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

“Desenvolvimento de métodos voltamétricos para a quantificação de LSD utilizando-se o eletrodo de pasta de carbono modificado com o complexo de base de Schiff”

Maria Fernanda Muzetti Ribeiro

Dissertação 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 Mestre em Ciências, Área:
Química

RIBEIRÃO PRETO - SP

2015

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

“Desenvolvimento de métodos voltamétricos para a quantificação de LSD utilizando-se o eletrodo de pasta de carbono modificado com o complexo de base de Schiff”

Maria Fernanda Muzetti Ribeiro
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Firmino de Oliveira

Dissertação 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 Mestre em Ciências, Área:
Química

Versão Corrigida

RIBEIRÃO PRETO - SP
2015

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

Ribeiro, Maria Fernanda Muzetti

Desenvolvimento de métodos voltamétricos para a quantificação de LSD utilizando-se o eletrodo de pasta de carbono modificado com o complexo de base de Schiff . Ribeirão Preto, 2015.

84 p. : il. ; 30 cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP. Área de concentração: Química.

Orientador: Oliveira, Marcelo Firmino de

1. LSD. 2. Bases de Schiff. 3. Eletrodos Quimicamente Modificados. 4. Voltametria.

Nome: Ribeiro, Maria Fernanda Muzetti

Título: Desenvolvimento de métodos voltamétricos para a quantificação de LSD utilizando-se o eletrodo de pasta de carbono modificado com o complexo de base de Schiff.

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte
das exigências para a obtenção do título de Mestre em
Ciências, Área: Química.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Assinatura: _____

“Think, believe, dream, and dare.”

Walt Disney

*Dedico este trabalho à
minha família, meus pais
Ayres e Sílvia e minha irmã
Mária Carolina, pelo apoio
e amor incondicionais.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus tios e primos por estarem sempre presentes e pelo incentivo.

A minha avó Lucília pelo exemplo de força.

Ao Prof. Dr. Marcelo Firmino de Oliveira pela orientação, muita paciência e dedicação, mesmo a longa distância.

Ao Prof. Dr. José Fernando de Andrade pelas conversas e lições de vida que seguirão comigo.

Aos meus colegas de laboratório, Érica, Maraine, José, Marco, Izabel, Laura, Alex e Juliana pela amizade e por todas as risadas compartilhadas, mesmo em momentos difíceis.

A Érica, Maraine e Laura, pelo quarteto fantástico!

Ao técnico Luiz Carlos Zanatto por encontrar a solução para todos os problemas, ou quase todos.

A Maria Gabriela Zacarin pela amizade incondicional e pelo apoio em todo o percurso desde a graduação.

Aos Prof. Dr. Zeki Naal e Prof. Dr. Edward R. Dockal pelo fornecimento do pó de carbono e dos complexos das bases de Schiff.

Aos professores do programa de pós-graduação pela contribuição para a minha formação e realização deste trabalho.

Ao Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, ao Programa de Pós-graduação e ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

RIBEIRO, M. F. M. **Desenvolvimento de métodos voltamétricos para a quantificação de LSD utilizando-se o eletrodo de pasta de carbono modificado pelo complexo de base de Schiff**. 2015. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2015.

Nos últimos anos, vários métodos eletroanalíticos foram desenvolvidos a fim de tornarem mais práticas e acessíveis às análises químicas de substâncias entorpecentes realizadas pela polícia científica. Com a sensibilidade e seletividade compatíveis com as dos métodos instrumentais convencionais, é a portabilidade da técnica eletroanalítica que se sobressai e tem apresentado grande potencial para tais aplicações.

O uso de complexos metálicos com as bases de Schiff como modificadores do eletrodo de trabalho, tornou ainda mais promissora a utilização destes métodos para a detecção e quantificação de entorpecentes. Os eletrodos de pasta de carbono também contribuem para a praticidade da eletroanalítica, uma vez que são produzidos de forma simples e barata.

Desta forma, neste projeto foram desenvolvidos métodos voltamétricos para a quantificação da dietilamida do ácido lisérgico (LSD), utilizando-se o eletrodo de pasta de carbono modificado com o complexo $[UO_2(Ac\text{-}ophen)] \cdot H_2O$. A aplicação do KCl como eletrólito suporte, em solução aquosa, diferencia estes métodos do encontrado na literatura.

Nas análises, foram empregadas as técnicas de voltametria cíclica, onda quadrada e de pulso diferencial. A linearidade no aumento da corrente frente às variações da concentração do LSD possibilitou a obtenção das curvas analíticas com desvio padrão e limites de detecção e quantificação de 2,45, 0,62 e 1,02 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, como melhores resultados. As análises de recuperação das amostras, 103 e 108%, demonstra a possibilidade da utilização destas no âmbito forense.

Palavras-chave: Química Forense, LSD, bases de Schiff, pasta de carbono, eletrodos quimicamente modificados, voltametria.

ABSTRACT

RIBEIRO, M. F. M. **Development of voltammetric methods for the quantification of LSD using a carbon paste electrode modified by a Schiff base complex.** 2015. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2015.

The development of electroanalytical methods for forensic science has been growing in recent years by the fact of their practicality and low cost. Once sensibility and selectivity values are compatible to conventional methods, as chromatography and spectrometry, the portability of this system consists on interesting advantages.

The simple modification of the carbon paste working electrode with Schiff bases complexes became even more promising to use this method for the detection and quantification of narcotics. The carbon paste electrode itself contributes for the practicality of the analyses, once it is made of simple carbon powder, which can be disposable.

This project aimed to develop voltammetric methods for the quantification of the lysergic acid diethylamide (LSD) using a carbon paste electrode modified with the complex $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$. The use of aqueous solution of KCl as supporting electrolyte characterizes a less pollutant methodology, differently of other methods that still use toxic solvents

The combination of the differential pulse and square wave voltammetries with the modified carbon paste was crucial for the detection of trace levels of the LSD. The linear response in various concentrations of LSD results on analytical curves with standard deviation, detection, and quantification limits of 2,45, 0,62, 1,02 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. And the recovery values of 103 and 108 % indicates the possibility of using this method in the forensic science.

Keywords: Forensic Chemistry, LSD, Schiff bases, carbon paste, chemically modified electrodes, voltammetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Albert Hofmann em seu 100 ^o aniversário. ¹⁰	20
Figura 2. Estruturas químicas dos isômeros do LSD.	22
Figura 3. Reações para formação do isso-LSD e lumi-LSD.	23
Figura 4. Representação das formas encontradas do LSD: a) micropontos, b) tabletes de gelatina e c) selos.....	24
Figura 5. Estruturas químicas do LSD e seus metabólitos. ²⁴	25
Figura 6. Representação da célula eletroquímica e dos eletrodos a) de referência, b) auxiliar e c) de trabalho.	28
Figura 7. Representação adaptada dos componentes da voltametria cíclica. ⁴⁵	30
Figura 8. Influência da corrente no formato da resposta de potencial para a voltametria de pulso diferencial, a) formato do pulso aplicado; b) influência da corrente capacitiva; c) influência da corrente faradaica e d) resultante das correntes faradaica e capacitiva. ⁴⁹	33
Figura 9. Representação dos componentes da voltametria de pulso diferencial. ⁴⁸	34
Figura 10. Representação dos componentes da voltametria de onda quadrada. ⁴⁸	35
Figura 11. Escala representativa da faixa de potencial para os eletrodos de platina, mercúrio e carbono. ⁴⁴	36
Figura 12. Voltamogramas cíclicos para o par redox ferricianeto/ferrocianeto para os eletrodos de platina, carbono vítreo e pasta de carbono (20% m/m de Nujol) obtidos a partir da solução contendo 1mmol L ⁻¹ Fe (CN) ₆ ³⁻ e 0,5 mol L ⁻¹ K ₂ SO ₄ a 100 mV s ⁻¹ . ⁵⁰	37
Figura 13. Ilustração dos complexos formados com bases de Schiff e íon uranila.....	39
Figura 14. Representação do preparo do eletrodo de trabalho de pasta de carbono.	42
Figura 15. Desprendimento da pasta de carbono com 10, 20, 30 e 35 % m/m de parafina em sua composição.....	45
Figura 16. Voltametrias cíclicas empregando-se um eletrodo de pasta de carbono contendo 65:35 m/m de pó de grafite:parafina, para a solução de KCl 0,1mol L ⁻¹ a 100 mV s ⁻¹	45
Figura 17. Voltametria cíclica do eletrodo de parafina, obtida a partir da solução contendo KCl 0,1 mol L ⁻¹ a 100 mV s ⁻¹	46
Figura 18. Voltametrias cíclicas do eletrodo de pasta de carbono com 20% m/m de [UO ₂ (Ac-ophen)]·H ₂ O para diferentes porcentagens em m/m de parafina: a) 10, 20, 30 e 35% e b) 30 e 35%, obtidas a partir da solução contendo KCl 0,1 mol L ⁻¹ a 100 mV s ⁻¹	46

Figura 19. Voltametrias cíclicas do eletrodo de pasta de carbono com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, obtidas a partir da solução contendo $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1}47

Figura 20. Voltametrias cíclicas do eletrodo de pasta de carbono modificada com Ac-ophen e $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, obtidas a partir da solução contendo $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} ..48

Figura 21. Voltametrias cíclicas do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ variando-se o pH, obtidas a partir da solução contendo $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1}49

Figura 22. Voltametrias cíclicas do eletrodo de pasta de carbono com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ variando-se o potencial inicial da varredura: a) -1,0V, -0,9V e -0,7V; b) -0,6V, -0,5V, -0,4V, -0,3V e -0,2V; c) -0,1V, 0,0V 0,1V, 0,2V e 0,3V; d) 0,4V, 0,5V 0,6V 0,7 V e 0,8V; e) 0,9V, 1,0V, 1,1V, 1,2V e 1,3V. Obtidas a partir da solução contendo $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1}50

Figura 23. Voltametrias cíclicas do eletrodo de pasta de carbono com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ variando-se a velocidade de varredura de potencial: a) 5, 10 e 20 mV s^{-1} ; b) 20, 30, 40 e 50 mV s^{-1} ; c) 50, 60, 70, 80 e 90 mV s^{-1} ; d) 90, 100, 200, 300, 400 e 500 mV s^{-1} . Obtidas a partir da solução contendo $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$51

Figura 24. Gráficos de a) $\log i_{\text{pa}2}$ versus $\log v$ e b) de $i_{\text{pa}2}$ versus $v^{1/2}$, obtidos a partir da solução contendo $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$53

Figura 25. Voltametrias cíclicas do eletrodo de pasta de carbono variando-se a porcentagem de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, em sua composição, obtidas a partir da solução contendo $36 \mu\text{mol L}^{-1}$ de LSD e $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1}53

Figura 26. Voltametrias cíclicas do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ variando-se a velocidade de varredura de potencial: a) 20, 30, 40 e 50 mV s^{-1} ; b) 50, 60, 70, 80 e 90 mV s^{-1} ; c) 90, 100, 200, 300, 400 e 500 mV s^{-1} . Obtidas a partir da solução contendo $36 \mu\text{mol L}^{-1}$ de LSD e $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$54

Figura 27. Gráficos de i_p versus $v^{1/2}$ para: a) c_1 e b) a_2 , obtidos a partir da solução contendo $36 \mu\text{mol L}^{-1}$ de LSD e $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$55

Figura 28. Voltametrias cíclicas do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ variando-se o potencial de pré-concentração, obtidas a partir da solução contendo $36 \mu\text{mol L}^{-1}$ de LSD e $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a 100 mV s^{-1} e 30 s para a pré-concentração.56

Figura 29. Voltametrias cíclicas do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ variando-se o tempo de pré-concentração, obtidas a partir da solução contendo $36 \mu\text{mol L}^{-1}$ de LSD e $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a 100 mV s^{-1} e potencial para a pré-concentração de -1,0V.56

Figura 30. Voltametrias de onda quadrada do eletrodo de pasta de carbono modificada com Ac-ophen e $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, obtidas a partir da solução contendo $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para $A = 800 \text{ mV}$, $f = 10 \text{ s}^{-1}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$57

Figura 31. Voltametrias de onda quadrada do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, obtidas a partir da solução contendo $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para $A = 800 \text{ mV}$, $f = 10 \text{ s}^{-1}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, sem a renovação da superfície do eletrodo de pasta de carbono. 58

Figura 32. a) Voltametrias de onda quadrada do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se a amplitude, obtidas a partir da solução contendo $36 \mu\text{mol L}^{-1}$ de LSD e $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} e $f = 10 \text{ s}^{-1}$ e b) gráfico de i_p versus a amplitude para os picos I e II..... 58

Figura 33. a) Voltametrias de onda quadrada do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se a frequência, obtidas a partir da solução contendo $36 \mu\text{mol L}^{-1}$ de LSD e $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} e $A = 800 \text{ mV}$ e b) gráfico de i_p versus a frequência para o picos II. 60

Figura 34. Voltametrias de pulso diferencial do eletrodo de pasta de carbono modificada com Ac-ophen e $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, obtidas a partir da solução contendo $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} , $A = 800 \text{ mV}$ e $\text{TM} = 40 \text{ ms}$ 61

Figura 35. Voltametrias de pulso diferencial do eletrodo de pasta de carbono modificada com Ac-ophen e $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, obtidas a partir da solução contendo $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} , $A = 800 \text{ mV}$ e $\text{TM} = 40 \text{ ms}$, sem a renovação da superfície do eletrodo de pasta de carbono. 62

Figura 36. a) Voltametrias de pulso diferencial do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se a amplitude, obtidas a partir da solução contendo $36 \mu\text{mol L}^{-1}$ de LSD e $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para $\text{TM} = 40 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e b) gráfico de i_p versus a amplitude..... 62

Figura 37. a) Voltametrias de pulso diferencial do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se o tempo de modulação, obtidas a partir da solução contendo $36 \mu\text{mol L}^{-1}$ de LSD e $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para $A = 800 \text{ mV}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e b) gráfico de i_p versus o tempo de modulação. 63

Figura 38. a) Voltametrias de pulso diferencial do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se o intervalo de tempo, obtidas a partir da solução contendo $36 \mu\text{mol L}^{-1}$ de LSD e $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} , $A = 800 \text{ mV}$, $\text{TM} = 40 \text{ ms}$ e b) gráfico de i_p versus a velocidade de varredura de potencial. 65

Figura 39. Voltametrias do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se a concentração de LSD em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ obtidas por: a) voltametria cíclica a 100 mV s^{-1} ; b) voltametria de onda quadrada com $A = 800 \text{ mV}$, $f = 10 \text{ Hz}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e c) voltametria de pulso diferencial a 10 mV s^{-1} , $A = 800 \text{ mV}$ e $\text{TM} = 40 \text{ ms}$ 66

Figura 40. a) Voltametrias de onda quadrada do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se a concentração de LSD, obtidas a partir da solução contendo $3,00 \text{ mL}$ de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} , $f = 10 \text{ Hz}$ e $A = 800 \text{ mV}$ e b) gráfico de i_p versus a concentração de LSD. 67

