

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE DOURADOS
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

THAIS SILVA ALVES

**UTILIZAÇÃO DE ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO
FUNCIONALIZADO COM ZEÓLITA NA DETERMINAÇÃO
ELETROQUÍMICA DE DOPAMINA EM AMOSTRA DE
ÁGUA DE TORNEIRA.**

DOURADOS

2016

THAIS SILVA ALVES

**MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO
COM ZEÓLITA RECRISTALIZADA PARA DETERMINAÇÃO
DE DOPAMINA EM AMOSTRA DE ÁGUA DE TORNEIRA.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química Industrial pela Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, sob orientação do Professor Dr. Gilberto José de Arruda.

DOURADOS

2016

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Gilberto José de Arruda (Química –UEMS)
(Orientador)

Prof. Dr. Antonio Rogério Fiorucci (Química –UEMS)

Prof^a Dr^a Marcelina Ovelar Solaliendres (Química –UEMS)

Dourados-MS, novembro de 2016

"A persistência é o caminho do êxito"

Charles Chaplin

DEDICATÓRIA

Dedico primeiramente este trabalho a Deus, por ter me guiado e auxiliado em cada passo dado até chegar aqui. Dedico também à minha família e amigos, que sempre estiveram ao meu lado dando apoio e incentivando nas horas de tristeza, desespero e também nos momentos de alegria, e por fazerem parte desta jornada incrível chamada graduação.

RESUMO

Neste trabalho é apresentado o desenvolvimento e a aplicação de um método eletroquímico para a determinação do neurotransmissor dopamina em amostras de água de torneira, utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com zeólita recristalizada EPC-ZM/Trat. Os parâmetros amplitude, frequência e degrau de potencial, foram otimizados utilizando o melhor eletrodo EPC-ZM/Trat. A curva analítica foi obtida utilizando os parâmetros otimizados de SWV. A curva analítica apresentou os seguintes dados: limites de detecção de $0,015 \mu\text{mol L}^{-1}$ e limite de quantificação de $0,051 \mu\text{mol L}^{-1}$. Após o desenvolvimento da curva analítica direcionou-se o método para o desenvolvimento da curva de adição padrão, utilizando como amostra água de torneira, com três níveis de contaminação: 1º nível ($0,052 \mu\text{mol L}^{-1}$), 2º nível ($0,105 \mu\text{mol L}^{-1}$) e 3º nível ($0,316 \mu\text{mol L}^{-1}$). As taxas de recuperação foram 94,34; 99,04 e 99,05% respectivamente para 1º, 2º e 3º nível. Os resultados mostraram que a dopamina possui uma atividade eletroquímica quando exposta aos eletrodos de pasta, principalmente o modificado com zeólita recristalizada, podendo assim desenvolver um método eletroanalítico para determinação deste neurotransmissor em diversas matrizes e não somente em água de torneira.

Palavras-chave: zeólita recristalizada, dopamina, adição e recuperação, água de torneira.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Transferência de neurotransmissores.....	21
Figura 2- Fórmula estrutural do núcleo catecol (catecolaminas).....	22
Figura 3- Fórmula estrutural da DP.....	23
Figura 4- Forma de aplicação de potencial na voltametria de onda quadrada.....	23
Figura 5- Mecanismo de oxidação da DP.....	30
Figura 6- Voltamograma 1 tampão PB 0,1 mol L ⁻¹ , Voltamograma 2 eletrodo EPC, voltamograma 3 eletrodo EPC-ZM e voltamograma 4 eletrodo EPC-ZM/Trat., Concentração de DP 2,63 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ . Parâmetros: pH = 7,40, v = 50 mV s ⁻¹ , janela de potencial E _i = 0,2 V, E _f = 0,7 V.....	30
Tabela 7- Relação entre a variação da corrente de pico (A) e potencial de pico (B) em relação ao número de varreduras para uma solução de DP 2,63 μmol L ⁻¹ em tampão PB 0,1 mol L ⁻¹ pH = 7,4 com eletrodo EPC-ZM/Trat.....	32
Figura 8- SWV para o tampão PB 0,1 mol L ⁻¹ e para uma solução de DP 2,63 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ em tampão PB com pH = 7,4 potencial inicial E _i = 0,20 V, E _f = 0,70 V, frequência de 40 Hz, amplitude de 25 mV com uma variação de degrau de potencial de 1 á 5 mV, utilizando eletrodo EPC-ZM/Trat.....	34
Figura 9- SWV para o tampão PB 0,1 mol L ⁻¹ e para uma solução de DP 2,63 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ em tampão PB com pH = 7,4 E _i = 0,25 V, E _f = 0,7 V, degrau de potencial 3 mV e amplitude 25 mV com uma variação de frequência de 2,5 á 40 Hz, com o eletrodo EPC-ZM/Trat.....	36
Figura 10- Curva Analítica. SWV obtidos para soluções de DP 2,63 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ , com eletrodo EPC-ZM/Trat. em tampão PB 0,1 mol L ⁻¹ e pH = 7,40, frequência: 40 Hz, amplitude: 25 mV, degrau de potencial: 3 mV. A) a) Tampão PB; b) 10,54; c) 7,38; d) 5,16; e) 3,62 f) 2,53; g) 1,32; h) 0,92; i) 0,45; j) 0,32 μmol L ⁻¹	38
Figura 11- SWV e curvas de adição padrão obtidos para a adição padrão de DP, utilizando eletrodo EPC-ZM/Trat. em amostra de água de torneira, em três diferentes contaminações. Em tampão PB 0,1 mol L ⁻¹ em pH = 7,4, frequência = 40 Hz, amplitude = 25 mV, degrau de potencial = 3 mV. A) 1° contaminação; B) 2° contaminação; C) 3° contaminação.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais neurotransmissores e suas funções básicas.....	21
Tabela 2- Quantidades de grafite, nujol e zeólita além da temperatura de tratamento e tempo de tratamento da Zeólita.....	28
Tabela 3- Valores de corrente de pico (I_p) e potencial de pico (E_p) para os eletrodos EPC, EPC-ZM e EPC-ZM/Trat. em relação a resposta eletroquímica da DP.....	31
Tabela 4- Valores de corrente de pico (I_p) e potencial de pico (E_p), (média de 3 réplicas) em relação á variação na amplitude para uma solução de DP $2,63 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão PB $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 7,4$ utilizando eletrodo EPC-ZM/Trat.....	32
Tabela 5- Valores de corrente de pico (I_p) e de potencial de pico (E_p) (média de 3 réplicas), em relação a variação do degrau de potencial para uma solução de DP $2,63 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão PB $\text{pH} = 7,4$ utilizando eletrodo EPC-ZM/Trat.....	34
Tabela 6- Valores de corrente de pico (I_p) e de potencial de pico (E_p) (média de 3 réplicas), em relação a variação da frequência para uma solução de DP $2,63 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão PB $\text{pH} = 7,40$ com eletrodo EPC-ZM/Trat.....	37
Tabela 7- Valores de corrente de pico (I_p) e de potencial de pico (E_p) (média de 3 réplicas), em relação a variação da concentração de DP em tampão PB em $\text{pH} = 7,4$ com eletrodo EPC-ZM/Trat.....	38
Tabela 8- Parâmetros analíticos obtidos a partir de curva de calibração de DP com eletrodo EPC-ZM/Trat.....	38
Tabela 9- Quantidades adicionadas, quantidades recuperadas de DP, porcentagens de recuperação (média de três replicas) em amostra de água de torneira utilizando o eletrodo EPC-ZM/Trat.....	39

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

SWV-Voltametria de onda quadrada

DP- Dopamina

Ep- Potencial de pico

Ip- Corrente de pico

E_i- Potencial inicial

E_{iv}- Potencial de inversão

E_f- Potencial final

Tampão PB- Tampão Fosfato Salino

v- Velocidade de varredura (V s⁻¹)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1 CLASSIFICAÇÃO DOS NEUROTRANSMISSORES	20

