

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

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE ELETRODOS
COMPÓSITOS À BASE DE BORRACHA DE SILICONE E GRAFITE**

ALINE CARLOS DE OLIVEIRA*

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para a obtenção do
título de MESTRE EM QUÍMICA
(área QUÍMICA ANALÍTICA).

Orientador: Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro

* Bolsista CAPES

**SÃO CARLOS – SP
2004**

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

O48da

Oliveira, Aline Carlos de.

Desenvolvimento e aplicação de eletrodos compósitos à base de borracha de silicone e grafite / Aline Carlos de Oliveira. -- São Carlos : UFSCar, 2005.

91 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Métodos elétricos. 2. Eletrodos compósitos. 3. Borracha de silicone. 4. Grafite. I. Título.

CDD: 543.0871 (20^a)

DEDICATÓRIA

A meus pais, por todo amor, respeito e confiança.

Aos meus irmãos: Patrícia e Adriano, pela amizade.

Ao Caio, pelo amor, compreensão e por estar sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida, paz e saúde.

Ao amigo, professor e orientador Dr. Eder Tadeu Gomes Cavalheiro, pela orientação, paciência e experiência de vida compartilhada durante os últimos dois anos...

Ao Prof. Dr. Gilberto O. Chierice (IQSC-USP) por colocar a disposição o laboratório.

Aos membros da Comissão examinadora pelas sugestões e discussões.

Aos colegas de laboratório, João, Estrela, Juliana, Aline, Rita, Graziela, Mônica, Fernando, Márcio, Márton, Glimaldo, Rogério, Fabiano, Priscila, Toni, Mariano, Moucherek, Royal, Claudia, Ana Paula, Daniele, Sandra, Gabriela, Ivana, Felipe, Rosa, Natilene, Marcelo, Taís, Guto, Milena e Luciana, pela amizade, convivência e auxílio na realização deste trabalho.

Ao Especialista de Laboratório Msc. Luís A. Ramos pela atenção oferecida na execução dos experimentos.

Ao Instituto de Química da USP de São Carlos pela disponibilidade de equipamentos e infra-estrutura para a execução de toda a parte experimental.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade da realização deste trabalho.

Aos demais amigos do IQSC-USP e Departamento de Química da UFSCar, principalmente a Paola, Carla e os amigos do GAIA, pelo apoio e amizade.

Aos meus amigos de Penápolis, Fabiano, Patrícia, Carina e Josiane pelos momentos de alegria e amizade.

À CAPES pela bolsa concedida.

E a todos que de alguma forma me ajudaram, cada um da sua maneira, sempre com a mesma importância, na realização deste trabalho.

Glossário de Símbolos e Abreviaturas

ϕ - Diâmetro

v - Velocidade de Varredura

ΔE_p – Diferença de Potencial de Pico

ASDPV – Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial

BS – Borracha de Silicone

CA – Coeficiente Angular

CP – Com Pré-Concentração

CV - Carbono Vítreo

DA - Dopamina

DPV – Voltametria de Pulso Diferencial

ECS – Eletrodo de Calomelano Saturado

EG – Eletrodo De Grafite Esfoliado

E_{p_a} – Potencial de Pico Anódico

E_{p_c} – Potencial de Pico Catódico

HQ - Hidroquinona

i_p – Corrente de Pico

i_{p_a} - Corrente de Pico Anódica

i_{p_c} - Corrente de Pico Catódica

LD – Limite de Detecção

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

r – Coeficiente de Correlação

SP – Sem Pré-Concentração

TG - Termogravimetria

Listas de Tabelas

TABELA 3.1 Resultados de corrente e potencial de pico anódico para cinco determinações sucessivas em voltametria cíclica, usando os eletrodos compósitos grafite/BS em diferentes composições, após ressurfaceamento em lixa 600 e γ - Al_2O_3 1 μm entre cada determinação. Sonda $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5,0 mmol L^{-1} em KCl 0,5 mol L^{-1} , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, com potenciais medidos em relação ao ECS.....38

TABELA 3.2 Resultados de corrente e potencial de pico catódico para cinco determinações sucessivas em voltametria cíclica, usando os eletrodos compósitos grafite/BS em diferentes composições, após ressurfaceamento em lixa 600 e γ - Al_2O_3 1 μm entre cada determinação. Sonda $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5 mmol L^{-1} em KCl 0,5 mol L^{-1} , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, com potenciais medidos em relação ao ECS.....39

TABELA 3.3 Resultados das medidas da resistência elétrica para os eletrodos compósitos nas diferentes composições em comparação ao carbono vítreo.....46

TABELA 3.4 Valores da área efetiva e densidade de corrente dos eletrodos compósitos e do carbono vítreo, determinadas utilizando cronocoulometria.....48

TABELA 3.5 Perdas de massa, intervalos de temperatura e teores de grafite determinados para os compósitos grafite/BS, usando termogravimetria.....51

TABELA 3.6 Resultados de corrente e potencial de pico catódico e anódico para voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura variando entre 5 e 100 mV s^{-1} e utilizando eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) em solução 5,0 mol L^{-1} de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em KCl 0,5 mol L^{-1}53

TABELA 4.1 Resultados de corrente e potencial de pico catódico e anódico para voltamogramas cíclicos utilizando eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) em solução de hidroquinona $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4 em diferentes velocidades de varredura entre 5 e 100 mV s^{-1} 60

TABELA 4.2 Resultados de corrente de pico para dez determinações sucessivas com eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) em voltametria de pulso diferencial utilizando solução de hidroquinona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4,0, com amplitude de pulso de 100 mV e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , após ressurfaceamento em lixa 600 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $1 \text{ }\mu\text{m}$ entre cada determinação.....66

TABELA 4.3 Resultados da determinação de hidroquinona no revelador fotográfico D-76 usando o eletrodo compósito grafite/BS em DPV comparado com HPLC....69

TABELA 4.4 Figuras de mérito referentes à determinação de hidroquinona usando o compósito 70% (grafite, m/m) com (CP) e sem (SP), procedimentos de pré-concentração.....73

TABELA 4.5 Resultados de corrente de pico para dez determinações sucessivas com eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) em voltametria de pulso diferencial utilizando solução de dopamina $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato pH 7,1, com amplitude de pulso de 100 mV e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , após ressurfaceamento em lixa 600 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $1 \text{ }\mu\text{m}$ entre cada determinação.....81

TABELA 4.6 Resultados da determinação de dopamina presente no medicamento Revivan[®] usando o eletrodo compósito grafite/BS em DPV comparado com o método padrão.....84

Listas de Figuras

FIGURA 1.1 – Fórmula estrutural da dopamina.....	12
FIGURA 1.2 – Mecanismo de oxidação da dopamina.....	13
FIGURA 1.3 – Fórmula estrutural da hidroquinona.....	19
FIGURA 1.4 – Mecanismo de oxidação da hidroquinona.....	19
FIGURA 2.1 – Representação esquemática da célula voltamétrica.....	28
FIGURA 2.2 – Representação esquemática do eletrodo composto.....	30
FIGURA 3.1 - Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de carbono vítreo e o composto grafite/BS em diferentes proporções, usando uma solução de $K_3[Fe(CN)_6]=5 \text{ mmol L}^{-1}$ em $KCl \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; diâmetro do eletrodo 3 mm, referência: ECS, contra eletrodo: fio de Pt.....	37
FIGURA 3.2 – Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies de fraturas dos compósitos com 30, 40 e 50% (grafite, m/m). Magnificação 500 x.....	41
FIGURA 3.3 – Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies de fraturas dos compósitos com 60, 70 e 80% (grafite, m/m). Magnificação 500 x.....	42
FIGURA 3.4 – Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies dos compósitos com 30, 40 e 50% (grafite, m/m), após abrasão com lixa d'água 600, polimento com suspensão de γ -alumina $1,0 \text{ }\mu\text{m}$ e tratamento em ultrassom por 5 minutos em água. Magnificação 1000 x.....	43

FIGURA 3.5 – Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies dos compósitos com 60, 70 e 80% (grafite, m/m), após abrasão com lixa d'água 600, polimento com suspensão de γ -alumina 1,0 μm e tratamento em ultrassom por 5 minutos em água. Magnificação 1000 x.....44

FIGURA 3.6 – Curvas termogravimétricas obtidas para os compósitos com diferentes proporções de grafite; 30, 40, 50, 60, 70,80% (grafite, m/m) e para a borracha de silicone pura. Razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, suporte de amostra de platina, massa de amostra em torno de 10 mg. A partir de 700°C a atmosfera de forno foi trocada de nitrogênio para ar sintético.....50

FIGURA 3.7 - Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura entre 2 e 100 mV s^{-1} e utilizando eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) em solução $5,0\text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $\text{KCl } 0,5\text{ mol L}^{-1}$52

FIGURA 3.8 – Dependência das correntes de pico anódicas e catódicas com a raiz quadrada da velocidade de varredura (entre 2 e 100 mV s^{-1}), para o eletrodo 70% (grafite, m/m) em solução $5,0\text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $\text{KCl } 0,5\text{ mol L}^{-1}$54

FIGURA 3.9 – Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo compósito grafite/BS 70% (grafite, m/m) em: (a) solução de H_2SO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ (pH 0,71); (b) tampão acetato $0,1\text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,0); (c) tampão fosfato $0,1\text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0); (d) tampão amônio $0,1\text{ mol L}^{-1}$ (pH 10,0) e (e) $\text{NaOH } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ (pH 13,0).....56

FIGURA 3.10 - Curva analítica obtida para o eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) em $\text{KCl } 0,5\text{ mol L}^{-1}$, contendo diferentes concentrações de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. a) Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e b) velocidade de varredura de 100 mV s^{-1}58

- FIGURA 4.1 – Voltamogramas cíclicos utilizando eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) em solução de hidroquinona $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4 em diferentes velocidades de varredura entre 5 e 100 mV s^{-1} 59
- FIGURA 4.2 – Dependência da corrente de pico anódica e catódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura, entre 5 e 100 mV s^{-1} , no eletrodo 70% (grafite, m/m) em solução de hidroquinona $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4.....61
- FIGURA 4.3 – Voltamograma cíclicos obtidos no eletrodo compósito 70% (grafite, m/m), em solução de hidroquinona $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4. Resultado comparado ao do carbono vítreo, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$62
- FIGURA 4.4 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) e o carbono vítreo, utilizando solução de hidroquinona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4,0. Velocidade de varredura 10 mV s^{-1} e amplitude de pulso 50 mV.....63
- FIGURA 4.5 – Efeito da amplitude de pulso na resposta do compósito 70% (grafite, m/m), em solução de hidroquinona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4,0 utilizando voltametria de pulso diferencial. Velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} 64
- FIGURA 4.6 – Estudo do efeito da velocidade de varredura em solução de hidroquinona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4,0 utilizando voltametria de pulso diferencial, com amplitude de pulso de 100 mV no eletrodo 70% (grafite, m/m).....65

- FIGURA 4.7 – Curva analítica obtida para o eletrodo composto 70% (grafite, m/m) em solução tampão acetato pH 4,0, contendo diferentes concentrações de hidroquinona, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , amplitude de pulso de 100 mV.....67
- FIGURA 4.8 – Curva de adição de padrão para a amostra de revelador fotográfico D-76 Kodak usando o eletrodo composto 70% (grafite, m/m) em voltametria de pulso diferencial, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e amplitude de pulso de 100 mV.....68
- FIGURA 4.9 – Estudo do efeito do tempo de acumulação para o eletrodo 70% (grafite, m/m) em solução de hidroquinona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4,0 utilizando voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial.....70
- FIGURA 4.10 – Estudo do potencial de acumulação para o eletrodo 70% (grafite, m/m) em solução de hidroquinona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4,0 utilizando a técnica de voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial.....71
- FIGURA 4.11 – Curva analítica obtida para o eletrodo composto 70% (grafite, m/m) após a acumulação de hidroquinona na superfície do eletrodo, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , tempo de acumulação de 80s e potencial de acumulação -100 mV72
- FIGURA 4.12 – Voltamograma cíclicos obtidos com eletrodo composto 70% (grafite, m/m), em solução de dopamina $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato pH 7,1. Resultado comparado ao do carbono vítreo, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 74

- FIGURA 4.13 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) e o carbono vítreo, utilizando solução de dopamina $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato pH 7,1. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} e 100 mV de amplitude de pulso.....76
- FIGURA 4.14 – Efeito do pH na resposta do eletrodo 70% (grafite, m/m), em solução de dopamina $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato pH variando de 4,6 a 8,7, utilizando voltametria de pulso diferencial, com amplitude de pulso de 100 mV e velocidade de varredura de 50 mVs^{-1}77
- FIGURA 4.15 – Dependência do potencial de pico com o pH do eletrólito suporte para o eletrodo 70% (grafite, m/m) em solução de dopamina $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato.....78
- FIGURA 4.16 – Efeito da amplitude de pulso na resposta do compósito 70% (grafite, m/m) em solução de dopamina $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato pH 7,1 utilizando voltametria de pulso diferencial. Velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}79
- FIGURA 4.17 – Efeito da velocidade de varredura na resposta do eletrodo 70% (grafite, m/m), em solução de dopamina $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato pH 7,1 utilizando voltametria de pulso diferencial, com amplitude de pulso de 100 mV80
- FIGURA 4.18 – Curva analítica obtida para o eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) em solução tampão fosfato pH 7,1, contendo diferentes concentrações de DA.....82
- FIGURA 4.19 – Curva de adição de padrão para a amostra do medicamento Revivan[®] usando o eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) em voltametria de pulso diferencial, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e amplitude de pulso de 100 mV83

Resumo

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE ELETRODOS COMPÓSITOS À BASE DE BORRACHA DE SILICONE E GRAFITE O desenvolvimento de eletrodos compósitos à base de grafite e borracha de silicone (BS) comercial foi investigado. Estes eletrodos apresentam um acentuado caráter hidrofóbico, melhorando suas características em relação à percolação observada em outros materiais poliméricos. Estes compósitos foram caracterizados quanto à reprodutibilidade de superfície eletródica, uma das maiores preocupações devido à consistência macia da borracha de silicone; resistência ôhmica; comportamento térmico e área efetiva, em função da composição grafite/BS. O desempenho eletroquímico dos eletrodos compósitos foi avaliado quanto à sua resposta voltamétrica, respondendo satisfatoriamente a soluções contendo diferentes analitos com comportamento redox conhecido e em relação ao intervalo útil de potenciais, sempre em comparação ao desempenho do carbono vítreo. Curvas analíticas foram obtidas utilizando-se solução de ferricianeto de potássio com velocidade de varredura de 50 e 100mV s⁻¹, apresentando coeficiente de correlação de 0,9997 (n =7), a 50mVs⁻¹ e de 0,9998 (n =6), a 100mV s⁻¹. Para a avaliação da potencialidade analítica dos eletrodos obtidos, foram realizados estudos de quantificação de hidroquinona e dopamina. Os eletrodos foram avaliados em relação à quantificação de hidroquinona, na qual foi obtida uma curva analítica utilizando-se voltametria de pulso diferencial, com limite de detecção de 5,08.10⁻⁸mol L⁻¹. A hidroquinona foi determinada em reveladores fotográficos usando o eletrodo compósito grafite/BS 70% (grafite, m/m) e voltametria de pulso diferencial. Os erros relativos obtidos em comparação com o valor rotulado foram inferiores a 1%. Avaliando-se o desempenho dos eletrodos quanto à quantificação de dopamina em voltametria de pulso diferencial, foi obtida uma curva analítica com limite de detecção de 1,10.10⁻⁶mol L⁻¹, resultado satisfatório considerando que o analito se adsorve na superfície do eletrodo, sendo necessária renovação da superfície. Ainda com relação à dopamina, foi possível a sua determinação em formulações farmacêuticas, com erros relativos inferiores a 5%.

Abstract

Composite electrodes were prepared using graphite powder and silicone rubber in different compositions. The use of such hydrophobic materials interned to diminish the swallowing observed in other cases when the electrodes are used in aqueous solutions for a long time. The composites were characterized for the response reproducibility, ohmic resistance, thermal behavior and effective area. The voltammetric response in relation to analysts with knows voltammetric behavior was also evaluated, always in comparison with the glassy carbon. Licrean responses were observed for $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ at 50 and 100 mVs^{-1} scan rates. The electrode 70% (graphite, w/w) was used in the quantitative determination of hydroquinone (HQ) in a DPV procedure in which a detection limit of $5.08 \times 10^{-8} \text{ molL}^{-1}$ was observed. Hydroquinone was determined in a photographic developer sample with errors lower then 1% in relation to the label value. Dopamine was also determined using a DPV procedure with detection limit of $1.1 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$. When pharmaceutical samples containing dopamine were analyzed errors lower then 5% were observed in relation to the label value.

Sumário

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 Apresentação.....	1
1.2 Borracha de Silicone.....	5
1.3 Revisão Bibliográfica sobre Preparação de Eletrodos Compósitos.....	6
1.3.1 Compósitos a Base de Grafite e Borracha de Silicone.....	10
1.4 Revisão Bibliográfica sobre Aplicações de Técnicas Voltamétricas na Determinação de DA e HQ.....	12
1.4.1 Dopamina	12
1.4.2 Hidroquinona.....	19
1.5 Análise Térmica.....	22
1.5.1 Termogravimetria (TG).....	23
1.5 Objetivos do Presente Trabalho.....	24
 CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL	 25
2.1 Reagentes e Soluções.....	25
2.1.1 Soluções Tampão.....	25
2.1.2 Solução de Ferricianeto de Potássio.....	26
2.1.3 Solução de Hidroquinona.....	26

2.1.4 Solução de Dopamina.....	26
2.1.5 Solução da Amostra de Hidroquinona.....	26
2.1.6 Solução da Amostra de Dopamina.....	26
2.2 Equipamentos.....	27
2.2.1 Medidas Voltamétricas.....	27
2.2.2 Célula Voltamétrica.....	27
2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	28
2.2.4 Análise Térmica.....	28
2.2.5 Cromatografia.....	29
2.3 Procedimentos Experimentais.....	29
2.3.1 Confeção dos Eletrodos.....	29
2.3.2 Tratamento Mecânico.....	30
2.3.3 Resistência Ôhmica.....	30
2.3.4 Estudos Voltamétricos.....	30
2.3.5 Determinação da Área Efetiva dos Eletrodos.....	31
2.3.6 Estudos do efeito da Velocidade de Varredura de Potenciais.....	31
2.3.7 Estudo da Janela Útil de Potenciais.....	32
2.3.8 Curva Analítica para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	32
2.3.9 Curva Analítica para Hidroquinona.....	32
2.3.10 Curva Analítica para Dopamina.....	33
2.3.11 Análise Térmica.....	33
2.4 Avaliação Analítica dos Eletrodos Compósitos.....	34
2.4.1 Estudo de Pré-concentração para Hidroquinona.....	34
2.4.2 Determinação de Hidroquinona em Reveladores Fotográficos.....	34

2.4.3 Determinação de Dopamina em Formulações Farmacêuticas.....	34
2.4.4 Medidas cromatográficas.....	35

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS COMO MATERIAL ELETRÓDICO.....36

3.1 Efeito da Composição do Eletrodo no Comportamento Voltamétrico.....	36
3.2 Micrografias Eletrônicas de Varredura.....	39
3.3 Estimativa da Área dos Compósitos por Cronocoulometria.....	46
3.4 Análise Termogravimétrica.....	49
3.5 Efeito da Velocidade de Varredura.....	52
3.6 Intervalo Útil de Potenciais em Diferentes Eletrólitos Suporte.....	55
3.7 Dependência da Corrente de Pico com a Concentração de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ em Voltametria Cíclica.....	57

CAPÍTULO 4 – AVALIAÇÃO DAS POTENCIALIDADES ANALÍTICAS DO COMPÓSITO GRAFITE/B.....59

4.1 Desempenho do Compósito na Determinação de Hidroquinona.....	59
4.2 Avaliação do Comportamento do Compósito em Voltametria de Pulso Diferencial.....	62
4.3 Curva Analítica para Hidroquinona usando DPV.....	66
4.4 Determinação de Hidroquinona em Reveladores Fotográficos.....	68

4.5 Avaliação do Eletrodo Compósito em Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial.....	69
4.5.1 Avaliação do Tempo e do Potencial de Acumulação.....	69
4.5.2 Curva analítica para hidroquinona sob condições de pré-concentração.....	71
4.6 Desempenho do Compósito na Determinação de Dopamina.....	74
4.7 Avaliação do Comportamento do Compósito em Voltametria de Pulso Diferencial Usando Dopamina como Analito Teste.....	75
4.8 Curva Analítica para Dopamina usando DPV.....	81
4.9 Determinação de Dopamina em Formulações Farmacêuticas.....	82
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	85
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

Os eletrodos de grafite, apesar de serem os mais antigos utilizados em eletroquímica, perderam espaço para o mercúrio com o advento da polarografia, desenvolvida por Heyrovský na década de 1920, em relação ao seu uso em eletroanalítica. O eletrodo gotejante de mercúrio, proposto por Kucera em 1903, apresenta a vantagem de renovação constante de superfície, associada à reprodutibilidade da área superficial da gota e ampla faixa de potenciais catódicos. Entretanto, é limitado na região anódica. Esta limitação tem motivado a pesquisa de novos materiais eletródicos a base de carbono, a qual se iniciou na década de 1950¹.

A literatura apresenta diversas estratégias para a preparação de eletrodos a base de carbono, sendo exemplos clássicos os eletrodos de grafite pirolítico, de carbono vítreo, de fibras de carbono, além dos materiais compósitos, utilizando diversos solventes orgânicos e polímeros como aglutinantes. Todos apresentam vantagens e desvantagens, as quais também são amplamente descritas na literatura¹. As principais dificuldades em se trabalhar com eletrodos à base de carbono são a reprodutibilidade de superfície e a adsorção de substâncias indesejáveis.

Em 1958, Admans propôs o uso das pastas de carbono, formadas pela mistura de pó de grafite com um líquido aglutinante não eletroativo. Vários anos depois da pasta de carbono ter sido introduzida, o autor admitiu que a idéia original foi desenvolver um “eletrodo gotejante de carbono”. Na idéia original, foi construído um sensor similar ao eletrodo gotejante de mercúrio (DME), constituído de um reservatório com suspensão de pó grafite em um líquido e conectado a um capilar permitindo obter periodicamente um gotejamento. O autor esperava que este operasse analogicamente ao DME, para regiões anódicas, em que,

geralmente, se observam as oxidações de compostos orgânicos, nas quais o eletrodo a base de mercúrio era inaplicável. Embora experimentos práticos com eletrodo gotejante de carbono fracassassem, a mencionada mistura de pó de grafite e um aglutinante preparado em consistência densa foi apresentado como material eletródico promissor².

Dentre os materiais eletródicos a base de carbono, pode-se destacar, também, outros compósitos em que os compostos orgânicos na fase líquida são substituídos por polímeros. A principal vantagem desta substituição reside na estabilidade, principalmente em solventes não aquosos e aplicações em fluxo, além da resistência mecânica de tais arranjos.

A combinação de dois ou mais componentes resulta em eletrodos compósitos, que podem ser definidos, segundo TALMAN e PETERSEN³, como um material constituído de pelo menos uma fase condutora misturada a pelo menos uma fase isolante³. Estes eletrodos podem ser classificados de acordo com a forma pela qual o condutor e o isolante são distribuídos no material³.

As propriedades elétricas do compósito dependem da natureza de cada componente, sua quantidade relativa e sua distribuição⁴. A resistência elétrica é determinada pela conectividade das partículas do condutor no interior do material. Isto significa que, a quantidade de cada componente do compósito deve ser estudada para a determinação da composição ideal⁴.

Algumas das principais vantagens dos eletrodos compósitos sólidos em relação às pastas com aglutinantes líquidos são:

- i) melhoria da relação sinal/ruído, com conseqüente ganho nos limites de detecção;
- ii) alta resistência mecânica e estabilidade para aplicações em fluxo;
- iii) baixo custo de preparação;
- iv) possibilidades de uso em solventes não aquosos;
- v) relativa simplicidade de preparação e renovação de superfície;

Esta simplicidade de preparação permite desenvolver eletrodos de formas e tamanhos diferentes e a incorporação de uma variedade de modificadores, os

quais podem aumentar a seletividade e a sensibilidade dos sensores. Os principais métodos de preparação se baseiam³:

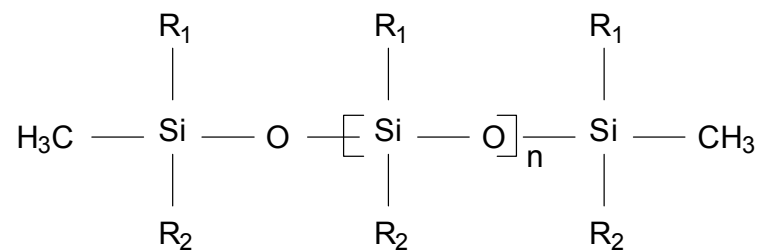
- i) na termomoldagem de uma mistura homogênea dos sólidos envolvidos. MASCINI *et al.*⁵ produziram um eletrodo de grafite e um polímero termoplástico (polietileno), cujo comportamento foi analisado por voltametria. Os autores estudaram suas áreas e a composição de grafite, e a sua relação com a resistência, e afirmaram que esse procedimento confere ao eletrodo propriedades mecânicas adequadas e químicas duráveis.
- ii) na compressão mecânica de uma mistura de pós, para obtenção de pastilhas. KLATT *et al.*⁶ desenvolveram um eletrodo de grafite/Teflon para caracterização voltamétrica. Os autores propuseram que com esse procedimento o eletrodo poderia conservar a capacidade de moldagem e eliminar problemas de dissolução podendo ser usados em solventes não aquosos. Varias composições de grafite/Teflon foram preparadas mostrando que as de maior composição apresentam maior resistência mecânica, mas alta resistência ôhmica.
- iii) na polimerização “*in situ*” do monômero devidamente misturado com o grafite, usando um outro polímero orgânico suporte. SWOFFORD e CARMAN⁷ descreveram esse procedimento utilizando eletrodos de carbono-epóxi para aplicações voltamétricas. Esses eletrodos foram usados como eletrodos rotatórios e estacionários. Os autores acreditam que o método é eficiente, visto que os eletrodos apresentam baixa resistência e uma superfície que pode ser polida. Os eletrodos foram construídos usando dois tipos de resina epóxi, sendo que uma delas continha uma amina como agente de cura e apresentava menor viscosidade.
- iv) pela liquefação (fusão) da carga, homogeneização dos componentes do sistema e resfriamento da mistura. WANG e NASER⁸ utilizaram esse procedimento para a preparação de eletrodos compósitos modificados carbono/parafina, incorporando quantidades apropriadas

de modificadores na mistura: parafina fundida/pó de grafite e sua posterior solidificação, resultando em uma dispersão homogênea do modificador e numa superfície mecanicamente rígida. A compatibilidade de diferentes modificadores com o eletrodo foi acompanhada por voltametria cíclica.

