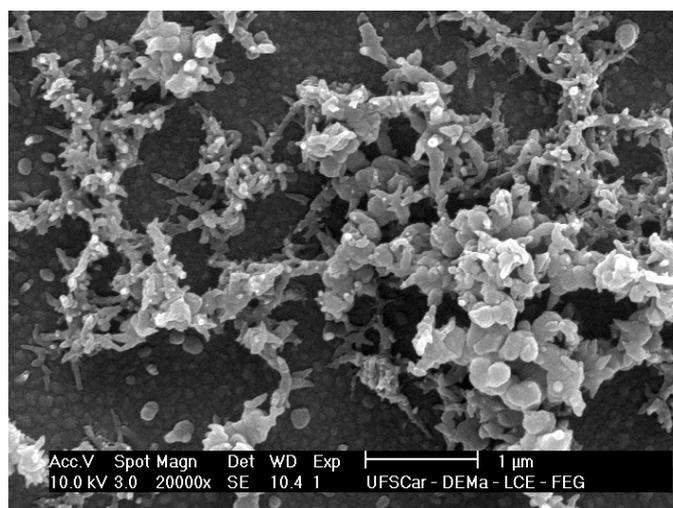


FIGURA 4.3 - Micrografia da PANI sobre eletrodo de platina. Condições de síntese: anilina 0,1 mol L⁻¹ em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹, $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, 5 ciclos.

4.4 - Resposta Eletroquímica da PANI em Solução de Dopamina

Após obtenção do filme de PANI sobre o eletrodo de platina realizou-se um estudo preliminar da resposta de oxidação e redução da dopamina sobre a superfície eletródica para verificar a possibilidade de aplicação do eletrodo proposto para análises de DA.

Nesse estudo foram realizadas medidas de voltametria cíclica utilizando-se o eletrodo de Pt/PANI em meio contendo solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 e dopamina $1,6 \text{ mmol L}^{-1}$.

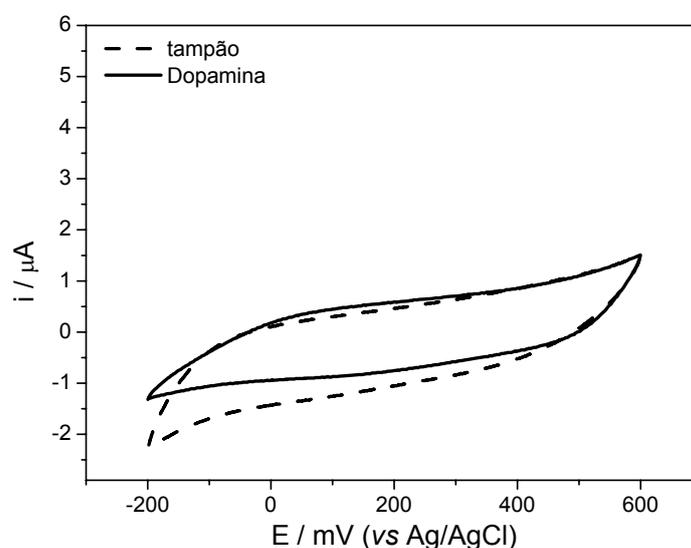


FIGURA 4.4 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de Pt/PANI em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 e na presença de dopamina $1,6 \text{ mmol L}^{-1}$. Voltamogramas obtidos sem a realização do pré-tratamento catódico do eletrodo. Condição: $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Na Figura 4.4 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos nesse estudo. Observa-se que nenhum processo de oxidação ou redução da dopamina na superfície do eletrodo foi obtido. Estudos realizados utilizando-se eletrodo modificado com o polímero condutor poli(1-aminoantraceno)⁵⁶ mostraram a obtenção de resposta eletroquímica da dopamina após a realização de um pré-tratamento catódico do eletrodo. Portanto, realizou-se um estudo para avaliar o

efeito do pré-tratamento catódico do eletrodo de PANI sobre a resposta eletroquímica da dopamina.

4.5 - Estudo do Efeito do Pré-tratamento Catódico na Resposta Eletroquímica do Eletrodo de Pt/PANI

O efeito do pré-tratamento catódico realizado com o eletrodo de PANI na resposta da oxidação e redução eletroquímica da dopamina, que consistiu na aplicação de um potencial de $-0,7$ V por 3 s no eletrodo antes da realização de cada medida voltamétrica, foi estudado pelas técnicas de voltametria cíclica e de pulso diferencial. Na Figura 4.5 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos em solução de dopamina em meio de tampão fosfato antes e após a realização do pré-tratamento catódico do eletrodo.

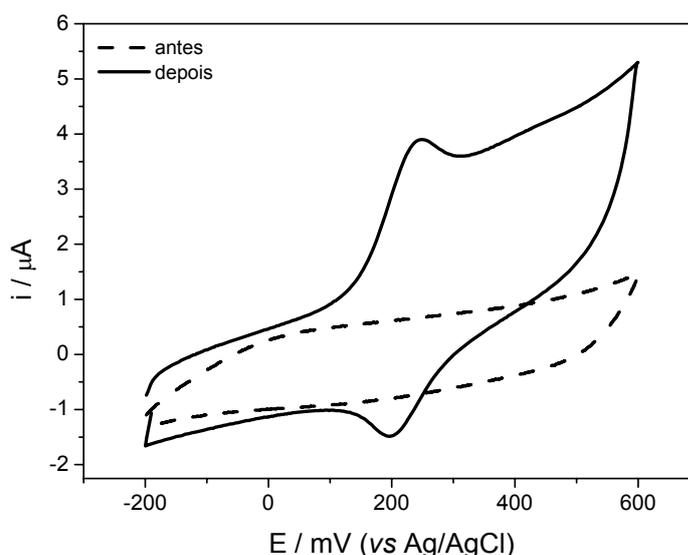


FIGURA 4.5 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de Pt/PANI em solução de dopamina $1,6 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 antes e depois do pré-tratamento catódico do eletrodo. Condição: $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Após a realização do pré-tratamento catódico do eletrodo, observa-se na Figura 4.5 que o eletrodo de Pt/PANI apresentou resposta de oxidação e redução

para dopamina. O processo de oxidação iniciou-se em torno de 0,10 V e atingiu um máximo em torno de 0,24 V.

Os voltamogramas cíclicos obtidos em solução de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6,5 antes e após a realização do pré-tratamento catódico do eletrodo são apresentados na Figura 4.6.

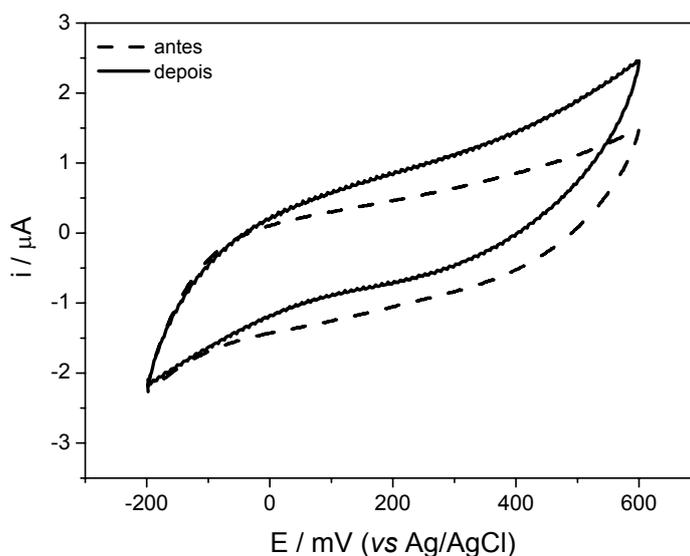


FIGURA 4.6 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de Pt/PANI em solução de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6,5 antes e depois do pré-tratamento catódico do eletrodo. Condição: $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Pode-se observar, na Figura 4.6, que o pré-tratamento catódico do eletrodo de Pt/PANI aumentou sensivelmente a intensidade de corrente obtida em meio de solução tampão fosfato.

Na Figura 4.7 são apresentados os voltamogramas de pulso diferencial obtidos em solução de dopamina em meio de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ antes e após a realização do pré-tratamento catódico do eletrodo de PANI.

Como pode ser observado na Figura 4.7, o eletrodo de Pt/PANI, após a realização do pré-tratamento, apresentou resposta de oxidação da dopamina, confirmando os resultados obtidos por voltametria cíclica. A DA apresentou um processo de oxidação em torno de 0,178 V.

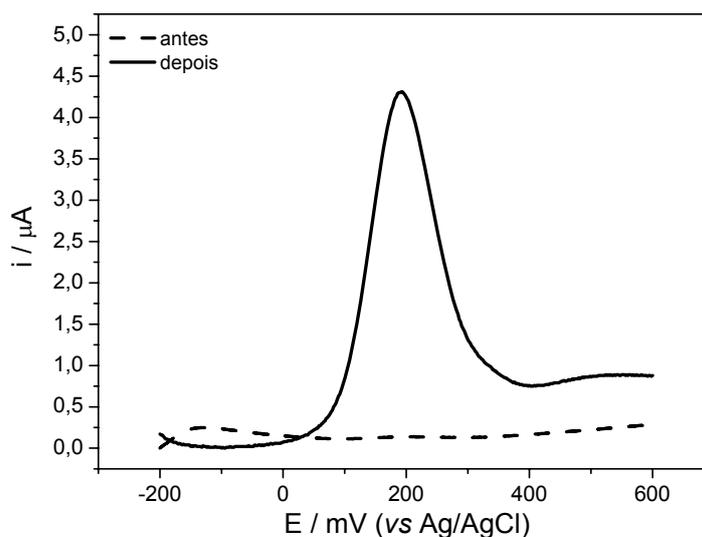


FIGURA 4.7 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de Pt/PANI em solução de dopamina $1,6 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 antes e depois do pré-tratamento catódico do eletrodo. Condições: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_i = 2 \text{ mV}$.

Como os estudos anteriores foram realizados em meio de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 e nesse valor de pH a dopamina está carregada positivamente⁶⁹, realizou-se um estudo para verificar se o pré-tratamento catódico do eletrodo poderia estar levando a uma pré-concentração da DA na superfície eletródica. Como uma forma de checar se este efeito estaria acontecendo, realizou-se um experimento no qual o pré-tratamento catódico foi realizado em solução contendo somente o tampão. Após a aplicação do pré-tratamento a DA foi adicionada e, em seguida, foi realizada a medida voltamétrica. Na Figura 4.8 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos em soluções tampão fosfato sem dopamina e após a adição de dopamina, ambos obtidos após o pré-tratamento catódico do eletrodo de PANI ter sido realizado em solução tampão fosfato.

Os resultados obtidos nesse estudo (Figura 4.8) são similares aos obtidos quando o pré-tratamento do eletrodo foi realizado com a dopamina em solução (Figura 4.5). Isso indica que a resposta eletroquímica da DA obtida com o pré-tratamento catódico do eletrodo não é devido à pré-concentração da dopamina

na superfície eletródica. Portanto, a partir deste estudo, todas as medidas eletroquímicas foram realizadas com o pré-tratamento catódico do eletrodo.

