Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Desenvolvimento de sensores voltamétricos e piezelétricos modificados quimicamente com cucurbiturilas para análises de cocaína em amostras de interesse forense”.

Matheus Manoel Teles de Menezes

VERSÃO CORRIGIDA

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências
para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:
Química

RIBEIRÃO PRETO -SP

2014

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Desenvolvimento de sensores voltamétricos e piezelétricos modificados quimicamente com cucurbiturilas para análises de cocaína em amostras de interesse forense”.

Matheus Manoel Teles de Menezes

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Firmino de Oliveira

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências
para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:
Química

RIBEIRÃO PRETO -SP

2014

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Menezes, Matheus Manoel Teles de

Desenvolvimento de sensores voltamétricos e piezelétricos modificados quimicamente com cucurbiturilas para análises de cocaína em amostras de interesse forense. Ribeirão Preto, 2014.

128 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo – Área de concentração: Química

Orientador: Oliveira, Marcelo Firmino de.

1. Voltametria Cíclica. 2. Cocaína. 3. Piezelétrico. 4. Química Forense.

MENEZES, M. M. T. **Desenvolvimento de sensores voltamétricos e piezelétricos modificados quimicamente com cucurbiturilas para análises de cocaína em amostras de interesse forense.** Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Profº.(a) Dr.(a) _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Assinatura: _____

Profº.(a) Dr.(a) _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Assinatura: _____

Profº.(a) Dr.(a) _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Assinatura: _____

Profº.(a) Dr.(a) _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Assinatura: _____

Profº.(a) Dr.(a) _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Assinatura: _____

Dedicatória

Por um equívoco do Universo, nasci seu neto. A vida, no
entanto, logo se encarregou em corrigir.

Este trabalho é dedicado a todas as avós do mundo (e que
também cumprem o papel de mãe) e, em especial, à minha
querida avó paterna...

Esmeralda Caparroz Menezes.

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.”

M. Skłodowska Curie

Agradecimentos

Começo agradecendo ao povo brasileiro que, por meio de muito trabalho e impostos, mantém a Universidade de São Paulo e muitas outras instituições de ensino de caráter público.

Agradecer imensamente os professores que fizeram parte da minha formação inicial, na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), em especial os professores doutores Edward Ralph Dockal (pelos ensinamentos de Química Inorgânica, pela amizade e por ser aquele que primeiro me aceitou na Iniciação Científica), Carlos Ventura D'Alkaine (pelas aulas de eletroquímica e pelas conversas frutíferas), Julio Zukerman-Schpector (pelo excelente pesquisador, amigo e por me relatar algumas verdades do mundo acadêmico), Ione Iga (pelos ensinamentos de Cinética Química e pela imensa simpatia), Lee Mu Tao (por me fazer estudar e entender a beleza da Química Quântica), Lúcia Helena Seron (pelas aulas de Química Analítica Experimental sempre muito animadas, amizade sincera, pelos padrões de cafeína e teobromina utilizados neste trabalho e por me ajudar em períodos que de intensa turbulência), Wânia da Conceição Moreira (pelas aulas de Química Geral, Inorgânica e outras tantas) e muitos outros professores que direta ou indiretamente acrescentaram na minha formação.

Ao professor doutor Marcelo Firmino de Oliveira, por ter me suportado no mestrado e, posteriormente, no doutorado... Por ter compreendido quando precisei começar a trabalhar e sempre ter dado força, estímulo e condições para que eu concluísse todos os estudos aqui descritos. Acima de tudo, pela amizade que ficará para a eternidade, com certeza.

Ao ilustre professor doutor José Fernando de Andrade, pela sabedoria na Química Analítica, pelas palavras amigáveis e por sempre me tratar com imensa bondade e educação.

Ao técnico de laboratório Luis Carlos Zanatto, pela atenção, amizade e experiência.

Aos amigos de laboratório de longa data, sempre me ajudando e participando diretamente deste projeto.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG), *campus* Itumbiara, na figura de seus representantes, por permitirem que mesmo trabalhando em Goiás eu tivesse condições de prosseguir com estes estudos.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP), *campus* Avaré, por atualmente compreender e permitir que eu conclua os estudos de doutorado.

