



UNIVERSIDADE
ESTADUAL de LONDRINA

TAINARA BOARETO CAPELARI

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA
DETERMINAÇÃO DE COCAÍNA EMPREGANDO SENSOR
BASEADO EM NANOCOMPÓSITO POLI(ÁCIDO
METACRÍLICO)/MWCNT/ β -CICLODEXTRINA**

TAINARA BOARETO CAPELARI

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA
DETERMINAÇÃO DE COCAÍNA EMPREGANDO SENSOR
BASEADO EM NANOCOMPÓSITO POLI(ÁCIDO
METACRÍLICO)/MWCNT/ β -CICLODEXTRINA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley

Londrina
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

T134 Capelari, Tainara Boareto.
Desenvolvimento de método voltamétrico para determinação de cocaína empregando sensor baseado em nanocompósito poli(ácido metacrílico)/MWCNT/b-ciclodextrina / Tainara Boareto Capelari. - Londrina, 2019.
145 f.

Orientador: César Ricardo Teixeira Tarley.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.
Inclui bibliografia.

1. Cocaína - Tese. 2. Beta-ciclodextrina - Tese. 3. Nanocompósito - Tese. 4. Nanotubos de carbono - Tese. I. Tarley, César Ricardo Teixeira. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU 54

TAINARA BOARETO CAPELARI

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA
DETERMINAÇÃO DE COCAÍNA EMPREGANDO SENSOR BASEADO
EM NANOCOMPÓSITO POLI(ÁCIDO METACRÍLICO)/MWCNT/ β -
CICLODEXTRINA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira
Tarley
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dra. Roberta Antigo Medeiros
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dra. Maria Del Pilar Taboada Sotomayor
Universidade Estadual Paulista - UNESP

Londrina, 5 de julho de 2019.

Dedico este trabalho aos meus pais, minha irmã e ao meu noivo por sempre estarem ao meu lado me apoiando e transmitindo o amor mais puro e verdadeiro.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus e aos espíritos de luz, que sempre estiveram me guiando durante a minha vida, me amparando nos momentos mais difíceis e por me trazerem conforto, luz e paz para a realização deste trabalho.

Agradeço ao meu orientador, professor e amigo, Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley, por ter permitido que eu participasse de seu grupo de pesquisa durante três anos, pela orientação científica, pelo conhecimento e experiência transmitidos, além da sua paciência, confiança e amizade.

Aos meus pais, Roderlei Pascoal Capelari e Roseli Boareto Capelari, e minha irmã, Tamires Boareto Capelari, por serem meu ponto de paz, me ensinar o verdadeiro sentido da palavra amor, a ser uma pessoa melhor a cada dia e por sempre me apoiar e estar ao meu lado em todas as minhas decisões. Pela confiança e paciência durante os anos de graduação e, principalmente, durante o mestrado. Amo vocês além dessa vida!

Ao meu noivo, Bruno Garutti, por sempre estar ao meu lado durante a graduação e o mestrado me apoiando e trazendo conforto nas horas difíceis. Por ser meu ponto de equilíbrio, ter muita paciência e por enfrentar todos os obstáculos comigo prevalecendo sempre o nosso amor. Eu te amo!

À família Boareto e a família Capelari, por sempre estarem ao meu lado em todos os momentos da minha vida, compartilhando os momentos bons e ruins, por me apoiarem em todas as decisões e por serem meu ponto de apoio. Amo vocês!

À minha família de Londrina, Cláudia Tormena, Luana Rocha, Gabriel Messias, Hígor Chaves, Letícia Antonieto, Fábio Cajamarca e Jhessica Mendonça, por me acolherem, estarem ao meu lado em todos os momentos, pela força, pelos momentos de lazer e por tornarmos uma família. Vocês sempre estarão em meu coração. Amo vocês!

Às meninas do potestato Luana Rocha e Jhessica Mendonça, por serem fundamentais durante esses dois anos de mestrado, me ajudando, dando força, compartilhando conhecimentos e fazendo de tudo para que fosse uma etapa mais leve e feliz da minha vida. Agradeço pelas nossas horas de lazer e pela nossa linda amizade, que perpetuará pelo resto de nossas vidas. A Maiyara Prete, que com sua chegada no laboratório de eletroanalítica fez com que nossa amizade fortalecesse, tornando uma pessoa fundamental nessa jornada, compartilhando conhecimentos,

me ajudando, dando força e participando das nossas horas de lazer, tornando os dias mais felizes. Amo vocês meninas!

Aos meus amigos de grupo, Fábio Cajamarca, Juliana Casarin, Leandro Oliveira, Leonardo Lemes, Alexandra Beal, Fernanda Midori, Guilherme Scheel, agradeço pelos conhecimentos compartilhados, apoio, força e acima de tudo pela amizade.

Aos colegas de grupo, Pedro Nunes, Luciane Effting, Daniel Nanicuaca, Milena Prado, Fernanda Garcia, pelos conhecimentos compartilhados e companheirismo durante a execução deste trabalho.

À Universidade Estadual de Londrina e aos professores do Departamento de Química que me proporcionaram conhecimento intelectual e profissional.

Ao Laboratório de Eletroquímica e Materiais (LEMA), especialmente ao Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia e ao seu aluno de mestrado Luan Pereira Camargo pela realização das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica e do conhecimento compartilhado.

Ao Laboratório de Espectroscopia (ESPEC-UEL) pela realização das análises.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

“Aos outros, dou o direito de ser como são. A mim, dou o dever de ser cada dia melhor.”
Chico Xavier

CAPELARI, Tainara Boareto. **Desenvolvimento de método voltamétrico para determinação de cocaína empregando sensor baseado em nanocompósito poli(ácido metacrílico)/MWCNT/ β -ciclodextrina**. 2019. 145 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

RESUMO

A cocaína é uma das drogas ilegais mais consumidas no mundo e o principal constituinte de apreensões policiais. A identificação dessa substância no campo da apreensão é realizada por meio de teste colorimétrico, no entanto, a presença de adulterantes e diluentes nessas amostras pode fornecer resultados falso-positivos, dificultando a identificação dessa substância. Portanto, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos analíticos seletivos para identificação de cocaína em amostras apreendidas. Diante desse contexto, neste trabalho foi realizada a síntese de um nanocompósito baseado em poli(ácido metacrílico) suportado em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) funcionalizados com β -ciclodextrina (β -CD) visando a determinação voltamétrica de cocaína. A caracterização do material sintetizado foi realizada por meio de espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia Raman, difração de raios X, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, fisissorção de N_2 e ensaio de molhabilidade. Após a caracterização, o eletrodo de carbono vítreo (ECV) foi modificado com o nanocompósito utilizando o método de "drop-casting" a partir de uma suspensão. Por meio da voltametria cíclica, observou-se um efeito sinérgico da associação dos MWCNT, poli(ácido metacrílico) e β -CD na eletrooxidação da cocaína, rendendo maior corrente anódica em comparação com os ECV modificados com MWCNT, MWCNT oxidado e MWCNT funcionalizado. A partir do estudo de pH, foi possível observar que o número de elétrons e prótons que participam do processo de eletrooxidação da cocaína é o mesmo, seguindo um comportamento Nernstiniano. As condições ótimas do meio para a determinação de cocaína foram obtidas utilizando uma suspensão do nanocompósito na concentração de $3,0 \text{ mg mL}^{-1}$ em 0,7% de Nafion® e eletrólito suporte Britton-Robinson $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7,0. Os parâmetros eletroquímicos das técnicas de voltametria de pulso diferencial (DPV) e voltametria de onda quadrada (SWV) foram otimizados por meio de Matriz de Doehlert, sendo a DPV (velocidade de varredura de $28,0 \text{ mV s}^{-1}$, amplitude de pulso de $164,0 \text{ mV}$ e tempo de modulação de $7,0 \text{ ms}$) a técnica que apresentou melhores resultados em termos de intensidade de corrente anódica. Sob condições otimizadas do meio e dos parâmetros eletroquímicos da técnica de DPV, foi construída a curva analítica na faixa linear de $25,0$ a $200,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, obtendo-se limites de detecção e quantificação de $3,6$ e $12,2 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. A precisão intra-dia ($n = 10$) e inter-dia ($n = 2$) do método foi checada em termos de repetibilidade para as concentrações de $50,0$, $100,0$ e $150,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, obtendo os desvios padrões relativos de $6,7$, $2,9$ e $1,9\%$ para intra-dia e $6,6$, $4,1$ e $2,8\%$ para inter-dia, respectivamente. Substâncias usualmente encontradas em amostras de cocaína apreendidas, incluindo, cafeína, lidocaína, fenacetina, benzocaína, paracetamol, procaína e levamisol não interferiram na determinação de cocaína. O método desenvolvido foi aplicado em amostras de cocaína apreendida cuja exatidão foi atestada por ensaios de adição e recuperação e comparado com outro método utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

Palavras-chave: cocaína. Nanocompósito. Nanotubos de carbono. β -ciclodextrina. Voltametria de pulso diferencial.

CAPELARI, Tainara Boareto. **Development of a voltammetric method for determination of cocaine using a nanocomposite sensor based on poly(methacrylic acid)/MWCNT/ β -cyclodextrin**. 2019. 145 p. Dissertation (Master's degree in Chemistry) - State University of Londrina, Londrina, 2019.

ABSTRACT

Cocaine is one of the most widely used illegal drugs in the world and the main constituent of police seizures. The identification of this substance in the field of seizure is performed by means of a colorimetric test, however, the presence of adulterants and diluents in these samples can provide false-positive results, making it difficult to identify this substance. Therefore, it is necessary to develop selective analytical methods to identify cocaine in seized samples. In this work, the synthesis of a nanocomposite based on poly(methacrylic acid) supported on multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) functionalized with β -cyclodextrin (β -CD) for the voltammetric determination of cocaine was carried out. The characterization of the synthesized material was performed by means of infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, N_2 physisorption and assay wettability. After characterization, the glassy carbon electrode (GCE) was modified with the nanocomposite using the drop-casting method from a suspension. By using cyclic voltammetric, a synergistic effect of the association of MWCNT, poly(methacrylic acid) and β -CD on cocaine electrooxidation was observed, yielding higher anodic current in comparison with GCE modified with MWCNT, oxidized MWCNT, MWCNT functionalized. From the study pH, it was possible to observe that the number of electrons and protons that participate in the process of electrooxidation of cocaine is the same, following a Nernstian behavior. The optimum conditions of the medium for the determination of cocaine were obtained using a nanocomposite suspension at concentration 3.0 mg mL^{-1} in 0.7% of Nafion[®] and 0.1 mol L^{-1} Britton-Robinson in pH 7.0 supporting electrolyte. The electrochemical parameters of the differential pulse voltammetry (DPV) and square wave voltammetry (SWV) techniques were optimized by Doehlert Matrix, with DPV (scan rate of 28.0 mV s^{-1} , pulse amplitude of 164.0 mV and modulation time of 7.0 ms), the technique that presented better results in terms of anodic current intensity. Under optimized conditions of the medium and the electrochemical parameters of the DPV technique, the analytical curve was constructed in the linear range from 25.0 to $200.0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, obtaining limits of detection and quantification of 3.6 and $12.2 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. The intra-day ($n = 10$) and inter-day ($n = 2$) precision of the method was checked in terms of repeatability for the concentrations of 50.0 , 100.0 and $150.0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, obtaining the relative standard deviations of 6.7, 2.9 and 1.9% for intra-day and 6.6, 4.1 and 2.8 for inter-day, respectively. Substances commonly found in seized cocaine samples, including, caffeine, lidocaine, phenacetin, benzocaine, paracetamol, procaine and levamisole did not interfere in the determination of cocaine. The method developed was applied to samples of cocaine seized whose accuracy was attested by addition and recovery tests and compared to another method using the high performance liquid chromatography (HPLC) technique.

Key words: Cocaine. Nanocomposite. Carbon nanotubes. β -cyclodextrin. Differential pulse voltammetry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura molecular da cocaína.....	13
Figura 2 – Estrutura da cocaína na forma de sal e na forma de base livre.	18
Figura 3 – Produtos da biotransformação da cocaína.....	19
Figura 4 – Estrutura do complexo de tiocianato de cobalto II com a cocaína.....	21
Figura 5 – Estrutura molecular dos adulterantes mais comuns encontrados em amostras de cocaína.	22
Figura 6 – Representação do (A) grafeno, (B) SWCNT, (C) MWCNT.....	29
Figura 7 – Estrutura molecular da α -CD, β -CD e γ -CD.	31
Figura 8 – Representação esquemática da estrutura da β -CD na forma de cone...	31
Figura 9 – Monômeros funcionais usualmente empregados no preparo de polímeros com matriz funcional orgânica.....	35
Figura 10 –Representação esquemática da célula eletroquímica e potenciostato/galvanostato utilizados nos experimentos.....	37
Figura 11 –Esquema de classificação de materiais em hidrofóbicos ou hidrofílicos a partir do comportamento da gota de água sobre a superfície dos materiais.....	40
Figura 12 –Esquema representativo da oxidação dos MWCNT.....	42
Figura 13 –Representação esquemática dos MWCNT-OXI.....	42
Figura 14 –Esquema representativo da formação do composto β -CD/GPTMS.	43
Figura 15 –Equação da reação química da formação do composto β -CD/GPTMS.	43
Figura 16 –Esquema representativo da funcionalização dos MWCNT-OXI com VTMS e β -CD/GPTMS.	44
Figura 17 –Representação esquemática da funcionalização dos MWCNT-OXI com VTMS e β -CD/GPTMS.	44
Figura 18 –Esquema representativo da síntese do nanocompósito poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.	45
Figura 19 –Representação esquemática da síntese do nanocompósito poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.	46
Figura 20 –Representação esquemática do preparo do eletrodo.....	47
Figura 21 –Espectros de infravermelho do MWCNT, MWCNT-OXI, MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.....	53

Figura 22 –Espectros Raman do MWCNT, MWCNT-OXI, MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.	55
Figura 23 –Difratogramas de raios-X do MWCNT, MWCNT-OXI, MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.....	57
Figura 24 –Curvas termogravimétricas do MWCNT, MWCNT-OXI, MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.....	59
Figura 25 –Curvas termogravimétricas derivadas do MWCNT, MWCNT-OXI, MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.	60
Figura 26 –Microscopia eletrônica de varredura (A) MWCNT, (B) MWCNT-OXI, (C) MWCNTf, (D) polímero e (E) poli(MAA)/MWCNT/ β -CD, com ampliação de 50000 vezes.	61
Figura 27 –Microscopia eletrônica de transmissão (A) MWCNT, (B) MWCNT-OXI, (C) MWCNTf e (D) poli(MAA)/MWCNT/ β -CD, com ampliação de 200000 vezes.	62
Figura 28 –Fotografias da gota de água sobre a superfície dos materiais compactados na forma de disco.....	65
Figura 29 –Voltamogramas cíclicos obtidos para o ECV e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV (3,0 mg mL ⁻¹) na presença de 200,0 μ mol L ⁻¹ de cocaína. Condições voltamétricas: tampão fosfato (H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻) 0,1 mol L ⁻¹ em pH 7,0 e velocidade de varredura de 50,0 mV s ⁻¹	67
Figura 30 –Voltamogramas cíclicos obtidos para o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV (3,0 mg mL ⁻¹) na presença de 200,0 μ mol L ⁻¹ de cocaína utilizando diferentes concentrações de Nafion [®] . Condições voltamétricas: tampão fosfato (H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻) 0,1 mol L ⁻¹ em pH 7,0 e velocidade de varredura de 50,0 mV s ⁻¹	68
Figura 31 –Efeito da concentração de Nafion [®] na eletrooxidação da cocaína sobre poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV (3,0 mg mL ⁻¹).....	69
Figura 32 –Efeito da concentração do Nafion [®] na estabilidade eletroquímica do sensor poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV com relação ao número de ciclos voltamétricos.	69
Figura 33 –Voltamogramas cíclicos obtidos para o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV em diferentes concentrações (1,0; 3,0; 6,0; 10,0 e 20,0 mg mL ⁻¹) na presença de 200,0 μ mol L ⁻¹ de cocaína. Condições voltamétricas:	

tampão fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) 0,1 mol L ⁻¹ em pH 7,0 e velocidade de varredura de 50,0 mV s ⁻¹	70
Figura 34 –Efeito da concentração de poli(MAA)/MWCNT/ β -CD na eletrooxidação da cocaína.....	71
Figura 35 –Voltamogramas cíclicos obtidos para o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV na presença de 200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cocaína em diferentes pHs. Condições voltamétricas: tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ e velocidade de varredura de 50,0 mV s ⁻¹	72
Figura 36 –Dependência do pH com o potencial de pico anódico (V).....	72
Figura 37 –Mecanismo de eletrooxidação da cocaína.	73
Figura 38 –Efeito do pH na corrente gerada na eletrooxidação da cocaína.....	74
Figura 39 –Gráfico de distribuição das espécies da cocaína em função do pH.	74
Figura 40 –Voltamogramas cíclicos obtidos para o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV na presença de 200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cocaína em diferentes tipos de eletrólitos suporte. Condições voltamétricas: eletrólitos suporte na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ em pH 7,0 e velocidade de varredura de 50,0 mV s ⁻¹	76
Figura 41 –Efeito da influência do tampão BR e fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$), ambos em pH 7,0 e concentração de 0,1 mol L ⁻¹ na eletrooxidação da cocaína.	76
Figura 42 –Voltamogramas cíclicos obtidos para o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV na presença de 200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cocaína em diferentes concentrações do eletrólito suporte tampão BR. Condições voltamétricas: tampão BR em pH 7,0 e velocidade de varredura de 50,0 mV s ⁻¹	77
Figura 43 –Efeito da influência da concentração do tampão BR na eletrooxidação da cocaína.....	77
Figura 44 –Voltamogramas cíclicos obtidos para poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV em diferentes velocidades de varredura de potencial (10,0 – 100,0 mV s ⁻¹). Condições voltamétricas: $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5,0 mmol L ⁻¹ em KCl 1,0 mol L ⁻¹	79
Figura 45 –Relação linear obtida pela corrente de pico (μA) pela raiz quadrada da velocidade de varredura (V s^{-1}).	79
Figura 46 –Voltamogramas cíclicos obtidos para ECV e o ECV modificados com MWCNT, MWCNT-OXI, MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD	

na presença de 200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ cocaína. Condições voltamétricas: tampão BR 0,1 mol L^{-1} em pH 7,0 e velocidade de varredura 50,0 mV s^{-1} .	82
Figura 47 –Dependência do tipo de material com a da densidade de corrente de pico ($\mu\text{A cm}^{-1}$).	83
Figura 48 –Diagramas de Niquist do ECV e ECV modificado com MWCNT, MWCNT-OXI, MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.	85
Figura 49 –Voltamogramas cíclicos obtidos para poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV em diferentes velocidades de varredura (10,0 – 100,0 mV s^{-1}) na presença de 200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ cocaína. Condições voltamétricas: tampão BR 0,1 mol L^{-1} em pH 7,0.	86
Figura 50 –Dependência entre I_{pa} (μA) versus $v^{1/2}$ (mV s^{-1}) ^{1/2} .	87
Figura 51 –Relação do log I versus log v.	87
Figura 52 –Superfícies de resposta obtidas a partir do modelo de Doehlert para (A) VV x AP, (B) VV x t e (C) AP x t.	91
Figura 53 –Superfícies de resposta obtidas a partir do modelo de Doehlert para (A) IP x AP, (B) F x AP, (C) F x IP.	94
Figura 54 –Voltamogramas de pulso diferencial de cocaína em tampão BR 0,1 mol L^{-1} (pH 7,0). Condições voltamétricas: concentração de 25,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cocaína, velocidade de varredura de 28,0 mV s^{-1} , amplitude de pulso de 164,0 mV e tempo de modulação de 7,0 ms. Linha tracejada: branco.	95
Figura 55 –Curva analítica para a cocaína utilizando técnica de voltametria de pulso diferencial. Velocidade de varredura de 28,0 mV s^{-1} , amplitude de pulso de 164,0 mV e tempo de modulação de 7,0 ms. Tampão BR 0,1 mol L^{-1} em pH 7,0.	96
Figura 56 –Voltamogramas de onda quadrada em tampão BR 0,1 mol L^{-1} (pH 7,0). Condições voltamétricas: concentração de 35,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 170,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cocaína, amplitude de pulso de 109,0 mV, incremento de potencial de 21,0 mV e frequência de 20,0 Hz. Linha tracejada: branco	96
Figura 57 –Curva analítica para a cocaína utilizando técnica de voltametria de onda quadrada. Amplitude de pulso de 109,0 mV, incremento de potencial de 21,0 mV e frequência de 20,0 Hz. Tampão BR 0,1 mol L^{-1} em pH 7,0.	97