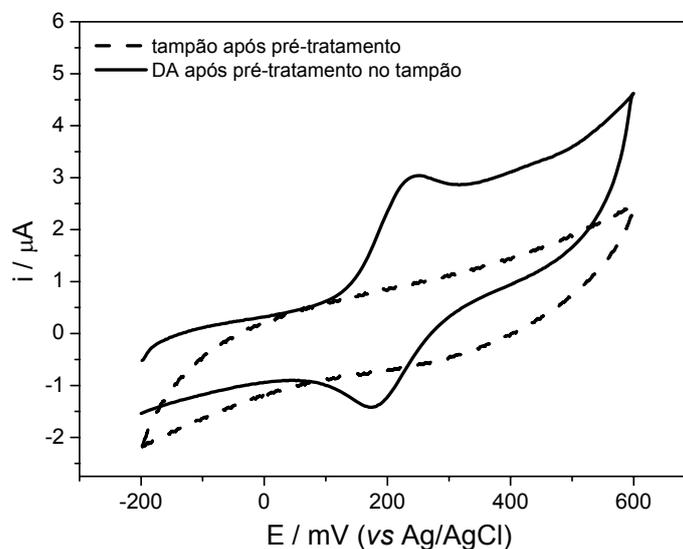


FIGURA 4.8 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de Pt/PANI em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 e na presença de dopamina $1,6 \text{ mmol L}^{-1}$. Voltamogramas obtidos após pré-tratamento catódico do eletrodo. Condição: $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Essa diferença entre os resultados obtidos antes e após o pré-tratamento do eletrodo pode ser atribuída às propriedades físicas e químicas da PANI. A aplicação de um potencial de $-0,7 \text{ V}$ ao eletrodo de PANI pode modificar estas propriedades, levando a variações tanto na condutividade quanto na estrutura do polímero bem como nas propriedades redox^{70,71} e, conforme observa-se neste trabalho, as propriedades eletrocatalíticas da PANI também podem variar com a aplicação do potencial de pré-tratamento. Esta propriedade é extremamente interessante uma vez que não se encontrou na literatura nenhuma referência a este tipo de efeito. Há na literatura trabalhos em que avalia-se a influência da aplicação de pré-tratamentos catódicos mas somente na resposta redox do polímero em eletrólito suporte inerte, não sendo encontrados trabalhos em que a influência seja avaliada sobre a propriedade eletrocatalítica do polímero. Grande parte dos

trabalhos encontrados na literatura sobre o estudo da influência do pré-tratamento catódico foi realizada com o polipirrol^{70,71}.

Alguns trabalhos com eletrodos modificados com os principais polímeros condutores como PANI e PPY, citados na literatura, apresentam resposta eletroquímica para a dopamina utilizando-se ou a incorporação de espécies eletroativas formando compósitos ou por meio de uma modificação drástica no polímero. No caso do polipirrol foi realizada uma etapa de pré-tratamento anódico que levou à superoxidação do polímero^{55,72}. A superoxidação do PPY leva a uma mudança drástica no polímero de tal forma que o polímero perde as suas propriedades redox podendo ocorrer a quebra de ligações. Os trabalhos utilizando a PANI envolvem a incorporação de espécies ativas na matriz polimérica como partículas metálicas ou óxidos que são os responsáveis pela resposta eletroquímica para DA^{57,58,73}. Neste trabalho, para a obtenção de resposta eletroquímica da DA não foi necessária a superoxidação do filme de PANI nem a introdução de espécies na matriz polimérica, foi necessário somente o pré-tratamento catódico do eletrodo.

4.6 - Estudo da Influência do Eletrólito Suporte na Resposta Eletroquímica para Dopamina com Eletrodo de Pt/PANI

O estudo da influência do eletrólito suporte na resposta eletroquímica da dopamina foi realizado por meio da técnica de voltametria de pulso diferencial em solução de DA 1,0 mmol L⁻¹ utilizando-se como eletrólitos suporte soluções acetato, fosfato e tampão BR 0,1 mol L⁻¹ em valores de pH entre 4,0 e 7,0.

Na Figura 4.9 são apresentados os voltamogramas de pulso diferencial obtidos em solução de dopamina em meio de solução acetato 0,1 mol L⁻¹ nos diferentes valores de pH estudados.

Analisando-se a Figura 4.9 é possível observar o surgimento de picos em torno de 200 mV em valores de pH iguais a 4,0 e 5,0 que não correspondem a resposta de oxidação da dopamina, pois esses picos também são observados nas respostas dos brancos. Portanto, em meio de solução acetato observa-se que o eletrodo de Pt/PANI não apresentou resposta para a oxidação da dopamina em nenhum valor de pH estudado.

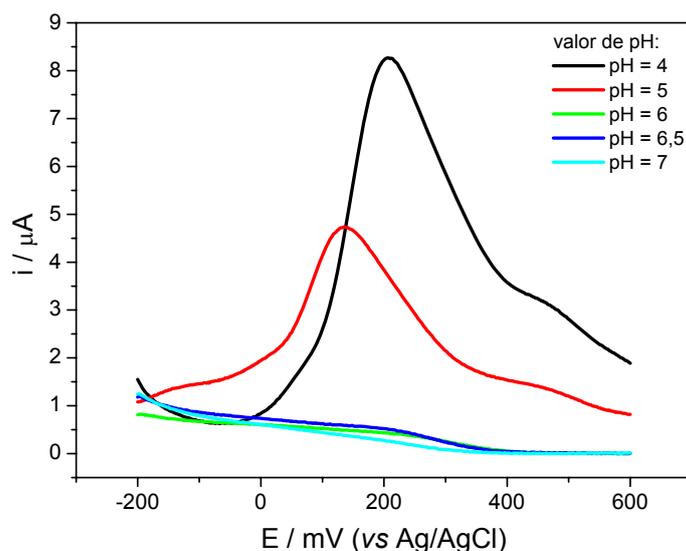


FIGURA 4.9 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de Pt/PANI na presença de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de solução acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes valores de pH. Condições: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_i = 2 \text{ mV}$.

Os voltamogramas de pulso diferencial obtidos em solução de dopamina em meio de solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos diferentes valores de pH estudados são apresentados na Figura 4.10.

Observa-se, na Figura 4.10, que em meio de solução tampão BR o eletrodo de Pt/PANI apresentou resposta eletroquímica para dopamina em todos os valores de pH estudados. À medida que a acidez do meio diminui, um deslocamento do potencial de pico para valores mais negativos e uma diminuição da intensidade de corrente dos picos de oxidação da dopamina são observados. Os valores de corrente e potencial de pico para a oxidação da dopamina em meio de solução tampão BR obtidos nos diferentes valores de pH são apresentados na Tabela 4.1. O maior valor de corrente obtido foi de $5,14 \text{ } \mu\text{A}$ em pH 4,00, sendo no entanto, o valor mais positivo de potencial.

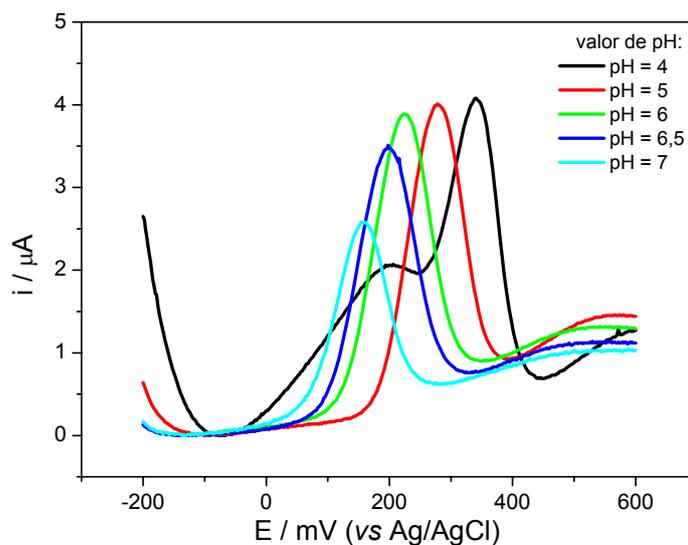


FIGURA 4.10 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de Pt/PANI na presença de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes valores de pH. Condições: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_i = 2 \text{ mV}$.

TABELA 4.1 - Valores de corrente e potencial de pico extraídos dos voltamogramas de pulso diferencial utilizando-se o eletrodo de Pt/PANI em solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de DA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ nos diferentes valores de pH estudados

pH	$\Delta i / \mu\text{A}$	E_p / V
4,00	5,14	0,340
5,00	4,63	0,278
6,00	4,24	0,224
6,50	3,83	0,198
7,00	2,86	0,156

Na Figura 4.11 são apresentados os voltamogramas de pulso diferencial obtidos em solução de dopamina em meio de solução fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos diferentes valores de pH estudados.

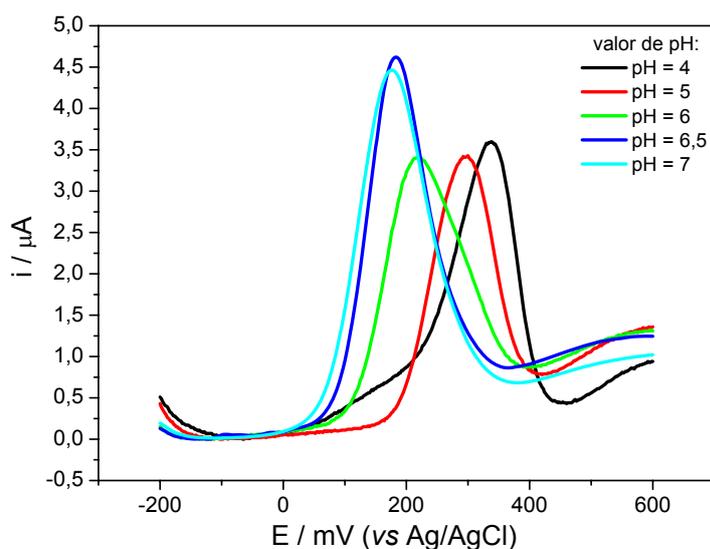


FIGURA 4.11 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de Pt/PANI na presença de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de solução fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes valores de pH. Condições: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_i = 2 \text{ mV}$.

Na Figura 4.11, observa-se que em meio de solução fosfato o eletrodo de Pt/PANI apresentou resposta eletroquímica para dopamina em todos os valores de pH estudados. À medida que a acidez do meio diminui, observa-se um deslocamento do potencial de pico para valores mais baixos. Na Tabela 4.2 são apresentados os valores de corrente e potencial de pico para a oxidação da dopamina em meio de solução fosfato obtidos nos diferentes valores de pH.

Em meio contendo solução fosfato os picos de oxidação da dopamina apresentaram maiores valores de intensidade de corrente quando comparados com os obtidos em meio de tampão BR, como pode ser observado comparando as Tabelas 4.1 e 4.2. A análise dos dados da Tabela 4.2 indica que o maior valor de intensidade de corrente para a oxidação da dopamina foi obtido em valor de pH igual a 6,5, o qual foi selecionado como o pH ótimo para a determinação de dopamina. Portanto, solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em valor de pH igual a 6,5 foi o eletrólito suporte utilizado nos demais experimentos.

TABELA 4.2 - Valores de corrente e potencial de pico extraídos dos voltamogramas de pulso diferencial utilizando-se o eletrodo de Pt/PANI em solução fosfato 0,1 mol L⁻¹ na presença de DA 1,0 mmol L⁻¹ em diferentes valores de pH

pH	$\Delta i / \mu\text{A}$	E_p / V
4,00	4,77	0,338
5,00	3,81	0,300
6,00	3,77	0,218
6,50	5,01	0,184
7,00	4,81	0,178

A Figura 4.12 apresenta o gráfico de potencial de pico da oxidação da dopamina em função do valor do pH do meio para o tampão fosfato.