1.2 DOPAMINA	21
1.2.1 Propriedades Físico-químicas.....	22
1.3 TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS	23
1.3.1 Voltametria de Onda Quadrada.....	23
1.4 ELETRODOS MODIFICADOS	25
1.5 ZEÓLITAS	25
2. OBJETIVOS	28
3. PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1 Preparo da solução tampão.....	29
3.2 Preparo da solução de estoque de DP.....	29
3.3 Preparo da solução para determinação de DP em água de torneira.....	
3.4 Tratamento térmico da zeólita.....	30
3.5 Preparo dos eletrodos de trabalho.....	
3.6 Eletrodo de referência.....	31
3.7 Equipamento.....	32
3.8 Métodos de limpeza e renovação do eletrodo de pasta de carbono.....	
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1. AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA DP	33
4.1.1. Voltametria de onda quadrada.....	33
4.1.2 Otimização da amplitude de aplicação de pulso.....	34
4.1.3 Otimização do degrau de potencial.....	36
4.1.4 Otimização da frequência.....	
4.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO	55
4.3 APLICAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO EM ÁGUA DE TORNEIRA.	
5. CONCLUSÃO	81
6. REFERÊNCIAS	82

1. INTRODUÇÃO

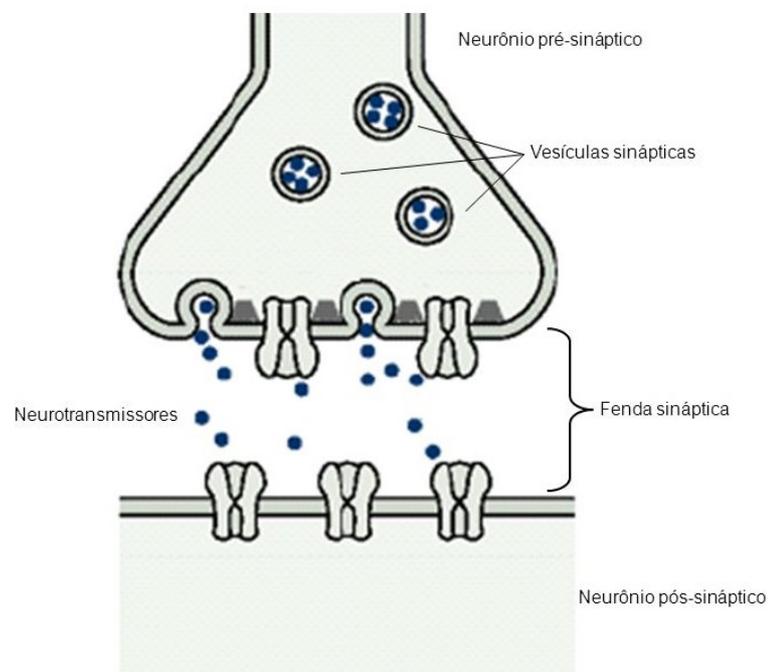
O sistema nervoso é a mais complexa e versátil realização do processo da evolução, ele é responsável por detectar as variações que ocorrem nos meios ambientes externos e internos, produzindo respostas nos órgãos, glândulas e músculos, além de proporcionar as chamadas "funções superiores" do sistema nervoso, como a cognição, aprendizado, memória e, por fim, o intelecto e a personalidade (CROSSMAN; NEARY, 2002).

O tecido nervoso compreende basicamente em dois tipo de células: os neurônios e as células neuróglias. O neurônio é a sua unidade fundamental, com a função básica de receber,

processar e enviar informações. As informações no sistema nervoso são passadas entre os neurônios em regiões conhecidas como sinapses interneurais (MACHADO, 2005).

A transmissão de informações entre os neurônios ocorrem por meio da sinapse química, onde as terminações nervosas produzem e liberam agentes químicos específicos, são esses conhecidos como neurotransmissores. Eles se difundem pelo espaço entre as membranas pré- e pós- sinápticas, para chegarem até outro neurônio (Figura 1) (CROSSMAN; NEARY, 2002).

Figura 1- .Transferência de neurotransmissores.



Fonte: (Torres, 2014.)

Entre os neurotransmissores mais conhecidos estão a acetilcolina, alguns aminoácidos como a glicina, o glutamato, aspartato, no grupo das monoaminas se destacam a dopamina (DP), noradrenalina e adrenalina (MACHADO, 2005). Alguns desses neurotransmissores e suas principais funções estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1- Alguns neurotransmissores e suas funções básicas.

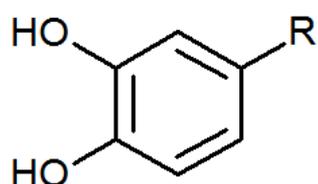
Neurotransmissores	Funções
Acetilcolina	Controla a atividade de áreas cerebrais relacionadas à atenção, aprendizagem e memória.
Glutamato	Estabelece os vínculos entre os neurônios que são a base

Dopamina	entre aprendizagem e memória. Controla os níveis de estimulação motora em grande parte do cérebro.
Noradrenalina	Induz a excitação física e mental produzindo a sensação de bem estar.

1.1 Dopamina

A DP faz parte do grupo de neurotransmissores conhecidas como monoaminas, no qual a estrutura básica é constituída por um composto 3,4-diidroxibenzeno (catecol) ligado a um grupo amina (Figura 2) (SANCHEZ, *et al* 2002).

Figura 2- Fórmula estrutural do composto catecol.



R: C₂H₆N (Dopamina)

R: C₂H₆ON (Noradrenalina)

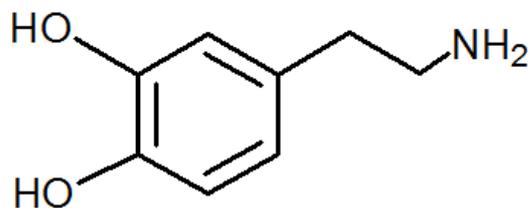
R: C₃H₈ON (Adrenalina)

A DP (Figura 3) é um neurotransmissor central, precursor metabólico da noradrenalina e da adrenalina. É utilizada para o tratamento de diversos tipos de tratamentos (LUPETTI, *et al* 2003). A mesma atua no sistema nervoso, agindo diretamente em algumas funções, como: memória, atenção, sono, aprendizagem e humor. O excesso ou a deficiência de DP no organismo podem causar diversas doenças, como: mal Parkinson e esquizofrenia (MANDAL, 2015).

Vários trabalhos ressaltam a importância que a DP tem no organismo dos seres vivos, e como a mesma pode ser utilizada para pesquisas relacionadas ao tratamento de várias doenças neurodegenerativas (SANTOS, *et al* 2014; CARDOSO, 1995).

No Brasil a DP pode ser obtida na forma comercial como cloridrato de dopamina. O cloridrato de dopamina é um medicamento utilizado para melhorar a pressão arterial, sendo assim ele é indicado em caso de choque circulatório (choque séptico, choque cardiogênico e infarto agudo do miocárdio, choque anafilático), na hipotensão severa (pressão baixa) na ausência de hipovolemia (hipovolemia é uma situação clínica na qual o volume de sangue no corpo está baixo) (HIPOLABOR, 2014).

Figura 3- Fórmula estrutural da DP



1.2.1 Propriedades Físico-químicas

- Grupo químico: Catecolaminas
- Nome químico: 3,4-dihidroxi-feniletanamina
- Formula molecular: $C_8H_{11}NO_2$
- Massa molar: 153,18 g/mol
- Ponto de fusão: 128 ° C
- Solubilidade em água: 60,0 g/100 mL

1.3 Técnicas Voltamétricas

A voltametria é uma técnica eletroquímica que estuda a relação entre a corrente e o potencial durante a eletrólise de uma espécie química de interesse. (RATH, 2003).

