

Departamento de Engenharia Química

**DESENVOLVIMENTO DE UM NANOSENSOR
PARA MONITORIZAR
A CIPROFLOXACINA EM ÁGUAS
SUPERFICIAIS**

MÁRCIA CRISTINA FERNANDES DA SILVA

Mestrado em Engenharia Química

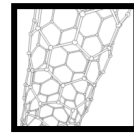
Ramo Optimização Energética na Indústria Química

NOVEMBRO 2009

**DESENVOLVIMENTO DE UM NANOSENSOR
PARA MONITORIZAR
A CIPROFLOXACINA EM ÁGUAS
SUPERFICIAIS**

Orientador: **Professora Doutora Ermelinda Manuela Pinto de Jesus Garrido**

Co-Orientador: **Professor Doutor Jorge Manuel Pinto de Jesus Garrido**



Agradecimentos

Servem as seguintes linhas para expressar os meus agradecimentos a todos aqueles que com o apoio tornaram possível a elaboração deste trabalho nomeadamente:

À Doutora Professora Manuela Garrido, pela orientação científica que me transmitiu e proporcionou ao longo deste trabalho, pelo seu apoio incondicional e compreensão, pela sua amizade constante e boa disposição com que sempre acompanhou este trabalho.

Ao Doutor Professor Jorge Garrido, o meu agradecimento pela co-orientação deste trabalho, pela disponibilidade e compreensão que sempre demonstrou.

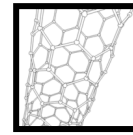
Ao ISEP e ao CIETI grupo de investigação por todo o apoio e disponibilidade prestada.

A todos os meus amigos e colegas por todo o apoio e incentivo que me prestaram, principalmente à Sofia.

Ao David, por todo o apoio, por toda a ajuda, por todas as palavras de encorajamento nos momentos mais críticos, por me ter sempre dado a mão quando mais precisei, por me ter ensinado que a vida pode ser, mesmo por breves momentos recompensadora.

Por último, não posso deixar de agradecer aos meus pais, não só por mais esta etapa concluída, mas principalmente porque sempre me apoiaram em todos os momentos importantes da minha vida, permitindo atingir esta fase com sucesso.

OBRIGADA



Resumo

No presente trabalho pretendeu-se estudar o comportamento da ciprofloxacina por técnicas voltamétricas e desenvolver novos sensores para monitorizar a ciprofloxacina em águas residuais.

A investigação realizada contemplou essencialmente, os seguintes aspectos: estudo da influência do pH no comportamento voltamétrico da ciprofloxacina e comparação entre o eléctrodo de carbono vítreo e alguns eléctrodos modificados.

O estudo foi efectuado em voltametria cíclica a diferentes velocidades de varrimento e também em voltametria de impulso diferencial.

O estudo mostrou que o eléctrodo modificado com nanotubos de carbono permitiu a quantificação de níveis mais baixos de ciprofloxacina.

O novo sensor desenvolvido foi utilizado em águas do rio Douro e rio Leça com o objectivo de monitorizar a concentração de ciprofloxacina.

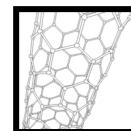
Traçaram-se curvas de calibração directa e por adição padrão de quantidades crescentes de ciprofloxacina.

Os estudos efectuados com as águas do rio Douro e rio Leça foram recolhidos próximos da foz do rio estas amostras deveriam ser recolhidas em vários pontos do rio para se poder fazer uma comparação de resultados.

Os estudos de recuperação permitiram verificar que a percentagem de recuperação para o rio Douro se situava nos 90% e as do rio Leça nos 75%, pelo método da calibração directa. Usando o método da adição padrão a recuperações foram de 99% para o rio Douro e 90% para o rio Leça.

Os estudos em curso permitem concluir que este sensor poderá ser aplicado na monitorização da ciprofloxacina em amostras ambientais.

Palavras-chave: Ciprofloxacina, eléctrodos modificados, nanotubos de carbono, águas superficiais.



Abstract

In the present work was to study the behavior of Ciprofloxacin by voltammetric techniques and develop new sensors to monitor ciprofloxacin in sewage.

The investigation looked mainly the following aspects: study of the influence of pH on the voltammetric behavior of ciprofloxacin and comparison between the electrode and glassy carbon electrodes modified some.

The study was carried out in cyclic voltammetry at different scan speeds and also in differential pulse voltammetry.

The study showed that the electrode modified with carbon nanotubes allowed the quantification of lower levels of ciprofloxacin.

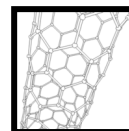
The new sensor developed was used in the river Douro and Leça in order to monitor the concentration of ciprofloxacin.

Traced to direct calibration curves and standard addition of increasing amounts of ciprofloxacin.

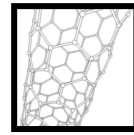
The recovery studies provided confirmation that the percentage recovery of the Douro river stood at 90% and the Leça in 75%, by the method of direct calibration. Using the method of standard addition recoveries were 99% for the Douro River and 90% for the Leça.

Ongoing studies to conclude that this sensor can be applied in the monitoring of ciprofloxacin in environmental samples.

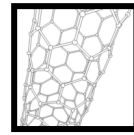
Key Words: Ciprofloxacin, modified electrodes, carbon nanotubes, surface water.



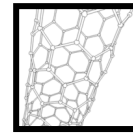
Índice Geral.....	Pág.
1. Introdução	13
1.1 Métodos Electroquímicos	13
1.1.1 Voltametria Cíclica.....	14
1.1.2 A Voltametria de impulso Diferencial	16
1.1.3 Voltametria de Onda Quadrada.....	18
1.2 Nanotecnologia e Aplicações	20
1.2.1 Importância da Nanotecnologia.....	22
1.3. Encapsulação.....	23
1.4. Ciclodextrinas.....	23
1.5. Eléctrodos Modificados.....	25
1.5.1 Eléctrodos Modificados com filmes poliméricos.....	25
1.5.2 Eléctrodos Modificados com Materiais inorgânicos.....	26
1.5.3. Eléctrodos Modificados com Nanotubos de Carbono	27
1.6. Fármacos no meio ambiente.....	31
1.6.1 Antibióticos.....	33
1.6.2.Ciprofloxacina.....	34



2. Parte Experimental	38
2.1 Equipamento.....	38
2.2 Equipamento e material.....	40
2.2.1 Reagentes e solventes.....	40
2.3 Estudo do pH.....	41
2.3.1. Estudo do comportamento da ciprofloxacina com o pH.....	42
2.3.2. Estudo da modificação do eléctrodo de carbono.....	42
2.3.3. Preparação das soluções para a modificação do eléctrodo de carbono.....	43
2.3.4. Estudo do comportamento da ciprofloxacina no eléctrodo modificado usando a voltametria cíclica	44
2.3.5. Estudo da adsorção à superfície do eléctrodo	45
2.3.6. Determinação da ciprofloxacina em amostras de águas superficiais ...	46
2.3.6.1. Método da curva de calibração.....	46
2.3.6.2. Método da adição padrão.....	47



3. Resultados Experimentais e Discussão	49
3.1 Estudo do comportamento da ciprofloxacina com o pH usando eléctrodo de carbono vítreo	49
3.2 Estudo do comportamento da ciprofloxacina nos diferentes eléctrodos.....	51
3.3. Estudo da voltametria cíclica.....	52
3.4. Curva de Calibração.....	53
3.5. Curva de Calibração usando o Método da Adição Padrão.....	67
4. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	71
5. Bibliografia	73



Índice de Figuras.....	Pág.
Figura 1.1 – Representação de um voltamograma.....	14
Figura 1.2 – Típica excitação do sinal para Voltametria cíclica, potencial na forma de onda triangular.....	15
Figura 1.3. - Representação da Voltametria cíclica.....	16
Figura 1.4. - Representação esquemática da aplicação de potencial em função do tempo em Voltametria de potencial em função do tempo em Voltametria de diferencial de pulso.....	17
Figura 1.5.- Voltamograma típico obtido em voltametria de impulso diferencial	18
Figura 1.6. -Forma de aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada.....	19
Figura 1.7. -Representação esquemática do que é a Nanotecnologia.....	21
Figura 1.8.- Representação de exemplos de alguns organismos e estruturas, desde a escala micrométrica até á estrutura atómica.....	22
Figura 1.9.- Representação esquemática de ciclodextrina	25
Figura 1.10 - Representação esquemática: a) MWCNT b) SWCNT	28
Figura 1.11 - Estrutura de um nanotubo de Carbono	29
Figura 1.12- Diferentes tipos de nanotubos de carbono.....	30
Figura 1.13- Possíveis destinos dos fármacos no meio ambiente.....	33
Figura 1.14 -Estrutura química da ciprofloxacina.....	35
Figura 2.1. - Potenciostato/galvanostato Autolab	38
Figura 2.2. - Célula Electroquímica.....	39

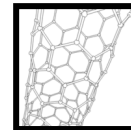
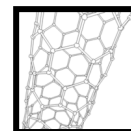


Figura 3.1. - Voltamograma de impulso de diferencial de solução de ciprofloxacina 1×10^{-4} mol/l em diferentes electrólitos.....	50
Figura 3.2 - Voltamograma dos três eléctrodos estudados para uma solução de ciprofloxacina de concentração 1×10^{-4} mol/l, com uma velocidade de varrimento 5 mV/s.....	51
Figura 3.3 - Voltamograma cíclica a diferentes velocidades de varrimento para a solução padrão de ciprofloxacina com 1×10^{-4} mol/l.....	52
Figura 3.4.- Curva de calibração para o eléctrodo modificado.....	54
Figura 3.5.- Curva de calibração para o eléctrodo modificado.....	57
Figura 3.6.- Curva de calibração para o eléctrodo modificado.....	61
Figura 3.7.- Curva de calibração para eléctrodo modificado.....	64
Figura 3.8.- Curva de calibração para o eléctrodo modificado.....	67
Figura 3.9.- Curva de calibração para o eléctrodo modificado.....	69



Índice de Tabelas..... Pág.

Tabela 2.1 – Preparação dos electrólitos para pHs diferentes.....	40
Tabela 3.1. - Valores do potencial e da intensidade da corrente para diferentes pHs.....	49
Tabela 3.2. - Construção da curva de calibração para o eléctrodo modificado.....	53
Tabela 3.3. - Valores de IP e concentração para a água do rio Douro	54
Tabela 3.4. - Valores de IP e concentração para a água do rio Leça	55
Tabela 3.5. - Comparação das concentrações teóricas e das amostras dos rios Douro e Leça para os níveis de concentração $1,0 \times 10^{-6}$ mol/dm ³ e $6,0 \times 10^{-5}$ mol/dm ³ respectivamente.....	56
Tabela 3.6. - Construção da curva de calibração para o mesmo eléctrodo modificado após 10 dias da sua execução.....	57
Tabela 3.7. - Valores de IP e concentração para a água do rio Douro	58
Tabela 3.8. - Valores de IP e concentração para a água do rio Leça	59
Tabela 3.9. - Comparação das concentrações teóricas e das amostras dos rios Douro e Leça para os níveis de concentração $6,0 \times 10^{-5}$ mol/dm ³	60
Tabela 3.10. - Construção da curva de calibração para o eléctrodo modificado.....	60
Tabela 3.11. - Valores de IP e concentração para a água do rio Douro	61
Tabela 3.12. - Valores de IP e concentração para a água do rio Leça	62
Tabela 3.13 - Comparação das concentrações teóricas e das amostras dos rios Douro e Leça para os níveis de concentração $4,0 \times 10^{-5}$ mol/dm ³ e $6,0 \times 10^{-5}$ mol/dm ³ respectivamente.....	63
Tabela 3.14 - Construção da curva de calibração para o eléctrodo modificado.....	63
Tabela 3.15. - Valores de IP e concentração para a água do rio Douro	64

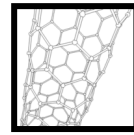
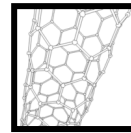


Tabela 3.16- Valores de IP e concentração para a água do rio Leça	65
Tabela 3.17- Comparação das concentrações teóricas e das amostras dos rios Douro e Leça.....	66
Tabela 3.18- Construção da curva de calibração para o eléctrodo modificado pelo método da adição padrão.....	67
Tabela 3.19- Construção da curva de calibração nº 6 para o eléctrodo modificado utilizando o método da adição padrão para a água do rio Leça	68
Tabela 3.20- Valores médios das percentagens de recuperação para o rio Leça e para o rio Douro para diferentes níveis de concentração.....	70
Tabela 3.21- Valores das percentagens de recuperação para o rio Leça e para o rio Douro pelo método da adição padrão.....	70



1. Introdução

1.1. MÉTODOS ELÉCTROQUÍMICOS

Os métodos electroquímicos representam um papel importante dentro da análise instrumental, e cada vez mais, estão a ser utilizados em análises químicas.

As técnicas electroquímicas podem classificar-se em quatro grupos, a Potenciometria, a Coulometria, a Condutimetria e a Voltametria.

Nestas técnicas podem-se considerar aquelas em que a intensidade da corrente (I) é igual a zero sendo estas a Potenciometria, a Condutimetria e a Coulometria e aquelas em que a intensidade da corrente (I) é diferente de zero como na Voltametria.

Em todas as técnicas voltamétricas e polarográficas (eléctrodos de mercúrio), as experiências básicas consistem na aplicação de uma perturbação de potencial, após a qual a corrente resultante é avaliada. Desta maneira, os parâmetros fundamentais são potencial, corrente e tempo. As várias técnicas existentes distinguem-se, basicamente, no modo como a variação de potencial é aplicada, sendo este determinante para a sensibilidade das análises.

Optimizados os parâmetros experimentais e voltamétricos, a sensibilidade obtida por cada uma das técnicas voltamétricas é função, principalmente, do modo de aplicação dos pulsos de potenciais.

Dentro das técnicas voltamétricas as que são mais usadas são a voltametria de impulso diferencial, a voltametria de onda quadrada e a voltametria cíclica [1].

Nas técnicas voltamétricas é registada a intensidade de corrente em função do potencial aplicado, obtendo-se voltamogramas a partir dos quais é possível identificar as espécies electroactivas e determinar as suas concentrações [1].

Aplica-se um varrimento de potencial entre dois eléctrodos na forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registados simultaneamente. A curva corrente vs. potencial obtida é chamada de voltamograma (fig. 1.1).

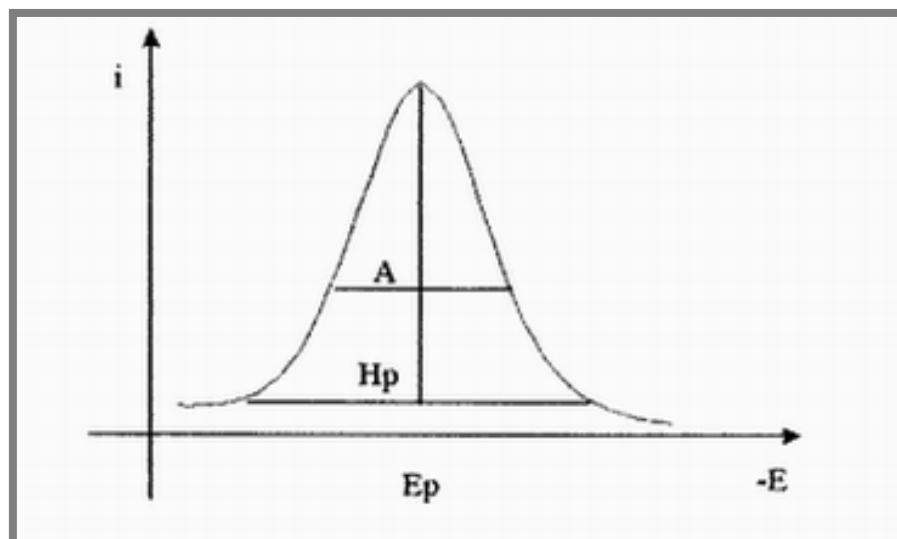
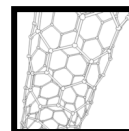


Figura 1.1 – Representação de um voltamograma.

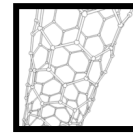
Em seguida irão ser descritas de um modo sucinto as técnicas voltamétricas usadas neste trabalho, voltametria cíclica, voltametria de impulso diferencial e voltametria de onda quadrada.

1.1.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica compreende um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais as informações sobre a concentração do analito são derivadas a partir das medidas de corrente em função do potencial aplicado sob condições de completa polarização do eléctrodo de trabalho, através do uso de microeletrodos.

A instrumentação necessária é um potenciostato com gerador de programa de potencial, computador para registar os gráficos de corrente em função do potencial, célula convencional de três eléctrodos e uma solução contendo o analito e electrólito suporte.

A voltametria cíclica é muito utilizada por ser um método rápido em que após o varrimento do potencial num dado instante se dá a inversão, podendo assim estudar-se reacções electroquímicas directas e inversas.



Neste tipo de voltametria podem ser utilizados uma grande variedade de materiais, dos quais pode salientar-se, platina, carbono, ouro, parta de carbono, mercúrio. A técnica é muito versátil para avaliar processos de oxidação, redução, reversibilidade, mecanismos de reacções redox, formação de intermediários, adsorção sobre eléctrodos.

Na voltametria cíclica o sinal de excitação é uma onda triangular, cuja primeira metade é uma rampa de potencial em sentido directo, seguida de uma segunda rampa, no sentido inverso (Fig.1.2).

Na voltametria cíclica a corrente anódica aumenta até atingir um pico, E_{final} depois de ultrapassar este potencial a direcção do varrimento é invertida até ao potencial inicial, E_{inicial} , e as moléculas oxidadas poderão ser reduzidas (reacções faradaicas) resultando daí uma onda catódica [2].

Na figura 1.1 podemos observar as respostas típicas obtidas através da utilização deste método.

A faixa de variação do potencial aplicado deve ser aquela onde a espécie em análise é electroactiva e o solvente é estável. Dependendo do analito pode-se fazer apenas um ciclo ou múltiplos ciclos.