Figura 41. a) Voltametrias de pulso diferencial do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se a concentração de LSD, obtidas a partir da solução contendo 3,00 mL de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} , $A = 800 \text{ mV}$ e $\text{TM} = 40 \text{ ms}$ e b) gráfico de i_p versus a concentração de LSD. 68

Figura 42. a) Voltametrias de onda quadrada do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se a concentração de acetonitrila, obtidas a partir da solução contendo 3,00 mL de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} , $f = 10 \text{ Hz}$ e $A = 800 \text{ mV}$ e b) gráfico de i_p versus a concentração de acetonitrila. 69

Figura 43. a) Voltametrias de pulso diferencial do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se a concentração de acetonitrila, obtidas a partir da solução contendo 3,00 mL de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} , $A = 800 \text{ mV}$ e $\text{TM} = 40 \text{ ms}$ e b) gráfico de i_p versus a concentração de acetonitrila. 70

Figura 44. a) Voltametrias de onda quadrada do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se a concentração de LSD, obtidas a partir da solução contendo 2,95 mL de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $50 \mu\text{L}$ de acetonitrila a 10 mV s^{-1} , $f = 10 \text{ Hz}$ e $A = 800 \text{ mV}$ e b) gráfico de i_p versus a concentração de LSD. 71

Figura 45. a) Voltametrias de pulso diferencial do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se a concentração de LSD, obtidas a partir da solução contendo 2,95 mL de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $50 \mu\text{L}$ de acetonitrila a 10 mV s^{-1} , $A = 800 \text{ mV}$ e $\text{TM} = 40 \text{ ms}$ e b) gráfico de i_p versus a concentração de LSD. 72

Figura 46. Voltametrias de onda quadrada do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se a concentração da amostra, obtidas a partir da solução contendo 3,00 mL de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para a) voltametria de onda quadrada a 10 mV s^{-1} , $f = 10 \text{ Hz}$ e $A = 800 \text{ mV}$ e b) voltametria de pulso diferencial a 10 mV s^{-1} , $A = 800 \text{ mV}$ e $\text{TM} = 40 \text{ ms}$ 73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação de algumas drogas com relação a ação sobre o sistema nervoso central. ¹	19
Tabela 2. Categorias para as técnicas utilizadas pela polícia científica para a identificação de drogas. ³³	27
Tabela 3. Principais tipos de eletrodos utilizados na eletroanalítica. ⁴¹	29
Tabela 4. Relação entre os valores de potencial e corrente e o mecanismo da reação. ⁴⁶	32
Tabela 5. Valores de potenciais e corrente para os picos de oxidação e redução para as pastas contendo 30 e 35 % m/m de modificador, $[UO_2(Ac\text{-}ophen)] \cdot H_2O$	47
Tabela 6. Valores de E_p e i_p frente à variação da velocidade de varredura de potencial.	52
Tabela 7. Valores de E_p e i_p para os picos c_1 e a_2	55
Tabela 8. Valores de E_p e i_p referentes à variação da amplitude para a voltametria de onda quadrada.....	59
Tabela 9. Valores de E_p e i_p referentes á variação da frequência para a voltametria de onda quadrada.....	60
Tabela 10. Valores de E_p e i_p referentes a variação da amplitude para a voltametria de pulso diferencial.	63
Tabela 11. Valores de E_p e i_p referentes a variação do tempo de modulação para a voltametria de pulso diferencial.....	64
Tabela 12. Valores de E_p e i_p referentes a variação do intervalo de tempo da voltametria de pulso diferencial.	65
Tabela 13. Valores de E_p e i_p para a variação de LSD para os picos I e II obtidos a partir da voltametria de onda quadrada.....	67
Tabela 14. Valores de E_p e i_p para a variação de LSD para os picos I e II obtidas pela voltametria de pulso diferencial.	68
Tabela 15. Valores de E_p e i_p para a variação de LSD para os picos I e II obtidos a partir da voltametria de onda quadrada.....	69
Tabela 16. Valores de E_p e i_p para a variação de acetonitrila para os picos I e II obtidas pela voltametria de pulso diferencial.	70
Tabela 17. Comparação entre as curvas analíticas para as técnicas voltamétricas de onda quadrada e pulso diferencial.	72
Tabela 18. Análise das amostras simuladas de LSD por voltametria de pulso diferencial.	74

LISTA DE ABREVIATURAS

[**UO₂(Ac-ophen)**]**·H₂O** – Aqua(N,N'-4carobox-1,2-fenilenobis(salicilideniminato))dioxourânio(VI))

[**UO₂(X-MeOSalen)(H₂O)**] – N,N'-bis-(X-metoxisalicideno)-1,2-(cicloexdiamina)dioxourânio(VI)

A – amplitude

a – área

AC – corrente alternada

Ac-ophen – N,N'-4carobox-1,2-fenilenobis(salicilideniminato)

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

B – coeficiente angular da curva

C – concentração

CE – reação química seguida de uma reação eletroquímica

CG – cromatografia gasosa

CLAE – cromatografia líquida de alta eficiência

D – coeficiente de difusão

DC – corrente contínua

EC – reação eletroquímica seguida de uma reação química

E_{dp} – degrau de potencial

EM – espectrometria de massas

E_p – potencial do pico

E_{pa} – potencial do pico anódico

E_{pc} – potencial do pico catódico

ESC – eletrodo de calomelano saturado

f – frequência

i_{pa} – corrente do pico anódico

i_{pc} – corrente do pico catódico

LAE – etilamida do ácido lisérgico

LD – limite de detecção

LQ – limite de quantificação

LSD – Dietilamida do Ácido Lisérgico (Lysergic Acid Diethylamide)

n – número de elétrons

NHE – eletrodo padrão de hidrogênio (Normal Hydrogen Electrode)

r – coeficiente de correlação

RSD – desvio padrão relativo

SD – desvio padrão (Standard Deviation)

t – tempo

TM – tempo de modulação da voltametria de pulso diferencial

t_p – intervalo de tempo para a voltamétrica de onda quadrada

UNODC – United Nations Office on Drugs and Crime

ΔE_p – diferença de potencial entre os picos anódico e catódico

Δt – intervalo de tempo para a voltametria de pulso diferencial

v – velocidade de varredura de potencial

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1. Drogas	19
1.1.1. LSD	20
1.1.1.1. História	20
1.1.1.2. Propriedades químicas.....	22
1.1.1.3. Formas de uso.....	24
1.1.1.4. Dados farmacológicos	24
1.1.1.5. Toxicologia.....	26
1.2. Métodos analíticos.....	26
1.2.1. Métodos Eletroanalíticos	28
1.2.1.1. Voltametria Cíclica.....	29
1.2.1.2. Voltametria de Pulso Diferencial	33
1.2.1.3. Voltametria de Onda Quadrada	34
1.2.1.4. Eletrodos.....	36
1.2.1.4.1. Eletrodos de Pasta de Carbono	37
1.2.1.4.2. Eletrodos Quimicamente Modificados	38
1.2.1.4.3. Bases de Schiff	39
2. OBJETIVO	40
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	41
3.1. Material	41
3.1.1. Reagentes e soluções.....	41
3.1.2. Equipamentos.....	41
3.2. Métodos.....	42
3.2.1. Preparo da Pasta de Carbono	42
3.2.2. Análises voltamétricas	42
3.2.3. Preparo da amostra.....	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1. Voltametria Cíclica	44
4.1.1. Área ativa do eletrodo.....	44
4.1.2. Estabilidade da Pasta de Carbono Modificada.....	44
4.1.3. Caracterização da pasta de carbono modificada	47
4.1.4. Otimização dos Parâmetros.....	53
4.2. Voltametria de Onda Quadrada.....	57

4.2.1. Caracterização da pasta de carbono modificada	57
4.2.2. Otimização dos Parâmetros.....	58
4.3. Voltametria de Pulso Diferencial	61
4.3.1. Caracterização da pasta de carbono modificada	61
4.3.2. Otimização dos parâmetros.....	62
4.4. Adição de Padrão	66
4.4.1. Análise da interferência do solvente	69
4.4.2. Curva Analítica	71
4.5. Análise da amostra	73
5. CONCLUSÕES	75
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

1. INTRODUÇÃO

1.1. Drogas

Segundo a definição dada pela Organização Mundial da Saúde, droga é qualquer substância, não produzida pelo organismo, capaz de atuar na função de um ou mais sistemas, resultando em mudanças fisiológicas ou de comportamento.

Pela classificação de acordo com a sua ação sobre o sistema nervoso central, as drogas podem ser divididas em três grupos: depressoras, estimulantes e perturbadoras, Tabela 1. As depressoras afetam o cérebro de modo a reduzir seu funcionamento, assim como a atividade motora, ansiedade, atenção e concentração. As estimulantes, pelo contrario, aceleram a atividade de determinados sistemas neurais. Já as perturbadoras produzem distorções qualitativas no funcionamento do cérebro, ou seja, alterações de senso-percepção, como delírios e alucinações, sendo assim chamadas de alucinógenas.¹

Tabela 1. Classificação de algumas drogas com relação a ação sobre o sistema nervoso central.¹

Depressora	Estimulantes	Perturbadoras
Álcool		
Barbitúricos	Anfetaminas	Maconha
Opiáceos	Cocaína	LSD
Benzodiazepínicos	Cafeína	Ecstasy
Solventes (éter, clorofórmio, etc.)		

Outro tipo de classificação separa as drogas em lícitas e ilícitas, sendo que o órgão responsável por esta definição no Brasil é a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA. Na portaria 344/98, criada em 1998 e recentemente atualizada, é possível encontrar as substâncias de controle especial e proscritas no país.²

De acordo com o *World Drug Report* 2015, cerca de 246 milhões de pessoas entre 15 e 64 anos fizeram uso de alguma droga ilícita no ano de 2013. Entre elas, 187 mil morreram em decorrência desse uso, para o mesmo período. Além disso, observou-se o aumento de 18% no número de prisões por posse de drogas entre os anos de 2003 e 2012, decorrente do aumento no tráfico das mesmas e, consequentemente, do número de usuários.³

Dentre as drogas, as sintéticas, como o dietilamida do ácido lisérgico (LSD), vêm conquistando o mercado devidas suas variedades. Dos 103 países participantes da elaboração deste relatório, 94 reportaram o aparecimento desses tipos de substâncias em seus mercados, sendo que o maior aumento ocorreu entre julho de 2012 e dezembro de 2013.^{3,4}

Na América Latina e Caribe o uso do LSD passou de 0,2 para 0,95 % entre os estudantes universitários, sendo a Colômbia a principal “usuária” deste entorpecente, uma vez que é a segunda droga mais utilizada no país, por jovens entre 15 e 16 anos. Também nesse período, foram apreendidas por volta de 65 mil unidades de drogas alucinógenas, em particular o LSD, no Brasil, demonstrando grande participação no mercado do país.³⁻⁶

1.1.1. LSD

1.1.1.1. História

O LSD foi primeiramente sintetizado na suíça, pelo químico Albert Hofmann, Figura 1, em 1938. Hofmann vinha trabalhando em um substituto sintético à extração da ergobasina da cravagem de centeio, que, na época, era muito cara devida as suas propriedades obstetrícias. Para sua síntese eram necessárias duas substâncias, ácido lisérgico e propanolamina, e a partir da junção destas, Hofmann obteve uma série de compostos, sendo que a vigésima quinta substância foi o LSD.⁷⁻⁹

Figura 1. Albert Hofmann em seu 100º aniversário.¹⁰

Assim como outros compostos, o LSD também foi testado em animais, mas apesar de se mostrarem inquietos, não foi despertado o interesse nos farmacólogos e médicos, sendo deixado de lado.⁷

Somente em 16 de abril de 1943 é que Hofmann sintetizou novamente o LSD e descobriu, acidentalmente, suas propriedades psicotrópicas. Em meio ao processo de purificação da substância, o químico interrompeu o seu trabalho e retornou a sua residência por estar “afetado por uma inquietude notável, combinada com uma leve vertigem”:

*“Em casa eu me deitei e afundei numa condição não desagradável de um tipo de intoxicação, caracterizada pela uma imaginação extremamente estimulada. Num estado como que em sonho, com os olhos fechados, eu achei a luz do dia desagradavelmente brilhante, eu percebia um fluxo ininterrupto de quadros fanáticos, formas extraordinárias com um intenso caleidoscópico jogo de cores. Depois de umas duas horas esta condição diminuiu.”.*⁷

Hofmann confirmou o efeito, dias depois, se auto ministrando 0,25mg do tartarato da dietilamida do ácido lisérgico. Desta vez a experiência foi intensificada e ele chega a ser tomado pelo medo de ter ficado louco e de morrer.^{7,8}

Após a confirmação dos efeitos psíquicos, testes em animais voltaram a serem feitos. Ratos, gatos, chipanzés, peixes e até aranhas foram utilizados no estudo. Apesar da variedade de animais, inferiores e mais desenvolvidos, a constatação real dos efeitos foi extremamente limitada pelo simples fato de que estes não foram capazes de se comunicar.

Logo após a frustração dos testes em animais, o LSD foi incluído nos medicamentos utilizados na clínica psiquiátrica da Universidade de Zurique pelo médico Werner A. Stoll, filho de Arthur Stoll que foi o fundador e diretor do departamento farmacêutico e companheiro de trabalho de Hofmann. A dose ministrada foi diminuída, entre 0,02 e 0,13 mg, e os resultados publicados em 1947 no “Schiwizer Archiv und fur Neurologie und Psychiatrie”.⁷

A publicação detalhada dos efeitos alucinógenos chamou a atenção não só da comunidade científica como também de repórteres ávidos a experimentar e descrever e sensação dita como fantástica por Stoll. Apesar das experiências serem, inicialmente, ministradas em clínicas e universidades e acompanhadas por médicos, a divulgação em revistas e jornais diários logo chamou a atenção de estudantes universitários, principalmente através do incentivo de professores da Universidade de Harvard, Dr. Timothy Leary e Dr. Richard Alpert.^{7,8}

A chamada doutrina de Leary punha o consumo do LSD como uma experiência religiosa, mística e reveladora. Esse fanatismo custou caro ao professor, pois perdeu seu cargo na Universidade de Harvard, foi expulso do México, onde se refugiou após perder o emprego, e ganhou o título de “*persona ingrata*”, que o definiu para o resto do mundo.⁷⁻⁹

A propaganda enganosa dos efeitos milagrosos do LSD o colocou como cartão de visita para aqueles que buscavam novas experiências nos anos 60. Mas os “poderes” de voar ao saltar de um prédio, super força ao se colocar frente a um carro em movimento ou o de invencibilidade adquiridos pelos usuários contribuíram para que a droga entrasse no alerta das autoridades, sendo proibido nos Estados Unidos ainda nos anos 60.¹¹

Em 1971, na Convenção sobre Substâncias Psicotrópicas, o LSD foi oficialmente proibido no Mundo, acabando com as expectativas de Hofmann em tornar sua, assim chamada, criança-problema em criança-maravilha.^{7,11}

1.1.1.2. Propriedades químicas

De fórmula $C_{20}H_{25}N_3O$ e massa molar 323,42 g/mol, a 9,10-dideidro-N,N-dietil-6-metilergolina-8 β -carboxamida, obtida através da reação do ácido lisérgico com a dietilamina, é incolor, inodora, insípida e solúvel em água.¹²⁻¹⁵

Apesar de possuir quatro isômeros opticamente ativos, devida a quiralidade dos carbonos 5 e 8, Figura 2, apenas o d-LSD apresenta a propriedade psicotrópica.^{14,15}

Figura 2. Estruturas químicas dos isômeros do LSD.