Aos amigos que ainda estão por aqui e aos que já se foram...

Aos familiares que sempre me deram força, principalmente na figura das minhas tias Marta e Mara, a minha incrível avó Esmeralda e ao meu pai Ademir, que me impulsionou direta e indiretamente.

Aos funcionários da graduação e pós-graduação, em especial da figura da senhora Lâmia Melloni Antunes e Silva, que sempre se mostrou muito capaz e solícita em ajudar a todos os alunos pós graduandos.

Agradecer imensamente aos seguranças e “meninas” da limpeza, que auxiliam na manutenção do bem estar dentro do departamento (inclusive nas madrugadas em que passei debruçado nas bancadas do laboratório, executando experimentos e lendo artigos).

Por fim, às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPESP, pelo auxílio financeiro concedido na compra de equipamentos e reagentes usados neste trabalho.

Vamos celebrar
A estupidez humana
A estupidez de todas as nações
O meu país e sua corja
De assassinos covardes
Estupradores e ladrões

Vamos celebrar
A estupidez do povo
Nossa polícia e televisão
Vamos celebrar nosso governo
E nosso estado que não é nação

Celebrar a juventude sem escolas
As crianças mortas
Celebrar nossa desunião

Vamos celebrar Eros e Thanatos
Persephone e Hades
Vamos celebrar nossa tristeza
Vamos celebrar nossa vaidade

Vamos comemorar como idiotas
A cada fevereiro e feriado
Todos os mortos nas estradas
Os mortos por falta de hospitais

Vamos celebrar nossa justiça
A ganância e a difamação
Vamos celebrar os preconceitos
O voto dos analfabetos
Comemorar a água podre
E todos os impostos
Queimadas, mentiras
E sequestros

Nosso castelo
De cartas marcadas
O trabalho escravo
Nosso pequeno universo
Toda a hipocrisia
E toda a afetação
Todo roubo e toda indiferença
Vamos celebrar epidemias
É a festa da torcida campeã

Vamos festejar a inveja
A intolerância
A incompreensão
Vamos festejar a violência
E esquecer a nossa gente
Que trabalhou honestamente
A vida inteira
E agora não tem mais
Direito a nada

Vamos celebrar a fome
Não ter a quem ouvir
Não se ter a quem amar
Vamos alimentar o que é maldade
Vamos machucar o coração

Vamos celebrar nossa bandeira
Nosso passado
De absurdos gloriosos
Tudo que é gratuito e feio
Tudo o que é normal
Vamos cantar juntos
O hino nacional
A lágrima é verdadeira
Vamos celebrar nossa saudade
E comemorar a nossa solidão

Vamos celebrar a aberração
De toda a nossa falta de bom senso
Nosso descaso por educação
Vamos celebrar o horror
De tudo isto
Com festa, velório e caixão
Tá tudo morto e enterrado agora
Já que também podemos celebrar
A estupidez de quem cantou
Essa canção

Venha!
Meu coração está com pressa
Quando a esperança está dispersa
Só a verdade me liberta
Chega de maldade e ilusão

Venha!
O amor tem sempre a porta aberta
E vem chegando a primavera
Nosso futuro recomeça
Venha!
Que o que vem é Perfeição!