Um voltamograma cíclico é obtido pela medida de corrente sobre o eléctrodo de trabalho durante a variação de potencial (gráfico de corrente em função do potencial) (Fig.1.3).

A corrente pode ser considerada o sinal responsável pelo sinal de excitação do potencial.

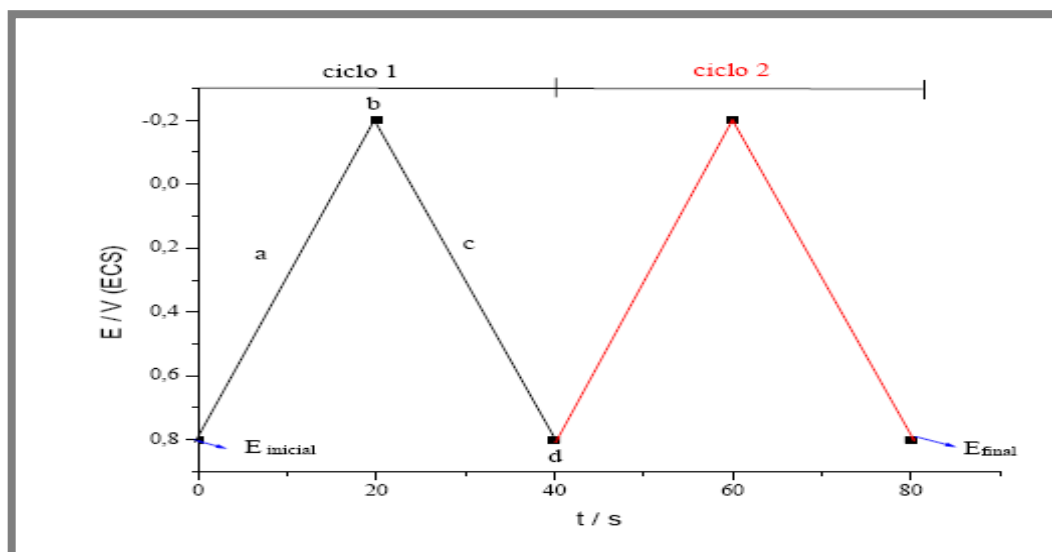


Figura 1.2 – Típica excitação do sinal para voltametria cíclica, potencial na forma de onda triangular.

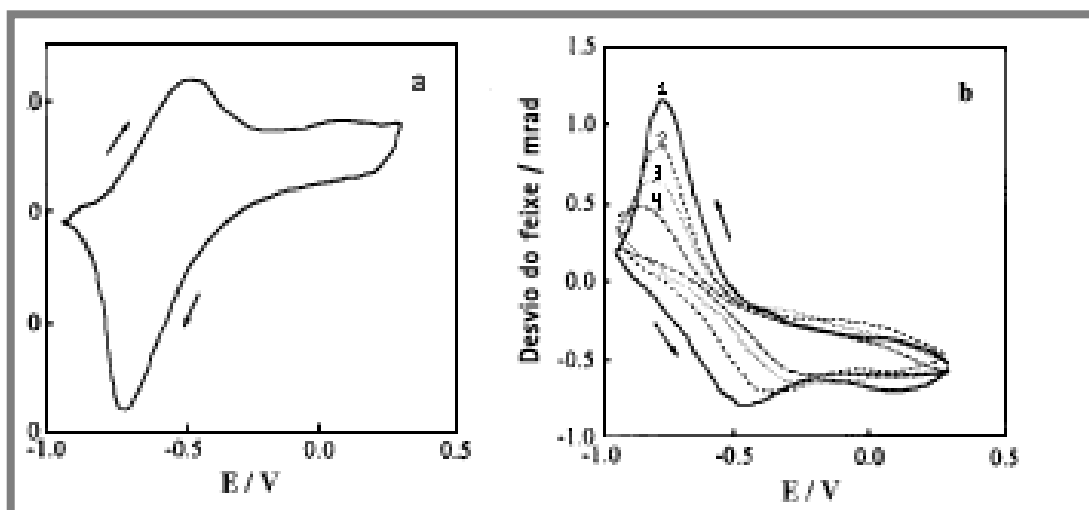
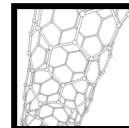


Figura 1.3 – Representação da voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma modificação da técnica de varrimento rápida em que se inverte a direcção de varrimento, segundo a redução de interesse. Para conseguir isso aplica-se um potencial chamada onda triangular a célula electrolítica.

1.1.2 A VOLTAMETRIA DE IMPULSO DIFERENCIAL

Na voltametria de impulso diferencial (DPV), são aplicados ao eléctrodo pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente.

A Figura 1.4 mostra os dois sinais de excitação mais comuns para aparelhos comerciais de voltametria. No primeiro tipo (Figura 1.4-a), ocorre a sobreposição de pulsos periódicos sobre uma rampa linear, esta forma de excitação, é utilizado em equipamentos analógicos [3].

O segundo tipo (Figura 1.4-b) é usado em equipamentos digitais, nestes equipamentos combina-se um pulso de saída com um sinal em degrau.

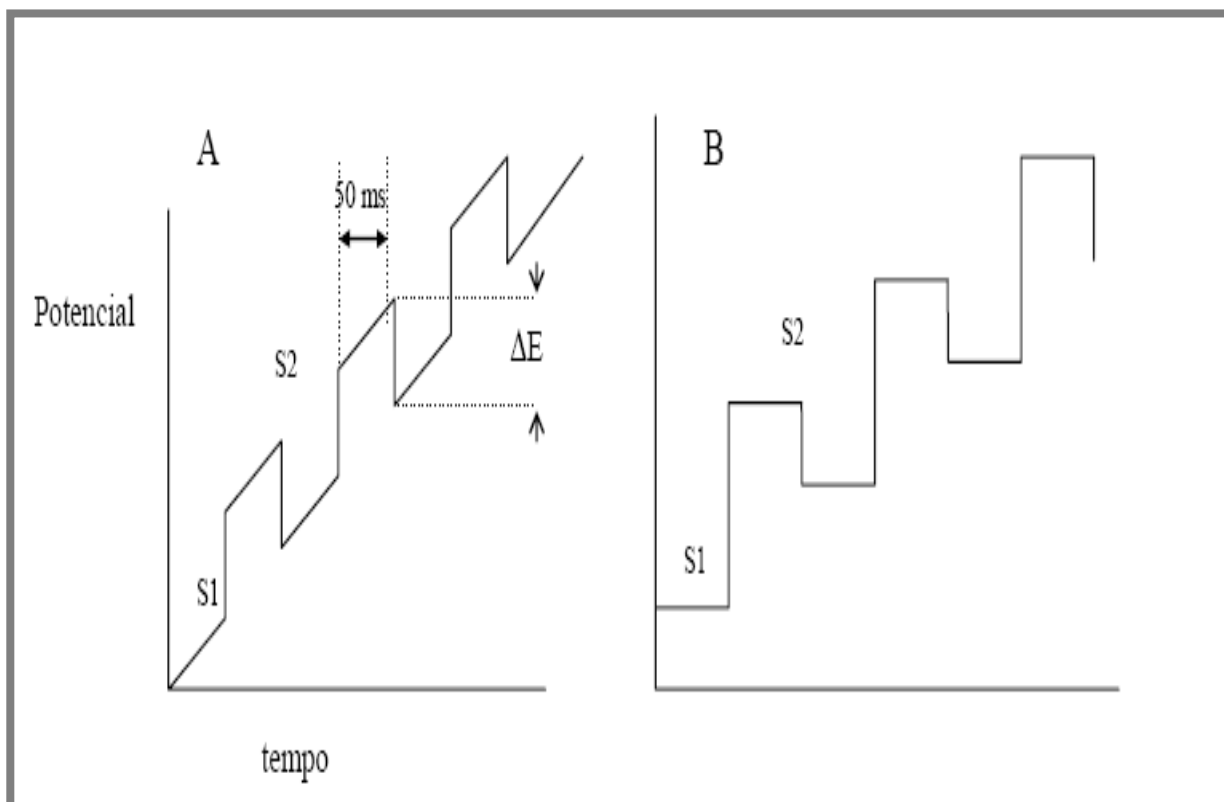
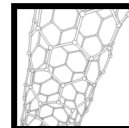
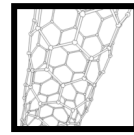


Figura 1.4 – Representação esquemática da aplicação de potencial em função do tempo em voltametria de impulso diferencial.

(a) Em instrumentos analógicos;

(b) Em instrumentos digitais. A corrente é amostrada em S_1 e S_2 e a diferença entre elas é que é registada: $I = I_{S_2} - I_{S_1}$.

Neste caso a instrumentação foi desenvolvida de tal modo que as medidas de corrente e aplicações de potencial e pulsos de potencial sejam realizados em intervalos de tempo muito pequenos.



A diferença de corrente por pulso é registada em função do aumento da voltagem resultando daí um pico como o representado na figura 1.5, a altura do pico é directamente proporcional à concentração [3].

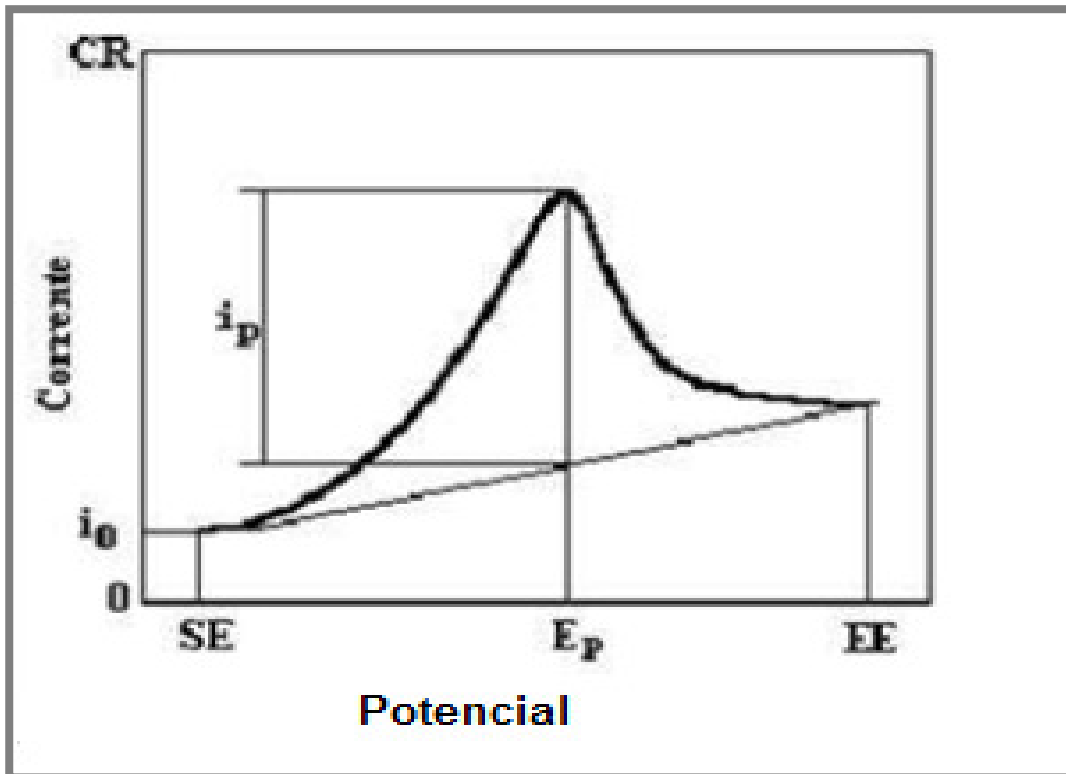
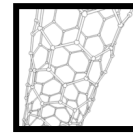


Figura 1.5 – Voltamograma típico obtido em voltametria de impulso diferencial.

Uma vantagem da voltametria de diferencial de pulso é que geralmente, é mais sensível quando comparada com a voltametria cíclica apresentando limites de detecção significativamente, menores [3].



1.1.3 VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA

A voltametria de onda quadrada (SWV) é uma técnica de pulso onde o pico de corrente resultante é proveniente da aplicação de pulsos de potenciais de altura ΔE_p (amplitude), que variam de acordo com uma programação de potenciais em forma de escada, com altura ΔE_s (incremento) e duração $2t$ (período). As correntes eléctricas são medidas de forma diferencial ao final dos pulsos diretos e reversos e o sinal é dado como sendo a intensidade da corrente resultante [2].

A Figura 1.6 apresenta a forma de aplicação do potencial da SWV.

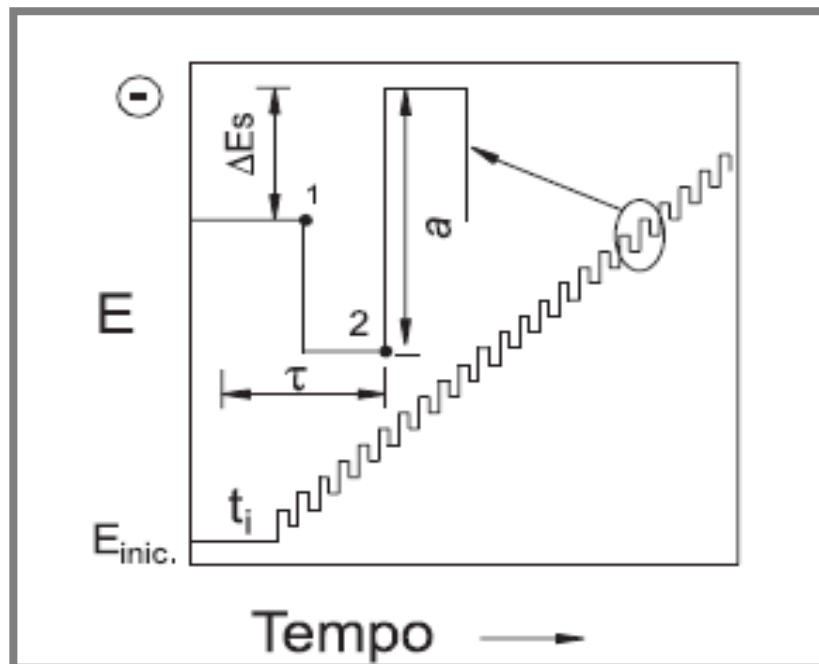
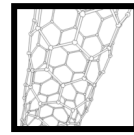


Figura 1.6 - Forma de aplicação do potencial na voltametria de **onda quadrada**

As curvas de corrente-potencial apresentam perfil bem definido e são, geralmente, simétricas porque as correntes são medidas somente no final de cada semi-período e as variações na altura e na largura do pulso de potencial são sempre constantes, para um determinado intervalo de potenciais.

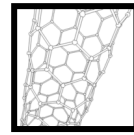


Do ponto de vista prático, a maior vantagem da SWV é a facilidade na apresentação de um pico simétrico com maior intensidade de corrente que os picos obtidos na voltametria cíclica [2].

O desenvolvimento da parte electrónica da instrumentação utilizada em electroquímica, principalmente nas medidas de correntes muito pequenas, e o aparecimento de materiais com estruturas micrométricas proporcionaram as ferramentas necessárias que possibilitaram o uso de microeletrodos em técnicas modernas de pulso.

As medidas de corrente são feitas no final dos pulsos directos 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

Actualmente, a SWV é uma das técnicas de pulso mais rápidas e sensíveis entre todas as outras.



1.2 NANOTECNOLOGIA E APLICAÇÕES

A **nanotecnologia** está associada a diversas áreas de pesquisa e produção na escala nano (escala atómica) [6].

O prefixo “nano” indica extrema pequenez. Tão pequeno, de facto, que uma estrutura nano dimensionada tem de ser ampliada mais de 10 milhões de vezes para a podermos facilmente apreciar em pormenor a olho nu (Fig. 1.7).

A nanotecnologia refere-se a tecnologias em que a matéria é manipulada à escala atómica e molecular para criar novos materiais e processos com características funcionais diferentes dos materiais comuns. Não é apenas o estudo do muito pequeno, é a aplicação prática desse conhecimento [7].

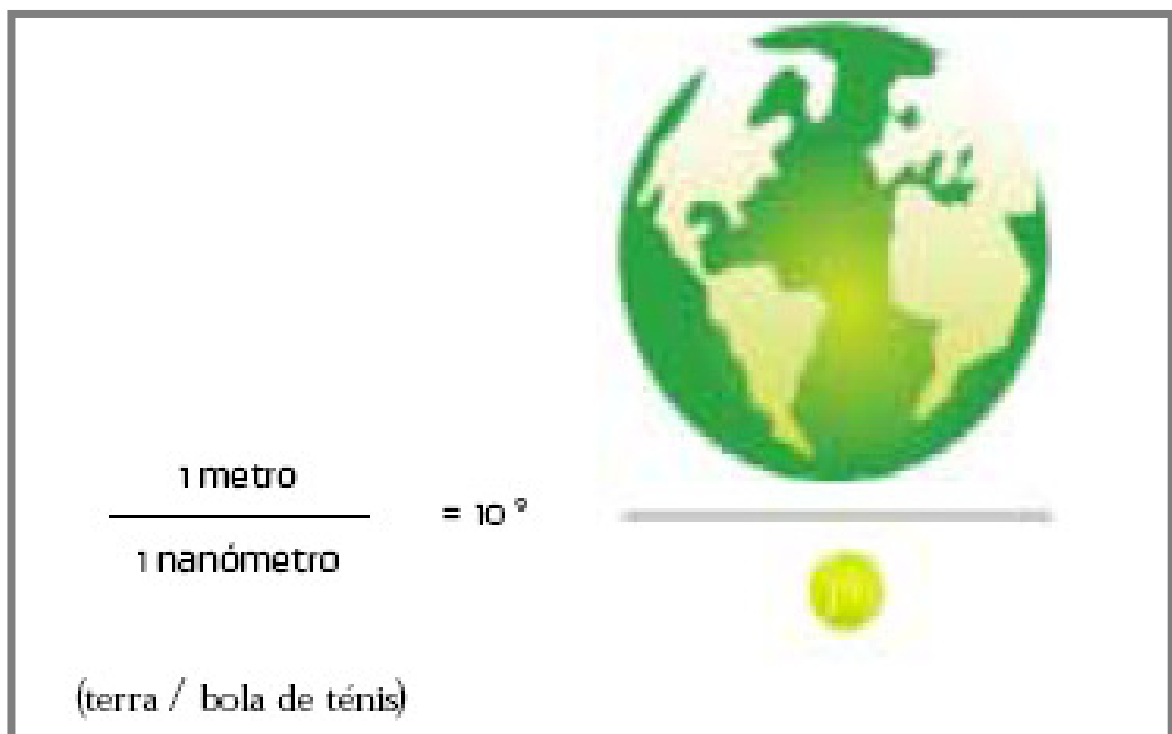
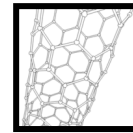


Figura 1.7 - Representação esquemática do que é a nanotecnologia



Existem duas formas principais de entrar no nano mundo: o fabrico molecular envolve a manipulação de átomos individuais (Fig. 1.8) (que funcionam da base para o topo) e a ultra miniaturização que resulta em dispositivos cada vez mais pequenos (que funcionam do topo para a base).