- v) dissolvendo-se o polímero em um solvente adequado, dispersando-se o grafite na solução e evaporando-se o solvente. STULÍK *et al.*⁹ desenvolveram eletrodos de pasta de carbono utilizando-se desse método. Os eletrodos foram empregados com detectores voltamétricos em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os eletrodos foram preparados dispersando pó de grafite em silicone, cloreto de polivinila ou na mistura 1:1 de cloropreno e uma resina alquilfenol. Esses eletrodos foram testados quanto ao ruído e desempenho, tempo de vida, limite de detecção, linearidade, reprodutibilidade. O eletrodo preparado a partir de silicone não apresentou resposta e não foi estudado quanto a esses parâmetros. Os demais, apresentaram baixo ruído, boa linearidade e tempo de vida de 4 a 5 semanas.

1.2 Borracha de Silicone

O nome silicone denota um polímero sintético semi-orgânico com silício combinado principalmente com oxigênio na cadeia principal, que foi descoberto no final do século XIX e tendo permanecido como curiosidade científica até a década de 1940. São fabricados a partir da areia e do cloreto de metila, não derivando essencialmente do petróleo. Seu nome vem da dominação *silicon + ketone* dada por Kipping por achar que eram cetonas dos compostos silícios e possui atualmente cerca de 5000 tipos e variadas aplicações¹⁰. O tipo principal constitui-se de cadeias lineares de átomos de silício e oxigênio alternados (siloxanas), com radicais ligados aos átomos de silício, conforme a estrutura química:



na qual:

n varia de 0 a 40000 nos óleos;

R_1 e R_2 são usualmente os radicais orgânicos: metil, fenil, vinil, fluoropropil, hidroxila, ou halogênios.

O silicone apresenta como principais propriedades alta estabilidade química, grande resistência elétrica, alta resistência térmica, resistência ao intemperismo e baixa tensão superficial¹⁰.

Os silicones são classificados em fluídos, resinas e elastômeros, sendo o último também conhecido como borracha¹¹.

A borracha de silicone empregada como aglutinante no compósito desenvolvido é um selante de cura acética, puro, mono-componente, desenvolvido para vedações¹².

Borrachas de silicone são polímeros siloxanos compostos de uma cadeia central de átomos de silício alternados a átomos de oxigênio, com grupos alquil ligados a átomos de silício¹¹.

Muitos mecanismos são usados para a produção das borrachas de silicone. Usualmente as borrachas de silicone são produzidas aquecendo o polímero com um gerador de radical livre¹¹.

No presente trabalho um eletrodo compósito a base de grafite/ borracha de silicone (BS) foi preparado em diferentes proporções e seu uso, como material eletródico, foi avaliado empregando-se diferentes técnicas eletroanalíticas.

1.3 Revisão Bibliográfica sobre Preparação de Eletrodos Compósitos

Diferentes materiais poliméricos podem ser utilizados na confecção de eletrodos compósitos, e diversas substâncias, com diferentes propriedades e aplicações, podem ser empregadas como modificadores em materiais compósitos, conforme se observa nos exemplos a seguir:

SANMANTÍAS *et al.*¹³, propôs um eletrodo compósito de grafite/polímeros sobre uma superfície de óxido de estanho e índio (ITO), que pode ser modificado com filmes de Nafion[®] contendo uma pequena quantidade de substâncias eletroativas dispersadas, como os ftalocianinas, com resposta eletroquímica. Os resultados para esse tipo de eletrodo modificado foram baseados em dados de voltametria, mostrando que a dispersão de metilviologênio no Nafion[®] facilita o transporte eletrônico através da membrana.

TRIJUQUE *et al.*¹⁴, estudaram o efeito da queda ôhmica em eletrodos de grafite/epóxi contendo azul da prússia. A dependência dos voltamogramas com a proporção de grafite foi relacionada com a queda ôhmica. A melhor relação de grafite encontrada foi a de 62% (m/m) que coincide com estudos anteriores efetuados por outras técnicas, pelos mesmos autores¹⁵.

GUO e GUADALUPE¹⁶, apresentaram um novo procedimento para preparar eletrodos compósitos grafite/sol-gel. Tal procedimento usa como surfactante bis(2-

etilhexil)sulfocinato. Ftalocianina de cobalto, difeniltiocarbazona e glucose oxidase/ferroceno, foram encapsulados durante a preparação da superfície, para estudar a utilidade desses compósitos em superfícies catalíticas e sensores bioquímicos. O sensor de glucose foi utilizado na condição de 30 mmol L^{-1} apresentado tempo de resposta de 10 s. A difeniltiocarbazona foi aplicada para determinação de chumbo. A superfície modificada com ftalocianina de cobalto foi ativa cataliticamente em glutatona reduzida, abaixando o potencial de redução desta em até 400 mV. A fabricação de eletrodos “*screen-printed*”, por esse método possibilitou a aplicação eletroanalítica em solventes aquosos e não-aquosos.

ALBERTÚS *et al.*¹⁷, descreveram a preparação de um novo eletrodo compósito de carbono, constituído de uma mistura de grafite/PVC. O desempenho do eletrodo foi avaliado em voltametria cíclica com hexacianoferrato (III) em HCl 1 mol L^{-1} . Catecol e hidroquinona também foram utilizados para estudos com esses eletrodos. O compósito de PVC/grafite exibiu qualidades favoráveis com respeito à resistência mecânica, custo, simplicidade de preparação e facilidade de renovação da superfície do eletrodo. Os resultados mostram uma combinação satisfatória da cinética do eletrodo, com uma pequena corrente residual, além de sinais relativamente reprodutíveis.

TAKAMASA *et al.*¹⁸, desenvolveram um eletrodo impermeável à base de um compósito grafite/carbono vítreo, como um novo detector eletroquímico. A impermeabilidade e o comportamento eletroquímico do eletrodo foram estudados por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 , na qual a janela de potencial útil foi de +1,6V a -1,3 V (vs ECS), similar à de carbono vítreo. O pico de corrente da reação redox de ferrocianeto e ferricianeto foi proporcional a concentração dos íons ferro/ferricianeto. Não foi observada alteração da resposta para os íons ferro/ferricianeto em solução de KCl, mesmo depois de 100 dias uso. O eletrodo apresentou uma resposta estável e uma boa reprodutibilidade, segundo os autores.

WANG e NASER⁸, fabricaram um eletrodo compósito modificado quimicamente de carbono/cera, incorporando quantidades apropriadas de modificadores na mistura: cera fundida/pó de grafite, e a sua posterior

solidificação. Esse método resulta numa dispersão homogênea do modificador e numa superfície mecanicamente rígida. A compatibilidade de diferentes modificadores com o sistema grafite/ cera foi acompanhada por voltametria cíclica.

TOMMASO *et al.*^{19, 20}, prepararam um eletrodo modificado quimicamente de óxido de níquel, pó de grafite e cloreto de polivinila (PVC) e um outro de óxido de cobre(I), pó de grafite e PVC, utilizados na oxidação catalítica de aldióis como xilitol, sorbitol, manitol, etc., em soluções alcalinas. A faixa de resposta foi de 50mmol L⁻¹ e o limite de detecção foi de 20mmol L⁻¹, 50mmol L⁻¹ e 80mmol L⁻¹ para xilitol, dulcitol e manitol, respectivamente. A melhor sensibilidade com uma baixa corrente residual foi observada para uma proporção de 50% (m/m) para o eletrodo de óxido de cobre(I). O desempenho dos sensores foi avaliado por sua estabilidade e seletividade.

FERNADEZ *et al.*^{21, 22}, descreveram a aplicação de eletrodo compósito à base de grafite/poli(tetrafluoretileno), na detecção amperométrica oxidação de herbicidas tiram e disulfiram. Limites de detecção de $4,3 \times 10^{-8}$ e $2,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ foram encontrados para tiram e disulfiram respectivamente. Foram analisadas também algumas espécies que podem estar presentes nesses herbicidas: como ziram, fenol e Zn(II).

NAVARRO *et al.*²³, estudaram eletrodos compósitos de grafite/epóxi, em função do conteúdo de grafite. Voltamogramas de ferri/ferrocianeto de potássio mostram a melhor proporção de grafite e o processo de adsorção. A constante dielétrica, devido a impedância espectroeletróquímica medida do eletrodo compósito, é máxima quando a proporção de grafite é de 60%. De acordo com os autores, o compósito age como um multi-microeletrodo próximo a essa proporção.

LUQUE *et al.*²⁴, descreveram um novo eletrodo compósito de grafite/PVC para determinação de proprilgalato (PG), octilgalato (OG), terc-butilhidroxianisol (BHA), usados como antioxidantes em alimentos, através de detecção amperométrica em sistemas de injeção de fluxo. O eletrodo apresenta propriedades favoráveis com respeito à resistência mecânica, baixo custo, facilidade de preparação e superfície facilmente renovável.

MENDES *et al.*²⁵ descreveram a preparação de eletrodos à base de compósitos grafite/poliuretana, os quais foram investigados quanto à sua melhor composição, reprodutibilidade de superfície intervalo útil de potenciais e seu desempenho frente hidroquinona, catecol, cádmio (II) e detecção amperométrica em fluxo. As técnicas eletroanalíticas usadas na avaliação do material eletródico foram voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial e os resultados comparados com o desempenho do carbono vítreo, sempre com vantagens para o compósito, principalmente em relação à atividade da superfície.

SUN *et al.*²⁶ descrevem a preparação de um eletrodo compósito a base de grafite e sol-gel para a utilização como detector amperométrico em eletroforese capilar. O comportamento eletroquímico do compósito foi estudado quanto à capacitância e o efeito da área do eletrodo sobre o ruído. O desempenho analítico do eletrodo em termos de limite de detecção e linearidade foi avaliado pela separação e detecção de uma mistura de dopamina e epinefrina. A aplicabilidade para análises em amostras comerciais também foi investigada.

ZHANG *et al.*²⁷ desenvolveram um eletrodo compósito a base de espuma de carbono e pirrol para a utilização como capacitores eletroquímicos. O compósito foi preparado pela polimerização de pirrol em solução aquosa de LiClO_4 sobre espuma de carbono, que foi preparada pela carbonização de membranas de poliácridonitrila. O eletrodo compósito foi testado por técnicas cronopotenciométrica e por espectro de impedância e os resultados mostraram que o compósito possui um bom potencial para aplicação como capacitores eletroquímicos.

BALLARIN *et al.*²⁸ sintetizaram um novo microeletrodo compósito a base de carbono sonogel e politiofeno. O sistema eletródico foi baseado na polimerização eletroquímica do polímero condutor poli (3-metilsulfaniltiofene) (PMST) em uma matriz de carbono sonogel. A morfologia da superfície do compósito carbono-sonogel-PMST foi analisada por microscopia ótica e por microscopia de força atômica. A estabilidade, a repetitividade e o comportamento eletroquímico do eletrodo foram estudados por voltametria cíclica em solução de tetrabutilamoniohexafluorofosfato (TEAPF_6), na qual a janela de potencial útil foi de +1,5 a 0 V (vs ECS). O pico de corrente da reação redox de TEAPF_6 aumentou

proporcionalmente com o aumento da porcentagem do polímero na matriz do compósito.

SALIMI *et al.*²⁹ descrevem a preparação de um eletrodo compósito de carbono modificado com níquel pentacianonitrosilferreto (NiPCNF) utilizando a técnica sol-gel em duas etapas. As propriedades eletroquímicas e a atividade catalítica desse compósito para a oxidação de sulfito foram investigadas por diversas técnicas eletroquímicas e comparadas com o eletrodo preparado pelo método de sol-gel em uma etapa. O desempenho desse compósito em aplicações analíticas foi avaliado pela determinação amperométrica de SO_3^{2-} . A faixa linear de resposta foi de 2 a 2000 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com limite de detecção foi de 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e sensibilidade de 13,5 nA $\mu\text{mol}^{-1} \text{L}$.

Quando se preparam compósitos a base de grafite e polímero, a matriz pode não ser totalmente impermeável levando a problemas de “inchamento”, provocado pela percolação de água, após uso prolongado do eletrodo naquele solvente, o que poderia ser controlado, em parte, pelo uso da resina à base de silicone, com alto grau de hidrofobicidade. Pelas referências apresentadas nota-se que o tema é de importância e de interesse atual na literatura internacional.

1.3.1 Compósitos a Base de Grafite e Borracha de Silicone (BS)

A preparação e uso de eletrodos compósitos a base de BS e grafite foi descrita pioneiramente por PUNGOR e SZEPEŠVÁRY³⁰ utilizando o eletrodo como sensor potenciométrico, com a mesma preocupação em relação a hidrofobicidade.

Em seguida PUNGOR e SZEPEŠVÁRY³¹ apresentaram um breve histórico do desenvolvimento de diversos tipos de eletrodos a base de carbono, propondo o uso de eletrodos compósitos a base de BS e grafite em voltametria e investigaram sua aplicabilidade analítica em relação ao intervalo útil de potenciais e o comportamento eletroquímico de vários compostos orgânicos e inorgânicos neste material. Os estudos mostraram que o compósito é útil na determinação de

diversas substâncias, entre elas hidroquinona e catecolaminas, com bom desempenho na região anódica.

Os autores também se preocuparam com a aplicação do compósito em sistemas em fluxo³². Neste caso, algumas aplicações práticas foram propostas, porém a técnica de análise por injeção em fluxo ainda não estava bem estabelecida, sendo os sistemas bastante rudimentares.

KAZARJAN e PUNGOR³³ descrevem o comportamento de eletrodos íon-seletivos com membrana de borracha de silicone em solventes não aquosos. Os autores estudaram como as aplicações destes solventes alteram as correlações válidas para os eletrodos íon-seletivos em meio aquoso e como estas alterações podem ser usadas para propósitos analíticos. Parâmetros como limite de detecção e constantes de seletividade para um eletrodo iodeto-seletivo em meios aquoso e não aquosos, além do produto de solubilidade para vários sais de prata foram determinados. Uma curva analítica para iodeto em solução de metanol 90% (v/v) foi obtida com resposta entre 10^{-8} a 10^{-9} mol L⁻¹.

Desde então, o grupo húngaro apresentou vários trabalhos sobre a utilização destes compósitos como sensores potenciométricos, na preparação de eletrodos íon seletivos. A descrição destes trabalhos tornaria esta Introdução bastante extensa, entretanto, destaca-se um artigo de revisão apresentado em 1974 sobre o tema³⁴.

1.4 Revisão Bibliográfica sobre Aplicações de Técnicas Voltamétricas na Determinação de Dopamina (DA) e Hidroquinona (HQ)

1.4.1 Dopamina

A dopamina (DA) é um neurotransmissor central, pertencente à classe das catecolaminas, precursora metabólica da noradrenalina e da adrenalina, que atua em receptores específicos, presentes no sistema nervoso central, nos vasos mesentéricos, renais e nas coronárias, sendo que níveis anormais desta substância podem causar diversas doenças como mal de Parkson. É utilizada para o tratamento de diversos tipos de choques e da hipotensão grave após infarto agudo do miocárdio, dilatando os vasos sanguíneos renais e aumentando dessa forma o fluxo do sangue. No Brasil³⁵, DA é comercializada em forma de ampolas de 5 mg mL⁻¹. Sua fórmula molecular é C₉H₁₂O₂N e sua fórmula estrutural esta representada na Figura 1.1.

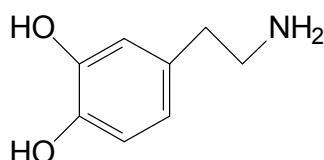


FIGURA 1.1 - Fórmula estrutural da dopamina.

O mecanismo de oxidação dessa catecolamina é observado na Figura 1.2. Em uma primeira etapa, a molécula de DA (A) é eletroquimicamente oxidada em um processo que envolve a perda de 2 elétrons e de 2 prótons, produzindo dopaminaquinona (B). Posteriormente esta quinona é convertida a leucodopaminacroma (C) por meio de uma oxidação química. Em seguida, esta última se transforma por meio de rearranjo em dopaminacroma (D)³⁶.

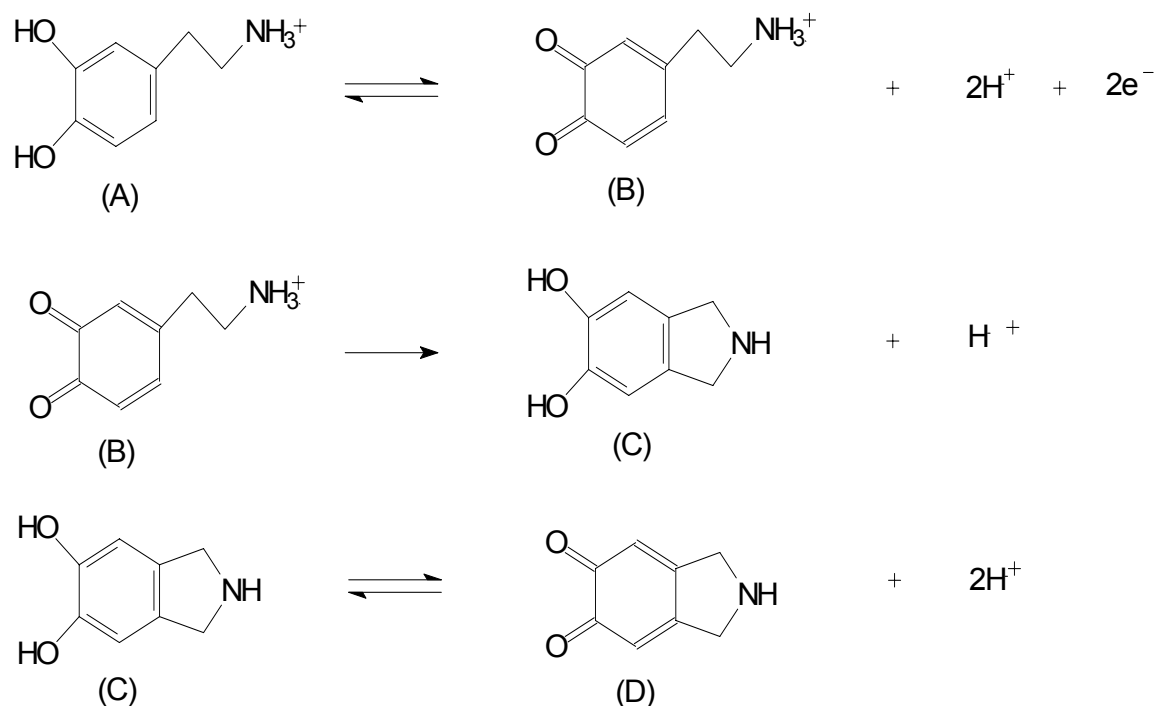


FIGURA 1.2 – Mecanismo de oxidação da dopamina.

A determinação analítica de DA envolve diferentes técnicas como espectrometria³⁷, potenciometria³⁸ e cromatografia³⁹. Entretanto, nesta revisão, procurou-se destacar alguns métodos eletroanalíticos, os quais tem maior relação com a proposta deste trabalho, que envolvem eletrodos à base de carbono.

BLAHA *et al.*⁴⁰ empregaram microeletrodos de pasta de carbono modificados com ácido esteárico para investigação e caracterização no monitoramento *in vivo* de DA liberada pelo sistema nervoso central. As respostas eletroquímicas características desse microeletrodo foram examinadas e comparadas às do eletrodo de grafite convencional em soluções de DA e outras espécies interferentes encontradas no cérebro em tampão fosfato pH 7. Voltametria semiderivativa, cíclica e cronoamperometria foram usadas para avaliar o comportamento corrente/potencial desse microeletrodo antes e depois de inserção de suas superfícies em cérebro de ratos. Os autores também avaliaram a extensão das reações nucleofílicas e eletrocatalíticas de ascorbato e glutamato

sob a medida eletroquímica de DA nesse microeletrodo. Os resultados de experimentos cronoamperométricos e voltamétricos de varredura rápida demonstram que a seletividade do microeletrodo de grafite modificado com estearato, para DA, foi mantida após a exposição da superfície do mesmo para o tecido do cérebro e que a DA pode ser monitorada *in vivo* sem interferência de outras espécies eletroativas.

ZHAO *et al.*³⁶ estudaram o comportamento eletroquímico da DA utilizando eletrodo de carbono vítreo revestido com poli(ácido sulfosalicílico). Alguns fatores experimentais foram estudados, como o efeito do pH, a construção de curva analítica com duas regiões lineares de concentração, uma correspondente a correntes maiores, cujo intervalo linear foi de $5,5 \times 10^{-7}$ a $2,2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e outra correspondente a correntes menores, associadas à saturação da superfície do eletrodo, cujo intervalo linear foi de $2,2 \times 10^{-5}$ a $1,1 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e a verificação da resposta com a presença de interferentes. O limite de detecção obtido por voltametria de pulso diferencial foi de $5,0 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹. Para a determinação de DA a concentração adicionada da mesma foi de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ com uma recuperação de 97 a 108%.

As análises simultâneas de substâncias com semelhanças estruturais, normalmente presentes em sistemas biológicos, despertam o interesse nos pesquisadores que buscam desenvolver métodos simples, rápidos, sensíveis e seletivos para a determinação concomitante de duas ou mais espécies sem os efeitos nocivos da interferência, principalmente em matrizes complexas como as dos fluídos biológicos e formulações farmacêuticas, como se comenta a seguir.

SHANKARAN *et al.*⁴¹ discutem o uso de um eletrodo compósito sol-gel modificado com cobre (Cu/SGC) para a determinação de DA e ácido ascórbico (AA) empregando a técnica amperométrica. Os autores mostraram o efeito do pH e do potencial de oxidação na resposta eletroquímica, além de descreverem o comportamento eletroquímico da mistura de AA e DA no eletrodo Cu/SGC. Curvas analíticas foram obtidas para AA e DA nas faixas de concentração de $1,6 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ e $7,3 \times 10^{-6}$ a $2,2 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, respectivamente. O limite de detecção para o AA foi de $8,6 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e de $5,8 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para DA. Para a

determinação simultânea de DA e AA, alíquotas de DA e AA foram adicionadas à solução do eletrólito contendo uma mistura de AA e DA com concentração conhecida e as concentrações foram estimadas pelas curvas analíticas. Coeficiente de recuperação da ordem de 102 a 106% para DA e de 99,5 a 103% para AA, foram observados.

Utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de poli(fenosafranina) (PPS) SELVARAJU e RAMARAJ⁴² determinaram simultaneamente AA, DA e seretonina. A cronocoulometria foi usada para estimar o valor do coeficiente de difusão aparente (D_{app}). A quantidade de espécies eletroativas presentes na superfície do eletrodo foi de $7,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ e o valor de $D_{app}^{1/2}$ estimado pela equação de Cottrell foi de $2,51 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. O efeito do pH sobre a resposta redox reversível do filme PPS na superfície do eletrodo também foi estudada pelos autores, indicando que a reação redox total do polímero envolve 2 elétrons e 2 prótons no processo. Curvas analíticas para AA e DA foram obtidas com o auxílio da voltametria de pulso diferencial (DPV), cuja faixa linear foi de $5,0 \cdot 10^{-5}$ a $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para AA e de $5,0 \cdot 10^{-5}$ a $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para DA. A oxidação do clorohidrato de seretonina também foi estudada com o auxílio da mesma técnica. Os limites de detecção para AA, DA e seretonina foram de 10, 20 e 20 nmol L^{-1} , respectivamente. Foram realizadas curvas de adição e recuperação para amostras de DA e obteve-se um coeficiente de recuperação entre 97,6 e 103,5%, com desvio padrão relativo menor que 2%. A técnica de adição de padrão foi usada para a determinação simultânea de AA e DA em formulações farmacêuticas. Os resultados encontrados foram satisfatórios, com desvio padrão relativo de 1,4% para DA e de 1,5% para AA.

Os componentes da matriz da amostra podem interferir na etapa voltamétrica, caso esses sejam espécies eletroativas (ácido úrico em urina, aminoácidos, AA, e outros componentes no soro). As condições experimentais, entretanto, foram adaptadas para evitar ou minimizar essas interferências.

A determinação de DA na presença de AA foi realizada com auxílio da técnica de voltametria de pulso diferencial por RAMESH *et al.*⁴³ utilizando um eletrodo de grafite esfoliado não modificado (EG). Os autores caracterizaram os

eletrodos utilizando microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e espectroscopia fotoeletrônica de raios X e selecionaram como eletrodo de trabalho o eletrodo SE800. A potencialidade do eletrodo para a determinação seletiva de DA foi estudada por meio de voltamogramas cíclicos e voltamogramas de pulso diferencial. A influência do pH e do polimento sobre a resposta voltamétrica do eletrodo em soluções contendo AA e DA foram investigados, mostrando que em pH 7,0 usando eletrodo não polido, ocorre uma separação dos picos de AA e DA de 0,24V. A variação das correntes de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura não apresenta linearidade, indicando adsorção de DA sobre a superfície do eletrodo. Utilizando voltametria de pulso diferencial, foi obtida uma curva analítica para o sistema, sendo que esta mostrou resposta não linear, o que foi atribuído à forte adsorção de DA sobre o EG.