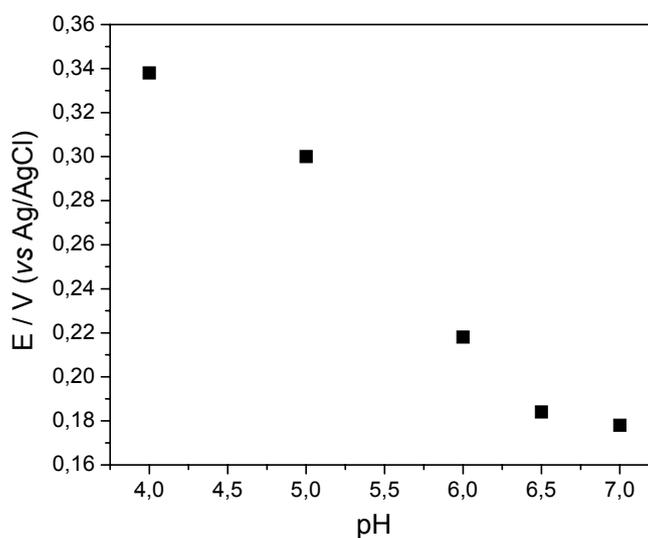
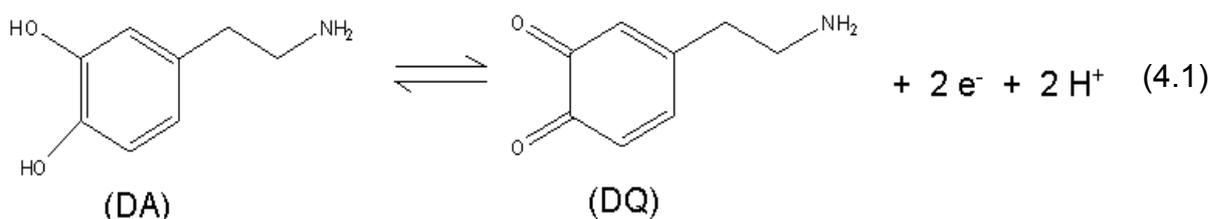


FIGURA 4.12 - Resposta potenciométrica em função do valor do pH do meio obtida com o eletrodo de Pt/PANI em solução de DA 1,0 mmol L⁻¹ em meio de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹.

O potencial de pico da oxidação da dopamina apresentou uma variação linear com o aumento do pH, como observado na Figura 4.12. A relação linear entre

potencial de pico anódico e pH apresentou um coeficiente de correlação igual a 0,9853 e uma inclinação de -0,0587 V por unidade de pH, o que indica que o número de elétrons transferidos é igual ao número de prótons no processo de oxidação, calculado a partir da equação $\Delta E_p/\Delta \text{pH} = -0,059 (n\text{H}^+/ne^-)^{45}$. O que é esperado para a oxidação da dopamina, uma vez que a reação de oxidação da dopamina para dopaminoquinona ocorre com a transferência de dois elétrons e dois prótons, conforme a Equação 4.1⁴⁵.



4.7 - Estudo do Potencial Aplicado no Pré-tratamento do Eletrodo de Pt/PANI

A influência do potencial aplicado no pré-tratamento do eletrodo de PANI na resposta eletroquímica da dopamina foi investigada. Esse estudo foi realizado por meio da técnica de voltametria de pulso diferencial com o eletrodo de Pt/PANI em solução de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, variando-se o potencial aplicado no pré-tratamento do eletrodo. O potencial aplicado foi estudado num intervalo entre 0 e -0,8 V, +0,1 e +0,3 V, sendo que cada potencial foi aplicado durante 3 s em um filme de PANI novo.

Na Figura 4.13 são apresentados os voltamogramas de pulso diferencial obtidos em solução de dopamina em meio de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 após a aplicação de diferentes valores de potencial por 3 s durante o pré-tratamento do eletrodo de Pt/PANI. Os valores de corrente de pico referentes ao processo de oxidação da dopamina obtidos desses voltamogramas são apresentados na Tabela 4.3.

Analisando-se os dados da Tabela 4.3, observa-se que o maior valor de intensidade de corrente de pico anódico foi obtido quando se aplicou o potencial de -0,7 V no pré-tratamento do eletrodo. Portanto, todos os demais experimentos

foram realizados com a aplicação de um potencial de $-0,7$ V por 3 s no eletrodo antes da realização de cada medida voltamétrica.

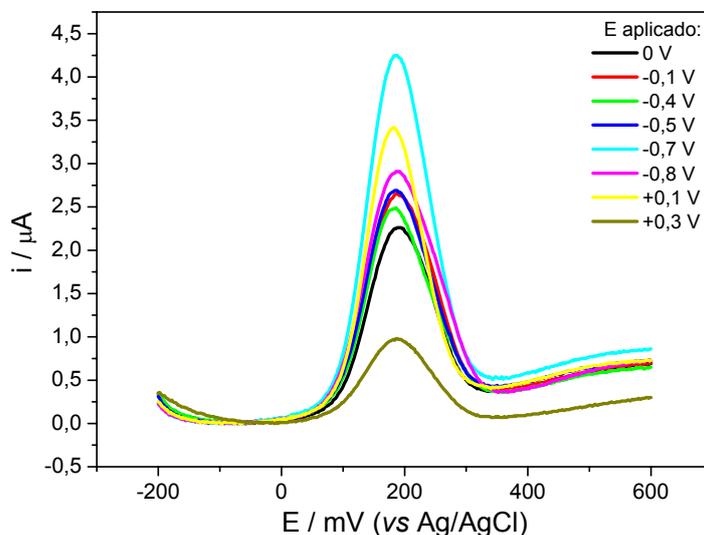


FIGURA 4.13 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em solução de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 em diferentes potenciais aplicados no pré-tratamento do eletrodo. Condições: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_i = 2 \text{ mV}$.

TABELA 4.3 - Valores de corrente de pico anódico obtidos após a aplicação de diferentes potenciais no pré-tratamento do eletrodo de Pt/PANI

$E_{\text{APLICADO}} / \text{V}$	$\Delta i_{\text{P}} / \mu\text{A}$
0,00	2,13
- 0,10	2,87
- 0,40	2,51
- 0,50	2,52
- 0,70	4,24
- 0,80	3,34
+ 0,10	3,10
+ 0,30	0,95

4.8 - Avaliação dos Parâmetros da Técnica de Voltametria de Pulso Diferencial para Determinação de Dopamina

Os parâmetros da técnica de voltametria de pulso diferencial foram avaliados a fim de se obter a melhor resposta para a determinação de dopamina utilizando-se o eletrodo de Pt/PANI. Inicialmente avaliou-se a velocidade de varredura, no intervalo entre 2 e 20 mV s^{-1} , sendo que os parâmetros amplitude e incremento de pulso foram mantidos constantes e iguais a 50 mV e 2 mV, respectivamente.

Na Figura 4.14 são apresentados os voltamogramas de pulso diferencial obtidos em solução de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 para as diferentes velocidades estudadas.

Observa-se, na Figura 4.14, um aumento da intensidade de corrente de pico com o aumento da velocidade de varredura, até a velocidade de 7 mV s^{-1} . Em velocidades maiores, 15 e 20 mV s^{-1} , não se observa variação significativa de intensidade de corrente e para a velocidade de 20 mV s^{-1} o aparecimento de ruídos na análise foi detectado. A velocidade de 10 mV s^{-1} apresentou intensidade de corrente de pico anódico um pouco menor que a obtida em velocidade de 7 mV s^{-1} . Porém, na velocidade de 10 mV s^{-1} obteve-se o menor desvio entre as medidas. Assim, a velocidade de varredura foi fixada em 10 mV s^{-1} no decorrer dos experimentos.

A medida da amplitude de pulso foi estudada num intervalo de 10 a 150 mV, mantendo-se o incremento de pulso igual a 2 mV e a velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1} . Na Figura 4.15 são apresentados os voltamogramas de pulso diferencial obtidos em solução de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para os diferentes valores de amplitude de pulso estudados.

Na análise dos resultados da Figura 4.15, observa-se um aumento na intensidade de corrente de pico anódico com o aumento da amplitude de pulso, porém, verifica-se um alargamento dos picos e maior deslocamento da linha base. Optou-se, então, por utilizar uma amplitude de pulso igual a 50 mV, por apresentar um alto valor de intensidade de corrente de pico e menor deslocamento da linha base quando comparada com as demais.

Por fim, estudou-se a influência do incremento de pulso na corrente de pico no intervalo de 1 a 10 mV. Na Figura 4.16 é apresentado o efeito da variação do

incremento nas correntes de pico, mantendo-se constantes os parâmetros velocidade de varredura e amplitude de pulso e iguais a 10 mV s^{-1} e 50 mV , respectivamente.

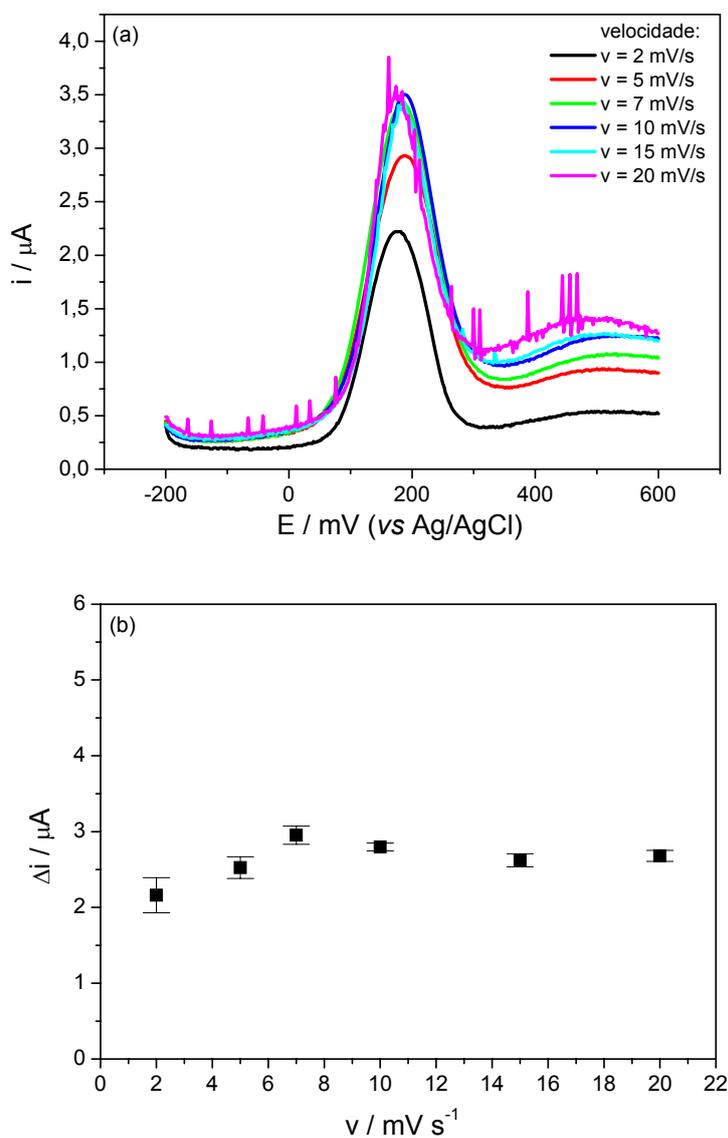


FIGURA 4.14 - (a) Voltamogramas de pulso diferencial de uma solução de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 em diferentes valores de velocidade de varredura e (b) gráfico de Δi em função da v para o pico de oxidação da DA. Condições: $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_i = 2 \text{ mV}$.