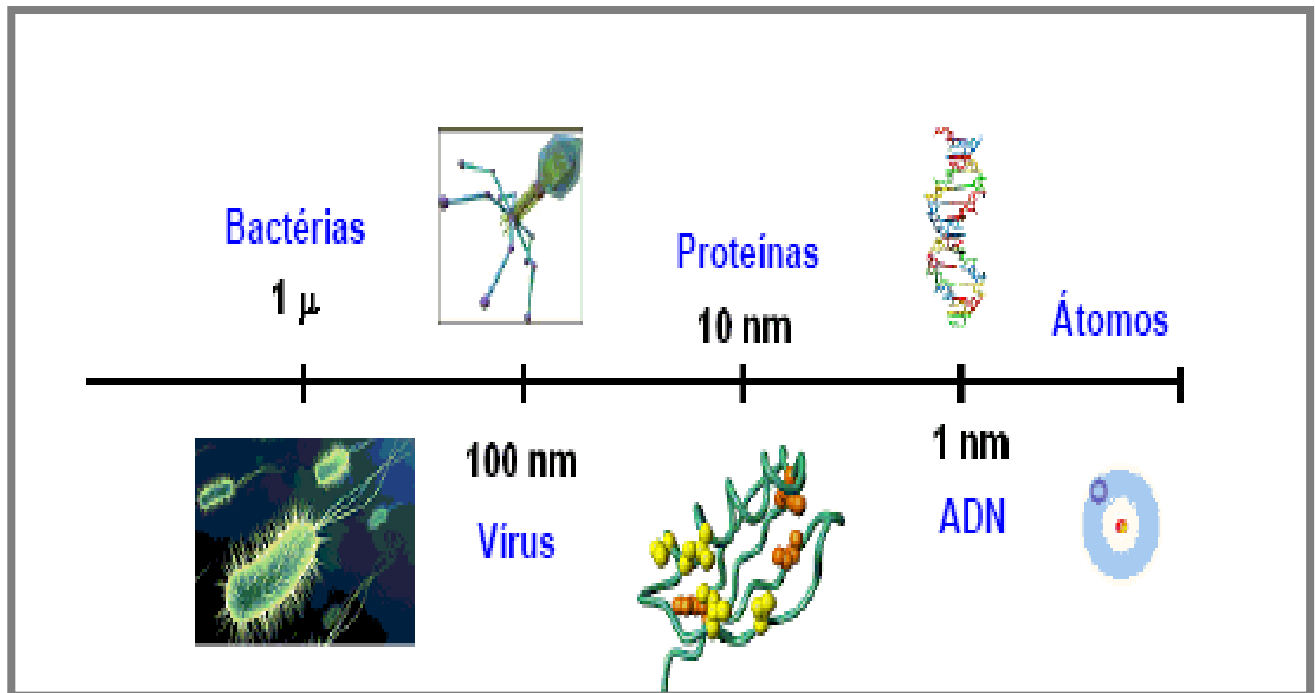
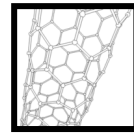


Figura 1.8 - Representação de exemplos de alguns organismos e estruturas, desde a escala micrométrica até à estrutura atómica

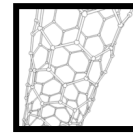


1.2.1 IMPORTÂNCIA DA NANOTECNOLOGIA

As nano ciências são frequentemente, designadas como ciências transversais ou horizontais, dado poderem permear virtualmente todos os sectores tecnológicos. Reúnem frequentemente, diferentes domínios da ciência e beneficiam com uma abordagem indisciplinar ou “convergente”, esperando-se que resultem em inovações que possam contribuir para a resolução de muitos dos problemas que a sociedade enfrenta actualmente, sendo de destacar as seguintes:

- As aplicações médicas incluem, por exemplo, meios de diagnósticos miniaturizados que possam ser implantados para um diagnóstico precoce de doenças.
- As tecnologias da informação incluem meios de armazenamento de dados com densidades de gravação muito elevadas e novas tecnologias de visores plásticos flexíveis.
- A produção e armazenamento de energia podem tirar benefícios de, por exemplo, novas células de combustível ou de sólidos nano estruturados leves com potencial para um armazenamento eficiente de hidrogénio.
- A investigação sobre alimentos, água e ambiente pode avançar com progressos derivados das nanotecnologia, incluindo ferramentas para a detecção e neutralização da presença de microrganismos ou pesticidas.

Com o desenvolvimento da nanotecnologia foi possível estudar novas fórmulas de eléctrodos através da sua modificação e encapsulação.



1.3 ENCAPSULAÇÃO.

A encapsulação permite garantir a integridade dos dados contidos no objecto. A inclusão ou encapsulamento de iões ou moléculas em micelas e ciclodextrinas é usada em sectores alimentícios, cosméticos, perfumarias e formulações de medicamentos, pois afecta as propriedades físicas e químicas das espécies inclusas, mantendo por mais tempo ou acentuando características, tais como brilho, cor, odor, sabor e acção terapêutica.

A encapsulação está cada vez mais presente em segmentos significativos das actividades humanas. Fármacos são encapsulados para que sejam libertados nos sítios adequados e na velocidade desejada. Com a encapsulação de fragrâncias utilizadas em perfumes, cremes, cosméticos e papéis perfumados, consegue-se a libertação mais lenta e efeito mais duradouro.

1.4 CICLODEXTRINAS

As Ciclodextrinas (CD's) são oligossacarídeos cíclicos formados por moléculas de D - glicose unida através de ligações glicosídicas (Figura 1.9 a), obtidas a partir da degradação enzimática (enzima - ciclodextrina-glucosil-transferase CGT) do amido. As CD's mais conhecidas são as α , β e γ -ciclodextrinas, constituídas por 6, 7 e 8 unidades de glicose, respectivamente, que adoptam a conformação de cadeira [13].

Do ponto de vista estrutural, as CD's apresentam-se na forma de "cones truncados" com o lado mais largo formado pelas hidroxilas secundárias em C-2 e C-3 e a face mais estreita constituída pelas hidroxilas primárias ligadas em C-6 (Figura 1.9 b). A dimensão da cavidade é determinada pelo número de unidades de glicose constituintes do CD. Os átomos de oxigénio envolvidos nas ligações glicosídicas (em C-1 e C-4) e os átomos de hidrogénio ligados em C-3 e C-5 determinam o carácter hidrofóbico do interior da cavidade das CD's (Figura 1.9 b) [13].

A presença das hidroxilas livres na parte externa das CD's confere a essas moléculas um carácter hidrofílico. Esse arranjo estrutural das moléculas de glicose nas CD's possibilita a utilização desses compostos como hospedeiros na formação de complexos de inclusão. A presença de uma cavidade hidrofóbica e de grupos hidroxilas livres na parte externa da molécula permite a "dissolução" em meio aquoso de compostos (hóspedes) de baixa solubilidade.

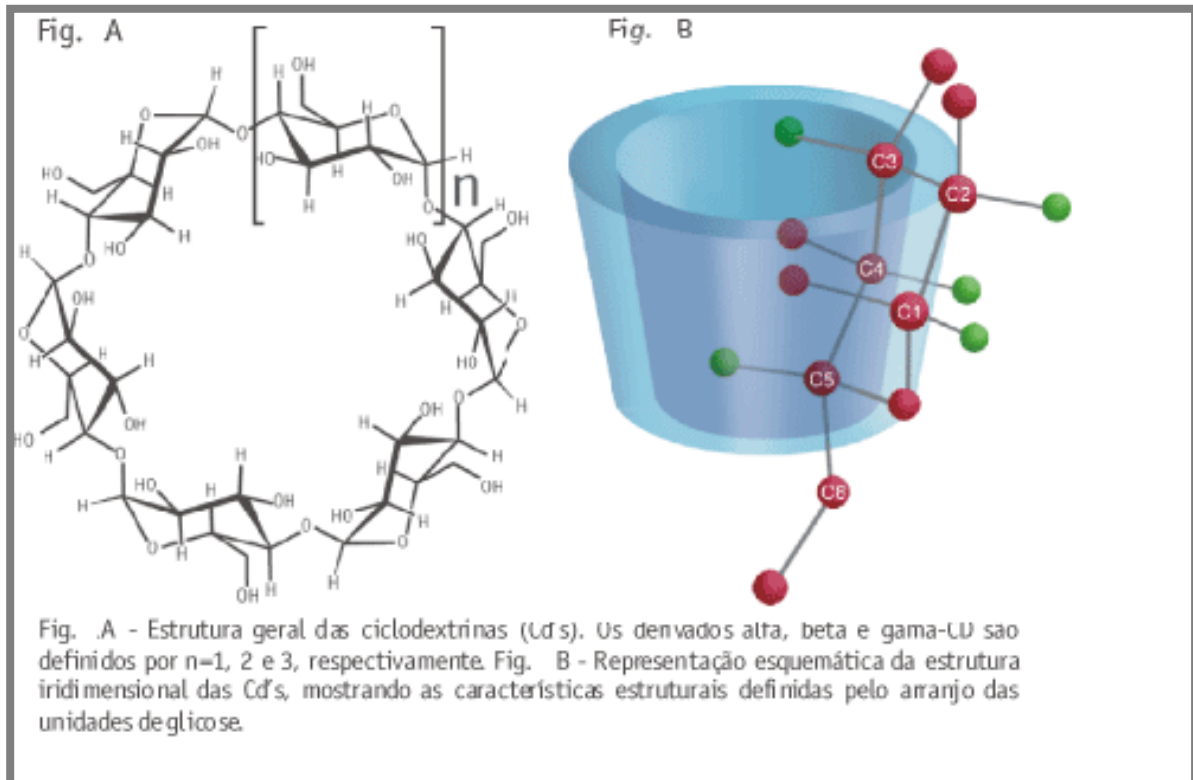
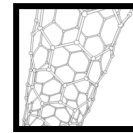
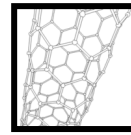


Figura 1.9 - Representação esquemática de ciclodextrina

A estrutura particular das suas moléculas assegura que as ciclodextrinas podem formar complexos de inclusão, isto quer dizer, moléculas que resultam da soma de dois compostos, um dos quais (a molécula hóspede) está situado na cavidade da molécula sem modificar sua estrutura.

As ciclodextrinas podem formar complexos de inclusão com uma variedade notável de espécies iónicas e moleculares, dentre as quais muitos princípios activos de importância fundamental nos cosméticos.

Encapsular o princípio activo nas ciclodextrinas apresenta várias vantagens que sugerem o seu uso também em dermo cosméticos. Os complexos de Ciclodextrinas podem ter uma estrutura cristalina, não são sensíveis à força da pressão, protegem a molécula hóspede prevenindo a degradação natural dos princípios activos e intensificando os seus efeitos.



1.5. ELECTRODOS MODIFICADOS

Eléctrodos modificados são eléctrodos recobertos com uma fina camada (possivelmente monomolecular) de algum composto que modifica o comportamento electroquímico do mesmo.

As características dos eléctrodos modificados dependem da formação e das características do filme formado na superfície do eléctrodo.

Uma das principais vantagens dos eléctrodos quimicamente modificados é a sua capacidade de catalisar a oxidação de algumas espécies que exibem elevado potencial em eléctrodos não modificados, aumentando assim sua sensibilidade e selectividade [1,8-9].

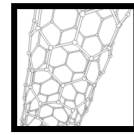
1.5.1. ELECTRODOS MODIFICADOS COM FILMES POLIMÉRICOS

Durante a última década ocorreu um grande desenvolvimento dos eléctrodos modificados (EMs) que provêm sistemas com propriedades particulares no que concerne à reactividade e selectividade, com grande aplicação na catálise inorgânica e orgânica, como a hidrogenação de diferentes classes de substratos orgânicos.

Um grupo de eléctrodos modificados é de filmes poliméricos. Um exemplo é a aplicação do filme poli (éter alílico do ác. *p*-benzenossulfónico) [6]. A formação do filme polimérico resulta da eletrooxidação do éter alilbenzeno *p*-sulfónico, através da formação de um catião, radical estabilizado pelo anel aromático que inicia uma reacção em cadeia, originando o polímero.

As possibilidades de funcionalização do anel aromático na posição *para* são muito grandes, o que permite construir vários tipos de EMs. O grupo aniónico sulfonato pode ser usado para a incorporação de iões metálicos (como NiSO₄, PtCl₄ ou PdCl₄) por troca iónica e a subsequente electrorredução do ião produz micro/nano partículas dispersas no filme.

Outro tipo de eléctrodos modificados e muito utilizados na área ambiental, são os eléctrodos modificados com polímeros finos de troca iónica, sendo reconhecidos como polímeros de um material muito útil para diversos estudos mecânicos e aplicações em electroquímica.



Estes polímeros são caracterizados por um baixo número de sítios de troca iónica, interposta entre as longas cadeias orgânicas. A solubilidade permite uma preparação do polieletrólito estável na superfície do eléctrodo.

Nesta técnica usam-se eléctrodos sólidos, geralmente, carbono vítreo, grafite pirolítico, platina ou ouro, coberto com um filme fino do polímero de troca iónica, o qual permite uma pré-concentração, detecção voltamétrica simultânea e rápida do ião analito electroactivo [10].

A vantagem de cobrir a superfície de eléctrodo com um filme fino de um polímero de troca iónica vem da possibilidade de explorar o equilíbrio de troca iónica que se estabelece na interface polímero-solução como uma pré-concentração não faradaica dos contra-íons electroactivos [10].

Obtém-se sensibilidades mais altas acompanhadas de um inerente aumento da selectividade. A detecção pode ser realizada directamente ou na interface polímero-eléctrodo via uma medição voltamétrica.

Uns dos materiais muito utilizados como eléctrodos modificados são os nanotubos de carbono, sendo estes os utilizados neste trabalho.

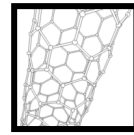
1.5.2. ELECTRODOS MODIFICADOS COM MATERIAIS INORGÂNICOS

Os eléctrodos modificados com materiais inorgânicos formam uma nova categoria dos eléctrodos quimicamente modificados.

Várias matrizes inorgânicas têm sido usadas como agentes modificadores de eléctrodos convencionais, podendo destacar-se os filmes de hexacianoferrato.

Os sensores baseados nesses filmes são modificados para catalisar a redução ou oxidação do dióxido de carbono, hidrazina, oxigénio molecular, peróxido de hidrogénio, entre outros [9].

Das aplicações deste tipo de eléctrodos, o que apresenta uma maior importância é a quantificação de peróxido de hidrogénio, pois a sua determinação além de ser essencial nos estudos biomédicos e do meio ambiente, tem demonstrado importância no processamento industrial de alimentos, medicamentos, cosméticos.



1.5.3. ELECTRODOS MODIFICADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO

Nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas cujas paredes são formadas por átomos de carbono tri-coordenados com hibridação sp^2 [11].

Estes materiais apresentam propriedades eléctricas e mecânicas únicas, no qual se torna um grande atractivo para a aplicabilidade tecnológica, como sensores e indicadores. É um produto tirado do grafeno da grafite que existe na natureza. Estruturalmente, os NTC podem ser divididos em duas classes: os de camada única (*single walled carbon nanotubes – SWCNT*), e os de camadas múltiplas, (*multi walled carbon nanotubes – MWCNT*) (Fig.1.10).

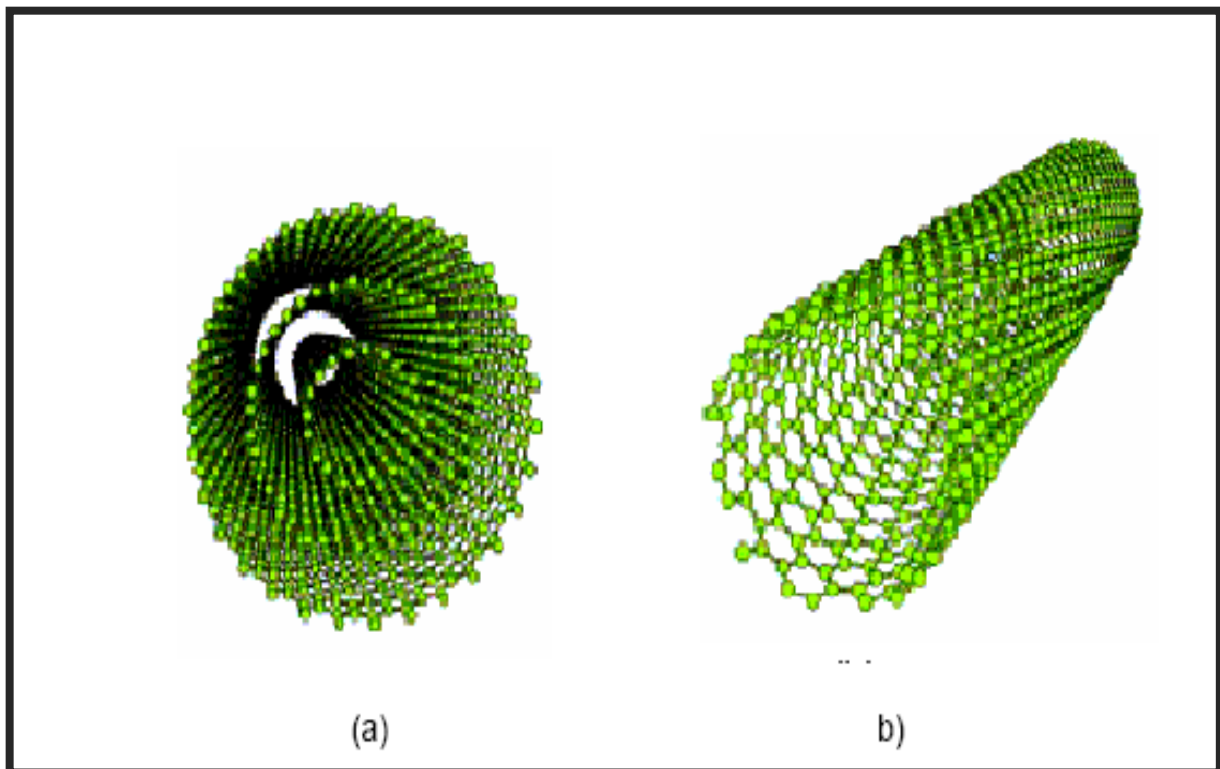
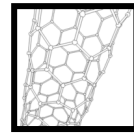


Figura 1.10 - Representação esquemática: (a) MWCNT e (b) SWCNT.