Atualmente, o método de síntese de maior eficiência e com menor número de subprodutos, inclusive os isômeros, utiliza o oxiclreto de fósforo, POCl_3 , como reagente intermediário.¹⁴

Apesar de ser possível uma síntese sem interferentes, é preciso um cuidado extra no seu armazenamento. Fotossensível e termossensível, deve ser armazenado em frascos escuros e mantido na geladeira.^{14,16,17}

A presença de íons metálicos e o pH também influenciam em sua estabilidade. Em meios básicos e temperaturas elevadas a epimerização na posição 8 da molécula é facilitada e se tem a formação do iso-LSD, Figura 3. A adição de álcool à solução também contribui para essa formação, mesmo a 0°C. Apesar disso, a razão entre o LSD e o iso-LSD entra em equilíbrio na proporção 90:10, respectivamente.^{14,17}

O ataque por moléculas de água e álcool também pode ocorrer na dupla ligação adjacente ao C-8. Na presença de luz solar e em meios ácidos há a formação do chamado lumi-LSD, que não possui propriedades psicoativas, Figura 3. Por isso, o armazenamento de padrões de LSD deve ser feito em acetonitrila e não em água ou metanol.^{14,17,18}

Os cuidados devem se estender, também, para as amostras biológicas, principalmente pela baixa concentração em que a droga é encontrada nessas condições.¹⁹

Figura 3. Reações para formação do iso-LSD e lumi-LSD.

1.1.1.3. Formas de uso

O LSD é usualmente administrado oralmente em pequenas doses entre 20 e 100 μg , mas doses maiores de 150 a 500 μg também podem ser encontradas. São vendidos nas formas de papel, conhecidos como selos, micropontos, tabletes de gelatina, cubos de açúcar e também líquida.^{17, 20-22}

Os selos são produzidos a partir de uma folha de papel absorvente e são normalmente decorados. Através desse processo, é possível distinguir se sua fabricação foi feita por traficantes de maior porte, que utilizam métodos industriais para as ilustrações, ou de menor porte, que apelam para os dotes artísticos e realizam as pinturas a mão. O papel é então perfurado, formando-se quadrados de, aproximadamente, 5 mm de lado, que compõem a dose.²⁰⁻²²

Os tabletes de gelatina costumam conter uma dose maior do LSD do que os selos, apesar de serem do mesmo tamanho, e também diminuem a degradação da droga, por deixá-la menos exposta ao ar. Já os micropontos apresentam a vantagem no tamanho, sendo encontrados com o diâmetro de 2 a 3 mm. A forma líquida é menos comum e a diluição do LSD é feita de modo que cada gota represente uma dose. Na Figura 4 é possível observar as três formas mais comuns encontradas no mercado de hoje.²⁰⁻²²

Figura 4. Representação das formas encontradas do LSD: a) micropontos, b) tabletes de gelatina e c) selos.

1.1.1.4. Dados farmacológicos

Por ser administrado em pequenas doses, em média 50 μg , e de forma oral ou sublingual, o LSD é completamente absorvido pelas mucosas do trato gastrointestinal.²³

Agindo sobre os sistemas neurotransmissores serotoninérgicos e dopaminérgicos, é capaz de inibir a atividade dos neurônios da rafe, como o hipocampo, gânglios da base e sistemas límbicos, relacionados à percepção visual e sensorial.²³

O início da ação do LSD ocorre dentro de uma hora após o consumo, atinge seu ápice dentro de duas a quatro horas, e pode durar de seis a doze horas, dependendo da dose. A tolerância também se desenvolve rapidamente, após 3 ou 4 dias de uso contínuo, mas pode ser revertida após 3 dias de abstinência.^{15,23}

É metabolizado pelo fígado de forma rápida, sofrendo biotransformações, o que resulta em até 1% da sua forma original sendo excretada na urina.^{15,22,23} Os metabolitos do LSD, identificados em urina e sangue humanos, incluem o N-desmetil-LSD (Nor-LSD), etilamida do ácido lisérgico (LAE), 2-oxo-LSD, 2-oxo-3-hidroxi-LSD, 13-hidroxi-LSD e 14-hidroxi-LSD glicuronida, Figura 5. Em ratos, macacos e porcos, esses mesmos metabólitos também são encontrados, mas em diferentes proporções.^{17,23,24}

Figura 5. Estruturas químicas do LSD e seus metabólitos.²⁴

Devido ao metabolismo rápido, com tempo de meia vida de 3-6 horas, as análises de traços de LSD na urina e soro ser tornam particularmente difícil, sendo muitas vezes necessária a inclusão destes metabólitos em sua detecção.^{15 22-29}

1.1.1.5. Toxicologia

Apesar de não se saber qual seria a dose letal para humanos, a alteração no psíquico é capaz de gerar acidentes e até suicídios. De acordo com Hofmann, “o perigo do LSD repousa não na sua toxicidade, mas antes na imprevisibilidade de seus efeitos psíquicos”.^{7,8}

Seu consumo proporciona efeitos alucinógenos fortes que variam conforme a personalidade do indivíduo, seu estado emocional, o ambiente à sua volta e a quantidade ingerida. Entre estes estão a distorção da percepção de profundidade, tempo, tamanho e formato dos objetos, e na intensificação de cores, sons e emoções.^{7,8}

Em uma “viagem boa” a experiência é de êxtase, euforia e um sentimento de bem estar. Enquanto que em uma “viagem ruim” (bad trip) se tem a perda do controle emocional, pensamentos desordenados, ansiedade, pânico e surtos psicóticos.^{7,23}

Efeitos físicos podem incluir pupilas dilatadas, diminuição da temperatura corporal, náuseas e vômitos, aumento da frequência cardíaca, sudorese e ocasionalmente convulsões. Dentre os efeitos adversos, ainda se tem o chamado “flashback”, que são experiências psicodélicas repetitivas, que podem ocorrer dias ou até meses após a última dose da droga.^{7,23}

Não é observada a dependência física ou sintomas de abstinência, mas o usuário pode desenvolver a dependência psicológica, por tentar sempre reproduzir os *insights* experimentados durante o uso da droga.^{8,15,23,30}

A dose tóxica e letal do LSD não foi definida em estudos feitos com humanos com essa droga, mas em animais, como o camundongo, esse valor pode chegar até 60 mg/Kg.^{7,17}

1.2. Métodos analíticos

Além do LSD, tem-se um grande aumento na inserção das chamadas drogas de desenho no mercado. Essas drogas possuem propriedades psicotrópicas parecidas com as já

existentes, mas em suas estruturas químicas há pequenas variações que dificultam a identificação e o controle das mesmas pelas autoridades.^{6,31}

Atualmente a polícia científica faz uso de técnicas colorimétricas e instrumentais, como a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), a Cromatografia Gasosa (CG) e a Espectrometria de Massas (EM), para identificação de entorpecentes.^{32,33}

As técnicas são classificadas em A, B e C, de acordo com sua sensibilidade e seletividade, Tabela 2. Para que uma identificação seja válida judicialmente deve-se realizar uma das seguintes combinações de testes: A+A, A+B, A+C, B+B+B e B+B+C.³²

Tabela 2. Categorias para as técnicas utilizadas pela polícia científica para a identificação de drogas.³³

Categoria A	Categoria B	Categoria C
Infravermelho	Eletroforese Capilar	Testes colorimétricos
Espectrometria de Massas	Cromatografia Gasosa	Espectroscopia de Fluorescência
Ressonância Magnética Nuclear	Espectrometria de Mobilidade de Íons	Imunoensaios
Espectroscopia Raman	Cromatografia Líquida	Propriedades Físicas e Físico-Químicas
	Microcristalização	Espectroscopia Ultravioleta-Visível
	Marcadores Farmacológicos	
	Cromatografia de Camada Delgada	
	Apenas para <i>Cannabis</i> : exame botânico morfológico	

A UNODC, *United Nations Office on Drugs and Crime*, publicou, em 1989, um manual com os métodos recomendados para a identificação do LSD visando facilitar e normalizar essas análises. Nele é possível encontrar sobre o tratamento de amostra, métodos colorimétricos, fluorescentes, cromatográficos e espectrométricos para a identificação da droga.²²

Apesar de específicos, os métodos cromatográficos, que são os mais utilizados, são mais caros, tanto pelo tipo de reagentes utilizados quanto pelos equipamentos, e suas análises mais demoradas e consomem um grande volume de solventes orgânicos.^{17,26,28,29,34}

A fim de melhorar o tempo de análise e diminuir gastos e volume de reagentes, outras técnicas, como a eletroanalítica, busca melhorar sua seletividade para poder se igualar e até substituir os equipamentos cromatográficos, principalmente para análises de fármacos e drogas.³⁵⁻³⁷

1.2.1. Métodos Eletroanalíticos

Os métodos que se baseiam na medida de alguma propriedade elétrica, como corrente, quantidade de carga e potencial, são chamados de eletroanalíticos. Em particular, as técnicas que tem como maior objetivo a realização de um experimento, com o potencial controlado, para a obtenção de uma resposta de corrente relacionada com a concentração do analito de interesse são chamadas de voltamétricas.

Geralmente, essa relação pode ser alcançada utilizando-se um sistema envolvendo três eletrodos, o de trabalho, de referência e o auxiliar, submersos em uma solução eletrolítica e conectados a um potenciostato. Na Figura 6, é possível observar como seria a disposição desses eletrodos, em uma célula eletroquímica, para a realização da medida de corrente.³⁸⁻⁴⁴

Figura 6. Representação da célula eletroquímica e dos eletrodos a) de referência, b) auxiliar e c) de trabalho.

Durante a análise, o potencial é variado entre o eletrodo de trabalho e o de referência, enquanto que a corrente, gerada por esse potencial, passa entre os eletrodos auxiliar e de trabalho. Os eletrodos podem ser compostos de vários materiais, Tabela 3, mas para evitar qualquer tipo de interferência na análise sendo realizada, os eletrodos de referência e auxiliar

não podem sofrer qualquer tipo de reação química ou física durante essa variação de potencial.⁴⁰

Tabela 3. Principais tipos de eletrodos utilizados na eletroanalítica.⁴¹

Eletrodo de Trabalho	Eletrodo de Referência	Eletrodo Auxiliar
Platina	Ag/AgCl	Platina
Ouro	Hg/Hg ₂ Cl ₂	
Carbono		
Mercúrio		

A técnica dispõe de equipamentos mais simples, do que os utilizados em métodos cromatográficos e espectrofotométricos, e é capaz de fornecer informações qualitativas, quantitativas, cinéticas e termodinâmicas capazes de caracterizar moléculas e sistemas químicos.

O potenciostato podendo chegar ao tamanho de uma calculadora⁴² e os simples mecanismos de análise facilitam o uso da técnica fora do laboratório. Os baixos limites de detecção, chegando a 10^{-8} mol L⁻¹, também colaboram com a análise em campo, mesmo em pequenas quantidades.³⁸⁻⁴⁴

Entre as técnicas voltamétricas mais utilizadas estão a de voltametria cíclica, de onda quadrada e de pulso diferencial. Cada uma delas com propriedades e empregabilidades diferentes, e sendo utilizadas em conjuntos, fornecem uma gama de informações a respeito das propriedades reacionais das substâncias em questão.

1.2.1.1. Voltametria Cíclica

Na voltametria cíclica o potencial é linearmente variado com o tempo, na forma de uma onda triangular, Figura 7. A faixa de potencial é escolhida de modo a registrar as reações de redução e oxidação de interesse e, para justificar o nome da técnica, ao atingir o potencial final, a varredura é revertida e o potencial é varrido novamente, completando o ciclo. O sentido da varredura também pode ser escolhido, possibilitando o estudo prioritário das reações de redução ou oxidação.

Nesta técnica, durante a variação do potencial é medida, também, a variação na corrente gerada entre os eletrodos de trabalho e auxiliar. O gráfico formado por essas duas variáveis é chamado de voltamograma cíclico e pode ser observado, para um sistema reversível, na Figura 7.⁴³⁻⁴⁶

Figura 7. Representação adaptada dos componentes da voltametria cíclica.⁴⁵

No início da varredura, ponto A, é possível observar uma pequena corrente residual anódica, provavelmente devida ao eletrólito suporte. Até o ponto B não há variação na corrente, indicando a ausência de espécies que possam ser oxidadas ou reduzidas por esses valores de potenciais.

A partir de B observa-se o aparecimento da corrente catódica devida à redução do íon hexacianoferrato (III) à hexacianoferrato (II) em solução. Entre os pontos B e D, o rápido aumento na corrente é devido ao consumo do Fe(CN)_6^{3-} . Já em D, a corrente é composta por duas variáveis: uma gerada pelo ajuste da concentração do analito na superfície do eletrodo controlada pela equação de Nernst e outra pela difusão.

O rápido decaimento da corrente entre os pontos D e F se dá pela propagação da camada de difusão para as regiões mais distantes da superfície do eletrodo. Em F a varredura é revertida, mas a corrente continua sendo catódica, uma vez que os valores de potenciais ainda são suficientemente negativos para que a redução do Fe(CN)_6^{3-} ocorra.

Conforme o potencial é varrido na direção positiva, pontos G a I, a corrente vai a zero e se torna anódica, devida a oxidação do Fe(CN)_6^{4-} à Fe(CN)_6^{3-} acumulado na superfície do eletrodo de trabalho. A corrente atinge, novamente, um pico, ponto J, e diminui conforme o Fe(CN)_6^{4-} , formado na superfície do eletrodo, é consumido, terminando a varredura no potencial inicial, ponto K.⁴⁵

Dentre as variáveis mais importantes em um voltamograma cíclico estão os potenciais e as correntes de picos catódicos e anódicos, E_{pc} , i_{pc} , E_{pa} e i_{pa} , respectivamente. Através das análises destes valores, a técnica é capaz de fornecer informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos envolvidos no sistema analisado, sendo assim, a primeira ferramenta escolhida para investigar possíveis espécies eletroativas.⁴³⁻⁴⁶

A voltametria cíclica também é muito utilizada para análises quantitativas, uma vez que as correntes de pico, devidas reações de redução e oxidação do analito e que seguem as leis de Faraday, são diretamente proporcionais à concentração deste no seio da solução.³⁵⁻⁴⁶

Através dos potenciais e das correntes de picos obtidas pelas voltametrias cíclicas, do sistema em análise, e em conjunto com a Tabela 4, é possível chegar a uma conclusão com relação aos processos termodinâmicos e cinéticos envolvidos no sistema. A diferença entre os potenciais de picos catódicos e anódicos, a fração entre correntes do pico e a velocidade de varredura de potencial, levam ao tipo de mecanismo envolvido entre o eletrodo e a espécie em solução.