Figura 58 – Voltamogramas de pulso diferencial de cocaína em tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0) incluindo o LQ. Concentração de 12,2 µmol L ⁻¹ a 200,0 µmol L ⁻¹ de cocaína. Velocidade de varredura de 28,0 mV s ⁻¹ , amplitude de pulso de 164,0 mV e tempo de modulação de 7,0 ms. Linha tracejada: branco.	99
Figura 59 – Curva analítica para a cocaína utilizando técnica de voltametria de pulso diferencial incluindo o LQ. Velocidade de varredura de 28,0 mV s ⁻¹ , amplitude de pulso de 164,0 mV e tempo de modulação de 7,0 ms. Tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ em pH 7,0.	99
Figura 60 – Voltamogramas de pulso diferencial de cocaína na presença dos interferentes (200,0 µmol L ⁻¹ /200,0 µmol L ⁻¹ , cocaína:interferente) para o poli(MAA)/MWCNT/β-CD-ECV. Condições voltamétricas: tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ em pH 7,0.	104
Figura 61 – Cromatograma da amostra.	107
Figura 62 – Voltamograma de pulso diferencial da amostra. Condições voltamétricas: tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ pH 7,0.	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Técnicas recomendadas para analisar drogas apreendidas segundo o SWGDRUG, 2016.	23
Tabela 2 – Principais propriedades da α -CD, β -CD e γ -CD.	31
Tabela 3 – Variáveis codificadas da Matriz de Doehlert para três fatores.	49
Tabela 4 – Dados obtidos a partir dos espectros de Raman para as posições e intensidades das bandas D e G e razão I_D/I_G	56
Tabela 5 – Valores de T_{onset} para o MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.	59
Tabela 6 – Área superficial, volume de poro e diâmetro de poro do MWCNT, MWCNT-OXI, MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.	64
Tabela 7 – Valores obtidos para as áreas eletroativas dos eletrodos empregando a equação de Randles-Sevcik.	80
Tabela 8 – Matriz de Doehlert para otimização dos parâmetros eletroquímicos da técnica de DPV (velocidade de varredura, amplitude de pulso e tempo de modulação).	89
Tabela 9 – Tabela de ANOVA para a técnica de DPV.	90
Tabela 10 – Matriz de Doehlert para otimização dos parâmetros eletroquímicos da técnica de SWV (amplitude de pulso, incremento de potencial e frequência).	92
Tabela 11 – Tabela de ANOVA para a técnica de SWV.	93
Tabela 12 – Parâmetros analíticos para a determinação voltamétrica da cocaína por voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada.	98
Tabela 13 – Comparação das condições analíticas do método proposto com outros método eletroquímicos reportados na literatura.	102
Tabela 14 – Determinação de cocaína em amostra apreendida por sensor voltamétrico poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV e método de referência (HPLC).	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BET	Bunauer, Emmett e Teller
BIA-SWV	Análise por Injeção em Batelada com Detecção por Voltametria de Onda Quadrada
BJH	Barret, Joyner e Halenda
BR	Britton-Robinson
CNT	Nanotubos de Carbono
CoHCF _e	Hexacianoferrato de Cobalto
CYP450	Citocromo P450
DMF	N,N-dimetilformamide
DPV	Voltametria de Pulso Diferencial
ECV	Eletrodo de Carbono Vítreo
EDDB	Eletrodo de Diamante Dopado com Boro
E _{pa}	Potencial de Pico Anódico
FT-IR	Espectroscopia na Região do Infravermelho
GC	Cromatografia à gás
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
HPLC-DAD	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção por Arranjo de Diodos
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LC-DAD	Cromatografia Líquida com Detector de Arranjo de Diodos
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
LSD	Dietilamida Ácido Lisérgico
LSV	Voltametria de Varredura Linear
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MWCNT	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas
MWCNT _f	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas Funcionalizados
MWCNT-OXI	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas Oxidados
OMS	Organização Mundial da Saúde

pH	Potencial Hidrogeniônico
poli(MAA)	Poli(ácido metacrílico)
Sisnad	Sistema Nacional de Políticas Públicas sobre Drogas
SWGDRUG	Scientific Working Group for the Analysis of Seized Drugs
SWV	Voltametria de Onda Quadrada
TG	Análise Termogravimétrica
UNODC	United Nations Office on Drugs and Crime
VC	Voltametria Cíclica
VTMS	Viniltrimetoxisilano
β -CD	β -ciclodextrina
β -CD/GPTMS	β -ciclodextrina/(3-glicidoxipropil)trimetoxisilano

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	12
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1.	COCAÍNA	16
2.2.	MÉTODOS PARA IDENTIFICAÇÃO DE COCAÍNA	20
2.3.	NANOTUBOS DE CARBONO	28
2.4.	NANOCOMPÓSITOS	32
3.	OBJETIVOS	36
3.1.	OBJETIVO GERAL	36
3.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	36
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1.	INSTRUMENTAÇÃO	37
4.1.1.	Medidas Eletroquímicas	37
4.1.2.	Espectroscopia Na Região Do Infravermelho	38
4.1.3.	Espectroscopia Raman	38
4.1.4.	Difratometria De Raios-X	38
4.1.5.	Análise Termogravimétrica	38
4.1.6.	Análise Morfológica	39
4.1.7.	Fisissorção De N ₂	39
4.1.8.	Determinação Da Molhabilidade	39
4.2.	REAGENTES	40
4.3.	SÍNTESE DO NANOCOMPÓSITO	41
4.4.	SÍNTESE DO POLÍMERO	46
4.5.	PREPARO DO ELETRODO	47
4.6.	PROCEDIMENTO ELETROQUÍMICO	48
4.7.	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS DAS TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS	48
4.8.	INFLUÊNCIA DE POSSÍVEIS INTERFERENTES NA DETERMINAÇÃO DE COCAÍNA	49
4.9.	PREPARO DA AMOSTRA	50

5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	51
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN	53
5.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS -X	56
5.4.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	58
5.5.	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	60
5.6.	ANÁLISE TEXTURAL POR FISISSORÇÃO DE N ₂	63
5.7.	DETERMINAÇÃO DA MOLHABILIDADE	64
5.8.	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DA COCAÍNA	66
5.9.	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE NAFION®, ESTABILIDADE DO SENSOR E CONCENTRAÇÃO DA SUSPENSÃO	67
5.10.	EFEITO DO PH, TIPO E CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO SUPORTE NA ELETROOXIDAÇÃO DA COCAÍNA	71
5.11.	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DA COCAÍNA UTILIZANDO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO E ELETRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM MWCNT, MWCNT-OXI, MWCNTF, POLÍMERO E POLI(MAA)/MWCNT/B-CD	78
5.12.	INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE VARREDURA NA OXIDAÇÃO DA COCAÍNA	86
5.13.	OTIMIZAÇÃO DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	88
5.14.	DETERMINAÇÃO DAS CURVAS ANALÍTICAS E PARÂMETROS ANALÍTICOS PARA O MÉTODO PROPOSTO	95
5.15.	AVALIAÇÃO DOS POSSÍVEIS ADULTERANTES PRESENTES EM AMOSTRAS DE COCAÍNA APREENDIDAS	103
5.16.	APLICAÇÃO DO MÉTODO EM AMOSTRA	106
6.	CONCLUSÃO	110
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
	MATERIAL SUPLEMENTAR	124

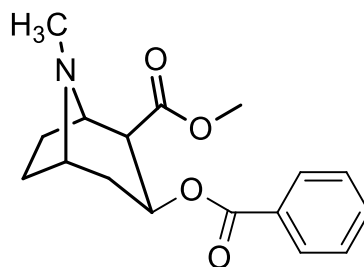
1 INTRODUÇÃO

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) droga é toda substância química, natural ou sintética, que introduzida no organismo vivo pode modificar uma ou mais de suas funções (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1969). No Brasil, de acordo com a Lei 11.343 de 23 de agosto de 2006, drogas são substâncias ou produtos capazes de causar dependência, especificados em lei ou relacionados em listas autorizadas periodicamente pelo Poder Executivo da União. Além disso, nessa lei o Sistema Nacional de Políticas Públicas sobre Drogas (Sisnad) prescreve medidas para prevenção do uso indevido, atenção e reinserção social de usuários e dependentes de drogas (BRASIL, 2006). As listas autorizadas são emitidas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a qual define droga como toda substância ou matéria-prima que tenha finalidade medicamentosa ou sanitária (BRASIL, 1977).

As drogas de abuso são definidas como qualquer substância que são consumidas excessivamente ou esporadicamente na busca de efeitos prazerosos, estimulantes ou exóticos, causando no usuário alteração de consciência, humor e comportamento (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1969). As drogas de abuso são classificadas em dois tipos, as lícitas, como o álcool e o tabaco e as ilícitas, como por exemplo, a maconha, ecstasy, dietilamida ácido lisérgico (LSD) e a cocaína (ALVES GUIMARÃES et al., 2018).

O consumo excessivo de drogas de abuso tornou-se crescente nos últimos anos, gerando graves consequências socioeconômicas, crescimento da criminalidade e do tráfico (FLOREA et al., 2018; SMOLINSKA-KEMPISTY et al., 2017). A cocaína é uma das drogas de abuso mais consumidas no mundo e responsável pela maioria das mortes relacionadas ao uso de drogas (FIORENTIN et al., 2018; FREITAS et al., 2017; MARRA et al., 2018). Sua nomenclatura segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*) é metil-(1S, 3S, 4R, 5R)-3-(benzoiloxi)-8-metil-azabicyclo[3.2.1]-octano-2-carboxilato e fórmula molecular $C_{17}H_{21}NO_4$ (Figura 1) (MOFFAT et al., 2011; ROUSHANI; SHAHDOST-FARD, 2016).

Figura 1 - Estrutura molecular da cocaína.



Fonte: o próprio autor.

A cocaína estimula o sistema cardiovascular e sistema nervoso central de seus usuários, produzindo sensação de euforia e bem estar, tornando altamente viciante (DE JONG et al., 2016; MUZETTI RIBEIRO et al., 2016; RACHID, 2018; SILVA et al., 2016). No Brasil, o número de apreensões de cocaína realizadas por policiais federais vem aumentando ao longo dos anos, com 41,5, 48,0 e 74,7 toneladas de cocaína apreendidas nos anos de 2016, 2017 e 2018, respectivamente (SCHMITT; RIBEIRO, 2018).

O teste de Scott é o teste colorimétrico mais empregado em triagens realizados pela polícia para determinação de cocaína em amostras apreendidas, no qual consiste em uma reação de complexação com uma solução de tiocianato de cobalto em meio ácido, que na presença de cocaína produz um complexo de cobalto (II) de coloração azul (CONCEIÇÃO et al., 2014; MARCELO et al., 2016b; TSUMURA; MITOME; KIMOTO, 2005).

Embora o número de apreensões de cocaína seja elevado, raramente essa droga é encontrada na sua forma pura. Essas amostras podem conter adulterantes e diluentes, os quais são adicionados para aumentar ou imitar o efeito da droga sobre o usuário e aumentar o volume final (FIORENTIN et al., 2018; ROCHA et al., 2017; SILVA et al., 2016). Portanto, a presença dos adulterantes e diluentes podem proporcionar ao teste de Scott resultados falso-positivos, sendo necessário que essas amostras sejam submetidas à análises cromatográficas. Tais métodos apresentam algumas desvantagens, como tempos longos de análise e preparo da amostra, tornando-se inviáveis em análises forenses simples e rápida (FLOREA et al., 2018; FREITAS et al., 2017; MARCELO et al., 2016b; MARRA et al., 2018).

Mediante ao exposto, o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a determinação de cocaína em amostras apreendidas vem sendo alvo de estudos. As técnicas eletroquímicas apresentam vantagens frente as cromatográficas, como

instrumentação simples, fácil automação e aplicação no campo da apreensão, sendo favoráveis no cenário forense (DE OLIVEIRA et al., 2013a; ROCHA et al., 2017). Na literatura, há trabalhos reportados voltados para o desenvolvimento de métodos eletroquímicos utilizando diferentes tipos de eletrodos de trabalho não modificado, tais como, eletrodo de pasta de grafite (ABEDUL et al., 1991; FERNÁNDEZ-ABEDUL; COSTA-GARCÍA, 1996), eletrodo impresso de carbono (DE JONG et al., 2016) e eletrodo de diamante dopado com boro (EDDB) (FREITAS et al., 2017). Porém, nos métodos propostos utilizando eletrodos convencionais observou-se interferência com os adulterantes presentes nessas amostras.

Dessa maneira, estratégias de modificação de eletrodos convencionais são necessários no desenvolvimento de métodos eletroquímicos para evitar a interferência causada pela presença dos adulterantes. A literatura reporta trabalhos que utilizam diferentes modificações, tais como filme de hexacianoferrato de cobalto (OIYE et al., 2009), enzima citocromo P450 (ASTURIAS-ARRIBAS et al., 2011, 2013), filme a base de Schiff (DE OLIVEIRA et al., 2013b), $[UO_2(X-MeOSalen)(H_2O)] \cdot H_2O$ (DE OLIVEIRA et al., 2013a), óxido de grafeno reduzido (ROCHA et al., 2017), nanotubos de carbono (CNT) (ASTURIAS-ARRIBAS et al., 2014), grafeno incorporado em polímero (FLOREA et al., 2018) e combinação de CNT com β -ciclodextrina (β -CD) incorporados em um filme de polianilina (GARRIDO et al., 2016a).

O emprego de nanomateriais a base de carbono, como os CNT, visando a modificação de eletrodos convencionais tem-se destacado nos últimos anos devido as vantagens que proporcionam nas medidas eletroquímicas, como elevada taxa de transferência de elétrons, elevada área superficial, estabilidade química e resistência mecânica (AROON; ISMAIL; MATSUURA, 2013; KHAN; SHARMA; SAINI, 2016; WILDGOOSE et al., 2006).

O desempenho seletivo e/ou sensível de dispositivos eletroquímicos à base de CNT pode ser incrementado realizando modificação química ou física na superfície dos materiais. Cita-se, por exemplo, a funcionalização por ácidos concentrados, na qual incorpora-se grupos funcionais oxigenados, funcionalização de moléculas capazes de realizar reconhecimento molecular, como a β -CD, bem como, a síntese de polímeros em sua superfície. Neste último caso, são obtidos nanocompósitos, que unem as propriedades provenientes dos nanomateriais a base de carbono e as propriedades da matriz polimérica, estes materiais possuem sítios de interação com o analito, o que permite aumentar a seletividade e/ou sensibilidade do método

(CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009; GOMES; FILHO; FAGAN, 2007; KHAN; SHARMA; SAINI, 2016; MA; KIM; TANG, 2006; MONIRUZZAMAN; WINEY, 2006; PAIVA et al., 2018).

Diante do exposto, nota-se que a síntese de um nanocompósito associando as propriedades provenientes dos CNT, os quais fornecem uma maior área superficial e maior capacidade de transferência de elétrons (TROJANOWICZ, 2006), da β -CD, capaz de realizar o reconhecimento molecular (FERANCOVÁ; LABUDA, 2001) e da matriz polimérica, que disponibilizam grupos funcionais capazes de realizar ligação com a molécula de interesse (CHEN et al., 2016), pode conferir ao sensor eletroquímico melhorias significativas na seletividade e sensibilidade para aplicação em modificação de eletrodos. Portanto, o presente trabalho propõe a síntese de um nanocompósito de poli(ácido metacrílico) (poli(MAA)) suportado em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) funcionalizados com β -CD visando seu emprego na modificação de um eletrodo de carbono vítreo (ECV) e desenvolvimento de um método voltamétrico para a determinação de cocaína em amostras apreendidas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Considerando a ideia geral desta dissertação de Mestrado e para seu melhor entendimento, a revisão bibliográfica inicialmente abordará sobre a origem da cocaína, suas principais formas e sua biotransformação no organismo. Posteriormente, serão apresentados diferentes métodos para a identificação de cocaína em amostras apreendidas, como o utilizado pela polícia, bem como, as estratégias reportadas na literatura empregando diferentes métodos analíticos, com ênfase nos métodos eletroquímicos. Além disso, serão apresentados diferentes estratégias utilizadas na modificação de sensores eletroquímicos, enfatizando as diferentes alternativas, com destaque para os nanomateriais carbonáceos e os nanocompósitos.

2.1 COCAÍNA

A cocaína é o principal alcaloide de origem vegetal extraído da planta *Erythroxylum coca*, amplamente cultivada na América do Sul, principalmente no Peru, Bolívia e Colômbia. Desde a antiguidade, o uso das folhas de coca por esses povos estava relacionado com as tradições religiosas ou com o intuito de aumentar a capacidade de trabalho, uma vez que o ar rarefeito e o frio tornavam a realização do trabalho mais difícil, portanto, após o consumo das folhas ocorria a diminuição de fadiga e produzia sensação de bem estar. No século XVI as folhas de coca passaram para o continente europeu por meio dos médicos e farmacêuticos espanhóis que vieram até a América para aprender com os índios as práticas medicinais (BAHLS; BAHLS, 2002; FERREIRA; MARTINI, 2001; GOLDSTEIN et al., 2009; MENEZES et al., 2000; MUZETTI RIBEIRO et al., 2016).