Com a constante investigação e estudos efectuados com os nanotubos de carbono, foi possível fazer exames de interessantes fenómenos quânticos associados a tubos de comprimentos finitos com aplicações fundamentais em propriedades de transporte electrónico em nanotubos.

Na figura 1.11 encontra-se representado a estrutura de um nanotubo de carbono.

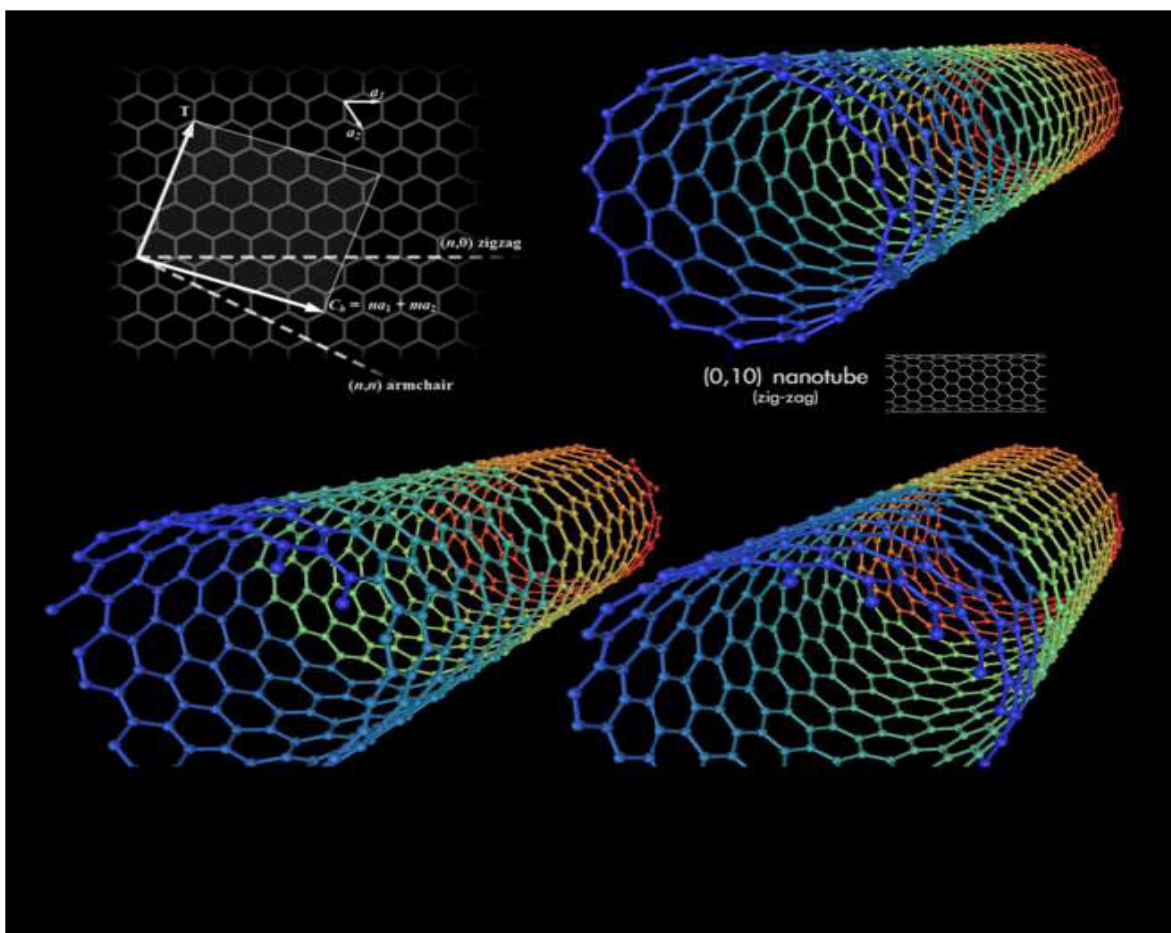
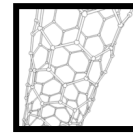


Figura 1.11 - Estrutura de um nanotubo de Carbono



Os nanotubos podem ser descritos com um grafeno enrolado em torno de si mesmo formando um tubo e na sua ponta sendo fechada por estruturas de carbono pentagonais como um fulereno [12].

Os nanotubos são classificados em quirais ou não quirais dependendo da direcção em que são enrolados.

Se os favos hexagonais percorrem o tubo onde as ligações C-C de carbonos adjacentes são paralelos (Zigzag) ou perpendiculares (Armchair) ao eixo do tubo são classificados como não-quirais.

Na figura 1.12 apresenta-se diferentes tipos de nanotubos de carbono em relação a sua quiralidade

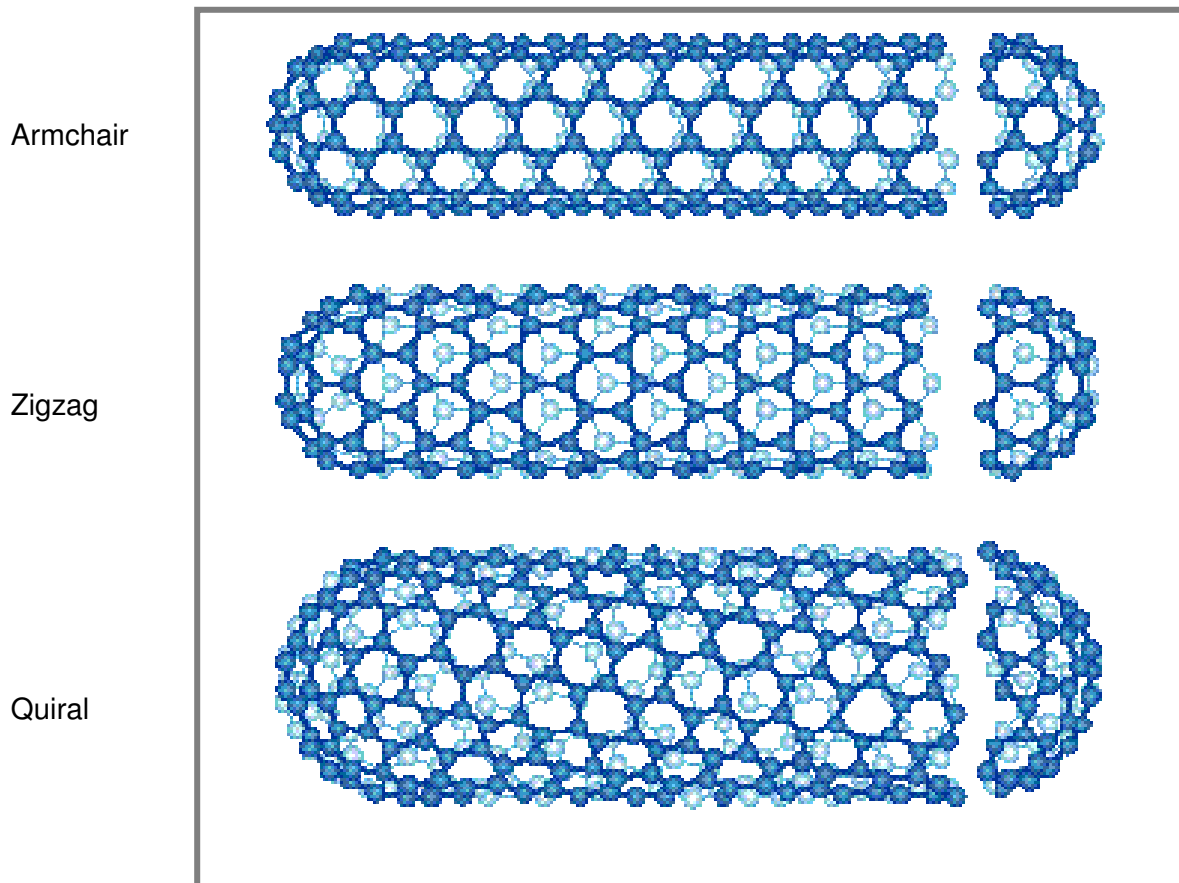
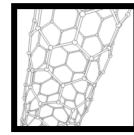


Figura 1.12 - Diferentes tipos de nanotubos de carbono



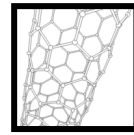
As nanopartículas metálicas absorvem o carbono tornam-se saturadas, ocorrendo então a precipitação do carbono sob a forma de um plano de grafite encurvado formando um tubo.

A maioria deles baseia-se na formação de uma solução sólida entre óxidos de metais de transição (Fe,Ni,Co) e óxidos cerâmicos estáveis termicamente. Desta maneira o metal catalisador fica homogeneamente disperso e “diluído” na matriz [12].

Dependendo de factores como a tensão superficial entre o metal a matriz e a concentração superficial do metal, ocorre formação de nanopartículas metálicas de diferentes diâmetros. Quando estas nanopartículas são inferiores a 20-15 nm têm-se condições propícias para formação de nanotubos de carbono.

Características Únicas dos nanotubos de carbono

- Quimicamente inertes
- Reactividade química diferente das paredes e do final do tubo
- Resistência axial a deformações mecânicas
- Metálicos
- Semi-condutores



1.6. FÁRMACOS NO MEIO AMBIENTE

Recentemente, a monitorização de fármacos residuais no meio ambiente tem ganho grande interesse devido ao facto de muitas dessas substâncias serem frequentemente encontradas em efluentes de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) e águas naturais, em concentrações na faixa de $\mu\text{g/L}$ e ng/L [22].

Após a administração, uma parte significativa dos fármacos é excretada por humanos no esgoto doméstico.

Geralmente, os fármacos são absorvidos pelo organismo e estão sujeitos a reacções metabólicas. Entretanto, uma quantidade significativa dessas substâncias originais e seus metabólicos são excretados na urina, fezes sendo frequentemente encontrados no esgoto doméstico.

Nas ETAR há três destinos possíveis para qualquer fármaco individual:

- Pode ser biodegradável, ou seja, mineralizado a gás carbónico e água, como por exemplo, o ácido acetilsalicílico;
- Pode passar por algum processo metabólico ou ser degradado parcialmente, como as penicilinas;

A Figura 1.13 apresenta um esquema que sugere possíveis caminhos para os fármacos, quando enviados para o meio ambiente.

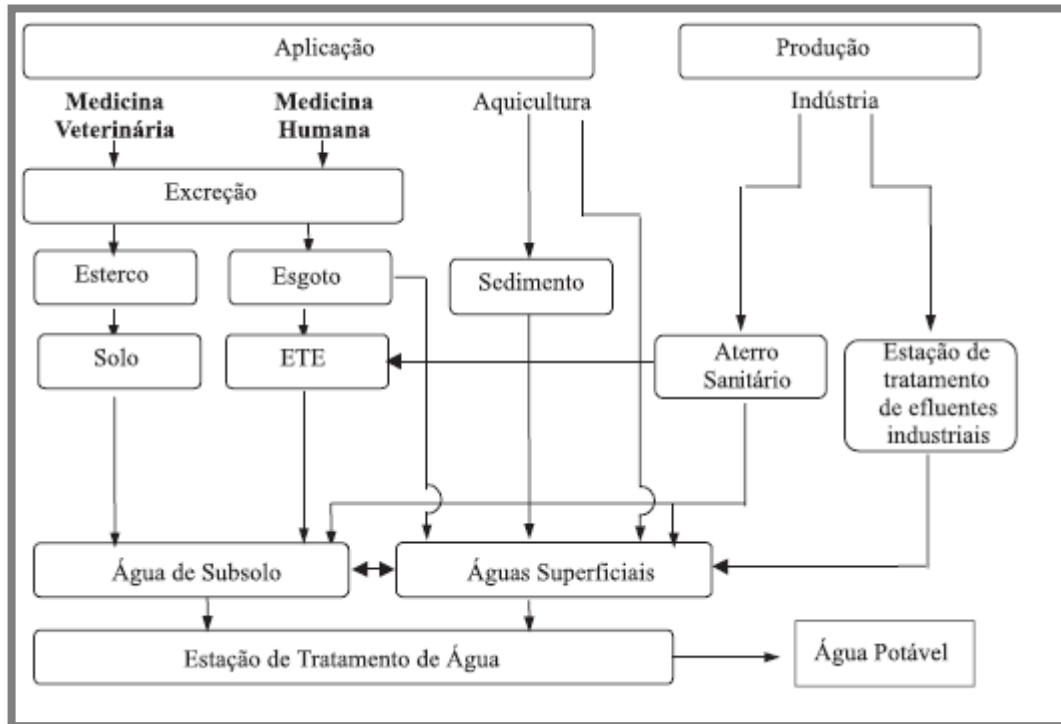
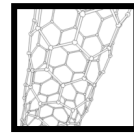


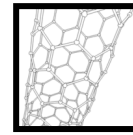
Figura 1.13- Possíveis destinos dos fármacos no meio ambiente

Um destino dos fármacos residuais no ambiente aquático pode ser devido aos adubos usados como fertilizantes e, dessa forma, ocorre a contaminação das águas de subsolo. Outra contaminação pode ser devido ao uso do lodo digestivo proveniente das Estações de tratamentos de esgotos (ETE) na agricultura.

Os antibióticos são usados como promotores de crescimento na produção de gado, na produção avícola e são intensivamente usados como aditivos de alimento de peixe na aquicultura e criação de porcos. Sendo assim, podem contaminar o solo, águas de subsolo e superficiais [22].

Uma outra fonte de contaminação ambiental que tem sido observada é consequência da disposição de resíduos provenientes de indústrias farmacêuticas em aterros sanitários, contaminando as águas de subsolo.

Para a determinação de fármacos, diferentes métodos analíticos são reportados na literatura, os quais são principalmente válidos para matrizes biológicas como sangue, tecido e urina, sendo algumas modificações nestes métodos suficientes para amostras ambientais.



No entanto, a análise de fármacos residuais em efluentes de ETAR, em águas de rios, de solos e água potável requer ainda o desenvolvimento de métodos mais sensíveis para a detecção de concentrações na faixa de $\mu\text{g/L}$ e ng/L .

Nos últimos anos, muitos métodos para a análise de fármacos em amostras de águas foram publicados, tais como para β -bloqueadores e anti-inflamatórios e alguns na determinação de antibióticos, estrogénios e drogas psiquiátricas.

Para a detecção de fármacos residuais em ambiente aquático na faixa de $\mu\text{g/L}$ e ng/L , os métodos descritos na literatura são baseados na extração em fase sólida, em alguns casos derivatização da substância ácida e subsequente determinação do derivado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) ou cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas (HPLC/EM).

A detecção por espectrometria de massas é usada para assegurar a identificação das substâncias estudadas.

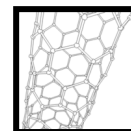
É necessária uma avaliação criteriosa dos efeitos desses fármacos no meio aquático [22].

O monitoramento da eficiência de remoção desses fármacos pelos processos convencionais de tratamento de efluentes domésticos das ETARES é de grande importância pois, no futuro, podem ser necessárias adaptações, ou mesmo implantar outros processos de tratamento que complementem a remoção adequada desses fármacos.

1.6.1. ANTIBIÓTICOS

Antibióticos são substâncias que tem capacidade de interagir com microorganismos unicelulares ou pluricelulares que causam infecções no organismo. Os antibióticos interferem com estes microorganismos, matando-os ou inibindo o seu metabolismo e/ou a sua reprodução, permitindo ao sistema imunológico combatê-los com maior eficácia.

O termo antibiótico tem sido utilizado de modo mais restrito para indicar substâncias que interagem com bactérias, embora possa ser utilizado em sentido mais amplo (contra fungos) [14].



As primeiras substâncias descobertas eram produzidas por fungos e bactérias, actualmente são sintetizadas ou alteradas em laboratórios farmacêuticos e têm a capacidade de impedir ou dificultar a manutenção de um certo grupo de células vivas.

Os quinolonas são anti-microbianos com uma estrutura que está relacionada com o ácido nalidíxico. A sua actividade bactericida resulta da inibição da girase do ADN, enzima essencial à replicação e transcrição do ADN bacteriano [15].

Apresentam um espectro de actividade que abrange muitos microrganismos gram + e gram - incluindo estafilococos resistentes à meticilina e *Pseudomonas aeruginosa*. A ciprofloxacina é de todas as quinolonas a que apresenta maior actividade contra *P. aeruginosa* [16].

A Ciprofloxacina foi o antibiótico estudado para a encapsulação com nanotubos de carbono.

1.6.2. CIPROFLOXACINA

A ciprofloxacina é uma quinolona eficaz *in vitro* contra um grande número de bactérias aeróbias gram-negativas bem como contra alguns organismos gram-positivos.