Tabela 4. Relação entre os valores de potencial e corrente e o mecanismo da reação.⁴⁶

Mecanismo	Mudança de E_p com v	$\Delta E_p/mV$	$i_p / v^{1/2}$	i_{pc} / i_{pa}	Observações
Transferência rápida de elétron	Não ocorre	57/n	Constante	1	Controlado por difusão
Transferência lenta de elétron	Ocorre	Aumenta com v por um fator de 57/n	Constante	1	Controlado por transferência de elétron
Transferência irreversível de elétron	Ocorre	Não tem pico de volta	Constante		-
Transferência de carga seguida de etapa química reversível	Ocorre	-	Constante	1 para v baixos, diminui com o aumento de v	Mecanismo EC
Transferência de carga seguida pela etapa química irreversível	Ocorre	Pico de volta pode desaparecer para v baixos	Constante	< 1 para v baixos, mas aumenta com v até 1	Mecanismo EC
Etapla química irreversível seguida de transferência de elétron	Ocorre para sentidos opostos	-	Diminui com v	1 para v baixos, mas aumenta com o aumento de v	Mecanismo CE

1.2.1.2. Voltametria de Pulso Diferencial

Diferentemente da voltametria cíclica, na de pulso diferencial a variação de potencial se dá na forma de pulsos sobrepostos a uma rampa linear, tornando-a mais sensível, mas ainda uma ordem de grandeza menor do que a voltametria de onda quadrada.⁴³⁻⁴⁸

O formato do pulso aplicado na técnica pode ser observado na Figura 8(a). Quando na ausência de uma reação faradaica, pode-se observar a formação de um pico no início do pulso, devido ao carregamento da dupla camada. Este decai a zero após alguns milissegundos, Figura 8(b). Já na presença de uma reação faradaica, esse decaimento se dá inversamente a $t^{1/2}$, Figura 8(c). A medida experimental é resultante da soma dos dois casos e pode ser observada na Figura 8(d).

Desta forma, fazendo-se a subtração entre as correntes medidas, apenas a corrente faradaica será quantificada, que é a característica das técnicas pulsadas.³⁸

Figura 8. Influência da corrente no formato da resposta de potencial para a voltametria de pulso diferencial, a) formato do pulso aplicado; b) influência da corrente capacitiva; c) influência da corrente faradaica e d) resultante das correntes faradaica e capacitiva.⁴⁹

Os pulsos são compostos principalmente por sua amplitude, degrau de potencial e intervalos de tempo, Figura 9. A velocidade da varredura de potencial para a técnica, também, é definida em função dos pulsos, mais especificamente, do degrau de potencial e do intervalo de tempo:

$$v = E_{dp} / \Delta t \quad (1)$$

A medida de corrente é realizada em dois momentos, imediatamente antes do pulso, t_{base} , e ao fim deste, t_{pulso} . A diferença entre elas é registrada no voltamograma de corrente versus potencial e utilizada para análises quantitativas do analito em questão.

Figura 9. Representação dos componentes da voltametria de pulso diferencial.⁴⁸

Definir os valores de amplitude e de velocidade de varredura de potencial requer o balanço entre a sensibilidade e resolução. Assim como na voltametria de onda quadrada, altos valores de amplitude resultam em picos mais largos e achatados. Velocidades de varredura mais baixas, de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, também são indicadas, o que implica em valores maiores para o intervalo de tempo e consequentemente maior número de pulsos.⁴⁸

A alta sensibilidade da técnica ainda possibilita a diferenciação entre duas espécies separadas por valores de E_p de apenas $50,0 \text{ mV}$, tornando-a, junto com a onda quadrada, a melhor opção para detecção e quantificação de diversos analitos.³⁸

1.2.1.3. Voltametria de Onda Quadrada

A voltametria de onda quadrada foi desenvolvida em 1952 por G. C. Barker e I. L. Jenkins⁴⁹, com base nos estudos previamente desenvolvidos por Breyer, Gutman e Hacopian, que sugeriam a utilização de corrente em modo alternado, AC, ao invés de contínuo, DC, para as medidas polarográficas.

A voltametria é conduzida como representada na Figura 10. A variação de potencial é composta por pulsos quadrados simétricos sobrepostos a uma variação em formato de escada. Um pulso direto e outro reverso formam a onda e sua largura é determinada pelo intervalo de tempo (t_p), que também pode ser expresso em termos de frequência (f):

$$t_p = 1/f \quad (2)$$

enquanto que altura de cada pulso é denominada amplitude (A). A velocidade de varredura de potencial também é determinada em função da frequência e do degrau de potencial:

$$v = E_{dp} \cdot f \quad (3)$$

Figura 10. Representação dos componentes da voltametria de onda quadrada.⁴⁸

Novamente, a corrente é medida duas vezes em cada ciclo. A primeira medida é realizada ao final do pulso direto, t_{ida} , e a segunda no final do pulso inverso, t_{volta} . A diferença entre esses valores de corrente é plotada versus a variação de potencial, formando o voltamograma. Realizando a medida da corrente desse modo, é possível minimizar a interferência da corrente capacitiva, uma vez que esta decai exponencialmente atingindo seu menor valor ao final de cada pulso.⁴³⁻⁴⁹

Os valores de frequência mais utilizados estão entre 1 e 250 Hz. Para valores maiores a influência da corrente capacitiva é muito alta, uma vez que, com o aumento na velocidade de varredura de potencial a corrente é medida durante o decaimento exponencial da corrente capacitiva interferindo no valor da corrente final.

Já os valores de amplitude, normalmente, variam entre 5 e 25mV. Valores maiores a estes aumentam a resposta de corrente, mas os picos se tornam largos e há perdas em sua resolução.⁴⁸

Dentre as vantagens da voltametria de onda quadrada em relação às outras técnicas pulsadas estão a mínima interferência da corrente capacitiva, a possibilidade de utilizar velocidades de varreduras maiores e sua maior sensibilidade, da ordem de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.³⁸

1.2.1.4. Eletrodos

O uso do carbono na eletroquímica iniciou-se nos anos de 1840 como substituto dos eletrodos de cobre e de platina presentes nas pilhas da época. Devida às suas propriedades químicas e eletroquímicas e a variedade em suas estruturas físicas, hoje é possível encontrar eletrodos de carbono na forma de carbono vítreo, grafite sólido, carbono poroso, pasta de carbono, entre outras.^{41,50}

Em experimentos eletroquímicos em solução, a faixa de potencial para esses eletrodos é limitada pelas reações de desprendimento de oxigênio e hidrogênio, mas é maior que a faixa para os eletrodos de platina, na maioria dos eletrólitos, e podem ser utilizados em meios mais ácidos do que os eletrodos de mercúrio, que é limitado pela sua oxidação nessa condição. Na Figura 11 é possível observar uma relação simplificada das faixas de potenciais para esses eletrodos.^{43,44}

Figura 11. Escala representativa da faixa de potencial para os eletrodos de platina, mercúrio e carbono.⁴⁴

As diferentes formas de carbono utilizadas para a produção de eletrodos também influenciam na resposta voltamétrica, como pode ser observado na Figura 12. As diferenças estão na altura, definição e separação entre os picos, sendo este último diretamente relacionado à reversibilidade do sistema.⁵¹

Figura 12. Voltamogramas cíclicos para o par redox ferricianeto/ferrocianeto para os eletrodos de platina, carbono vítreo e pasta de carbono (20% m/m de Nujol) obtidos a partir da solução contendo 1 mmol L^{-1} $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ e $0,5\text{ mol L}^{-1}$ K_2SO_4 a 100 mV s^{-1} .⁵⁰

Dentre as vantagens desse material estão à alta condutividade, alta repetitibilidade superficial e baixo custo, justificando o aumento do seu uso em técnicas eletroquímicas.^{50,51}

1.2.1.4.1. Eletrodos de Pasta de Carbono

Os eletrodos de pasta de carbono foram criados por Ralph N. Adams, em 1958, durante investigações das propriedades do eletrodo gotejante de carbono. A mistura de carbono e bromofórmio formaram uma pasta uniforme e a inserção desta pasta em um corpo de Teflon com um contato de platina resultando no eletrodo.⁵²

Hoje, para chegar a uma consistência moldável, Nujol, silicone ou parafina são, geralmente, adicionados ao pó de carbono. Essas substâncias aglutinantes servem apenas a este propósito, dar forma ao eletrodo, não podendo conter quaisquer impurezas ou serem reativos às substâncias contidas na solução analisada.⁴⁰

A utilização da parafina é mais bem indicada quando na presença de solventes orgânicos, evitando que estes desintegram a pasta de carbono. Esta, também, diminui a

porosidade do eletrodo, reduzindo a corrente residual e aumentando a repetitibilidade da corrente medida. A faixa de potencial alcançada por esse tipo de eletrodo de carbono é de -1,0 a 1,3V versus NHE.⁴⁰

A maior vantagem da pasta de carbono é a possibilidade de fácil renovação de sua superfície. Removendo-se menos de um milímetro da pasta, um “novo” eletrodo é gerado, livre de qualquer impureza adsorvida em sua superfície.³⁹

A praticidade em seu preparo também chama a atenção, uma vez que em apenas 20 minutos, em média, esse eletrodo de trabalho está pronto para ser utilizado. A adição de modificadores químicos também é facilitada, sendo necessária apenas a adição destes à mistura de pó de carbono e o aglutinante.⁵⁰⁻⁵⁴

1.2.1.4.2. Eletrodos Quimicamente Modificados

A terminologia “eletrodo quimicamente modificado” foi introduzida por Royce W. Murray, durante os anos 70, para descrever um eletrodo com grupos químicos imobilizados em sua superfície. Este tipo de modificação é feita a fim de melhorar as propriedades eletrocatalíticas e a seletividade do eletrodo, e servem como mediadores na transferência de elétrons entre sua superfície e a espécie eletroativa em solução.^{55,56}

A modificação pode ser feita em todos os tipos de eletrodos através da formação de ligações covalentes com a superfície, da adsorção irreversível da espécie química, pela imobilização em um filme polimérico ou pela adição do modificador no preparo do próprio eletrodo, como no caso da pasta de carbono.^{55,56}

Na área de eletrocatálise, os eletrodos modificados são utilizados em células de combustível e baterias, pois facilitam a redução do oxigênio a água. Na área de materiais, dispositivos que mudam de cor conforme redução ou oxidação são possíveis através da modificação química dos compostos originais.⁴⁵ Já no desenvolvimento de sensores para a detecção de entorpecentes, os modificadores formados pelos complexos metálicos das bases de Schiff se mostraram muito promissores.⁵⁷⁻⁶⁰

1.2.1.4.3. Bases de Schiff

As bases de Schiff foram sintetizadas pela primeira vez em 1864 por Hugo Schiff, através da reação entre uma amina e um composto carbonil ativo, como aldeído e cetona, seguida de uma hidrogenação para gerar uma imina. Possuem fórmula geral $R^1R^2C=N-R^3$, sendo R^3 um grupo fenil ou alquil, que torna a base estável. Sua aplicabilidade abrange principalmente a área biológica, antimicrobiana, fungicida, anticâncer, e herbicida.^{55,56,61-64}

Por serem ligantes estáveis, as bases são comumente utilizadas em complexações com centros metálicos, como, por exemplo, o urânio. O íon uranila, UO_2^{2+} , possui sete sítios de coordenação, formando um complexo, com as bases de Schiff, de geometria bipirâmide pentagonal, Figura 13.^{65,66}

Figura 13. Ilustração dos complexos formados com bases de Schiff e íon uranila

Os complexos $[UO_2(X-MeOSalen)(H_2O)]$ já foram utilizados especificamente para a detecção de cocaína^{57,58}, mostrando a aplicabilidade dessas bases no âmbito forense, enquanto que para o LSD, não foram observados trabalhos na literatura envolvendo a modificação química da superfície de eletrodos pelas bases referidas.⁶⁷

2. OBJETIVO

Pela ausência de métodos eletroquímicos para a detecção e quantificação do LSD, em amostras apreendidas pela polícia científica, e na tentativa de agilizar e baratear essas análises, esta dissertação tem como objetivo o desenvolvimento de métodos voltamétricos para detecção e quantificação de LSD em amostras apreendidas, empregando-se o eletrodo de pasta de carbono modificado por um novo complexo metálico formado com uma base de Schiff, o $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

3.1.1. Reagentes e soluções

Dietilamida do ácido lisérgico (Cerilliant, 1,0 mg em 1,0 mL de Acetonitrila) foi utilizado no preparo de solução padrão. Cloreto de potássio (Cinética Reagentes & Soluções) foi utilizado como eletrólito suporte em água para as medidas voltamétricas. Acetonitrila (J. B. Baker, grau CALE) foi utilizada como solvente orgânico. Para o preparo da pasta de carbono foram utilizados o pó de grafite (Fisher Scientific) e parafina (Isogama).

A base de Schiff e o complexo, $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, foram preparados de acordo com o procedimento descrito na literatura.⁶⁴

A solução padrão de LSD foi preparada diluindo-se o padrão em 9,00 mL de acetonitrila, resultando em uma solução de concentração $3,07 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A solução de eletrólito de suporte foi preparada pesando-se 0,19 g de KCl e aferindo-se o balão de 25 mL com água destilada.

3.1.2. Equipamentos

O Potenciostato/Galvanostato PGSTAT128N e o software NOVA, versão 1.8.17, foram utilizados nas medidas voltamétricas. O aquecedor (Corning PC-420) e a balança analítica (Mettler Toledo AB204) foram utilizados no preparo das pastas de carbono e soluções padrão e de eletrólito suporte.

Micropipetas (HTL) de 10 a 100 μL e de 100 a 1000 μL foram utilizadas na adição da solução padrão e de eletrólito suporte, respectivamente, à célula eletroquímica.

As análises voltamétricas foram realizadas utilizando-se o eletrodo de trabalho de pasta de carbono de 3,00 mm de diâmetro, 0,071 cm^2 de área, com corpo de vidro e contato de prata, o eletrodo auxiliar de platina em espiral e o eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado com KCl.

3.2. Métodos

3.2.1. Preparo da Pasta de Carbono

As pastas de carbono foram preparadas pela adição da proporção desejada de pó de grafite e modificador ao cadinho e em seguida maceradas por 15 minutos. A mistura foi, então, reservada em um dos lados do cadinho e no outro foi adicionada a pastilha de parafina de massa desejada, Figura 14.

O cadinho foi aquecido até a fusão completa da parafina, sendo a mesma então misturada ao pó de grafite e modificador até a obtenção de uma pasta homogênea. Aqueceu-se a parte inferior do vidro do eletrodo de trabalho e introduziu-se a pasta de carbono modificada. Esperou-se até que esta começasse a se solidificar e introduziu-se o contato do eletrodo de trabalho de forma a comprimir a pasta, deixando-a mais compacta possível dentro do eletrodo, a fim de eliminar espaços vazios e imperfeições.

Ao final, a superfície do eletrodo foi polida em uma folha de sulfite, através de movimentos circulares, de forma a ficar a mais homogênea possível.