O químico alemão, Friedrich Gaedcke, em 1855, produziu um extrato cristalino das folhas de coca, o qual chamou de *erythroxylin*. Após quatro anos (1860), outro químico alemão, Albert Niemann, extraiu vários alcalóides das folhas de coca, dentre eles a cafeína, nicotina, morfina e cocaína, a qual representa 80% do total. Porém, a estrutura química da cocaína foi descoberta em 1862 por Wilhelm Lossen. No entanto, em 1902, a cocaína foi sintetizada em laboratório pela primeira vez por Willstatt. Os primeiros relatos da utilização da cocaína para uso medicinal foi por meio do médico Sigmund Freud que, em 1884, publicou o livro *Über coca* (Sobre a cocaína), no qual

defendia o uso da cocaína para fins terapêuticos como estimulante, afrodisíaco, anestésico local e em tratamentos de doenças digestivas, depressão e dependência de álcool e morfina (BAHLS; BAHLS, 2002; CHASTAIN, 2008; FERREIRA; MARTINI, 2001; GOLDSTEIN et al., 2009; GURFINKEL, 2008; SHANTI; LUCAS, 2003).

Freud utilizou a cocaína para tratar dois amigos, Ernest von Fleischl Marxow e Karl Koller, sendo que o primeiro substituiu a morfina pela cocaína no tratamento de dores apresentadas após a amputação da perna. No entanto, Marxow desenvolveu quadro paranoides com delírios, tornando-se intratável. Após o tratamento com cocaína Karl Koller desenvolveu uma dependência da droga, tornando-se conhecido como Coca-Koller. Além disso, em 1884, Koller descobriu que o olho humano tornava-se insensível a dor ao utilizar cocaína, introduzindo-a como anestésico local (BAHLS; BAHLS, 2002; FERREIRA; MARTINI, 2001; GOLDSTEIN et al., 2009; SHANTI; LUCAS, 2003).

William Halsted, conhecido como pai da cirurgia moderna, utilizou a cocaína como anestésico local em cirurgias oculares, tornando-se dependente dessa droga. Buscando tratar a dependência da cocaína passou a utilizar a morfina, tornou-se dependente também desse outro alcaloide. Após quatro anos da publicação de seu livro, Freud constatou que a cocaína apresentava uma série de inconvenientes, dentre elas o seu potencial em criar dependência e, em 1892, publicou uma continuação de *Uber coca* modificando sua opinião sobre a droga, declarando que a cocaína possuía diversos inconvenientes e potencial dependência (BAHLS; BAHLS, 2002; FERREIRA; MARTINI, 2001; SHANTI; LUCAS, 2003).

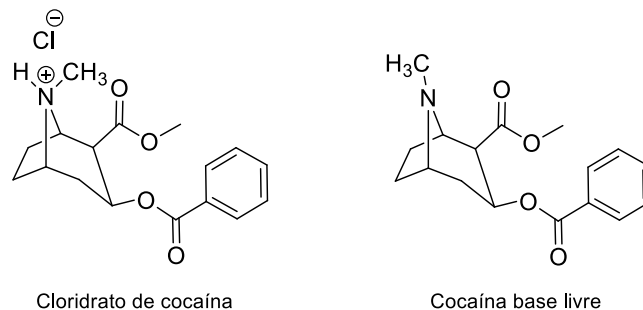
No Brasil, no início do século XX, a cocaína foi legalmente comercializada na sua forma purificada ou como constituinte na formulações de remédios. Entretanto, começaram a ser observados os efeitos nocivos gerados pelo seu consumo, como intoxicação, dependência e morte, mudando a ideia que tinham da cocaína, tornando-a uma das drogas mais controladas da história. Em 1914, nos Estados Unidos foi criada a lei *Harrison Act*, a qual tornou ilegal o uso e a distribuição da cocaína, além de regulamentar a produção. No Brasil, a proibição ocorreu em 1921 com o Decreto-lei Federal nº 4.292, o qual estabeleceu a punição para venda e uso, e procedimento para internação compulsória e voluntária para o tratamento da dependência (BAHLS; BAHLS, 2002; FERREIRA; MARTINI, 2001; SHANTI; LUCAS, 2003).

Contudo, a cocaína passou a ser utilizada com propósitos recreativos a partir da década de 80, uma vez que essa droga produz efeitos imediatos no sistema

nervoso central de seus usuários, provocando sensação eufórica intensa, aumento da taxa de batimentos cardíacos, de respiração e da pressão arterial (ASTURIAS-ARRIBAS et al., 2014; DE JONG et al., 2016; MUZETTI RIBEIRO et al., 2016; SHANTI; LUCAS, 2003).

A cocaína como droga apresenta-se de duas formas: em sua forma purificada apresenta-se sob a forma de um sal, cloridrato de cocaína (Figura 2), que consiste de um sólido branco, cristalino, com odor aromático e solúvel em água. Nessa forma, o consumo pode ser realizado por meio da aspiração nasal do pó ou pela injeção intravenosa da solução aquosa. Outra forma na qual essa substância é encontrada é por meio de uma massa petrificada marrom-amarelada, popularmente conhecida como crack (base livre) (Figura 2), obtida a partir da mistura do bicarbonato de sódio com a sobra do refinamento da cocaína ou da pasta não refinada. O consumo é realizado por meio da inalação do vapor, uma vez que o crack é pouco solúvel em água, no entanto, volatiliza-se facilmente quando aquecido (95 °C) (DE OLIVEIRA et al., 2013b; MUZETTI RIBEIRO et al., 2016; OIYE et al., 2009; SHANTI; LUCAS, 2003).

Figura 2 – Estrutura da cocaína na forma de sal e na forma de base livre.

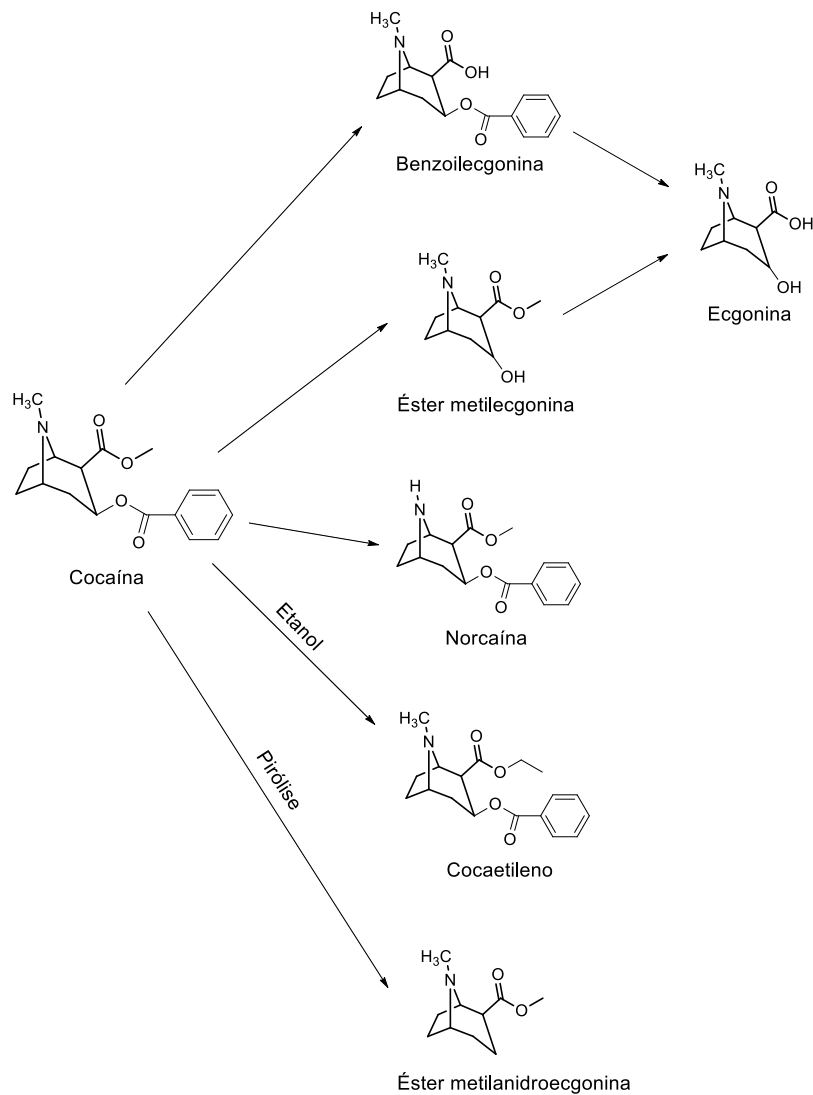


Fonte: o próprio autor.

Ao entrar no organismo a cocaína é primeiramente biotransformada no tecido hepático em benzoilecgonina e éster metilecgonina, sendo estes seus principais metabólitos. Em pequenas quantidades, também são formados os metabólitos ecgonina e norcaína. Esses metabólitos e a cocaína inalterada são excretados via renal. Cerca de 80% a 90% da dose total de droga consumida é excretada na forma dos metabólitos benzoilecgonina e éster metilecgonina, 8% e 6% referente a ecgonina e norcaína, respectivamente, e cerca de 3% referente a cocaína inalterada. A formação da benzoilecgonina ocorre pela hidrólise espontânea ou pela ação da enzima carboxilesterase-1, enquanto, o éster metilecgonina é formado pela hidrólise

do grupo benzoato catalisado pelas enzimas pseudocolinesterase-2 e carboxilesterase-2. A ecgonina é formada a partir da hidrólise de pequenas quantidades de benzoilecgonina e éster metilecgonina, enquanto que a norcaína é formada por meio da modificação da cocaína realizada pelo citocromo P-450. Quando a cocaína é consumida por meio da inalação do vapor da queima do crack, ocorre a formação do produto de pirólise, éster metilanidroecgonina. Entretanto, se a cocaína é consumida juntamente com etanol ocorre transesterificação da mesma, formando a cocaetileno (Figura 3) (COGNARD et al., 2005; FARIAS, 2008; FRANZ et al., 2018; GOLDSTEIN et al., 2009).

Figura 3 – Produtos da biotransformação da cocaína.



Fonte: imagem adaptada de COGNARD et al.

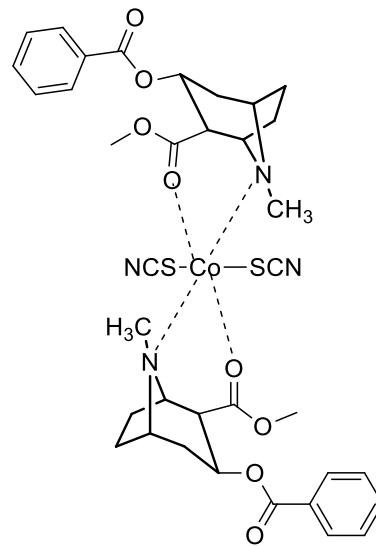
O uso abusivo de cocaína gera problemas graves na sociedade, como o aumento na criminalidade, violência e na taxa de mortalidade. Segundo o *United Nations Office on Drugs and Crime* (UNODC), em 2016, estima-se que 18,2 milhões de pessoas usaram cocaína e 1,129 toneladas de cocaína foram apreendidas em todo mundo (WORLD DRUG REPORT, 2018). De acordo com a Polícia Federal, a quantidade de drogas apreendidas no Brasil vem crescendo, sendo que de 2016 a 2018 a quantidade de cocaína apreendidas passou de 41,5 para 74,7 toneladas, ou seja, um aumento de aproximadamente 80% de apreensões (SCHMITT; RIBEIRO, 2018).

Segundo a Secretaria de Segurança Pública e Administração Penitenciária do Estado do Paraná, o total de cocaína e crack apreendido pelas Polícias Civil e Militar durante o período de janeiro a dezembro de 2017 foram, aproximadamente, 1330,0 e 802,0 quilogramas, respectivamente. Já no ano seguinte houve um aumento na quantidade de drogas apreendidas passando a 1613,0 quilogramas de cocaína e 1092,0 quilogramas de crack (CARBONELL, 2019; DOS REIS, 2018).

2.2 MÉTODOS PARA IDENTIFICAÇÃO DE COCAÍNA

O procedimento forense para a identificação de cocaína *in situ* em amostras apreendidas pela polícia consiste na realização do teste de Scott ou teste colorimétrico. O teste de Scott foi criado por Scott em 1973 (SCOTT, 1973) e modificado em 1986 por Fasanello e Higgins para aplicação em amostras de crack (FASANELLO; HIGGINS, 1986). Tal teste consiste de três etapas, no qual, na primeira etapa uma solução aquosa de tiocianato de cobalto é adicionada a amostra suspeita de conter a droga. Se ocorrer a formação de precipitados de coloração azul, complexo de cobalto II (Figura 4), a cocaína pode estar presente, podendo ser realizada a segunda etapa. Na segunda etapa adiciona-se a mistura obtida na etapa anterior uma solução de ácido clorídrico, solubilizando os precipitados azuis, indicando a possível presença da droga na amostra. Na terceira etapa, é adicionado clorofórmio, o qual faz a extração do precipitado, resultando em uma solução bifásica, constituída de uma fase com coloração rosa, referente a solução de tiocianato de cobalto e uma fase orgânica de coloração azul, confirmando o resultado positivo do teste de Scott (CONCEIÇÃO et al., 2014; MARCELO et al., 2016b; OGURI et al., 1995; TSUMURA; MITOME; KIMOTO, 2005).

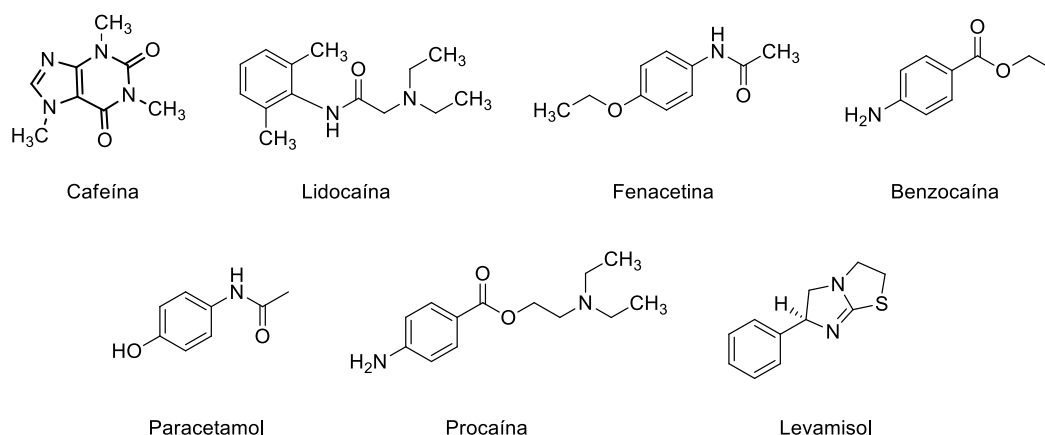
Figura 4 - Estrutura do complexo de tiocianato de cobalto II com a cocaína.



Fonte: imagem adaptada de OGURI et al.

Apesar de muito utilizado, o teste de Scott pode fornecer resultados falso-positivos, uma vez que os adulterantes e diluentes que fazem parte da composição das drogas apreendidas podem formar complexos com tiocianato de cobalto (TSUMURA; MITOME; KIMOTO, 2005). Adulterantes são compostos com propriedades farmacológicas, sensoriais e físico-químicas similares a droga a qual são adicionados. Esses produtos são adicionados à droga com o intuito de imitar ou potencializar o efeito dessa sobre o indivíduo, sendo os mais comuns a cafeína, lidocaína, fenacetina, benzocaína, paracetamol, levamisol e procaína, cujas estruturas químicas são apresentadas na Figura 5. Além disso, na composição das amostras é comum ser encontrados alguns diluentes como amido, açúcares, bicarbonato e talco com o propósito de aumentar o volume final do produto (ANDREASEN; LINDHOLST; KAA, 2009; EVRARD; LEGLEYE; CADET-TAÏROU, 2010; MAGALHÃES et al., 2013; MARCELO et al., 2016b; SILVA et al., 2016).

Figura 5 – Estrutura molecular dos adulterantes mais comuns encontrados em amostras de cocaína.



Fonte: o próprio autor.

Tendo em vista problemas relacionados com resultados falso-positivos e a fim de se obter resultados conclusivos, as amostras apreendidas são submetidas a análise por técnicas cromatográficas, como a cromatografia à gás (GC) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), conforme estabelecido no relatório *Scientific Working Group for the Analysis os Seized Drugs (SWGDRUG)* (SWGDRUG, 2016). De acordo com as recomendações do SWGDRUG, as técnicas analíticas podem ser divididas em três categorias, conforme apresentado na Tabela 1, preconizando que as análises forense devem apresentar resultados mais conclusivos quando se faz uso de uma técnica pertencente ao grupo A e um teste complementar (A, B e C) ou ainda quando não é possível a realização de teste do grupo A podem ser feito três testes, sendo dois do grupo B e um do C (BALBINO et al., 2016; CALIGIORNE; MARINHO, 2016; FREITAS et al., 2017; MUZETTI RIBEIRO et al., 2016; OIYE et al., 2009; SWGDRUG, 2016).

Tabela 1 – Técnicas recomendadas para analisar drogas apreendidas segundo o SWGDRUG, 2016.

Grupo A	Grupo B	Grupo C
FT-IR	Cromatografia (GC, HPLC, TLC)	Teste colorimétrico
NMR	Eletroforese Capilar	Espectroscopia de Fluorescência
Espectrometria de Massa	Testes Microcristalinos	Ponto de Fusão
Espectroscopia Raman	Identificadores Farmacêuticos	Espectroscopia Ultravioleta
Difratometria de Raios-X		Imunoensaio

FT-IR: espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier; NMR: espectroscopia de ressonância magnética nuclear; GC: cromatografia à gás; HPLC: cromatografia líquida de alta eficiência; TLC: cromatografia em camada delgada.

Fonte: adaptada de SWGDRUG, 2016.

Na literatura há diferentes publicações relativas ao desenvolvimento de metodologias aplicadas a quantificação e/ou identificação de cocaína em diferentes matrizes, incluindo amostras biológicas e amostras apreendidas pela polícia (DE JONG et al., 2016; LAPACHINSKE et al., 2015; ROUSHANI; SHAHDOST-FARD, 2015, 2016; TAKITANE et al., 2018; VIDAL et al., 2016).

Oliveira *et al.* (2009) desenvolveram um método empregando a técnica de HPLC com detector UV-Vis para análise do teor de cocaína em amostras apreendidas de cocaína e crack. A presença de adulterantes nas amostras não interferiu nas análises, uma vez que esses apresentaram diferentes tempos de retenção na eluição da fase móvel (DE OLIVEIRA et al., 2009).

Floriani *et al.* (2014) desenvolveram um método empregando cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (HPLC-DAD) para a determinação simultânea de cocaína, seus metabólitos (benzoilecgonina e ácido benzoico) e principais adulterantes (cafeína, lidocaína, fenacetina, benzocaína e diltiazem). O método foi aplicado em 115 amostras de cocaína apreendidas no Brasil entre os anos de 2007 a 2012. Os autores concluíram que em aproximadamente 45,2% das amostras há a presença de pelo menos um adulterante, sendo que 37% apresentaram cafeína. Os metabólitos benzoilecgonina e ácido benzoico foram encontrados em cerca de 74% das amostras, sendo o mais comum a benzoilecgonina.