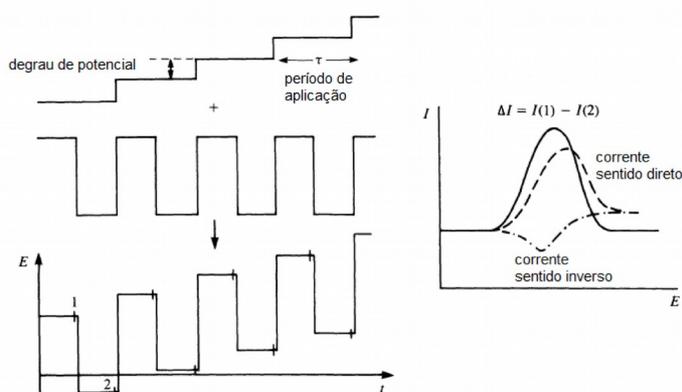
Uma das características da voltamétria relaciona-se com o fato de possibilitarem o estabelecimento de relações diretas entre a concentração do analito e alguma propriedade elétrica como corrente, potencial, condutividade, resistência ou carga. Como as medidas destas propriedades são facilmente acessíveis experimentalmente, as técnicas eletroanalíticas são adequadamente utilizadas na quantificação de espécies de interesse nas diferentes áreas de estudo (SOUZA, *et al* 2003).

Uma vantagem destas técnicas consiste na possibilidade da medida ser realizada diretamente na amostra, sem necessidade de etapas de pré-purificações ou de separações prévias, além de tornar possível a análise de materiais coloridos ou amostras contendo partículas sólidas dispersas (RUPP e ZUMAN, 1992).

1.3.1 Voltametria de Onda Quadrada

A voltametria de onda quadrada do inglês square wave voltammetry (SWV) é uma técnica de pulso onde a forma do pico de corrente resultante é proveniente da sobreposição de pulsos de potencial de altura a (amplitude de pulsos), a uma escada de potenciais de largura ΔE_s (incremento de varredura de potenciais) e duração $2t$ (período) (Figura 4). As medidas de corrente são feitas no final dos pulsos diretos e reversos e o sinal obtido, após derivação, é dado como uma intensidade da corrente resultante, apresentando excelente sensibilidade e alta rejeição a correntes capacitivas. O pico voltamétrico resultante apresenta posição, largura e altura características do tipo de sistema redox avaliado (SOUZA, *et al*, 2004).

Figura 4- Forma de aplicação de potencial na voltametria de onda quadrada.



Fonte: (PACHECO *et al.*, 2013).

A voltametria de onda quadrada (SWV), do, é uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis. Os limites de detecção podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Além disso, a análise dos parâmetros característicos desta técnica também possibilita a avaliação cinética e mecanística do processo eletródico em estudo (SOUZA, *et al* 2003).

Atualmente na SWV, a forma da curva de corrente-potencial é proveniente da aplicação de potenciais de altura ΔE_s (amplitude do pulso de potencial), que variam de acordo com uma escada de potencial com largura a (amplitude do pulso de potencial) e duração τ (período). Na curva de potencial-tempo, a largura do pulso ($\tau/2$) é chamada t e a frequência de aplicação dos pulsos é chamada de f e é dada por $(1/t)$. As correntes elétricas são medidas ao final dos pulsos diretos e reversos e o sinal é obtido como uma intensidade da corrente resultante (ΔI) de forma diferencial, e apresenta excelente sensibilidade e alta rejeição a

correntes capacitivas. Esta medida precede um tempo inicial (t_i) onde o eletrodo de trabalho é polarizado a um potencial onde a reação redox não ocorre (SOUZA *et al*, 2003).

1.4 Eletrodos modificados

A modificação em eletrodos é realizada com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo solução como forma de alterar a reatividade e seletividade do sensor base, favorecendo assim, o desenvolvimento de eletrodos para vários fins e aplicações (PEREIRA, *et al* 2002).

Os estudos com eletrodos modificados vem sendo realizado durante as últimas décadas. E o desenvolvimentos desses sensores com características diferenciadas, é uma área interessante para a eletroquímica e eletroanalítica. Estes materiais possuem uma ampla aplicação em estudos eletroquímicos, devido a versatilidade de modificações e modificadores. Algumas das vantagens da utilização desses materiais são a alta sensibilidade, seletividade e estabilidade (CARVALHO, 2011).

1.5 Zeólitas

As zeólitas são em sua maioria compostas por aluminossilicatos cristalinos de larga aplicação industrial. Vários processos industriais de refino utilizam catalisadores à base de zeólitas. As razões de seu êxito em catálise está relacionado com sua alta área superficial, capacidade de adsorção, seletividade. Estas características fazem com que as zeólitas sejam materiais interessantes para serem utilizados também como trocadores iônicos, peneiras moleculares e adsorventes (XU *et al.*, 2007).

Zeólitas têm sido utilizadas como adsorventes para purificação de gases, e na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 10 Å. (LUNA, *et al*, 2001)

Atualmente, a zeólita é explorada por 36 países, com produção entre 2,5 a 3 milhões de toneladas, sendo China, Coreia, Japão, EUA e Cuba os principais produtores (CAVALCANTI, 2013)

A Indústria *Celta Brasil* é um empresa pioneira no desenvolvimento de produtos e comercialização do mineral zeolítico, com importação e tratamentos proveniente de duas minas em Cuba, nas cidades de Tasajeras, no centro do país, e em San Andreas, próxima à

cidade de Holguin. Na indústria são realizados processos de modificação química, física e granulométrica, posicionando o produto de acordo com o seu objetivo e/ou aplicação industrial (CELTA BRASIL, 2012).

2.0 OBJETIVOS

Avaliar o comportamento eletroquímico do neurotransmissor dopamina sobre a superfície do eletrodo de pasta de carbono e eletrodo de pasta de carbono modificado com zeólita recristalizada.

Propor uma metodologia eletroanalítica utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com zeólita recristalizada, através da técnica de voltametria de onda quadrada.

Aplicação da metodologia desenvolvida em amostras de água de torneira.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Preparo da solução tampão

O tampão utilizado nesse trabalho foi o tampão PB 0,1 mol L⁻¹ em pH fisiológico 7,4. Para sua preparação foram utilizados duas soluções, de Na₂HPO₄ (hidrogênio fosfato de sódio) e NaH₂PO₄ (di-hidrogênio fosfato de sódio). Primeiro foi adicionado a solução de Na₂HPO₄ e o pH foi ajustado com a solução mais básica Na₂HPO₄ até atingir o pH 7,4.

3.2 Preparo da solução de estoque de DP

A solução de trabalho foi preparada a partir de um padrão analítico de cloridrato de dopamina, grau HPLC da SIGMA-ALDRICH® com pureza de 98%. Preparou-se a solução de estoque dissolvendo-se 11,0 mg do padrão em 10 mL de água destilada, obtendo-se assim uma solução de 2,63 x 10⁻³ mol L⁻¹.

Da solução de estoque foi retirado 5 μ L⁻¹ e adicionado em 5 mL da solução tampão, passando a ter uma concentração de 2,63 μmol L⁻¹ na célula para os parâmetros instrumentais e experimentais.

Para realização da curva de calibração foi utilizado uma solução de DP 2,63 x 10⁻³ mol L⁻¹ em tampão PB 0,1 mol L⁻¹ pH 7,4. A curva foi obtida no intervalo de concentração de 0,319 a 10,546 μmol L⁻¹.

3.3 Preparo da solução para determinação de DP em água de torneira

A determinação da DP foi realizada em amostra de água de torneira utilizando o método de adição padrão a amostra, em três diferentes de contaminações: 0,052, 0,105 e 0,316 nmol L⁻¹, a partir de uma solução inicial de DP de 2,63 x 10⁻³ mol L⁻¹.

Para a primeira de contaminação foram realizadas adições padrões nas seguintes concentrações: 0,052; 0,105 e 0,158 nmol L⁻¹. Para a segunda contaminação foram realizadas as adições padrões nas seguintes concentrações: 0,105; 0,211 e 0,316 nmol L⁻¹. Para a terceira contaminação foram realizadas as adições padrões nas seguintes concentrações: 0,158; 0,316 e 0,474 nmol L⁻¹.