Perfeição

Renato Russo / Dado Villa-Lobos

ÍNDICE

Lista de Figuras
Lista de Tabelas
Lista de Abreviaturas
Resumo
Abstract

	Páginas
1. <u>INTRODUÇÃO</u>	1
1.1. A Química no contexto das Ciências Forenses	1
1.2. O uso de drogas de Abuso	2
1.3. Os Analitos	4
1.3.1. Cafeína e Teobromina	4
1.3.2. Lidocaína	7
1.3.3. Cocaína	9
1.4. Breve Revisão da Literatura para Análises de Cocaína	12
1.5. Voltametria Cíclica	14
1.6. Estudos por Microbalança de Cristal de Quartzo	20
1.6.1. O Quartzo	20
1.6.2. Sensores Piezelétricos	23
1.6.3. Os anos iniciais da piezeletricidade e seus trabalhos atuais	24
1.7. Cucurbiturilas	26
 2. <u>OBJETIVOS</u>	 29
 3. <u>METODOLOGIA EXPERIMENTAL</u>	 30
3.1. Analito	30
3.1.1. Purificação da Cocaína	30
3.2. Análise de Massa por Microbalança de Cristal de Quartzo	31
3.2.1. Os Cristais Piezelétricos	31
3.2.2. A Geração de Vapores	32
3.2.3. O Sistema Piezelétrico de Análise	33
3.3. Análise por Voltametria Cíclica	35
3.3.1. Condições Operacionais da Voltametria Cíclica	35
3.3.1.a. Eletrodos de Trabalho	36
3.3.1.b. Eletrodo de Referência	36
3.3.1.c. Contra-eletrodo	37
3.3.2. As soluções empregadas nos estudos voltamétricos	37
3.3.2.a. Solução de Cocaína (padrão)	38
3.3.2.b. Solução de Cocaína (purificada)	38

3.3.2.c. Solução de Cafeína (padrão)	39
3.3.2.d. Solução de Teobromina (padrão)	39
3.3.2.e. Solução de Lidocaína (padrão)	39
3.4. Os modificadores químicos	40
 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1. A Análise de Variação de Frequência por Microbalança de Cristal de Quartzo	42
4.1.1. Eletrodo de Ouro sem modificador químico	42
4.1.2. Coating de Cucurbit[5]urila (CB[5])	43
4.1.3. Coating de Cucurbit[6]urila (CB[6])	44
4.1.3.a. Cocaína Purificada (padrão)	44
4.1.3.b. Cocaína presente em amostra impura	46
4.1.3.c. Cafeína	48
4.1.3.d. Teobromina	49
4.1.3.e. Lidocaína	51
4.1.4. Coating de Cucurbit[7]urila (CB[7])	52
4.1.4.a. Cocaína Purificada (padrão)	53
4.1.4.b. Cocaína em amostras impuras	53
4.1.4.c. Cafeína	55
4.1.4.d. Teobromina	55
4.1.4.e. Lidocaína	55
4.2. Análises Voltamétricas	58
4.2.1. Eletrodo de Platina com ausência de modificador químico	58
4.2.1.a. Cocaína	62
4.2.1.b. Cafeína	68
4.2.1.c. Teobromina	73
4.2.1.d. Lidocaína	82
4.2.1.e. Todos os analitos	89
4.2.2. Eletrodo de Platina quimicamente modificado com cucurbit[5]urila (CB[5])	94
4.2.3. Eletrodo de Platina quimicamente modificado com cucurbit[6]urila (CB[6])	96
4.2.3.a. Cocaína	98
4.2.3.b. Cafeína	101
4.2.3.c. Teobromina	102
4.2.3.d. Lidocaína	105
4.2.3.e. Solução equimolar dos analitos	108
4.2.4. Eletrodo de Platina quimicamente modificado com cucurbit[7]urila (CB[7])	113
4.2.5. Eletrodo de Ouro sem Modificador Químico / com Modificadores Químicos	114
4.3. Estudo de caso: ensaio eletroquímico de amostra de cocaína apreendida	115
 5. CONCLUSÃO	118
REFERÊNCIAS	122