ONI e SNYOKONG⁴⁴ relataram o uso de eletrodos de pasta de carbono modificado com complexos de ftalocianina de ferro (II) para a determinação seletiva de DA e serotonina na presença de AA por voltametria de onda quadrada (SWV). Curvas analíticas foram obtidas para o DA e para a seretonina na faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³, com limite de detecção de $1,0 \times 10^{-5}$ e de $1,0 \times 10^{-6}$ mol dm⁻³, respectivamente. Os autores também obtiveram curvas analíticas para soluções contendo misturas de DA e serotonina. A inclinação da reta obtida para a mistura permaneceu a mesma que para as curvas obtidas com solução contendo apenas DA ou serotonina, indicando que nenhuma interação ocorre entre os analitos. A influência do AA sobre a determinação de DA e serotonina também foi estudada através de curvas analíticas, e os resultados mostraram que o AA não interfere na sua determinação.

LIN e GONG⁴⁵ desenvolveram um eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de brometo de 5,5–ditetradecil-2-(2-trimetil-amonioetil)-1,3-dioxinano (DTDB-BLM/GCE), para serem usados na determinação seletiva de DA na presença de AA. O comportamento eletroquímico do eletrodo DTDB-BLM/GCE foi estudado por voltametria cíclica em solução de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, e por espectro de impedância eletroquímica. Algumas características do eletrodo foram testadas, como a reprodutibilidade, a estabilidade, o efeito do pH e efeito de interferentes.

Os autores também investigaram a oxidação eletrocatalítica de DA e a resposta voltamétrica do mesmo na presença de AA. Uma curva analítica foi obtida para DA na faixa de concentração de $5,0 \times 10^{-8}$ a $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, com limite de detecção de $1,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹. O eletrodo também foi testado como detector em sistemas FIA para DA. Uma curva analítica foi obtida para o sistema com faixa de linearidade de $5,0 \times 10^{-10}$ a $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, apresentando limite de detecção de $5,0 \times 10^{-11}$ mol L⁻¹.

O emprego de reações eletrocatalíticas, com fins analíticos, atraiu muita atenção durante as duas últimas décadas, particularmente devido à ampla aplicabilidade dessas reações no campo dos biossensores, construídos a partir de moléculas de importância biológica tendo por base os produtos eletroquimicamente ativos. Exemplos deste tipo de trabalho, voltados para a determinação de DA, são apresentados a seguir.

LEITE *et al.*⁴⁶ estudaram o efeito sinérgico de um sistema bi-enzimático lactase-peroxidase em um biossensor voltamétrico para determinação de catecolaminas. O sistema apresenta este efeito, quando ambas as enzimas agem na detecção destas catecolaminas, melhorando o sinal gerado e as características analíticas. Medidas espectrofotométricas foram realizadas para determinar a atividade enzimática, a proteína total e a atividade específica de cada enzima. A concentração das enzimas que gerou o efeito sinérgico aumentando os picos de correntes para a determinação de catecolaminas foi de $7,7$ 5U *peroxidase* mg⁻¹ de pasta e $0,24$ U *lactase* mg⁻¹ de pasta. Foi obtida uma curva analítica por voltametria de pulso diferencial para a DA na faixa de concentração de $6,6 \times 10^{-6}$ a $3,9 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, com limite de detecção de $2,7 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹.

As catecolaminas, que representam os constituintes ativos em preparações farmacêuticas se encontram presentes, em tais medicamentos, em concentrações relativamente altas. Para tais formulações, métodos analíticos simples e seguros foram desenvolvidos com o objetivo de analisar essas substâncias na matriz de suas formulações comerciais, como se pode verificar nos exemplos abaixo.

LEITE *et al.*⁴⁷ discutem o uso de um biossensor de pasta de carbono modificado com extrato bruto enzimático do fungo *Pleurotus ostreatus* com fonte de *lactase* para determinação das catecolaminas DA e adrenalina em formulações

farmacêuticas. O efeito do tempo de agitação inicial sobre a resposta do biossensor foi investigado em solução de hidroquinona (HQ) para determinar o melhor tempo de equilíbrio para a reação. O desvio padrão relativo foi menor que 1,8% para solução de HQ $2,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7. Alguns fatores experimentais foram estudados, como a concentração de *lactase* na pasta de carbono, o pH, a velocidade de varredura, a amplitude de pulso e a construção de curvas analíticas para as catecolaminas. Para a DA, a faixa linear para a curva analítica foi de $7,0 \times 10^{-5}$ a $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com limite de detecção de $9,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. O coeficiente de recuperação para a DA variou entre 95,8 e 102%. Os resultados obtidos para a determinação de DA em formulações farmacêuticas apresentam um nível de confiança de 95%.

Os trabalhos acima representam alguns exemplos recentes do uso de técnicas eletroanalíticas para a determinação de DA. A literatura, entretanto, trás muito mais informações, porém estenderiam demasiadamente esta introdução.

1.4.2 Hidroquinona

A hidroquinona (HQ) é um sólido cristalino branco, obtido primeiramente em 1820 por Pelletier e por Caventou pela destilação seca de ácido quinico⁴⁸. Atualmente é usada como agente redutor orgânico, especialmente em reveladores fotográficos, na produção de inibidores de polimerização e borrachas e nos antioxidantes de alimentos. A HQ e alguns de seus éteres são usados em cremes dermatológicos como despigmentadores e como agentes inibidores do mecanismo de formação de melanina. Sua fórmula molecular é $C_6H_6O_2$, e sua fórmula estrutural se encontra representada na Figura 1.3:

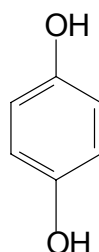


FIGURA 1.3 – Fórmula estrutural da hidroquinona.

O mecanismo de oxidação da HQ é mostrado na Figura 1.4:

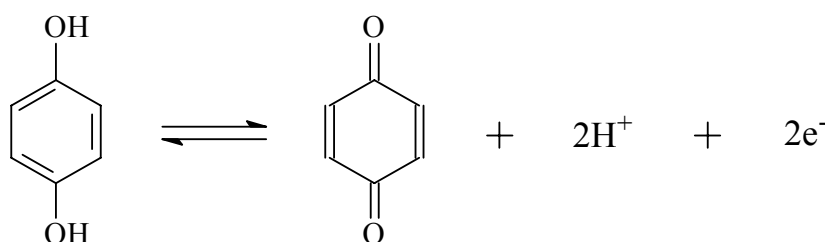


FIGURA 1.4 – Mecanismo de oxidação da hidroquinona.

São encontrados vários estudos na literatura sobre a determinação de HQ, envolvendo diferentes técnicas como espectrometria³⁷, amperometria⁴⁹ e cromatografia⁵⁰. Entretanto, nesta revisão, destacam-se, a seguir, os métodos

eletroanalíticos, os quais tem maior relação com a proposta deste trabalho que envolve eletrodos à base de carbono.

LIBERT *et al.*⁵¹ discutem o uso de eletrodo compósito grafite/polietileno como sensor eletroquímico na determinação de HQ por voltametria de pulso diferencial. Foi obtida uma curva analítica para o analito com região linear entre 7,5 e $75 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. O eletrodo também foi usado como detector eletroquímico em HPLC. Uma curva analítica foi construída para HQ com a mesma região linear.

A investigação de pequenas concentrações de compostos orgânicos por meio de técnicas voltamétricas exigiu o uso de eletrodos de trabalho apropriados. Os eletrodos de pasta de carbono modificados ganharam cada vez mais popularidade no campo de eletroanalítica sendo de interesse analítico investigar o uso desses eletrodos em determinações de compostos orgânicos.

Para a determinação de HQ em reveladores fotográficos VIEIRA *et al.*⁴⁸ usaram um eletrodo de pasta de carbono modificado com extrato de abobrinha, como detector em voltametria cíclica na presença de peróxido de hidrogênio. Alguns fatores experimentais foram investigados, como o efeito da composição da pasta, concentração de enzima, velocidade de varredura, o efeito do pH e a concentração de peróxido de hidrogênio. Os autores também realizaram estudo de recuperação e repetitividade e verificaram a resposta voltamétrica do compósito na presença de interferentes, como metanol e sulfito de sódio. Uma curva analítica foi obtida com região linear entre $6,2 \times 10^{-5}$ e $8,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e limite de detecção de $8,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. A determinação de HQ em reveladores fotográficos foi efetuada observando-se coeficientes de recuperação entre 98,8 a 103,2 %.

A determinação de HQ em cremes dermatológicos por amperometria foi realizada por VIEIRA *et al.*⁵² utilizando um biossensor a base de grafite e parafina modificado com tecido de batata doce. A peroxidase presente no tecido de batata doce catalisa a oxidação de HQ em presença de peróxido de hidrogênio a *p*-quinona. A influência da composição grafite/parafina e tecido, da natureza e da concentração do eletrólito suporte, o efeito de solventes diferentes, da água e da concentração de peróxido de hidrogênio foram investigados. Estudos sobre a recuperação, reprodutibilidade, repetitividade e tempo de vida também foram

realizados. Uma curva analítica foi obtida para HQ com intervalo linear entre $7,5 \times 10^{-5}$ a $1,6 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, com limite de detecção de $8,1 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. A determinação de HQ em cremes dermatológicos utilizando o biossensor apresenta resultados com nível de confiança de 95 % e erro dentro de uma escala aceitável.

Modificadores imobilizados na superfície de eletrodos também foram explorados tanto para acumulação das espécies de interesse, como para atividade eletrocatalítica. Em ambos os casos, o desempenho analítico do eletrodo foi substancialmente melhorado, diminuindo o limite de detecção das espécies em análise e/ou aumentando a seletividade para uma determinada substância. Alguns exemplos são dados a seguir.

VIANELLO *et al.*⁵³ usaram um biossensor de ouro revestido com uma monocamada da enzima *lacase* do *Rigidoporus lignosus*, como detector em técnica amperométrica e análise por injeção em fluxo para determinação de fenóis em resíduos de óleos vegetais (OMW). Os autores caracterizaram a cela eletroquímica e a atividade da enzima por meio medidas amperométricas de soluções de 1,4-benzoquinona como substância eletroativa. Para a determinação de HQ em amostras de OMW, uma curva analítica foi obtida com limite de detecção de $2,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.

CARVALHO *et al.*⁵⁴ aplicaram métodos de calibração multivariada, como PLS e redes neural para determinar simultaneamente HQ e catecol por voltametria de pulso diferencial (DPV); usando um eletrodo de fibra de carbono modificado com TiO₂. A aplicação de métodos de calibração multivariada, no qual o voltamograma total é considerado e não somente a corrente pico característica nos potenciais de oxidação ou de redução de cada isômero na mistura, é uma alternativa para resolver o problema de sobreposição existente entre os picos de redução/oxidação destes compostos fenólicos. Além disso, a competição destes isômeros pela superfície do eletrodo torna a relação entre a resposta voltamétrica e as concentrações dos isômeros, nas misturas, não linear. Parâmetros como a concentração e o pH da solução tampão foram otimizados. O desempenho dos modelos empregados para cada analito foi avaliado em termos do erro de predição médio da raiz quadrada (%RMSEP); com relação ao desvio padrão das

concentrações do conjunto de predição definido. Os %RMSEP obtidos para os métodos de calibração multivariada empregados indicam que a rede neural pode ser um procedimento ligeiramente melhor para modelar o sistema quando comparada a PLS. Entretanto, uma análise do coeficiente e da inclinação lineares para as curvas de predição mostrou que o método de PLS apresentou um desempenho ligeiramente melhor.

Os eletrodos de pasta de carbono modificados têm sido muito utilizados na determinação de analitos orgânicos como DA e HQ. Um exemplo deste tipo de determinação; é o trabalho de RODRÍGUEZ e RIVAS⁵⁵ que relataram as vantagens e as características do eletrodo compósito preparado usando-se partículas de carbono vítreo aglutinadas com óleo mineral, como biosensor enzimático (GCPE). O eletrodo foi modificado com polifenol oxidase e usado para a quantificação de compostos fenólicos e catecóis, como HQ e DA. Os resultados foram comparados aos do eletrodo de carbono vítreo e de pasta de carbono convencional. Voltamogramas cíclicos obtidos para HQ indicam que o comportamento eletroquímico da HQ é mais reversível em GCPE ocorrendo uma diminuição no potencial de pico. Para a determinação de DA por amperometria uma curva analítica foi obtida, com resposta linear até $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e limite de detecção de $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

1.5 Análise Térmica

Quando uma substância é submetida a uma variação de temperatura, pode apresentar alterações físicas e químicas, reagir com os componentes do meio, perder água de hidratação, etc. Todas essas transformações são acompanhadas pela liberação ou absorção de energia, sob forma de calor.

A velocidade, variações de energia, massa e temperatura, nas quais os materiais sofrem as alterações em suas propriedades físicas, à medida que vão sendo aquecidos ou resfriados, constituem o objetivo da Análise Térmica⁵⁶.

A definição de MACKENZIE⁵⁷ e aceita pela Confederação Internacional de Análise Térmica (ICTAC) é:

“Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura”.

Neste trabalho usou-se a termogravimetria, cujas aplicações foram descritas por WENDLANDT⁵⁸.

1.5.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é a técnica da análise térmica que mede a variação de massa de uma amostra em função do tempo ou da temperatura.

Os resultados das curvas termogravimétricas, variação de massa e temperatura, fornecem informações sobre a estabilidade térmica e composição inicial da amostra, e dos compostos intermediários que podem se formar e os produtos de decomposição térmica.

Na termogravimetria derivada (DTG), o sinal da medida aparece sob a forma de um gráfico de primeira derivada, de perda ou ganho de massa, o qual contribui para que possam determinar-se, com maior exatidão, os pontos iniciais e finais das reações⁵⁹.

O equipamento utilizado nas medidas é chamado de termobalança⁶⁰. A amostra é acondicionada num porta-amostra, que se fixa a uma balança de registro automático. A massa da amostra é continuamente monitorada, à medida que se vai aquecendo até atingir uma temperatura programada. A temperatura da amostra é controlada usando-se um termopar, cujo sinal é aplicado ao registrador/computador.

As principais aplicações da técnica são⁴:

- (i) estudo da decomposição térmica de substâncias inorgânicas, orgânicas ou poliméricas;
- (ii) estudos sobre a corrosão de metais em diferentes atmosferas, em amplas faixas de temperatura;
- (iii) estudos sobre a velocidade de destilação e de evaporação de líquidos e de sublimação de sólidos;

- (iv) estudos sobre desidratação, higroscopicidade, absorção e desorção, determinação de umidade, fração volátil e cinzas;

1.5 Objetivos do Presente Trabalho

Este trabalho tem por objetivo principal desenvolver estudos voltamétricos utilizando eletrodos à base de grafite/BS,

Desta forma, neste trabalho, procurou-se:

- (i) preparar compósitos a base de grafite e borracha de silicone, em diferentes composições;
- (ii) avaliar estes eletrodos quanto as suas características físicas e ao desempenho se sua resposta em diferentes técnicas eletroanalíticas;
- (iii) verificar a possibilidade de usá-los em aplicações analíticas, para substâncias de interesse farmacológico tais como catecolaminas e compostos fenólicos.

CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico (P.A.) e usados sem purificação prévia. A água usada na preparação das soluções foi destilada em destilador convencional e submetida a uma segunda destilação em destilador de quartzo (TE-178, Tecnal).

2.1.1 Soluções Tampão

A solução tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,0 foi preparada dissolvendo-se 1,38 g de acetato de sódio e 0,28 mL de ácido acético em água, completando-se o volume em balão volumétrico de 100 mL. Os reagentes utilizados eram procedentes; acetato de sódio, da Merc e ácido acético, da Mallinckrodt.

A solução tampão fosfato 70 mmol L^{-1} pH 7,1 foi preparada dissolvendo-se 15,95 g de fosfato dibásico de sódio e 3,823 g de fosfato monobásico de sódio em água, e transferida para um balão volumétrico ajustando-se o volume final para 2 L. Os reagentes utilizados eram procedentes; fosfato dibásico de sódio, da Merc e fosfato monobásico de sódio, da Mallinckrodt.

A solução tampão amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 11 foi preparada dissolvendo-se 17,5 g de cloreto de amônio e 142 mL de hidróxido de amônio 28%, ajustando-se o volume em um balão volumétrico de 250 mL. Os reagentes utilizados eram procedentes da Merc.

2.1.2 Solução de Ferricianeto de Potássio

Pesou-se 0,165 g de $K_3[Fe(CN)_6]$ e 3,728 g de KCl que foram dissolvidos em 100 mL de água para preparar uma solução $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Os reagentes utilizados eram procedentes da Merc.

2.1.3 Solução de Hidroquinona

A solução de hidroquinona $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada adicionando-se 0,0550 g do composto em tampão acetato pH 4 e diluída em um balão volumétrico para 100 mL. O reagente utilizado era procedente da Vetec.

2.1.4 Solução de Dopamina

Foram dissolvidos 0,0765 g de dopamina em 100mL de tampão fosfato pH 7,10 para preparar uma solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. O reagente utilizado era procedente da Aldrich.

2.1.5 Solução da Amostra de Hidroquinona

Determinou-se hidroquinona na amostra de revelador fotográfico D-76 da marca Kodak. Foram pesados 0,0220 g do revelador, que foram dissolvidos em 100 mL de uma solução tampão acetato pH 4 para a preparação da solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, a qual foi usada como solução estoque.

2.1.6 Solução da Amostra de Dopamina

Determinou-se dopamina na amostra do medicamento injetável Revivan[®] da marca Eurofarma. A solução foi preparada dissolvendo-se 30,0 μL do medicamento em um balão volumétrico de 250 mL com solução tampão fosfato pH

7,10, obtendo-se assim uma solução com concentração final igual a $20,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, de acordo com o rótulo.

2.2 Equipamentos

2.2.1 Medidas Voltamétricas

Os experimentos voltamétricos foram realizados em um potenciostato BAS CV-50W, acoplado a um microcomputador e controlado pelo software BAS 2.3. Como eletrodo de referência utilizou-se o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e um fio de platina de 10 mm de comprimento e 1mm de diâmetro como contra eletrodo. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

2.2.2 Célula Voltamétrica

Todas as medidas voltamétricas foram feitas em uma célula de vidro com capacidade para 25,0 mL, contendo o eletrodo compósito (trabalho), o eletrodo de platina (contra eletrodo) e o eletrodo de referência (ECS), ligados ao potenciostato. Um eletrodo de carbono vítreo ($\phi = 3,0 \text{ mm}$) previamente polido foi usado nas comparações. Uma representação da célula voltamétrica pode ser vista na Figura 2.1.

Os procedimentos de construção, tratamento e caracterização do eletrodo de trabalho são descritos na sessão 2.3.

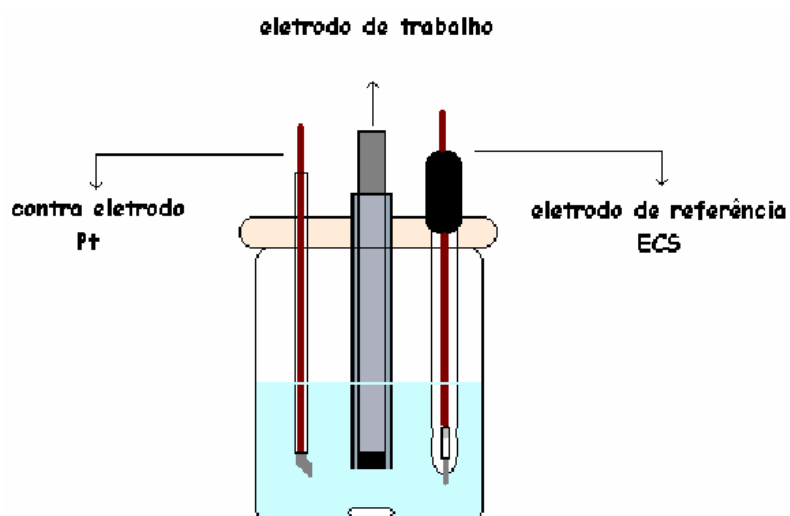


FIGURA 2.1 – Representação esquemática da célula voltamétrica.

2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento Zeiss DSM 940-A, operado a 5kV em diferentes magnificações. As amostras foram obtidas tratando-se um pedaço do compósito ou polindo a superfície, com descrito na seção 2.3.

2.2.4 Análise Térmica

As análises termogravimétricas (TG) dos compósitos foram realizadas em um módulo TGA-951 acoplado a um termoanalisador TA-2000 ambos da TA-Instruments.

2.2.5 Cromatografia

Nas medidas cromatográficas foi usado um sistema HPLC Shimadzer composto por bomba modelo LC-10ADVp, detector UV modelo SPD-M10AVP ($\lambda = 280\text{nm}$), coluna C18 HP (tamanho = 200 mm, diâmetro interno = 4,6 mm e tamanho de partícula = 10 μm) e fase móvel metanol:água 75:25 v/v, vazão 1,0 ml min^{-1} .

2.3 Procedimentos Experimentais

2.3.1 Confeção dos Eletrodos

Os compósitos foram preparados pela mistura de grafite em pó (1-2 μm , Aldrich) e borracha de silicone comercial (Dow Corning). Quantidades apropriadas foram pesadas de modo a obter a proporção de grafite desejada e homogeneizadas por pelo menos 10 minutos em almofariz de vidro.

A confeção dos eletrodos foi feita pela inserção do compósito, nas diferentes composições desejadas, em tubos de vidro com 3mm de diâmetro interno e o contato elétrico foi estabelecido conectando-se um fio de cobre ao material ainda não curado, com auxílio de epóxi de prata (EPO-TEK 410E, Epoxy Technology). A seguir o compósito foi colocado em uma prensa e prensado por 24 horas, até a cura. Uma representação do eletrodo pode ser vista na Figura 2.2.

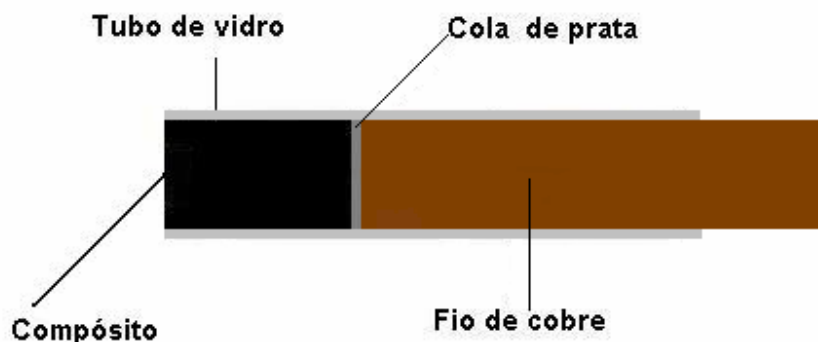


FIGURA 2.2 – Representação esquemática do eletrodo composto.

2.3.2 Tratamento Mecânico

O tratamento mecânico consistiu de abrasão em lixa d'água 600, para expor o compósito. Em seguida foi feito um polimento com suspensão de alumina $1,0\ \mu\text{m}$ (Arotec), que foi efetuado em uma lixadeira/politriz motorizada modelo APL-02 (Arote). Os eletrodos foram, então, imersos em água destilada e submetidos ao ultrassom em um banho USC 1400 (Unique) por 5 minutos antes das medidas para a retirada de possíveis partículas da superfície do eletrodo.

2.3.3 Resistência Ôhmica

A resistência ôhmica dos eletrodos compostos nas composições de 30-80% (grafite, m/m) e do carbono vítreo foram mediadas em multímetro HP-3478 A (Hewlett-Packard), em uma poça de mercúrio, juntamente com um eletrodo de platina de 10 mm de comprimento e 1 mm de diâmetro.

2.3.4 Estudos Voltamétricos

Os experimentos voltamétricos foram realizados sem desaeração, exceto na determinação de dopamina. As curvas de voltametria cíclica foram obtidas entre -150 e 650 mV (ferricianeto de potássio), -500 e 1100 mV (hidroquinona) e

-200 e 500 mV (dopamina), utilizando o eletrodo compósito e carbono vítreo para comparação.

Voltamogramas de pulso diferencial para hidroquinona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4 foram obtidos entre -200 e 600 mV em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 25, 50 e 100 mVs^{-1}) e amplitudes de pulso (10, 25, 50 e 100 mV), para avaliação das melhores condições experimentais usando o compósito 70% (grafite, m/m).

Os voltamogramas de pulso diferencial para a dopamina $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato foram obtidos entre -200 e 500mV também em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 25, 50 e 100 mV s^{-1}), amplitudes de pulso (10, 25, 50 e 100mV) e pH (4,5, 5,1, 6,2, 7,1, 7,9 e 8,7), para a avaliação das melhores condições experimentais usando o eletrodo compósito 70% (grafite, m/m).

2.3.5 Determinação da Área Efetiva dos Eletrodos

Experimentos cronocoulométricos foram realizados utilizando solução 5,0 mmol L^{-1} de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($D_0 = 7,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) com variação de potencial de 400 a 0mv durante 1 segundo. As áreas dos eletrodos foram estimadas pela equação de Cottrell.