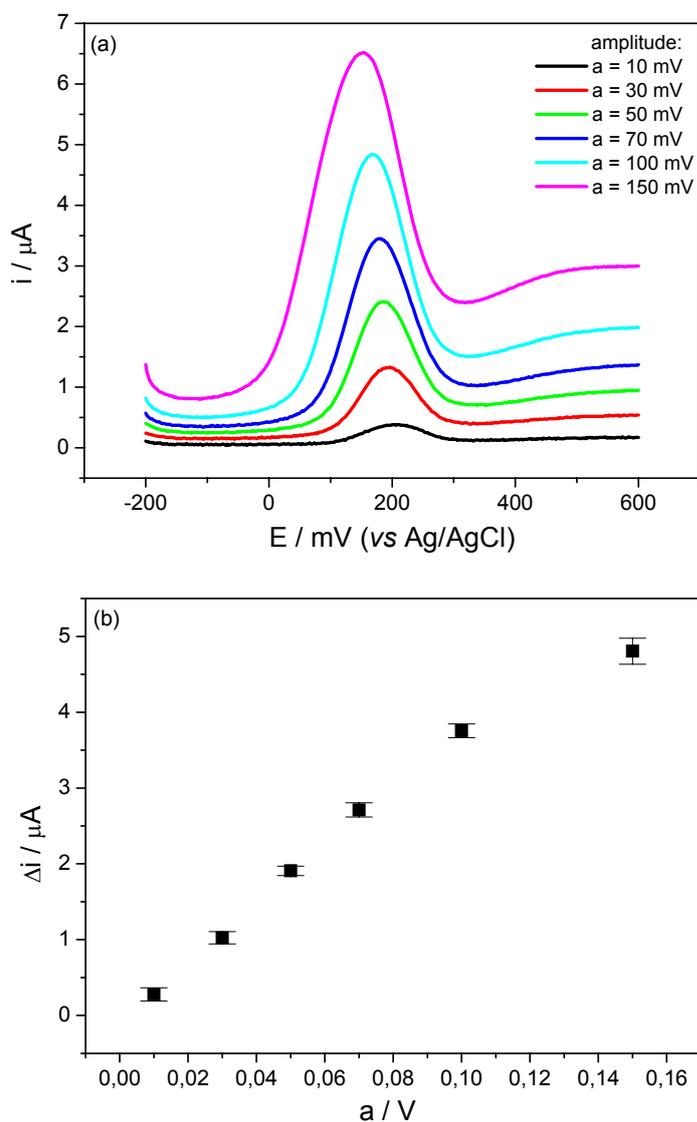


FIGURA 4.15 - (a) Voltamogramas de pulso diferencial de uma solução de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 em diferentes valores de amplitude de pulso e (b) gráfico de Δi em função de a para o pico de oxidação da DA. Condições: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e $\Delta E_i = 2 \text{ mV}$.

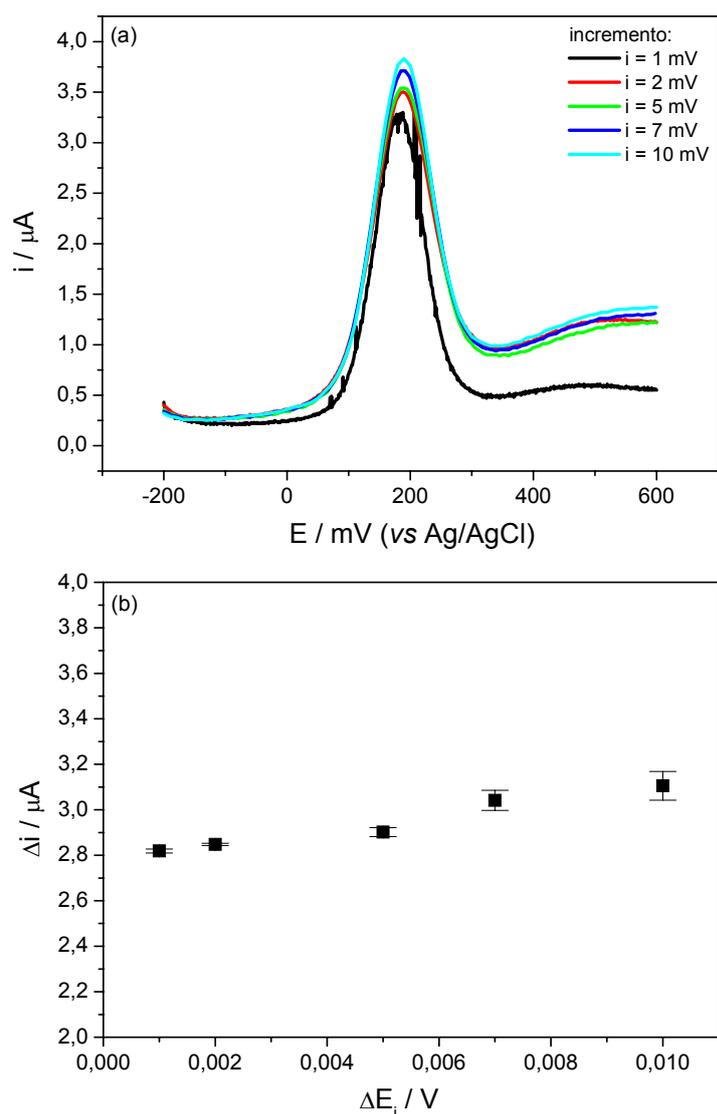


FIGURA 4.16 - (a) Voltamogramas de pulso diferencial de uma solução de dopamina 1,0 mmol L⁻¹ em meio de solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6,5 em diferentes valores de incremento de pulso e (b) gráfico de Δi em função de ΔE_i para o pico de oxidação da DA. Condições: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e $a = 50 \text{ mV}$.

Observa-se, na Figura 4.16, o surgimento de ruídos na análise realizada com o incremento de pulso igual a 1 mV e acima deste valor nenhum ruído foi observado. Assim, optou-se por utilizar um incremento de pulso igual a 2 mV por apresentar um alto valor de intensidade de corrente de pico anódico e um menor desvio entre as medidas.

4.9 - Estudo da Repetibilidade do Eletrodo de Pt/PANI

A repetibilidade da resposta do eletrodo de Pt/PANI foi estudada por meio da técnica de voltametria cíclica, medindo-se a intensidade das correntes de pico anódico de uma solução de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 para dez medidas, como apresentado na Figura 4.17. Todas as dez medidas foram realizadas com o mesmo eletrodo, não sendo necessário renovar eletroquimicamente a superfície do eletrodo, e com a aplicação do pré-tratamento catódico no eletrodo antes de cada medida.

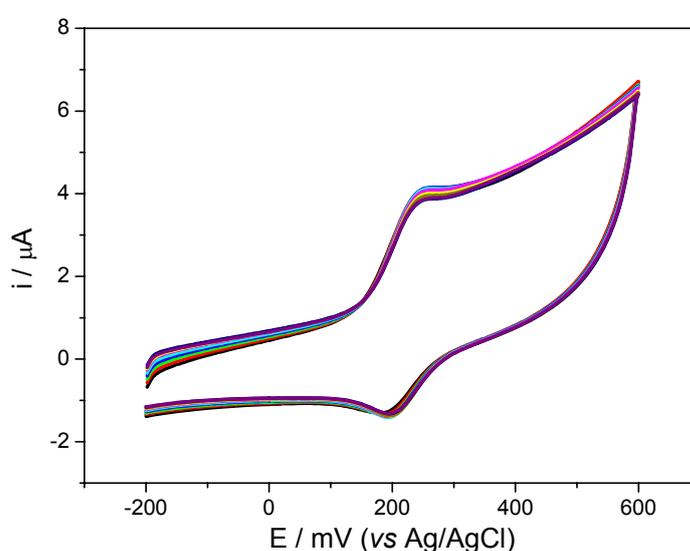


FIGURA 4.17 - Voltamogramas cíclicos da repetibilidade da resposta do eletrodo de Pt/PANI para solução de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5. Condições: pré-tratamento catódico do eletrodo em todos os 10 ciclos e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Os valores de intensidade de corrente de pico anódico das dez medidas (Figura 4.17) apresentaram um desvio padrão relativo igual a 2,68%, o que mostra a boa repetibilidade do eletrodo para a determinação de dopamina quando se realiza o pré-tratamento catódico do eletrodo antes de cada medida voltamétrica.

Foi realizado um estudo com o objetivo de avaliar a influência do pré-tratamento catódico na repetibilidade da resposta para DA. Neste caso aplicou-se o pré-tratamento no eletrodo somente antes da primeira medida, sendo em seguida

realizadas 10 varreduras consecutivas em solução de dopamina. Na Figura 4.18 são apresentadas a primeira e a décima voltametria e observa-se uma diminuição significativa da intensidade da corrente do pico anódico. Esses resultados indicam que o pré-tratamento catódico do eletrodo provoca uma modificação na propriedade eletrocatalítica do filme polimérico que se mantém, apesar da diminuição dos valores de corrente obtidos, indicando que o filme possui um efeito de memória.

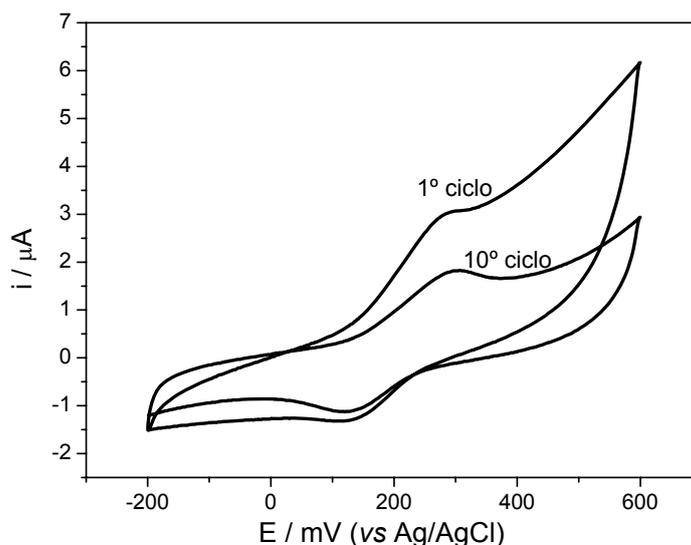


FIGURA 4.18 - Voltamogramas cíclicos da repetibilidade da resposta do eletrodo de Pt/PANI para solução de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5. Condições: pré-tratamento catódico do eletrodo somente no 1º ciclo e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Na Figura 4.19 são apresentados os dez voltamogramas de pulso diferencial obtidos no estudo da repetibilidade da resposta do eletrodo de Pt/PANI para solução de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5. As dez medidas foram realizadas com a aplicação do pré-tratamento catódico no eletrodo antes de cada medida.

Os valores de intensidade de corrente do pico anódico das dez medidas (Figura 4.19) apresentaram um desvio padrão relativo igual a 2,80%. Esses resultados obtidos por voltametria de pulso diferencial confirmam que com o pré-tratamento catódico do eletrodo se obtém resposta reprodutível para a dopamina.

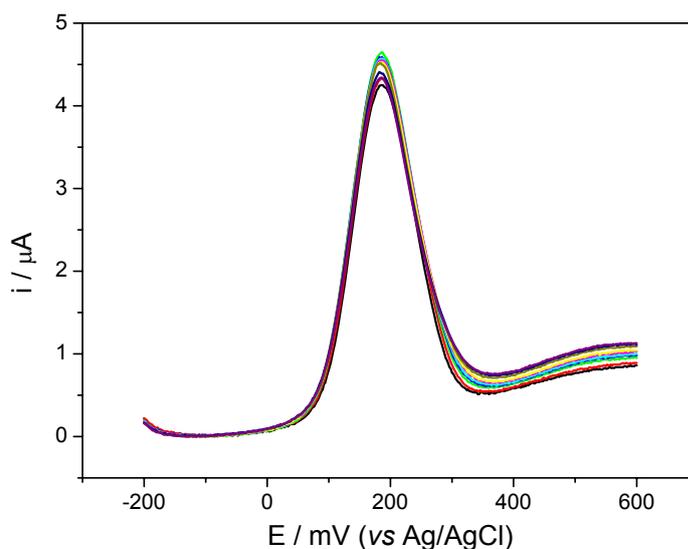


FIGURA 4.19 - Voltamogramas de pulso diferencial da repetibilidade da resposta do eletrodo de Pt/PANI para solução de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5. Condições: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_i = 2 \text{ mV}$.

4.10 - Propriedade Eletrocatalítica da PANI

O pré-tratamento catódico do eletrodo demonstra a propriedade eletrocatalítica da polianilina. Na Tabela 4.4 são apresentados os valores de corrente e potencial de pico anódico obtidos em solução de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 utilizando-se o eletrodo de platina sem modificação e eletrodos de Pt/PANI sem e com pré-tratamento catódico, por voltametria de pulso diferencial. Os voltamogramas de pulso diferencial obtidos utilizando-se o eletrodo de platina sem modificação em meio contendo solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 e dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ são apresentados na Figura 4.20.