Figura 14. Representação do preparo do eletrodo de trabalho de pasta de carbono.

3.2.2. Análises voltamétricas

Nas análises voltamétricas utilizaram-se o eletrodo de pasta de carbono como eletrodo de trabalho, o auxiliar de platina e o de referência de Ag/AgCl (saturado com KCl). O volume

total de solução adicionada à célula eletroquímica de 5,00 mL foi de 3,00 mL, em todos os experimentos.

Foram realizadas análises pelas técnicas de voltametria cíclica, de onda quadrada e de pulso diferencial. Sendo que para os voltamogramas das duas últimas técnicas foi utilizada a ferramenta de correção de linha base própria do software NOVA 1.8.17.

3.2.3. Preparo da amostra

A extração do LSD dos selos foi feita utilizando-se uma solução de metanol e água na proporção 50:50 v:v. Os selos foram adicionados a 5,00 mL da mistura de solvente e deixados no ultrassom por 3 minutos. O procedimento foi repetido três vezes e a solução final foi estocada em um frasco escuro e reservada na geladeira.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Voltametria Cíclica

4.1.1. Área ativa do eletrodo

Pela equação de Randles-Sevcik³⁸, a área eletroativa do eletrodo de pasta de carbono foi estimada utilizando a voltametria cíclica e variando-se a velocidade de varredura de potencial, em KCl 0,1 mol L⁻¹ na presença de 5,0 mmol L⁻¹ [Fe(CN)₆]⁴⁻:

$$i_p = 2,69 \times 10^5 a D^{1/2} n^{3/2} v^{1/2} C \quad (4)$$

sendo i_p a corrente de pico (A), a a área eletroativa (cm²), D coeficiente de difusão em solução (cm² s⁻¹), n o número de elétrons envolvidos na reação redox, v a velocidade de varredura de potencial (V s⁻¹) e C a concentração de [Fe(CN)₆]⁴⁻ em solução (mol cm⁻³).

Para a concentração utilizada de [Fe(CN)₆]⁴⁻ o coeficiente de difusão ($D^{1/2}$) é de $2,75 \times 10^{-3}$ cm s^{-1/2} e a área eletroativa do eletrodo de pasta de carbono é de 0,044 cm². O valor menor que a área geométrica, 0,071 cm², se dá provavelmente devida a parafina, que por ser um material isolante diminui o sinal eletroativo do eletrodo.³⁸

4.1.2. Estabilidade da Pasta de Carbono Modificada

Para se determinar a melhor proporção entre o pó de carbono, parafina e modificador, [UO₂(Ac-phen)]·H₂O que compõem a pasta de carbono, foram feitos testes de estabilidade na inclusão de cada um.

Inicialmente foi verificada sua estabilidade frente à variação na proporção de parafina presente na pasta. Por ser utilizada como aglutinante, a baixa porcentagem de parafina na composição da pasta de carbono faz com que esta se desprenda do eletrodo. Pode-se observar na Figura 15 que a partir da adição de 35% (m/m) de parafina não se tem o desprendimento da pasta de carbono durante as medidas voltamétricas, representada pela solução límpida no eppendorf. Sendo assim, essa porcentagem de parafina foi escolhida para a produção das pastas de carbono futuras.

Figura 15. Desprendimento da pasta de carbono com 10, 20, 30 e 35 % m/m de parafina em sua composição.

Em seguida foi verificada a presença de impurezas no pó de grafite e na parafina utilizados, para que estas não interfiram na resposta do analito. A ausência de picos catódicos e anódicos para a faixa de potencial selecionada é um indicativo da ausência de interferentes para essa condição, Figura 16. Assim como era esperado, a parafina, por ser um material não condutor, teve em sua medida voltamétrica apenas a reprodução de ruído, também indicando a ausência de interferentes condutores em sua composição, Figura 17.³⁸

Figura 16. Voltametrias cíclicas empregando-se um eletrodo de pasta de carbono contendo 65:35 m/m de pó de grafite:parafina, para a solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ a 100 mV s⁻¹.

Figura 17. Voltametria cíclica do eletrodo de parafina, obtida a partir da solução contendo KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} .

Na Figura 18 pode-se observar a variação da parafina frente à proporção fixa de 20% m/m do modificador, UO_2 (Ac-ophen), na pasta de carbono. Pode-se observar que para as pastas com 10 e 20% m/m de modificador, onde se tem o maior desprendimento da pasta, os voltamogramas não apresentam boa reprodutibilidade, enquanto que para as pastas contendo 30 e 35% m/m de modificador é possível observar suas respostas referentes a reações de redução, picos catódicos c_1 e c_2 , e oxidação, pico anódico a.

No entanto, observa-se que o aumento na concentração de parafina reduz a escala de corrente medida, devido a sua característica não condutora³⁸. O deslocamento do potencial dos picos (E_p), principalmente o anódico, também pode ser observado na Tabela 5.

Figura 18. Voltametrias cíclicas do eletrodo de pasta de carbono com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ para diferentes porcentagens em m/m de parafina: a) 10, 20, 30 e 35% e b) 30 e 35%, obtidas a partir da solução contendo KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} .

Tabela 5. Valores de potenciais e corrente para os picos de oxidação e redução para as pastas contendo 30 e 35 % m/m de modificador, $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Parafina (% m/m)	E_{pc1} (V)	E_{pc2} (V)	E_{pa} (V)
30	0,38	-0,24	0,78
35	0,25	-0,29	0,63

A estabilidade da pasta foi testada realizando-se 100 varreduras seguidas sem a renovação de sua superfície, Figura 19. Pode-se observar que os picos de redução, c_1 e c_2 , perdem um pouco de sua definição, enquanto que o de oxidação, pico a, sofre apenas um deslocamento de E_p para potenciais mais positivos, de 0,43V para 0,53V.

Figura 19. Voltametrias cíclicas do eletrodo de pasta de carbono com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, obtidas a partir da solução contendo KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} .

4.1.3. Caracterização da pasta de carbono modificada

Para a caracterização das reações envolvidas, foram analisadas as pastas contendo apenas a base livre, Ac-ophen, e o complexo da base com o urânio, $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Pela Figura 20, pode-se atribuir todos os picos de redução ($E_{\text{pc1}} = 0,18$ e $E_{\text{pc2}} -0,60\text{V}$) e oxidação ($E_{\text{pa}} = 0,46\text{V}$) como resposta do centro metálico do complexo.⁶⁵

Figura 20. Voltametrias cíclicas do eletrodo de pasta de carbono modificada com Ac-ophen e $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, obtidas a partir da solução contendo $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} .

Sendo a solução aquosa, o comportamento eletroquímico do urânio se resume a reações do íon UO_2^{2+} . O centro metálico costuma, em sua maioria, sofrer primeiro uma redução envolvendo apenas 1 elétron formando o íon UO_2^+ . Mas por ser o urânio pentavalente instável em solução aquosa, este sofre desproporcionamento formando U(IV) e U(VI) .

Variando-se o pH da solução, Figura 21, pela adição de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, é possível observar que com o aumento da acidez, um terceiro pico de redução aparece, indicando ser referente a redução do U(IV) à U(III) , como indicado na literatura.⁶⁸

É possível observar, então, a presença de 3 picos de redução (c_1 , c_2 e c_3) e 2 picos de oxidação (a_1 e a_2). Baseando-se na literatura é possível supor o processo c_1 referente a $\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(V)}$, c_2 a redução de U(V) e c_3 a $\text{U(IV)} \rightarrow \text{U(III)}$, enquanto que a_1 se refere a $\text{U(V)} \rightarrow \text{(VI)}$ e a_2 referente a oxidação de U(IV) .^{68,69}

Figura 21. Voltametrias cíclicas do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-phenen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ variando-se o pH, obtidas a partir da solução contendo $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} .

Quando em meios neutros e básicos o íon UO_2^{2+} tem uma forte tendência em sofrer hidrólise conforme a reação:

mas os estados de oxidação do metal continuam os mesmos.⁷⁰

Também foi feito o estudo da variação da faixa de potencial para identificação dos processos de oxidação e redução envolvidos. Pode-se observar, Figura 22, que para varreduras com o potencial inicial mais positivo que $-0,60 \text{ V}$ tem-se um pico de redução (c_3), em aproximadamente $-1,15 \text{ V}$, que pode ser atribuído a redução, irreversível, do U(IV) a U(III) .

Já para potenciais iniciais mais positivos que $-0,40 \text{ V}$, temos o aparecimento de um segundo pico de redução (c_2), em aproximadamente $-0,60 \text{ V}$, referente à redução do U(V) , e a diminuição na intensidade de corrente para o pico c_3 .

Quando a varredura de potencial inicia-se em $0,10 \text{ V}$, observa-se o desaparecimento do pico c_3 e o aparecimento do pico de oxidação (a_1), em aproximadamente $-0,22 \text{ V}$. Pela codependência de a_1 e c_2 é possível assumir estarem relacionados às reações de redução e oxidação do U(V) . Para potenciais iniciais maiores que $0,70 \text{ V}$, c_2 é substituído por c_2' , que também é referente a redução de U(V) à U(IV) . Essa mudança no potencial de pico, de $-0,60 \text{ V}$ para $-0,35 \text{ V}$, pode ser devida a perda ou substituição da água como ligante do complexo.^{71,72}

Com o aumento da faixa de potencial, observa-se o aumento na corrente de c_2' , o aparecimento do segundo pico de oxidação (a_2), em aproximadamente $0,60 \text{ V}$, do ombro a_1' , em aproximadamente $0,05 \text{ V}$, e do terceiro pico de redução (c_1), em aproximadamente $0,30 \text{ V}$.

É possível observar, também, que com o aparecimento de c_1 , as correntes de c_2' e a_2 aumentam, indicando estarem relacionados.

Assumindo c_1 ser o processo de redução do U(VI) à U(V), o aumento na corrente de c_2' pode ser devido ao aumento na taxa de desproporcionamento de U(V) e a grande tendência na formação de U(IV)⁶⁷. A baixa disposição na formação de U(V) também pode ser observada pela oxidação direta de U(IV) a U(VI), pico a_2 .

Figura 22. Voltametrias cíclicas do eletrodo de pasta de carbono com 20% m/m de $[UO_2(Ac-ophen)] \cdot H_2O$ variando-se o potencial inicial da varredura: a) -1,0V, -0,9V e -0,7V; b) -0,6V, -0,5V, -0,4V, -0,3V e -0,2V; c) -0,1V, 0,0V, 0,1V, 0,2V e 0,3V; d) 0,4V, 0,5V, 0,6V, 0,7V e 0,8V; e) 0,9V, 1,0V, 1,1V, 1,2V e 1,3V. Obtidas a partir da solução contendo KCl 0,1 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹.

A velocidade de varredura de potencial também foi variada entre 5 e 500 mV s^{-1} , Figura 23. É possível observar que apenas na velocidade de 5 mV s^{-1} o pico a_1 aparece, enquanto que para velocidade maiores observa-se o aumento na corrente dos picos c_2' e a_2 .

Conforme se aumenta a velocidade, até 100 mV s^{-1} , é possível observar o deslocamento dos picos de redução para potenciais mais negativos e os de oxidação para potenciais mais positivos. Acima de 100 mV s^{-1} os picos c_1 e c_2' diminuem, provavelmente devido ao aumento da corrente capacitiva medida.

Figura 23. Voltametrias cíclicas do eletrodo de pasta de carbono com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ variando-se a velocidade de varredura de potencial: a) 5, 10 e 20 mV s^{-1} ; b) 20, 30, 40 e 50 mV s^{-1} ; c) 50, 60, 70, 80 e 90 mV s^{-1} ; d) 90, 100, 200, 300, 400 e 500 mV s^{-1} . Obtidas a partir da solução contendo KCl 0,1 mol L^{-1} .

Na Tabela 6 é possível observar os valores de potenciais e correntes para os picos c_2 e a_2 . Através da relação entre a velocidade e os valores de corrente, pode-se tirar conclusões a respeito da cinética e do mecanismo da reação envolvida, com auxílio da Tabela 4.

Tabela 6. Valores de E_p e i_p frente à variação da velocidade de varredura de potencial.

v (mV s ⁻¹)	v^{1/2} (V ^{1/2} s ^{-1/2})	E_{pc2} (V)	i_{pc2} (μA)	E_{pa2} (V)	i_{pa2} (μA)	i_{pa2}/v^{1/2} (A V ^{-1/2} s ^{1/2})
5	0,071	-0,14	11,5	0,41	0,61	8,65E-06
10	0,10	-0,19	16,7	0,37	8,99	8,99E-05
20	0,14	-0,27	20,8	0,37	16,11	1,14E-04
30	0,17	-0,32	24,2	0,35	19,25	1,11E-04
40	0,20	-0,38	26,4	0,38	23,32	1,17E-04
50	0,22	-0,42	28,0	0,41	26,18	1,17E-04
60	0,24	-0,45	29,3	0,41	27,87	1,14E-04
70	0,26	-0,49	30,5	0,43	30,13	1,14E-04
80	0,28	-0,53	31,7	0,45	32,19	1,14E-04
90	0,30	-0,56	32,1	0,47	33,69	1,12E-04
100	0,32	-0,58	31,9	0,47	35,54	1,12E-04
200	0,45	-0,66	25,8	0,49	42,05	9,40E-05
300	0,55	-0,72	23,4	0,54	50,72	9,26E-05
400	0,63	-0,78	19,4	0,59	55,92	8,84E-05
500	0,71	-0,83	17,4	0,61	60,26	8,52E-05

Levando-se em conta que o sistema apresenta mudanças nos valores de potencial de pico com a velocidade de varredura de potencial, não se observa nenhum par de pico para velocidades maiores a 10 mV s⁻¹, apesar de se ter 4 reações envolvidas, e $i_{pa2}/v^{1/2}$ se mantém praticamente constante, é possível concluir que as reações envolvendo o centro metálico de urânio são mesmo de caráter irreversível.

Através dos gráficos de $\log i_p$ versus $\log v$ e i_p versus $v^{1/2}$, para o pico a₂, é possível aferir sobre o controle reacional do sistema.⁴⁴ Pelo aumento linear do logaritmo da intensidade de corrente do pico e a₂, quando plotadas versus $\log v$, e sendo o coeficiente angular da curva próximo a 0,5 é possível aferir que os processos oxidativos são controlados

por difusão, Figura 24(a). O que é comprovado, também, pela linearidade do gráfico de i_{pa2} versus $v^{1/2}$, Figura 24(b).

A velocidade de 100mV s^{-1} pode ser a melhor indicada, pois é quando se consegue a maior corrente catódica e o pico anódico mais definido.

Figura 24. Gráficos de a) $\log i_{pa2}$ versus $\log v$ e b) de i_{pa2} versus $v^{1/2}$, obtidos a partir da solução contendo KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

4.1.4. Otimização dos Parâmetros.

Foi feita a variação da porcentagem de modificador frente ao analito, LSD, para encontrar a melhor composição da pasta de carbono para a sua detecção. A Figura 25 mostra que quanto maior a porcentagem de modificador maior é a resposta, sendo a composição com 20% m/m do complexo escolhida para análises futuras.