A Ciprofloxacina (Fig.1.14) é um antibiótico sintético de largo espectro utilizado no tratamento de infecções causadas por diferentes bactérias.

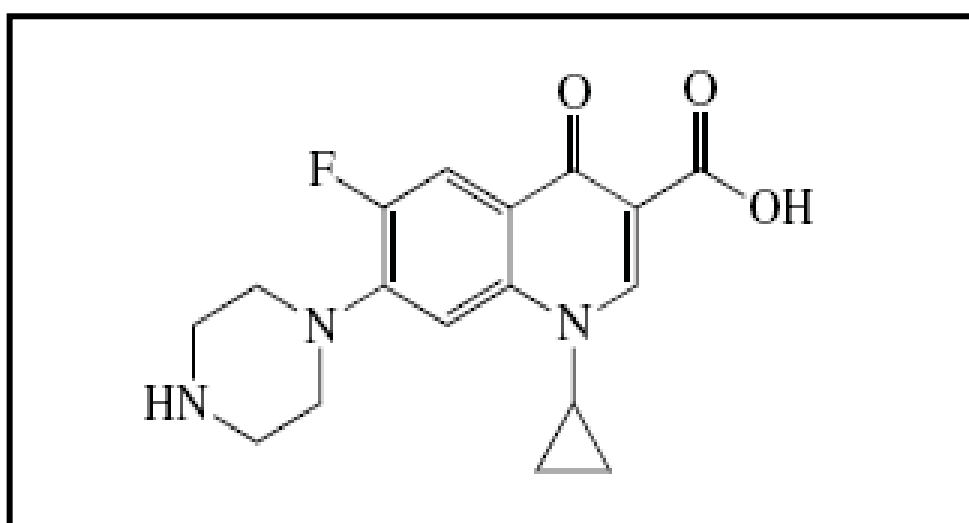
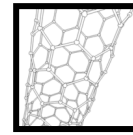


Figura 1.14 - Estrutura química da ciprofloxacina



A ciprofloxacina exerce um efeito bactericida rápido ao inibir a ADN girase, o que resulta na inibição da síntese do ADN. A ciprofloxacina é rápida e efectivamente absorvida após a sua administração oral. Existe uma correlação linear entre a dose e a concentração plasmática [17].

Actualmente, o tratamento de doentes com infecções complicadas do tracto urinário inclui o tratamento empírico com um antibiótico de largo espectro (fluoroquinolona) e o potencial tratamento subsequente durante 10 a 14 dias com base na cultura da urina e respectiva sensibilidade.

A adesão ao tratamento por parte do doente e a determinação da posologia adequada são pré-requisitos para evitar o insucesso do tratamento e a emergência de resistência [18].

Até o momento, vários métodos, tais como a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), espectrofotometria, a electroforese capilar de zona, micelar cromatografia líquida, quimiluminescência e biosensor de nanotubos de carbono, foram descritos para a determinação de ciprofloxacina [19].

Existem vários métodos descritos na bibliografia para a determinação da Ciprofloxacina de seguida irão ser apresentados alguns dos mais relevantes.

Uma das técnicas utilizadas é a fluorescência de térbio (III) que em solução aquosa torna-se um complexo de térbio (III) cujo pico máximo de fluorescência aparece em 545 nm [20].

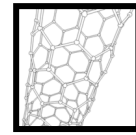
Com base neste fenómeno, um novo método para a determinação do CPLX foi ainda desenvolvido usando a espectrofluorimetria.

Este método foi aplicado de forma satisfatória para a determinação do CPLX em comprimidos e cápsulas a encapsulação [20].

Na determinação deste composto foi também estudado nanopartículas de metais de prata devido à sua utilidade em propriedades ópticas, eléctricas, catalíticas e como substratos para a espectroscopia e cromatografia líquida (HPLC) [21].

Além desta última técnica anteriormente referida foi também usada na determinação da ciprofloxacina.

A ciprofloxacina é uma fluoroquinolona sintética com amplo espectro de acção anti-microbiana. Actua por inibição do DNA-girase bacteriana, interferindo na replicação do DNA. Possui uma disponibilidade elevada que permite seu emprego como monoterapia ou em combinação com outros antibióticos.



A sua utilização como primeira escolha é recomendado para infecções das vias respiratórias, de infecções urinárias, gastrointestinais e osteoarticulares [23].

A determinação de ciprofloxacina em formulações farmacêuticas e na forma pura é efectuada empregando-se a cromatografia a líquido (HPLC) com detecção por espectrofotometria-UV. O objectivo deste trabalho foi otimizar e avaliar dois métodos analíticos, a fluorimetria e outro espectrofotométrico sem a utilização do método de separação e compará-los com o método cromatográfico [23].

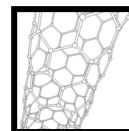
A avaliação e a remoção dos antibióticos cefalexina, ciprofloxacina, ampicilina e amoxicilina em filtros de carvão biologicamente activados (CAB) em condições de laboratório. Sistemas compostos por filtros de carvão biologicamente activados e filtros de carvão activado granular não colonizados (CAG), que representara o controlo, foram alimentados com uma água de estudo contendo os fármacos de interesse durante 42 dias.

A quantificação dos fármacos de estudo foi feita com separação e quantificação através da cromatografia líquida. Os filtros CAG e CAB apresentaram remoção dos fármacos analisados.

A eficiência dos filtros CAG deve-se ao seu potencial de adsorção e a actuação dos filtros CAB mostra a efectiva remoção dos compostos devida principalmente à biodegradação destes componentes comprovando o potencial dos microorganismos no efeito de metabolização destes micro poluentes, logo, o uso de filtros biológicos de carvão pode representar uma medida alternativa no tratamento de água para remoção de fármacos e outros compostos orgânicos que contaminem os mananciais de abastecimento público [24].

No entanto, a determinação da ciprofloxacina pelo método electroquímico é muito limitado, embora o método electroquímico apresente muitas vantagens:

Alta sensibilidade, boa selectividade, rápido resposta, de custo baixo, Simplicidade.



2. Parte Experimental

Nesta parte do trabalho vão ser descritos os reagentes e os equipamentos utilizados bem como os protocolos experimentais usados para a preparação das soluções, e a preparação do eléctrodo modificado com nanotubos.

Irão também ser descritas as técnicas utilizadas no estudo electroquímico do eléctrodo modificado, a voltamétrica cíclica, a voltametria de impulso diferencial, e a voltametria de onda quadrada.

2.1 Equipamento

O equipamento usado para as medições voltamétricas foi um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 12 (Eco-Chemie, Netherlands) controlado por um computador com software *General Purpose for Electrochemical Systems* (GPES).

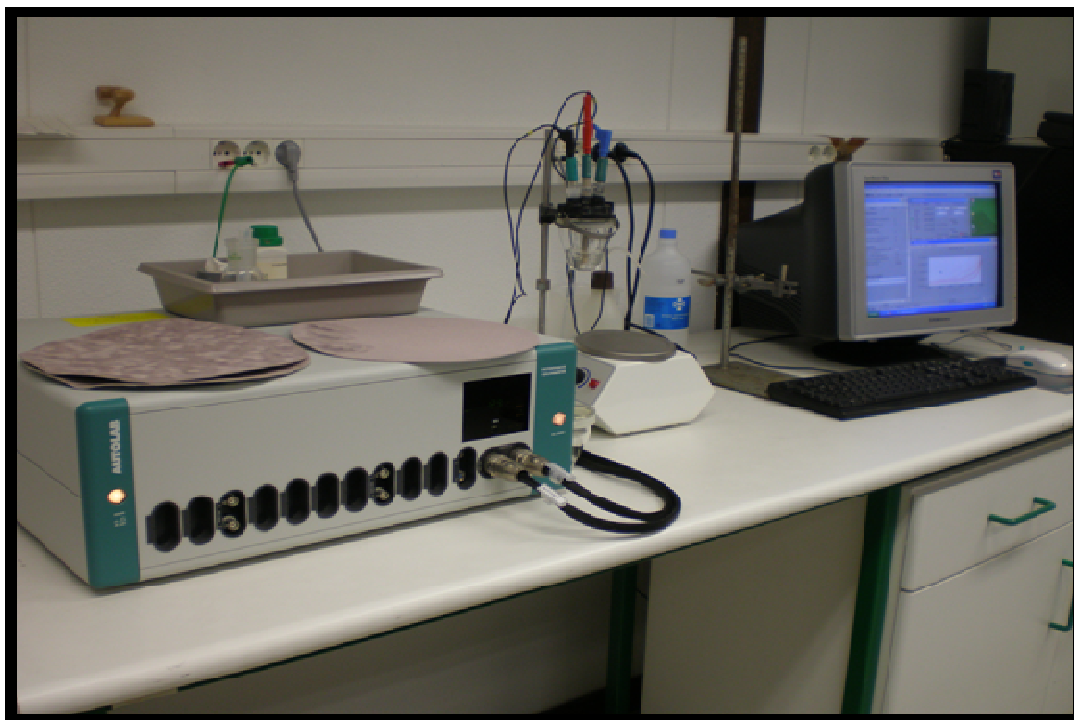
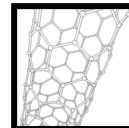


Figura 2.1 - Potenciostato/galvanostato Autolab



A célula electroquímica é constituída por **três** eléctrodos:

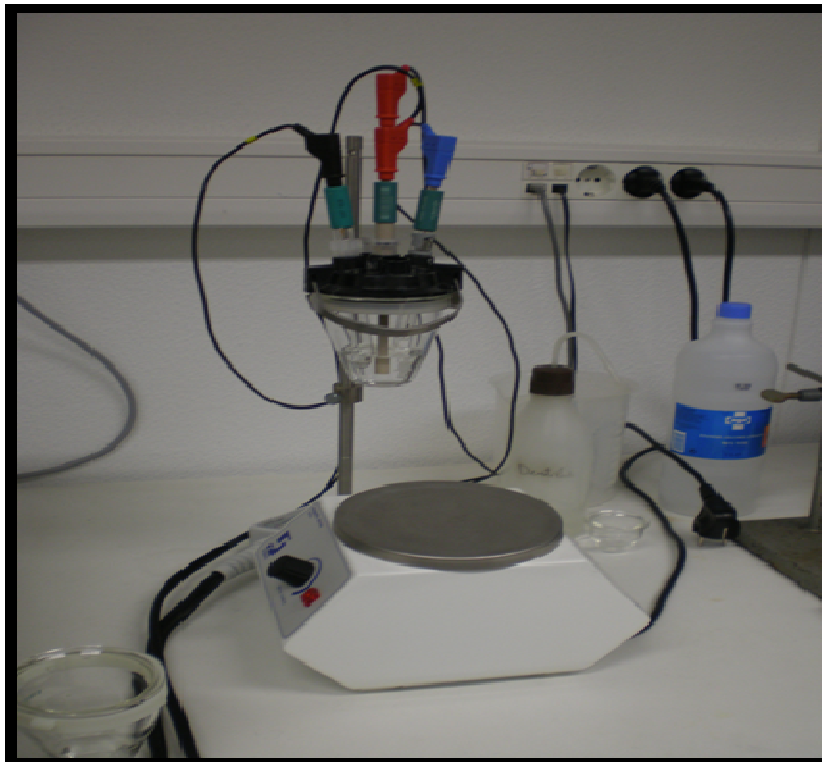
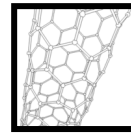


Figura 2.2 - Célula Electroquímica

- **Eléctrodo auxiliar** de platina
- **Eléctrodo de trabalho** de carbono vítreo de diâmetro 3 mm
- **Eléctrodo de referência** de Ag/AgCl (KCl 3M)



2.2. Equipamento e Material

Os materiais utilizados na preparação dos electrólitos, na preparação da solução mãe e na preparação da amostra:

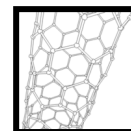
- Pipetas de vidro classe A de 5,00 ml, 10,00 ml, 20,00 ml
- Micropipetas da Gilson de 5,00 ml, 10,00ml, 20,00 ml
- Balões volumétricos classe A de 5,00ml, 10,00 ml e 250,00 ml
- Balança precisa 205 A, Superbal Séries
- Gobelés
- Espátulas
- Varetas de vidro
- Banho de ultra-sons da VWR USC100TH
- Placa de agitação Trade Raypa
- Potenciómetro da marca Crison, Modelo - Basic 20
- Eléctrodo Combinado

2.2.1. Reagentes e Solventes

- Os solventes e reagentes utilizados foram todos de qualidade *pro analysis* ou equivalente.

Reagentes: Ácido clorídrico, acetato de sódio, ácido acético, cloreto de potássio, hidrogenofosfato de potássio, bórax, hidróxido de sódio, anilina, ciprofloxacina, ciclodextrina, nanotubos de carbono.

Solventes: Água Ultra pura, Amostra.



2.3. Estudo do pH

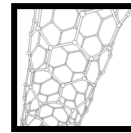
Para o estudo voltamétrico da ciprofloxacina a diferentes pHs foram usadas convenientes quantidades de reagentes e preparadas as diferentes soluções.

Na **tabela 2.1** serão apresentadas, por ordem crescente de pH, as quantidades utilizadas de cada reagente na preparação dos electrólitos.

Tabela 2.1 – Preparação dos electrólitos para pHs diferentes

pH	Diluir em 250 ml de água		
1,25	0,9295 g KCl	+	1,76 ml HCl Conc.
2,00	0,9255 g KCl	+	0,27 ml HCl Conc.
3,00	0,25 g acetato de sódio	+	1,32 ml de ácido acético
4,00	0,9 g acetato de sódio	+	1,05 ml de ácido acético
5,27	2,8 g acetato de sódio	+	0,25 ml de ácido acético
6,02	0,5254 g K_2HPO_3	+	2,9743 g KH_2PO_3
7,06	2,6598 g K_2HPO_3	+	1,3292 g KH_2PO_3
8,12	4,1260 g K_2HPO_3	+	0,1767 g KH_2PO_3
9,17	1,20 g Bórax	+	7,50 ml NaOH 0,1 M
9,97	1,20 g Bórax	+	22,00 ml NaOH 0,1 M
10,93	1,0923 g Na_2HPO_4	+	10,25 ml NaOH 0,1 M
11,94	0,9255 g KCl	+	15,00 ml NaOH 0,2 M

No final das preparações procedeu-se à medição do valor de pH de cada solução.



2.3.1. Estudo do comportamento electroquímico da Ciprofloxacina com o pH:

A primeira etapa do nosso estudo foi avaliar a influência do pH no potencial e na intensidade do pico de oxidação da ciprofloxacina.

Este estudo foi realizado usando a técnica de impulso diferencial cujas condições experimentais foram as seguintes: potencial inicial de -0,2V um potencial final de 1,5V e uma velocidade de varrimento de 5 mv/s.

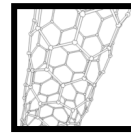
Para cada solução de pH=1,00 até ao pH = 12,00 fez-se o varrimento do branco e depois o varrimento com uma solução de ciprofloxacina de concentração de 1×10^{-4} mol/L (pH= 6,00).

2.3.2. Estudo da modificação do eléctrodo de carbono:

Foram desenvolvidas e testados três eléctrodos com modificações diferentes.

Um dos eléctrodos não tinha nenhuma deposição, um segundo eléctrodo foi mergulhado numa solução de anilina mas sem ciclodextrina, o terceiro eléctrodo possuía anilina, ciclodextrina e nanotubos de carbono.

Para a deposição do filme colocou-se os eléctrodos na célula com a solução que foi preparada para modificação do eléctrodo e fizeram-se 50 varrimentos entre -0,1 e 1,0 V com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s.



2.3.3. Preparação das soluções para a modificação do eléctrodo de carbono

Solução A:

Preparou-se uma solução de ácido sulfúrico 0,2 M a partir da solução comercial.

Transferiu-se 10 ml da solução anterior para um gobelé de 100 ml de seguida adicionou-se 0,05g de anilina e completou-se o volume com água até perfazer 50,00 ml.

Solução B:

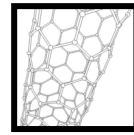
Pesou-se para um balão volumétrico de 10,00ml, 0,2g de β -ciclodextrina e completou-se o volume com a solução A.

Colocou-se esta solução na célula e fez-se 50 varrimentos pelo método da voltametria cíclico com um potencial entre -0,1V e 1,0V e uma velocidade de varrimento de 50mv/seg.

Solução C:

Num gobelé pesou-se 0,02g de β -ciclodextrina e 0,002g de nanotubos e adicionou-se 1,0ml de água.

Colocou-se 6 μ l da solução C em cima do eléctrodo preparado anteriormente. Deixou-se a secar durante 24h.



2.3.4. Estudo do comportamento da Ciprofloxacina no eléctrodo modificado usando a voltametria cíclica:

Usando o pH correspondente ao valor máximo de I_p estudou-se por voltametria cíclica o comportamento electroquímico da ciprofloxacina nas condições experimentais seguintes, usando o eléctrodo modificado com poli anilina, β -ciclodextrina e nanotubos de carbono:

Medição:

Modulação do tempo: 0,05 s

Intervalo de tempo: 0,2 s

Potenciais:

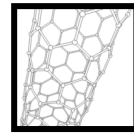
Potencial inicial: -0,2V

Potencial final: 1,5 V

Intervalo do potencial: 0,00105 V

Modulação da amplitude: 0,04995V

O estudo foi realizado utilizando velocidades de varrimento 20mV/s., 60mV / s., 80mV/s., / 100mV/s., 120mV/s.



2.3.5. Estudo da adsorção à superfície do eléctrodo

As condições do eléctrodo modificado para este estudo foram as seguintes:

Pré-tratamento:

Potencial inicial: 0 V

Duração: 0 s

Equilibração do tempo: 5 s

Potenciais:

Potencial inicial: 0 V

Potencial vértice inicial: 0 V

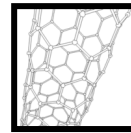
Potencial segundo vértice: 1,5 V

Intervalo do potencial: 0,00244 V

Fizeram-se sucessivos varrimentos na superfície do eléctrodo para limpeza do mesmo.