Lista de Figuras

	Página
Figura 1.1.a – Fórmula molecular plana da cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$).	4
Figura 1.1.b – Fórmula estrutural espacial para a cafeína (1,2,3-trimetil-3,7-dihidro-1H-purina-2,6-diona, ou ainda, 1,3,7-trimetilxantina); região cinza designa carbono, vermelha designa oxigênio, azul designa nitrogênio e branca designa hidrogênio.	5
Figura 1.2 – Amostra de cafeína em pó.	5
Figura 1.3.a – Fórmula molecular plana da teobromina ($C_7H_8N_4O_2$).	6
Figura 1.3.b – Fórmula estrutural espacial para a teobromina (3,7-dimetil-3,7-dihidro-1H-purina-2,6-diona); região cinza designa carbono, vermelha designa oxigênio, azul designa nitrogênio e branca designa hidrogênio.	6
Figura 1.4 – Amostra de teobromina em pó.	7
Figura 1.5.a – Fórmula molecular plana da lidocaína ($C_{14}H_{22}N_2O$)	7
Figura 1.5.b – Fórmula estrutural espacial para a lidocaína (2-(dietilamino)-N-(2,6-dimetilfenil)acetamido); região cinza designa carbono, vermelha designa oxigênio, azul designa nitrogênio e branca designa hidrogênio.	8
Figura 1.6 – Amostra de lidocaína em pó.	9
Figura 1.7.a – Fórmula molecular plana da cocaína ($C_{17}H_{21}NO_4$).	10
Figura 1.7.b – Fórmula Estrutural Espacial da Cocaína (ácido metil éster 3-benzoiloxi-8-metil-8-azabicyclo[3.2.1] octano-4-carboxílico); região cinza designa carbono, vermelha designa oxigênio, azul designa nitrogênio e, branca, designa hidrogênio.	10
Figura 1.8 – Amostras de cocaína apreendidas por forças policiais.	11
Figura 1.9 – Esquema de conversão entre as formas de cloridrato e base livre para a cocaína.	12
Figura 1.10 – Estrutura do complexo azul turquesa formado entre a cocaína e o tiocianato de cobalto.	13
Figura 1.11 – Polarograma geral de corrente contínua.	15

Figura 1.12 – Representação dos quatro sinais de tensão em função do tempo, empregados nas modalidades voltamétricas.	16
Figura 1.13 – Representação de um voltamograma cíclico e cada uma de suas respectivas regiões.	17
Figura 1.14 – Relação da variação das correntes faradáica (i_f) e capacitiva (i_c), em função do tempo, para a voltametria.	18
Figura 1.15 – Relações entre a potenciometria, polarografia e amperometria em função dos parâmetros de corrente, potencial e composição química.	19
Figura 1.16 – Exemplar do mineral quartzo denominado ametista, que possui em sua composição, além de dióxido de silício (SiO_2), ferro, manganês, titânio, cálcio, magnésio e traços de cromo.	21
Figura 1.17 – Representação de cortes laminares simples.	21
Figura 1.18 – Representação do modo de vibração transversal de espessura de alta frequência (thickness-shear mode).	22
Figura 1.19 – Representação dos distintos modos de vibração.	22
Figura 1.20 – Representação esquemática da síntese de cucurbiturilas.	26
Figura 1.21 – Representação esquemática de cucurbiturilas em relação ao número de unidades glicolúrficas.	27
Figura 1.22 – Representações lateral e superior da estrutura química apresentada na CB[6].	27
Figura 3.1 – Ilustração detalhada de um cristal de quartzo piezelétrico.	31
Figura 3.2 – Foto de um exemplar de cristal de quartzo piezelétrico, com régua possibilitando o real dimensionamento do aparato experimental.	32
Figura 3.3 – Ilustração da célula detectora que acondicionou o cristal piezelétrico quimicamente modificado utilizado nas análises.	33
Figura 3.4 – Arranjo experimental que ilustra de forma completa o sistema piezelétrico; 1 – medidor de frequência, 2 – oscilador transistorizado e 3 – fonte reguladora de voltagem.	34