Além disso, os autores aplicaram o método sem a necessidade de qualquer pré-tratamento da amostra (FLORIANI et al., 2014).

Botelho *et al.* (2014) utilizaram a técnica de GC com detecção por ionização de chama a fim de estabelecer um perfil químico (pureza da cocaína e fármacos utilizados para a adulteração) das amostras de cocaína apreendidas pela Polícia Federal Brasileira em diferentes estados no período de 2009 até 2012. Foram analisadas 210 amostras, sendo que a pureza média para a cocaína foi de 71%. Embora tenham sido encontrados nas amostras os adulterantes levamisol, cafeína, lidocaína e fenacetina, sendo o último o mais abundante, mais de 50% das amostras analisadas não apresentaram adulteração (BOTELHO et al., 2014).

Marcelo *et al.* (2016) desenvolveram um método de cromatografia líquida com detector de arranjo de diodos (LC-DAD) para a determinação de cocaína e seus principais adulterantes. Foram analisadas 58 amostras apreendidas entre os anos de 2013 à 2015 no estado do Rio Grande do Sul pela Polícia Federal Brasileira. Segundo os autores o teor médio de cocaína representa cerca de 45% do peso total da droga. Nas amostras foram detectados ainda os adulterantes levamisol, fenacetina e cafeína (MARCELO et al., 2016a).

Em outro estudo sobre o perfil químico de cocaína apreendida Maldaner *et al.* (2016) também utilizaram a técnica de GC com detecção por ionização de chama. Foram analisadas 642 amostras de cocaína apreendidas em cinco diferentes estados brasileiros entre os anos de 2011 a 2014. As amostras foram classificadas de três formas sendo base livre (crack), cloridrato de cocaína e não determinadas. As amostras de base livre, cloridrato de cocaína e não determinadas apresentaram um teor médio de 66,0; 44,5 e 11,8% de cocaína, respectivamente. Com relação a presença de adulterantes, em 34% das amostras analisadas não foram identificados nenhum adulterante. Porém, nas amostras de cloridrato de cocaína foram encontrados cafeína e lidocaína, enquanto, nas amostras não determinadas foram encontrados fenacetina ou uma mistura de cafeína com lidocaína e ainda nas amostras de base livre foi encontrada apenas a fenacetina (MALDANER et al., 2015).

Penido *et al.* (2015) realizaram uma avaliação da eficácia das técnicas de espectroscopia Raman e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) na identificação de cocaína, possíveis produtos de degradação e adulterantes em amostras apreendidas pela polícia. Os espectros de Raman revelaram a presença de bandas referentes a carbonato de sódio e sulfato de alumínio

adicionados as drogas como adulterantes e também mostraram a presença de produtos de degradação como o ácido benzoico e benzoilecgonina. Os espectros de FT-IR mostraram evidências de degradação da amostra com picos característicos da benzoilecgonina, porém, não foi possível observar picos característicos do ácido benzoico (PENIDO et al., 2015).

Apesar dos bons resultados, as técnicas cromatográficas e espectroscópicas possuem algumas desvantagens, como a necessidade de tempos longos no preparo da amostras e na operação do equipamento, sendo inviáveis de serem utilizadas no cenário forense local. Cabe salientar que existem cromatógrafos e espectrofotômetros portáteis, mas que ainda não constituem como ferramentas analíticas empregadas pela polícia. Diante desse contexto, tem sido reportado na literatura o desenvolvimento de métodos analíticos empregando técnicas eletroquímicas na determinação de cocaína em diferentes matrizes, dentre elas, amostras biológicas, como, urina, saliva (VIDAL et al., 2016) e soro de sangue humano (ROUSHANI; SHAHDOST-FARD, 2015, 2016) e em amostras apreendidas pela polícia (DE JONG et al., 2016; GARRIDO et al., 2016a). Entre as diversas vantagens apresentadas por essas técnicas destaca-se a instrumentação simples e menor tempo de análise, tornando-se mais atrativos para o cenário forense que visa uma aplicação *in situ* (DE OLIVEIRA et al., 2013a; ROCHA et al., 2017; SILVA; SALLES; PAIXÃO, 2015).

Na literatura, há relatos de trabalhos voltados ao desenvolvimento de métodos analíticos utilizando eletrodos convencionais não modificados, tais como, EDDB e eletrodo de pasta de grafite, com posterior aplicação em amostras de drogas apreendidas pela polícia. Segundo a literatura, Abedul *et al.* (1991) foram os pioneiros na determinação de cocaína por técnicas eletroanalíticas empregando eletrodo de pasta de grafite e voltametria de varredura linear (LSV) com posterior aplicação em amostras apreendidas pela polícia (ABEDUL et al., 1991). Ainda utilizando eletrodo de pasta de grafite Fernández-Abedul e Costa-García (1996) empregaram um sistema de análise por injeção em fluxo com detecção amperométrica, obtendo limite de detecção de $2,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Os autores aplicaram o método em amostras apreendidas, porém não foi realizado um estudo da presença de possíveis adulterantes (FERNÁNDEZ-ABEDUL; COSTA-GARCÍA, 1996).

De Jong *et al.* (2016), desenvolveram um método utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada (SWV) e um eletrodo impresso de carbono, para detectar, simultaneamente, cocaína e seus adulterantes em amostras apreendidas.

Em soluções binárias de cocaína e interferentes, observou-se sobreposição do sinal de oxidação da cocaína com o da lidocaína. O método proposto apresentou limite de detecção de $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, sendo aplicado em amostras de drogas apreendidas (DE JONG *et al.*, 2016). Freitas *et al.* (2017), determinaram cocaína e seus principais adulterantes (benzocaína, cafeína, lidocaína, fenacetina, paracetamol, procaína e levamisol) empregando um sistema de análise por injeção em batelada com detecção por voltametria de onda quadrada (BIA-SWV), utilizando EDDB. A partir do estudo dos adulterantes, verificou-se que o levamisol é considerado um potencial interferente na determinação de cocaína. O método proposto apresentou limite de detecção de $0,89 \mu\text{mol L}^{-1}$ e foi aplicado em amostras apreendidas (FREITAS *et al.*, 2017).

Os trabalhos relatados apresentam o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos utilizando eletrodos sem modificação para a determinação de cocaína em amostras apreendidas. No entanto, apesar desses métodos apresentarem limites de detecção baixos, constata-se que a determinação de cocaína pode ser dificultada pela presença dos adulterantes, uma vez que tais substâncias podem apresentar potenciais redox próximos ao da cocaína, causando interferência. Diante desse contexto, tem sido proposta diferentes estratégias para a obtenção de eletrodos quimicamente modificados, com o objetivo de conferir melhor sensibilidade e seletividade ao método eletroquímico (ASTURIAS-ARRIBAS *et al.*, 2014; FREITAS *et al.*, 2017).

Oiye *et al.* (2009), investigaram o comportamento eletroquímico da cocaína utilizando um eletrodo de platina modificado quimicamente com filme de hexacianoferrato de cobalto (CoHCF_e), com posterior aplicação em amostras apreendidas. A determinação é realizada a partir da interação do filme de CoHCF_e com a cocaína, formando um complexo, que bloqueia a transferência eletrônica na superfície do eletrodo, diminuindo a intensidade de corrente do pico e essa diminuição é utilizada como sinal analítico para a cocaína. O método desenvolvido apresentou limite de detecção e quantificação de $1,4 \times 10^{-4}$ e $4,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente (OIYE *et al.*, 2009). Nesse trabalho não foi avaliado o efeito dos adulterantes, o qual é de suma importância, uma vez que a determinação indireta pode gerar problemas quanto a identificação do analito, podendo apresentar interferência.

Asturias-Arribas *et al.* (2011) desenvolveram um método para determinação de cocaína empregando eletrodo impresso de carbono modificado com enzima citocromo P450 (ASTURIAS-ARRIBAS *et al.*, 2011). Em outro trabalho, Asturias-Arribas *et al.*

(2013) modificaram um eletrodo impresso de carbono com enzima citocromo P450 2B4 (ASTURIAS-ARRIBAS et al., 2013). Em ambos os trabalhos, utilizaram técnica cronoamperométrica e foram aplicados em amostras de cocaína apreendidas. No entanto, os autores também não avaliaram o efeito de possíveis interferências causadas pelos adulterantes presentes nesse tipo de amostra.

De Oliveira *et al.* (2013) modificaram eletrodos de trabalho de platina e de carbono vítreo (ECV) com filmes de base de Schiff de $[\text{UO}_2(3\text{-MeOSalen})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{UO}_2(5\text{-MeOSalen})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Os experimentos foram realizados por voltametria cíclica (VC), obtendo limites de detecção e quantificação, respectivamente, de 0,07 e 0,29 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para o eletrodo de platina e de 0,15 e 0,50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para o ECV. Os eletrodos foram testados para as moléculas de lidocaína e procaína e, foi observado não haver interferência desses dois adulterantes, uma vez que esses não apresentaram picos de corrente na faixa de trabalho estudada (DE OLIVEIRA et al., 2013b). Em outro estudo, De Oliveira *et al.* (2013), modificaram um eletrodo de pasta de carbono com $[\text{UO}_2(\text{X-MeOSalen})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ para determinação de cocaína em amostras apreendidas. Realizou-se a modificação do eletrodo com três diferentes complexos $[\text{UO}_2(3\text{-MeOSalen})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$, $[\text{UO}_2(4\text{-MeOSalen})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{UO}_2(5\text{-MeOSalen})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$. Os eletrodos modificados com $[\text{UO}_2(4\text{-MeOSalen})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{UO}_2(5\text{-MeOSalen})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ não exibiram um perfil eletroquímico satisfatório para distinguir cocaína, lidocaína e procaína. Apenas o eletrodo modificado com $[\text{UO}_2(3\text{-MeOSalen})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$ apresentou atividade eletroquímica para a cocaína sem interferência de lidocaína e procaína, com limite de detecção e quantificação de 0,33 e 1,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente (DE OLIVEIRA et al., 2013a). Porém, os autores não realizaram o estudo com outros interferentes que podem ser encontrados nas amostras de drogas apreendidas.

Rocha *et al.* (2017) desenvolveram um método analítico utilizando SWV e um ECV modificado com óxido de grafeno reduzido para a determinação de cocaína e três adulterantes (cafeína, paracetamol e levamisol) em amostras apreendidas. No entanto, o adulterante levamisol apresentou interferência no método desenvolvido (ROCHA et al., 2017). Florea *et al.* (2018) sintetizaram um polímero de ácido *p*-aminobenzóico via eletropolimerização na superfície de um eletrodo impresso modificado com grafeno para detecção de cocaína na presença de levamisol, utilizando SWV. Obteve-se limite de detecção de 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e o método desenvolvido foi aplicado em amostras apreendidas (FLOREA et al., 2018). No

entanto, nos dois trabalhos foi observado ausência de estudos de outros possíveis adulterantes encontrados em amostras apreendidas.

Garrido *et al.* (2016), desenvolveram um método eletroanalítico no qual modificaram um ECV com filme de polianilina, via eletropolimerização, e posterior deposição de uma suspensão contendo MWCNT e β -CD. O método proposto apresentou limite de detecção de $1,02 \mu\text{mol L}^{-1}$. Neste trabalho, a presença de lidocaína causou interferência na determinação de cocaína (GARRIDO *et al.*, 2016a).

Asturias-Arribas *et al.* (2014) desenvolveram um método para determinação de cocaína na presença de três adulterantes (codeína, paracetamol e cafeína) utilizando SWV. Verificaram o desempenho de três tipos de eletrodo impresso, sendo que os eletrodos impressos de ouro e de carbono com platina não apresentaram condições satisfatórias para a determinação de cocaína. No entanto, um pico bem definido para cocaína foi observado ao utilizar eletrodo impresso de carbono. Verificou-se que os adulterantes poderiam interferir na análise, portanto, realizou-se a modificação da superfície do eletrodo impresso de carbono com CNT permitindo uma melhor separação entre a cocaína e os adulterantes (ASTURIAS-ARRIBAS *et al.*, 2014). Porém, um estudo mais completo acerca de outros adulterantes também não foi realizado no trabalho.

Como exposto, a modificação de eletrodos convencionais é um procedimento muito utilizado em técnicas eletroquímicas com o objetivo de obter melhorias nas respostas dos métodos desenvolvidos, aumentando o sinal analítico e conferindo seletividade ao sensor eletroquímico. Dentre os materiais mais utilizados destacam-se os nanomateriais a base de carbono, como os CNT, uma vez que esses materiais conferem ao sistema algumas vantagens às medidas eletroquímicas, conforme serão tecidas na seção 2.3.

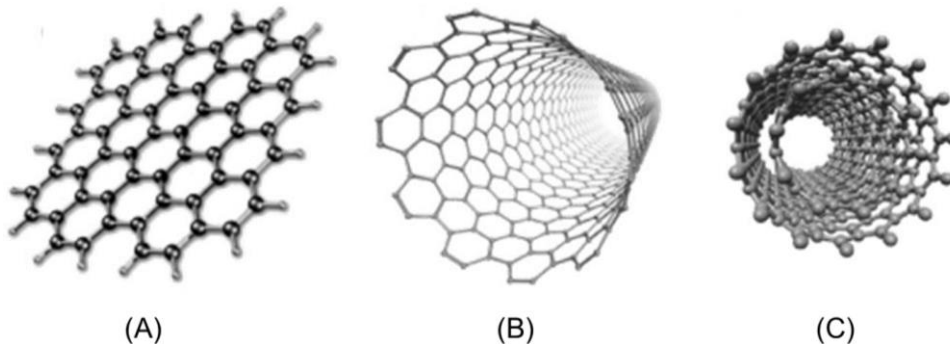
2.3 NANOTUBOS DE CARBONO

Desde sua descoberta, em 1991, por Iijima, os materiais de carbono nanoestruturados, CNT, vem despertando um grande interesse em diferentes aplicações, especialmente em eletroquímica na modificação de sensores, devido as propriedades que esses materiais apresentam, como dimensão em escala nanométrica, boa condutividade elétrica, elevada transferência de elétrons, elevada área superficial, estabilidade química e resistência mecânica (IIJIMA, 1991;

SALAVAGIONE et al., 2014; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Os CNT são constituídos por átomos de carbono com hibridização sp^2 (grafeno), ligados por arranjos hexagonais sob a forma de cilindro com diâmetro na ordem de nanômetros e comprimento que varia de nanômetro a centímetro, apresentando extremidades abertas ou fechadas e uma cavidade oca. De acordo com a estrutura, os CNT são divididos em dois tipos, os nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT, do inglês *single-walled carbon nanotubes*), formado pelo enrolamento de uma única folha de grafeno e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *multi-walled carbon nanotubes*) composto por vários SWCNT enrolados em forma cilíndrica, exemplificados na Figura 6 (AROON; ISMAIL; MATSUURA, 2013; KHAN; SHARMA; SAINI, 2016; SALAVAGIONE et al., 2014; WILDGOOSE et al., 2006; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Figura 6 – Representação do (A) grafeno, (B) SWCNT, (C) MWCNT.



Fonte: imagem adaptada de Zarbin e Oliveira.

Uma maneira eficaz para utilizar CNT na superfície dos sensores preservando suas propriedades se dá pela imobilização na forma de filmes ultrafinos, garantindo maior interação entre o nanomaterial e o eletrodo convencional. Para a formação desses filmes usualmente faz-se necessário realizar modificação químicas ou físicas dos CNT, tornando-os solúveis em meio aquosos ou em solventes orgânicos e, com isso, melhorando sua dispersibilidade (SUN et al., 2002).

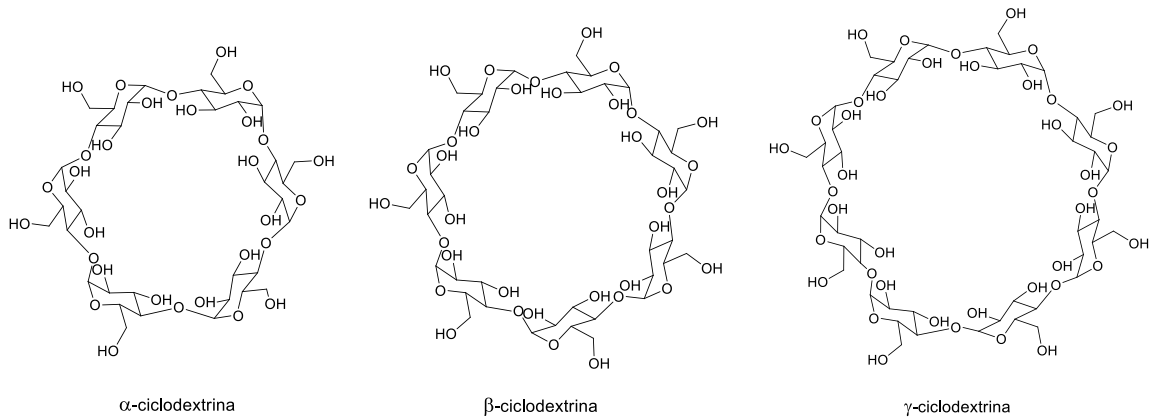
Existem várias maneiras de se realizar a modificação da superfície dos CNT, dentre elas, cita-se a funcionalização por ácidos concentrados, como por exemplo, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorídrico ou uma mistura destes. O tratamento ácido dos CNT tem por finalidade a incorporação de grupos funcionais oxigenados, como grupos hidroxila e carbonila, na superfície dos CNT, os quais favorecem a

ligação de grupos funcionais (GOMES; FILHO; FAGAN, 2007; MA; KIM; TANG, 2006; PAIVA et al., 2018). Outro tipo de funcionalização consiste em imobilizar quimicamente moléculas que permitem conferir maior seletividade ao sensor, como a β -CD.

As ciclodextrinas (CD) são oligossacarídeos cíclicos constituídas por unidades de glicopiranosose unidas por ligações α -1,4. Existem três CD naturais, a alfa (α -CD), beta (β -CD) e gama (γ -CD), compostas de seis, sete e oito unidades de D-(+)-glicopiranosose, respectivamente (Figura 7). Na Tabela 2 estão apresentadas as principais propriedades das três CD naturais. As CD apresentam estrutura na forma de cone, como pode ser observado na Figura 8, com as funções hidroxilas orientadas para fora do cone, com uma cavidade hidrofóbica e uma superfície hidrofílica, devido a presença de hidroxilas livres na parte externa das CD. Sua cavidade hidrofóbica tem a capacidade de reter moléculas orgânicas por meio de interações hidrofóbicas, forças de van der Waals e ligações de hidrogênio entre grupos funcionais próticos de uma molécula hóspede e os grupos hidroxila da CD (BRITTO; NASCIMENTO; DOS SANTOS, 2004; DEL VALLE, 2004; FERANCOVÁ; LABUDA, 2001; GALVÃO et al., 2015; VENTURINI et al., 2008; YANG et al., 2008, 2016).