De seguida fizeram-se varrimentos sucessivos nas mesmas condições com a mesma quantidade de ciprofloxacina sem que houvesse limpeza mecânica entre os vários varrimentos.

Este estudo foi realizado com duas frequências diferentes (50 Hz e 100 Hz).



As condições necessárias para este estudo foram:

Pré-tratamento:

Potencial inicial: 0 V

Duração: 0 s

Deposição do potencial: 0 V

Duração: 0 s

Equilibração do tempo: 5 s

Potenciais:

Potencial inicial: 0 V

Potencial vértice inicial: 0 V

Potencial segundo vértice: 1,5 V

Intervalo do potencial: 0,00105 V

Velocidade de varrimento: 0,051 V

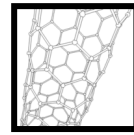
2.3.6. Determinação da ciprofloxacina em amostras de águas superficiais

2.3.6.1. Método da Curva de Calibração

Nesta parte do trabalho foram usadas as condições óptimas definidas anteriormente.

Para o método de calibração absoluta de uma solução mãe de ciprofloxacina de concentração 1×10^{-4} mol/L.

Para a curva de calibração colocou-se 10 ml de solução tampão do pH definido anteriormente, realizou-se primeiro o branco e de seguida adicionou-se 10 μ l de solução de ciprofloxacina fez-se um varrimento e de seguida adicionou-se volumes sucessivos de maneira a obter concentrações diferentes de solução de ciprofloxacina efectuou-se o varrimento de cada um e de seguida traçou-se a curva de calibração representando graficamente a intensidade da corrente em função da concentração de ciprofloxacina.



As condições necessárias para este estudo foram:

Pré-tratamento:

Potencial inicial: 0 V

Duração: 0 s

Deposição do potencial: 0 V

Duração: 0 s

Equilibração do tempo: 5 s

Medição:

Frequência: 100 Hz

Potenciais:

Potencial inicial: 0 V

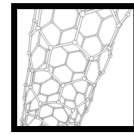
Potencial vértice inicial: 0 V

Potencial segundo vértice: 1,5 V

3.3.6.2. Método da Adição Padrão

A determinação da concentração da amostra foi efectuada usando o método da adição padrão com as águas do rio Douro e rio Leça.

Para a curva de calibração pelo método da adição padrão colocando-se 10 ml de água do rio Douro e com o pH definido anteriormente, efectuando-se primeiro o branco e de seguida adicionando-se 10 μ l de solução de ciprofloxacina fez-se o varrimento e de seguida adicionou-se diferentes volumes de solução de ciprofloxacina na célula fez-se o varrimento de cada um e de seguida traçou-se a curva de calibração.



As condições necessárias para este estudo foram:

Pré-tratamento:

Potencial inicial: 0 V

Duração: 0 s

Deposição do potencial: 0 V

Duração: 0 s

Equilibração do tempo: 5 s

Medição:

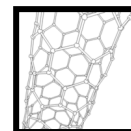
Frequência: 100 Hz

Potenciais:

Potencial inicial: 0 V

Potencial vértice inicial: 0 V

Potencial segundo vértice: 1,5 V



3. Resultados Experimentais e Discussão

3.1 Estudo do comportamento da ciprofloxacina com o pH usando o eléctrodo de carbono vítreo

O comportamento electroquímico da ciprofloxacina com a variação do pH foi estudado para um intervalo de valores compreendidos entre 1,25 e 11,94 unidades de pH utilizando-se o método da voltametria de impulso diferencial com uma velocidade de varrimento de 5 mV/s (Tabela 3.1, Figura 3.1).

Na **tabela 3.1** serão apresentadas os vários resultados obtidos no estudo do pH.

Tabela 3.1- Valores do potencial e da intensidade da corrente para diferentes pHs

pH	Potencial	Intensidade de	Potencial	Intensidade de
	(V)	corrente (A)	(V)	de
	Pico 1	Pico 1	Pico 1	Corrente (A) Pico 1
3,00	1,078	$2,20 \times 10^{-7}$	1,206	$3,36 \times 10^{-8}$
4,00	1,041	$1,07 \times 10^{-6}$	1,165	$1,68 \times 10^{-8}$
6,00	0,917	$3,16 \times 10^{-6}$	1,062	$4,77 \times 10^{-7}$
7,00	0,864	$1,29 \times 10^{-6}$	1,008	$4,86 \times 10^{-7}$
9,00	-----	-----	-----	-----

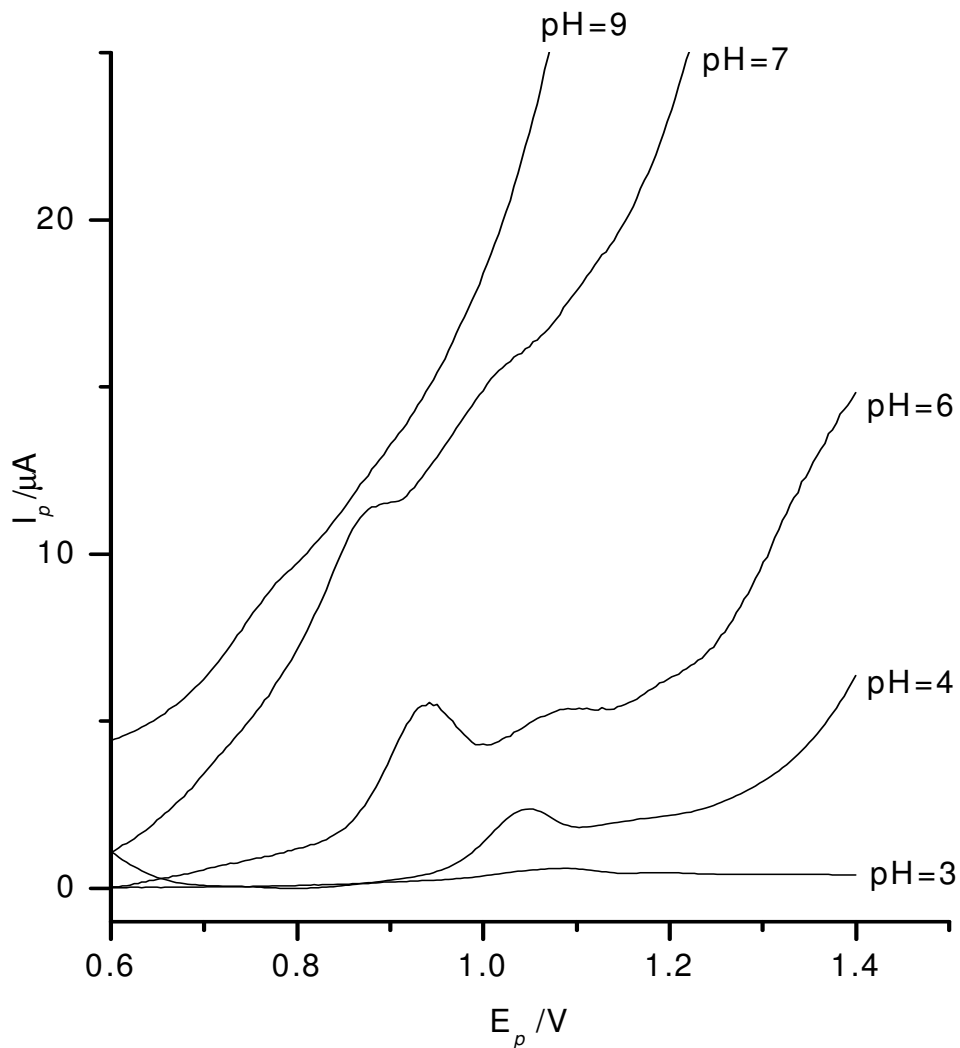
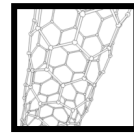
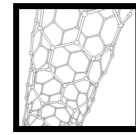


Figura 3.1- Voltamograma de impulso de diferencial de solução de ciprofloxacina 1×10^{-4} mol/l em diferentes electrólitos.

A partir do estudo do pH efectuado pode verificar-se que a máxima intensidade da corrente é para o pH=6,00 sendo nesse pH onde o sinal é máximo, assim foi esse o pH escolhido para o estudo quantitativo da ciprofloxacina.



3.2 Estudo do comportamento da ciprofloxacina nos diferentes eléctrodos

Por voltametria de impulso diferencial compara-se a resposta dos diferentes eléctrodos para uma solução de ciprofloxacina de concentrações 1×10^{-4} mol/l.

Na figura 3.2 observa-se os voltamogramas obtidos para os diferentes eléctrodos.

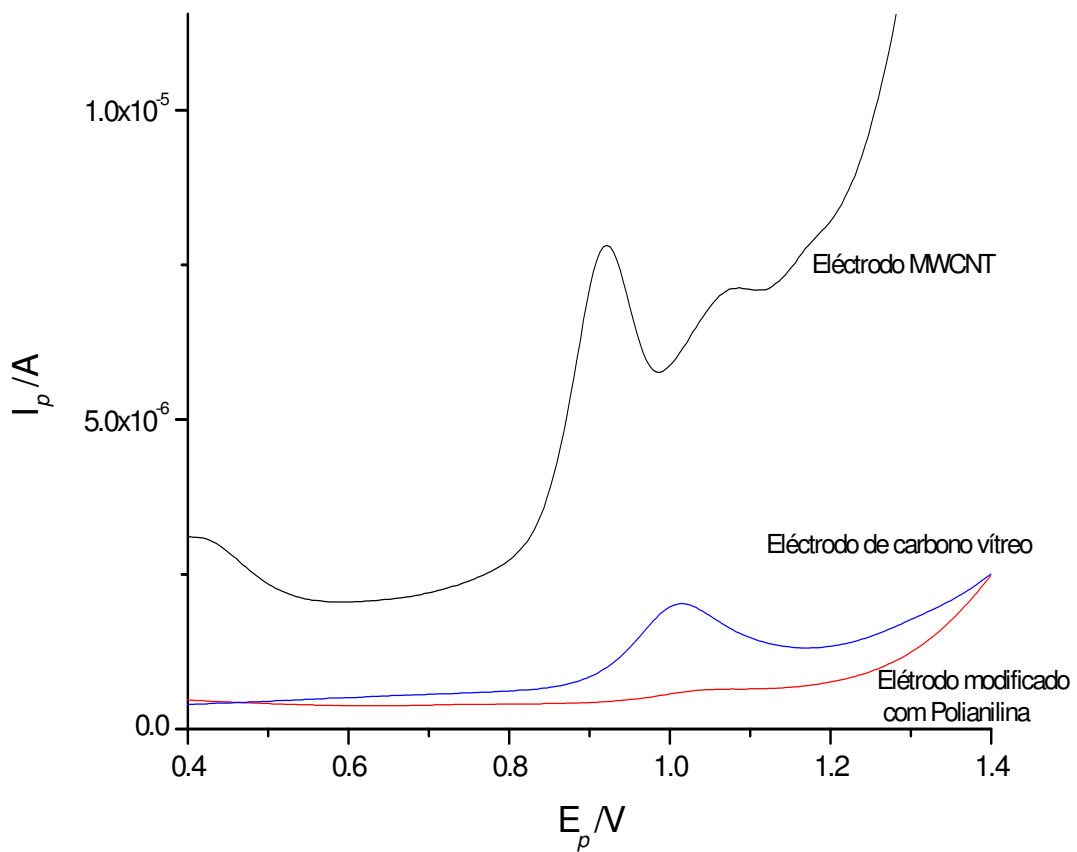
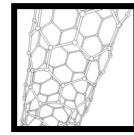


Figura 3.2 - Voltamograma dos três eléctrodos estudados para uma solução de ciprofloxacina de concentração 1×10^{-4} mol/l, com uma velocidade de varrimento 5 mV/s .



De acordo com a análise do gráfico é possível observar um aumento da intensidade da corrente de pico para o eléctrodo modificado com anilina, β -ciclodextrina e nanotubos.

Assim todos os estudos subsequentes foram efectuados utilizando o eléctrodo modificado.

3.3 Estudo da voltametria cíclica

Este estudo em voltametria cíclica foi efectuado com o objectivo de analisar a reversibilidade do processo de oxidação e obter as informações sobre o modo como o processo é controlado.

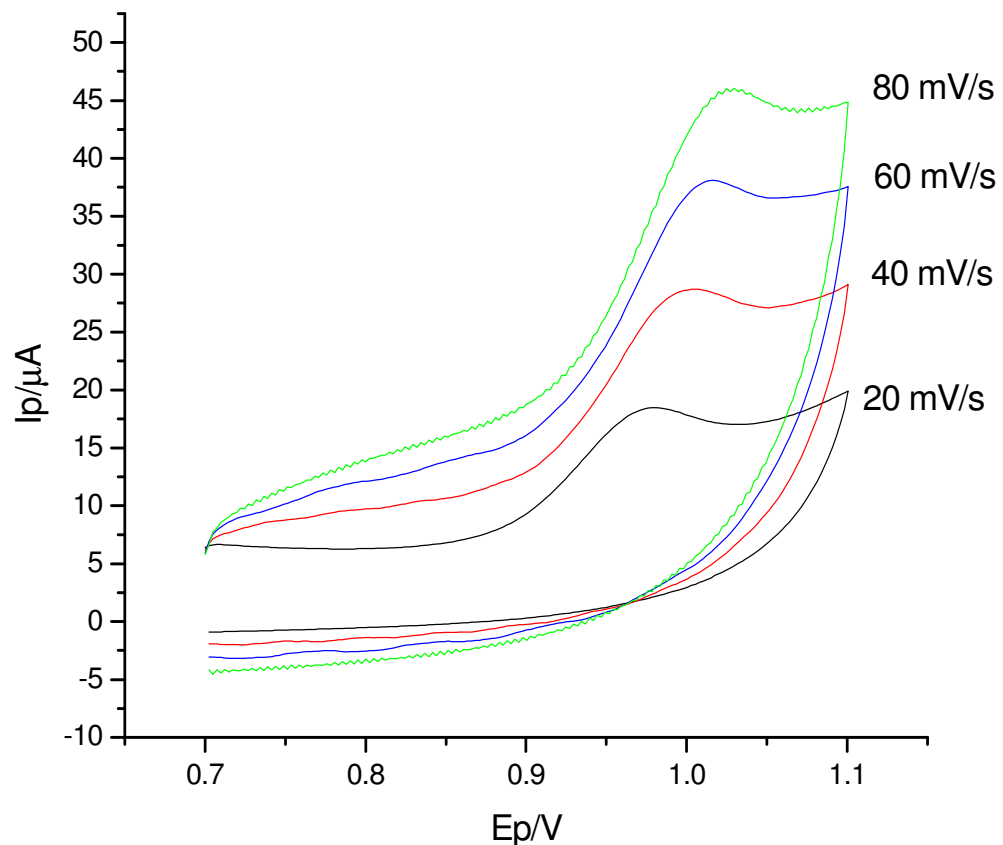
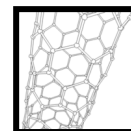


Figura 3.3 - Voltamograma cíclica a diferentes velocidades de varrimento para a solução padrão de ciprofloxacina com 1×10^{-4} mol/l.



O estudo efectuado com as diferentes velocidades de varrimento permitiu verificar que o processo de oxidação da ciprofloxacina é irreversível pois não se observa pico no sentido inverso.

3.4 Curva de Calibração

Antes de se proceder à quantificação da concentração na água do rio Douro e do rio Leça, relacionou-se o I_p em função da concentração, tendo-se elaborado para o efeito uma curva de calibração.

Na tabela 3.2 encontram-se os valores obtidos para a construção da curva de calibração com o eléctrodo modificado.

Tabela 3.2- Construção da curva de calibração para o eléctrodo modificado

Padrão	Volume adicionado (μ l)	I_p (A)	Concentração (mol/dm^3)
1	5,00	$2,40 \times 10^{-7}$	$5,00 \times 10^{-6}$
2	15,00	$2,74 \times 10^{-6}$	$1,99 \times 10^{-5}$
3	25,00	$4,33 \times 10^{-6}$	$3,98 \times 10^{-5}$
4	45,00	$5,62 \times 10^{-6}$	$5,96 \times 10^{-5}$
5	65,00	$7,88 \times 10^{-6}$	$7,94 \times 10^{-5}$

Dos resultados obtidos construiu-se a curva de calibração

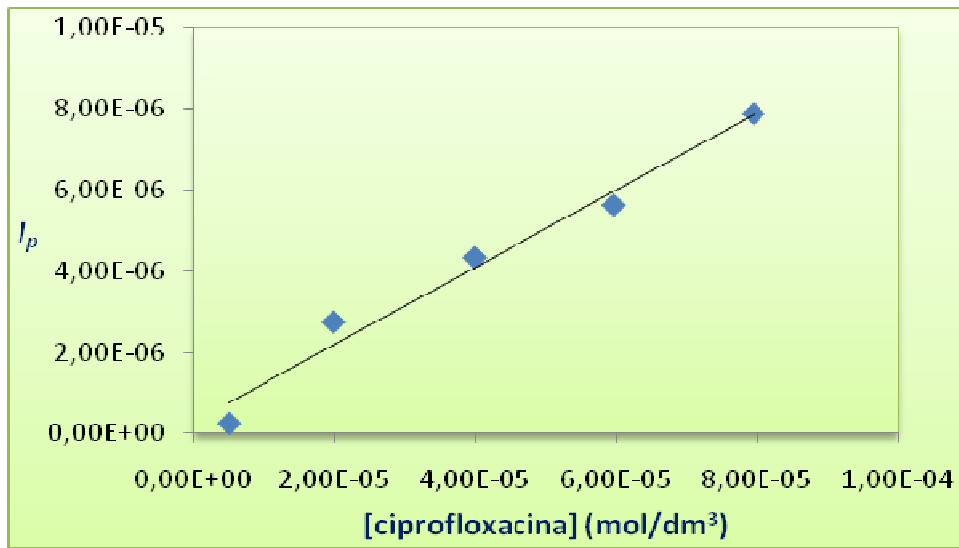
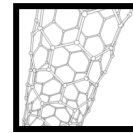


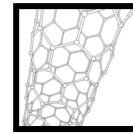
Figura 3.4 - Curva de calibração para o eléctrodo modificado

A partir da curva de calibração traçou-se a recta da regressão linear com a qual se determinou as concentrações das amostras da água.