Figura 3.5 – Representação esquemática da célula voltamétrica possuindo três eletrodos e, logo abaixo, esquema da mesma célula conectada a um sistema potenciostático.	37
Figura 3.6 – Estrutura química do Náfon.	40
Figura 3.7 – Estruturas químicas das cucurbiturilas que serviram de modificadores químicos nos estudos piezelétricos e voltamétricos (visão lateral e superior).	41
Figura 4.1 – Ilustração, fora de escala, da não ocorrência de processos de interação entre a cocaína, em fase gasosa, com o eletrodo de ouro presente no cristal piezelétrico.	43
Figura 4.2 – Resposta da frequência <i>versus</i> tempo para uma análise de cocaína padrão frente ao modificador químico cucurbit[6]urila para uma triplicata de experimentos.	45
Figura 4.3 – Ilustração, fora de escala, dos possíveis processos de interação entre a cocaína, em fase gasosa, e o modificador químico CB[6], adsorvido no eletrodo do cristal piezelétrico.	46
Figura 4.4 – Resposta da frequência <i>versus</i> tempo para uma análise de cocaína em amostras contendo frente ao modificador químico cucurbit[6]urila para uma triplicata de experimentos.	47
Figura 4.5 – Resposta da frequência <i>versus</i> tempo para uma análise de cafeína frente ao modificador químico cucurbit[6]urila para uma triplicata de experimentos.	48
Figura 4.6 – Ilustração, fora de escala, dos possíveis processos de interação entre a cafeína, em fase gasosa, e o modificador químico CB[6], adsorvido no eletrodo do cristal piezelétrico.	49
Figura 4.7 – Resposta da frequência <i>versus</i> tempo para uma análise de teobromina frente ao modificador químico cucurbit[6]urila para uma triplicata de experimentos.	50
Figura 4.8 – Ilustração, fora de escala, dos possíveis processos de interação entre a teobromina, em fase gasosa, e o modificador químico CB[6], adsorvido no eletrodo do cristal piezelétrico.	51
Figura 4.9 – Ilustração, fora de escala, da não ocorrência de processos de interação entre a lidocaína, em fase gasosa, com o modificador químico CB[6], adsorvido no eletrodo do cristal piezelétrico.	52
Figura 4.10 – Resposta da frequência <i>versus</i> tempo para uma análise de cocaína presente em amostras impuras frente ao modificador químico cucurbit[7]urila para uma triplicata de experimentos.	54

Figura 4.11 – Resposta da frequência <i>versus</i> tempo para uma análise de lidocaína frente ao modificador químico cucurbit[7]urila para uma triplicata de experimentos.	56
Figura 4.12 – Varredura da solução de eletrólito suporte de concentração 0,1 mol.L ⁻¹ KCl.	59
Figura 4.13 – Varredura preliminar utilizando-se solução aquosa de cocaína padrão 1,0.10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ , empregando-se eletrodo de platina como eletrodo de trabalho e 0,1 mol.L ⁻¹ de cloreto de potássio como eletrólito suporte.	60
Figura 4.14 – Estudo da velocidade de varredura utilizando-se solução de cocaína padrão 1,0.10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ , empregando-se eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	61
Figura 4.15 – Estudo do tempo de concentração, utilizando-se solução de cocaína padrão 1,0.10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ , empregando-se eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	62
Figura 4.16 – Estudo comparativo utilizando-se solução de cocaína padrão e solução de cocaína purificada, ambas apresentando concentração igual a 1,0.10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ , empregando-se eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	63
Figura 4.17 – Voltamogramas obtidos a partir de solução de cocaína, em várias concentrações, empregando-se eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	64
Figura 4.18 – Correspondência entre os valores de corrente de pico <i>versus</i> concentração para a cocaína, empregando-se eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	65
Figura 4.19 – Mecanismo simplificado proposto para a redução da cocaína.	67
Figura 4.20 – Esquema para a redução proposto para a molécula de cafeína, mostrando a cisão de ligação entre carbono e oxigênio e formando ecgonina e ácido benzóico.	67
Figura 4.21 – Voltamogramas obtidos a partir de solução de cafeína, em várias concentrações, empregando-se eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	68
Figura 4.22 – Correspondência entre os valores de corrente de pico <i>versus</i> concentração para a cafeína, empregando-se eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	69
Figura 4.23 – Esquema ilustrando algumas das possíveis estruturas geradas pela redução da molécula de cafeína.	70
Figura 4.24 – Correlação entre as correntes de pico catódicas para a cocaína e cafeína, frente a um eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	71