A partir dos dados apresentados na Tabela 4.4, observa-se um deslocamento do potencial de pico de oxidação da dopamina para valor de potencial mais baixo quando se utiliza o eletrodo de platina modificado com PANI, mostrando a atividade eletrocatalítica da polianilina. Cabe ressaltar que o eletrodo de Pt/PANI sem a aplicação do pré-tratamento não apresentou resposta para DA indicando

também que o pré-tratamento do eletrodo de Pt/PANI leva a uma melhora na propriedade electrocatalítica do eletrodo.

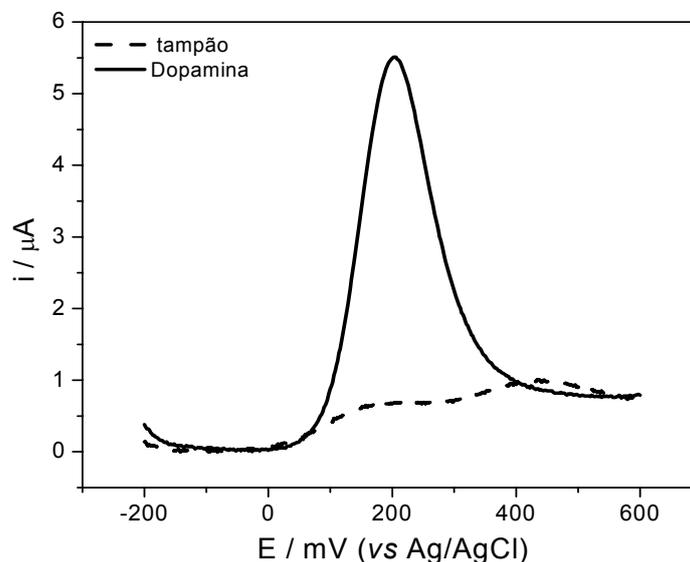


FIGURA 4.20 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de platina sem modificação em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,5 e na presença de dopamina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Condições: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_i = 2 \text{ mV}$.

TABELA 4.4 – Valores de corrente e potencial de pico anódico para DA obtidos com eletrodo de Pt sem modificação e com eletrodos de Pt/PANI sem e com pré-tratamento catódico do eletrodo por meio da voltametria de pulso diferencial

	Eletrodo de Pt		Eletrodo de Pt/PANI (sem pré-tratamento)		Eletrodo de Pt/PANI (com pré-tratamento)	
	E_p / V	$i / \mu A$	E_p / V	$i / \mu A$	E_p / V	$i / \mu A$
Dopamina	0,202	5,11	ND	ND	0,178	4,26

ND = não detectado

4.11 - Curva Analítica para Dopamina

Após a otimização das condições experimentais para o eletrodo de Pt/PANI, construiu-se uma curva analítica para dopamina por meio da técnica de voltametria de pulso diferencial. A curva de calibração foi construída adicionando-se alíquotas de solução padrão de DA à célula eletroquímica contendo solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6,5 e realizando-se o pré-tratamento catódico do eletrodo antes de cada medida.

Na Figura 4.21 são apresentados os voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de Pt/PANI em um intervalo de concentração de dopamina entre 1,11x10⁻⁵ e 1,35x10⁻³ mol L⁻¹ e a região linear da curva analítica obtida a partir das correntes de pico obtidas nas diferentes concentrações de DA.

Observa-se, na Figura 4.21, um aumento linear das intensidades de corrente de pico anódico com o aumento da concentração de dopamina, sendo obtida a equação da reta representada na Equação 4.2. A equação apresentou um coeficiente de correlação igual a 0,9997 para o intervalo de concentração de dopamina entre 2,22x10⁻⁵ e 3,23x10⁻⁴ mol L⁻¹.

$$\Delta i \text{ (A)} = - 8,45 \times 10^{-8} + 4,34 \times 10^{-3} [\text{DA}] \text{ (mol L}^{-1}\text{)} \quad (4.2)$$

Os limites de detecção e quantificação iguais a 1,80x10⁻⁵ mol L⁻¹ e 6,00x10⁻⁵ mol L⁻¹, respectivamente, foram calculados a partir das equações 4.3 e 4.4

$$\text{LD} = 3 \text{ sd}/b \quad (4.3)$$

$$\text{LQ} = 10 \text{ sd}/b \quad (4.4)$$

onde: sd = desvio padrão do branco obtido para 10 medidas e b = inclinação da reta.

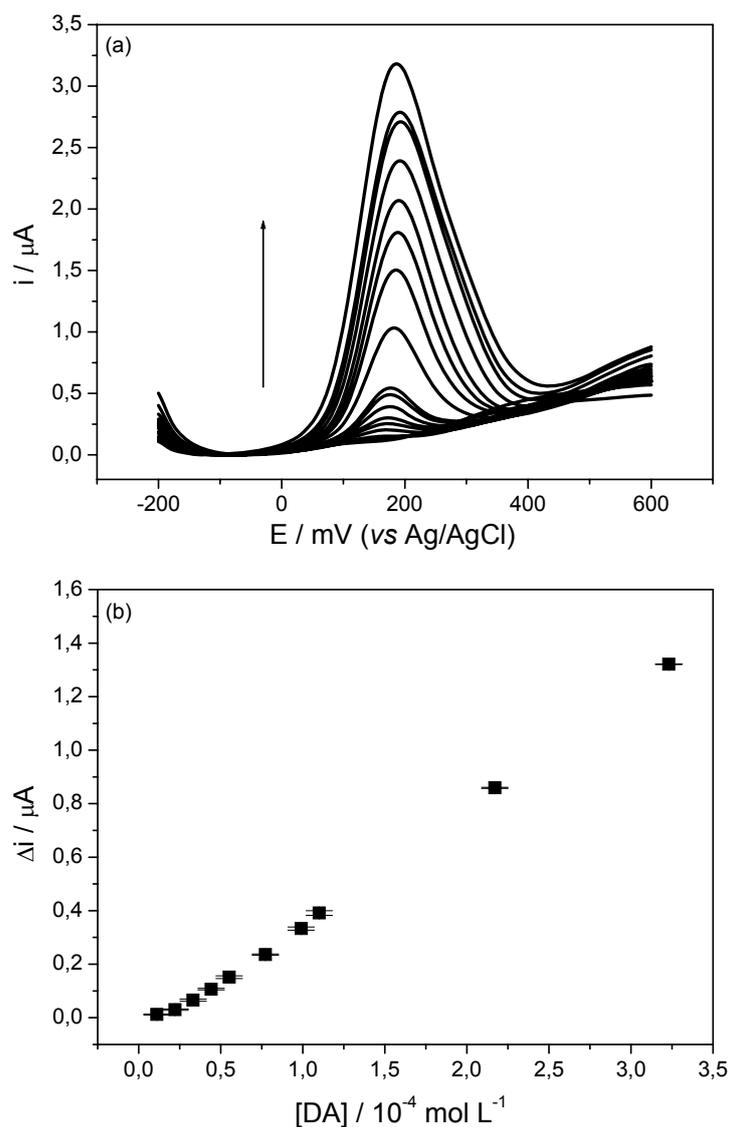


FIGURA 4.21 - (a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de Pt/PANI em intervalo de concentração de DA de $1,11 \times 10^{-5}$ a $1,35 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) região linear da curva analítica obtida para as respectivas concentrações de dopamina.

4.12 - Determinação de Dopamina em Amostra Farmacêutica

A determinação de dopamina em formulação farmacêutica foi realizada pelo método da adição múltipla de padrão por meio da técnica de voltametria de pulso diferencial. A concentração de dopamina especificada na amostra utilizada foi de 5,0 mg por mililitro de solução. A concentração obtida experimentalmente foi

comparada ao valor determinado no medicamento. A Figura 4.22 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial obtidos na determinação de dopamina e a curva analítica obtidos pelo método da adição múltipla de padrão. A equação da reta resultante é dada pela Equação 4.5, com um coeficiente de correlação igual a 0,9998.

$$\Delta i \text{ (A)} = 6,52 \times 10^{-7} + 4,69 \times 10^{-3} [\text{DA}] \text{ (mol L}^{-1}\text{)} \quad (4.5)$$

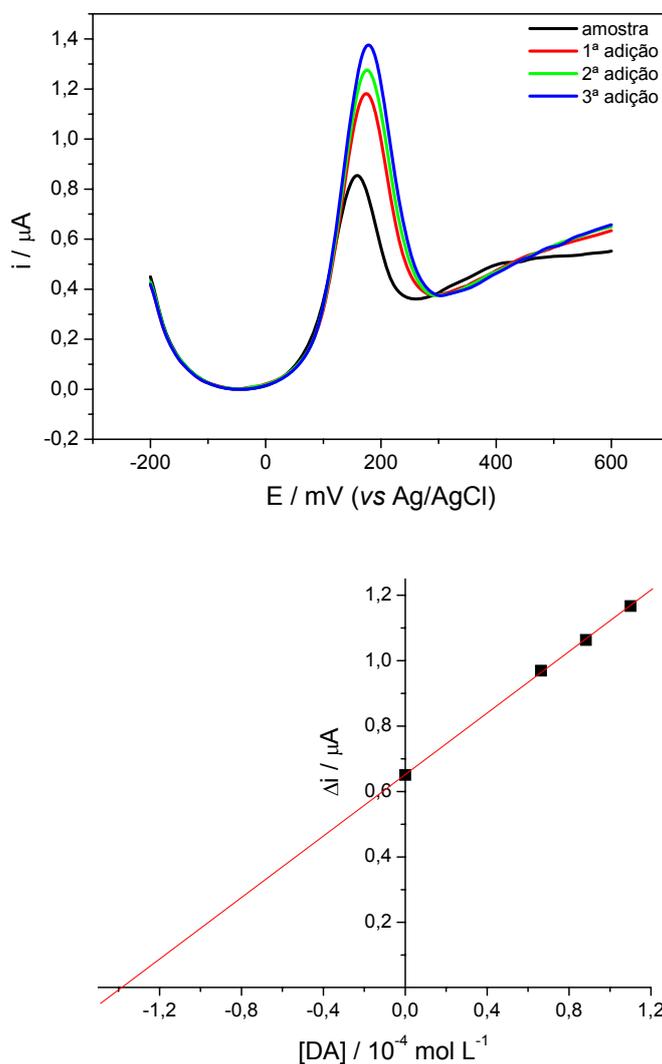


FIGURA 4.22 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na determinação de DA em formulação farmacêutica pelo método da adição múltipla de padrão e a respectiva curva analítica obtida.

Estudos de adição e recuperação para a dopamina em amostra farmacêutica foram realizados pelo método da adição múltipla de padrão, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.5.

TABELA 4.5 - Estudo de adição e recuperação para a dopamina em amostra farmacêutica utilizando voltametria de pulso diferencial

Dopamina (10^{-5} mol L$^{-1}$)		
Adicionado	Recuperado	Recuperação (%)
6,63	6,50 \pm 0,16	98,0
8,82	8,77 \pm 0,01	99,4
11,0	11,50 \pm 0,01	104

De acordo com os resultados obtidos, os valores de recuperação para a dopamina variaram entre 98,0 e 104% demonstrando que não há interferência significativa da matriz da amostra.

4.13 - Método Comparativo para Determinação de Dopamina

Com a finalidade de avaliar a exatidão do método proposto realizou-se a determinação de dopamina utilizando um método comparativo, para o qual foi construída uma curva de calibração para DA utilizando-se a técnica de espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta-visível. Adaptou-se o método espectrofotométrico indicado pela Farmacopéia Espanhola⁶⁴, o qual determina a absorbância de dopamina diretamente em 280 nm. A curva analítica foi construída no intervalo de concentração de dopamina entre $1,20 \times 10^{-5}$ e $1,30 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$.

Na Figura 4.23 são apresentados os espectros de UV obtidos no intervalo de comprimento de onda entre 240 e 320 nm para as diferentes concentrações de dopamina e a respectiva curva analítica.