2.3.6 Estudos do efeito da Velocidade de Varredura de Potenciais

Neste estudo foram realizadas voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura de potenciais (2, 5, 10, 25, 50 e 100 mV s^{-1}), com eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) em solução 5,0 mmol L^{-1} de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

2.3.7 Estudo do intervalo Útil de Potenciais

O estudo do intervalo útil de potenciais foi realizado em diferentes pH e eletrólitos: solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; solução tampão $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ acetato pH 4; solução tampão $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ fosfato pH 7; solução tampão $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ amônio pH 11 e solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

2.3.8 Curva Analítica para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

A curva analítica para o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ foi obtida para o eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) com velocidades de varreduras de 50 e 100 mV s^{-1} . Inicialmente, 20 mL da solução de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionadas à célula eletroquímica e adições sucessivas da solução estoque do analito $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ na concentração $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foram feitas com auxílio de uma micropipeta Eppendorff de volume regulável (100 a 1000 μL). A partir dos voltamogramas cíclicos medidos em cada adição, determinou-se a corrente de pico anódica e uma curva analítica de i_{pa} em função da concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ foi obtida.

2.3.9 Curva Analítica para Hidroquinona

A curva analítica foi obtida para o eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) nas melhores condições de velocidade de varredura e de amplitude de pulso. Inicialmente, adicionou-se 20,00 mL de tampão acetato pH 4 a célula eletroquímica e adições sucessivas da solução de hidroquinona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ foram feitas com auxílio de uma micropipeta Eppendorff de volume regulável (100 a 1000 μL). Nos voltamogramas de pulso diferencial obtidos em cada adição, mediu-se a corrente de pico e uma curva analítica de corrente em função da concentração de hidroquinona foi determinada. As medidas foram realizadas com renovação da superfície do eletrodo.

2.3.10 Curva Analítica para Dopamina

A curva analítica foi obtida para o eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) nas melhores condições de velocidade de varredura, amplitude de pulso e pH. Inicialmente, adicionou-se 20,00 mL de tampão fosfato pH 7,10 a célula eletroquímica e adições sucessivas da solução de dopamina $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foram feitas com auxílio de uma micropipeta Eppendorff de volume regulável (100 a 1000 μL). Nos voltamogramas de pulso diferencial obtidos em cada adição, mediu-se a corrente de pico e uma curva analítica de corrente em função da concentração de dopamina foi determinada. As medidas foram realizadas com renovação da superfície do eletrodo e desaeração da solução com nitrogênio por 5 minutos.

2.3.11 Análise Térmica

Foram obtidas curvas termogravimétricas da borracha de silicone pura e dos compósitos contendo 30, 40, 50, 60, 70 e 80 % (grafite, m/m). Em todas as curvas utilizou-se uma razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ no intervalo de temperatura ambiente até 700°C , sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, na vazão de 100 mL min^{-1} , quando a temperatura final foi atingida, manteve-se uma isoterma por 5 minutos. Durante esta isoterma o gás foi substituído introduzindo-se uma atmosfera dinâmica de ar, com vazão 100 mL min^{-1} . Após a isoterma, foi estabelecida uma nova rampa com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 900°C . Em todas as medidas utilizou-se uma massa de amostra de aproximadamente 10 mg e suporte de amostra de platina.

2.4 Avaliação Analítica dos Eletrodos Compósitos

2.4.1 Estudo de Pré-concentração para Hidroquinona

Estudos de pré-concentração para hidroquinona foram realizados usando solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do analito teste. Realizaram-se estudos para a otimização das condições de trabalho utilizando-se a voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial, variando-se o tempo de deposição (10, 20, 40, 60, 80, 120 e 180 s) e o potencial de acumulação (100, 0, -100 e -200 mV). Escolhidas as condições ideais, foram obtidas duas curvas analíticas utilizando a curva de pré-concentração e outra na qual não houve acumulação previa do analito. Foram comparados a região linear e o limite de detecção das duas retas.

2.4.2 Determinação de Hidroquinona em Reveladores Fotográficos

Para a determinação de hidroquinona na mostra de revelador fotográfico D-76 Kodak, foram realizadas curvas de adição de padrão. A concentração de hidroquinona inicial foi ajustada para aproximadamente $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ segundo informações do rótulo e foram realizadas três adições sucessivas de 100 μL de solução contendo $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de hidroquinona padrão. Para cada adição, três voltamogramas de pulso diferencial foram obtidos. Por meio da média das correntes de pico encontradas, obteve-se um gráfico de concentração hidroquinona em função de i_{pa} . Este procedimento de adição de padrão foi feito em duplicata.

2.4.3 Determinação de Dopamina em Formulações Farmacêuticas

Para a determinação de dopamina em ampolas do medicamento Revivan[®], foi realizada curva de adição de padrão. A concentração inicial de dopamina foi de

$2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e três adições de $80,00 \mu\text{L}$ de solução contendo $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de dopamina foram realizadas. Para cada adição, três voltamogramas de pulso diferencial foram obtidos. Usando as correntes de pico anódicas encontradas, obteve-se um gráfico de concentração de dopamina em função de i_{pa} . Este procedimento de adição de padrão foi feito em duplicata.

2.4.4 Medidas cromatográficas

Neste caso prepararam-se uma solução estoque 1000 ppm de hidroquinona padrão e o volume ajusto com tampão acetato pH 4,0. Solução do revelador foi preparada com concentração aproximadamente igual a 20,0 ppm, de acordo com o rotulado. Outras três soluções foram preparadas na mesma concentração, entretanto adicionou-se alíquotas da solução estoque 1000 ppm para que apresentassem concentração de padrão de 20,0; 40,0 e 60,0 ppm. Cromatogramas foram obtidos em triplicata e os cálculos efetuados.

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS COMO MATERIAL ELETRÓDICO

3.1 Efeito da Composição do Eletrodo no Comportamento Voltamétrico

A composição do material eletródico é um parâmetro crítico na obtenção e qualidade da resposta voltamétrica. Assim, inicialmente foi feito um estudo para avaliar o efeito da composição do eletrodo no seu comportamento voltamétrico.

Os eletrodos compósitos preparados em diferentes composições contendo de 30-80% de grafite, em massa, foram avaliados em relação às suas curvas voltamétricas em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em KCl $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ e comparados com a resposta de um eletrodo de carbono vítreo. A Figura 3.1 apresenta um resultado típico obtido.

Tal estudo demonstrou que, dependendo da composição, o compósito grafite/BS se comporta como um material eletródico com resposta semelhante ao carbono vítreo em voltametria cíclica. Entretanto, esta resposta depende da composição grafite/BS, sendo que resultados positivos foram obtidos com uma relação de pelo menos 50% (grafite, m/m).

As composições com 30 e 40% (grafite, m/m) não apresentaram resposta voltamétrica devido a não conterem grafite suficiente para uma condutividade adequada, já que a borracha de silicone é isolante, resultando em compósitos com elevada resistência elétrica.

Uma das maiores preocupações com relação a este material é a consistência macia da borracha de silicone, que poderia dificultar o processo de preparação/renovação da superfície do eletrodo, com conseqüente perda de repetitividade.

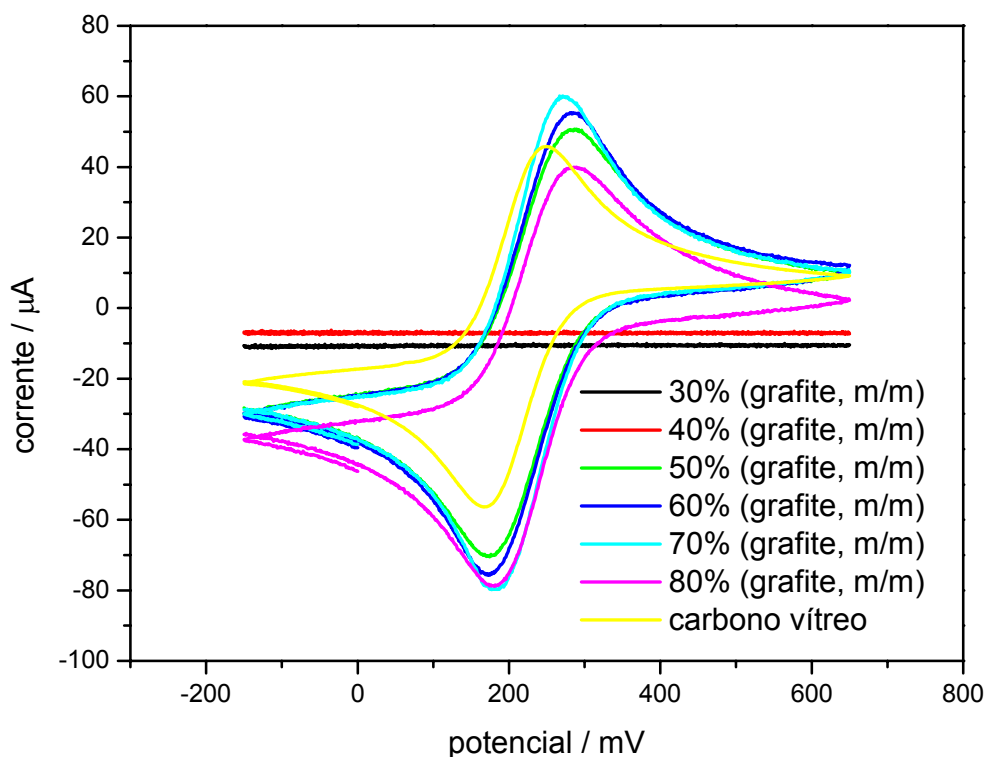


FIGURA 3.1- Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de carbono vítreo e o compósito grafite/BS em diferentes proporções, usando uma solução de $K_3[Fe(CN)_6]=5 \text{ mmol L}^{-1}$ em $KCl \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; diâmetro do eletrodo 3 mm, referência: ECS, contra eletrodo: fio de Pt.

Assim, um outro estudo foi feito medindo-se os potenciais e as correntes de pico para ferricianeto de potássio 5 mmol L^{-1} em $KCl \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em 5 replicatas, polindo-se sucessivamente entre cada medida voltamétrica os eletrodos nas composições de 50-80% (grafite, m/m), para observar a repetitividade de resposta para cada caso.

Os resultados, apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2, mostram que há resposta voltamétrica a partir da composição de 50% (grafite, m/m). Quanto às correntes de pico as melhores respostas foram obtidas para 70% (grafite, m/m),

sendo mais altas que para o GC, enquanto a melhor atividade superficial foi observada para as composições de 70 e 80% (grafite, m/m).

TABELA 3.1- Resultados de corrente e potencial de pico anódico para cinco determinações sucessivas em voltametria cíclica, usando os eletrodos compósitos grafite/BS em diferentes composições, após regeneração de superfície em lixa 600 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1 μm entre cada determinação. Solução teste $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5 mmol L^{-1} em KCl 0,5 mol L^{-1} , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, com potenciais medidos em relação ao ECS

Composição (grafite, m/m) / %	Parâmetro analisado					Média (n=5)	SD*
	Corrente anódica / μA						
50	7,175	6,735	6,945	6,730	6,914	6,899	0,183
60	7,228	7,247	7,517	7,010	7,622	7,325	0,245
70	7,766	7,828	7,863	7,745	8,040	7,848	0,117
80	7,394	6,479	7,562	7,817	7,436	7,338	0,508
	Potencial anódico / mV						
50	278	281	284	278	276	279	3
60	278	281	280	294	286	284	6
70	274	267	272	276	286	275	7
80	278	286	270	273	273	276	6

* SD: Desvio Padrão

TABELA 3.2- Resultados de corrente e potencial de pico catódico para cinco determinações sucessivas em voltametria cíclica, usando os eletrodos compósitos grafite/BS em diferentes composições, após regeneração de superfície em lixa 600 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1 μm entre cada determinação. Solução teste $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5 mmol L^{-1} em KCl 0,5 mol L^{-1} , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, com potenciais medidos em relação ao ECS

Composição (grafite, m/m) / %	Parâmetro analisado					Média (n=5)	SD*
	Corrente catódica / μA						
50	-7,596	-7,176	-7,765	-7,076	-7,236	-7,249	0,202
60	-7,545	-7,527	-7,822	-7,248	-7,771	-7,583	0,227
70	-7,964	-8,233	-7,924	-8,041	-8,500	-8,132	0,237
80	-7,687	-7,311	-7,821	-8,000	-7,752	-7,752	0,274
	Potencial catódico / mV						
50	175	174	175	174	177	175	1
60	175	172	182	159	174	172	8
70	187	177	182	183	177	181	4
80	193	181	194	194	190	190	6

3.2 Micrografias Eletrônicas de Varredura

As micrografias da superfície dos compósitos contendo 30-80% (grafite, m/m), antes e após abrasão com lixa d'água 600, seguido de polimento com suspensão de γ -alumina 1,0 μm são apresentadas nas Figuras 3.2 a 3.5.

Nas Figuras 3.2 e 3.3 são apresentadas as micrografias das superfícies dos compósitos fraturadas antes das mesmas serem submetidas ao tratamento por

lixa/polimento. Nota-se que as superfícies das composições 30 e 40% (grafite, m/m), apresentam-se com aspecto rugoso com pequenos poros e com relativa uniformidade no material. Na composição de 40% (grafite, m/m) podem-se observar pequenos grãos.

A composição de 50% (grafite, m/m) apresenta-se ainda mais uniforme, com menor rugosidade que as anteriores e com poucas evidências de poros.

Nota-se que as composições de 60 e 70% (grafite, m/m) apresentam-se com rugosidade crescente com a composição, com uniformidade no material, e presença de poros pequenos.

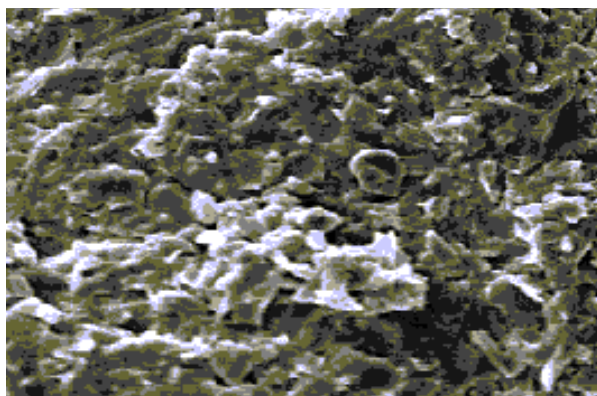
Já a composição de 80% (grafite, m/m) apresenta-se bastante uniforme, com aspecto bastante áspero, notando-se a presença de partículas “soltas” na superfície.

Em ampliações maiores estas observações se confirmam.

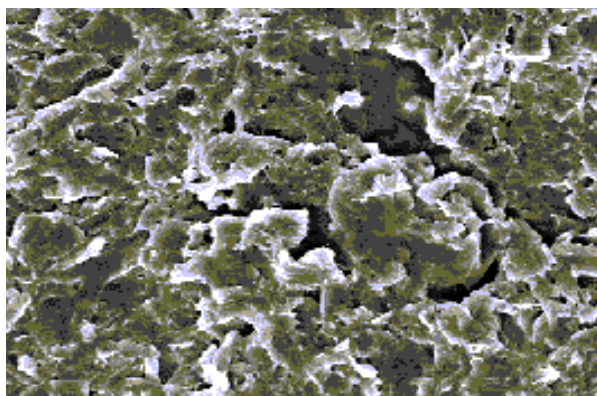
As Figuras 3.4 e 3.5, mostram as micrografias das superfícies dos compósitos após o polimento. A composição de 30% (grafite, m/m) apresenta-se ainda áspera, apesar do polimento. Para as composições entre 40 e 60% (grafite, m/m) as superfícies apresentam-se bastante lisas, com pequenos grumos incrustados.

Nas composições de 70 e 80% (grafite, m/m) as superfícies começam a se mostrarem um pouco mais rugosas, apesar do polimento.

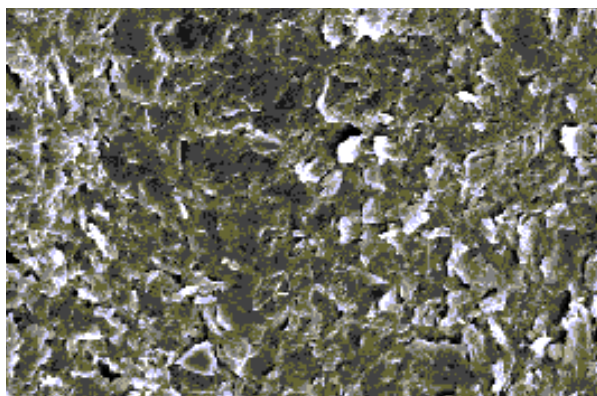
Em todos os casos foram observados poucos poros quando comparados com os compósitos grafite/poliuretana já estudados pelo grupo⁴.



30%

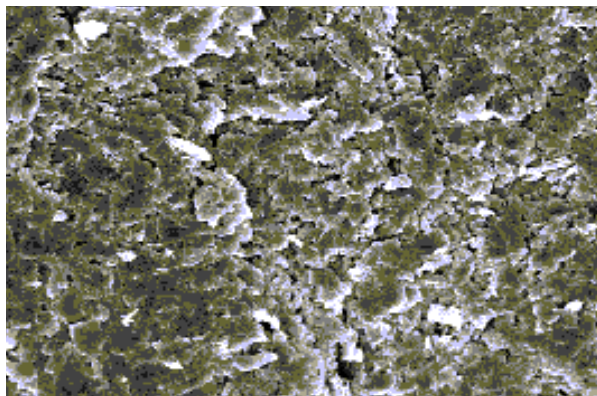


40%

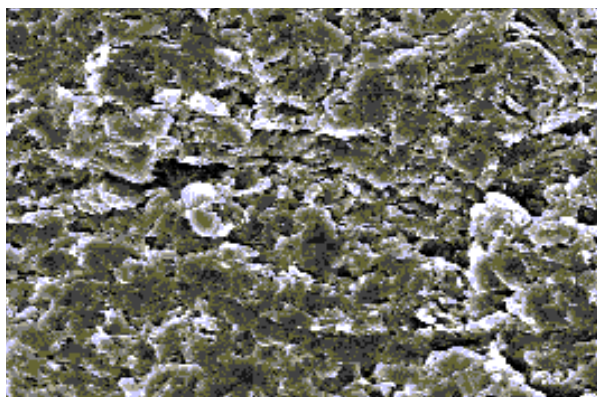


50%

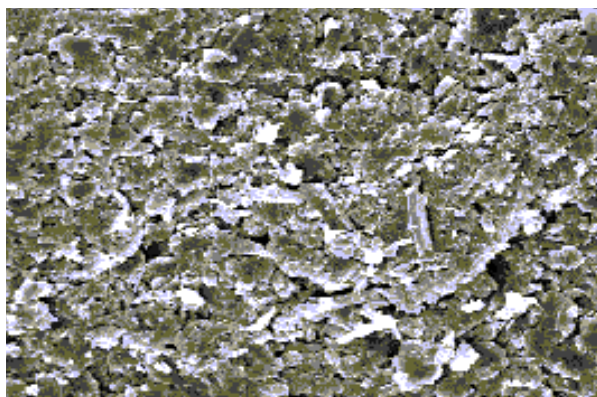
FIGURA 3.2 – Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies de fraturas dos compósitos com 30, 40 e 50% (grafite, m/m). Magnificação 500 x.



60%

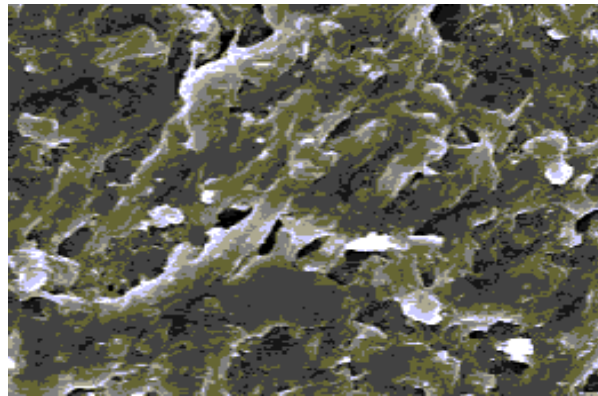


70%

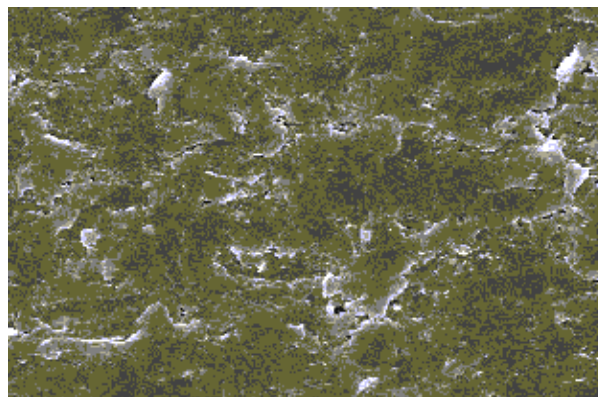


80%

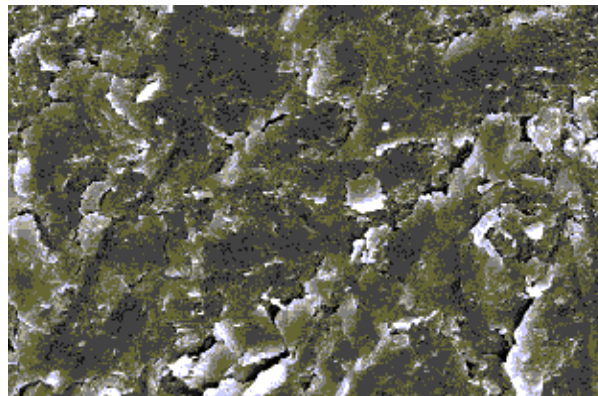
FIGURA 3.3 – Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies de fraturas dos compósitos com 60, 70 e 80% (grafite, m/m). Magnificação 500 x.



30%

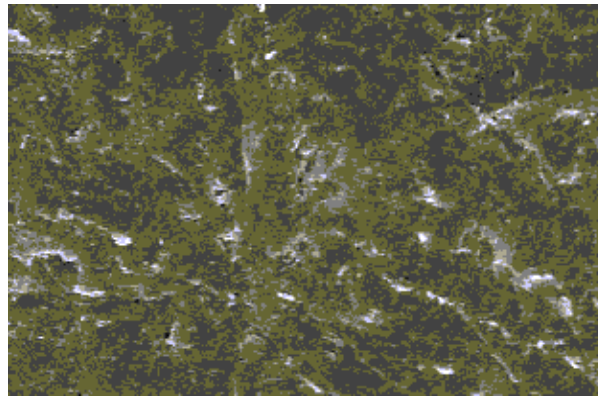


40%

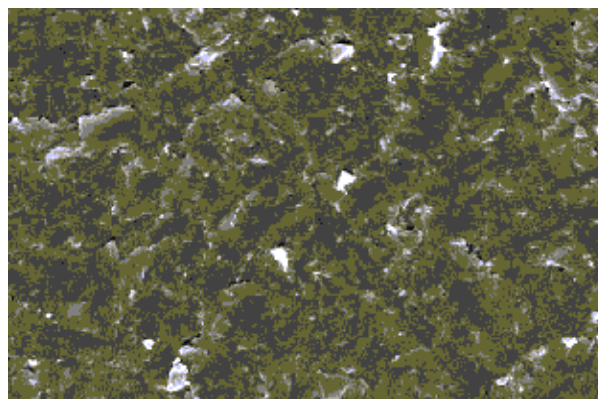


50%

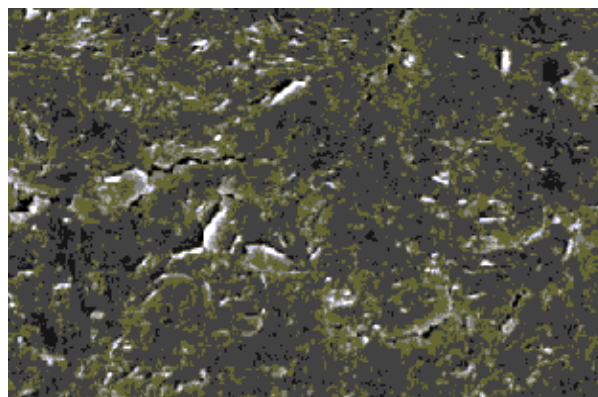
FIGURA 3.4 – Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies dos compósitos com 30, 40 e 50% (grafite, m/m), após abrasão com lixa d'água 600, polimento com suspensão de γ -alumina $1,0 \mu\text{m}$ e tratamento em ultrassom por 5 minutos em água. Magnificação 1000 x.



60%



70%



80%

FIGURA 3.5 – Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies dos compósitos com 60, 70 e 80% (grafite, m/m), após abrasão com lixa d'água 600, polimento com suspensão de γ -alumina $1,0 \mu\text{m}$ e tratamento em ultrassom por 5 minutos em água. Magnificação 1000 x.

As resistências ôhmicas, medidas por imersão em poça de mercúrio, para as composições de grafite variando de 30 a 80% (grafite, m/m) polidos, são apresentadas na Tabela 3.3. A ausência de resposta voltamétrica para composições de 30 a 40% (m/m), está relacionada com as resistências muito elevadas. Para as composições de 60 a 80% (m/m) as resistências medidas foram da mesma magnitude, quando comparadas entre si e, menores que aquela apresentada pelo carbono vítreo.

As maiores correntes observadas para os compósitos com 60, 70 e 80% (grafite, m/m) nos voltamogramas da Figuras 3.1 e Tabela 3.1 e 3.2, foram atribuídas à rugosidade apresentada nas micrografias com maior ampliação, o que levaria a uma maior área efetiva.

As diferentes quantidades de carbono (condutor) incorporadas à BS (isolante), podem também justificar as diferenças nas resistências ôhmicas quando se aumenta o teor de carbono no compósito. Segundo TRIJUEQUE^{14,61} as partículas de grafite se comportariam como um multimicroeletrodo, ao estabelecer contato físico. Seguindo a teoria de percolação os autores estabeleceram que 62% de grafite seria a composição ótima para sistemas compósitos a base de grafite. Neste caso, a partir de composições de 50% (m/m) foi possível obter um material com contato entre as partículas de grafite, resultando em condutibilidade adequada.