Pela equação da recta de calibração dada por $y = 0,0957x + 3E-07$ com $r^2=0,99$ calcula-se as concentrações para a água do rio **Douro**:

Tabela 3.3- Valores de I_p e concentração para a água do rio **Douro**

Amostra	Volume adicionado (μ l)	I_p (A)
1	100,00	$1,17 \times 10^{-6}$
2	600,00	$4,17 \times 10^{-6}$
3	1100,00	$5,67 \times 10^{-6}$



Efectuou-se três níveis de concentração relativamente, à zona de linearidade da curva de calibração.

De seguida determinou-se os valores da ciprofloxacina nas águas do rio Douro.

$$C_1 = (1,17 \times 10^{-6} - 3,0 \times 10^{-7}) / 0,0957$$

$$C_1 = 9,091 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

$$C_2 = (4,17 \times 10^{-6} - 3,0 \times 10^{-7}) / 0,0957$$

$$C_2 = 4,044 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$C_3 = (5,67 \times 10^{-6} - 3,0 \times 10^{-7}) / 0,0957$$

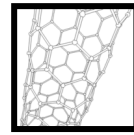
$$C_3 = 5,611 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

De igual modo efectuou-se o estudo da ciprofloxacina na água do rio Leça.

Tabela 3.4- Valores de I_p e concentração para a água do **rio Leça**

Amostra	Volume adicionado (μl)	I_p (A)
1	100,00	$1,19 \times 10^{-6}$
2	600,00	$4,25 \times 10^{-6}$
3	1100,00	$5,75 \times 10^{-6}$

A partir da curva de calibração traçou-se a recta da regressão linear com a qual se determinou as concentrações das amostras da água.



Pela equação $y = 0,0957x + 3 \times 10^{-7}$ com $r^2=0,99$ calcula-se as concentrações para a água do rio Leça:

$$C_1 = (1,19 \times 10^{-6} - 3,0 \times 10^{-7}) / 0,0957$$

$$C_1 = 9,300 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

$$C_2 = (4,25 \times 10^{-6} - 3,0 \times 10^{-7}) / 0,0957$$

$$C_2 = 4,127 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$C_3 = (5,75 \times 10^{-6} - 3,0 \times 10^{-7}) / 0,0957$$

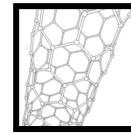
$$C_3 = 5,695 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Foi efectuada a comparação das duas águas do rio para os valores encontrados assim como a respectiva % de recuperação.

Tabela 3.5- Comparação das concentrações teóricas e das amostras dos rios Douro e Leça para os níveis de concentração $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ e $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ respectivamente

Concentração (mol/dm ³)	Concentração amostra	Concentração amostra	% Recuperação	% Recuperação
	Rio Douro (mol/dm ³)	Rio Leça (mol/dm ³)	Rio Douro	Rio Leça
$9,90 \times 10^{-6}$	$9,091 \times 10^{-6}$	$9,300 \times 10^{-6}$	91,8%	93,9%
$5,66 \times 10^{-5}$	$4,044 \times 10^{-5}$	$4,127 \times 10^{-5}$	71,4%	72,9%

$$\% \text{ Recuperação} = C_{\text{amostra}} / C_{\text{Teórica}} * 100$$



Com o objectivo de verificar a reprodutibilidade do estudo do eléctrodo foi traçada outra curva de calibração.

Tabela 3.6- Construção da curva de calibração para o mesmo eléctrodo modificado após 10 dias da sua execução

Padrão	Volume adicionado (μl)	I_p (A)	Concentração (mol/dm^3)
1	5,00	$1,36 \times 10^{-7}$	$5,00 \times 10^{-6}$
2	15,00	$1,80 \times 10^{-7}$	$9,99 \times 10^{-6}$
3	25,00	$4,03 \times 10^{-6}$	$3,98 \times 10^{-5}$
4	45,00	$5,06 \times 10^{-6}$	$5,96 \times 10^{-5}$

A partir dos valores anteriores foi possível construir a curva de calibração do I_p em função da concentração de ciprofloxacina.

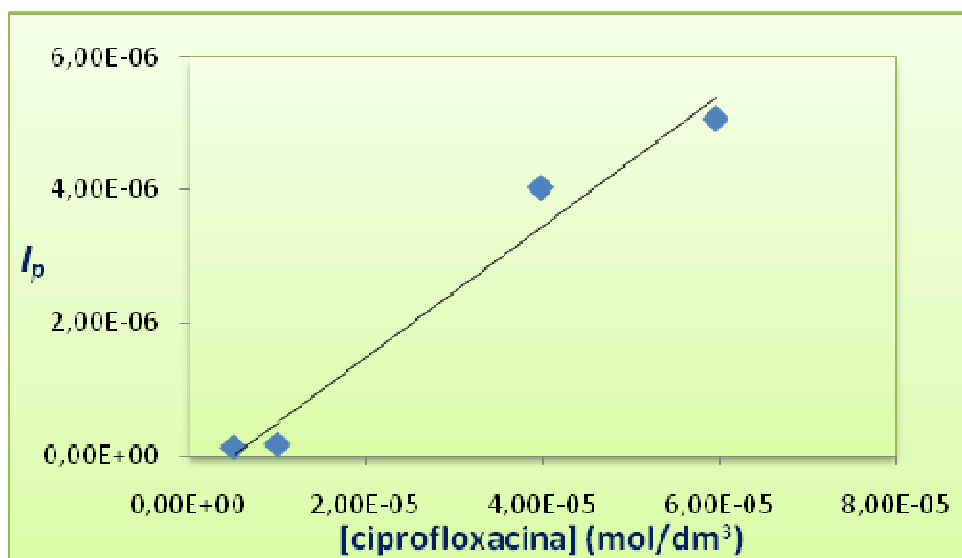
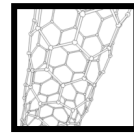


Figura 3.5- Curva de calibração para o eléctrodo modificado



Verificou-se que ao fim de 10 dias a recta encontrada não diferia significativamente, da encontrada anteriormente.

A partir da curva de calibração traçou-se a recta da regressão linear com a qual se determinou as concentrações das amostras da água.

Pela equação da recta de calibração dada por $y = 0,0882x - 6E-07$ com $r^2=0,9$.

Com o objectivo de verificar os resultados anteriores determinaram-se as concentrações para a água do rio Douro e do rio Leça ao final de 10 dias.

Tabela 3.7- Valores de I_p e concentração para a água do **rio Douro**

Amostra	Volume adicionado (μ l)	I_p (A)
1	100,00	$1,38 \times 10^{-6}$
2	600,00	$4,42 \times 10^{-6}$
3	1100,00	$5,96 \times 10^{-6}$

Calculo das concentrações para a água do rio **Douro**:

$$C_1 = (1,38 \times 10^{-6} + 6,0 \times 10^{-7}) / 0,0882$$

$$C_1 = 1,914 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$C_2 = (4,42 \times 10^{-6} + 6,0 \times 10^{-7}) / 0,0882$$

$$C_2 = 5,010 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$C_3 = (5,96 \times 10^{-6} + 6,0 \times 10^{-7}) / 0,0882$$

$$C_3 = 6,578 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

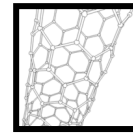


Tabela 3.8- Valores de I_p e concentração para a água do **rio Leça**

Amostra	Volume adicionado (μl)	I_p (A)
1	100,00	$1,62 \times 10^{-6}$
2	600,00	$4,46 \times 10^{-6}$
3	1100,00	$4,37 \times 10^{-6}$

A partir da curva de calibração traçou-se a recta da regressão linear com a qual se determinou as concentrações das amostras da água.

$$C_1 = (1,62 \times 10^{-6} + 6,0 \times 10^{-7}) / 0,0882$$

$$C_1 = 2,159 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$C_2 = (4,46 \times 10^{-6} + 6,0 \times 10^{-7}) / 0,0882$$

$$C_2 = 5,051 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$C_3 = (5,37 \times 10^{-6} + 6,0 \times 10^{-7}) / 0,0882$$

$$C_3 = 4,959 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Com estes resultados foram calculou-se as percentagens de recuperação para as águas do rio Douro e Leça.

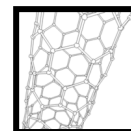


Tabela 3.9- Comparação das concentrações teóricas e das amostras dos rios Douro e Leça para os níveis de concentração $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

Concentração (mol/dm ³)	Concentração amostra Rio Douro (mol/dm ³)	Concentração amostra Rio Leça (mol/dm ³)	% Recuperação Rio Douro	% Recuperação Rio Leça
$5,66 \times 10^{-5}$	$5,010 \times 10^{-5}$	$5,051 \times 10^{-5}$	104,5%	105,3%

$$\% \text{ Recuperação} = C_{\text{amostra}} / C_{\text{Teórica}} * 100$$

Com o intuito de continuar a estudar os resultados obtidos nos vários dias para as concentrações da água do rio Leça e do rio Douro modificou-se novamente o eléctrodo e traçou-se a respectiva curva de calibração.

Tabela 3.10- Construção da curva de calibração para o eléctrodo modificado

Padrão	Volume adicionado (μl)	I_p (A)	Concentração (mol/dm ³)
1	5,00	$1,94 \times 10^{-7}$	$5,00 \times 10^{-6}$
2	15,00	$9,25 \times 10^{-7}$	$9,99 \times 10^{-6}$
3	25,00	$2,64 \times 10^{-6}$	$1,99 \times 10^{-5}$
4	45,00	$4,29 \times 10^{-6}$	$3,98 \times 10^{-5}$

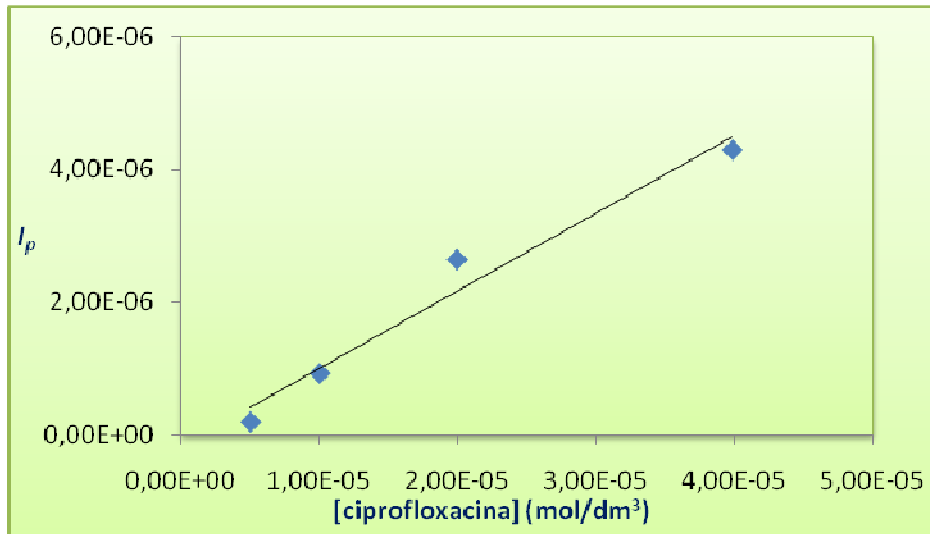
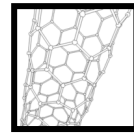


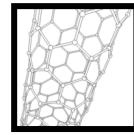
Figura 3.6- Curva de calibração para o eléctrodo modificado

A partir da curva de calibração traçou-se a recta da regressão linear com a qual se determinou as concentrações das amostras da água.

Pela equação da recta de calibração dada por $y = 0,1171x - 2 \times 10^{-7}$ com $r^2=0,98$.

Tabela 3.11- Valores de *I_p* e concentração para a água do rio Douro

Amostra	Volume adicionado (µl)	<i>I_p</i> (A)
1	100,00	$1,63 \times 10^{-6}$
2	400,00	$3,92 \times 10^{-6}$
3	700,00	$6,05 \times 10^{-6}$



Calculou-se as concentrações para a água do rio **Douro**:

$$C_1 = (1,63 \times 10^{-6} + 2,0 \times 10^{-7}) / 0,1171$$

$$C_1 = 1,563 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$C_2 = (3,92 \times 10^{-6} - 2,0 \times 10^{-7}) / 0,1171$$

$$C_2 = 3,518 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$C_3 = (6,05 \times 10^{-6} - 2,0 \times 10^{-7}) / 0,1171$$

$$C_3 = 5,337 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Tabela 3.12- Valores de I_p e concentração para a água do rio **Leça**

Amostra	Volume adicionado (μ l)	I_p (A)
1	100,00	$2,98 \times 10^{-6}$
2	400,00	$3,16 \times 10^{-6}$
3	700,00	$4,11 \times 10^{-6}$

Calculou-se as concentrações para a água do rio Leça utilizando a curva de calibração obtida anteriormente:

$$C_1 = (2,98 \times 10^{-6} + 2,0 \times 10^{-7}) / 0,1171$$

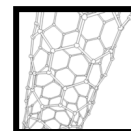
$$C_1 = 2,639 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$C_2 = (3,16 \times 10^{-6} + 2,0 \times 10^{-7}) / 0,1171$$

$$C_2 = 2,869 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$C_3 = (4,11 \times 10^{-6} + 2,0 \times 10^{-7}) / 0,1171$$

$$C_3 = 3,681 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$



Foi calculado de seguida as percentagens de recuperação para a água do rio Douro e do rio Leça para dois níveis de concentração.

Tabela 3.13 - Comparação das concentrações teóricas e das amostras dos rios Douro e Leça para os níveis de concentração $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ e $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ respectivamente

Concentração Teórica (mol/dm ³)	Concentração amostra	Concentração amostra	% Recuperação	% Recuperação
	Rio Douro (mol/dm ³)	Rio Leça (mol/dm ³)	Rio Douro	Rio Leça
$3,85 \times 10^{-5}$	$3,518 \times 10^{-5}$	$2,869 \times 10^{-5}$	91,4%	74,5%
$6,54 \times 10^{-5}$	$5,337 \times 10^{-5}$	$3,681 \times 10^{-5}$	81,6%	56,3%

$$\% \text{ Recuperação} = C_{\text{amostra}} / C_{\text{Teórica}} * 100$$

Com o intuito de continuar a estudar os resultados obtidos nos vários dias para as concentrações da água do rio Leça e do rio Douro modificou-se novamente o eléctrodo e traçou-se a respectiva curva de calibração.

Tabela 3.14- Construção da curva de calibração para o eléctrodo modificado

Padrão	Volume adicionado (μl)	I_p (A)	Concentração (mol/dm ³)
1	5,00	$7,54 \times 10^{-7}$	$9,99 \times 10^{-6}$
2	15,00	$1,47 \times 10^{-6}$	$1,99 \times 10^{-5}$
3	25,00	$2,72 \times 10^{-6}$	$3,98 \times 10^{-5}$
4	45,00	$4,03 \times 10^{-6}$	$5,96 \times 10^{-5}$

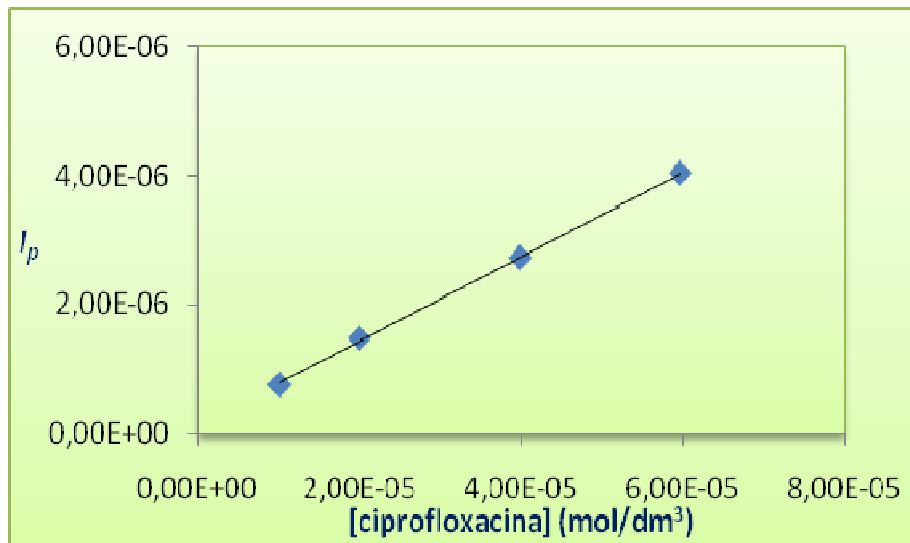
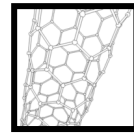


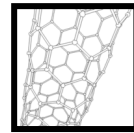
Figura 3.7- Curva de calibração para o eléctrodo modificado

A partir da curva de calibração traçou-se a recta da regressão linear com a qual se determinou as concentrações das amostras da água.

Pela equação da recta de calibração dada por $Y=0,0655 * X + 1,0*10^{-7}$ com $r^2=0,99$.

Tabela 3.15- Valores de IP e concentração para a água do rio Douro

Amostra	VOLUME adicionado (µl)	<i>I_p</i> (A)
1	150,00	$9,53 \times 10^{-7}$
2	400,00	$3,23 \times 10^{-6}$
3	650,00	$2,98 \times 10^{-6}$



Calcula-se as concentrações para a água do rio **Douro**:

$$C_1 = (9,53 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-7}) / 0,0655$$

$$C_1 = 1,302 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$C_2 = (3,23 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-7}) / 0,0655$$

$$C_2 = 4,779 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$C_3 = (2,98 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-7}) / 0,0655$$

$$C_3 = 7,397 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Tabela 3.16- Valores de IP e concentração para a água do rio **Leça**

Amostra	Volume adicionado (μ l)	I_p (A)
1	150,00	$1,75 \times 10^{-6}$
2	400,00	$1,91 \times 10^{-6}$
3	650,00	$2,68 \times 10^{-6}$

Pela equação $Y = 0,0655 \times X + 1,0 \times 10^{-7}$ com $r^2 = 0,99$ calcula-se as concentrações para a água do rio Leça:

$$C_1 = (1,75 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-7}) / 0,0655$$

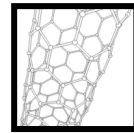
$$C_1 = 2,519 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$C_2 = (1,91 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-7}) / 0,0655$$

$$C_2 = 2,763 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$C_3 = (2,68 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-7}) / 0,0655$$

$$C_3 = 3,939 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

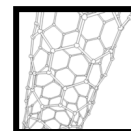


Da mesma forma que nos resultados anteriores determinou-se a percentagem de recuperação para esta curva, nas águas do rio Douro e do rio Leça.