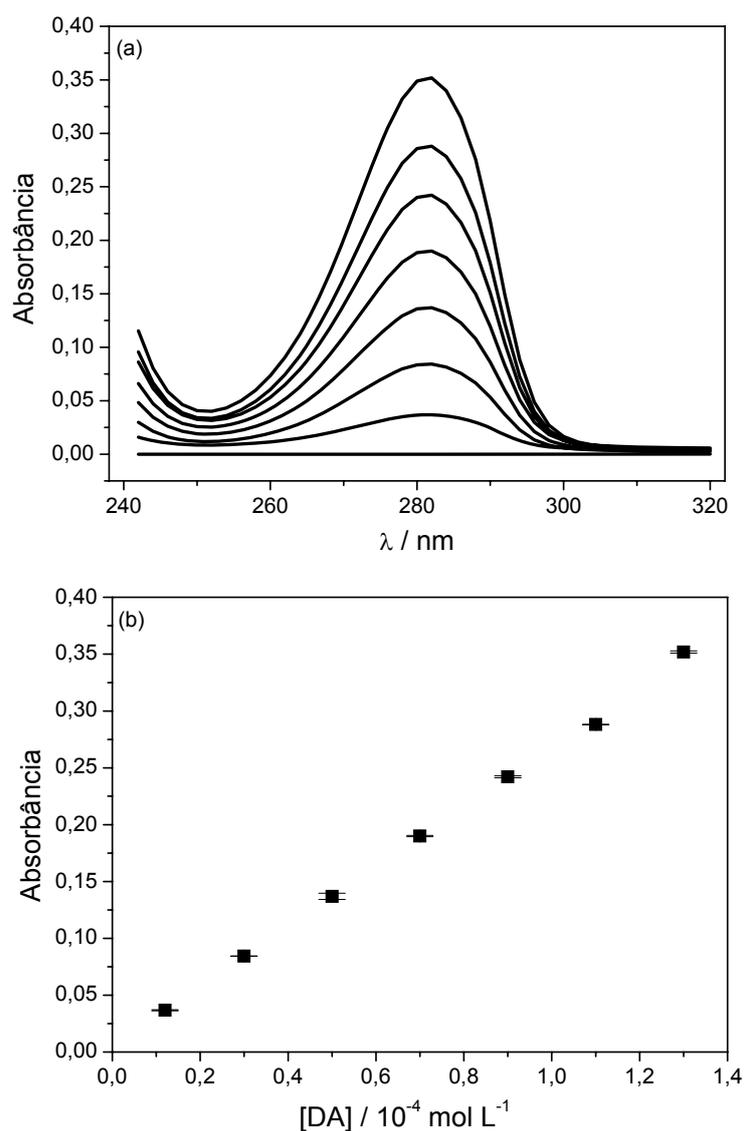


FIGURA 4.23 - Espectros de UV obtidos em intervalo de concentração de dopamina de $1,20 \times 10^{-5}$ a $1,30 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e a respectiva curva analítica obtida para as diferentes concentrações de DA.

Observa-se, na Figura 4.23, um aumento nos valores de absorvâncias obtidas com o aumento da concentração de dopamina, de acordo com a equação da reta representada na Equação 4.6 com um coeficiente de correlação igual a 0,9996.

$$A = 5,06 \times 10^{-3} + 2,63 \times 10^3 [DA] (\text{mol L}^{-1}) \quad (4.6)$$

A concentração de dopamina em amostra farmacêutica determinada pelos métodos voltamétrico e espectrofotométrico, e os erros relativos obtidos estão apresentados na Tabela 4.6.

TABELA 4.6 - Resultados da determinação de dopamina em amostra farmacêutica obtidos com o eletrodo de Pt/PANI e pelo método espectrofotométrico

Dopamina em amostra farmacêutica / mg mL⁻¹				
Rotulado	Voltamétrico^a	Espectrofotométrico^a	Er^b (%)	Er^c (%)
5,00	4,91 ± 0,19	5,03 ± 0,03	- 2,39	- 1,80

a = média ± desvio padrão (n=3)

b = método voltamétrico vs. espectrofotométrico

c = método voltamétrico vs. valor rotulado

A partir dos resultados obtidos, verifica-se que o método eletroanalítico proposto e o método espectrofotométrico podem ser aplicados para a quantificação de DA em amostras farmacêuticas.

4.14 - Aplicação Analítica do Eletrodo de Pt/PANI para Determinação de Catecolaminas

A viabilidade da aplicação analítica do eletrodo de Pt/PANI para determinação de catecolaminas foi investigada. As demais catecolaminas estudadas foram adrenalina, noradrenalina e levodopa. Nesse estudo, curvas analíticas para esses três analitos foram construídas por meio da técnica de voltametria de pulso diferencial utilizando-se os parâmetros otimizados na determinação de dopamina. Os voltamogramas foram obtidos utilizando-se solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6,5 como eletrólito suporte e o pré-tratamento catódico do eletrodo foi realizado com a aplicação de um potencial de -0,7 V por 3 s no eletrodo antes de cada medida voltamétrica.

Na Figura 4.24 são apresentados os voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de Pt/PANI para adrenalina em um intervalo de concentração de 1,11x10⁻⁵ a 1,37x10⁻⁴ mol L⁻¹ em meio de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹

pH 6,5 e a curva analítica obtida a partir das correntes de pico obtidas nas diferentes concentrações de adrenalina.

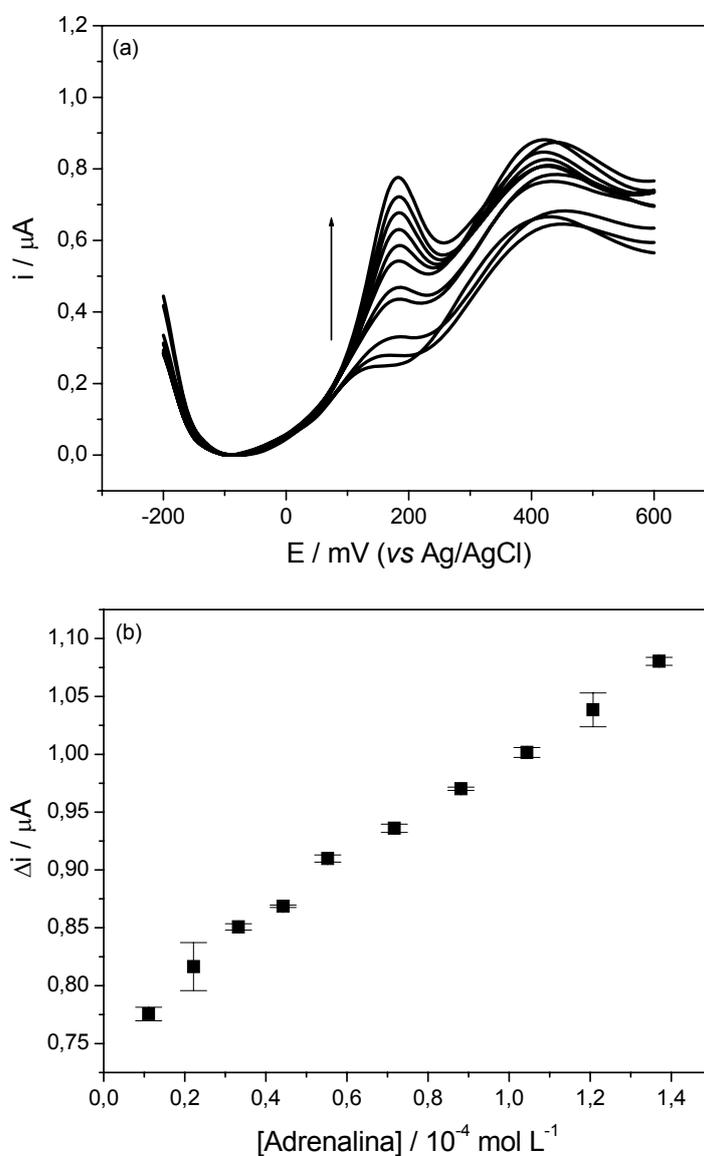


FIGURA 4.24 – (a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de Pt/PANI em intervalo de concentração de adrenalina de $1,11 \times 10^{-5}$ a $1,37 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) curva analítica obtida para as diferentes concentrações de adrenalina.

À medida que a concentração de adrenalina aumenta (Figura 4.24), observa-se um aumento das intensidades de corrente de pico, segundo a equação

da reta representada pela Equação 4.7. A equação apresentou um coeficiente de correlação de 0,9971 para o intervalo de concentração estudado.

$$\Delta i \text{ (A)} = 7,69 \times 10^{-7} + 2,28 \times 10^{-3} [\text{adrenalina}] \text{ (mol L}^{-1}\text{)} \quad (4.7)$$

Os limites de detecção e quantificação, calculados a partir das equações 4.3 e 4.4, foram iguais a $2,84 \times 10^{-5}$ e $9,48 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, respectivamente.

Os voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de Pt/PANI para noradrenalina em um intervalo de concentração de $1,11 \times 10^{-5}$ a $1,48 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em meio de solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6,5 e a região linear da curva analítica obtida a partir das correntes de picos obtidas nas diferentes concentrações de noradrenalina são apresentados na Figura 4.25.

Um aumento das intensidades de corrente de pico é observado quando se aumenta a concentração de noradrenalina (Figura 4.25), segundo a equação da reta representada pela Equação 4.8. A equação apresentou um coeficiente de correlação de 0,9989 para o intervalo de concentração de noradrenalina entre $8,26 \times 10^{-5}$ e $1,48 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

$$\Delta i \text{ (A)} = 6,28 \times 10^{-7} + 6,29 \times 10^{-3} [\text{noradrenalina}] \text{ (mol L}^{-1}\text{)} \quad (4.8)$$

A partir das equações 4.3 e 4.4 calculou-se os limites de detecção e quantificação, os quais foram iguais a $1,94 \times 10^{-5}$ e $6,47 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, respectivamente.

Na Figura 4.26 são apresentados os voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de Pt/PANI para levodopa em um intervalo de concentração de $1,11 \times 10^{-5}$ a $1,00 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em meio de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6,5 e a região linear da curva analítica obtida a partir das correntes de pico obtidas nas diferentes concentrações de levodopa.

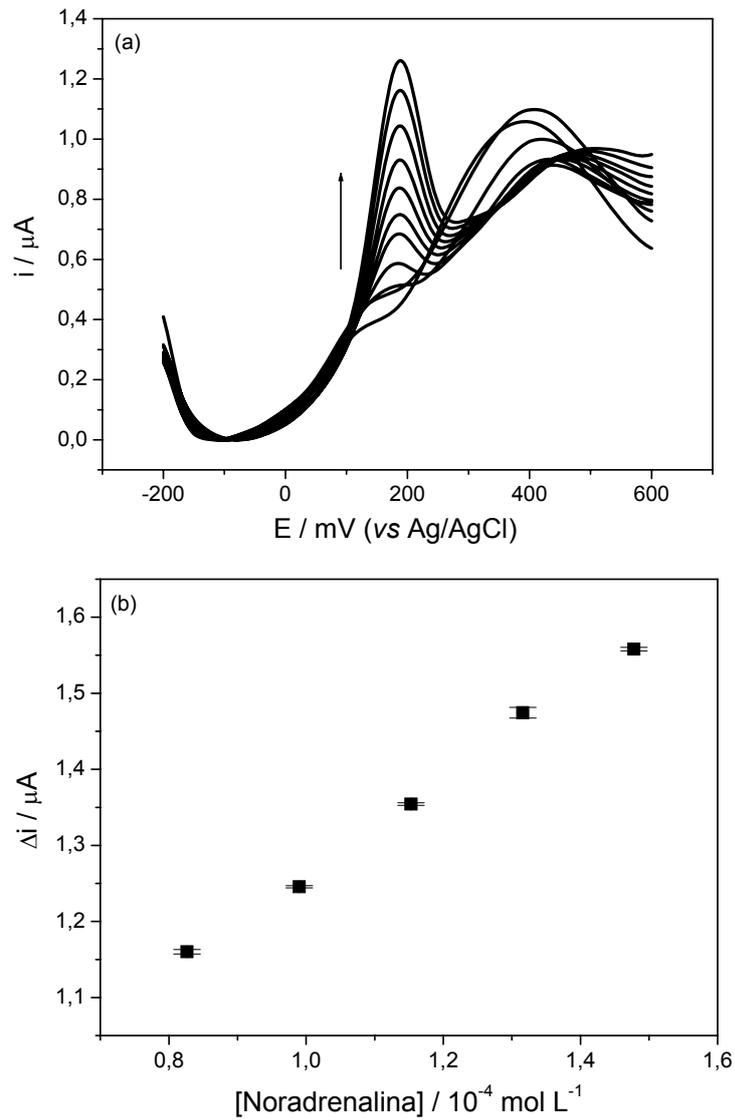


FIGURA 4.25 – (a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de Pt/PANI em intervalo de concentração de noradrenalina de $1,11 \times 10^{-5}$ a $1,48 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) região linear da curva analítica obtida para as diferentes concentrações de noradrenalina.