Com base nos resultados do estudo de repetitividade da corrente de pico, MEV e resistência ôhmica, optou-se por utilizar o eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) para todos os experimentos seguintes.

O eletrodo compósito 80% (grafite, m/m) não foi utilizado devido aos maiores desvios observados nas Tabelas 3.1 e 3.2 e pela sua característica física que mostra degradação no manuseio.

TABELA 3.3 – Resultados das medidas da resistência elétrica para os eletrodos compósitos polidos nas diferentes composições em comparação ao carbono vítreo

Composição do Eletrodo / %	Resistência / Ω
30	290000
40	78000
50	75
60	11
70	6
80	3
GC	24

3.3 Estimativa da Área dos Compósitos por Cronocoulometria

No uso de cronocoulometria para estimar a área efetiva dos eletrodos usou-se a forma integrada da Equação de Cottrell^{1,62} (Equação 3.1):

$$q = \frac{2nFAD_0^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}} \frac{1}{t^{1/2}} \quad (\text{Equação 3.1})$$

sendo,

q - carga determinada (C)

A - área (cm²)

F - constante de Faraday (96487 eq⁻¹)

C- concentração do reagente na solução (mol cm⁻³)

D – coeficiente de difusão de [Fe(CN)₆]³⁻ (7,6.10⁻⁶ cm² s⁻¹)

t – tempo (s)

Gráficos de carga (q) em função de tempo^{1/2} fornecem retas com coeficiente angular (CA), que se relaciona com a área do eletrodo pela Equação 3.2, segundo a qual a área do eletrodo é diretamente proporcional ao coeficiente angular da reta:

$$A = \frac{(CA)\pi^{1/2}}{2nFD_0^{1/2}C_0} \quad (\text{Equação 3.2})$$

No presente trabalho, as áreas efetivas dos eletrodos compósitos 50-80% (grafite, m/m) foram determinadas utilizando-se cronocoulometria em solução 5,0 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] em KCl 0,5 mol L⁻¹, aplicando um pulso de potencial de 0,4 a 0 V, com duração de 1 segundo.

A Tabela 3.4 descreve os resultados obtidos para os eletrodos compósitos e para o eletrodo de carbono vítreo, na qual se pode verificar que os eletrodos compósitos contendo 60-80% (grafite, m/m), apresentam uma área efetiva maior que o carbono vítreo. O compósito 50% (grafite, m/m), apresentou área efetiva menor, quando comparado aos outros eletrodos, o que está de acordo com os resultados da Figura 3.1.

Todos os eletrodos compósitos apresentam áreas efetivas maiores que as áreas geométricas de 7,07x 10⁻² cm², esperada para diâmetro de 0,3 cm.

Dividindo-se a corrente de pico anódica obtida nos voltamogramas cíclicos da Figura 3.1, pela área efetiva determinada para cada eletrodo, foi possível estimar as densidades de corrente, as quais são apresentadas na Tabela 3.4.

TABELA 3.4 – Valores da área efetiva e densidade de corrente dos eletrodos compósitos e do carbono vítreo, determinadas utilizando cronocoulometria

Eletrodo	$i_{pa} / \mu\text{A}$	Área / cm^2	Densidade de corrente / $\mu\text{A cm}^2$
Carbono vítreo	7,55	0,227	33,26
Compósito 50%	6,90	0,214	32,25
Compósito 60%	7,33	0,237	30,93
Compósito 70%	7,85	0,238	32,98
Compósito 80%	7,34	0,252	29,13

3.4 Análise Termogravimétrica

A determinação dos teores efetivos de grafite nos compósitos foi realizada por termogravimetria. As curvas foram obtidas aquecendo as amostras da temperatura ambiente até 700°C, sob atmosférica dinâmica de nitrogênio gerando material carbonizado. Após este aquecimento inicial, o sistema foi mantido em isoterma por 5 minutos. Durante essa isoterma, a atmosfera foi substituída, introduzindo-se ar seco. Após a isoterma, a amostra foi aquecida novamente até a temperatura de 900°C.

A Figura 3.6 apresenta as curvas TG obtidas para os compósitos e a borracha de silicone curada. Desta figura é possível concluir que a borracha de silicone se decompõe entre 338 a 600°C em uma única etapa formando um resíduo de 11,10%. Não foi observada perda de massa devido a possíveis restos de solvente no início da curva; o que mostra que a composição em polímero está definida após a cura.

Já os compósitos, se decompõem em duas etapas representando a decomposição térmica do polímero entre 340-600°C e outra, para temperaturas superiores a 620°C, representando a decomposição térmica do grafite em atmosfera de ar. Os teores de perda de massa e resíduos variam de acordo com a composição grafite/ BS.

As perdas de massa, os intervalos de temperatura e os teores de grafite determinados por TG para cada amostra, após descontar o resíduo observado para a borracha de silicone pura são apresentados na Tabela 3.5. As diferenças encontradas nos teores de grafite foram atribuídas às dificuldades de homogeneização do material, justificando a importância do presente estudo na caracterização dos compósitos.

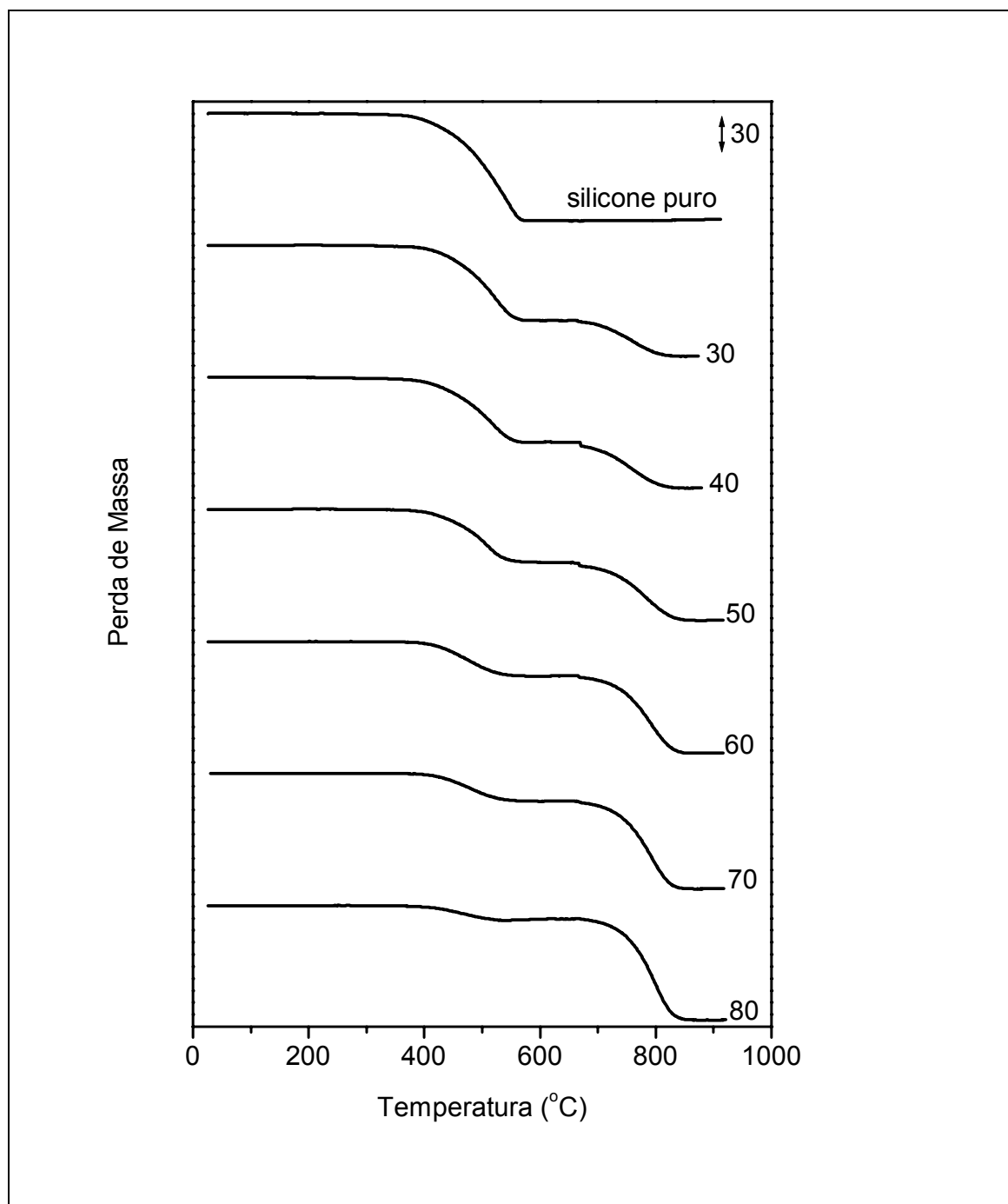


FIGURA 3.6 – Curvas termogravimétricas obtidas para os compósitos com diferentes proporções de grafite; 30, 40, 50, 60, 70,80% (grafite, m/m) e para a borracha de silicone puro. Razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, suporte de amostra de platina, massa de amostra em torno de 10mg. A partir de 700°C a atmosfera de forno foi trocada de nitrogênio para ar sintético.

TABELA 3.5 - Perdas de massa, intervalos de temperatura e teores de grafite determinados para os compósitos grafite/BS, usando termogravimetria

Amostra (% grafite, m/m)	Δ Temperatura / °C	Perda de massa ou resíduo / %	Teor de grafite / %
Compósito 30	Dec. Polímero - 300-571	62,35	29,88
	Queima grafite - 638-857	29,84	
	Resíduo - 871	8,054	
Compósito 40	Dec. Polímero - 300-567	53,06	40,28
	Queima grafite - 624-838	38,11	
	Resíduo - 882	8,295	
Compósito 50	Dec. Polímero - 300-567	43,91	50,54
	Queima grafite - 619-867	48,23	
	Resíduo - 900	8,333	
Compósito 60	Dec. Polímero - 300-577	28,66	66,9
	Queima grafite - 629-862	63,96	
	Resíduo - 900	8,000	
Compósito 70	Dec. Polímero - 300-586	23,23	73,46%
	Queima grafite - 633-871	76,46	
	Resíduo - 900	4,742	
Compósito 80	Dec. Polímero - 300-548	11,36	86,42
	Queima grafite - 624-862	83,79	
	Resíduo - 900	5,493	

3.5 Efeito da Velocidade de Varredura

O efeito da velocidade de varredura sobre a resposta voltamétrica do compósito 70% (grafite, m/m) foi investigado em solução 5,0 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] em KCl 0,5 mol L⁻¹. Os resultados obtidos variando as velocidades de varredura de 2 a 100 mV s⁻¹ são apresentados na Figura 3.7. Os voltamogramas cíclicos mostram que, com o aumento da velocidade de varredura, ocorre um aumento na intensidade de corrente e um deslocamento dos picos anódico e catódico.

Na Tabela 3.6 são apresentados os valores de ΔE_p que mostram uma tendência de aumento com a velocidade de varredura.

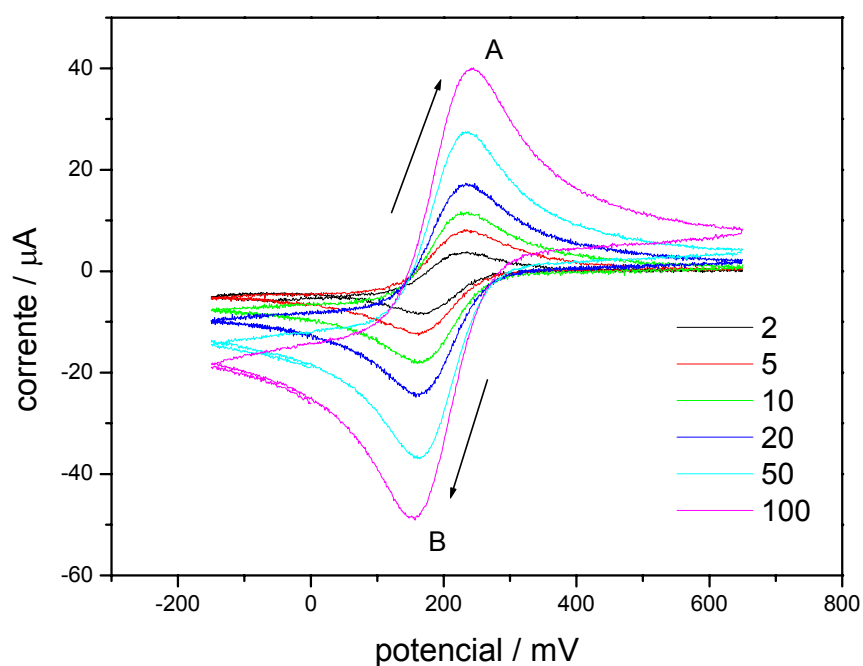


FIGURA 3.7 - Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura entre 2 e 100 mV s⁻¹ e utilizando eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) em solução 5,0 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] em KCl 0,5 mol L⁻¹.

TABELA 3.6 – Resultados de corrente e potencial de pico catódico e anódico para voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura variando entre 5 e 100 mV s^{-1} e utilizando eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) em solução 5,0 mol L^{-1} de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $\text{KCl } 0,5\text{mol L}^{-1}$

$\nu / \text{mV s}^{-1}$	$i_{pc} / \mu\text{A}$	$i_{pa} / \mu\text{A}$	E_{pc} / mV	E_{pa} / mV	$\Delta E_p / \text{mV}$
2	-8,73	8,08	170	234	64
5	-12,81	12,56	162	231	69
10	-17,77	17,49	160	226	66
20	-24,99	23,46	158	233	75
50	-37,31	37,12	164	233	69
100	-51,28	49,67	157	242	85

Para sistemas reversíveis com transferência de massa controlada por difusão, a dependência existente entre as correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura segue a equação Randles-Sevcik^{1,62} (Equação 3.3):

$$i_p = \pm 2,69 \cdot 10^{-5} n^{3/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (\text{Equação 3.3})$$

sendo,

i_p – corrente de pico

n – número de elétrons envolvidos na reação redox

A – área do eletrodo (cm^2)

D – coeficiente difusional ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

C – concentração das espécies reduzidas ou oxidadas (mol cm^{-3})

ν - velocidade de varredura (V s^{-1})

Nesta equação, o sinal positivo (+) ou negativo (-) é usado para representar processos de oxidação e redução, respectivamente. Segundo a Equação 3.3, quando todas as outras condições forem mantidas constantes, a corrente de pico será proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura.

No presente caso, a variação linear das correntes de pico anódico (A) e catódico (B), encontrados nos voltamogramas da Figura 3.7, em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, indica uma transferência de massa controlada por difusão (Figura 3.8).

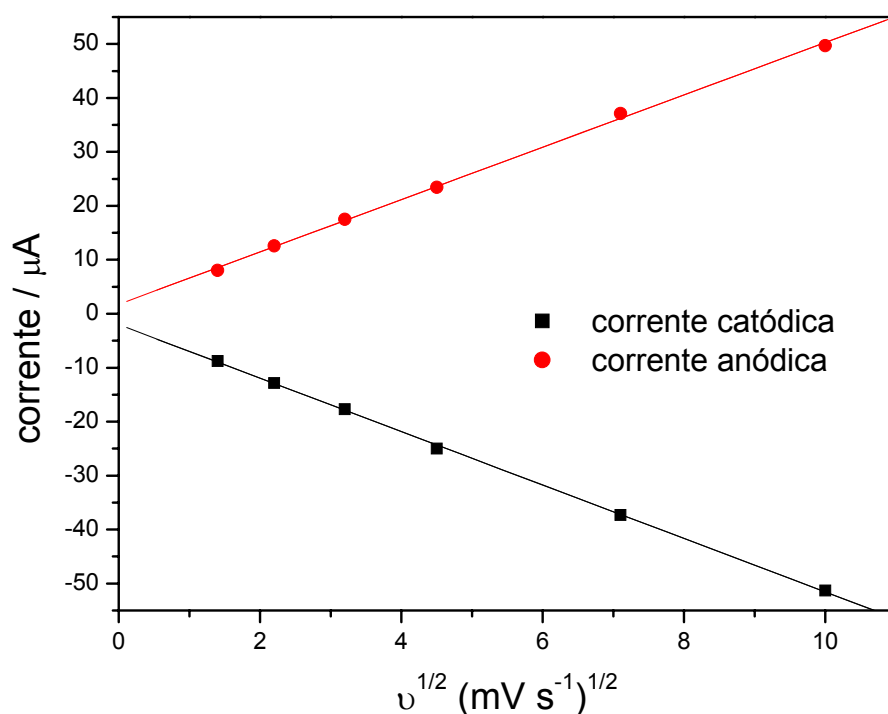


FIGURA 3.8 – Dependência das correntes de pico anódicas e catódicas com a raiz quadrada da velocidade de varredura (entre 2 e 100 mV s^{-1}), para o eletrodo 70% (grafite, m/m) em solução 5,0 mmol L^{-1} de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em KCl 0,5 mol L^{-1} .

3.6 Intervalo Útil de Potenciais em Diferentes Eletrólitos Suporte

O desempenho do compósito foi avaliado em diferentes eletrólitos suporte, para verificar o intervalo útil de potenciais sob diferentes condições. Os resultados são apresentados na Figura 3.9.

Foram testados em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} (pH 0,0) e 0,1 mol L^{-1} (pH 0,71); tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH 4,0); tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} (pH 7,0); tampão amônio 0,1 mol L^{-1} (pH 10,0) e NaOH 1,0 mol L^{-1} (pH 14,0) e 0,1 mol L^{-1} (pH 13,0); tendo sido observados em todos os casos baixa corrente residual e estabilidade de resposta entre ciclos sucessivos. Nos pH 4-7 houve ganho na região anódica em relação ao carbono vítreo⁴.

Na região catódica foi observada uma limitação em torno de 0,3 e 0,4 V. Esta limitação, entretanto não invalida o uso na região anódica, principal vantagem do compósito grafite/BS como material eletrodico em relação ao mercúrio.

Nos extremos de pH 0,0 e 14,0 se observou limitações, sugerindo ataque ou degradação do compósito. Observações semelhantes foram descritas por Pungor e Szepesváry³¹.

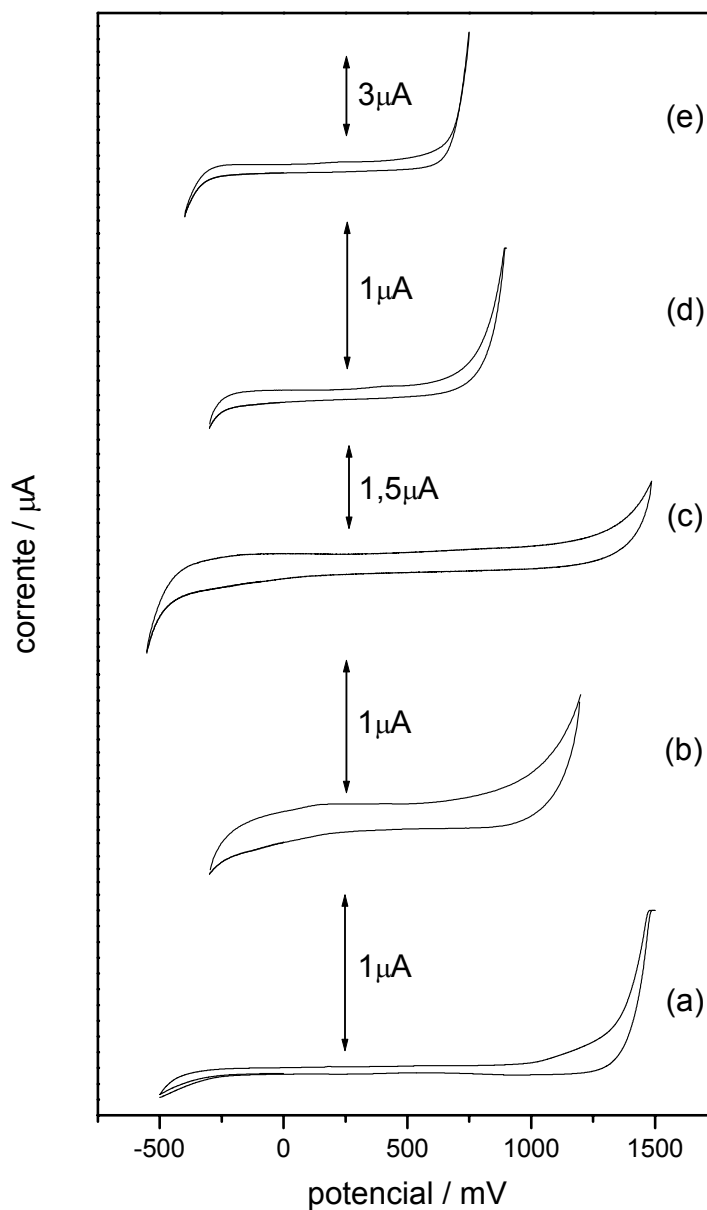
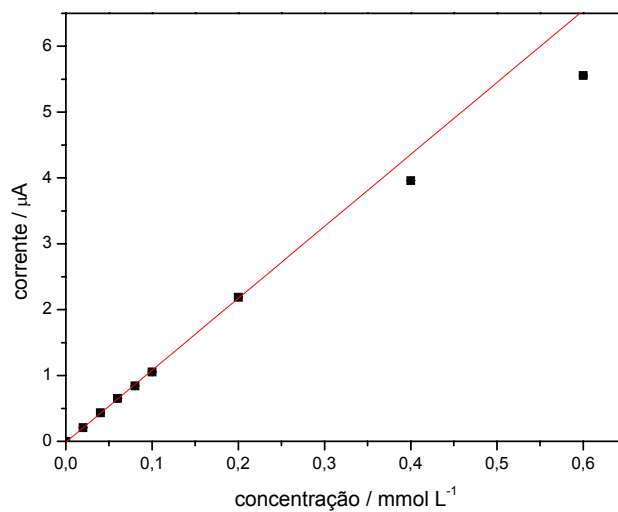


FIGURA 3.9 – Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo composto grafite/BS 70% (grafite, m/m) em: (a) solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 0,71); (b) tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,0); (c) tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0); (d) tampão amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 10,0) e (e) NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 13,0). $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

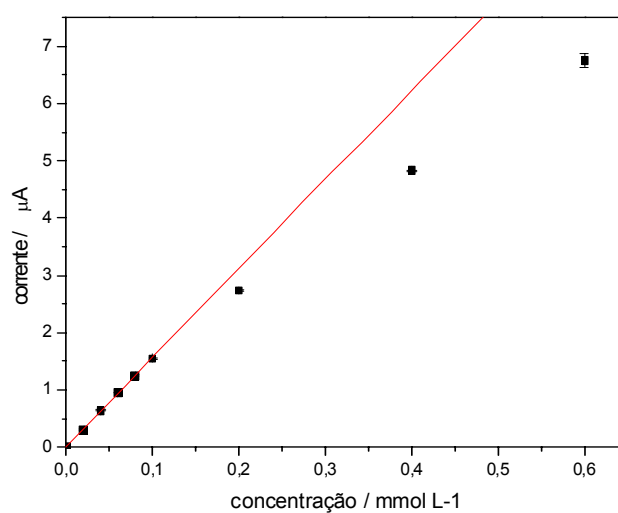
3.7 Dependência da Corrente de Pico com a Concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em Voltametria Cíclica

A fim de se observar a dependência da corrente com a concentração da espécie eletroativa $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ medidas voltamétricas foram realizadas no intervalo de potencial $-0,15$ a $0,65$ V em solução de KCl $0,5$ mol L^{-1} , pH 3,0, contendo diferentes concentrações de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, com velocidades de varredura de 50 e 100 mV s^{-1} .

O sistema mostrou resposta linear entre $1,99 \times 10^{-5}$ e $1,92 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} , obedecendo a equação I_{pa} (μA) = $-0,0108$ ($\mu\text{A mol L}^{-1}$) + $10,9197$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (mmol L^{-1}), com $r = 0,9997$ ($n = 7$), a 50 mVs^{-1} (Fig 3.10.a) e a equação I_{pa} (μA) = $0,0054$ ($\mu\text{A mol L}^{-1}$) + $15,566$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (mmol L^{-1}), com $r = 0,9998$ ($n = 6$), com região linear entre $1,99 \times 10^{-5}$ e $9,804 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} , a 100 mV s^{-1} (Fig 3.10.b). Isto significa que há uma limitação da resposta com o aumento da velocidade de varredura, sugerindo um efeito cinético de transferência de elétrons para altas concentrações, quando se aumenta a velocidade de varredura.



(a)



(b)

FIGURA 3.10 - Curva analítica obtida para o eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) em KCl 0,5 mol L⁻¹, contendo diferentes concentrações de [Fe(CN)₆]³⁻. a) Velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ e b) velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

CAPÍTULO 4 – AVALIAÇÃO DAS POTENCIALIDADES ANALÍTICAS DO COMPÓSITO GRAFITE/BS

4.1 Desempenho do Compósito na Determinação de Hidroquinona

O efeito da velocidade de varredura sobre a resposta voltamétrica do eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) foi avaliado usando solução de hidroquinona $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4. A velocidade de varredura foi variada de 5 a 100 mV s^{-1} e os resultados são apresentados na Figura 4.1.