Dentre as CD, a β -CD apresenta maiores vantagens, como cavidade do tamanho ideal para se ligar a uma variedade de moléculas orgânicas, especialmente com compostos aromáticos (BRITTO; NASCIMENTO; DOS SANTOS, 2004; FERANCOVÁ; LABUDA, 2001; GALVÃO et al., 2015; VENTURINI et al., 2008; YANG et al., 2008, 2016). A funcionalização de CNT com β -CD vem sendo empregada com sucesso em eletroquímica na modificação de transdutores, conferindo ao sistema um melhor reconhecimento molecular e pré-concentração seletiva do analito de interesse no eletrodo (FERANCOVÁ; LABUDA, 2001; GAO et al., 2016; RAHEMI et al., 2013; SHEN; WANG, 2009).

Figura 7 – Estrutura molecular da α -CD, β -CD e γ -CD.



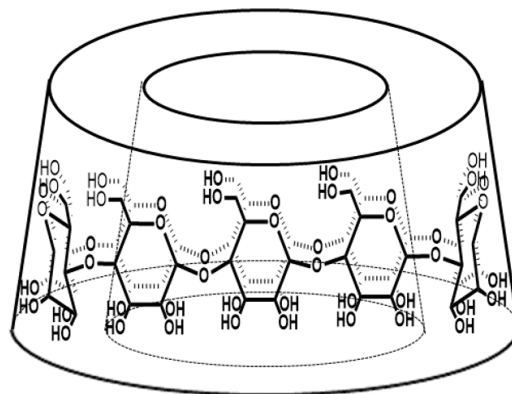
Fonte: o próprio autor.

Tabela 2 – Principais propriedades da α -CD, β -CD e γ -CD.

	α -CD	β -CD	γ -CD
Diâmetro externo (Å)	14,6	15,4	17,5
Diâmetro da cavidade (Å)	4,7-5,3	6,0-6,5	7,5-8,3
Altura (Å)	7,9	7,9	7,9
Volume da caviade (Å ³)	174	262	427

Fonte: adaptada de DEL VALLE.

Figura 8 – Representação esquemática da estrutura da β -CD na forma de cone.



Fonte: o próprio autor.

Outro forma de realizar a modificação na superfície dos CNT consiste em imobilizar quimicamente materiais poliméricos em uma escala nanométrica, formando os nanocompósitos. Na próxima seção será abordado uma visão mais detalhada das diferentes formas de obtenção de nanocompósitos com uma maior ênfase em

nanocompósitos a base de CNT e matriz polimérica. Além disso, serão apresentadas algumas aplicações destes materiais em métodos eletroquímicos na modificação de eletrodos convencionais.

2.4 NANOCOMPÓSITOS

Nanocompósitos são materiais multifásicos formados a partir da combinação entre uma matriz que está em maior proporção com outras em menor proporção que atuam como enchimento, as quais diferem em composição ou forma, em que pelo menos um de seus componentes apresentam dimensões em escala nanométrica. As propriedades apresentadas pelos nanocompósitos são resultantes da soma das propriedades individuais de cada componente, conferindo ao produto final características específicas ou sinérgicas não obtidas pelos componentes agindo sozinhos. Além disso, quando as interações na interface entre a matriz e o reforço acontece em escala nanométrica faz com que ocorra um aumento nas propriedades do material (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009; CAMPBELL, 2010; KHAN; SHARMA; SAINI, 2016; MONIRUZZAMAN; WINEY, 2006; MORAES; BOTAN; LONA, 2014; THOSTENSON; REN; CHOU, 2001).

Como mencionado, componente que está presente em maior quantidade no nanocompósito é chamado matriz, enquanto o componente que é incorporado na matriz, com o intuito de melhorar as suas propriedades é chamado de reforço. Os nanocompósitos são classificados de acordo com os tipos de reforço e matriz utilizados em sua construção, podendo ser divididos em três categorias: nanocompósito de matriz cerâmica, nanocompósitos de matriz metálica e nanocompósitos de matriz polimérica (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009; MORAES; BOTAN; LONA, 2014).

As matrizes comumente utilizadas nos nanocompósitos de matriz cerâmica são $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, SiO_2/Ni , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$. No entanto, as matrizes mais utilizadas em nanocompósitos de matrizes metálicas são $\text{Fe-Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Fe/MgO , Al/CNT e Mg/CNT . Já para os nanocompósitos poliméricos as matrizes mais empregadas são os polímeros vinílicos e polímeros de condensação (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009; KHAN; HAMADNEH; KHAN, 2016; MORAES; BOTAN; LONA, 2014).

A fim de obter nanocompósitos poliméricos com propriedades físicas superiores, como maior resistência mecânica, estabilidade térmica e propriedade elétrica, diversas morfologias de nanopartículas vem sendo empregadas como reforço desses materiais. Esses compostos em escala nanométrica incluem partículas esféricas, como sílica e titânia, materiais lamelares, como silicatos e argila e algumas formas de carbono, como as fibras de carbono, grafeno e CNT (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009; SPITALSKY et al., 2010).

Entre os diferentes tipos de nanocompósitos poliméricos, aqueles reforçados com CNT conferem melhorias significativas na condutividade e nas propriedades mecânicas dos polímeros. O primeiro nanocompósito polimérico usando CNT foi reportado em 1994 por Ajayan *et al.* (AJAYAN et al., 1994), e desde então muitos materiais a base de carbono foram desenvolvidos a partir de diferentes processos de obtenção, como por exemplo, mistura de soluções, mistura por fusão e polimerização *in situ* (KHAN; SHARMA; SAINI, 2016; SPITALSKY et al., 2010).

O método mais comum empregado para a obtenção de nanocompósitos é a síntese em solução, no qual o método consiste na dispersão sob agitação dos CNT com posterior adição de uma solução de polímero. Nesse método os nanocompósitos são obtidos após a evaporação do solvente com ou sem condições de vácuo, formando um filme. No entanto, a síntese de nanocompósitos em solução pode ser de longa duração e danificar as estruturas dos CNT. Além disso, a técnica é limitada aos polímeros que são solúveis em solventes (KHAN; SHARMA; SAINI, 2016; SALAVAGIONE et al., 2014; SPITALSKY et al., 2010).

Por outro lado, a obtenção de nanocompósito por meio de mistura por fusão é adequada para polímeros que não podem ser obtidos empregando a síntese em solução devido a sua insolubilidade em alguns solventes, sendo particularmente viável para polímeros termoplásticos. O processo consiste na mistura mecânica dos CNT com os polímero fundido por meio da aplicação de forças de cisalhamento e altas temperaturas, onde esses dois fatores devem ser otimizados para evitar o rompimento dos CNT e da matriz polimérica (KHAN; SHARMA; SAINI, 2016; SALAVAGIONE et al., 2014; SPITALSKY et al., 2010).

A polimerização *in situ*, por sua vez, envolve a dispersão dos CNT em monômero, na presença de solvente e, posteriormente, o monômero é polimerizado com auxílio de temperatura. Esse processo vem sendo estudado desde 1999 para a

preparação de nanocompósitos funcionais (KHAN; SHARMA; SAINI, 2016; SALAVAGIONE et al., 2014; SPITALSKY et al., 2010).

A obtenção de nanocompósito polimérico apresenta diversas vantagens, dentre elas, formação de ligação covalente entre os CNTs e a matriz polimérica, interface mais forte e mais ativa entre o CNT e o polímero, produção de tubos polimerizados e preparação de nanocompósitos com maior fração de CNT (KHAN; SHARMA; SAINI, 2016; SALAVAGIONE et al., 2014; SPITALSKY et al., 2010).

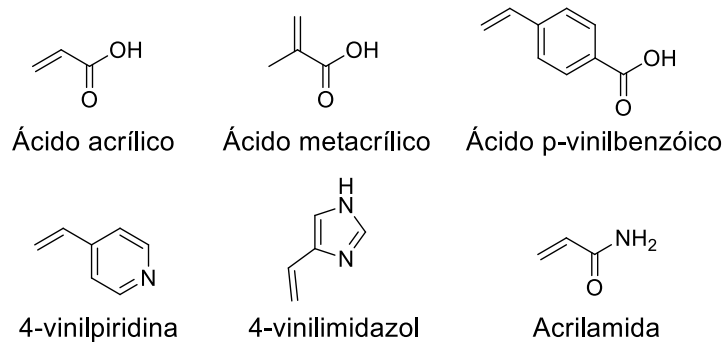
Além disso, esses nanocompósitos poliméricos podem ser utilizados em aplicações na modificação de eletrodos convencionais, uma vez que esses apresentam maior densidade quando comparado com os CNT. Como consequência, esses materiais podem ser preparados pelo método de gotejamento formando filmes mais estáveis e reprodutíveis na superfície dos transdutores. Desse modo, esses materiais unem os benefícios proporcionados pelos CNT, no que tange a condutividade elétrica e os benefícios da matriz polimérica, que é capaz de conferir maior seletividade e sensibilidade ao nanocompósito (COLEMAN; KHAN; GUN'KO, 2006; KHAN; SHARMA; SAINI, 2016; MA et al., 2010; MONIRUZZAMAN; WINEY, 2006; RICARDO et al., 2005).

Moretti *et al.* sintetizaram um nanocompósito de poli(ácido metacrílico-hemina) molecularmente impresso suportados na superfície de MWCNT. Os autores desenvolveram um método eletroanalítico utilizando o nanocompósito na modificação do ECV empregando a técnica de DPV para a determinação simultânea de terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e butil-hidroxianisol (BHA). O método desenvolvido apresentou limite de detecção e quantificação para o TBHQ de 0,85 e 2,84 mmol L⁻¹ e 0,50 e 1,66 mmol L⁻¹ para BHA, sendo aplicado na determinação simultânea de TBHQ e BHA em óleo de soja, margarina, maionese e biodiesel apresentando bom desempenho quando comparado com os dados obtidos pela técnica de HPLC. Os autores concluíram que a síntese desse material proporcionou ao sistema eletroquímico uma melhora na resposta analítica devido ao efeito sinérgico entre os componentes presentes no nanocompósito (DOS SANTOS MORETTI et al., 2016).

É importante ressaltar que a escolha do monômero funcional é fundamental na etapa de polimerização do nanocompósito, uma vez que ele irá fornecer um polímero com superfícies que proporcionará a interação com o analito de interesse. Portanto, a escolha do monômero funcional é ditada pela natureza do analito. Os monômeros funcionais podem apresentar propriedades ácidas ou básicas, como mostra na Figura

9, em que são apresentados alguns monômeros orgânicos disponíveis para o preparo desses materiais. Neste trabalho de dissertação foi empregado o ácido metacrílico como monômero funcional, o qual apresenta características ácidas e em sua estrutura a função carboxílica, que é capaz de interagir por ligação de hidrogênio com o analito de interesse, a cocaína (CHEN et al., 2016; RICARDO et al., 2005).

Figura 9 - Monômeros funcionais usualmente empregados no preparo de polímeros com matriz funcional orgânica.



Fonte: o próprio autor.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral sintetizar um nanocompósito baseado em poli(MAA) suportado em MWCNT funcionalizados com β -CD, e empregá-lo para a modificação do ECV a fim de desenvolver um método eletroanalítico para determinação de cocaína.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Oxidar os MWCNT com uma mistura de HNO_3 e H_2SO_4 ;

Funcionalizar os nanotubos de carbono de paredes múltiplas oxidados (MWCNT-OXI) com viniltrimetoxisilano (VTMS) e β -ciclodextrina/(3-glicidoxipropil)trimetoxisilano (β -CD/GPTMS);

Sintetizar o polímero de poli(MAA) sobre a superfície dos nanotubos de carbono de parede múltiplas funcionalizados (MWCNTf) com VTMS e β -CD/GPTMS;

Caracterizar o nanocompósito poli(MAA)/MWCNT/ β -CD utilizando as técnicas de FT-IR, espectroscopia Raman, difração de raios X, análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), fisissorção de N_2 e ensaio de molhabilidade;

Estudar o comportamento voltamétrico da cocaína sobre os eletrodos ECV e ECV modificado com poli(MAA)/MWCNT/ β -CD (poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV);

Estudar a influência da concentração de Nafion[®], estabilidade do sensor, concentração da suspensão, efeito do pH, tipo e concentração do eletrólito suporte;

Otimizar o método proposto empregando Matriz de Doehler;

Construir a curva analítica para a cocaína e determinar os parâmetros analíticos;

Avaliar os possíveis adulterantes usualmente presentes em amostras de drogas apreendidas como interferentes na determinação de cocaína;

Aplicar o método proposto em amostra apreendida pela polícia;

Avaliar a exatidão do método proposto usando HPLC.

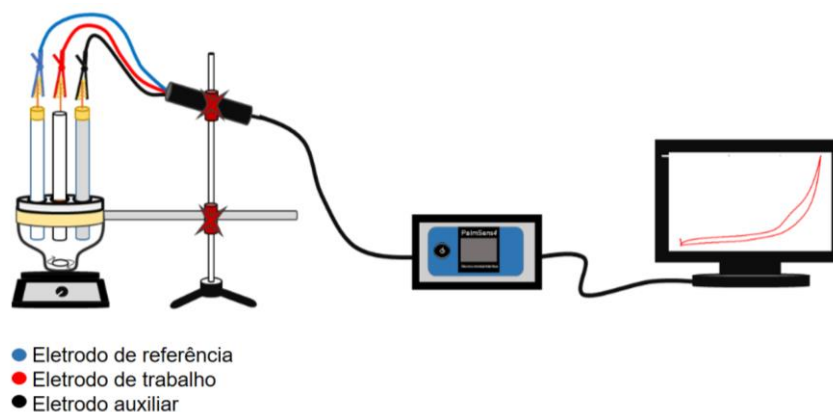
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

4.1.1 Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Palm Instruments BV[®] PalmSens4 (Houten, Holanda), controlado pelo software PSTrace 5.3 (Houten, Holanda) com emprego de uma célula eletroquímica contendo um eletrodo de trabalho de poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV, um eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl 3,0 mol L⁻¹ e um eletrodo auxiliar constituído de fio de platina (Figura 10). As análises de HPLC foram realizadas em um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência Shimadzu LC-20AD/T LPGE KIT com detector de arranjo de diodos (DAD) (Tokyo, Japan) equipado com uma coluna cromatográfica C18 (Phenomenex[®], 250 mm x 4,6 mm e tamanho de partícula de 5 μ m) protegida por uma coluna de guarda C18 (Phenomenex[®], 4,0 mm x 3,0 mm e tamanho de partícula de 5 μ m). As pesagens foram realizadas utilizando balança analítica da marca Marte modelo AY220 com precisão de $\pm 0,1$ mg. As medidas de pH foram realizadas utilizando um pHmetro Metrohm[®] 827 pH lab. As suspensões foram dispersas em um banho ultrassônico da marca QUIMIS modelo Q335D2.

Figura 10 – Representação esquemática da célula eletroquímica e potenciostato/galvanostato utilizados nos experimentos.



Fonte: o próprio autor.

4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de FT-IR foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), modelo Shimadzu® 8300 (Tóquio, Kyoto), operando no modo de transmitância entre 4000 e 500 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos a partir de pastilhas de brometo de potássio (KBr), sendo pesada a massa de 5,0 mg de cada material e homogeneizada com 0,5 g de KBr, previamente seco em mufla a 600 °C durante 24 horas, para evitar a adsorção de água devido às propriedades higroscópicas do KBr.

4.1.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Raman da marca WITec, modelo alpha300+ equipado com laser de 532 nm operando na faixa espectral de 4000 a 200 cm^{-1} .

4.1.4 Difractometria de raios-X

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD (Almelo, Alemanha) empregando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), operando a uma tensão de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA, no intervalo de varredura 2θ de 5 a 60°, com um passo angular de 0,04° e um passo de tempo de 1s.

4.1.5 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada a partir de análises termogravimétricas utilizando o equipamento PerkinElmer® TGA 4000 (Massachusetts, USA). Aproximadamente 10,0 mg de cada material foram aquecidas em uma faixa de temperatura de 30 a 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} em atmosfera de nitrogênio.

4.1.6 Análise morfológica

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um microscópio eletrônico da marca Tescan modelo Mira 3. Para a análise, as amostras foram colocadas em um porta amostra de alumínio com auxílio de uma fita de carbono e metalizadas com ouro.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um microscópio JEOL® JEM-1400 (Tóquio, Japão) com uma voltagem de aceleração de 120 kV. As amostras foram dispersas em etanol ($1,0 \text{ mg mL}^{-1}$) e submetidas ao ultrassom durante 30 minutos, em seguida, as suspensões foram depositadas na superfície de grades de cobre e secas em dessecador.

4.1.7 Fisissorção de N_2

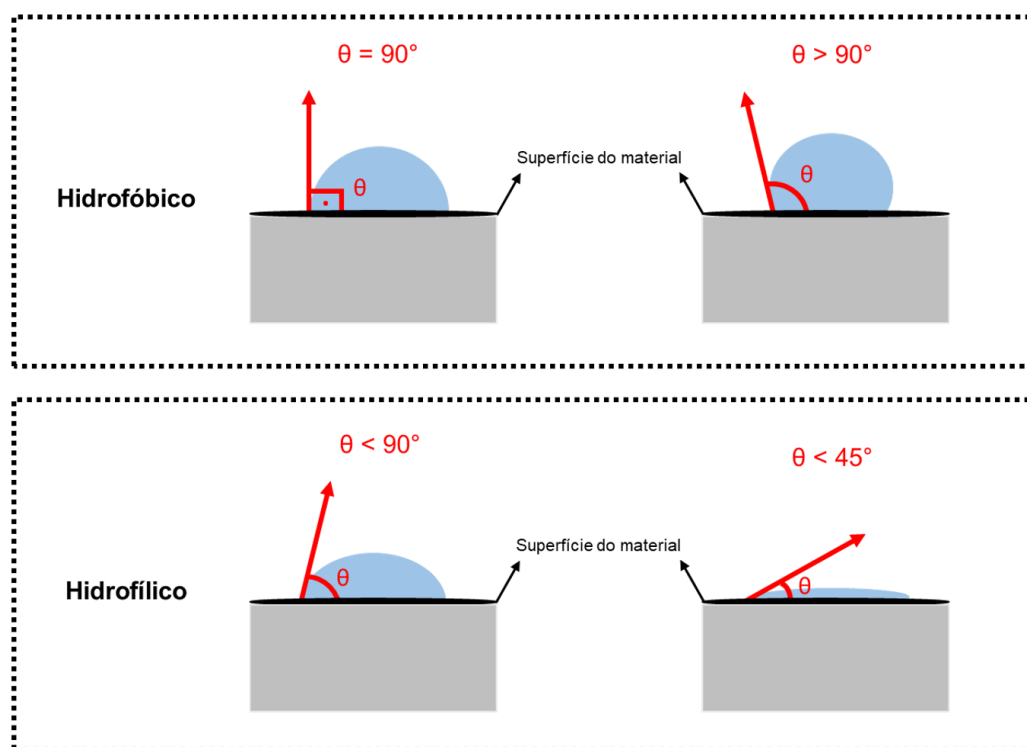
As propriedades texturais, tais como, área superficial, volume de poros e diâmetro de poros foram determinadas por meio de sorção física de nitrogênio utilizando um analisador Quantachrome Nova Model 1200e (Boynton Beach, EUA). Antes das medidas, as amostras foram aquecidas a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas sob vácuo para eliminar a água adsorvida. Posteriormente, foram submetidas a adsorção de nitrogênio na temperatura de 77 K. A partir das isotermas de adsorção-dessorção foi calculada a área superficial pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) (1938) e o diâmetro e volume de poro foram estimados pelo método Barret, Joyner e Halenda (BJH) (1951) (LEOFANTI et al., 1998; THOMMES et al., 2015).