3.4 Tratamento térmico da zeólita

Foram pesados 5 gramas de zeólita e levada a calcinação em mufla. A mesma foi tratada térmicamente realizando sua recristalização por um período de 2 horas em temperatura de 1000°C.

3.5 Preparo dos eletrodos de trabalho

Foram confeccionados eletrodos de trabalho, fazendo-se a maceração por 40 minutos em um cadinho de vidro com pistilo. A massa em porcentagem de cada componente dos eletrodos confeccionados são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2- Quantidades de grafite, nujol e zeólita além da temperatura de tratamento e tempo de tratamento da Zeólita.

Eletrodo	Grafite(%)	Nujol(%)	Zeólita(%)	Temperatura de tratamento da zeólita (°C)	Tempo de Tratamento da zeólita (horas)
EPC	75	25	-	-	-
EPC-ZM	55	25	20		-
EPC-ZM/Trat.	55	250	20	1000	2

3.6 Eletrodo de referência e auxiliar

O eletrodo de referência utilizado foi o Ag/AgCl, este eletrodo compõem-se de um fio de prata revestido por uma camada de AgCl imerso em uma solução de KCl 3 mol L⁻¹, contida em um tubo de vidro. Foi utilizado como eletrodo auxiliar o eletrodo de fio de platina.

A célula eletroquímica utilizada nas medidas voltamétricas foi uma célula de vidro, com compartimento único e com capacidade de aproximadamente 5 mL.

3.7 Equipamento

As medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT-128N acoplado a um computador equipado com o programa NOVA 1.10 para a aquisição de dados.

Para o preparo e ajuste do pH da solução tampão PB foi utilizado o equipamento pHmetro HANNA Instruments HI 3221.

3.8 Métodos de limpeza e renovação do eletrodo de pasta de carbono

Todos os eletrodos passaram por um processo de renovação da superfície, utilizando-se uma folha de papel A4, sendo posteriormente enxaguado com água destilada. Os eletrodos de referência e auxiliar, também foram enxaguados com água destilada e previamente secos com papel macio antes de cada varredura. Antes de cada varredura purgou-se aproximadamente 5 minutos Nitrogênio com grau de pureza 99,999% para a remoção de oxigênio dissolvido.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação do comportamento eletroquímico da DP.

4.1.1. Voltametria de onda quadrada

A Figura 7 apresenta os voltamogramas obtidos utilizando o eletrodo de pasta de carbono EPC, e eletrodo de pasta de carbono modificado com zeolita e zeolita recristalizada EPC-ZM e EPC-ZM/Trat. respectivamente. No voltamograma 1 observa-se a ausência de pico na varredura realizada em tampão PB 0,1 mol L⁻¹ pH: 7,40, mostrando que não ocorre interferência do tampão nessa janela de potencial. No voltamograma 2 utiliza-se o eletrodo EPC enquanto que nos voltamogramas 3 e 4 utiliza-se os eletrodos EPC-ZM e EPC-ZM/Trat. Em todos os eletrodos foi comprovada a eletroatividade da DP, devido a presença de um pico de oxidação (Tabela 3).

A Tabela 3 mostra que o potencial de pico (Ip) da DP utilizando eletrodo EPC-ZM/Trat é 204,03% maior quando comparado ao eletrodo EPC, e 21,77% maior quando comparado ao eletrodo EPC-ZM. Dessa forma pode se concluir que ocorre um aumento na atividade eletrocatalítica quando comparamos o eletrodo EPC-ZM/Trat. aos demais, por apresentar uma maior sensibilidade em relação a DP o eletrodo EPC-ZM/Trat. foi escolhido para dar continuidade ao método.

A DP possui uma resposta eletroquímica para todos os eletrodos testados. O pico de oxidação ocorre devido a oxidação das duas hidroxilas (OH) para duas cetonas presentes na molécula (Figura 5). Na oxidação a molécula da dopamina oxida indo para o composto conhecido como dopaminoquinona mais 2 elétrons e 2 prótons (TROIANI, 2007).

Figura 5. Mecanismo de oxidação da DP.

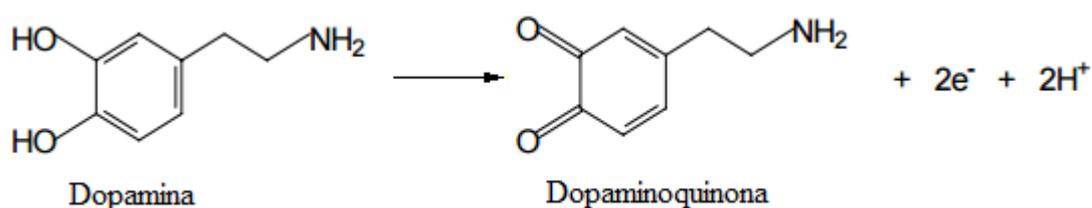


Figura 6- Voltamograma 1 tampão PB 0,1 mol L⁻¹, Voltamograma 2 eletrodo EPC, voltamograma 3 eletrodo EPC-ZM e voltamograma 4 eletrodo EPC-ZM/Trat., Concentração de DP 2,63 x 10⁻⁶ mol L⁻¹. Parâmetros: pH = 7,40, ν = 50 mV s⁻¹, janela de potencial E_i = 0,2 V, E_f = 0,7 V.

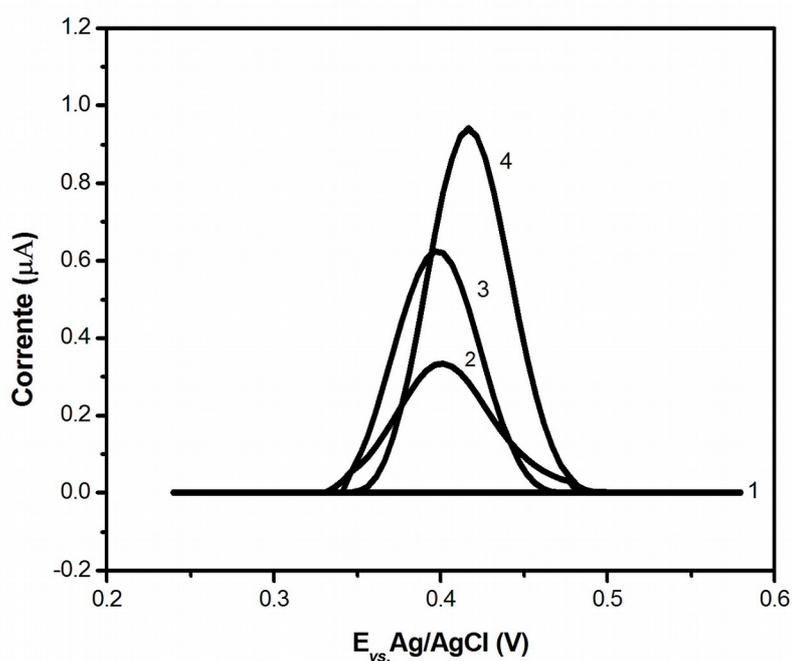


Tabela 3 - Valores de corrente de pico (I_p) e potencial de pico (E_p) para os eletrodos EPC, EPC-ZM e EPC-ZM/Trat. em relação a resposta eletroquímica da DP.

Eletrodo	I_p (μA)	$\pm Sd$	E_p (V)	$\pm Sd$
EPC	0,307	0,004	0,397	0,002
EPC-ZM	0,767	0,031	0,397	0,002
EPC-ZM/Trat.	0,934	0,025	0,416	0,001

4.1.2 Otimização da amplitude de aplicação de pulso

A Figura 8 apresenta os voltamogramas de onda quadrada obtidos para um intervalo de amplitude de pulso de 5 a 35 mV para uma solução de DP $2,63 \mu mol L^{-1}$ em tampão PB e pH = 7,4 utilizando o melhor eletrodo EPC-ZM/Trat.