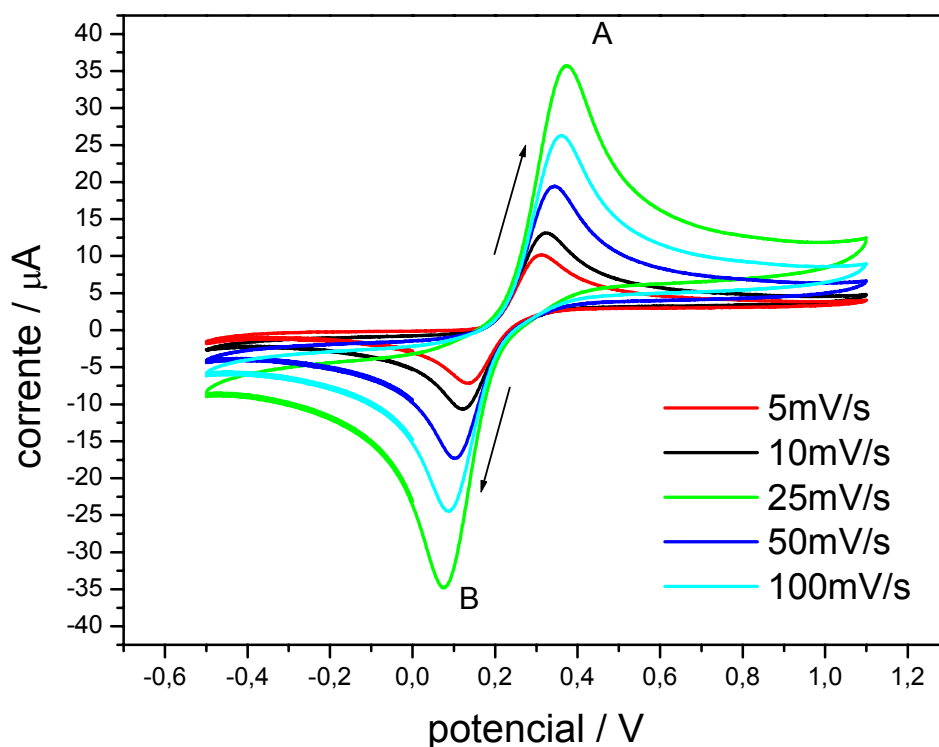


FIGURA 4.1 – Voltamogramas cíclicos utilizando eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) em solução de hidroquinona $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4 em diferentes velocidades de varredura entre 5 e 100 mV s^{-1} .

Os voltamogramas cíclicos registrados mostram um aumento na intensidade da corrente e um deslocamento dos picos anódicos e catódicos com o aumento da velocidade de varredura.

TABELA 4.1 – Resultados de corrente e potencial de pico catódico e anódico para voltamogramas cíclicos utilizando eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) em solução de hidroquinona $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4 em diferentes velocidades de varredura entre 5 e 100 mV s^{-1} .

$v / \text{mV s}^{-1}$	$i_{pc} / \mu\text{A}$	$i_{pa} / \mu\text{A}$	E_{pc} / mV	E_{pa} / mV	$\Delta E_p / \text{mV}$
5	-8,89	10,06	137	315	178
10	-11,59	13,19	123	325	202
25	-16,36	19,22	104	346	242
50	-24,29	25,00	89	359	270
100	-31,53	31,66	77	370	293

A análise da dependência das correntes de pico anódico (A) e catódico (B), encontrados nos voltamogramas da Figura 4.1 em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, indica transferência de massa controlada principalmente por difusão (Figura 4.2). Entretanto, o deslocamento do E_{pico} sugere componente adsorptivo.

Após esse estudo, considerando a qualidade dos voltamogramas cíclicos obtidos, optou-se por usar a velocidade de 100 mV s^{-1} nos voltamogramas cíclicos obtidos na comparação entre a resposta voltamétrica do eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) e do eletrodo de carbono vítreo.

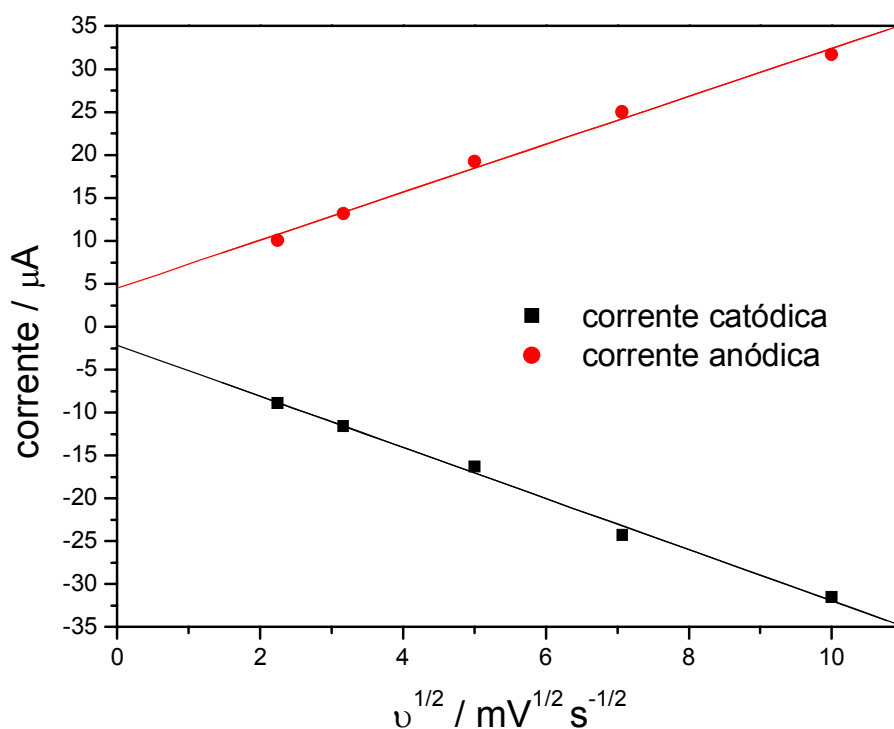


FIGURA 4.2 – Dependência da corrente de pico anódica e catódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura, entre 5 e 100 mV s^{-1} , no eletrodo 70% (grafite, m/m) em solução de hidroquinona 1,0 mmol L^{-1} em tampão acetato pH 4.

A Figura 4.3 apresenta voltamogramas cíclicos para hidroquinona no eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) e no eletrodo carbono vítreo. Quando comparados, sob as mesmas condições experimentais, os voltamogramas mostram que o eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) comporta-se melhor em termos de corrente residual e intensidade da corrente de pico, que o carbono vítreo.

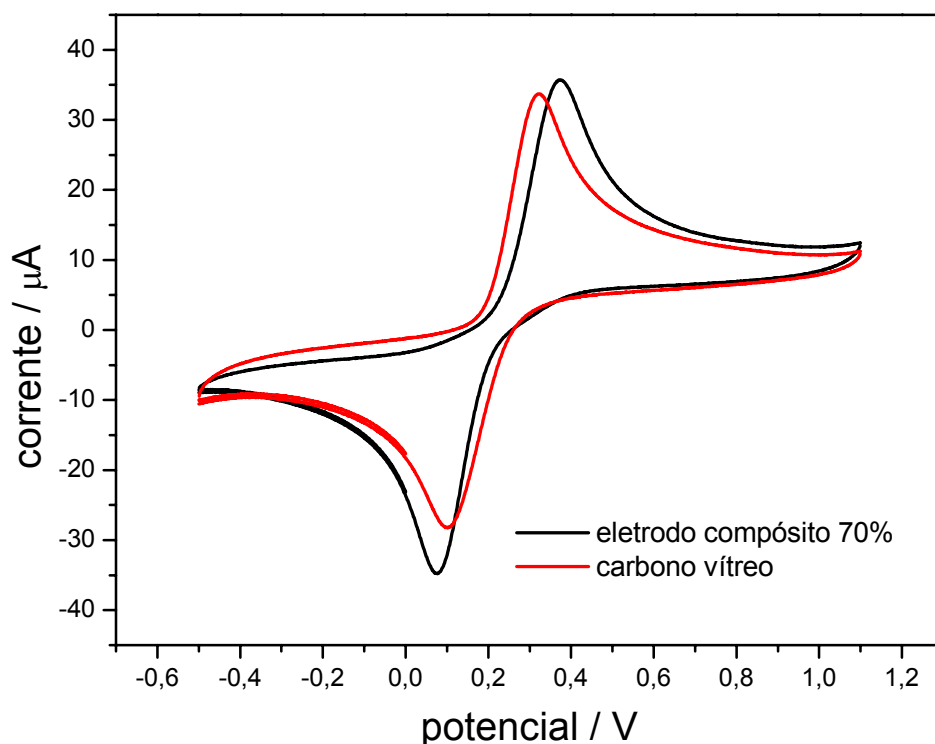


FIGURA 4.3 – Voltamograma cíclicos obtidos no eletrodo compósito 70% (grafite, m/m), em solução de hidroquinona $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4. Resultado comparado ao do carbono vítreo, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

4.2 Avaliação do Comportamento do Compósito em Voltametria de Pulso Diferencial

A voltametria cíclica é considerada uma técnica com potencialidades para investigações de mecanismos, porém apresenta aplicabilidade limitada em determinações quantitativas, nas quais a corrente capacitiva seja relativamente alta. Desta forma decidiu-se avaliar o comportamento do compósito grafite/BS em voltametria de pulso diferencial⁴.

Assim, inicialmente foi feita uma comparação entre as respostas do eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) e do carbono vítreo, em solução de hidroquinona

$5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4,0, nas mesmas condições. Os resultados podem ser observados na Figura 4.4.

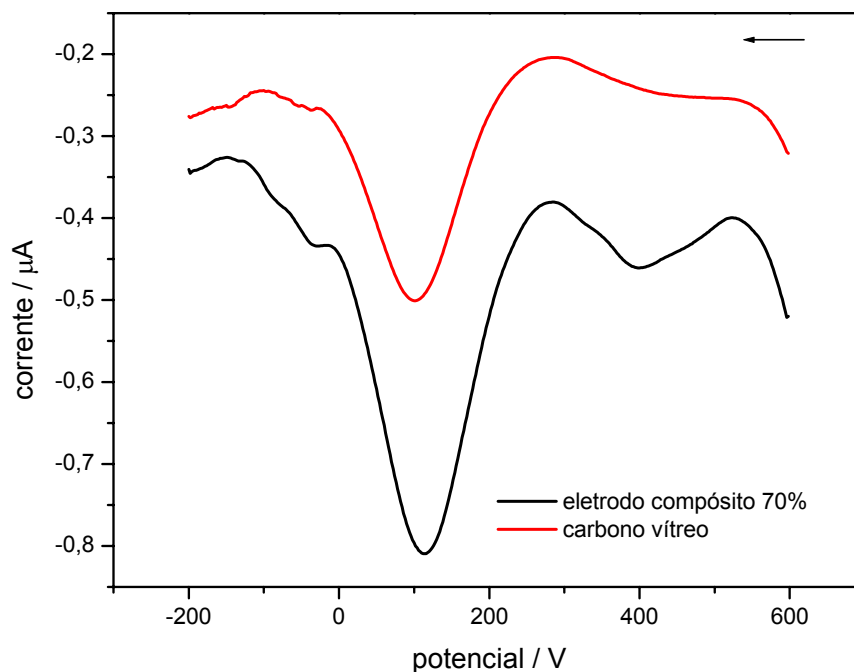


FIGURA 4.4 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) e o carbono vítreo, utilizando solução de hidroquinona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4,0. Velocidade de varredura 10 mV s^{-1} e amplitude de pulso 50 mV.

O eletrodo compósito apresenta corrente de pico maior que a do carbono vítreo sob as mesmas condições sugerindo um melhor desempenho analítico, como pode ser observado na Figura 4.4.

O efeito da amplitude de pulso sobre a resposta do compósito 70% (grafite, m/m) utilizando voltametria de pulso diferencial foi investigado em solução de hidroquinona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4,0. Os resultados obtidos variando as amplitudes de pulso de 10 a 100 mV são apresentados na Figura 4.5. Após esse estudo optou-se por usar amplitude de pulso de 100 mV, por

apresentar uma maior sensibilidade, aliada a um perfil voltamétrico melhor definido.

Usualmente, amplitudes de pulso elevadas levam a distorção na forma do pico em DPV, entretanto, neste caso, isto não foi observado e as vantagens do uso de pulso elevado em termos de corrente de pico e sensibilidade puderam ser aproveitadas.

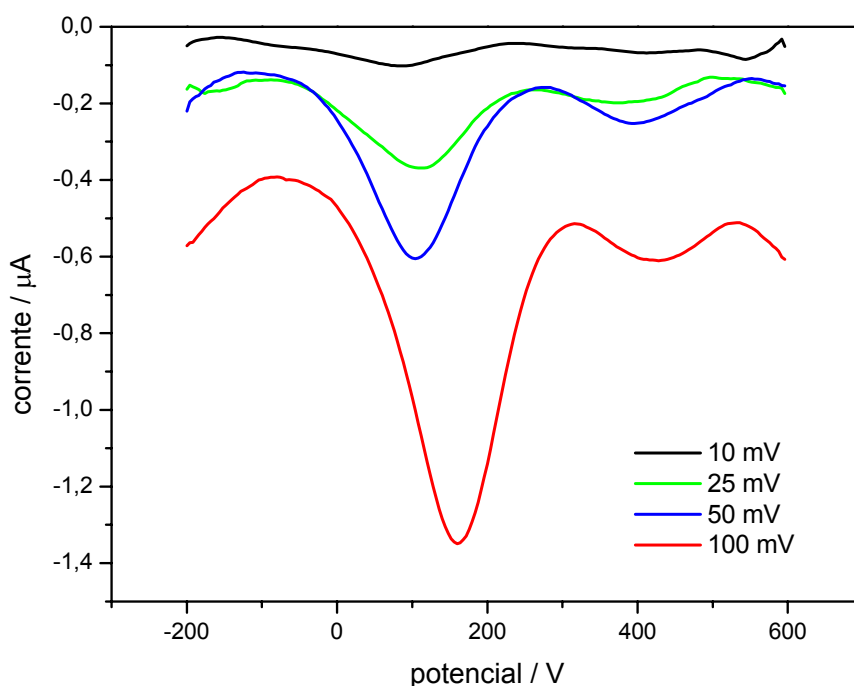


FIGURA 4.5 – Efeito da amplitude de pulso na resposta do compósito 70% (grafite, m/m), em solução de hidroquinona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4,0 utilizando voltametria de pulso diferencial. Velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

Também desenvolveu-se um estudo variando a velocidade de varredura de 5 a 100 mV s^{-1} a fim de avaliar o efeito deste parâmetro sobre a resposta do compósito 70% (grafite, m/m), como mostra a Figura 4.6.

Apesar de ocorrer um aumento na intensidade de corrente com velocidade de 100 mV s^{-1} , optou-se por utilizar a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} nos demais experimentos, por ocorrer perda de resolução no pico de corrente, como observado na Figura 4.6 para velocidade de 100 mV s^{-1} .

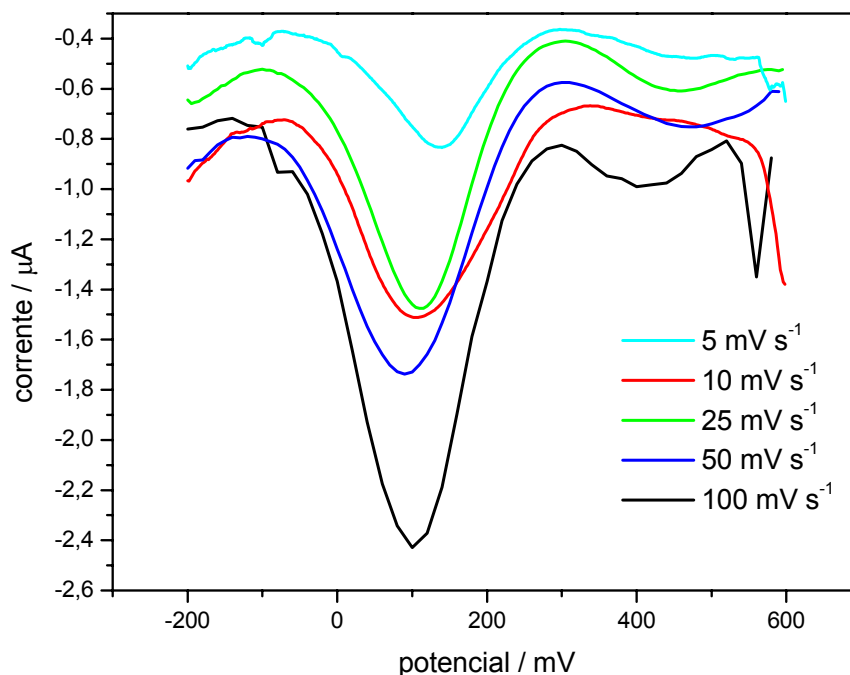


FIGURA 4.6 – Efeito da velocidade de varredura em solução de hidroquinona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4,0 utilizando voltametria de pulso diferencial, com amplitude de pulso de 100 mV no eletrodo 70% (grafite, m/m).

Para observar a repetibilidade de resposta do eletrodo em voltametria de pulso diferencial, foi realizado um estudo no qual mediram-se as correntes de pico para solução de hidroquinona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4,0, em dez replicatas, polindo-se sucessivamente o eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) entre cada medida voltamétrica. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.2, apresentando média de $-1,777 \text{ } \mu\text{A}$ e desvio padrão de $0,079 \text{ } \mu\text{A}$.

TABELA 4.2 – Resultados de corrente de pico para dez determinações sucessivas com eletrodo composto 70% (grafite, m/m) em voltametria de pulso diferencial utilizando solução de hidroquinona $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em tampão acetato pH 4,0, com amplitude de pulso de 100mV e velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, após regeneração de superfície em lixa 600 e γ -Al₂O₃ 1 μ m entre cada determinação

<i>Medida</i>	<i>Corrente / μA</i>
1	-1,678
2	-1,846
3	-1,823
4	-1,758
5	-1,862
6	-1,627
7	-1,889
8	-1,778
9	-1,742
10	-1,803

Com base nestes resultados, conclui-se que o eletrodo composto 70% (grafite, m/m) apresenta repetibilidade adequada para a quantificação de hidroquinona por DPV, quando submetida a sucessivas regenerações de superfície. Isto é importante porque a hidroquinona adsorve ao eletrodo, sendo necessário polir a superfície após cada determinação.

4.3 Curva Analítica para Hidroquinona usando DPV

Após otimizar as condições experimentais para o eletrodo composto 70% (grafite, m/m), utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial, foi obtida uma curva analítica para o sistema, adicionando diferentes concentrações de hidroquinona da ordem de 10^{-7} mol L⁻¹ em tampão acetato pH 4,0. As medidas voltamétricas foram realizadas com renovação da superfície do eletrodo.

A Figura 4.7 mostra a curva resultante, que obedece à equação $I_{pa} (\mu\text{A}) = 0,134 (\mu\text{A mol L}^{-1}) + 0,059 [\text{hidroquinona}] (10^{-7} \text{ mol L}^{-1})$, com $r = 0,999$ ($n = 10$) no intervalo de concentração de hidroquinona de $1,99 \cdot 10^{-7}$ a $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, com limite de detecção de $5,08 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. O limite de detecção foi calculado usando a equação⁶³:

$$\frac{3 S_d}{CA}$$

sendo,

Sd – desvio padrão do branco

CA – coeficiente angular da reta

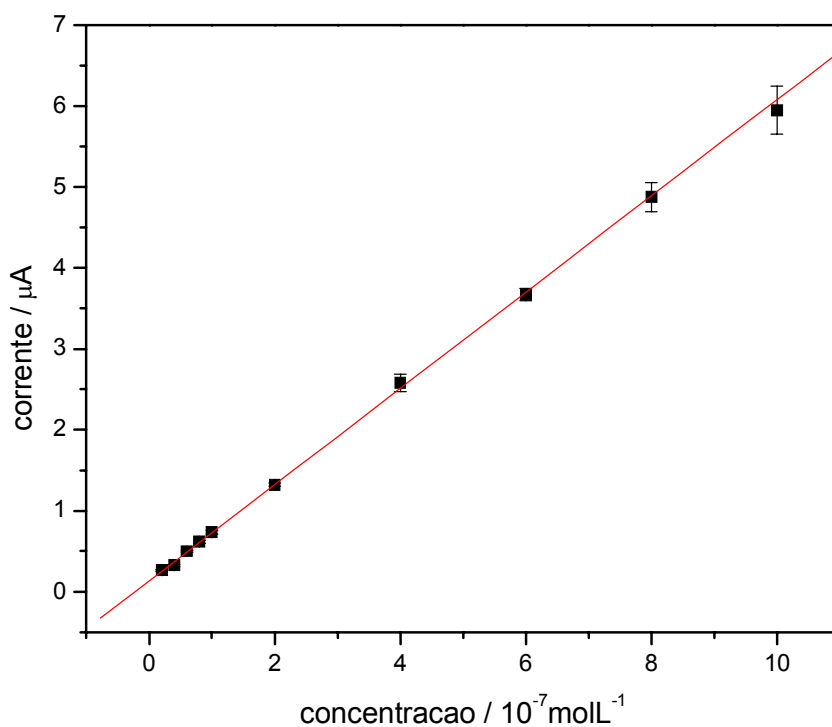


FIGURA 4.7 – Curva analítica obtida para o eletrodo composto 70% (grafite, m/m) em solução tampão acetato pH 4,0, contendo diferentes concentrações de hidroquinona, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , amplitude de pulso de 100 mV .

4.4 Determinação de Hidroquinona em Reveladores Fotográficos

O método de adição de padrão foi utilizado na determinação do teor de hidroquinona presente no revelador fotográfico D-76 da Kodak para o mesmo tipo de determinação. As condições para a determinação de hidroquinona, como velocidade de varredura e amplitude de pulso, já foram descritas acima. Foram realizadas três adições sucessivas de 100 μL de solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de hidroquinona em solução tampão acetato pH 4,0. A curva de adição de padrão foi obtida em duplicata. Um exemplo da curva de adição de padrão obtida neste experimento pode ser observado na Figura 4.8.

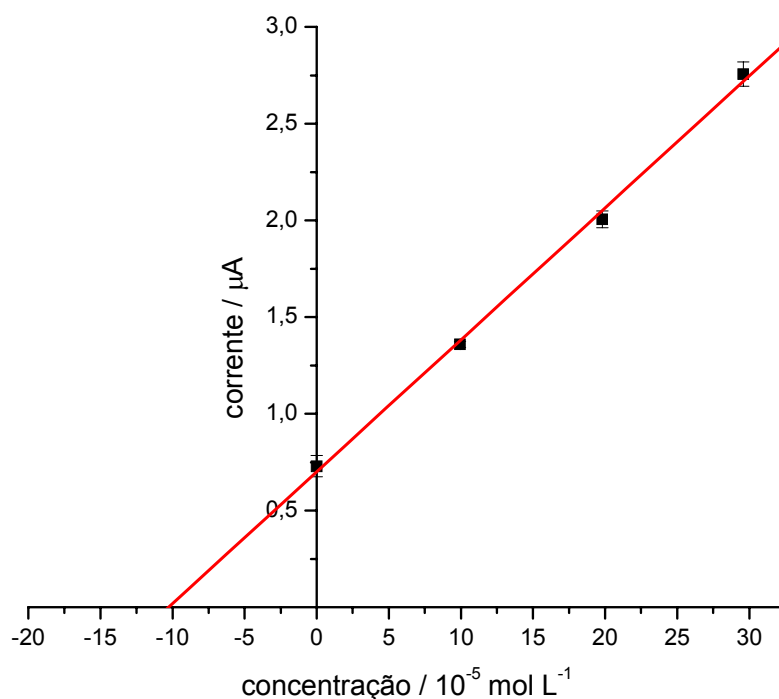


FIGURA 4.8 – Curva de adição de padrão para a amostra de revelador fotográfico D-76 Kodak usando o eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) em voltametria de pulso diferencial, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e amplitude de pulso de 100 mV.

Para que se pudesse efetuar uma comparação de resultados foi utilizada HPLC. Os resultados obtidos na determinação de hidroquinona por DPV e por HPLC são apresentados na Tabela 4.3.

TABELA 4.3 – Resultados da determinação de hidroquinona no revelador fotográfico D-76 usando o eletrodo compósito grafite/BS em DPV comparado com HPLC

Hidroquinona / mg g ⁻¹				
Valor rotulado	Valor encontrado (DPV)	Erro relativo* / %	Valor encontrado (HPLC)	Erro relativo* / %
50	50,4	0,8	51,45	2,9
50	49,7	-0,7	51,45	2,9

* erro relativo ao rótulo.

Pode-se concluir que o método voltamétrico baseado no compósito grafite/BS leva a resultados mais próximos do rotulado.

4.5 Avaliação do Eletrodo Compósito em Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial

4.5.1 Avaliação do Tempo e do Potencial de Acumulação

Durante a caracterização do eletrodo em técnica voltamétrica de pulso, foi observado um sinal anterior ao pico, que pode ser associado a um processo de adsorção de hidroquinona, como mostra a Figura 4.4.

Para um possível aproveitamento analítico deste processo em voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial, foram realizados estudos com relação ao tempo e potencial de acumulação.

Assim, primeiramente foi investigado o tempo de acumulação, que foi avaliado entre 10 e 180 s, utilizando solução de hidroquinona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4,0 e eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) em técnica de redissolução anódica de pulso diferencial. O resultado obtido pode ser visto na Figura 4.9.