4.1.8 Determinação da molhabilidade

O grau de molhabilidade foi determinado por meio do método de gota séssil (SUQUILA; DE OLIVEIRA; TARLEY, 2018; YUAN; LEE, 2013). Para isso, 30,0 mg de cada material foram compactadas na forma de pastilha com diâmetro de 13,0 mm. Posteriormente, com o auxílio de uma microseringa, foi colocada uma gota de água ultrapura (aproximadamente $1,30 \text{ } \mu\text{L}$) na superfície dos materiais. As imagens foram capturadas no plano transversal imediatamente após o contato da gota com a superfície dos materiais em diferentes intervalos de tempo. Na Figura 11 está

demonstrado o esquema utilizado nesse trabalho para a classificação dos materiais em hidrofóbicos ou hidrofílicos.

Figura 11 - Esquema de classificação de materiais em hidrofóbicos ou hidrofílicos a partir do comportamento da gota de água sobre a superfície dos materiais.



Fonte: o próprio autor.

4.2 REAGENTES

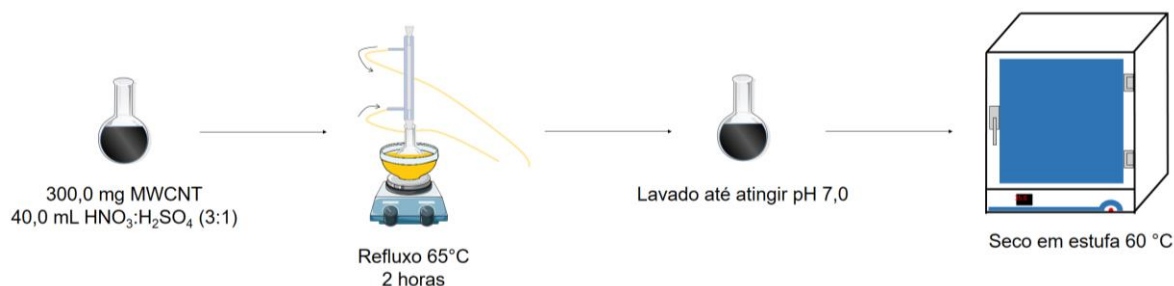
Todos os reagentes utilizados durante a síntese dos materiais, no preparo do eletrodo e nas medidas instrumentais foram de grau analítico. A cocaína foi obtida da Lipomed® (Arlesheim, Suíça) e sua solubilização foi realizada em metanol. Os MWCNT foram adquiridos da empresa CNT Co. Ltda. Yeonsu-Gu, Incheon, Korea 93%, com diâmetro de 10-40 nm e comprimento de 5-20 μm . (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano (GPTMS, $\geq 98,0\%$), β -ciclodextrina (β -CD, $\geq 98,0\%$), hidreto de sódio (NaH), tolueno (99,9%), viniltrimetoxisilano (VTMS, 98,0%), hidroquinona (99,0%), ácido metacrílico (MAA, 99,5%), trimetilol propano triacrilato (TRIM, 99,9%), 2,2'-azobis-iso-butironitrila (AIBN, 98,0%), Nafion® 5%, N,N-dimethylformamide (DMF, $\geq 99,8\%$), cafeína ($\geq 99,0\%$), paracetamol ($\geq 99,0\%$), fenacetina ($\geq 98,0\%$), lidocaína ($\geq 98,0\%$), procaína ($\geq 97,0\%$), benzocaína ($\geq 99,0\%$),

acetonitrila ($\geq 99,8\%$), formiato de amônio ($\geq 97,0\%$), ácido fórmico ($\geq 95,0\%$) e brometo de potássio (KBr, $\geq 99,0\%$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich® (Steinheim, Alemanha). Cloridrato de levamisol foi obtido da Zoetis Indústria de Produtos Veterinários Ltda. O ácido nítrico (HNO_3 , 65,0%), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95,0-99,0%) e o hexacianoferrato de potássio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 99,0%) foram obtidos da Vetec® (São Paulo, Brasil). Solução tampão fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4/\text{HPO}_4^{2-}$) foi preparada a partir do sal fosfato de sódio monobásico (Merck®, 99,0-102,0%), a solução tampão Tris-HCl (Tris/Tris-HCl) foi preparada a partir do seu respectivo sal (Merck®, 99,8%), os tampões HEPES ($\geq 99,0\%$) e PIPES ($\geq 99,0\%$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich® (Steinheim, Alemanha) e o tampão Britton-Robinson (BR) foi preparado pela mistura de ácido bórico (Vetec®, 99,5%), ácido acético (Sigma-Aldrich®, 99,8%) e ácido fosfórico (Merck®, 85,0%), todos na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (18.2 M Ω cm) obtida pelo sistema de purificação ELGA® PURELABE Maxima (Woodridge, IL, USA). As vidrarias utilizadas no desenvolvimento desse trabalho foram mantidas por 24 horas em banho de ácido nítrico 10,0% (v/v), com o intuito de evitar qualquer tipo de contaminação.

4.3 SÍNTESE DO NANOCOMPÓSITO

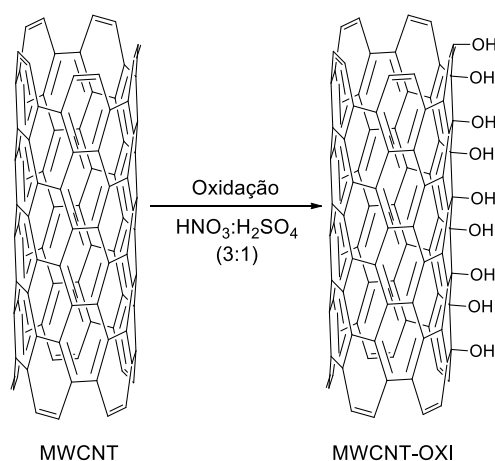
Inicialmente foi efetuada a oxidação dos MWCNT com o intuito de disponibilizar em sua superfície grupos hidroxilas capazes de reagir com os reagentes de funcionalização VTMS e β -CD/GPTMS. Para tanto, 300,0 mg de MWCNT foram adicionados a um balão contendo 40,0 mL de uma mistura de $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ (3:1, v/v) e mantidos sob refluxo durante 2 horas em banho de óleo a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 12). O material obtido (MWCNT-OXI) foi lavado exaustivamente com água ultrapura até atingir pH próximo de 7,0 e seco em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas (CORAZZA et al., 2012). Após a secagem do material, a massa obtida foi de 294,8 mg. A representação esquemática dos MWCNT-OXI é apresentada na Figura 13.

Figura 12 – Esquema representativo da oxidação dos MWCNT.



Fonte: o próprio autor.

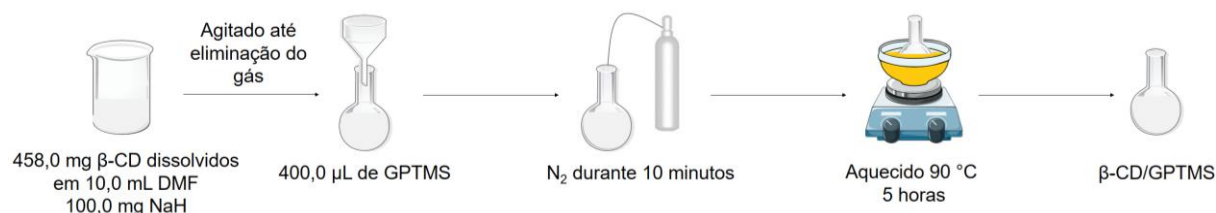
Figura 13 – Representação esquemática dos MWCNT-OXI.



Fonte: o próprio autor.

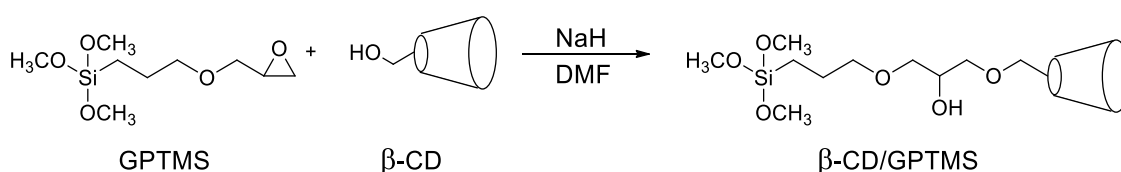
Após a obtenção dos MWCNT-OXI, realizou-se a síntese do composto β -CD/GPTMS, o qual tem por finalidade disponibilizar grupos metoxi capazes de se ligar à superfície dos MWCNT-OXI e, por consequência disponibilizar a β -CD. Foram dissolvidos 458,0 mg de β -CD em 10,0 mL de DMF seguido da adição de 100,0 mg de NaH. Em meio anidro, a β -CD reage facilmente com o NaH desprotonando os grupos hidroxila (GIREK; CIESIELSKI, 2011). Essa mistura foi agitada a temperatura ambiente até total eliminação do gás hidrogênio. Em seguida, o excesso de NaH foi removido por filtração e, no filtrado, foram adicionados 400,0 μ L de GPTMS, borbulhou-se N₂ durante 10 minutos tornando a atmosfera reacional inerte. A boca do balão foi selada e o sistema foi mantido em banho de óleo a 90 °C durante 5 horas (Figura 14) (QIN et al., 2008). A representação esquemática da formação do composto do β -CD/GPTMS é apresentada na Figura 15.

Figura 14 – Esquema representativo da formação do composto β -CD/GPTMS.



Fonte: o próprio autor.

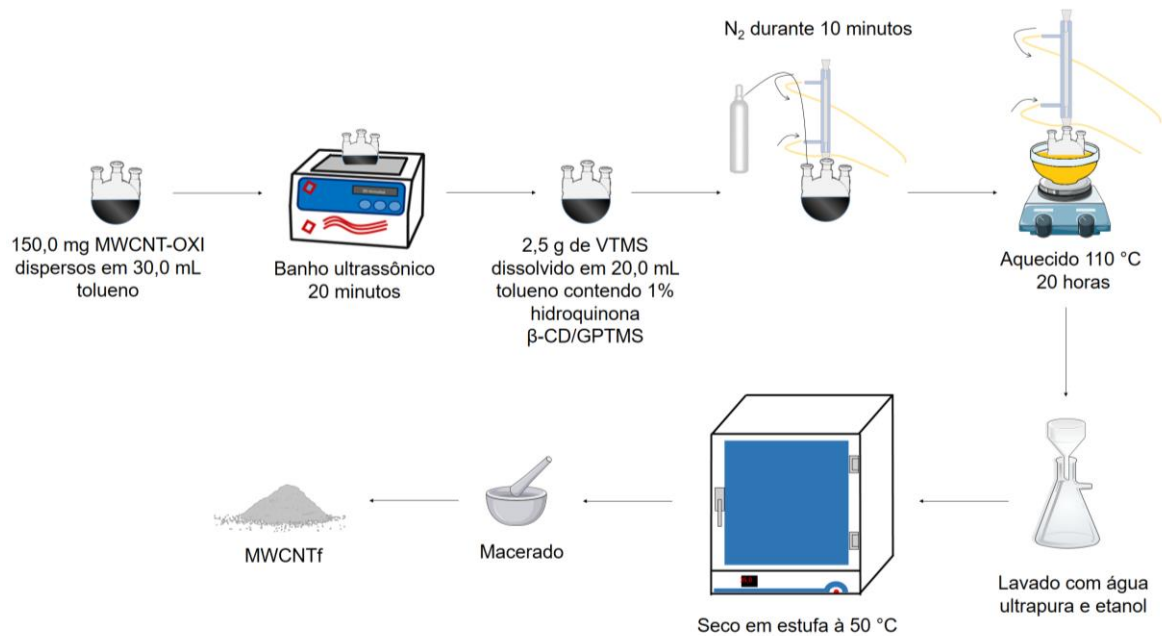
Figura 15 – Equação da reação química da formação do composto β -CD/GPTMS.



Fonte: o próprio autor.

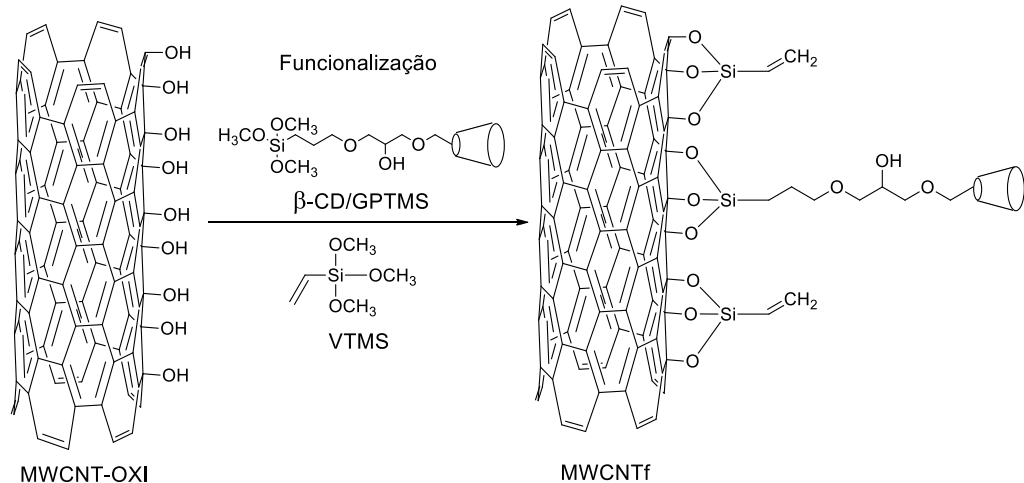
Para efetuar a funcionalização dos MWCNT-OXI com VTMS e β -CD/GPTMS, 150,0 mg de MWCNT-OXI foram dispersos em 30,0 mL de tolueno em um balão de fundo redondo de três vias mantido em banho ultrassônico durante 20 minutos. Posteriormente, 2,5 g de VTMS previamente dissolvido em 20,0 mL de tolueno contendo 1% de hidroquinona (m/m) foram adicionados vagorosamente no balão sob agitação. O VTMS tem por finalidade disponibilizar grupos vinílicos para a polimerização na superfície do MWCNT e a hidroquinona de evitar a oxidação dos grupos vinílicos. Na sequência, adicionou-se o composto β -CD/GPTMS na mistura vagorosamente. Na via central do balão foi acoplado um condensador de refluxo, uma das vias laterais do balão foi selada com rolha e na outra borbulhou-se N_2 durante 10 minutos, tornando a atmosfera inerte. Em seguida, a via foi selada. O sistema foi mantido em banho de óleo a temperatura de 110 °C por 20 horas (Figura 16). Os MWCNTf foram lavados com água ultrapura e etanol para a retirada de excesso de reagentes e foram secos em estufa a 50 °C durante 6 horas (MORETTI et al., 2016). Após a secagem, o material obtido foi macerado, resultando em uma massa de 550,8 mg. A representação esquemática da funcionalização dos MWCNT-OXI com VTMS e β -CD/GPTMS é apresentada na Figura 17.

Figura 16 – Esquema representativo da funcionalização dos MWCNT-OXI com VTMS e β -CD/GPTMS.



Fonte: o próprio autor.

Figura 17 – Representação esquemática da funcionalização dos MWCNT-OXI com VTMS e β -CD/GPTMS.

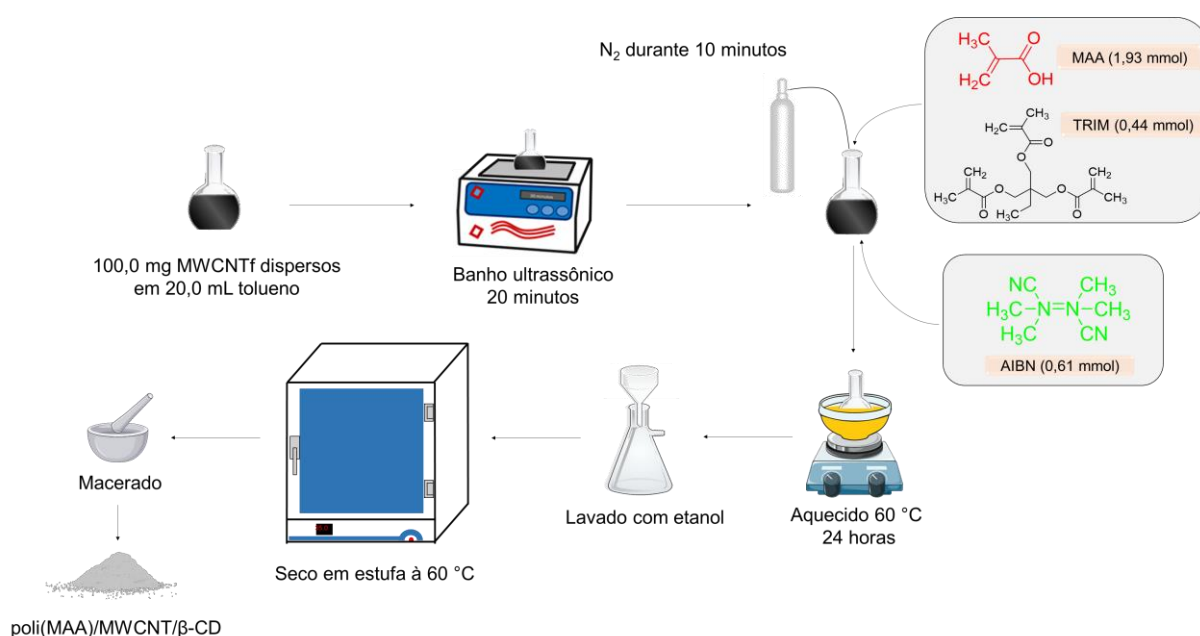


Fonte: o próprio autor.