Na Tabela 4 estão apresentados os valores de corrente de pico e de potencial de pico nesse intervalo de amplitude. A corrente de pico sofre um aumento em relação ao aumento da amplitude. Os valores otimizados de amplitude para o eletrodo EPC-ZM/Trat. foi 25 mV, sendo que valores acima deste ocorrerá o alargamento no pico e conseqüentemente a perda de simetria do pico.

Figura 8- Relação entre a variação da corrente de pico (A) e potencial de pico (B) em relação ao número de varreduras para uma solução de DP $2,63 \mu mol L^{-1}$ em tampão PB $0,1 mol L^{-1}$ pH = 7,4 com eletrodo EPC-ZM/Trat.

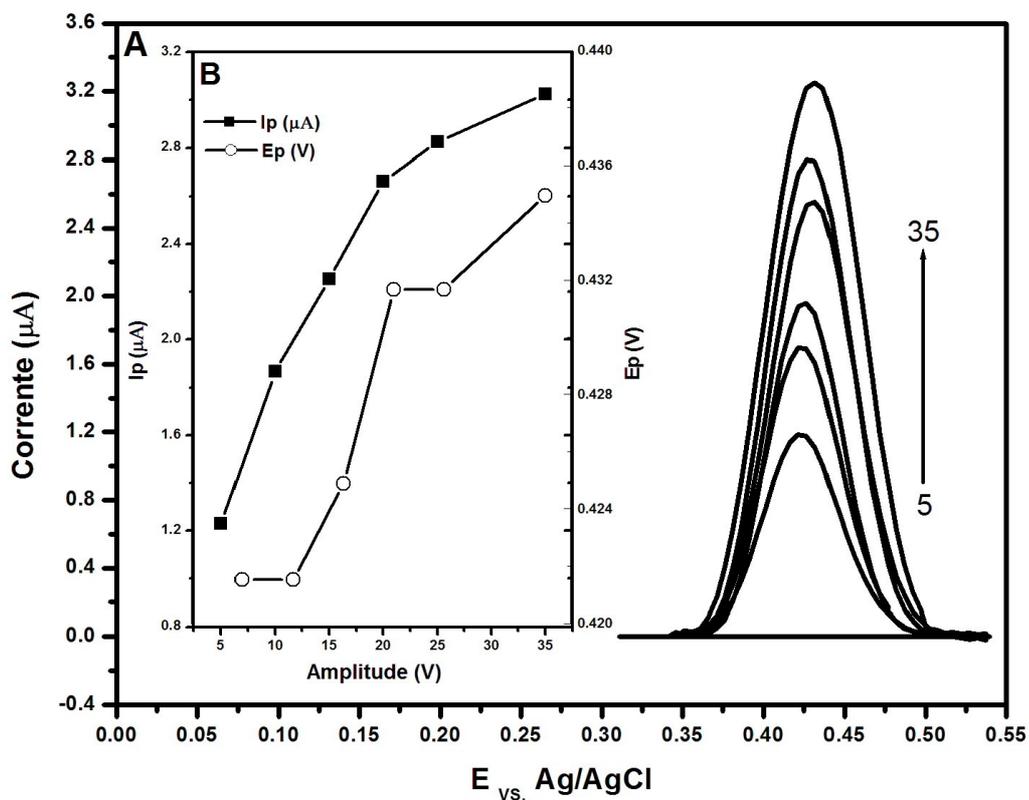


Tabela 4- Valores de corrente de pico (I_p) e potencial de pico (E_p), (médica de 3 réplicas) em relação á variação na amplitude para uma solução de DP $2,63 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão PB $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 7,4$ utilizando eletrodo EPC-ZM/Trat.

Amplitude (V)	EPC-ZM/Trat.	
	I_p (μA)	E_p (V)
0,005	1,27	0,42
0,01	1,86	0,42
0,015	2,36	0,43
0,020	2,66	0,43
0,025	2,87	0,43
0,035	2,98	0,43

4.1.3 Otimização do degrau de potencial

Os voltamogramas de onda quadrada obtidos para um intervalo de degrau de potencial de 1 á 5 mV para uma solução de DP $2,63 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão PB e $\text{pH} = 7,4$ utilizando o eletrodo EPC-ZM/Trat. estão apresentados na Figura 8.

A Tabela 5 apresentam os valores de potencial de pico e de corrente de pico no intervalo de 1 á 5 mV degrau de potencial. Pode-se observar, mais uma vez, o aumento tanto de potencial quanto de corrente de pico em relação ao aumento do degrau de potencial. Obteve-se um degrau de potencial de 3 mV como ótimo, uma vez que em valores acima deste ocorrerá novamente o alargamento no pico e conseqüentemente a perda de simetria.

Figura 8- SWV para o tampão PB 0,1 mol L⁻¹ e para uma solução de DP 2,63 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ em tampão PB com pH =7,4 potencial inicial E_i = 0,20 V, E_f = 0,70 V, frequência de 40 Hz, amplitude de 25 mV com uma variação de degrau de potencial de 1 á 5 mV, utilizando eletrodo EPC-ZM/Trat.

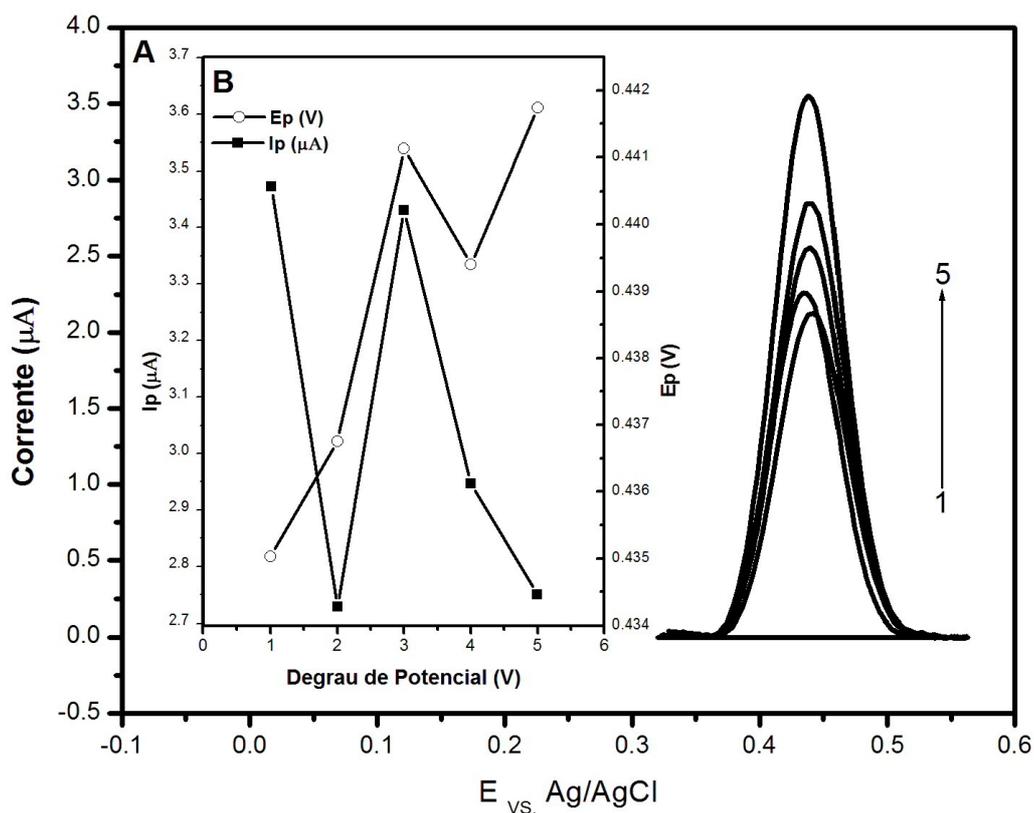


Tabela 5- Valores de corrente de pico (Ip) e de potencial de pico (Ep) (média de 3 réplicas), em relação a variação do degrau de potencial para uma solução de DP 2,63 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ em tampão PB pH = 7,4 utilizando eletrodo ECP-ZM/Trat.