Figura 4.25 – Voltamogramas referentes às soluções equimolares de cocaína e cafeína, empregando-se eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	72
Figura 4.26 – Voltamogramas referentes à mistura entre cocaína e cafeína, mantendo-se a concentração de cocaína constante e variando-se as concentrações de cafeína, frente a um eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	73
Figura 4.27 – Voltamogramas obtidos a partir de solução de teobromina, em várias concentrações, empregando-se eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	74
Figura 4.28 – Correspondência entre os valores de corrente de pico <i>versus</i> concentração para a teobromina, empregando-se eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	75
Figura 4.29 – Correlação entre as correntes de pico catódicas para a cocaína e a teobromina, frente a um eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	76
Figura 4.30 – Voltamogramas referentes à mistura entre cocaína e teobromina, mantendo-se a concentração de cocaína constante e variando-se as concentrações de teobromina, frente a um eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	77
Figura 4.31 – Voltamogramas referentes às soluções equimolares de cocaína e teobromina, empregando-se eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	78
Figura 4.32 – Esquema ilustrando algumas das possíveis estruturas geradas pela redução da molécula de teobromina.	79
Figura 4.33 – Correlação entre as correntes de pico catódicas para a cocaína, teobromina e cafeína, frente a um eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	80
Figura 4.34 – Correlação entre as correntes de pico catódicas para a cocaína, cafeína e teobromina, em relação à solução equimolar formada pelas mesmas, empregando-se eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	81
Figura 4.35 – Voltamogramas obtidos a partir de solução de lidocaína, em várias concentrações, empregando-se eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	82
Figura 4.36 – Correspondência entre os valores de corrente de pico <i>versus</i> concentração de lidocaína, empregando-se eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	83
Figura 4.37 – Correlação entre as correntes de pico catódicas para a cocaína e a lidocaína, frente a um eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	85

Figura 4.38 – Voltamogramas referentes à mistura entre cocaína e lidocaína, mantendo-se a concentração de cocaína constante e variando-se as concentrações de lidocaína, frente a um eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	86
Figura 4.39 – Relações entre os sinais de corrente de pico catódicos para a cocaína e lidocaína com a mistura formada por concentração constante de cocaína, igual a $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, variando-se as concentrações de lidocaína, frente a um eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	87
Figura 4.40. - Esquema ilustrando possível produto de redução para a lidocaína.	89
Figura 4.41 – Voltamogramas para a cocaína e seus três possíveis interferentes, com todas as soluções apresentando concentrações iguais a $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, frente a um eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	89
Figura 4.42 – Voltamogramas referentes a soluções equimolares de cocaína, cafeína, teobromina e lidocaína, utilizando-se eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	90
Figura 4.43 – Correntes de pico <i>versus</i> concentração para soluções equimolares de cocaína, cafeína, teobromina e lidocaína.	91
Figura 4.44 – Corrente de pico catódica <i>versus</i> concentração para todos os analitos estudados, incluindo soluções equimolares, frente ao eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	92
Figura 4.45 – Voltamogramas obtidos a partir de solução de cocaína, em várias concentrações, empregando-se eletrodo de platina, quimicamente modificado com CB[5], como eletrodo de trabalho.	95
Figura 4.46 – Estudo do efeito do tempo de concentração, para uma solução de cocaína de concentração $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, frente a um eletrodo de platina quimicamente modificado com CB[6], atuando como eletrodo de trabalho.	96
Figura 4.47 – Estudo da velocidade de varredura utilizando-se solução de cocaína padrão $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, empregando-se eletrodo de platina quimicamente modificado com CB[6], como eletrodo de trabalho.	97
Figura 4.48 – Voltamogramas obtidos a partir de solução de cocaína, em diversas concentrações, empregando-se eletrodo de platina quimicamente modificado com CB[6], atuando como eletrodo de trabalho.	99
Figura 4.49 – Correspondência entre os valores de corrente de pico <i>versus</i> concentração para a cocaína, empregando-se eletrodo de platina como eletrodo de trabalho.	100