Para a síntese do polímero na superfície do MWCNT, 100,0 mg de MWCNTf foram dispersos em 20,0 mL de tolueno em um balão de fundo chato e submetido a radiação ultrassônica por 20 minutos. Em seguida, adicionou-se ao balão 1,93 mmol (166,0 mg) de monômero funcional (MAA) e 0,44 mmol (150,0 mg) de agente de ligação cruzada (TRIM). A mistura foi agitada manualmente, seguido da adição de

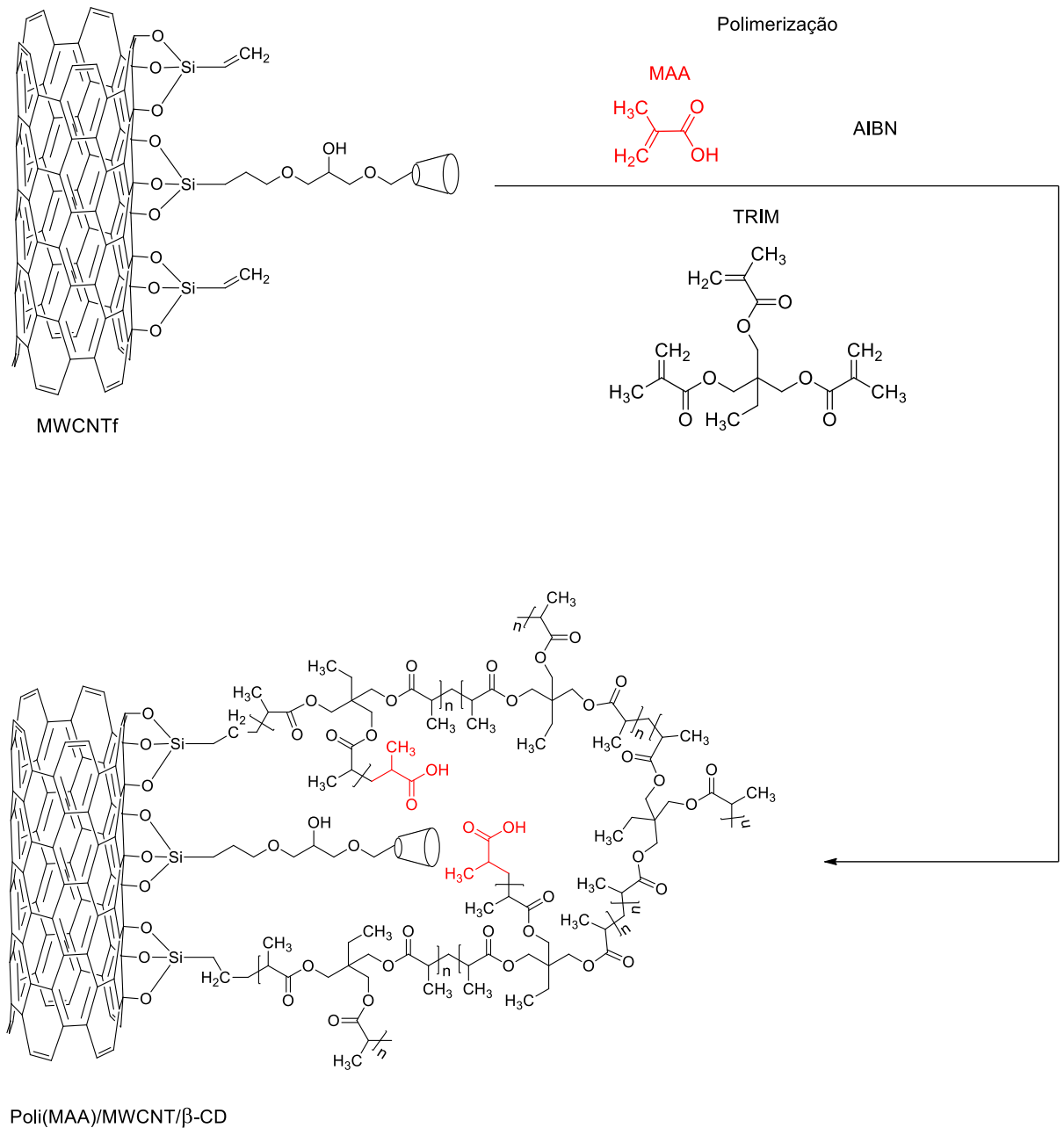
0,61 mmol (100,0 mg) do iniciador radicalar (AIBN). Purgou-se N_2 durante 10 minutos, tornando a atmosfera inerte e, em seguida, o balão foi fechado e levado ao banho de óleo a temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas sob agitação constante (Figura 18). O nanocompósito poli(MAA)/MWCNT/ β -CD obtido na síntese foi lavado com etanol e seco em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas (MORETTI et al., 2016). Após a secagem, o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD foi macerado, resultando em uma massa de 333,9 mg. A representação esquemática da síntese do poli(MAA)/MWCNT/ β -CD é apresentada na Figura 19.

Figura 18 – Esquema representativo da síntese do nanocompósito poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.



Fonte: o próprio autor.

Figura 19 – Representação esquemática da síntese do nanocompósito poli(MAA)/MWCNT/β-CD.



Fonte: o próprio autor.

4.4 SÍNTESE DO POLÍMERO

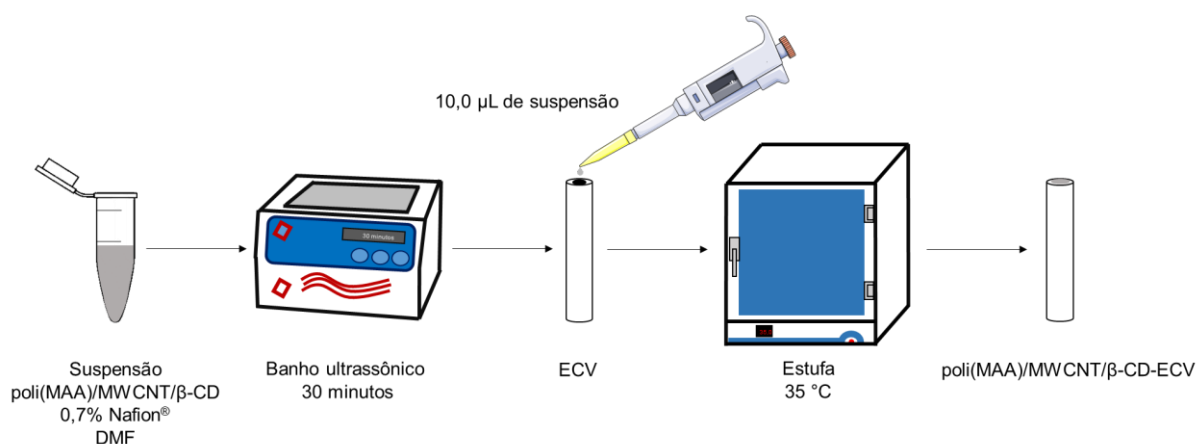
Para a síntese do polímero, foram adicionados à um balão, 40,0 mL de tolueno, 11,6 mmol (1,0 g) de monômero funcional (MAA) e 2,66 mmol (0,9 g) de agente de ligação cruzada (TRIM). Agitou-se manualmente a mistura e, em seguida, foi adicionado 0,61 mmol (100,0 mg) do iniciador radicalar (AIBN). Purgou-se N₂ durante 10 minutos, para tornar a atmosfera inerte. Em seguida, o balão foi fechado e levado

ao banho de óleo a temperatura de 60 °C durante 24 horas sob agitação constante. O polímero obtido foi lavado com etanol e seco em estufa a 60 °C durante 24 horas. Após a secagem, o polímero foi macerado, obtendo uma massa de 1,882 g.

4.5 PREPARO DO ELETRODO

Inicialmente, realizou-se o polimento do ECV (área geométrica = 0,071 cm²) com suspensão de alumina 1,0 µm. Em seguida, uma suspensão de poli(MAA)/MWCNT/β-CD na concentração de 3,0 mg mL⁻¹ em 0,7% (m/v) Nafion® e uma mistura de DMF/2-propanol (9:1, v/v) foi submetida a radiação ultrassônica durante 30 minutos. Posteriormente, 10,0 µL dessa suspensão foram depositados sobre a superfície do eletrodo por gotejamento. Na sequência, o eletrodo foi levado a uma estufa a temperatura de 35 °C para a evaporação do solvente DMF (Figura 20). O solvente DMF foi escolhido para o preparo da suspensão, uma vez que esse possibilita uma melhor dispersão dos MWCNT quando comparado a outros tipos de solventes, como, clorofórmio, etanol e acetona (ASTURIAS-ARRIBAS et al., 2014; INAM et al., 2008). Para condicionar o eletrodo modificado, foram realizados 10 ciclos voltamétricos em eletrólito suporte tampão fosfato (H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻) 0,1 mol L⁻¹ em pH 7,0, utilizando uma janela de potencial de 0,0 à 1,4 V. Os eletrodos modificados com MWCNT, MWCNT-OXI, MWCNTf e polímero foram preparados e condicionados da mesma forma que o eletrodo modificado com poli(MAA)/MWCNT/β-CD.

Figura 20 – Representação esquemática do preparo do eletrodo.



Fonte: o próprio autor.

4.6 PROCEDIMENTO ELETROQUÍMICO

O comportamento voltamétrico da cocaína, estudo da estabilidade do eletrodo e concentração da suspensão, foram realizados utilizando a técnica de VC em uma célula eletroquímica de vidro contendo 10,0 mL de eletrólito suporte tampão fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) 0,1 mol L⁻¹ em pH 7,0 e 200,0 µmol L⁻¹ de cocaína com velocidade de varredura de 50,0 mV s⁻¹. O efeito do pH no processo de eletrooxidação da cocaína foi avaliado pela técnica de VC na faixa de 2,0 a 9,0 utilizando tampão BR na concentração 0,1 mol L⁻¹ na presença de 200,0 µmol L⁻¹ de cocaína. Os estudos do tipo e concentração do eletrólito suporte foram realizados empregando a técnica de VC na presença de 200,0 µmol L⁻¹ de cocaína, sendo estudados os eletrólitos tampões BR, fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$), HEPES, PIPES e Tris-HCl (Tris/Tris-HCl) todos na concentração de 0,1 mol L⁻¹. As concentrações de eletrólito suporte estudadas foram 0,01; 0,1; 0,2 e 0,3 mol L⁻¹. Os experimentos para a determinação da área eletroativa foram realizados utilizando a técnica de VC em solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5,0 mmol L⁻¹ em KCl 1,0 mol L⁻¹, com velocidades de varreduras variando de 10,0 a 100,0 mV s⁻¹. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1,0 mmol L⁻¹ com KCl 0,1 mol L⁻¹, fixando o potencial de pico anódico e variando a frequência de 100,0 KHz a 10,0 mHz.

4.7 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS DAS TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS

Os parâmetros eletroquímicos das técnicas de voltametria de pulso diferencial (do inglês, *differential pulse voltammetry*, DPV) e voltametria de onda quadrada (do inglês, *square wave voltammetry*, SWV) foram otimizados por meio da Matriz de Doehlert de três fatores composta por treze ensaios diferentes, com o ponto central realizado em triplicata. Para a DPV foram otimizados os parâmetros velocidade de varredura (mV s⁻¹), amplitude de pulso (mV) e tempo de modulação (ms), utilizando cinco (4,0; 17,0; 30,0; 43,0 e 56,0 mV s⁻¹), sete (100,0; 120,0; 140,0; 160,0; 180,0; 200,0 e 220,0 mV) e três (2,0; 8,0 e 14,0 ms) níveis, respectivamente. Para a técnica de SWV foram otimizados os parâmetros amplitude de pulso (mV), incremento de potencial (mV) e frequência (Hz), utilizando cinco (20,0; 60,0; 100,0; 140,0 e 180,0 mV), sete (5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0 e 35,0 mV) e três (5,0; 20,0 e 35,0 Hz) níveis, respectivamente. Os níveis dos parâmetros foram escolhidos a partir do

parâmetro que afeta de maneira mais acentuada na resposta analítica do sistema, sendo esse estudado em mais níveis, a fim de se alcançar maiores informações sobre o sistema. Os valores codificados para uma Matriz de Doehlert composta de três fatores, a qual foi utilizada nesse trabalho estão reunidos na Tabela 3 (FERREIRA et al., 2004). A resposta analítica analisada foi a corrente de pico anódica da cocaína. Os dados foram processados usando o programa STATISTICA (versão 7.0).

Tabela 3 – Variáveis codificadas da Matriz de Doehlert para três fatores.

Ensaio	Variáveis Codificadas		
	Fator 1	Fator 2	Fator 3
1	0	0	0
2	1	0	0
3	0,5	0,866	0
4	0,5	0,289	0,817
5	-1	0	0
6	-0,5	-0,866	0
7	-0,5	-0,289	-0,817
8	0,5	-0,866	0
9	0,5	-0,289	-0,817
10	-0,5	0,866	0
11	0	0,577	-0,817
12	-0,5	0,289	0,817
13	0	-0,577	0,817

4.8 INFLUÊNCIA DE POSSÍVEIS INTERFERENTES NA DETERMINAÇÃO DE COCAÍNA

A fim de verificar possíveis interferências na determinação voltamétrica de cocaína, os adulterantes mais frequentes encontrados em amostras apreendidas de cocaína, como a cafeína, lidocaína, procaína, benzocaína, paracetamol, fenacetina e levamisol foram avaliados em condições otimizadas pela técnica de DPV, usando soluções binárias de cocaína:adulterantes na proporção 1:1 (mol/mol).

4.9 PREPARO DA AMOSTRA

Para a realização das análises eletroquímica e cromatográfica, 50,0 mg da amostra de cocaína apreendida pela polícia foi misturada em metanol e submetida a radiação ultrassônica durante 5 minutos para obter uma melhor dissolução da amostra. A solução foi filtrada em membrana de PTFE 0,45 μm . Um volume desta solução foi transferido para a cela eletroquímica contendo 10,0 mL de eletrólito suporte tampão BR na concentração de 0,1 mol L⁻¹ em pH 7,0 e as análises foram realizadas com o método desenvolvido.

Para a análise cromatográfica foi utilizado uma fase móvel constituída de um gradiente de (A) acetonitrila e (B) formiato de amônio 0,05 mol L⁻¹ em pH 3,1 (ajustado com ácido fórmico) com vazão 1,0 mL min⁻¹ e gradiente de T_{0-0,1 min}: A = 2%; T_{0,1-2,0 min}: A = 25%; T_{2,0-9,0 min}: A = 40%; T_{9,0-10,0 min}: A = 100%; T_{10,0-13,0 min}: A = 100%; T_{13,0-13,1 min}: A = 2%; T_{13,1-17,0 min}: A = 2%. O volume de injeção foi de 20,0 μL e o comprimento de onda fixado em 274 nm. Mais detalhes a respeito do método cromatográfico empregado pode ser encontrado em Floriani *et al.* (FLORIANI *et al.*, 2014).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os materiais obtidos em cada etapa da síntese foram caracterizados por FT-IR (Figura 21) com o intuito de verificar a presença de grupos funcionais característicos dos reagentes empregados durante as etapas da síntese. Analisando os espectros de FT-IR do MWCNT e MWCNT-OXI, verifica-se, respectivamente, uma banda em 3452 e 3422 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo hidroxila (O-H) presente na superfície do MWCNT (CORAZZA et al., 2012; MORETTI et al., 2016; YANG et al., 2016), com intensidade mais pronunciada para o MWCNT-OXI, mostrando a formação de grupos hidroxila na superfície do material após o processo de oxidação.

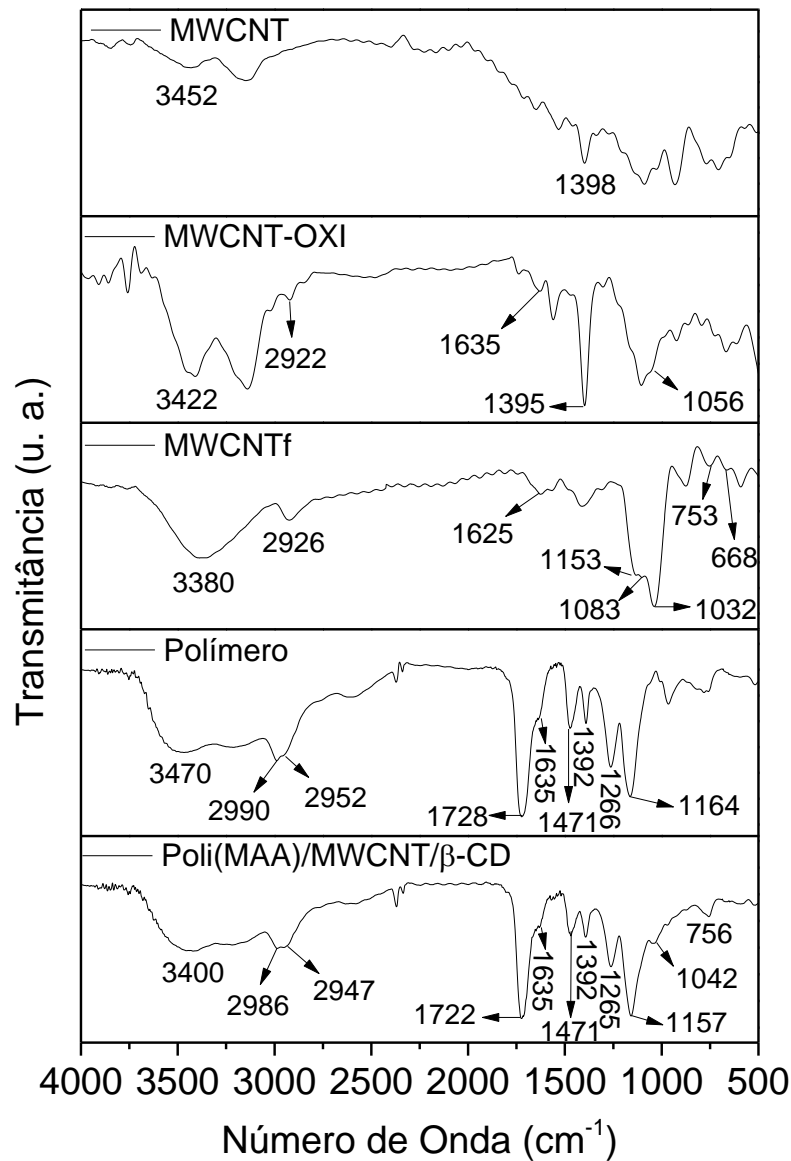
No espectro de MWCNT-OXI, observa-se uma banda de baixa intensidade em 2922 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento simétrico dos grupos $-\text{CH}_2$, enquanto que em 1635 cm^{-1} é possível verificar uma banda de baixa intensidade característica do estiramento de carbonila (C=O), mas que pode estar sobreposta devido ao estiramento C=C proveniente da folha de grafeno (TARLEY et al., 2017). A banda em 1056 cm^{-1} é referente ao estiramento C-O (CORAZZA et al., 2012; DING et al., 2018; MA; KIM; TANG, 2006; MORETTI et al., 2016; SCHEIBE; BOROWIAK-PALEN; KALENCZUK, 2010). Em 1398 e 1395 cm^{-1} observa-se uma banda que é atribuída a deformação de O-H presentes no MWCNT e MWCNT-OXI, respectivamente (GAO et al., 2009; POURJAVID et al., 2018). A presença das bandas em 1056 e 1395 cm^{-1} com elevada intensidade também confirma o efeito da oxidação na superfície do MWCNT-OXI.