Degrau de Potencial (V)	EPC-ZM/Trat.	
	Ip (μA)	Ep (V)
0,001	2,79	0,435
0,002	2,73	0,436
0,003	3,43	0,441
0,004	3,25	0,439
0,005	2,75	0,442

4.1.4 Otimização da frequência

A Figura 9 apresenta os voltamogramas de onda quadrada obtidos para um intervalo de frequência de 2,5 à 40 Hz para uma solução de DP $2,63 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão PB e pH = 7,4 utilizando eletrodo EPC-ZM/Trat.

A Tabela 6 apresenta os valores de potencial de pico e de corrente de pico nesse intervalo de frequência. Obteve-se uma frequência otimizada de 40 Hz, valores acima deste mostrou novamente o alargamento no pico e a perda de simetria.

Figura 9- SWV para o tampão PB $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e para uma solução de DP $2,63 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão PB com $\text{pH} = 7,4$ $E_i = 0,25 \text{ V}$, $E_f = 0,7 \text{ V}$, degrau de potencial 3 mV e amplitude 25 mV com uma variação de frequência de $2,5$ á 40 Hz , com o eletrodo EPC-ZM/Trat.

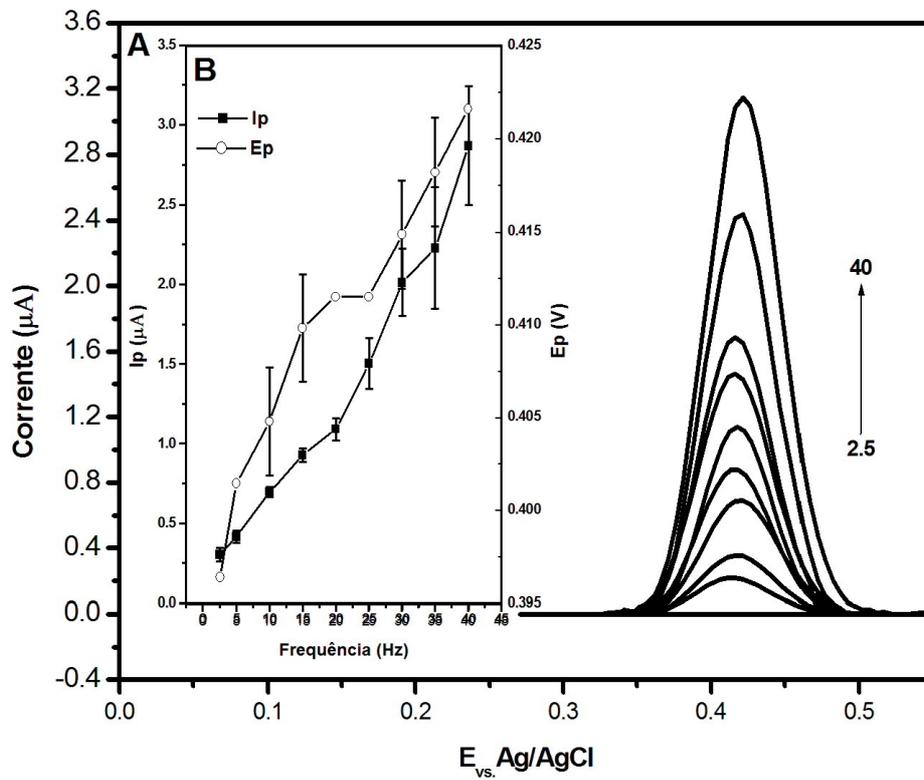


Tabela 6- Valores de corrente de pico (I_p) e de potencial de pico (E_p) (média de 3 réplicas), em relação a variação da frequência para uma solução de DP $2,63 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão PB pH = 7,40 com eletrodo EPC-ZM/Trat.

Frequência (Hz)	EPC-ZM/Trat.	
	$I_p(\mu\text{A})$	E_p (V)
2,5	0.27	0.396
5	0.36	0.401
10	0.65	0.405
15	0.93	0.409
20	1.15	0.411
25	1.52	0.41
30	2.15	0.15
35	2.42	0.41
40	3.11	0.06

4.2 Curva de Calibração

Partindo-se das condições otimizadas anteriormente pode-se obter uma curva analítica utilizando eletrodo EPC-ZM/Trat. na SWV em relação a corrente de pico e a variação na concentração da DP no intervalo de concentração de $0,319$ a $10,546 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 10).

Com o aumento na concentração de DP aumenta-se também a corrente de pico, demonstrando que as duas grandezas são diretamente proporcionais (Tabela 7).

Com a curva de calibração alguns fatores da medida como exatidão, precisão e aplicabilidade, podem ser determinados. O que torna a curva de calibração indispensável no processo analítico. Na curva de calibração a menor concentração do analito que pode ser detectada, sob condições experimentais padronizadas constitui o limite de detecção, sendo que este é geralmente expresso em concentração (FRANCOTTE, *et al* 1996).

Obteve-se a partir da curva de calibração um limite de detecção (LD) de $0,015 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Tabela 8). Adotando-se $LD = 3sd/B$, sendo LD = limite de detecção, sd = desvio padrão do eletrólito e B = coeficiente angular da reta (MILLER, *et al* 1993).

Figura 10- Curva Analítica. SWV obtidos para soluções de DP $2,63 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, com eletrodo EPC-ZM/Trat. em tampão PB $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pH = 7,40, frequência: 40 Hz, amplitude: 25 mV, degrau de potencial: 3 mV. A) a) Tampão PB; b) 10,54; c) 7,38; d) 5,16; e) 3,62 f) 2,53; g) 1,32; h) 0,92; i) 0,45; j) $0,32 \mu\text{mol L}^{-1}$.

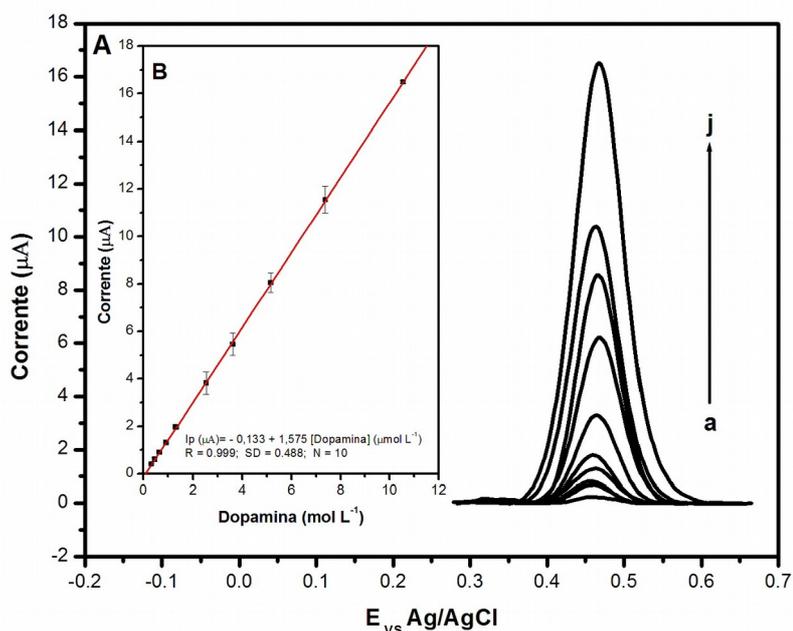


Tabela 7- Valores de corrente de pico (I_p) e de potencial de pico (E_p) (média de 3 réplicas), em relação a variação da concentração de DP em tampão PB em pH= 7,4 com eletrodo EPC-ZM/Trat.

Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$I_p(\mu\text{A})$	Desvio	E_p (V)	Desvio
0,32	0,41	0,04	0,457	0,020
0,45	0,60	0,08	0,456	0,020
0,65	0,85	0,04	0,459	0,001
0,92	1,30	0,01	0,459	0,001
1,32	1,96	0,04	0,464	0,001
2,53	3,82	0,46	0,469	0,001
3,62	5,45	0,47	0,467	0,001
5,16	8,05	0,41	0,464	0,001
7,38	11,54	0,56	0,467	0,001
10,54	16,48	0,06	0,469	0,001

Tabela 8- Parâmetros analíticos obtidos a partir de curva de calibração de DP com eletrodo EPC-ZM/Trat.

Parâmetros	EPC-ZM/Trat.
Intervalo de concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,319 - 10,546
Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,015
Limite de quantificação ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,051

4.3 Aplicação do Método Proposto em água de torneira

Foram realizados experimentos de recuperação da DP em água de torneira utilizando o método de adição padrão a amostra. Foram realizadas três diferentes contaminação em água de torneira com quantidades conhecidas de DP, foram elas: 0,053; 0,105 e 0,316 $\mu\text{mol L}^{-1}$

As recuperações foram feitas nas condições otimizadas por SWV e utilizando o eletrodo EPC-ZM/Trat.

Com o método de adição de padrão a amostra foram obtidas as porcentagens de recuperação para cada contaminação realizada. Os valores de contaminação e recuperação da DP estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9- Quantidades adicionadas, quantidades recuperadas de DP, porcentagens de recuperação (média de três replicas) em amostra de água de torneira utilizando o eletrodo EPC-ZM/Trat.

Contaminação ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperação (%)
	Média \pm Rsd	Média \pm Rsd
0,053	0,050 \pm 0,00	94,34 \pm 6,01
0,105	0,104 \pm 0,00	99,05 \pm 2,88
0,316	0,313 \pm 0,00	99,05 \pm 1,27

As análises foram realizadas contaminando-se três amostras de água de torneira com as três quantidades conhecidas de DP, e a partir destas, foi se adicionando mais DP as amostras. Este método é conhecido como adição padrão a amostra, e consiste em adições de quantidades conhecidas do analito na amostra. Quantidades de DP adicionadas na 1^o contaminação: 0,052; 0,105 e 0,158 $\mu\text{mol L}^{-1}$, quantidades de DP adicionadas na 2^o contaminação: 0,105; 0,211 e 0,316 $\mu\text{mol L}^{-1}$, quantidades de DP adicionadas ao 3^o contaminação: 0,158; 0,316 e 0,474 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

A curva de adição padrão geralmente é utilizada nos processos analíticos, pois a matriz continua inalterada mesmo após adição de mais contaminante. Na adição padrão a matriz original permanece quase inalterada após cada adição, a única diferença é concentração do analito (THOMPSON, *et al* 2006).

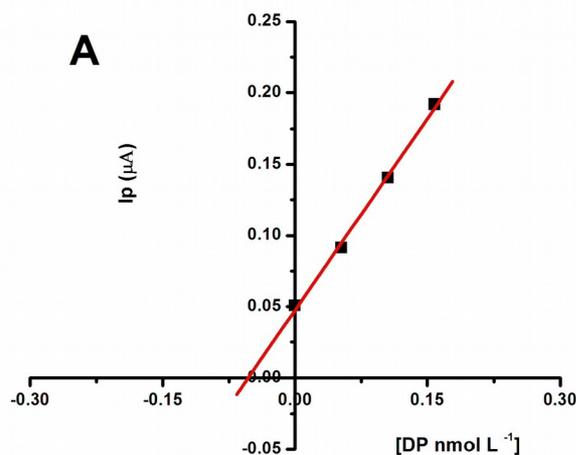
Na Figura 11 apresenta-se os voltamogramas em SWV e suas respectivas curvas de adição padrão obtidas para cada contaminação. Inicialmente é determinada a intensidade do pico da substância na amostra e em seguida são determinadas as intensidades resultantes das diferentes adição de DP.

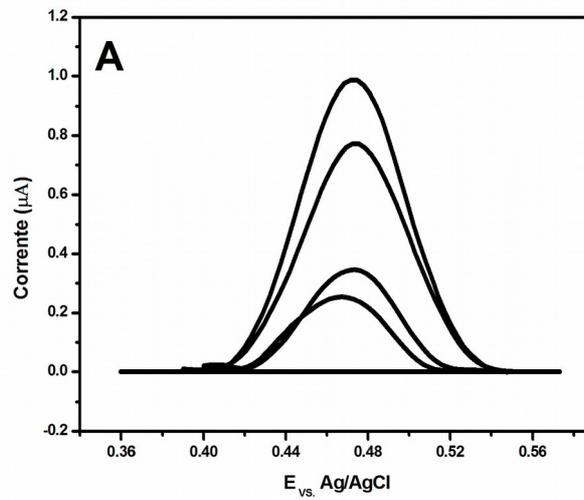
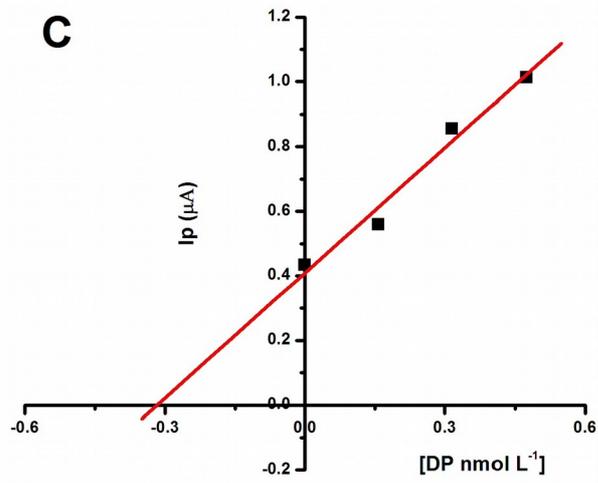
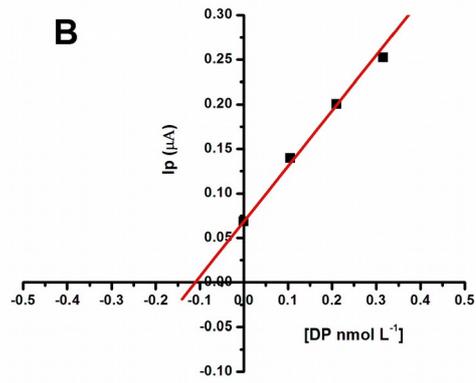
Depois de feito toda a adição organiza-se os dados de um modo a se forma uma curva de calibração, sendo traçada uma reta correspondendo a melhor linha entre os pontos. O ponto onde a reta corta o eixo das ordenadas corresponde à intensidade do pico da substância na