Figura 25. Voltametrias cíclicas do eletrodo de pasta de carbono variando-se a porcentagem de $[\text{UO}_2(\text{Ac-phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, em sua composição, obtidas a partir da solução contendo $36 \mu\text{mol L}^{-1}$ de LSD e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV s^{-1} .

A velocidade de varredura de potencial também foi variada frente ao analito, Figura 26. Nota-se que na presença do LSD, apenas os picos a_2 e c_1 aparecem na voltametria cíclica. O que pode ser um indicativo de se comportar como um inibidor de algumas reações do centro metálico.

Figura 26. Voltametrias cíclicas do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se a velocidade de varredura de potencial: a) 20, 30, 40 e 50 mV s⁻¹; b) 50, 60, 70, 80 e 90 mV s⁻¹; c) 90, 100, 200, 300, 400 e 500 mV s⁻¹. Obtidas a partir da solução contendo 36 μmol L⁻¹ de LSD e KCl 0,1 mol L⁻¹.

Através dos valores de E_p e i_p , Figura 27 e Tabela 7 pode-se observar que o sistema mantém as mesmas características, irreversível e controlado por difusão⁴⁶, de quando na ausência do analito, sendo mantida a velocidade de 100 mV s⁻¹ para análises futuras.

Figura 27. Gráficos de i_p versus $v^{1/2}$ para: a) c_1 e b) a_2 , obtidos a partir da solução contendo $36 \mu\text{mol L}^{-1}$ de LSD e KCl $0,1 \text{ mol}^{-1}$.

Tabela 7. Valores de E_p e i_p para os picos c_1 e a_2 .

v (mV s^{-1})	$v^{1/2}$ ($\text{V}^{1/2} \text{ s}^{-1/2}$)	E_{pa2} (V)	i_{pa2} (μA)	$i_{pa2}/v^{1/2}$ ($\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$)	E_{pc1} (V)	i_{pc1} (μA)
20	0,14	0,54	3,88	2,75E-05	0,22	11,48
30	0,17	0,58	4,91	2,84E-05	0,18	16,52
40	0,20	0,60	6,14	3,07E-05	0,14	20,99
60	0,24	0,60	7,77	3,48E-05	0,12	24,43
70	0,26	0,61	9,15	3,74E-05	0,085	27,51
80	0,28	0,63	9,83	3,72E-05	0,056	30,29
90	0,30	0,66	10,52	3,72E-05	0,020	32,61
100	0,32	0,66	11,27	3,76E-05	-0,0061	35,16
200	0,45	0,66	12,57	3,98E-05	-0,058	58,94
300	0,55	0,72	16,04	3,59E-05	-0,11	70,72
400	0,63	0,79	19,50	3,56E-05	-0,19	79,39
500	0,71	0,88	19,94	3,15E-05	-0,24	86,95

Nas Figura 28 e Figura 29 pode-se observar a variação na aplicação de potencial e tempo de pré-concentração, respectivamente. Nota-se que para aplicações de potenciais negativos não há variações nos valores de corrente dos picos, enquanto que a aplicação de

potenciais positivos e o aumento no tempo de aplicação do potencial, tende a diminuir a corrente do pico de oxidação. Por essas condições, optou-se pela não aplicação do potencial para a pré concentração do analito e manter o tempo de espera em 5 segundos.

Figura 28. Voltametrias cíclicas do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-phenen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se o potencial de pré-concentração, obtidas a partir da solução contendo $36 \mu\text{mol L}^{-1}$ de LSD e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a 100 mV s^{-1} e 30 s para a pré-concentração.

Figura 29. Voltametrias cíclicas do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-phenen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se o tempo de pré-concentração, obtidas a partir da solução contendo $36 \mu\text{mol L}^{-1}$ de LSD e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a 100 mV s^{-1} e potencial para a pré concentração de $-1,0\text{V}$.

4.2. Voltametria de Onda Quadrada

4.2.1. Caracterização da pasta de carbono modificada

Pode-se observar na Figura 30 a comparação entre as voltametrias de onda quadrada do eletrodo de pasta de carbono modificada apenas com a base livre, Ac-ophen, e com o complexo $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Fica claro que os picos oxidativos observados são provenientes do centro metálico, no caso o UO_2^{2+} , sendo estes provavelmente referentes às oxidações do U(V) à U(VI), pico I, e U(IV) à U(VI), pico II, como já mencionados anteriormente.

Figura 30. Voltametrias de onda quadrada do eletrodo de pasta de carbono modificada com Ac-ophen e $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, obtidas a partir da solução contendo KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para $A = 800 \text{ mV}$, $f = 10 \text{ s}^{-1}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Em um primeiro contato com a voltametria de onda quadrada, percebeu-se que o pico I é mais instável que o pico II, pois não reproduz a sua intensidade de corrente com as varreduras sem que haja a renovação da superfície do eletrodo, Figura 31. Foi escolhido o segundo pico de oxidação como base para a otimização de parâmetros.

Figura 31. Voltametrias de onda quadrada do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, obtidas a partir da solução contendo $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para $A = 800 \text{ mV}$, $f = 10 \text{ s}^{-1}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, sem a renovação da superfície do eletrodo de pasta de carbono.

4.2.2. Otimização dos Parâmetros

De acordo com a Figura 32, pode-se observar que com o aumento da amplitude a corrente do pico (II) aumenta até atingir um máximo e volta a diminuir. Sendo assim a amplitude de 800 mV foi escolhida. Também é possível observar o deslocamento em sentidos opostos dos potenciais de picos, Tabela 8, melhorando a separação entre estes.

Figura 32. a) Voltametrias de onda quadrada do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ variando-se a amplitude, obtidas a partir da solução contendo $36 \mu\text{mol L}^{-1}$ de LSD e $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} e $f = 10 \text{ s}^{-1}$ e b) gráfico de i_p versus a amplitude para os picos I e II.

Tabela 8. Valores de E_p e i_p referentes à variação da amplitude para a voltametria de onda quadrada.

Amplitude (mV)	$E_{(I)}$ (V)	$i_{p(I)}$ (μA)	$E_{(II)}$ (V)	$i_{p(II)}$ (μA)	ΔE_p (V)
0,01	-0,12	1,51	0,26	1,64	0,38
0,05	-0,05	7,24	0,27	9,00	0,32
0,10	-0,11	14,47	0,29	20,05	0,40
0,20	-0,16	27,44	0,32	44,97	0,48
0,30	-0,21	36,13	0,38	72,23	0,59
0,40	-0,21	42,46	0,41	105,26	0,62
0,50	-0,26	32,51	0,44	131,47	0,70
0,60	-0,26	26,65	0,48	152,36	0,74
0,70	-0,21	31,59	0,49	162,85	0,70
0,80	-0,20	26,03	0,49	164,25	0,69
0,90	-0,18	20,76	0,49	153,13	0,67
1,00	-0,22	10,92	0,49	129,35	0,71
1,10	-0,37	8,88	0,49	97,67	0,86

Sendo a frequência determinante na velocidade de varredura depotencial, este parâmetro se torna de maior importância para a técnica voltamétrica⁴⁸. O aumento na frequência, Figura 33, resulta no aumento da corrente do pico II até atingir um patamar, sendo o valor de 10 s^{-1} escolhido para análises futuras. O pico I se mostrou instável a essa variação, não sendo observado para alguns valores de frequência. Neste caso, pode-se observar que o potencial de pico sofre um deslocamento para potenciais mais positivos conforme o aumento da frequência, Tabela 9.

Figura 33. a) Voltametrias de onda quadrada do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se a frequência, obtidas a partir da solução contendo $36 \mu\text{mol L}^{-1}$ de LSD e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} e $A = 800 \text{ mV}$ e b) gráfico de i_p versus a frequência para o picos II.

Tabela 9. Valores de E_p e i_p referentes á variação da frequência para a voltametria de onda quadrada.

Frequência (s^{-1})	$E_{(II)}$ (V)	$i_{p(II)}$ (μA)
1,00	0,56	40,74
3,00	0,57	62,59
5,00	0,54	90,92
7,00	0,54	111,97
10,00	0,54	126,45
12,00	0,58	131,77
15,00	0,60	134,28
17,00	0,60	135,76
20,00	0,62	135,64
25,00	0,64	133,16

4.3. Voltametria de Pulso Diferencial

4.3.1. Caracterização da pasta de carbono modificada

Assim como na onda quadrada, também foi feita a comparação entre a base livre e o complexo de urânio como modificadores da pasta de carbono, Figura 34. Pode-se observar, novamente, que os picos oxidativos são referentes às mesmas reações do centro metálico observadas para as voltametrias anteriores.

Figura 34. Voltametrias de pulso diferencial do eletrodo de pasta de carbono modificada com Ac-ophen e $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, obtidas a partir da solução contendo $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} , $A = 800 \text{ mV}$ e $\text{TM} = 40 \text{ ms}$.

Também foi observado que o pico I não é estável, não mantendo sua intensidade de corrente conforme as varreduras sem a renovação da superfície do eletrodo de pasta de carbono, Figura 35.

Figura 35. Voltametrias de pulso diferencial do eletrodo de pasta de carbono modificada com Ac-ophen e $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, obtidas a partir da solução contendo $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} , $A = 800 \text{ mV}$ e $\text{TM} = 40 \text{ ms}$, sem a renovação da superfície do eletrodo de pasta de carbono.

4.3.2. Otimização dos parâmetros

Pode-se observar na Figura 36 que a variação na amplitude resulta no aumento da corrente para os dois picos, sendo escolhido o valor de 800 mV para a otimização do tempo de modulação e velocidade de varredura de potencial.

Figura 36. a) Voltametrias de pulso diferencial do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se a amplitude, obtidas a partir da solução contendo $36 \mu\text{mol L}^{-1}$ de LSD e $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para $\text{TM} = 40 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e b) gráfico de i_p versus a amplitude.

Observa-se, também, que os potenciais de ambos os picos se deslocam para valores menores, Tabela 10.

Tabela 10. Valores de E_p e i_p referentes a variação da amplitude para a voltametria de pulso diferencial.

Amplitude (V)	E_{pI} (V)	i_{pI} (μA)	E_{pII} (V)	i_{pII} (μA)
0,05	-0,14	4,07	0,36	4,47
0,1	-0,17	7,83	0,35	10,74
0,2	-0,18	16,57	0,28	23,09
0,3	-0,25	23,22	0,26	36,24
0,4	-0,30	29,88	0,25	50,47
0,5	-0,37	32,03	0,24	63,84
0,6	-0,37	38,22	0,22	76,82
0,7	-0,39	45,77	0,20	90,47
0,8	-0,40	49,83	0,19	98,41

Já na variação do tempo de modulação, a corrente do pico I aumenta enquanto que a do pico II atinge um máximo e depois diminui, Figura 37. Sendo escolhido o valor de 40 ms para esse parâmetro.

Figura 37. a) Voltamtras de pulso diferencial do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[UO_2(Ac\text{-}ophen)] \cdot H_2O$ variando-se o tempo de modulação, obtidas a partir da solução contendo $36 \mu mol L^{-1}$ de LSD e KCl $0,1 mol L^{-1}$ para $A = 800 mV$ e $v = 10 mV s^{-1}$ e b) gráfico de i_p versus o tempo de modulação.

Observa-se, novamente, a tendência dos potenciais dos picos em se deslocarem para valores menores com a variação do tempo de modulação, Tabela 11, assim como o aumento na separação dos dois picos.

Tabela 11. Valores de E_p e i_p referentes a variação do tempo de modulação para a voltametria de pulso diferencial.

Tempo de Modulação (s)	E_{pI} (V)	i_{pI} (μA)	E_{pII} (V)	i_{pII} (μA)	ΔE_p (V)
0,0050	-0,082	75,03	0,22	67,28	0,30
0,010	-0,13	92,13	0,21	95,72	0,34
0,020	-0,22	113,64	0,21	121,85	0,43
0,030	-0,29	115,53	0,20	122,13	0,49
0,040	-0,31	122,31	0,19	115,26	0,50
0,050	-0,36	128,74	0,17	105,90	0,53
0,060	-0,37	135,75	0,17	93,87	0,54
0,070	-0,39	139,45	0,18	82,24	0,57
0,080	-0,41	145,38	0,20	71,82	0,61
0,090	-0,42	147,97	0,22	64,76	0,64
0,10	-0,43	150,46	0,25	59,71	0,68

Por ultimo foi estudada a velocidade de varredura de potencial pela variação do intervalo de tempo, Figura 38. Pode-se observar que a corrente dos picos I e II diminui, sendo que o primeiro desaparece em altas velocidades de varredura. Por ser pequena a diferença entre as correntes do pico II para velocidade de varredura de potencial de 5 e 10 $mV s^{-1}$, esta ultima foi selecionada por ser mais rápida.

Figura 38. a) Voltametrias de pulso diferencial do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ variando-se o intervalo de tempo, obtidas a partir da solução contendo $36\ \mu\text{mol L}^{-1}$ de LSD e KCl $0,1\ \text{mol L}^{-1}$ a $10\ \text{mV s}^{-1}$, $A = 800\ \text{mV}$, $\text{TM} = 40\ \text{ms}$ e b) gráfico de i_p versus a velocidade de varredura de potencial.

As variações nos potenciais de pico podem ser observadas na Tabela 12. Observa-se que o pico I desloca-se para valores mais negativos, enquanto que o pico II apresenta uma variação aleatória.

Tabela 12. Valores de E_p e i_p referentes a variação do intervalo de tempo da voltametria de pulso diferencial.

v (mV s^{-1})	E_{pI} (V)	i_{pI} (μA)	E_{pII} (V)	i_{pII} (μA)
5	-0,31	115,18	0,25	157,76
10	-0,35	97,81	0,21	151,31
20	-0,38	63,15	0,24	135,55
30	-0,39	46,80	0,29	129,40
40	-0,39	36,56	0,32	134,19
50	-0,37	33,18	0,30	138,85
100	-	-	0,16	141,63
250	-	-	0,11	125,25

4.4. Adição de Padrão

Primeiramente foi feito o estudo para a faixa de concentração de $0,91$ a $3,62 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de LSD. Os valores de concentração foram escolhidos com base no limite de detecção para a voltametria cíclica que é da ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.⁴⁴ Observou-se que a corrente de todos os picos diminuíram com as sucessivas adições da solução do analito para todas as técnicas voltamétricas, sugerindo que este seria um inibidor das reações de oxidação do urânio, Figura 39.

Figura 39. Voltametrias do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se a concentração de LSD em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ obtidas por: a) voltametria cíclica a 100 mV s^{-1} ; b) voltametria de onda quadrada com $A = 800 \text{ mV}$, $f = 10 \text{ Hz}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e c) voltametria de pulso diferencial a 10 mV s^{-1} , $A = 800 \text{ mV}$ e $\text{TM} = 40 \text{ ms}$.