Figura 4.50 – Voltamogramas obtidos a partir de solução de cafeína, em várias concentrações, empregando-se eletrodo de platina quimicamente modificado com CB[6], atuando como eletrodo de trabalho.	102
Figura 4.51 – Voltamogramas obtidos a partir de solução de teobromina, em diversas concentrações, empregando-se eletrodo de platina quimicamente modificado com CB[6], atuando como eletrodo de trabalho.	103
Figura 4.52 – Correspondência entre os valores de corrente de pico <i>versus</i> concentração para a teobromina e cocaína, empregando-se eletrodo de platina quimicamente modificado com CB[6], atuando como eletrodo de trabalho.	104
Figura 4.53 – Voltamogramas obtidos a partir de solução de lidocaína, com variação da concentração, empregando-se eletrodo de platina quimicamente modificado com CB[6], atuando como eletrodo de trabalho.	106
Figura 4.54 – Correspondência entre os valores de corrente de pico <i>versus</i> concentração para a lidocaína e cocaína, empregando-se eletrodo de platina quimicamente modificado com CB[6], atuando como eletrodo de trabalho.	107
Figura 4.55 – Voltamogramas para a cocaína e seus três possíveis interferentes, com todas as soluções apresentando concentrações iguais a $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, incluindo solução que também apresenta igual concentração para todos, empregando-se eletrodo de platina quimicamente modificado com CB[6], atuando como eletrodo de trabalho.	109
Figura 4.56 – Voltamogramas referentes a soluções equimolares de cocaína, cafeína, teobromina e lidocaína, empregando-se eletrodo de platina quimicamente modificado com CB[6], atuando como eletrodo de trabalho.	110
Figura 4.57 – Correspondência entre os valores de corrente de pico <i>versus</i> concentração para a cocaína, teobromina e lidocaína, juntamente com uma solução equimolar formada por todos (incluindo a cafeína), empregando-se eletrodo de platina quimicamente modificado com CB[6], atuando como eletrodo de trabalho.	111
Figura 4.58 – Voltamogramas obtidos para solução de cocaína conforme a concentração varia, empregando-se eletrodo de platina quimicamente modificado com CB[7], atuando como eletrodo de trabalho.	114
Figura 4.59 – Voltamogramas obtidos a partir de uma amostra apreendida contendo cocaína, empregando-se eletrodo de platina quimicamente modificado com CB[6], atuando como eletrodo de trabalho.	116

Figura 4.60 – Voltamogramas obtidos a partir de uma amostra apreendida contendo cocaína e cocaína padrão empregando-se eletrodo de platina quimicamente modificado com CB[6], atuando como eletrodo de trabalho.

Lista de Tabelas

	Página
Tabela 4.1 – Resultados das variações de frequência, em hertz (Hz), dos principais interferentes da cocaína frente aos modificadores químicos.	57
Tabela 4.2 – Resultados das variações de massa, em gramas (g), dos principais interferentes da cocaína frente aos modificadores químicos.	57
Tabela 4.3 – Resultados experimentais da corrente de pico catódica (I_{pc}), em ampères, <i>versus</i> velocidade de varredura (v), em volts por segundo.	61
Tabela 4.4 – Valores de limites de detecção e quantificação para a cocaína, cafeína, teobromina, lidocaína e solução equimolar, empregando-se eletrodo de platina atuando como eletrodo de trabalho.	93
Tabela 4.5 – Resultados experimentais da corrente de pico catódica (I_{pc}), em ampères, <i>versus</i> velocidade de varredura (v), em volts por segundo.	98
Tabela 4.6 – Valores de limites de detecção e quantificação para a cocaína, cafeína, teobromina, lidocaína e solução equimolar, empregando-se eletrodo de platina quimicamente modificado com CB[6], atuando como eletrodo de trabalho.	112

Lista de Abreviaturas

SIGLAS:

FT-IR – Fourier Transform-Infrared Spectroscopy (em português, Infravermelho com Transformada de Fourier)

GC-MS – Gas Chromatography-Mass Spectrometry (em português, Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas)

HPLC – High-Performance Liquid Chromatography (em português, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)

i_c – Corrente capacitiva

i_f – Corrente faradáica

MDMA – 3,4-methylenedioxy-N-methylamphetamine (conhecido vulgarmente como ecstasy)

NMR – Nuclear Magnetic Resonance (em português, Ressonância Magnética Nuclear)

ONU – Organização das Nações Unidas

pH – Potencial Hidrogeniônico

QCM – Quartz Crystal Microbalance (em português, Microbalança de Cristal de Quartzo)

SUS – Sistema Único de Saúde

TSM – Thickness-Shear Mode (em português, Modo de Vibração Transversal de espessura de alta frequência)

UV-Vis - Ultraviolet-visible spectroscopy (em português, Espectroscopia Ultravioleta-Visível)

Resumo

MENEZES, M. M. T. Desenvolvimento de sensores voltamétricos e piezelétricos modificados quimicamente com cucurbiturilas para análises de cocaína em amostras de interesse forense. 2014. 128 f. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2014.