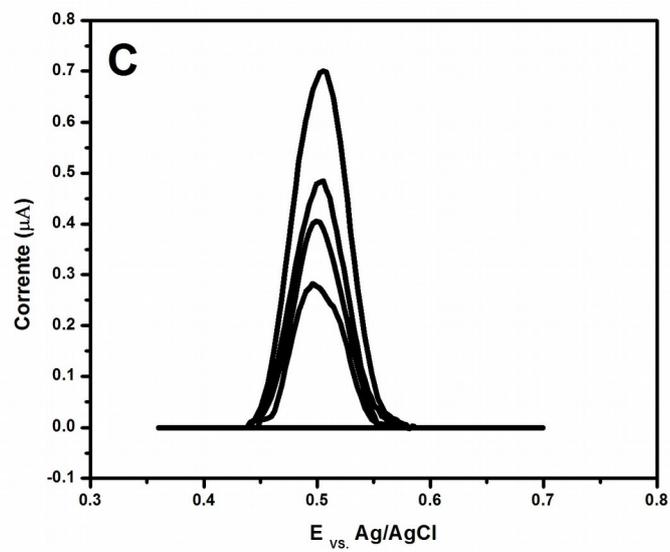
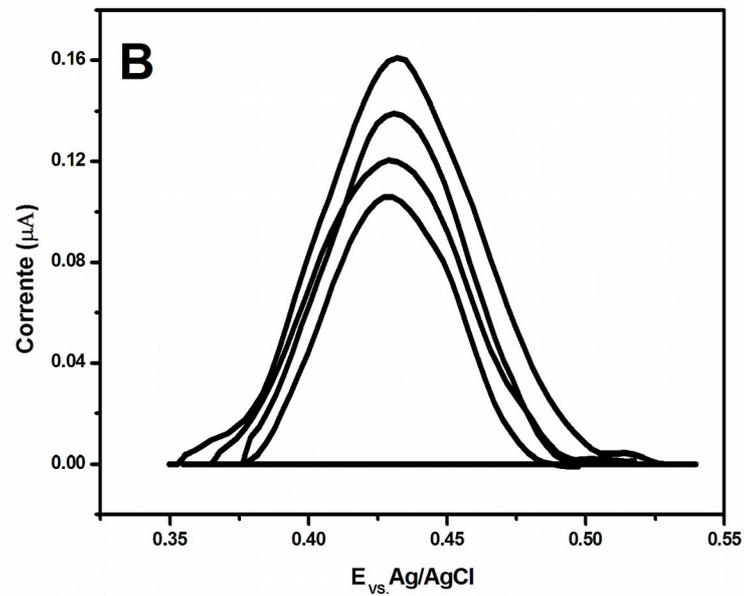
amostra, e a extrapolação da reta no eixo das abcissas define a concentração da substância na amostra, que teoricamente seria a concentração recuperada.

Relacionando-se a intensidade de pico na amostra contaminada com as intensidades resultantes da adição com diferentes contaminação, é possível encontrar os valores experimentais em termos de concentração na amostra inicial, e desta forma relacionar com a concentração teórica esperada. Fazendo isso pode-se obter níveis de recuperação elevados, comprovando assim a eficácia do método utilizado.

Figura 11- SWV e curvas de adição padrão obtidos para a adição padrão de DP, utilizando eletrodo EPC-ZM/Trat. em amostra de água de torneira, em três diferentes contaminações. Em tampão PB 0,1 mol L⁻¹ em pH = 7,4, frequência = 40 Hz, amplitude = 25 mV, degrau de potencial = 3 mV. A) 1^o contaminação; B) 2^o contaminação; C) 3^o contaminação.







5. CONCLUSÃO

O estudo voltamétrico realizado no neurotransmissor DP nos permite concluir que:

- A DP apresenta atividade eletroativa em sua forma estrutural básica utilizando eletrodo de pasta de carbono com e sem modificação;

- O incremento de zeólita no eletrodo de pasta de carbono, bem como o tratamento térmico da mesma, melhora a resposta eletroquímica da DP, aumentando sua corrente de pico;
- O método eletroanalítico proposto pode ser aplicado para determinar DP em água de torneira em diferentes contaminação;
- Os valores de recuperação obtidos mostraram que a metodologia aplicada pode vim futuramente a ser utilizada na quantificação de DP em água de torneira como em outras amostras.

6. REFERÊNCIAS

CARDOSO, F. **Tratamento da doença de Parkinson**. Neuropsiquiatria, 1995.

CARDOSO, S.E.Q. **Desenvolvimento e aplicação de eletrodos quimicamente modificados com hexacianoferratos dos metais Fe, Ni e Co**. Universidade de São Paulo, Instituto de química de São Carlos, 2011.

CAVALCANTI, R. **Zeólita, o mineral com passado, presente e futuro**. Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br/noticiaInt.asp?id=5480>>. Acesso em: 09 nov. 2016.

Celta Brasil. **Zeólita, o mineral com passado, presente e futuro**. Disponível em: <<http://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/zeolita-o-mineral-com-passado-presente-e-futuro/>>. Acesso em: 09 nov. 2016.

FERNANDES, K.H.A.A.; SANTOS, J.P.T.S.; COLLE V.D.; GARCIA, J.S.; ANGELLUCI, C.A. **Considerações técnicas quanto ao uso da voltametria de varredura escalonada em processos adsorptivos.** Química Nova, v. 38, n.3, 2015.

FERREIRA, A.A.P.; RIBEIRO, S.J.L.; FUGIVARA, C.S.; CAIUT, J.M.A.; SARGENTELLI, V.; BENEDETTI, A.V. **Eletrodo de pasta de carbono em minicavidade de contato sólido.** Eclética Química, v.36, n. 2, 2011.

FRANCOTTE, E.; DAVATZ, A.; RICHERT, P. Development and validation of chiral high-performance liquid chromatographic methods for the quantitation of valsartan and of the tosylate of valinebenzyl ester. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v. 686, n. 1, p. 77–83, 8 nov. 1996.

HIPOLABOR Farmacêutica Ltda. **Cloridrato de Dopamina.** Disponível em: < http://www.anvisa.gov.br/datavisa/fila_bula/frmVisualizarBula.asp?pNuTransacao=8567782014&pIdAnexo=2237334>. Acesso em: 08 nov. 2016.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. **Modificação de zeólitas para uso em catálise.** Química Nova, v.24, n. 6, 2001.

LUPETTI, K. O.; RAMOS, L.A.; FATIBELLO-FILHO, O. **Determinação enzimática de dopamina em formulações farmacêuticas utilizando sistemas de análise por injeção em fluxo com extrato bruto de abacate.** Química Nova, v. 26, n. 2, 2003.

MANDAL, A. **Controle da Secreção da prolactina.** Disponível em: < [http://www.news-medical.net/health/Dopamine-Functions-\(Portuguese\).aspx](http://www.news-medical.net/health/Dopamine-Functions-(Portuguese).aspx)>. Acesso em: 08 nov. 2016.

MILLER, J. .; MILLER, J. N. **Estatística para química analítica.** 2. ed. Wilmington: Addison-Wesley iberoamerican, 1993.

RATH, S. **O uso de técnicas voltamétricas na análise de solos e água.** Disponível em: < <http://www.cnpsa.embrapa.br/met/images/arquivos/08MET/Palestras/tecnicasvoltametricas.pdf>>. Acesso em: 08 nov. 2016.

REIS, F. **Plasticidade Sináptica.** Disponível em: < <http://neuromed88.blogspot.com.br/>>. Acesso em: 08 nov. 2016.

SANCHEZ, A.; MENEZES, M. L.; PEREIRA. **Importância do controle dos níveis de catecolaminas em experimentação científica.** Salusvita, Bauru, v. 21, n. 2, p. 15-22, 2002.

SANTOS, A.F.S.; SOUZA, C.S.V.; OLIVEIRA, L.S.; FREITAS, M.F.L. **Influência da dopamina e seus receptores na gênese da obesidade: revisão sistemática.** Centro de Ciências da Saúde. Universidade Federalde Pernambuco, 2014.

SOUZA, D.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. **Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aplicações.** Química Nova, v. 26, n. 1, 2003.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. **The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report)**. Pure and Applied Chemistry, v. 78, n. 1, 31 jan. 2006.

TROIANI, E.P. **Desenvolvimento de eletrodo modificado com filme de poli(1-aminoantraceno) para determinação de dopamina em formulação farmacêutica**. Dissertação de Mestrado em Química. São Carlos, 2007.

Voltamétria. Disponível em: < http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/5180/5180_3.PDF>. Acesso em: 08 nov. 2016.

XU, R. et al. **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. DE S.; KUBOTA, L. T. **Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas**. Química Nova, v. 25, n. 6a, nov. 2002.

MACHADO, A. **Neuroanatomia Funcional**. 2º Ed. São Paulo, Atheneus, 2005. 362 p.

CROSSMAN, A.R.; NEARY, D. **Neuroanatomia**. 2º Ed. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan S.A., 2002. 188 p.

3. Rupp, E. B.; Zuman, P.; *J. Agric. Food Chem.* 1992, 40, 2016.

SOUZA, D.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. **Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos**. Química Nova, v. 26, nº 1, 2003.