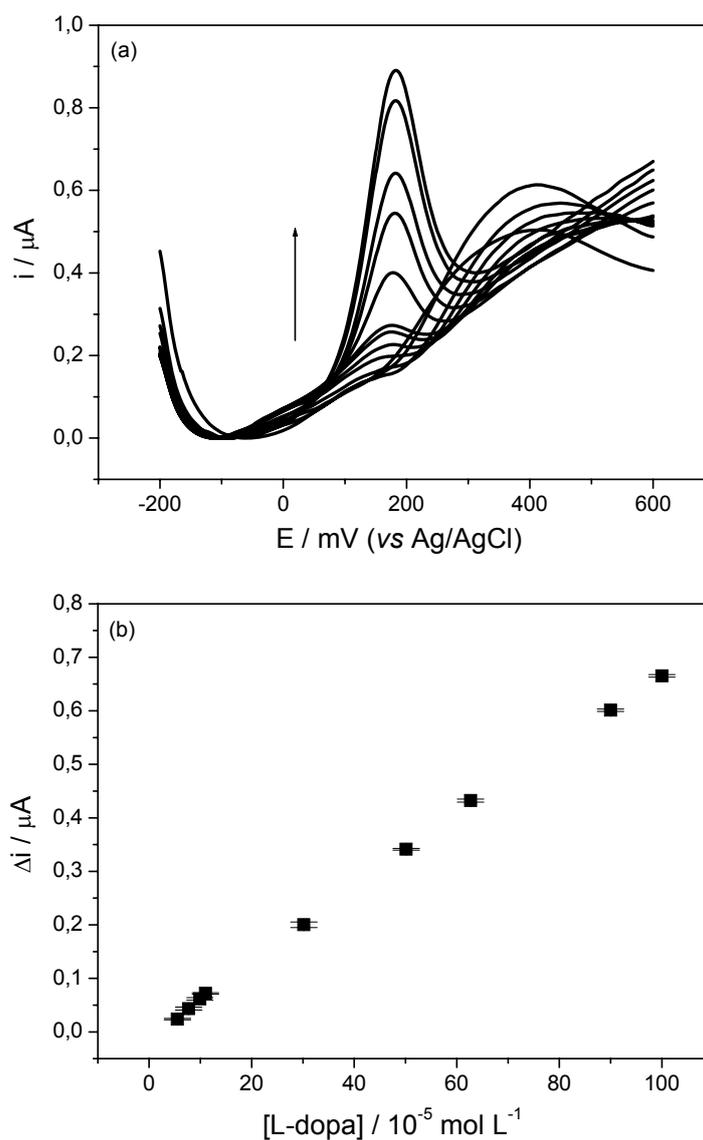


FIGURA 4.26 – (a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de Pt/PANI em intervalo de concentração de levodopa de $1,11 \times 10^{-5}$ a $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) região linear da curva analítica obtida para as diferentes concentrações de levodopa.

Observa-se, na Figura 4.26, um aumento das intensidades de corrente de pico quando se aumenta a concentração de levodopa, segundo a equação da reta representada pela Equação 4.9. A equação apresentou um coeficiente de

correlação de 0,9996 para o intervalo de concentração de levodopa entre $5,52 \times 10^{-5}$ e $1,00 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

$$\Delta i \text{ (A)} = - 6,37 \times 10^{-9} + 6,80 \times 10^{-4} [\text{levodopa}] \text{ (mol L}^{-1}\text{)} \quad (4.9)$$

Os limites de detecção e quantificação obtidos foram iguais a $7,61 \times 10^{-5}$ e $2,54 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, respectivamente, os quais foram calculados a partir das equações 4.3 e 4.4.

Os valores dos limites de detecção obtidos para os analitos estudados são satisfatórios para determinação desses analitos em amostras de fármacos, mas não suficientes para amostras biológicas. Portanto, os resultados apresentados demonstraram a aplicabilidade do eletrodo de Pt/PANI para determinação de catecolaminas em amostras farmacêuticas.

Capítulo 5 – CONCLUSÕES

5 - Conclusões

Diante dos resultados obtidos neste trabalho é possível fazer considerações quanto a construção do eletrodo modificado e a viabilidade da aplicação desse eletrodo para determinação de catecolaminas.

A eletropolimerização da polianilina possibilitou a formação de um filme homogêneo e aderente à superfície da platina, proporcionando um método simples e rápido para a modificação da superfície do eletrodo. A caracterização do filme polimérico indicou uma morfologia granular e fibrilar, característica da PANI.

O pré-tratamento catódico do eletrodo é um parâmetro importante e inédito para polímeros condutores e permitiu a determinação de dopamina, uma vez que a aplicação de um potencial de $-0,7$ V por 3 s no eletrodo de Pt/PANI é a condição necessária para se obter os processos de oxidação e redução da dopamina na superfície eletródica. Não sendo, portanto, necessária a superoxidação do filme de PANI e/ou a incorporação de espécies ativas na matriz polimérica.

O pré-tratamento catódico do eletrodo mostrou que este influencia na propriedade electrocatalítica da PANI, uma vez que a oxidação da DA no eletrodo modificado ocorreu em valor de potencial mais baixo quando comparado com o eletrodo do substrato puro e a PANI sem pré-tratamento.

A dopamina foi determinada por meio das técnicas de voltametria cíclica e de pulso diferencial, porém, a quantificação desse analito em amostra farmacêutica foi realizada por voltametria de pulso diferencial em eletrodo de Pt/PANI, o qual apresentou resposta linear no intervalo de concentração entre $2,22 \times 10^{-5}$ e $3,23 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, com limites de detecção e quantificação iguais a $1,80 \times 10^{-5}$ e $6,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, respectivamente. A melhor resposta para DA foi obtida em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6,5.

Estudos de adição e recuperação de dopamina em formulação farmacêutica utilizando-se o eletrodo de Pt/PANI apresentou resultados de recuperação entre 98,0 e 104%, mostrando que não há interferência significativa da matriz da amostra. Os resultados obtidos com o eletrodo modificado foram concordantes com o método espectrofotométrico, com um erro relativo aceitável de 2,39%. Isso sugere a aplicabilidade do método eletroanalítico proposto para análises de DA em amostras farmacêuticas.

Os resultados obtidos para adrenalina, noradrenalina e levodopa demonstraram que o eletrodo de Pt/PANI pode ser utilizado no desenvolvimento de sistemas para determinação de catecolaminas em amostras farmacêuticas.

Capítulo 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 - Referências Bibliográficas

1. FREUND, M. S. & DEORE, B. A. "Self-doped conducting polymers", 2007.
2. FAEZ, R.; REIS, C.; SCANDIUCCI, P., KOSIMA, O.; RUGGERI, G. & DE PAOLI, M. "Polímeros Condutores". *Quím. Nova na Escola*, **11**: 13, 2000.
3. SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K. & HEEGER, A. J. "Synthesis of electrically conducting organic polymers: Hlogen, derivatives of poly(acetylene), $(CH)_x$ ". *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **16**: 578, 1977.
4. MAIA, D. J.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G. & DAS NEVES, S. "Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras". *Quim. Nova*, **23**(2): 204, 2000.
5. GENIES, E. M. & LAPKOWISK, M. "Spectroelectrochemical study of polyaniline versus potential in the equilibrium state". *J. Electroanal. Chem.*, **220**: 67, 1987.
6. MATTOSO, L. C. H. "Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades". *Quim. Nova*, **19**(4): 388, 1996.
7. INZELT, G. "Conducting polymers – a new era in electrochemistry", 2008.
8. PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. D. & KUBOTA, L. T. "Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas". *Quim. Nova*, **25**: 1012, 2002.
9. SCHULTZE, J. W. & KARABULUT, H. "Application potential of conducting polymers". *Electrochim. Acta*, **50**:1739, 2005.
10. VIDAL, J. C.; GARCIA-RUIZ, E. & CASTILLO, J. R. "Recent advances in electropolymerized conducting polymers in amperometric biosensors". *Microchim. Acta*, **143**: 93, 2003.
11. FUNGARO, D. A. & BRETT, C. M. A. "Eletrodos Modificados com Polímeros Perfluorados e Sulfonados: Aplicações em Análises Ambientais". *Quim. Nova*, **23**:805, 2000.
12. FARIA, R. C. & BULHÕES, L. O. S. "Hydrogen ion selective electrode based on poly(1-aminoanthracene) film". *Anal. Chim. Acta*, **377**: 21, 1998.
13. DEMARCOS, S. & WOLFBEIS, O. S. "Optical sensing of pH based on polypyrrole films". *Anal. Chim. Acta*, **334**: 149, 1996.
14. DE SOUZA, J. E. G.; DOS SANTOS, F. L.; NETO, B. B.; DOS SANTOS, C. G.; DOS SANTOS, M. V. B. & DE MELO, C. P. "Free-grown polypyrrole thin films as aroma sensors". *Sens. Actuators B*, **88**: 246, 2003.
15. SAKURAI, Y.; JUNG, H.-S.; SHIMANOUCI, T.; INOBUCHI, T.; MORITA, S.; KUBOI, R. & NATSUKAWA, K. "Novel array-type gas sensor using conducting polymers and their performance for gas identification". *Sens. Actuators B*, **83**: 270, 2002.
16. WANG, J.; CHEN, S. P. & LIN, M. "Use of different electropolymerization conditions for controlling the size-exclusion selectivity at polyaniline, polypyrrole and polyphenol films". *J. Electroanal. Chem.*, **273**: 231, 1989.