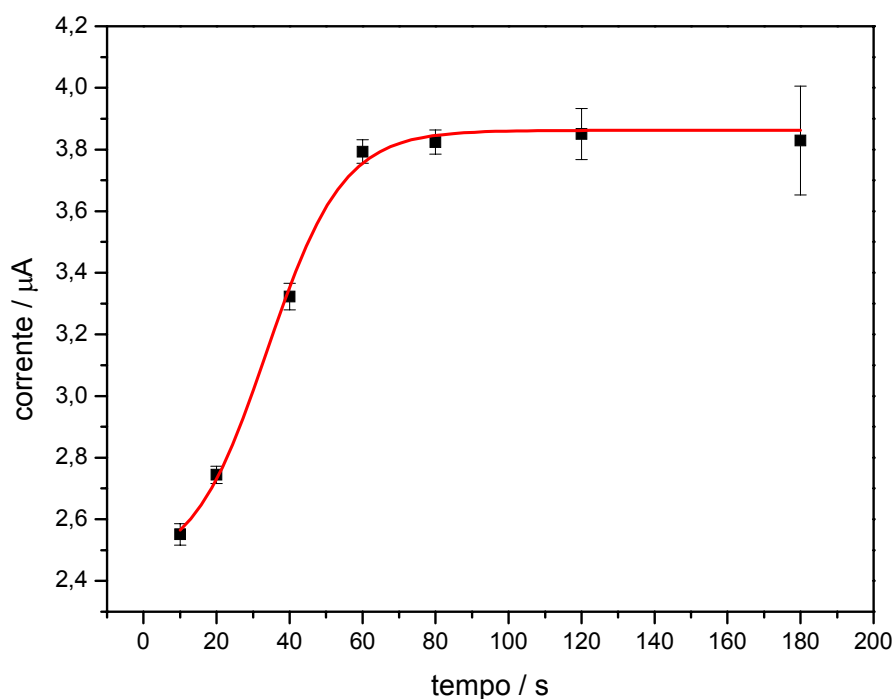


FIGURA 4.9 – Efeito do tempo de acumulação para o eletrodo 70% (grafite, m/m) em solução de hidroquinona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4,0 utilizando voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial.

Ao analisar o gráfico, observa-se que o melhor tempo é o de 80 s, pois a partir deste ponto a corrente se estabiliza, provavelmente pela saturação da superfície do eletrodo e ocorre um aumento no desvio padrão.

Em seguida foi avaliado o potencial de acumulação para a solução de hidroquinona nas mesmas condições. A avaliação do potencial de acumulação foi efetuada entre 100 e -200 mV , e o resultado pode ser observado na Figura 4.10.

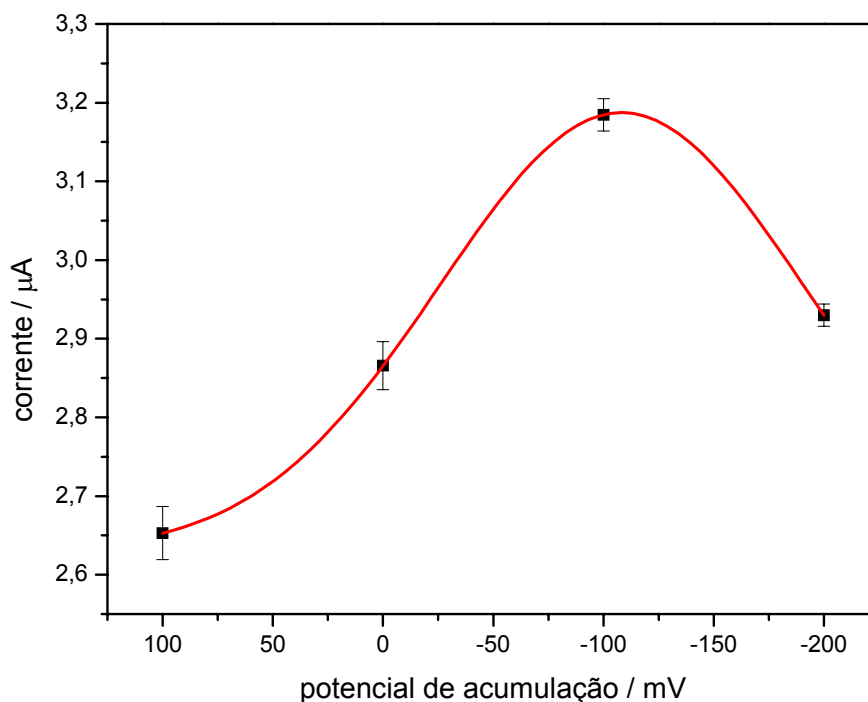


FIGURA 4.10 – Efeito do potencial de acumulação para o eletrodo 70% (grafite, m/m) em solução de hidroquinona $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato pH 4,0 utilizando a técnica de voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial.

O potencial selecionado para os demais experimentos de pré-concentração para esse sistema foi de -100 mV , pois a partir deste, ocorre perda de corrente e outros processos indesejáveis poderiam ocorrer em potenciais mais elevados.

4.5.2 Curva analítica para hidroquinona sob condições de pré-concentração

Após a otimização das condições experimentais de acumulação para técnica de redissolução anódica em solução de hidroquinona, para o eletrodo composto 70% (grafite, m/m), foram realizadas medidas voltamétricas em solução

tampão acetato pH 4,0, contendo diferentes concentrações de hidroquinona da ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Esse estudo foi realizado a fim de verificar a vantagem do método, quanto à sensibilidade, quando comparado à voltametria de pulso diferencial, sem acumulação. A curva analítica pode ser observada na Figura 4.11, que apresenta a média de três determinações efetuadas com renovação da superfície eletródica.

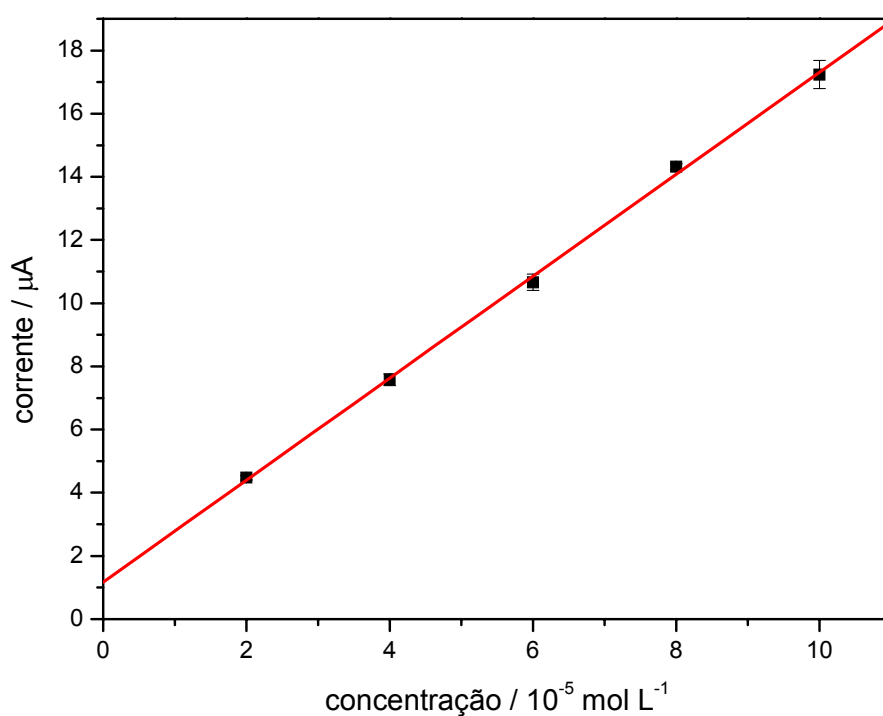


FIGURA 4.11 – Curva analítica obtida para o eletrodo composto 70% (grafite, m/m) após a acumulação de hidroquinona na superfície do eletrodo, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , tempo de acumulação de 80 s e potencial de acumulação -100 mV .

Foram comparadas figuras de mérito como região linear e limite de detecção para o sistema (CP) e sem pré-concentração (SP). A Tabela 4.4 resume os resultados obtidos.

TABELA 4.4 – Figuras de mérito referentes à determinação de hidroquinona usando o compósito 70% (grafite, m/m) com (CP) e sem (SP), procedimentos de pré-concentração

Método	Região linear / mol L ⁻¹	n	r	LD / mol L ⁻¹
CP	$1,99 \cdot 10^{-5} - 9,80 \cdot 10^{-5}$	5	0,999	$1,82 \cdot 10^{-6}$
SP	$1,99 \cdot 10^{-7} - 8,3 \cdot 10^{-6}$	10	0,999	$5,08 \cdot 10^{-8}$

Observando a Tabela 4.4 nota-se que após pré-concentração o limite de detecção apresentou-se maior que o encontrado utilizando apenas voltametria de pulso diferencial para o eletrodo compósito 70 % (grafite, m/m), enquanto a região linear apresentou-se menor que a encontrada utilizando DPV. O processo adsorptivo de hidroquinona sobre a superfície do eletrodo compósito justifica os resultados obtidos com procedimento de pré-concentração para limite de detecção e região linear, visto que a adsorção de hidroquinona diminui o número de sítios ativos da superfície do eletrodo compósito 70 % (grafite, m/m).

4.6 Desempenho do Compósito na Determinação de Dopamina

O eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) foi testado empregando a técnica de voltametria cíclica para investigar o mecanismo de oxidação de dopamina e o resultado obtido foi comparado ao obtido com o eletrodo carbono vítreo, nas mesmas condições.

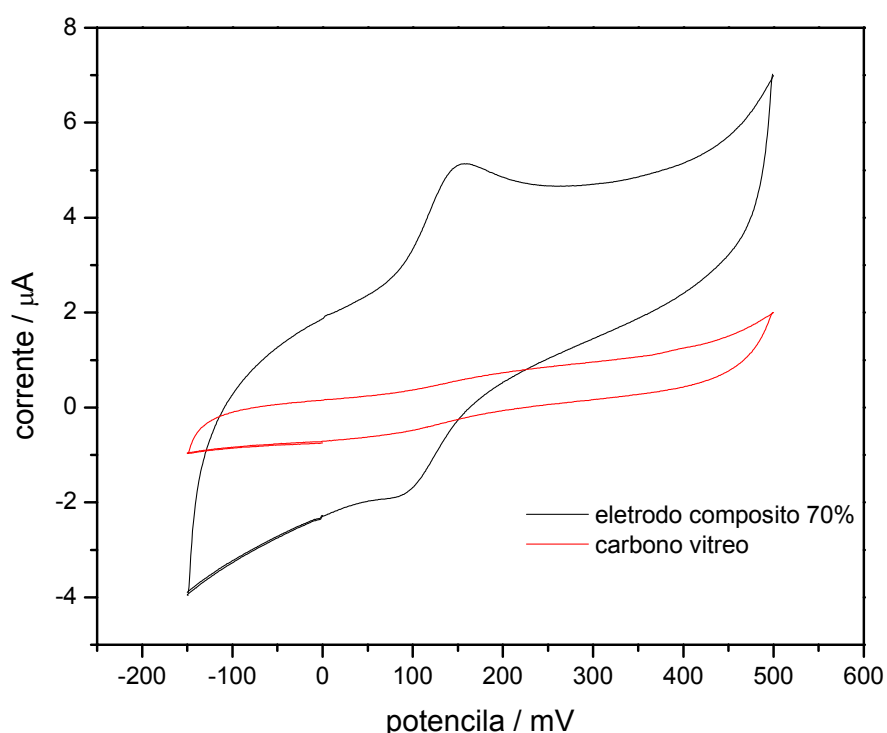
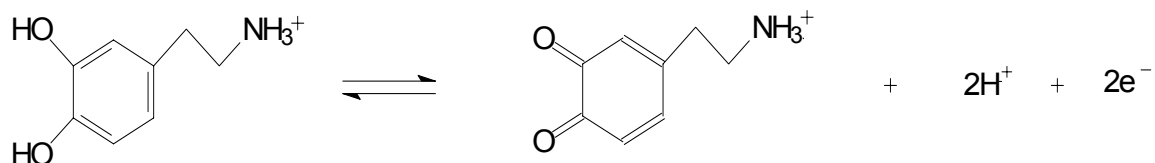


FIGURA 4.12 – Voltamograma cíclicos obtidos com eletrodo compósito 70% (grafite, m/m), em solução de dopamina $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato pH 7,1. Resultado comparado ao do carbono vítreo, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Pode-se observar claramente uma melhor definição dos picos referentes aos processos redox do analito, apesar de um aumento significativo da corrente residual. Isto demonstra maior atividade superficial para o eletrodo compósito.

Os resultados observados na Figura 4.12 sugerem o seguinte mecanismo de oxidação:



4.7 Avaliação do Comportamento do Compósito em Voltametria de Pulso Diferencial Usando Dopamina como Analito Teste

Inicialmente foi feita uma comparação entre a resposta do compósito 70% (grafite, m/m) e do carbono vítreo, em solução de dopamina $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em tampão fosfato pH 7,1, sob as mesmas condições. Os resultados são apresentados na Figura 4.13.

O efeito do pH da solução sobre a resposta voltamétrica do eletrodo compósito grafite/BS para a determinação de dopamina foi estudado no intervalo de pH de 4,62 e 8,68. Estudos em condições de pH extremos foram evitados devido a pouca estabilidade do eletrodo em soluções extremamente ácidas e básicas. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.14.

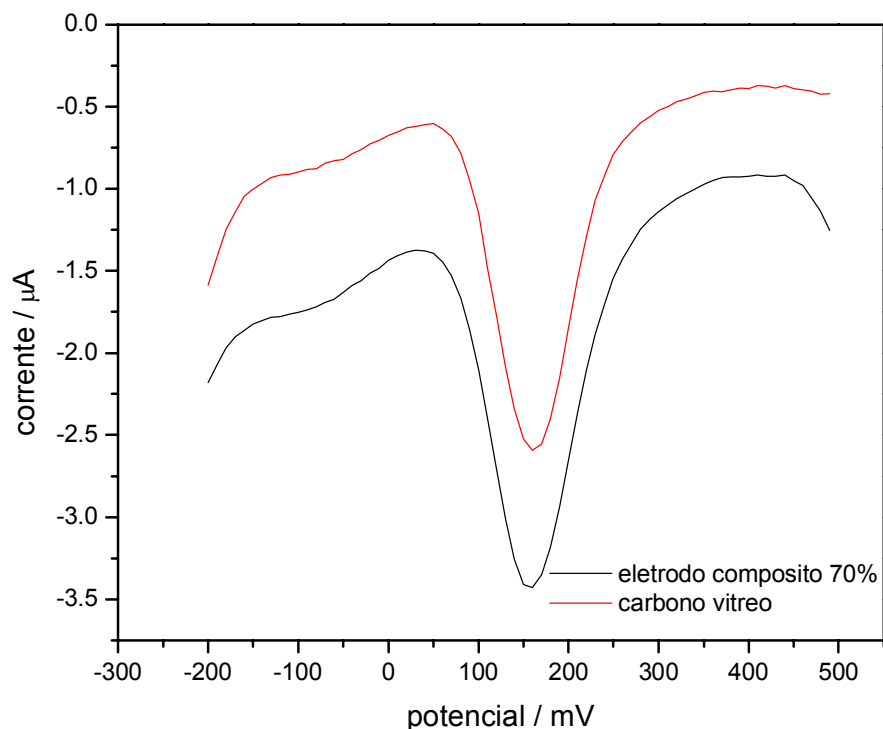


FIGURA 4.13 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) e o carbono vítreo, utilizando solução de dopamina $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato pH 7,1. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} e 100 mV de amplitude de pulso.

A Figura 4.15 apresenta a dependência existente entre os potenciais de pico e o pH do eletrólito. Os potenciais de pico para a reação redox variam negativamente com o aumento do pH segundo a equação $E \text{ (mV)} = 478 - 44\text{pH}$ com $r = 0,9913$, indicando a participação de próton no processo. O coeficiente angular de 44 mV por unidade de pH é uma indicação de que a reação redox ocorre com contribuição de processos como adsorção, etc., não resultando em inclinação de aproximadamente de 60mV, como esperado para processo envolvendo 2 prótons e 2 elétrons.

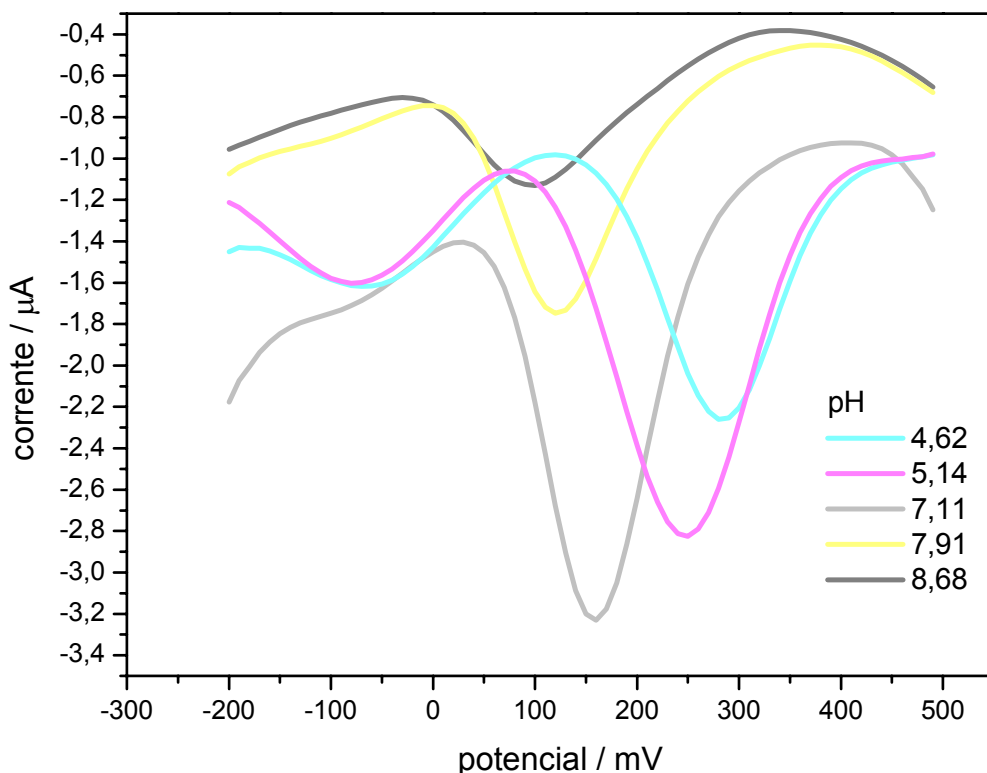


FIGURA 4.14 – Efeito do pH na resposta do eletrodo 70% (grafite, m/m), em solução de dopamina $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato, pH variando de 4,6 a 8,7, utilizando voltametria de pulso diferencial, com amplitude de pulso de 100 mV e velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} .

A corrente de pico para a oxidação de dopamina é maior em pH neutro. Em meio fortemente ácido a reação de oxidação é desfavorecida pelo excesso de íons H^+ . O produto formado pela oxidação também adsorve na superfície do eletrodo justificando o aparecimento de um segundo pico nos voltamogramas DPV ($E = -70 \text{ mV}$). Esta adsorção ocorre através do anel e a carga do grupo amino não retarda o processo de adsorção⁴³. Em meio fortemente básico ocorre um consumo de íons H^+ , liberados na oxidação da dopamina, pelos grupos OH^- em solução e

segundo o princípio de L^e Chatelier⁶⁴ a reação é deslocada para o sentido de oxidação, resultando em uma diminuição da corrente de pico para a oxidação de dopamina.

Após esse estudo optou-se por usar pH de 7,1, por apresentar uma maior sensibilidade, aliada a um perfil voltamétrico melhor definido e a ausência de pico de adsorção.

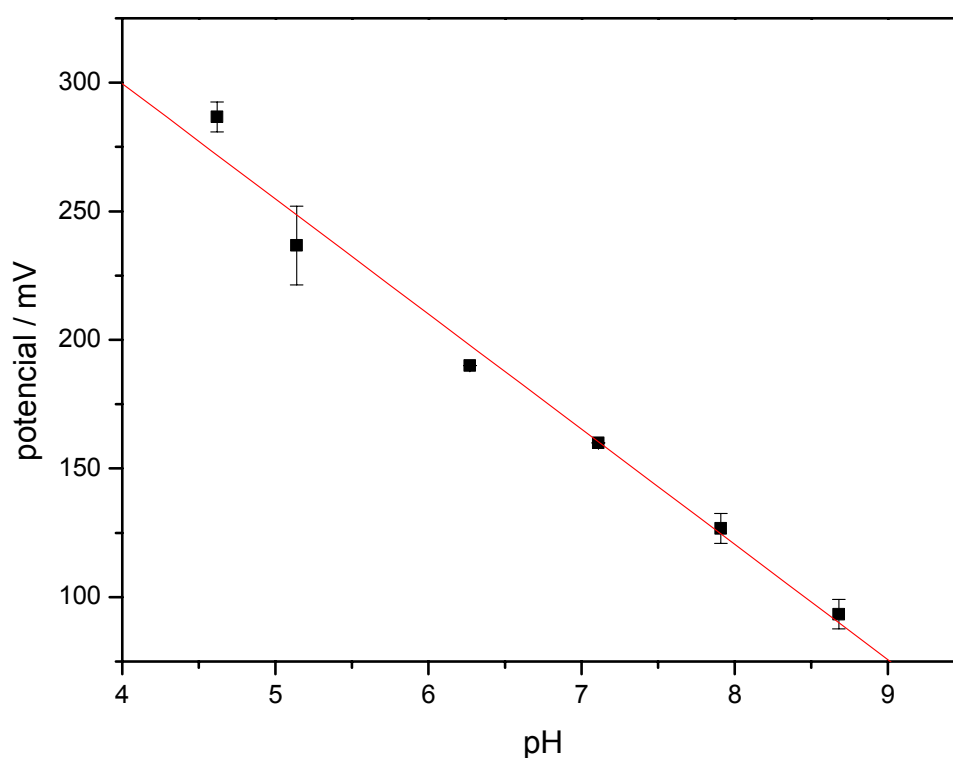


FIGURA 4.15 – Dependência do potencial de pico com o pH do eletrólito suporte para o eletrodo 70% (grafite, m/m) em solução de dopamina $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato, pH variando de 4,6 a 8,7, utilizando voltametria de pulso diferencial, com amplitude de pulso de 100 mV e velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} .

O efeito da amplitude de pulso sobre a resposta do compósito 70% (grafite, m/m) utilizando voltametria de pulso diferencial também foi investigado em solução de dopamina $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato pH 7,1. Os resultados obtidos variando as amplitudes de pulso de 10 a 100 mV são apresentados na Figura 4.16. Após esse estudo optou-se por usar amplitude de pulso de 100 mV, por apresentar uma maior sensibilidade, aliada a um perfil voltamétrico melhor definido.

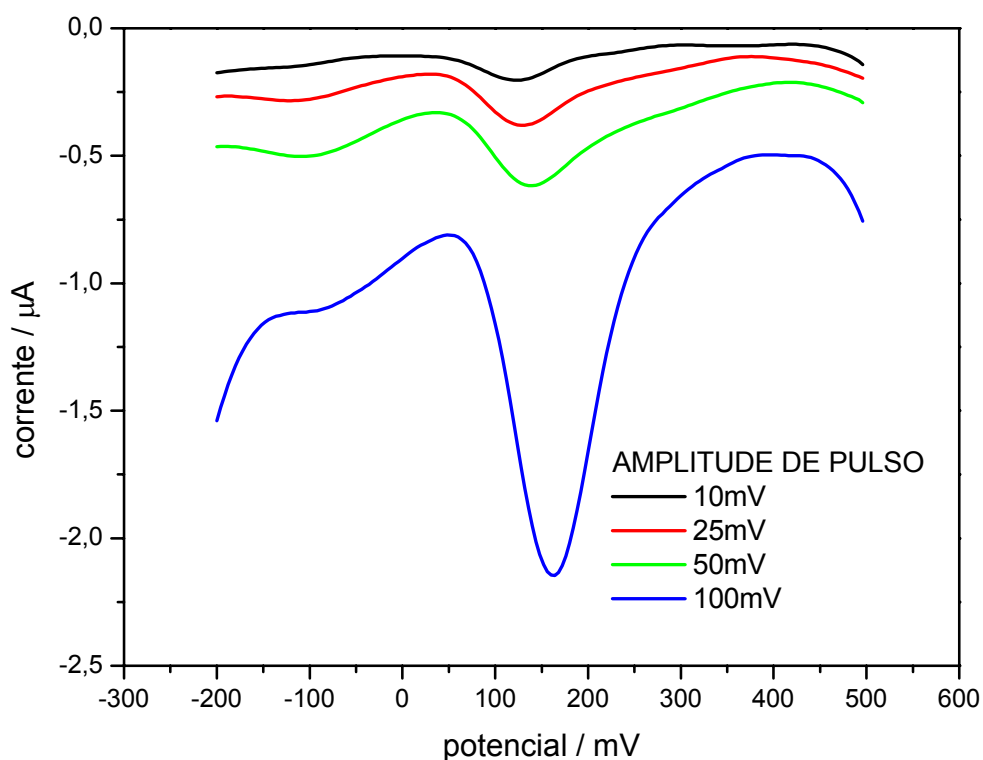


FIGURA 4.16 – Efeito da amplitude de pulso na resposta do compósito 70% (grafite, m/m) em solução de dopamina $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato pH 7,1 utilizando voltametria de pulso diferencial. Velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

Também desenvolveu-se um estudo variando-se a velocidade de varredura de 5 a 100 mV s^{-1} a fim de avaliar o efeito deste parâmetro sobre a resposta do compósito 70% (grafite, m/m), como mostra a Figura 4.17.

Apesar de ocorrer um aumento na intensidade de corrente com velocidade de 100 mV s^{-1} , optou-se por utilizar a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} nos demais experimentos, para evitar distorção no pico de corrente, como observado na Figura 4.17 para velocidade de 100 mV s^{-1} .