Tabela 3.17- Comparação das concentrações teóricas e das amostras dos rios Douro e Leça

Concentração (mol/dm ³)	Concentração amostra	Concentração amostra	% Recuperação	% Recuperação
	Rio Douro (mol/dm ³)	Rio Leça (mol/dm ³)	Rio Douro	Rio Leça
1,48x10 ⁻⁵	1,302x10 ⁻⁵	2,519x10 ⁻⁵	88,0%	-----
3,85x10 ⁻⁵	4,779x10 ⁻⁵	2,763x10 ⁻⁵	-----	71,8%
6,10x10 ⁻⁵	4,397x10 ⁻⁵	3,939x10 ⁻⁵	72,1%	64,6%

$$\% \text{ Recuperação} = C_{\text{amostra}} / C_{\text{Teórica}} * 100$$



3.5 Curva de Calibração usando o Método da Adição Padrão

Para além de se efectuar a curva da calibração também foi realizado o método da adição padrão.

Colocou-se 650,00 μl de amostra com 10,00 ml de solução tampão e de seguida foram adicionadas quantidades crescentes de ciprofloxacina.

A curva de calibração seguinte refere-se apenas à água do rio Douro.

Tabela 3.18- Construção da curva de calibração para o eléctrodo modificado pelo método da adição padrão

Padrão	Volume adicionado (μl)	I_p (A)	Concentração (mol/dm^3)
1	0,00	$2,34 \times 10^{-6}$	$6,5 \times 10^{-5}$
2	10,00	$4,53 \times 10^{-6}$	$9,99 \times 10^{-6}$
3	20,00	$4,85 \times 10^{-6}$	$1,99 \times 10^{-5}$
4	40,00	$6,22 \times 10^{-6}$	$3,98 \times 10^{-5}$

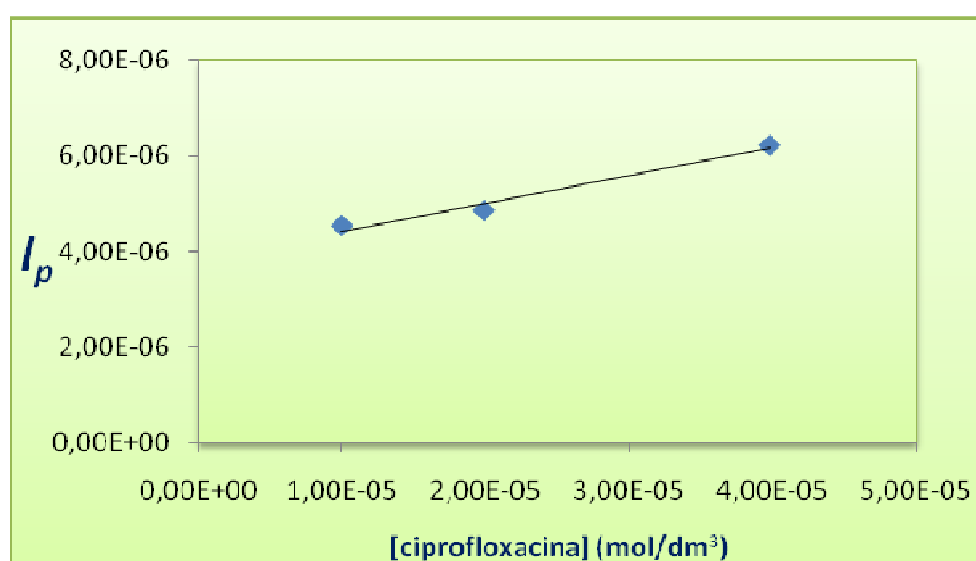
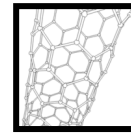


Figura 3.8- Curva de calibração para o eléctrodo modificado



Para este gráfico obtêm-se uma recta de calibração de $y = 0,0584 \cdot X + 4 \cdot 10^{-6}$ $R^2 = 0,98$, foram utilizados três pontos pois eram aqueles que se obtinham um melhor ajuste da recta.

A partir da curva traçada pelo método da adição padrão calculou-se o valor da concentração na amostra a partir da equação anterior para $I_p=0$ e substituindo na equação vem que $C_0 = 6,84932E-05 \text{ mol/dm}^3$

A percentagem de recuperação obtida foi de **98,97%**.

O valor da concentração encontra-se muito próximo do valor esperado **6,5E-05 mol/dm³**.

A curva de calibração seguinte refere-se apenas à água do rio Leça pelo método da adição padrão.

Tabela 3.19- Construção da curva de calibração para o eléctrodo modificado utilizando o método da adição padrão para a água do rio **Leça**

Padrão	Volume adicionado (μl)	I_p (A)	Concentração (mol/dm^3)
1	0,00	$4,30 \times 10^{-6}$	$6,5 \times 10^{-5}$
2	10,00	$5,61 \times 10^{-6}$	$9,99 \times 10^{-6}$
3	20,00	$8,70 \times 10^{-6}$	$3,98 \times 10^{-5}$
4	40,00	$1,03 \times 10^{-5}$	$5,96 \times 10^{-5}$
5	60,00	$1,15 \times 10^{-5}$	$7,94 \times 10^{-5}$

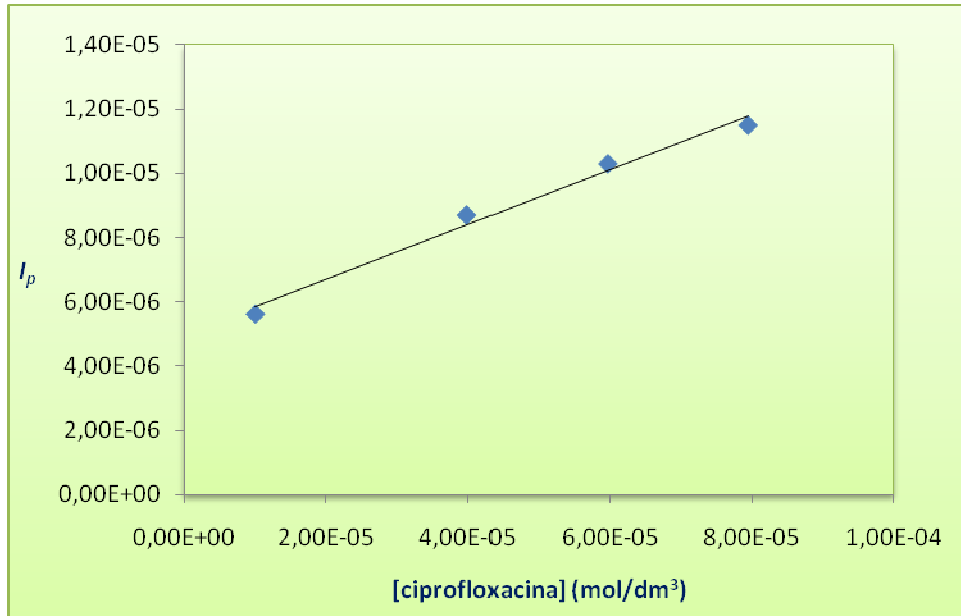
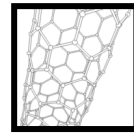
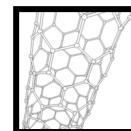


Figura 3.9- Curva de calibração para o eléctrodo modificado

Para este gráfico obtêm-se uma recta de calibração de $y = 0,0855 \cdot X + 5 \times 10^{-6}$
 $R^2 = 0,99$

A partir da curva traçada pelo método da adição padrão calculou-se o valor da concentração na amostra a partir da equação anterior para $I_p=0$ e substituindo na equação vem que $C_0 = 5,8479 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

Este valor encontra-se muito próximo da concentração esperada $C = 6,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ e uma percentagem de recuperação de **89,97%**.



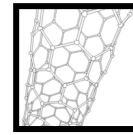
Depois de realizadas todas as determinações e calculados todos os valores de recuperação, pode resumir-se na tabela seguinte, todas as percentagens de recuperação assim, como o respectivo erro e desvio padrão associado.

Tabela 3.20- Valores médios das percentagens de recuperação para o rio Leça e para o rio Douro para diferentes níveis de concentração.

Nível de concentração	% Recuperação		Média da % recuperação	
	Rio Douro	Rio Leça	Rio Douro	Rio Leça
$1,0 \times 10^{-5}$	91,8%	93,9%	89,9%	93,9%
	88,0%		+ - 0,23	
$4,0 \times 10^{-5}$	91,4%	74,5%	91,4%	73,15%
		71,8%		+ - 0,23
$6,0 \times 10^{-5}$	71,4%	72,9%	82,4%	74,77%
	72,1%	56,3%		
	81,6%	64,6%	+ - 0,23	+ - 0,23

Tabela 3.21- Valores das percentagens de recuperação para o rio Leça e para o rio Douro pelo método da adição padrão.

% Recuperação	% Recuperação
Rio Douro	Rio Leça
98,97	89,97



4. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

No estudo do comportamento da ciprofloxacina com a variação do pH observou-se que os valores de I_p tendem a aumentar até o pH 6,00 começando a decrescer a partir daí, por isso o pH óptimo foi o pH 6,00 pois foi onde se observou uma intensidade de pico mais elevada observando-se um decrescimento de sinal para pH mais elevado.

Neste trabalho procedeu-se ao estudo do antibiótico ciprofloxacina por técnica electroquímica, utilizando um pH=6,00 com o objectivo de quantificar a ciprofloxacina em eléctrodos preparados, um dos eléctrodos não tinha nenhuma deposição, um segundo eléctrodo foi mergulhado numa solução de poli anilina mas sem ciclodextrina, o terceiro eléctrodo possuía poli anilina, ciclo dextrina e nanotubos de carbono, depois de optimizado por encapsulação, efectuou-se a determinação da concentração de ciprofloxacina em águas do rio Douro e do rio Leça.

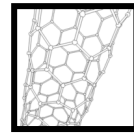
Esta determinação foi realizada por métodos electroquímicos (voltametria de de impulso diferencial e voltametria cíclica).

Os estudos efectuados por voltametria cíclica mostraram que a reacção de oxidação da ciprofloxacina é irreversível, uma vez que não se observa pico na inversão do varrimento, sendo verificado que isto acontece para vários valores de potenciais.

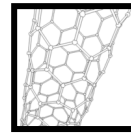
Foi também estudado o comportamento da ciprofloxacina em voltametria cíclica para diferentes eléctrodos, constatando-se que em termos de sensibilidade a modificação com nanotubos apresenta melhores resultados.

Actualmente, existe preocupação com a presença de fármacos em ambientes aquáticos e quais os possíveis impactos ambientais.

A literatura mostra que vários pesquisadores, em todo o mundo, detectaram muitos desses fármacos residuais em águas naturais e em efluentes de ETEs.

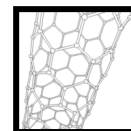


O monitoramento da eficiência de remoção desses fármacos pelos processos convencionais de tratamento de efluentes domésticos das ETEs é de grande importância pois, no futuro, podem ser necessárias adaptações, ou mesmo implantar outros processos de tratamento que complementem a remoção adequada desses fármacos.



5. Bibliografia

- [1]. Skoog, D.A., West, D.M. e Holler, J.F., "Fundamentals of Analytical Chemistry", 6th ed., Saunders College Publishing, 1992, Philadelphia.
- [2]. Skoog, D. A. e Leary, J.J., "Principles of Instrumental Analysis", 4th ed., Saunders College Publishing, 1992, Philadelphia.
- [3]. Christian, Gary D., " Analytical Chemistry", 4th ed., John Wiley & Sons, 1986, New York.
- [4] Kolthoff, I.M. e Lingane, J.J., "Polarography", Vol. I and Vol. II, 2nd ed., Interscience Publishers, 1965, New York.
- [5] Vogel, "Análise Inorgânica Quantitativa", 4^a ed., Editora Guanabara Dois S.A., 1981, Rio de Janeiro.
- [6] Bond, A.M., "Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry", Marcell Dekker, Inc., 1980, New York.
- [7]http://europa.eu.int/comm/research/leaflets/nanotechnology/index_pt.html acedido em Maio 2009
- [8] <http://quimicanova.s bq.org.br/qn/qnol/2000/vol23n6/13.pdf> acedido em Maio 2009
- [9].<http://www.uff.br/sbqriouff/Arquivos%20link/Resumos/P009%20112%20resumo%20P85%20c.pdf>
- [10].http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422009000500029&lng=pt&nrm=1&tlng=pt
- [11] <http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/acesoConteudo.php?nrseqoco=13344>
- [12] Ferreira, o. P., Alves, o. L., Macedo, j. D. S., Gimenez, i. D. F., Barreto- cyclic Voltammetry,
- [13] <http://www.gerbras.com.br/produtos/cycloazelon.asp>, acedido em Maio 2009
- [14]<http://www.docstoc.com/docs/3180326/seccion-v-capitulo-quimioterapicos-sulfonamidas-nitrofuranos-derivados-de-la-naftiridina>
- [15] <http://www.ufpe.br/utihc/quino.htm>, acedido em Maio 2009



[16]http://www.medcenter.com/Medscape/content.aspx?LangType=1046&menu_id=513&id=3413

[17] “*Molecule of the Month- Ciprofloxacin.HCl.*” March 2003. <http://www.pioninc.com/molecules/ciprofloxacin1.pdf>

[18] <http://www.pion-inc.com/molecule.htm> for monthly publications that will include pKa, Log P, Log D, Solubility, and Perm

[19]Ciprofloxacin-Protected Gold Nanoparticles Renjis T. Tom,^{†,‡} V. Suryanarayanan,^{†,‡} P. Ganapati Reddy,[†] S. Baskaran,[†] and T. Pradeep*,^{†,‡} *Department of Chemistry and Regional Sophisticated Instrumentation Centre, Indian Institute of Technology Madras, Chennai 600 036, 2003*

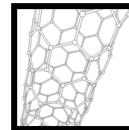
[20]A study on silver nanoparticles-sensitized fluorescence and second-order scattering of the complexes of Tb(III) with ciprofloxacin and its applications Hui Chun Zhao*, Fen Ding, Xiaoli Wang, Hefeng Ju, Aiyun Li, Lin Pei Jin -*Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, PR China- 2007*

[21]Ciprofloxacin-encapsulated poly(dl-lactide-co-glycolide) nanoparticles and its antibacterial activity _Young-II Jeong _26 February 2007; received in revised form 30 October 2007; 2007

[22] Química Nova, L. S., Eco materiais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para protecção ambiental

[23] Carlos Eduardo R. de Paula (PG)* (carloscase11@yahoo.com.br), Vanessa G. K. Almeida (PG), João, Vitor F. Oliveira (PG), Ricardo J. Cassella (PQ).

[24] Calamari, d.; zuccato, e.; castiglione, s.; bagnati, r.;fanelli, r. Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy. *Environmental Science & Technology*, v. 37, n. 7,p.1241-1248, 2003, Overarching Issues and Overview, in *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environmet: Scientific and Regulatory Issues. Symposium Series 791; American Chem. 2-38, 2001.*



Para além das referências citadas foram feitas outras consultas.

L. S., Eco materiais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para protecção ambiental. **Química Nova**,

Ivaska, A., Lewenstam, A. e Sara, R., "Contemporary Electroanalytical Chemistry", Plenum Press, 1988, New York.

WWW.sciencedirect.pt

<http://www.scielo.oces.mctes.pt/pdf/pea/v22n2/22n2a01.pdf>

<http://pt.wikipedia.org/wiki/Nanotecnologia>

Skoog, D. A. e Leary, J.J., "Principles of Instrumental Analysis", 4th ed., Saunders College Publishing, 1992, Philadelphia.

Plambeck, James A., "Electroanalytical Chemistry: Basic Principles and Applications", John Willey & Sons, 1982, New York.

http://dei-s1.dei.uminho.pt/nanotec/download/6._Nanotecnologias.pdf

Riley, T. e Watson, A., "Polarographic and other Voltammetric Methods", John Willey & Sons, 1987, London.

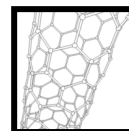
http://europa.eu.int/comm/research/leaflets/nanotechnology/index_pt.html

<http://pt.kioskea.net/contents/poo/encapsul.php3>

Skoog, D.A., West, D.M. e Holler, J.F., "Fundamentals of Analytical Chemistry", 6th ed., Saunders College Publishing, 1992, Philadelphia.

Vogel, "Análise Inorgânica Quantitativa", 4^a ed., Editora Guanabara Dois S.A., 1981, Rio de Janeiro.

Bond, A.M., "Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry", Marcell Dekker, Inc., 1980, New York.



Bond, A. M., "200 years of practical electroanalytical chemistry: past, present and future directions illustrated by reference to the on-line, on stream and off-line determination of trace metals in zinc plant electrolyte by voltammetric and potentiometric techniques", *Anal. Chim. Acta* 1999 , 400, 333-379.

Wang, J., "Stripping Analysis - Principles, Instrumentation and Applications", VCH Publishers, 1985, Deerfield Beach, 1985.

G. A. Mabbott, *J. Chem. Ed.*, **60**, 697 (1983).

P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *J. Chem. Ed.*, **60**, 702 (1983).

Gosser, David K. Jr. "Cyclic Voltammetry – Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms", Wiley-VCH, NY (1994).

Harris, "Quantitative Chemical Analysis", 5^a edição, Freeman (1998).