Foram, então, feitas adições de concentrações menores do analito, na ordem de $\mu\text{mol L}^{-1}$, para confirmar que a inibição ocorre também nessa faixa de concentração. Foram feitas medições com as três técnicas voltamétricas, mas não foram observadas variações na resposta

para a técnica de voltametria cíclica, provavelmente devida à faixa de concentração, que está abaixo do limite reportado na literatura para a técnica, sendo apenas a de onda quadrada e pulso diferencial analisadas a seguir.

Para a onda quadrada, ao contrario do que foi constatado anteriormente, observa-se o aumento linear na corrente do pico I, Figura 40. Isso pode indicar que, para essa faixa de concentração, o analito favorece a oxidação do U(V) à U(VI).

Figura 40. a) Voltametrias de onda quadrada do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ variando-se a concentração de LSD, obtidas a partir da solução contendo 3,00 mL de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} , $f = 10 \text{ Hz}$ e $A = 800 \text{ mV}$ e b) gráfico de i_p versus a concentração de LSD.

Também na Figura 40, observa-se que a corrente do pico II mantém a tendência em diminuir com as adições da solução de LSD, provavelmente resultante da ação do solvente em que o padrão se encontra, a acetonitrila. Com as adições, o potencial do pico I desloca-se para valores mais negativos enquanto que o deslocamento do potencial do pico II se mantém praticamente constante, Tabela 13.

Tabela 13. Valores de E_p e i_p para a variação de LSD para os picos I e II obtidos a partir da voltametria de onda quadrada.

C_{LSD} ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$E_{p\text{I}}$ (V)	$i_{p\text{I}}$ (10^{-4} A)	$E_{p\text{II}}$ (V)	$i_{p\text{II}}$ (10^{-4} A)
0,00	-0,19	1,54	0,40	2,61
1,02	-0,19	1,74	0,43	2,34
2,04	-0,20	1,92	0,43	2,31
3,04	-0,21	2,16	0,43	2,24
4,05	-0,24	2,33	0,41	1,98

O mesmo comportamento pode ser observado para a voltametria de pulso diferencial, Figura 41. A corrente do pico I aumenta e a do pico II diminui de forma linear e o potencial de ambos os picos apresentam variações aleatórias, diferentemente do que foi observado para a voltametria de onda quadrada, Tabela 14.

Figura 41. a) Voltametrias de pulso diferencial do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se a concentração de LSD, obtidas a partir da solução contendo 3,00 mL de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 10 mV s^{-1} , $A = 800 \text{ mV}$ e $\text{TM} = 40 \text{ ms}$ e b) gráfico de i_p versus a concentração de LSD.

Tabela 14. Valores de E_p e i_p para a variação de LSD para os picos I e II obtidas pela voltametria de pulso diferencial.

C_{LSD} ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$E_{p\text{I}}$ (V)	$i_{p\text{I}}$ (10^{-5} A)	$E_{p\text{II}}$ (V)	$i_{p\text{II}}$ (10^{-5} A)
0,00	-0,29	8,58	0,30	9,49
1,02	-0,25	9,63	0,32	9,35
2,04	-0,27	11,35	0,28	8,82
3,04	-0,26	12,42	0,32	8,69
4,05	-0,27	13,60	0,25	8,18

Para ambas as técnicas, concentrações de LSD superiores a $6,04 \mu\text{mol L}^{-1}$, que corresponde a 60 μL de sua solução padrão, observa-se a diminuição nos valores de corrente para o pico I, podendo indicar um limite de concentração na resposta para o analito.

4.4.1. Análise da interferência do solvente

Como foram observados comportamentos distintos, para o pico I, frente às concentrações diferentes de analito e acetonitrila na solução, foram feitas análises apenas com a adição deste último.

Para a voltametria de onda quadrada, Figura 42 e Tabela 15 observou-se a diminuição de 55% na corrente para o pico I e de 22% para o pico II, indicando que o primeiro sofre maior interferência pelo solvente orgânico utilizado, como já foi observado nas voltametrias anteriores. O comportamento também confirma que para esses volumes de acetonitrila, o aumento do pico I na presença do LSD é devido somente a este.

Figura 42. a) Voltametrias de onda quadrada do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se a concentração de acetonitrila, obtidas a partir da solução contendo 3,00 mL de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} , $f = 10 \text{ Hz}$ e $A = 800 \text{ mV}$ e b) gráfico de i_p versus a concentração de acetonitrila.

Tabela 15. Valores de E_p e i_p para a variação de LSD para os picos I e II obtidos a partir da voltametria de onda quadrada.

Acetonitrila (μL)	E_{pI} (V)	i_{pI} (10^{-4} A)	E_{pII} (V)	i_{pII} (10^{-4} A)
0,00	-0,23	3,59	0,41	3,07
10,00	-0,24	3,24	0,44	2,98
20,00	-0,24	2,61	0,45	2,87
30,00	-0,23	2,05	0,46	2,55
40,00	-0,24	1,60	0,46	2,40

Já para a voltametria de pulso diferencial, Figura 43 e Tabela 16, a queda na corrente observada foi de 28% para o pico I e 24% para o pico II. Apesar da interferência da acetonitrila para ambos os picos ser semelhante, para o pico I esta ainda é maior, como já observado para a voltametria de onda quadrada. O comportamento também confirma que o aumento na corrente do pico I, para as adições da solução do LSD, é devido à interação deste com o centro metálico do complexo.

Figura 43. a) Voltametrias de pulso diferencial do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se a concentração de acetonitrila, obtidas a partir da solução contendo 3,00 mL de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} , $A = 800 \text{ mV}$ e $\text{TM} = 40 \text{ ms}$ e b) gráfico de i_p versus a concentração de acetonitrila.

Tabela 16. Valores de E_p e i_p para a variação de acetonitrila para os picos I e II obtidas pela voltametria de pulso diferencial.

Acetonitrila (μL)	E_{pI} (V)	i_{pI} (10^{-4} A)	E_{pII} (V)	i_{pII} (10^{-4} A)
0	-0,30	2,23	0,22	1,30
10	-0,30	2,09	0,28	1,22
20	-0,32	1,92	0,27	1,07
30	-0,32	1,73	0,29	1,03
40	-0,29	1,61	0,31	9,87

O fato de se comprovar que a acetonitrila é capaz de inibir a resposta do centro metálico enquanto que o LSD a favorece indica que há uma competição entre estes. Foi observado, também, que a corrente do pico I diminui na presença de valores maiores a $60 \mu\text{L}$

da solução do padrão, indicando que a ação da acetonitrila supera a do LSD, sendo necessário manter o volume do solvente orgânico abaixo deste.

4.4.2. Curva Analítica

Para descartar a ação de inibição da acetonitrila, as soluções com o padrão de LSD foram preparadas mantendo-se constante a concentração do solvente orgânico em solução. O volume de 50 μL de acetonitrila foi escolhido como volume máximo adicionado, pois acima deste, o fator de inibição sobrepõem ao catalítico do LSD, não sendo mais observado o aumento de corrente para o pico I.

Pode-se observar na Figura 44 (a), que, para a onda quadrada, a corrente do pico I aumenta linearmente com o aumento da concentração de LSD em solução, enquanto que o pico II aparenta responder apenas à acetonitrila, diminuindo sua intensidade de corrente.

Figura 44. a) Voltametrias de onda quadrada do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se a concentração de LSD, obtidas a partir da solução contendo 2,95 mL de KCl 0,1 mol L^{-1} e 50 μL de acetonitrila a 10 mV s^{-1} , $f = 10 \text{ Hz}$ e $A = 800 \text{ mV}$ e b) gráfico de i_p versus a concentração de LSD.

Já o pulso diferencial, Figura 45 (a), não apresentou a resposta esperada para o pico II, podendo indicar que este não responde apenas a acetonitrila. Mas o valor da corrente do pico I ainda aumenta linearmente na presença do analito.

Figura 45. a) Voltametrias de pulso diferencial do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-ophen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ variando-se a concentração de LSD, obtidas a partir da solução contendo 2,95 mL de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 50 μL de acetonitrila a 10 mV s^{-1} , $A = 800 \text{ mV}$ e $TM = 40 \text{ ms}$ e b) gráfico de i_p versus a concentração de LSD.

Através dos valores de corrente para o pico I foi possível construir a curva analítica para ambas as técnicas, Figura 44 (b) e Figura 45 (b). Os limites de detecção foi calculado pela relação de 3 vezes o desvio padrão do intercepto com o eixo y dividido pela coeficiente angular da curva e o de quantificação foi considerado como a concentração do primeiro ponto da curva analítica.⁷³

Pela Tabela 17 é possível comparar os resultados obtidos para as duas técnicas voltamétricas. Apesar da diferença de uma ordem de grandeza no desvio padrão e na sensibilidade, as duas técnicas apresentam valores iguais para os limites de quantificação e detecção, estatisticamente falando.

Tabela 17. Comparação entre as curvas analíticas para as técnicas voltamétricas de onda quadrada e pulso diferencial.

	Onda Quadrada	Pulso diferencial
Equação da reta	$y = 249,37x + 7,93 \times 10^{-4}$	$y = 11,79x + 9,02 \times 10^{-5}$
SD (μA)	57,12	2,45
LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,69	0,62
LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	1,02	1,02

r(pico I)

0,990

0,986

4.5. Análise da amostra

A Figura 46 mostra as adições da solução com LSD extraído dos selos fornecidos pela polícia científica de Ribeirão Preto. Observa-se que a corrente de ambos os picos diminuíram para as duas técnicas, o que não era o esperado. Mas isso pode ser explicado pelo fato de que a solução de extração é composta por 50% de metanol e o modificador utilizado é solúvel neste.

Figura 46. Voltametrias de onda quadrada do eletrodo de pasta de carbono modificada com 20% m/m de $[\text{UO}_2(\text{Ac-phen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ variando-se a concentração da amostra, obtidas a partir da solução contendo 3,00 mL de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para a) voltametria de onda quadrada a 10 mV s^{-1} , $f = 10 \text{ Hz}$ e $A = 800 \text{ mV}$ e b) voltametria de pulso diferencial a 10 mV s^{-1} , $A = 800 \text{ mV}$ e $\text{TM} = 40 \text{ ms}$.

Já na primeira adição, $20 \mu\text{L}$ da solução, observou-se o desprendimento do modificador, com a mudança na cor da solução. Assim, a diminuição na corrente do pico é decorrente da ausência do modificador na superfície do eletrodo.

Sendo assim, é preciso que a extração do LSD dos selos apreendidos seja efetuada apenas com água ou em acetonitrila. Uma tentativa com a acetonitrila foi realizada, mas o solvente acabou dissolvendo o selo, extraindo não só o LSD como também os corantes utilizados para a formação dos desenhos.

Pelo aumento na complexidade da matriz e no número de possíveis interferentes optou-se pela simulação de 2 amostras utilizando-se a solução padrão de LSD. Foi respeitado o volume máximo de $50 \mu\text{L}$ de acetonitrila, e estas foram analisadas pelas técnicas de voltametria de pulso diferencial. Os valores de concentração encontrados, após a interpolação da corrente de pico na curva, e os respectivos valores de erro e recuperação podem ser observados na Tabela 18.

Tabela 18. Análise das amostras simuladas de LSD por voltametria de pulso diferencial.

	Amostra 1	Amostra 2
i_{pl} (A)	1,23x10 ⁻⁴	1,34x10 ⁻⁴
Concentração (μmol L⁻¹)	2,78	3,68
Recuperação (%)	108,59	102,79
RSD (%)	2,62	6,82

5. CONCLUSÕES

É possível concluir, através dos dados apresentados neste trabalho, que um eletrodo de pasta de carbono pode ser construído de forma simples e rápida para ser empregado em técnicas voltamétricas.

Quando na presença do LSD, a oxidação do centro metálico do complexo é facilitada, sendo possível realizar a quantificação da droga através das técnicas de voltametria de onda quadrada e pulso diferencial. Novamente um complexo com a uranila como centro metálico se mostrou útil na detecção e quantificação de uma droga de abuso.

Os métodos desenvolvidos para as técnicas de voltametria de onda quadrada e pulso diferencial se mostraram promissoras para a detecção do LSD em amostras apreendidas, mas deve-se levar em conta o solvente utilizado para a extração das mesmas.

Diferentemente do trabalho encontrado na literatura⁶⁷, este trabalho utiliza uma solução aquosa de KCl como eletrólito suporte, que pode ser facilmente encontrado no laboratórios de perícia científica, ao contrário da solução de N,N - dimetilformamida com (Bu₄N)ClO₄, que é mais difícil de se encontrar, além de mais cara.

Apesar dos limites de detecção e quantificação serem bem menores do que aqueles apresentados na literatura⁶⁷, os deste trabalho ainda são menores do que os valores encontrados nos selos apreendidos, permitindo a aplicação destes métodos para quantificação de amostras apreendidas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KORSMEYER, P.; KRANZLER, H. R. **Encyclopedia of drugs, alcohol & Addictive Behavior**. 2^a ed., New York: Macmillan Reference USA, 2009.
- [2] BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Aprova o Regulamento Técnico sobre substâncias e medicamentos sujeitos a controle especial. Portaria nº 344, de 12 de maio de 1998. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/hotsite/talidomida/legis/Portaria_344_98.pdf>. Acesso em: Set. 2015.
- [3] UNODC. **World Drug Report 2014**. Disponível em: <https://www.unodc.org/documents/wdr2014/World_Drug_Report_2014_web.pdf>. Acesso em: Set. 2015.
- [4] UNODC. **World Drug Report 2015**. Disponível em: <https://www.unodc.org/documents/wdr2015/World_Drug_Report_2015.pdf>. Acesso em: Set. 2015.
- [5] UNODC. **International narcotics control board report 2013: referências ao Brasil**. Disponível em: <https://www.unodc.org/documents/lpo-brazil/Topics_drugs/INCB/2014/Referencias-ao-Brasil.pdf>. Acesso em: Set. 2015.
- [6] UNODC. **Global synthetic drugs assessment 2014**. Disponível em: <https://www.unodc.org/documents/scientific/2014_Global_Synthetic_Drugs_Assessment_web.pdf>. Acesso em: Set. 2015.
- [7] HOFMANN, A. **LSD, my problem child**. 1^a ed., New York: McGraw-Hill Company, 1980.
- [8] SCHMIDT, I. **A ilusão das drogas: um estudo sobre a maconha, LSD e anfetaminas**. 6^a ed., Santo Ancre: CPB, 1979.