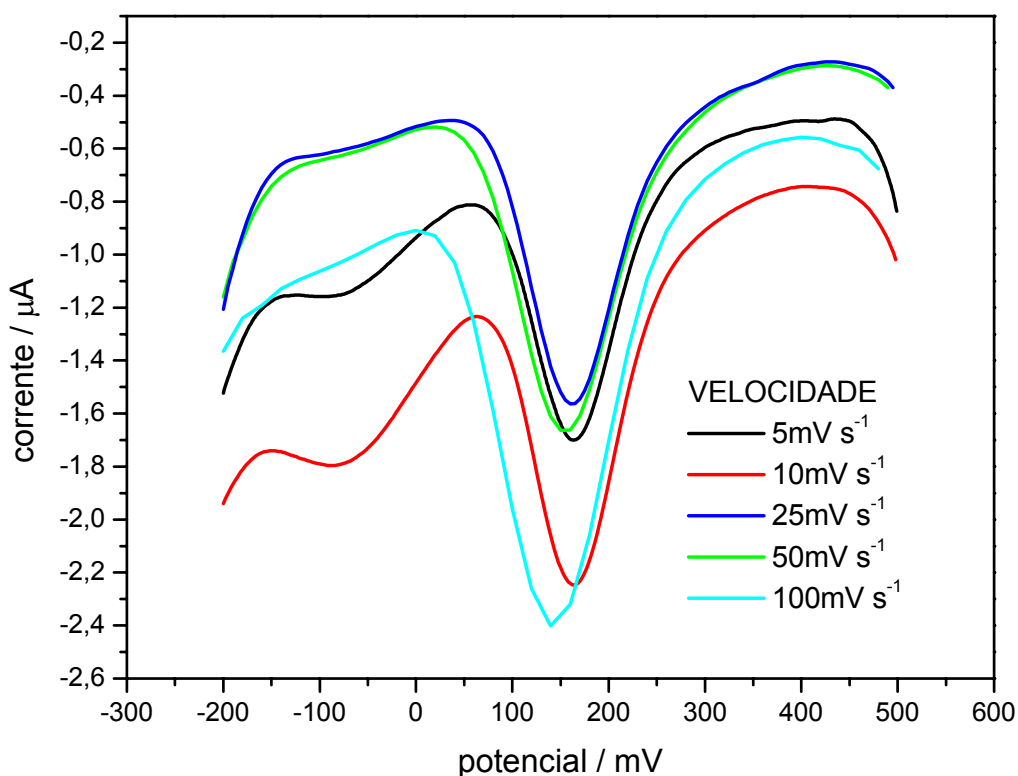


FIGURA 4.17 – Efeito da velocidade de varredura na resposta do eletrodo 70% (grafite, m/m), em solução de dopamina $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato pH 7,1 utilizando voltametria de pulso diferencial, com amplitude de pulso de 100 mV.

Para observar a reprodutibilidade de resposta do eletrodo em voltametria de pulso diferencial, foi realizado um estudo no qual mediram-se as correntes de pico para solução de dopamina $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato pH 7,1, em dez replicatas, polindo-se sucessivamente o eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) entre cada medida voltamétrica. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.5, apresentando média de $-4,676 \mu\text{A}$ e desvio padrão de $0,079 \mu\text{A}$.

TABELA 4.5 – Resultados de corrente de pico para dez determinações sucessivas com eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) em voltametria de pulso diferencial utilizando solução de dopamina $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato pH 7,1, com amplitude de pulso de 100mV e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , após regeneração de superfície em lixa 600 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $1 \mu\text{m}$ entre cada determinação

<i>Medida</i>	<i>Corrente / μA</i>
1	-4,604
2	-4,730
3	-4,627
4	-4,768
5	-4,689
6	-4,737
7	-4,751
8	-4,519
9	-4,625
10	-4,705

4.8 Curva Analítica para Dopamina usando DPV

Após otimizar as condições experimentais para o eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) utilizando voltametria de pulso diferencial, foi obtida uma curva analítica para o sistema, adicionando diferentes concentrações de dopamina da

ordem de 10^{-6} mol L⁻¹ em tampão fosfato pH 7,1. As medidas voltamétricas foram realizadas com renovação da superfície do eletrodo, após cada determinação.

A Figura 4.18 mostra a curva resultante, cuja equação obtida foi $I_{pa} (\mu\text{A}) = -0,0967 (\mu\text{A mol L}^{-1}) + 0,0416 [\text{DA}] (10^{-6} \text{ mol L}^{-1})$, com $r = 0,9999$ ($n = 6$) no intervalo de concentração de dopamina de $1,0 \cdot 10^{-6}$ a $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹, com limite de detecção de $1,10 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹.

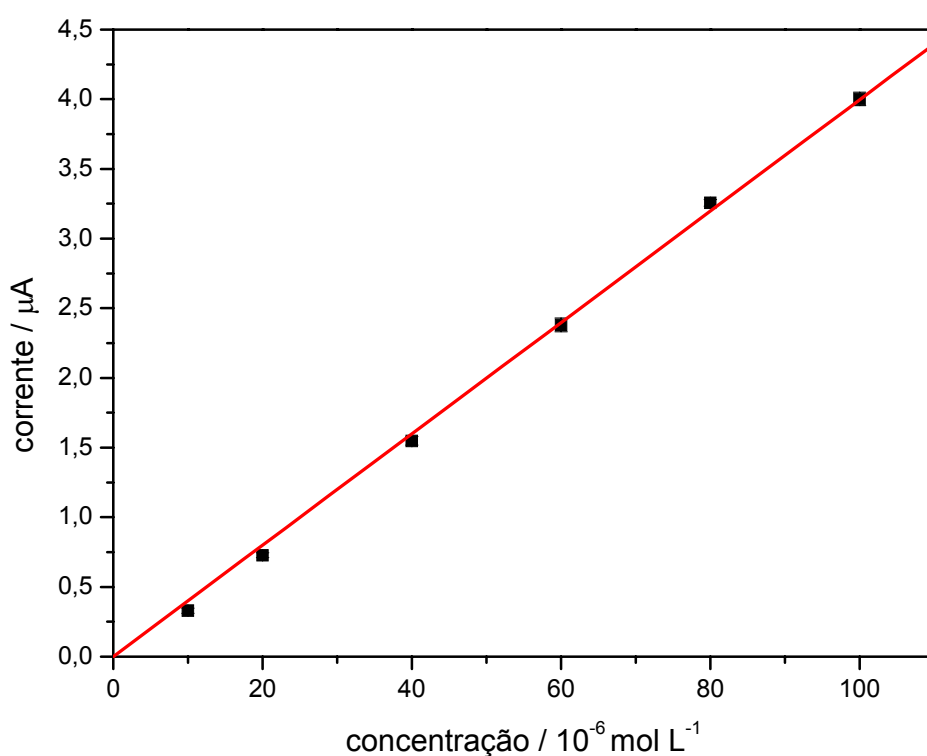


FIGURA 4.18 – Curva analítica obtida para o eletrodo composto 70% (grafite, m/m) em solução tampão fosfato pH 7,1, contendo diferentes concentrações de DA. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e amplitude de pulso de 100 mV.

4.9 Determinação de Dopamina em Formulações Farmacêuticas

O método de adições sucessivas de padrão foi utilizado na determinação do teor de dopamina presente no medicamento Revivan[®], usando as condições

previamente otimizadas. Foram realizadas três adições sucessivas de 80 μL de solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de dopamina em solução tampão fosfato pH 7,1. A curva de adição de padrão foi obtida em duplicata.

Um exemplo da curva de adição de padrão obtida neste experimento pode ser observado na Figura 4.19.

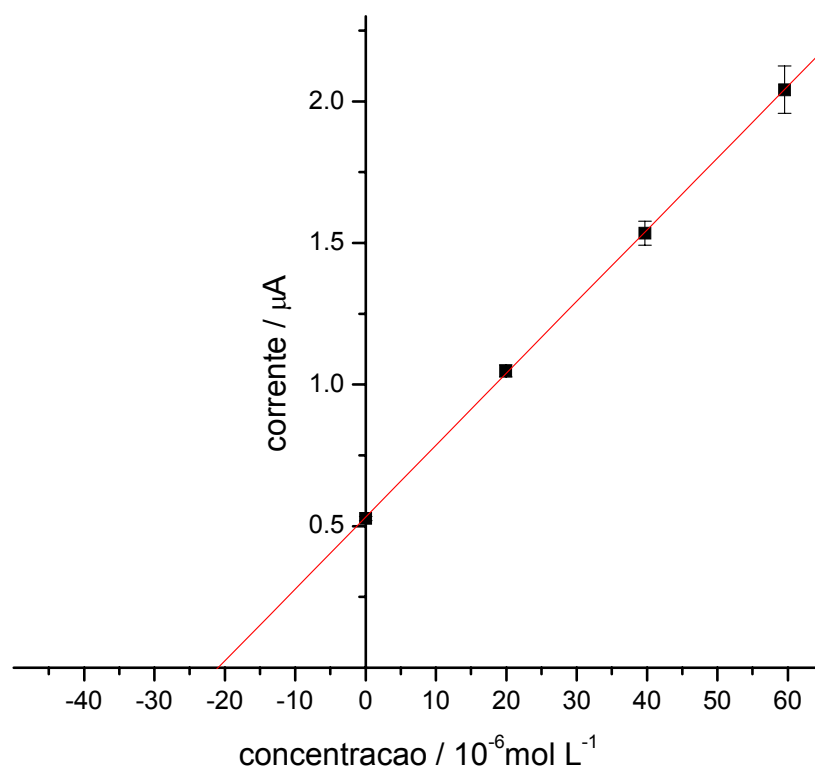


FIGURA 4.19 – Curva de adição de padrão para a amostra do medicamento Revivan[®] usando o eletrodo compósito 70% (grafite, m/m) em voltametria de pulso diferencial, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e amplitude de pulso de 100 mV.

Como método comparativo para a determinação de dopamina foi utilizado o método padrão da Farmacopéia Brasileira⁶⁵ (MP). Este método constitui em realizar as medidas de absorvância de dopamina diretamente em 280 nm.

Os resultados obtidos para a determinação de dopamina utilizando compósito 70% (grafite, m/m) em DPV e o método padrão são apresentados na Tabela 4.6.

TABELA 4.6 – Resultados da determinação de dopamina presente no medicamento Revivan[®] usando o eletrodo compósito grafite/BS em DPV comparado com o método padrão

<i>Dopamina / mg ml⁻¹</i>				
Valor rotulado	DPV^a	MP^b	E_{R1}^c / %	E_{R2}^d / %
25	26,15 ± 0,1	26,08 ± 0,1	4,6	0,28

a) média ± desvio padrão (n=2)

b) média ± desvio padrão (n=2)

c) [(DPV – rotulado) / rotulado] x 100%

d) [(DPV – MP) / MP] x 100%

Os resultados obtidos com método proposto apresentam coeficiente de recuperação entre 98,3 e 100,1%, e concordam com os valores encontrados pelo método recomendado em 95% de confiança, de acordo com o teste t-Student.

Pode-se concluir que o método voltamétrico baseado no compósito grafite/BS leva a resultados próximos dos encontrados utilizando o método padrão da Farmacopéia Brasileira, sendo possível a utilização do método proposto na determinação de dopamina em formulações farmacêuticas.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que os eletrodos compósitos grafite/borracha de silicone, propostos neste trabalho, podem ser utilizados como material eletródico e apresentam facilidade de construção, baixo custo, sensibilidade, estabilidade em solventes não-aquosos, facilidade de regeneração da superfície.

A melhor resposta voltamétrica foi obtida para o eletrodo compósito contendo 70% (grafite, m/m), o que está de acordo com relatos da literatura. Esta composição também apresentou-se reprodutível quanto a renovação de superfície, além de desempenho satisfatório em voltametria de pulso diferencial.

O compósito se mostrou útil em intervalos de potenciais comparáveis às do carbono vítreo. O eletrodo compósito respondeu satisfatoriamente a soluções de ferricianeto de potássio, hidroquinona e dopamina.

Avaliando-se como analito a hidroquinona, foi possível a obtenção de um limite de detecção de $5,08 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando-se voltametria de pulso diferencial, sendo possível a sua determinação em reveladores fotográficos, com erros relativos inferiores a 1%.

Utilizando como analito dopamina empregando a técnica de voltametria de pulso diferencial, foi possível a obtenção de um limite de detecção de $1,10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, resultado satisfatório considerando que o analito adsorve na superfície do eletrodo, sendo necessária renovação da superfície. Ainda com relação à dopamina, foi possível a sua determinação em formulações farmacêuticas, com erros relativos inferiores a 5%.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KISSINGER, P.T & HEINEMAN, W.R (Eds.) *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1996.
2. SCANAVARA, I.; VYTRAS, k.; BAREK, J. & ZIMA, J. “Carbon paste electrodes in modern eletroanalyses”. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **31**:311, 2001.
3. TALLMAN, D.E. & PETERSEN, S.L. “Composite electrodes for electroanalysis – principles and applications”. *Electroanalysis*, **2**:499, 1990.
4. MENDES, R.K. *Desenvolvimento e Aplicação de Eletrodos Compósitos à Base de Poliuretana e Grafite*. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química – UFSCAR, 2002. Dissertação de mestrado.
5. MASCINI, m.; PALLOZZI, F. & LIBERTI, A. “A polythene graphite electrode for voltammetry”. *Anal. Chim. Acta*, **43**:126, 1973.
6. KLATT, L.N.; CONNELL, D.E. & ADAMS, R.E. “Voltammetric characterization of a graphite-teflon electrode” *Anal. Chem.* **43**:126, 1973.
7. SWOFFORD, H.S. & CARMAN, R.L. “Voltammetric applications of rotating and stationary carbon-epoxy electrodes”. *Anal. Chem.*, **38**:966, 1966
8. WANG, J. M& NASER, N. “Modified carbon-wax composite electrode”. *Anal. Chin. Acta*, **316**:253, 1995.
9. STULIK, K.; PACAKOVÁ, V. & STÁRKOVÁ, B. “Carbon paste for voltammetric detectors in high-perfomance liquid chromatography”. *J. Chromatography*, **213**:41, 1981.
10. www.silaex.com.br – acessado em novembro/2003.
11. MARK, H. F.; OTHMER, D. F.; OVERBERGER, C. G. & SEABORG, G. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3a ed. Vol. 20, Toronto, John Wiley e Som, 1982. p. 922.
12. www.siltrade.com.br – acessado em novembro/2003.
13. SANMANTÍAS, A.; BENITO, D.; BASTOS, J.A.; NAVARRO-LABOULAIS, J.; GARCÍA-JAREÑO, J.J. & VICENTE, F. “Electrochemical behaviour of Nafion[®]+cupromeronic phthalocyanines films”. *Intern. J. Inorg. Mat.*, **1**:361, 1999.

14. TRIJUEQUE, J.; GARCÍA-GALEÑO, J.J.; NAVARRO-LABOULAIS, J.; SANMANTÍAS, A. & VICENTE, F. "Ohmic drop of Prussian-blue/graphite+epoxy electrodes". *Electrochim. Acta*, **45**:789, 1999.
15. NAVARRO-LABOULAIS, J.; TRIJUEQUE, J.; GARCÍA-GALEÑO, J. J. & VICENTE, F. "Ohmic drop effect on the voltammetric behaviour of graphite + polyethylene composite electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, **422**:91, 1997.
16. GUO, Y.& GUADALUPE, A. R. "Screen-printable surfactant-induced sol-gel graphite composites for electrochemical sensors". *Sensors and Actuators*, **46**:213, 1998.
17. ALBERTÚS, F.; A. LLERENA, J.; ALPÍZAR, V.; CERDÁ, M.; LUQUE, A.; RÍOS,& VALCÁRCEL, M. "A PVC-graphite composite electrode for electroanalytical use. Preparation and some applications". *Anal. Chim. Acta*, **355**:23, 1997.
18. TAKAMASA, K.; SUDA, Y.; NEGISHI, A. & HANEKO, H. "Carbon electrodes using graphite/carbon composites". *Carbon*, **34**:433, 1996.
19. TOMMASO, R.; CATALDI, I. & CENTONZE, D. "Development of a carbon composite electrode made from polyethylene and graphite powder modified with copper(I) oxide". *Anal. Chim. Acta*, **326**:107, 1996.
20. TOMMASO, R.; CATALDI, I. & CENTONZE, D. "Nickel oxide dispersed in a graphite/poly(vinyl chloride) composite matrix for an electrocatalytic amperometric sensor of alditols in flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **307**:43, 1995.
21. FERNÁNDEZ, C.; REVIEJO, A. J. & PINGARRÓN, J.M. "Graphite-poly(tetrafluorethylene) electrodes as electrochemical detectors in flowing systems". *Anal. Chim. Acta*, **314**:13, 1995.
22. FERNÁNDEZ, C.; REVIEJO, A. J. & PINGARRÓN, J.M "Development of graphite- poly(tetrafluorethylene) electrodes. Voltammetric determination of the herbicides thiran and disulfiran". *Anal. Chim. Acta*, **305**:192, 1995.
23. NAVARRO, J.; ROIG, A.; NOGUEIRA, P.; VICENTE, F.; VILAPLANA J. & LOPEZ, J. "Electrochemical behaviour and electrical percolation in graphite-epoxy electrodes." *J. Mat. Science*, **29**:4604, 1994.
24. LUQUE, M.; RÍOS, A. & VALCÁRCEL, M. "A poly(vinyl chloride) graphite composite electrode for flow-injection amperometric determination of antioxidants". *Anal. Chim. Acta*, **395**:217, 1999.
25. MENDES, R. K.; CLARO-NETO, S. & CAVALHEIRO, E. T. G. "Evaluation of a new rigid carbon-castor oil polyurethane composite as an electrode material". *Talanta*, **57**:909, 2002.

26. SUN, X.; YANG, X. & WANG, E. "Evaluation of a sol-gel derived carbon composite as an amperometric detector for capillary electrophoresis". *J. Chromatographya*, **991**:109, 2003.
27. ZHANG, Q.; ZHOU, X. & YANG, H. "Capacitance properties of composite electrodes prepared by electrochemical polymerization of pyrrole on carbon foan in aqueous solution". *J. Power Sources*, **125**:141, 2004.
28. BALLARIN. B.; ZANARDI, C.; SCHENETTI, L. & SEEBER, R. " Synthesis and electrochemical characterization of novel sonogel-carbon-polythiophene microistruetured electrodes". *Synthetic Metals*, **139**:29, 2003.
29. SALIMI, A.; ABDI, K. & KHAYATIYAN, G. "Preparation and electrocatalytic oxidation properties of a nickel pentacyanonitrosylferrate modified carbon composite electrode by two-step sol-gel technique: improvement of the catalytic activity". *Electochimica Acta*, **49**:413, 2004.
30. PUNGOR, E. & SZEPEŠVÁRY, É. "Voltammetric studies on graphite impregnated silicone rubber electrodes", *Anal Letter*, **4**:213, 1968.
31. PUNGOR, E. & SZEPEŠVÁRY, É. "Voltammetric studies with silicone rubber-based graphite electrodes". *Anal. Chim. Acta*, **43**:289, 1968.
32. PUNGOR, E.; FEHÉR, Zs. & NAGY, G. "The voltammetric application of silicone rubber based graphite electrodes with special regard to flowing systems ". *Pure and Appl. Chem*, **44**:595, 1975.
33. KAZARJAN, N. A. & PUNGOR, E. "The behaviour of ion-selective silicone-rubber membrane electrodes in some non-aqueous solvents". *Anal. Chim. Acta*, **51**:213, 1970.
34. FEHÉR, Zs.; NAGY, G.; TÓTH, K. & PUNGOR, E. "The use of precipitare based silicone rubber ion-selective electrodes and silicone rubber based graphite voltammetric electrodes in continuous analysis". *Analyst*, **99**:699, 1974.
35. LUPETTI, K. O.; RAMOS, L. A. & FATIBELLO-FILHO, O. "Determinação enzimática de dopamina em formulações farmacêuticas utilizando sistema de analise por injeção em fluxo com extrato bruto de abacate (*Persea americana*)". *Quim. Nova*, **26**:197, 2003.
36. ZHAO, H.; ZHANG, Y. & YUAN, Z. "Study on the electrochemical behavior of dopamine with poly(sulfosalicylic acid) modified glassy carbon electrode". *Anal. Chim. Acta*, **441**:117, 2001.

37. 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. of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **25**:417, 2001.
38. ROVER JUNIOR, L.; FERNANDES, J. C. B.; de OLIVEIRA NETO, G. & KUBOTA, L. T. "Development of a new FIA-potentiometric sensor for dopamine base don EVA-copper (II) ions". *J. Electroanalytical Chemistry*, **461**:34, 2000.
39. CHEN, J.; SHI, Y. & LIU, J. "Determination of noradrenaline and dopamine in Chinese herbal extracts from *Portulaca oleracea* L. by high-performance liquid chromatography". *J. of Chromatography A*, **1003**:127, 2003.
40. BLAHA, C. D & JUNG, M.I E. "Electrochemical evaluation of stearate-modified graphite paste electrodes: selective detection of dopamine is maintained after exposure to brain tissue". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **310**:317, 1991.
41. SHANKARAN. D.; IIMURA, K. & KATO, T. "Simultaneous determination of ascorbic acid and dopamine at a sol-gel composite electrode". *Sensor and Actuators B*, **94**:73, 2003.
42. SELVARAJU, T. & RAMARAJ, R. "Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and serotonin at poly(phenosafranine) modified electrode". *Electrochemistry Communications*, **5**:667, 2003.
43. RAMESH, P. SURESH, G. S. & SAMPATH, S. "Selective determination of dopamine using unmodified, exfoliated graphite electrodes". *J. Electroanalytical Chemistry*, **561**:173, 2004.
44. ONI, J. & NYOKONG, T. " Simultaneous voltammetric determination of dopamine and serotonin on carbon paste electrodes modified with iron(II) phthalocyanine complexes". *Anal. Chim. Acta*, **434**:9, 2004.
45. LIN, X. & GONG, J. "Electrocatalytic oxidation and selective detection of dopamine at a 5,5-ditetradecyl-2-(2-trimethyl-ammonioethy)-1,3-dioxane bromide self-assembled bilayer membrane modified glassy carbon electrode". *Anal. Chim. Acta*, **507**:255, 2004.
46. LEITE, O.D.; LUPETTI, K. O.; FATIBELLO-FILHO, O.; VIEIRA, I. C. & BARBOSA, A. de M. "Synergic effect studies of the bi-enzymatic system laccase-peroxidase in a voltammetric biosensor for catecholamines". *Talanta*, **59**:889, 2003.
47. LEITE, O. D.; FATIBELLO-FILHO, O. & BARBOSA, A. de M. "Determination of catecholamines in pharmaceutical formulation using a biosensor modified with a crude extract of fungi laccase (*Pleurotus ostreatus*)". *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**:297, 2003.

48. VIEIRA, I. C.; FATIBELLO-FILHO, O. & ANGNES, L. "Zucchini crued extract-palladium-modified carbon paste electrode for the determination of hydroquinone in photographic developers". *Anal. Chim. Acta*, **398**:661, 1999.
49. SAURINA, J.; HERNÁNDEZ-CASSOU, S.; ALEGRET, S. & FÀBREGAS, E. "Amperometric determination of lysine using a lysine oxidase biosensor based on rigid-conducting composites". *Biosensors and Bioelectronics*, **14**:211, 1999.
50. ASAN, A. & ISILDAK, I. "Determination of major phenolic compounds in water by reversed-phase liquid chromatography after pre-column derivatization with benzoyl chloride". *Journal of Chromatography A*, **988**:145, 2003.
51. LIBERT, A. I. & MORGIA, C. "Graphitized carbon black in polyethylene as an electrochemical sensor". *Anal. Chim. Acta*, **173**:157, 1985.
52. VIEIRA, I. C. & FATIBELLO-FILHO, O. "Biosensor based on paraffin/graphite modified with sweet potato tissue for hydroquinone in cosmetic cream in organic phase". *Talanta*, **52**:681, 2000.
53. VIANELLO, F.; CAMBRIA, A.; RAGUSA, S.; CAMBRIA, M. T.; ZENNARO, L. & RIGO, A. "A high sensitivity amperometric biosensor using a monomolecular layer of laccase as biorecognition element". *Biosensors and Bioelectronics*, 2004.
54. CARVALHO, R. M.; MELLO, C. & KUBOTA, L. T. "Simultaneous determination of phenol isomers in binary mixtures by differential pulse voltammetry using carbon fibre electrode and neural network with as a multivariate calibration tool". *Anal. Chim. Acta*, **420**:109, 2000.
55. RODRIGUEZ, M. C. & RIVAS, G. A. "Glassy carbon paste electrodes modified with polyphenol oxidase. Analytical applications". *Anal. Chim. Acta*, **459**:43, 2002.
56. BERNAL, C. *Estudo da Decomposição Térmica de Ditiocarbamatos Metálicos Derivados da Pirrolidina e da Piperidina*. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química – UFSCAR, 1998. Dissertação de mestrado, 81 pp.
57. MACKENZIE, R. C. "Nomenclature in thermal analysis, part IV". *Thermochemical Acta*, **28**:1, 1979.
58. WENDLANDT, W. W., Thermal Analysis; In Chemical Analysis, ELVING, P. J. and Winfordnev (Eds.), New York. John Willey, 1986.
59. WILLARD, H. H.; MERRIT, J. R.; LYNNE, L. & DEAN. J. A. "Instrumental methods of analysis". New York. Van Reinhold, 1970.

60. KEATTCH, C. J. & COLLIMORE, D. "Studies in the history and development of thermogravimetry". *J. Thermal Analysis*, **37**:2089, 1991.
61. NAVARRO-LABOULAOS, J.; TRIJUEQUE, J.; VICENTE, F. & SCHOLL, H. "Voltammetric determination of optimal load proportion in graphite-epoxy composite electrodes". *J. Eletroanal. Chem*, **379**:159, 1994.
62. ADAMS, R. N. "Electrochemistry at solid electrodes". In; *Monographs in electroanalytical chemistry and electrochemistry*, BARD, A. J. (Ed.), New York, Marcel Dekker, 1969, p. 402.
63. MILLER, J. e MILLER, J. *Statistic for Analytical Chemistry*. 3^a ed. New York, Prentice Hall, p. 256.
64. MAHAN, B. M. & MYERS, R. J. *Química um Curso Universitário*, tradução 4^a ed. São Paulo, Edgard Blücher, 1995. p 90.
65. FARMACOPÉIA BRASILEIRA, 4^a ed. São Paulo, Organização Andrei Editora, 1977, p 656.