Considerando a relevância dos trabalhos onde se utiliza eletrodos quimicamente modificados e o pequeno número de estudos envolvendo cocaína e seus interferentes (caféina, teobromina e lidocaína), por técnicas eletroquímicas ou piezelétricas, este estudo tem como objetivo o desenvolvimento de eletrodos de ouro e platina quimicamente modificados com compostos da classe das cucurbiturilas (CB[5], CB[6] e CB[7]) para a detecção de cocaína.

A técnica de microbalança de cristal de quartzo foi empregada a fim de se estudar cocaína padrão e seus interferentes, em fase gasosa. Os eletrodos de ouro foram quimicamente modificados com cucurbiturilas e o modificador CB[6] apresentou os melhores resultados.

Medidas por voltametria cíclica foram realizadas utilizando-se um potenciostato Autolab III acoplado a um computador, com eletrodo de ouro e platina atuando como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl como eletrodo de referência e eletrodo espiral de platina como eletrodo auxiliar, com velocidade de varredura de $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ (100 mV.s^{-1}). Os parâmetros voltamétricos foram otimizados para tornar as análises mais rápidas e sensíveis sem perda de qualidade ou intensidade do sinal voltamétrico.

O eletrodo de platina quimicamente modificado com filme de cucurbit[6]urila apresentou aumento da corrente de pico catódica quando estudado frente à cocaína, teobromina e lidocaína. Análises com eletrodo de platina sem modificador químico apresentaram limite de detecção de $4,14.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e limite de quantificação de $1,38.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, para a cocaína, e na presença do modificador químico CB[6] apresentou limite de detecção de $1,36.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e limite de quantificação de $4,54.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Eletrodos de ouro com ou sem a presença de modificadores químicos não apresentaram sinal para nenhum analito.

Palavras chaves: cocaína, química forense, eletrodos quimicamente modificados, voltametria cíclica, microbalança de cristal de quartzo.

Abstract

MENEZES, M. M. T. **Development of voltammetric and piezoelectric sensors chemically modified with cucurbiturils for analysis of cocaine in samples of forensic interest.** 2014. 128 f. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2014.

Considering the importance of chemically modified electrodes and the small amount of the cocaine study and their interfering (caffeine, theobromine and lidocaine) using electrochemical and piezoelectric techniques, this study aims to investigate the development of the gold and platinum electrodes chemically modified by cucurbiturils (CB[5], CB[6] and, CB[7]) in order to detect cocaine.

The Quartz Crystal Microbalance technique was employed in order to study in gas phase the standard samples of cocaine and their interfering. Gold electrode was chemically modified with cucurbiturils films and the CB[6] modifier showed the best results.

The cyclic voltammetric measurements were performed using a Autolab III potentiostat coupled to a computer, being gold and platinum as the working electrode, Ag/AgCl as the reference electrode and platinum wire as counter electrode, using a scan rate of $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ (100 mV.s^{-1}). The voltammetric parameters were optimized in order to make the analysis faster and more sensitive without loss of intensity and quality of the voltammetric signal.

The platinum electrode modified by cucurbit[6]uril film showed an increase of cathodic current peak when electrode was exposed to cocaine, theobromine and lidocaine. Analysis employed platinum working electrode without chemical modifier showed a detection limit of $4.14 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ and quantification limit of $1.38 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ for cocaine and with chemical modifier CB[6] showed a detection limit of $1.36 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ and quantification limit of $4.54 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Gold electrodes with or without chemical modifiers showed no response for any analyte.

Keywords: cocaine, forensic chemistry, chemically modified electrodes, cyclic voltammetry, Quartz Crystal Microbalance.