- [9] EROWID. **LSD-25**. Disponível em: <<https://www.erowid.org/chemicals/lsd/lsd.shtml>>. Acesso em: Set. 2015.
- [10] EROWID. **Albert Hofmann (on his 100th Birthday)**. Disponível em: <http://www.erowid.org/general/show_image.php?i=conferences/2006_lsd_symposium/images/archive/basel_albert_hofmann1.jpg>. Acesso em: Set. 2015.
- [11] UNODC. **Drogas: marco legal**. Disponível em: <<http://www.unodc.org/lpo-brazil/pt/drogas/marco-legal.html>>. Acesso em: Set. 2015.
- [12] SIGMA ALDRICH. **LSD**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/17007?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: Set. 2015.
- [13] SWGDRUG. **Lysergic Acid Diethylamine (LSD)**. Disponível em: <<http://www.swgdrug.org/Monographs/LYSERGIC%20ACID%20DIETHYLAMIDE.pdf>>. Acesso em: Set. 2015.
- [14] SHULGIN A.; SHULGIN A. **Tihkal: the continuation**. 1^aed., Berkeley: Transform Press, 1997.
- [15] PASSIE, T.; HALPERN, J. H.; STICHTENOTH, D. O.; EMRICH, H. M.; HINTZEN, A. The pharmacology of lysergic acid diethylamide: a review. **CNS Neuroscience & Therapeutics**, v.14, n. 4, p.295-314, 2008.
- [16] LI, Z; MCNALLY, A. J.; WANG, H.; SALAMONE, S. J. Stability study of LSD under various storage conditions. **Journal of Analytical Toxicology**, v. 22, n. 6, p. 520-525, 1998.
- [17] REUSCHEL, S. A.; EADES, D.; FOLTZ, R. L. Recent advances in chromatographic and mass spectrometric methods for determination of LSD and its metabolites in physiological specimens. **Journal of Chromatography B**, v. 733, p. 145-159, 1999.

- [18] STOLL, A.; SCHILIENTZ, W. Über belichtungsprodukte von mutterkornalkaloiden. **Helvetica Chimica Acta**, v. 38, n. 3, p. 585-594, 1955.
- [19] SKOPP, G.; POTSCH, L.; MATTERN, R.; ADERJAN, R. Short-term stability of lysergic acid diethylamide (LSD), N-desmethyl-LSD, and 2-oxo-3-hydroxy-LSD in urine, assessed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Clinical Chemistry**, v. 48, n. 9, p. 1615-1618, 2002.
- [20] MCDONALD, P. A.; MARTIN, C. F.; WOODS, D. J.; BAKER, P. B.; GOUGH, T. A. An analytical study of illicit lysergide. **Journal of Forensic Science**, v. 29, n. 1, p. 120-130, 1984.
- [21] COLE, M. D. **The Analysis of controlled substances**. 1^a ed., New York: John Wiley & Sons, 2003.
- [22] UNODC. **Recommended Methods for Testing Lysergide (LSD) – Manual for Use by National Narcotics Laboratories**, 1989. Disponível em: <<http://www.unodc.org/unodc/en/scientists/recommended-methods-for-testing-lysergide-lsd.html>>. Acesso em: Set. 2015.
- [23] VARGENS, M. C. L.; COSTA, L. O.; OLIVEIRA, E. G. **Ecstasy e LSD – Guia Prático na Unidade de Emergência**, 2010. Disponível em: <http://neip.info/novo/wp-content/uploads/2015/04/guia_medico_xts_lsd.pdf>. Acesso em: Set. 2015.
- [24] SIDDIK, Z. H.; BARNES, R. D.; DRING, L. G.; SMITH, R. L.; WILLIAMS, R. T. The fate of lysergic acid di[¹⁴C]ethylamide ([¹⁴C]LSD) in the rat, guinea pig and rhesus monkey and of [¹⁴C]iso-LSD in rat. **Biochemical Pharmacology**, v. 28, n.20, p. 3093-3101, 1979.
- [25] CANEZIN, J.; CAILLEUS, A.; TURCANT, A; LE BOUIL. A.; HARRY, P.; ALLAIN, P. Determination of LSD and its metabolites in human biological fluids by high-performance liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**, v. 765, n.1, p. 15-27, 2001.

- [26] JOHANSEN, S. S.; JENSEN, J. L. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination of LSD, ISSO-LSD, and the main metabolite 2-oxo-3-hydroxy-LSD in forensic samples and application in a forensic case. **Journal of Chromatography B**, v. 825, n. 1, p. 21-28, 2005.
- [27] FAVRETTO, D.; FRISON, G.; MAIETTI, S.; FERRARA, S. D. LC-ESI-MS/MS on an íon trap for the determination of LSD, *iso*-LSD, *nor*-LSD and 2-oxo-3-hydroxy-LSD in blood, urine and vitreous humor. **International Journal of Legal Medicine**, v. 121, n. 4, p. 259-265, 2007.
- [28] PIETSCH, J.; SCHULZ, K.; KÖRNER, B.; TRAUER, H.; DREßLER, J.; GEY, M. Alternative Method for Forensic Determination of Lysergic Acid Diethylamide and Related Compounds in Body Fluids by Liquid-Liquid Extraction and HPLC with Fluorescence Detection. **Chromatographia**, v. 60, n.1, p. 89-92, 2004.
- [29] MUSSHOF, F.; DALDRUP, T. Gas chromatographic/mass spectrometric determination of lysergic acid diethylamide (LSD) in serum samples. **Forensic Science International**, v. 88, n. 2, p. 133-140, 1997.
- [30] UNITED NATIONS OFFICE ON DRUGS AND CRIME. **Terminology and Information on Drugs**. 2 ed., New York: United Nations, 2003.
- [31] UNODC. **Rastreando Drogas De Desenho, Os ‘Legal Highs’ Ou Sais De Banho**. Disponível em: <<https://www.unodc.org/lpo-brazil/pt/frontpage/2012/11/03-tracking-designer-drugs-legal-highs-and-bath-salts.html>>. Acesso em: Set. 2015.
- [32] BRUNI, A. T.; VELHO, J. A.; DE OLIVEIRA, M. F. **Fundamentos da química forense**. 1^a ed., Campinas: Millennium Editora, 2012.
- [33] SWGDRUG. **Methods Of Analysis/Drug Identification – Part Iii B**. Disponível em: <http://www.swgdrug.org/Archived/Methods%20of%20Analysis_Drug%20Identification%20102003.pdf> Acesso em: Set. 2015.

- [34] BERGEMANN, D.; GEIER, A.; VON MEYER, L. Determination of lysergic acid diethylamide in body fluids by High-Performance Liquid Chromatography and fluorescence detection – A more sensitive method suitable for routine use. **Journal of Forensic Sciences**, v. 44, n. 2, p. 372, 1999.
- [35] BERSIER, P. M. Application of polarography and voltammetry to drug analysis in industry. **Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis**, v. 1, n. 4, p. 475-490, 1983.
- [36] USLU, B.; OZKAN, S. A. Solid electrodes in electroanalytical chemistry: present applications and prospects for high throughput screening of drug compounds. **Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening**, v. 10, n. 7, p. 495-513, 2007.
- [37] EL-MAALI, N. A. Voltammetric analysis of drugs. **Bioelectrochemistry**, v. 64, n. 1, p. 99-107, 2004.
- [38] WANG, J. **Analytical electrochemistry**. 3^a ed., New Jersey: Wiley, 2006.
- [39] SAWYER, D. T.; SOBKOWIAK, A.; ROBERTS, J. L. **Electrochemistry for chemists**. 2^a ed., New York: Wiley, 1995.
- [40] PLAMBECK, J. A. **Electroanalytical chemistry: basic principles and applications**. 1^a ed., New York: John Wiley & Sons, 1982.
- [41] METROHM. **Electrode Finder**. Disponível em: <http://www.metrohm.com/products/electrode-finder/#electrode_lines=9A637766C5E64FAAB4EE5CCD274C5976>. Acesso em: Set. 2015.
- [42] ANDRADE, R. O. Identidade eletroquímica, **Revista Pesquisa FAPESP**, 2014. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2014/07/02/identidade-eletroquimica/>>. Acesso em: Set. 2015.
- [43] COMPTON, R. G.; BANKS, C. E. **Understanding voltammetry**. 2^a ed., London: Imperial College Press, 2011.

- [44] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2^a ed., New York: Wiley, 2001.
- [45] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.. **Fundamentos de química analítica**. Tradução de Robson Mendes Matos, 9^a ed., São Paulo: Cengage Learning, 2014.
- [46] HAMANN, C. H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. **Electrochemistry**. 2^a ed., Weinheim: Wiley, 2007.
- [47] PARRY, E. P.; OSTERYOUNG, R. A. Evaluation of analytical pulse polarography. **Analytical Chemistry**, v. 37, n. 13, p. 1634-1637, 1965.
- [48] NOVA VOLTAMMETRIC AND POTENTIOMETRIC STRIPPING ANALYSIS TUTORIAL. Version 1.11.0, Metrohm Autolab, 2014.
- [49] BARKER, G. C.; JENKINS, I. L. Square-Wave Polarography. **Analyst**, v. 77, p. 685-696, 1952.
- [50] KINOSHITA, K. **Carbon: electrochemical and physicochemical properties**. 1^a ed., New York: Wiley, 1988.
- [51] CROW, D. R.; STROHNACH, P. J. Voltammetric investigation with the carbon-wax electrode (CWE): part II. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 175, n. 1-2, p. 79-92, 1984.
- [52] ADAMS, R. A. Carbon Paste Electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 30, p. 1576, 1958.
- [53] LINDQUIST, J. A study of seven different carbon paste electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 52, n. 1, p. 37-46, 1974.
- [54] SVANCARA, I.; VYTRAS, K.; KALCHER, K.; WALCARIUS, A.; WANG, J. Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-

Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis. **Electroanalysis**, v.21, n. 1, p. 7-28, 2009.

[55] MURRAY, R. W. Chemically modified electrodes. **Accounts of Chemical Research**, v. 13, p. 135-141, 1980.

[56] FATIBELLO, O.; DOCKAL, E. R.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; TEIXEIRA, M. F. S. Electrochemical modified electrodes based on metal-salen complexes. **Analytical Letters**, v. 40, n. 10, p. 1825-1852, 2007.

[57] DE OLIVEIRA, L. S.; BALBINO, M. A.; DE MENEZES, M. M. T.; DOCKAL, E. R.; DE OLIVEIRA, M. F. Voltammetric analysis of cocaine using platinum and glassy carbon electrodes chemically modified with uranyl Schiff base films. **Microchemical Journal**, v. 110, n. 6, p. 374-378, 2013.

[58] DE OLIVEIRA, L. S.; POLES, A. P. S.; BALBINO, M. A.; MENEZES, M. M. T.; de ANDRADE, J. F.; DOCKAL, E. R.; TRISTÃO, H. M.; OLIVEIRA, M. F. Voltammetric Determination of Cocaine in Confiscated Samples Using a Carbon Paste Electrode Modified with Different [UO₂(X-MeOsalen)(H₂O)] H₂O Complexes. **Sensors**, v. 13, n. 6, p. 7668-7679, 2013.

[59] RIBEIRO, M. F. M.; DA CRUZ JÚNIOR, J. W.; DOCKAL, E. R.; MCCORD, B. R.; DE OLIVEIRA, M. F. Voltammetric determination of cocaine using carbon screen printed electrodes chemically modified with uranyl Schiff base films. **Electroanalysis**. 2015, doi: 10.1002/elan.201500372.

[60] TADINI, M. C.; BALBINO, M. A.; ELETOTÉRIO, I. C.; DE OLIVEIRA, L. S.; DIAS, L. G.; JEAN-FRANÇOIS DEMETS, G.; DE OLIVEIRA, M. F. Developing electrodes chemically modified with cucurbit[6]uril to detect 3,4-methylenedioxymethamphetamine (MDMA) by voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 121, p. 188-193, 2014.

[61] ASADI, Z.; ASADI, M.; FIRUZABADI, F. D.; YOUSEFI, E.; JAMSHIDI, M. Synthesis, characterization, anticancer activity, thermal and electrochemical studies of some

novel uranyl Schiff base complexes. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 11, n. 2, p. 423-429, 2014.

[62] DA SILVA, C. M.; DA SILVA, D. L.; MODOLO, L. V.; ALVES, R. B.; DE RESENDE, M. A.; MARTINS, C. V. B.; DE FÁTIMA, A. Schiff bases: a short review of their antimicrobial activities. **Journal of Advanced Research**, v. 2, n. 1, p. 1-8, 2011.

[63] CREAVER, B. S.; DUFF, B.; EGAN, D. A.; KAVANAGH, K.; ROSAIR, G.; THANGELLA, V. R.; WALSH, M. Anticancer and antifungal activity of copper(II) complexes of quinolin-2(1H)-one-derived Schiff bases. **Inorganica Chimica Acta**, v. 363, n. 14, p. 4048-4058, 2012.

[64] SIGNORINI, O.; DOCKAL, E. R.; CASTELLANO, G.; OLIVA, G. Synthesis and characterization of aquo[N,N'-ethylenebis(3-ethoxysalicylideneaminato)]dioxouranium(VI). **Polyhedron**, v. 15, n. 2, p. 245-255, 1996.

[65] PUI, A.; FISCHER, H.; FOPF, H. Spectral and electrochemical studies of Manganese(III) and Iron(III) complexes with substituted 3,4-bis{[2-hydroxyphenyl)methylene]amino} benzene. **Revista de Chimie**, v. 59, n. 12, p. 1317-1321, 2008.

[66] SHOKROLLAHI, A.; GHAEDI, M.; MONTAZEROZOHORI, M.; KIANFAR, A. H.; GHAEDI, H.; KHANJARI, N.; NOSHADI, S.; JOYBAR, S. Spectrophotometric study of complexation between some new N₂O₂-Schiff bases and some transition metal ions in nonaqueous solvents. **Journal of Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 495-506, 2011.

[67] MERLI, D.; ZAMBONI, D.; PROTTI, S.; PESAVENTO, M.; PROFUMO, A. Electrochemistry and analytical determination of Lysergic Acid Diethylamide (LSD) via adsorptive stripping voltammetry. **Talanta**, v.130, p.456-461, 2014.

[68] KIHARA, S.; YOSHIDA, Z.; AOYAGI, H.; MAEDA, K.; SHIRAL, O.; KITATSUJI, Y.; YOSHIDA, Y. A critical evaluation of the redox properties of uranium, neptunium and plutonium ions in acidic aqueous solutions. **Pure and Applied Chemistry**, v. 71, n. 9, p. 1771-1807, 1999.

- [69] SIPOS, L.; GALUS, Z. Redox processes of uranium(VI), (V), (IV), and (III) in acetate buffers. **Inorganic and Nuclear Chemistry Letters**, v. 7, n. 3, p.299-304, 1971.
- [70] BARD, A. J.; STRATMANN, M. **Encyclopedia of electrochemistry**. 1^a ed., Weinheim: Wiley, 2006, v. 7A.
- [71] KIM, S. Y.; ASAKURA, T.; MORITA, Y.; UCHIYAMA, G.; IKEDA, Y. Electrochemical redox reactions of uranium (VI) complexes with multidentate ligands in dimethyl sulfoxide. **Radiochimica Acta**, v. 93, n. 2, p. 75-81, 2005.
- [72] MIZUOKA, K.; KIM, S. Y.; HASEGAWA, M.; HOSHI, T.; UCHIYAMA, G.; IKEDA, Y. Electrochemical and spectroelectrochemical studies on $\text{UO}_2(\text{saloph})\text{L}$ (saloph = N,N'-Disalicylidenedne-o-phenylenediaminate, L = Dimethyl Sulfoxide or N,N-Dimethylformamide). **Inorganic Chemistry**, v. 42, n. 4, p. 1031-1038, 2003
- [73] RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.