

6 Conclusão

A proposta inicial de se desenvolver uma metodologia eletroanalítica sensível e seletiva para se fazer à determinação do ciclofenil em formulações farmacêuticas e em urina foi atingida com sucesso. Para tal, fez-se uso das propriedades eletroquímicas de um fotoproduto do ciclofenil, mais estável em solução aquosa, e com potencial de oxirredução em $-1,28$ V. Foram feitas as otimizações dos parâmetros experimentais e instrumentais necessárias para a obtenção de um sinal analítico máximo, com a solução do tampão Britton-Robinson pH = 9 como eletrólito suporte. Nessas condições o analito pôde ser pré-concentrado no EGPM, acarretando um aumento da sensibilidade do método. Constatou-se que o modo SWV de aplicação dos pulsos de potencial é mais adequado do ponto de vista da sensibilidade (20 vezes mais sensível que o modo DPV) e da velocidade da análise (20 vezes mais rápido que o modo DPV), devido à possibilidade do uso de velocidade de varredura maior.

Nas condições otimizadas, encontrou-se limites de detecção da ordem de 10^{-8} mol L⁻¹ com curvas analíticas com duas ordens de grandeza, parâmetros suficientes para a determinação do ciclofenil em uma formulação farmacêutica (Menopax®) e em amostras de urina enriquecidas com o analito de interesse.

Interferências provenientes dos concomitantes presentes na formulação farmacêutica indicada na bula não foram verificadas pois a maioria se mostrou insolúvel em metanol (solvente usado na extração do ciclofenil). Testou-se então o potencial interferente do manitol, que era o único composto presente também solúvel em metanol, e verificou-se que até uma relação molar de 1:1 não foi encontrado qualquer alteração no sinal eletroanalítico devido a este composto.

Para a determinação em urina, não foi necessário nenhum processo de purificação da amostra, apenas o tratamento com radiação UV para obtenção do fotoproduto estável. Interferências da matriz da urina foram verificadas e corrigidas com o método de adição de analito. Essa interferência diminuiu a sensibilidade do método quando aplicado em urina. Tanto na análise de

medicamentos como na análise de urina, os resultados obtidos se encontram na faixa de 93,6 a 106,5 %, dentro da faixa de recuperação aceitável para este tipo de problema analítico.

Da otimização dos parâmetros instrumentais para o modo de pulso diferencial constatou-se que o processo que controla a oxiredução do fotoproduto do ciclofenil é adsorptivo e não-difusional (pela relação linear entre a corrente de pico e a velocidade de varredura). Além disso, pôde-se determinar a quantidade de elétrons envolvidos no processo redox como sendo 1. Não se conseguiu, neste modo de aplicação de potencial determinar, se o processo era reversível ou não, pois o comportamento do pico em função do logaritmo da velocidade não apresentou nenhuma tendência (deveria apresentar uma reta com inclinação zero para um processo reversível ou uma reta com alguma inclinação para processo irreversível).

Na otimização dos parâmetros instrumentais para o modo SWV, mais informações sobre o mecanismo do processo puderam ser obtidos. Pela relação entre o incremento de potencial e a corrente de pico constatou-se que o produto da redução do fotoproduto do ciclofenil não adsorve no EGPM. O processo redox é claramente reversível, pois para este processo existe uma relação linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da frequência de aplicação dos pulsos.

Pela voltametria cíclica observou-se a presença de um pico anódico e de um pico catódico não exatamente simétrico dando-se a entender que um processo de oxiredução quase-reversível acontece. A possibilidade do processo de oxiredução do analito ser quase-reversível foi descartada pelos resultados obtidos com SWV. É então sugerido que uma resistência não compensada da solução tenha causado estes efeitos de distorção no voltamograma cíclico, mais que o mecanismo realmente seja reversível, envolvendo a transferência de 1 elétron, e que apenas o reagente adsorva no eletrodo.

No caso da implementação de metodologia eletroanalítica para a determinação de primaquina em formulações farmacêuticas e em urina, verificou-se, após fazer otimização dos parâmetros instrumentais, que o modo DPV foi mais adequado para se fazer a determinação deste composto do que o modo SWV. Neste caso o eletrodo de carbono vítreo foi utilizado. Após otimização de parâmetros experimentais e instrumentais, o composto foi determinado com sucesso em formulações farmacêuticas por voltametria de pulso diferencial, sendo

monitorado a corrente de oxidação (0,592 V) no eletrodo de carbono vítreo. Porém, como não se conseguiu a deposição da primaquina ou de um de seus derivados nos eletrodos ECV e EGPM a sensibilidade do método não seja adequado para a determinação da primaquina em urina. Não foi feito qualquer estudo sobre o mecanismo do processo redox da primaquina, pois um trabalho muito detalhado feito por La-Scalea e colaboradores ²¹ descreve esse mecanismo redox.