17. LINDFORS, T. & IVASKA, A. "Calcium-selective electrode based on polyaniline functionalized with bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]phosphate". *Anal. Chim. Acta*, **437**: 171, 2001.
18. GERARD, M.; CHAUBEY, A. & MALHOTRA, B. D. "Application of conducting polymers to biosensors". *Biosens. Bioelectron.*, **17**: 345, 2002.
19. COSNIER, S. "Biomolecule immobilization on electrode surfaces by entrapment or attachment to electrochemically polymerized films. A review". *Biosens. Bioelectron.*, **14**: 443, 1999.
20. MACDIARMID, A. G.; YANG, L. S.; HUANG, W. S. & HUMPHREY, B. D. "Polyaniline – electrochemistry and application to rechargeable batteries". *Synth. Met.*, **18**: 393, 1987.
21. SCROSATI, B. "Conducting polymers: advanced materials for new design, rechargeable lithium batteries". *Polym. Int.*, **7**: 50, 1998.
22. HEEGER, A. J. "Light emission from semiconducting polymers: light-emitting diodes, light-emitting electrochemical cells, lasers and white light for the future". *Solid State Commun.*, **11**: 673, 1998.
23. DE PAOLI, M. A. "Plásticos inteligentes". *Quim. Nova na Escola*, **9**, 2001.
24. OTERO, T. F.; ANGULO, E.; RODRIGUEZ, J. & SANTAMARIA, C. "Electrochemomechanical properties from a bilayer – polypyrrole nonconducting and flexible material artificial muscle". *J. Electroanal. Chem.*, **341**: 369, 1992.
25. KANETO, K.; KANEKO, M.; MIN, Y. & MACDIARMID, A. G. "Artificial muscle – electromechanical actuators using polyaniline films". *Synth. Met.*, **71**: 2211, 1995.
26. KRALJIC, M.; MANDIC, Z. & DUIC, LJ. "Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings". *Corrosion Science*, **45**: 181, 2003.
27. BOUAYED, M.; RABAË, H.; SRHIRI, A.; SAILLARD, J.-Y.; BEN BACHIRC, A. & LE BEUZE, A. "Experimental and theoretical study of organic corrosion inhibitors on iron in acidic medium". *Corrosion Science*, **41**: 501, 1999.
28. NISHIO, K.; FUJIMOTO, M.; YOSHINAGA, N.; ANDO, O.; ONO, H. & MURAYAMA, T. "Electrochemical characteristics of polyaniline synthesized by various methods". *J. Power Sources*, **56**: 189, 1995.
29. MACDIARMID, A. G. & HEEGER A. J. "Organic metals and semiconductors: The chemistry of polyacetylene, (CH)_x, and its derivatives". *Synth. Met.*, **1**: 101, 1979.
30. HUANG, W. S.; HUMPHREY, B. D. & MACDIARMID, A. G. "Polyaniline, a novel conducting polymer – morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous-electrolytes". *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **82**: 2385, 1986.
31. HUANG, W. S.; MACDIARMID, A. G. & EPSTEIN, A. J. "Polyaniline – nonoxidative doping of the emeraldine base form to the metallic regime". *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **23**: 1784, 1987.
32. SYED, A. A. & DINESAN, M. K. "Review: Polyaniline – a novel polymeric material". *Talanta*, **38**: 815, 1991.

33. BOARA, G. & SPARPAGLIONE, M. "Synthesis of polyanilines with high electrical conductivity". *Synth. Met.*, **72**: 135, 1995.
34. WEI, Y.; JANG, G. W.; CHAN, C. C.; HSUEH, K. F.; HARIHARAN, R.; PATEL, S. A. & WHITECAR, C. K. "Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives". *J. Phys. Chem.*, **94**: 7716, 1990.
35. MENEGUZZI, A. Eletrosíntese de filmes de polímeros a partir de naftilaminas substituídas sobre metais oxidáveis e síntese química. Aplicação na proteção contra a corrosão. Porto Alegre, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - UFRGS, 2000. Tese de doutorado, 141 p.
36. GUO, M.; CHEN, J.; LI, J.; TAO, B. & YAO, S. "Fabrication of polyaniline/carbon nanotube composite modified electrode and its electrocatalytic property to the reduction of nitrite". *Anal. Chim. Acta*, **532**: 71, 2005.
37. KOZLOVSKAJA, S.; BALTRŪNAS, G. & MALINAUSKAS, A. "Response of hydrogen peroxide, ascorbic acid, and paracetamol at a platinum electrode coated with microfilms of polyaniline". *Microchim. Acta*, **166**: 229, 2009.
38. SILVA, P. & RESENDE, A., "Farmacologia". 5ª edição, Guanabara Koogan: Rio de Janeiro. 1998, 241.
39. SABBIONI, C.; SARACINO, M.A.; MANDRIOLI, R.; PINZAUT, S.; FURLANETTO, S.; GERRA, G. & RAGGI, M.A. "Simultaneous liquid chromatographic analysis of catecholamines and 4-hydroxy-3-methoxyphenylethylene glycol in human plasma comparison of amperometric and coulometric detection". *J. Chromatogr. A*, **1032**: 65, 2004.
40. ABDULRAHMAN, L.K.; AL-ABACHI, A.M. & AL-QAISSY, M.H. "Flow injection-spectrophotometric determination of some catecholamine drugs in pharmaceutical preparations via oxidative coupling reaction with *p*-toluidine and sodium periodate". *Anal. Chim. Acta*, **538**: 331, 2005.
41. YANG, J.H.; ZHANG, G.L.; WU, X.; HUANG, F.; LIN, C.G.; CAO, X.H.; SUN, L.M. & DING, Y.J. "Fluorimetric determination of epinephrine with *o*-phenylenediamine". *Anal. Chim. Acta*, **363**: 105, 1998.
42. MATOS, R.C.; ANGNES, L.; ARAÚJO, M.C.U. & SALDANHA, T.C.B. "Modified microelectrodes and multivariate calibration for flow injection amperometric simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, epinephrine and dipyrone". *Analyst*, **125**: 2011, 2000.
43. OAK, J. N.; OLDENHOF, J. & VAN TOL, H. H. M. "The dopamine D-4 receptor: one decade of research". *Eur. J. Pharmacol.*, **405**: 303, 2000.
44. WIGHTMAN, R. M.; MAY, L.J. & MICHAEL, A. C. "Detection of dopamine dynamics in the brain". *Anal. Chem.*, **60**: 769, 1988.
45. DE TOLEDO, R. A.; SANTOS, M. C.; CAVALHEIRO, E. T. G. & MAZO, L. H. "Determination of dopamine in synthetic cerebrospinal fluid by SWV with a graphite-polyurethane composite electrode". *Anal. Bioanal. Chem.*, **381**: 1161, 2005.
46. AGUILAR, R.; DAVILA, M. M.; ELIZALDE, M. P.; MATTUSCH, J. & WENNRICH, R. "Capability of a carbon-polyvinylchloride composite electrode

- for the detection of dopamine, ascorbic acid and uric acid". *Electrochim. Acta*, **49**: 851, 2004.
47. SELVARATU, T. & RAMARAJ, R. "Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and serotonin at poly(phenosafranine) modified electrode". *Electrochem. Commun.*, **5**: 667, 2003.
 48. LY, S. Y. "Detection of dopamine in the pharmacy with a carbon nanotube paste electrode using voltammetry". *Bioelectrochemistry*, **68**: 227, 2006.
 49. NAGARAJA, P.; VASANTHA, R. A. & SUNITHA, K. R. "A new sensitive and selective spectrophotometric method for the determination of catechol derivatives and its pharmaceutical preparations". *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **25**: 417, 2001.
 50. FERREIRA, F. D. P.; SILVA, L. I. B.; FREITAS, A. C.; ROCHA-SANTOS, T. A. P. & DUARTE, A. C. "High performance liquid chromatography coupled to an optical fiber detector coated with laccase for screening catecholamines in plasma and urine". *J. Chromatogr. A*, **1216**: 7049, 2009.
 51. FERNANDES, J. C. B.; ROVER, L.; KUBOTA, L. T. & NETO, G. D. "Potentiometric determination of L-ascorbic acid in pharmaceutical samples by FIA using a modified-tubular electrode". *J. Braz. Chem. Soc.*, **11**: 182, 2000.
 52. SHERVEDANI, R. K.; BAGHERZADEH, M. & MOZAFFARI, S. A. "Determination of dopamine in the presence of high concentration of ascorbic acid by using gold cysteamine self-assembled monolayers as a nanosensor". *Sens. and Actuators B*, **115**: 614, 2006.
 53. ALOTHMAN, Z. A.; BUKHARI, N.; WABAIIDUR, S. M. & HAIDER, S. "Simultaneous electrochemical determination of dopamine and acetaminophen using multiwall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode". *Sens. and Actuators B*, **146**: 314, 2010.
 54. KIM, Y-R.; BONG, S.; KANG, Y-J; YANG, Y.; MAHAJAN, R.K.; KIM, J. S. & KIM, H. "Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using graphene modified electrodes". *Biosens. Bioelectron.*, **25**: 2366, 2010.
 55. ULUBAY, S. & DURSUN, Z. "Cu nanoparticles incorporated polypyrrole modified GCE for sensitive simultaneous determination of dopamine and uric acid". *Talanta*, **80**: 1461, 2010.
 56. TROIANI, E. P. & FARIA, R. C. "The influence of the cathodic pretreatment on the electrochemical detection of dopamine by poly(1-aminoanthracene) modified electrode", no prelo.
 57. FERREIRA, M.; DINELLI, L. R.; WOHNATH, K.; BATISTA, A. A. & OLIVEIRA, O. N. "Langmuir-Blodgett films from polyaniline/ruthenium complexes as modified electrodes for detection of dopamine". *Thin Solid Films*, **446**: 301, 2004.
 58. MATHIYARASU, J.; SENTHILKUMAR, S.; PHANI, K. L. N. & YEGNARAMAN, V. "Selective detection of dopamine using a functionalised polyaniline composite electrode". *Journal of Applied Electrochemistry*, **35**: 513, 2005.
 59. LUPETTI, K. O.; RAMOS, L. A. & FATIBELLO-FILHO, O. "Determinação enzimática de dopamina em formulações farmacêuticas utilizando sistema de

- análise por injeção em fluxo com extrato bruto de abacate (*Persea americana*)”. *Quim. Nova*, **26**(2): 197, 2003.
60. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. & NIEMAN, T. A. “Princípios de análise instrumental”. 5ª edição. *Editora Bookman*, 2002, cap. 25.
 61. MALISKA, A. M. “Microscopia eletrônica de varredura e microanálise”, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC: Florianópolis.
 62. DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I. & MACHADO, G. “Microscopia eletrônica de varredura – Aplicações e preparação de amostras”. *Editora EdIPUCRS*, 2007, cap. 1.
 63. ABRANTES, L. M.; CORREIA, J. P.; SAVIC, M. & JIN, G. “Structural modifications during conducting polymer formation - an ellipsometric study”. *Electrochim. Acta*, **46**: 3181, 2001.
 64. Real Farmacopea Española. 1ª edição. 1997.
 65. DOS SANTOS, V. P. & FILHO, G. T. “Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110) “. *Quim. Nova*, **24**: 856, 2001.
 66. POURNAGHI-AZAR, M. H. & HABIBI, B. “Electropolymerization of aniline in acid media on the bare and chemically pre-treated aluminum electrodes - A comparative characterization of the polyaniline deposited electrodes”. *Electrochim. Acta*, **52**: 4222, 2007.
 67. PRASAD, K. R. & MUNICHANDRAIAH, N. “Potentiodynamic deposition of polyaniline on non-platinum metals and characterization”. *Synth. Metals*, **123**: 459, 2001.
 68. WANG, P.; LIU, M. & KAN, J. “Amperometric phenol biosensor based on polyaniline”. *Sens. and Actuators B*, **140**: 577, 2009.
 69. KOOSHKI, M. & SHAMS, E. “Selective response of dopamine in the presence of ascorbic acid on carbon paste electrode modified with titanium phosphated silica gel”. *Anal. Chim. Acta*, **587**: 110, 2007.
 70. OTERO, T. F. & OTAZO, J. M. G. “Polypyrrole oxidation: Kinetic coefficients, activation energy and conformational energy”. *Synth. Metals*, **159**: 681, 2009.
 71. OTERO, T. F. & SANTOS, F. “Polythiophene oxidation: Rate coefficients, activation energy and conformational energies”. *Electrochim. Acta*, **53**: 3166, 2008.
 72. PIHEL, K.; WALKER, Q. D. & WIGHTMAN, R. M. “Overoxidized polypyrrole-coated carbon fiber microelectrodes for dopamine measurements with fast-scan cyclic voltammetry”. *Anal. Chem.*, **68**: 2084, 1996.
 73. FENG, X.; MAO, C.; YANG, G.; HOU, W. & ZHU, J. “Polyaniline/Au composite hollow spheres: synthesis, characterization, and application to the detection of dopamine”. *Langmuir*, **22**: 4384, 2006.