No espectro do MWCNTf, observa-se uma banda em 3380 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H presente na estrutura da β -CD ou ao estiramento do grupo hidroxila (O-H) presente na superfície do MWCNT. A banda em 2926 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico de $-\text{CH}_2$ presente no GPTMS, VTMS e na β -CD. A banda em 1625 cm^{-1} pode estar relacionada ao estiramento C=C dos grupos vinílicos (DE OLIVEIRA et al., 2013c). Em 1153 cm^{-1} observa-se uma banda referente ao estiramento C-O presente no GPTMS, VTMS e na β -CD. (AGUIARA et al., 2014; GALVÃO et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2017; SAMBASEVAM et al., 2013; WANG et al., 2011; YANG et al., 2016; YU et al., 2017). As bandas em 1032, 753 e 668 cm^{-1} são referentes aos grupos Si-O-Si e a banda em 1083 cm^{-1} é referente ao estiramento

Si-O-C, sendo essas bandas características do tipo de funcionalização realizada na síntese, o que indica que o silício presente no VTMS e GPTMS ligou-se à superfície do MWCNT (CORAZZA et al., 2012; HE et al., 2014, 2015; MORETTI et al., 2016; SANKAL; KAYNAK, 2013). Cabe salientar que a banda em 1395 cm^{-1} presente no MWCNT-OXI desapareceu no MWCNTf, indicando, de fato a imobilização do VTMS e GPTMS na superfície do MWCNT-OXI por meio da reação de condensação entre o O-H na estrutura do MWCNT-OXI e o grupo metoxi silano do VTMS e GPTMS.

No espectro do poli(MAA)/MWCNT/ β -CD, observa-se uma banda em 3400 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H presente no MAA e/ou na β -CD, no entanto, para o polímero essa banda aparece em 3470 cm^{-1} referente a presença de O-H no MAA. Para o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD em 2986 e 2947 cm^{-1} e para o polímero em 2990 e 2952 cm^{-1} observa-se bandas referentes ao estiramento simétrico e assimétrico do $-\text{CH}_2$ presentes no GPTMS, VTMS, β -CD e TRIM. As bandas em 1722 e 1728 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C=O do MAA e TRIM. Em 1635 cm^{-1} observa-se uma banda referente ao estiramento C=C residual presente no MAA e TRIM. As bandas em 1471 cm^{-1} são referentes ao dobramento da ligação C-H dos grupos $-\text{CH}_2$ ou $-\text{CH}_3$. A banda em 1392 cm^{-1} é atribuída a deformação de O-H. Em 1265 , 1266 , 1157 e 1164 cm^{-1} observa-se bandas referentes a deformação axial C-O do grupo éster e ácido carboxílico do MAA e TRIM. Para o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD, observa-se duas bandas referentes aos grupos Si-O-Si em 1042 e 756 cm^{-1} . (AGUIARA et al., 2014; CASARIN et al., 2018; CORAZZA et al., 2012; DA FONSECA et al., 2015; DE OLIVEIRA; SEGATELLI; TARLEY, 2016; GAO et al., 2009; HE et al., 2014, 2015; POURJAVID et al., 2018; SANKAL; KAYNAK, 2013; WANG et al., 2011; YANG et al., 2016; YU et al., 2008, 2017). Os espectros do polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD são similares indicando que o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD apresenta em sua composição uma maior proporção de matriz polimérica do que de CNT.

Figura 21 - Espectros de infravermelho do MWCNT, MWCNT-OXI, MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.



5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os materiais obtidos em cada etapa da síntese foram caracterizados por espectroscopia Raman (Figura 22) para identificar as diferentes formas de carbono presentes nos materiais carbonáceos. Os espectros Raman de materiais carbonáceos apresentam bandas características, designadas banda D e G, as quais estão relacionadas à presença de carbono em diferentes formas estruturais. A banda D, posicionada entre 1200 a 1400 cm⁻¹, é atribuída à átomos de carbono desordenado ou à formação de ligação sp³ e a banda G, localizada entre 1500 e 1600 cm⁻¹,

corresponde a fase de carbono ordenado e é atribuída à vibrações de átomos de carbono com ligação sp^2 , característica de estruturas gráficas. A razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) indica o grau de desordem do material e está relacionada a modificações ocasionadas no mesmo (FERRARI; ROBERTSON, 2000; KALINKE; ZARBIN, 2014; SCHEIBE; BOROWIAK-PALEN; KALENCZUK, 2010). Na Tabela 4 estão apresentados os deslocamentos Raman, a intensidade das bandas D e G e a razão I_D/I_G .

A partir da Figura 22 e dos dados da Tabela 4, pode-se inferir que o processo de oxidação não destruiu a estrutura gráfica dos CNT, uma vez que não houve alteração significativa no perfil das bandas D e G. Esse resultado indica que o processo de oxidação leva a formação de grupos funcionais mais superficiais nos MWCNT e não altera significativamente as camadas internas do material como pela hibridização $sp^2 \rightarrow sp^3$. A banda em aproximadamente 2680 cm^{-1} está relacionado com a estrutura de grafite dos MWCNT (SCHEIBE; BOROWIAK-PALEN; KALENCZUK, 2010; SHAO et al., 2011; ZAINI et al., 2014).

Para o MWCNTf o perfil espectral das bandas D e G mudou significativamente comparado com MWCNT e MWCNT-OXI, indicando que a estrutura gráfica foi bastante alterada com a presença da β -CD. Resultados similares foram observados na literatura (AHMAD et al., 2013; SANIP et al., 2010, 2011; YANG et al., 2016). Além disso, o espectro Raman exibe bandas características de β -CD em, aproximadamente, 490 , 860 , 950 , 2910 e 2940 cm^{-1} , comprovando a presença dessa molécula nos CNT. As bandas na região de 2900 cm^{-1} são atribuídas as vibrações de estiramento C-H (EGYED, 1990; PAPADOPOULOS et al., 2009).

No espectro Raman do polímero nota-se a ausência das bandas D e G, uma vez que essas bandas são características de materiais gráficos. No entanto, observa-se a presença de bandas características de polímero, como em, aproximadamente, 1460 cm^{-1} referente a deformação assimétrica de $-CH_3$ e em 2950 cm^{-1} atribuída ao estiramento de C-H de $-CH_3$ e $-CH_2$. Além disso, nota-se a presença de uma banda em aproximadamente 1730 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico $-COOH$ (PANTOJA-CASTRO et al., 2013; TOBIN, 1969; VANO-HERRERA; MISIUN; VOGT, 2015; YILDIRIM et al., 2017).

Para o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD nota-se a presença das bandas D e G, as quais caracterizam a presença de material carbonáceo e uma banda em, aproximadamente, 1460 cm^{-1} referente ao polímero. Além disso, observa-se um

pequeno deslocamento das bandas D e G para menor energia, o qual pode estar associado ao ambiente químico diferente que os átomos de carbono do material carbonáceo estão sujeitos em face da interação com a rede polimérica (PANTOJA-CASTRO et al., 2013). Cabe salientar que o desaparecimento das bandas características da β -CD no poli(MAA)/MWCNT/ β -CD é um indicativo de que sua inserção ocorreu também nas camadas internas dos MWCNT, corroborando com o perfil espectral FT-IR dos MWCNTf. Adicionalmente, o aparecimento das bandas D e G e da banda em 1460 cm^{-1} característica do polímero no poli(MAA)/MWCNT/ β -CD também indica que o enxerto da rede polimérica ocorreu na superfície do MWCNTf, bem como permite inferir novamente que a β -CD foi imobilizada nas cadeias internas do MWCNT-OXI (AROON; ISMAIL; MATSUURA, 2013).

Figura 22 – Espectros Raman do MWCNT, MWCNT-OXI, MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.

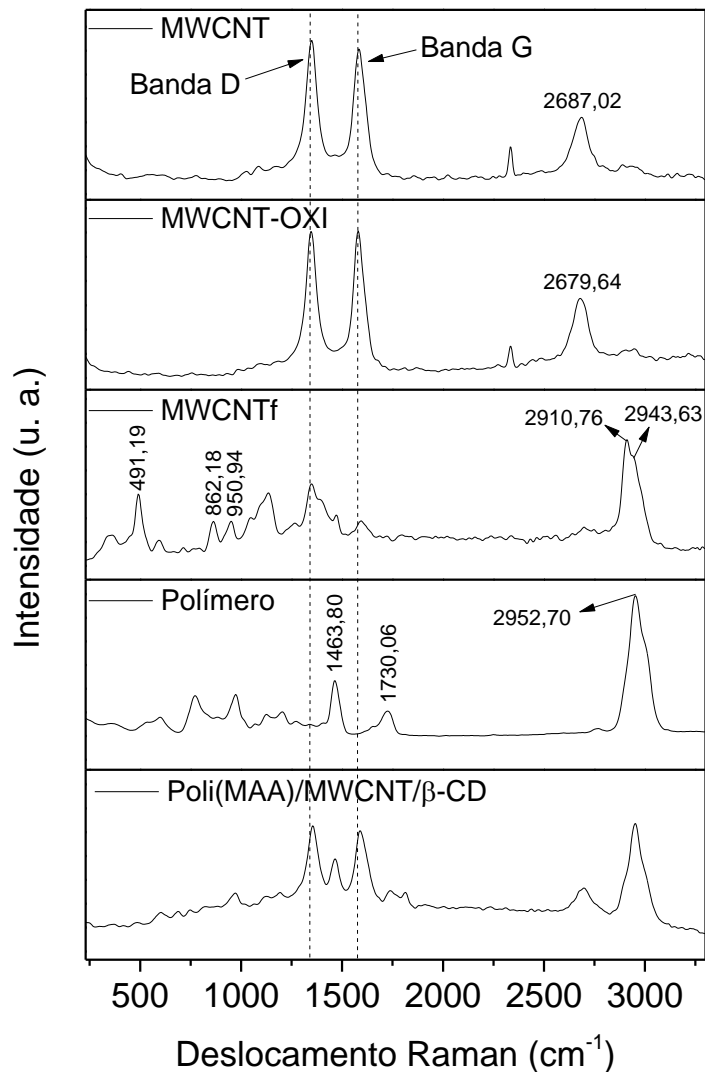


Tabela 4 – Dados obtidos a partir dos espectros de Raman para as posições e intensidades das bandas D e G e razão I_D/I_G .

Material	Banda D		Banda G		I_D/I_G
	Deslocamento Raman (cm^{-1})	Intensidade (u. a.)	Deslocamento Raman (cm^{-1})	Intensidade (u. a.)	
MWCNT	1349,65	709,01	1583,58	705,95	1,004
MWCNT-OXI	1347,13	724,87	1579,93	725,22	0,999
MWCNTf	1347,98	707,68	1594,37	687,44	1,030
Poli(MAA)/MWCNT/ β -CD	1355,07	812,57	1588,84	807,19	1,006

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS -X

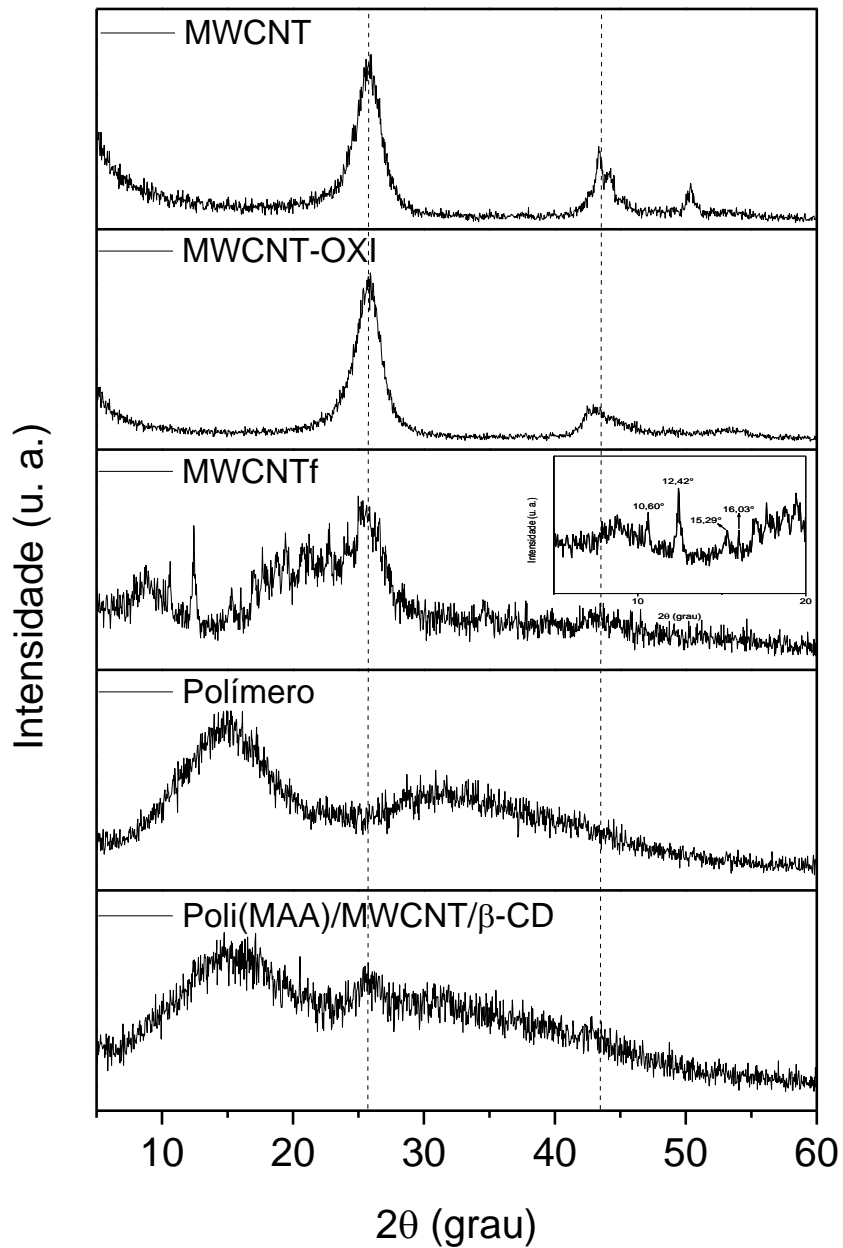
Os materiais obtidos em cada etapa da síntese foram caracterizados por difração de raios-X (Figura 23) com o intuito de verificar possíveis alterações na cristalinidade dos CNT durante as etapas da síntese. Observa-se nos difratogramas dos materiais MWCNT e MWCNT-OXI dois picos de difração típicos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, um em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, que é atribuído ao plano (002), caracterizando o espaçamento intercamadas, e o outro em aproximadamente $2\theta = 43^\circ$, atribuído ao plano (100), caracterizando o espaçamento interno das camadas de carbono (KALINKE; ZARBIN, 2014; TARLEY et al., 2006).

Para o MWCNTf observa-se a presença de três picos de difração em $2\theta = 10,60^\circ$; $12,42^\circ$; $15,29^\circ$ e $16,03^\circ$, os quais são característicos de β -CD (HE et al., 2014, 2015; ROJAS-MENA; LÓPEZ-GONZÁLEZ; ROJAS-HERNÁNDEZ, 2015; WANG et al., 2011). Além disso, nota-se a presença dos dois picos de difração típicos de MWCNT, em $2\theta = 25^\circ$ e 43° . Observa-se que próximo ao pico de 25° há um halo na região de 17° a 24° causando leve sobreposição, revelando que a estrutura cristalina do MWCNT foi alterado pela presença da β -CD e, confirmando que sua inserção também ocorreu no interior das camadas dos MWCNT.

No difratograma do polímero observa-se a presença de dois halos de intensidade máxima em, aproximadamente, $2\theta = 14^\circ$ e 31° , caracterizando um comportamento amorfo (CASARIN et al., 2017; MIRSAMIEI; FAGHIHI; SHABANIAN, 2017). No difratograma do poli(MAA)/MWCNT/ β -CD nota-se a presença de dois halos de intensidade máxima em aproximadamente $2\theta = 15^\circ$ e 31° , caracterizando a presença da matriz polimérica. Além disso, observa-se a presença de um pico de

difração de baixa intensidade em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, característico de MWCNT. A redução na intensidade do pico em $2\theta = 25^\circ$ e o desaparecimento dos picos de difração característicos de β -CD indica que houve o revestimento dos CNT pela matriz polimérica.

Figura 23 – Difratoformas de raios-X do MWCNT, MWCNT-OXI, MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.



5.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica foi realizada para se obter informações sobre o comportamento térmico dos materiais obtidos em cada etapa da síntese (Figuras 24 e 25). Para os materiais MWCNT e MWCNT-OXI observou-se um comportamento térmico semelhante, sem perda de massa significativa, uma vez que os CNT são termicamente estáveis em uma faixa de temperatura de 30 a 500°C. Nota-se, uma perda de massa maior no MWCNT-OXI devido a decomposição dos grupos introduzidos na superfície do MWCNT durante a oxidação (AMAIIS et al., 2007; DING et al., 2018; KIM et al., 2009; SADEGH et al., 2016). A porcentagem de massa residual, na temperatura de 900 °C, foi em torno de 89,0% para o MWCNT, 87,0% para o MWCNT-OXI.

Para os materiais MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD observa-se um evento com perda de massa de 4,5%, 7,8% e 7,0%, respectivamente. Esse evento ocorre entre as temperaturas de 30 a 100 °C e é atribuído a eliminação de água adsorvida fisicamente nos materiais (BURGOS; OKIO; SINISTERRA, 2012; MORETTI et al., 2016). O MWCNTf apresenta um segundo evento na temperatura de 242,21 °C com perda de massa de 5,9% atribuída a decomposição do VTMS (FERNÁNDEZ et al., 2015) e um terceiro evento na temperatura de 352,61 °C podendo ser atribuído a decomposição da β -CD e do GPTMS, com perda de massa de 25,3%. Portanto, a quantidade aproximada de β -CD/GPTMS ligada na superfície dos MWCNT-OXI foi de 25,3% (HE et al., 2014, 2015; SAMBASEVAM et al., 2013; WANG et al., 2015; YANG et al., 2016; YU et al., 2017).

O segundo evento para o polímero ocorreu em 261,24 °C podendo ser atribuído a desidratação do MAA, com perda de massa de 6,1% e o terceiro evento ocorreu na temperatura de 450,13 °C com perda de massa de 82,4%, podendo ser atribuído a decomposição do MAA e TRIM. Para o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD, o segundo evento ocorreu na temperatura de 258,06 °C com perda de massa de 5,7% atribuído a desidratação do MAA e decomposição do VTMS. O terceiro evento ocorre em 341,74 °C e pode ser atribuído a decomposição da β -CD e do GPTMS, com perda de massa de 7,8%. O quarto evento ocorreu em 446,34 °C podendo ser atribuído a decomposição do MAA e TRIM, com perda de massa de 58,4% (CLAUSEN; PIRES; TARLEY, 2014; DA FONSECA et al., 2015; DE OLIVEIRA; SEGATELLI; TARLEY, 2016; HE et al., 2014, 2015; MORETTI et al., 2016; SAMBASEVAM et al., 2013;

WANG et al., 2015; YU et al., 2017). A porcentagem de massa residual, na temperatura de 900°C, para os materiais MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD, foram, respectivamente, 64,3%, 3,7% e 21,0%. Na Tabela 5 estão apresentadas as temperaturas *onset* (ponto de intersecção da linha de base extrapolada com a tangente da inclinação da curva) das curvas termogravimétricas dos materiais MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD. A T_{onset} indica que o MWCNTf apresenta menor estabilidade térmica quando comparado com o polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.

Figura 24 - Curvas termogravimétricas do MWCNT, MWCNT-OXI, MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.

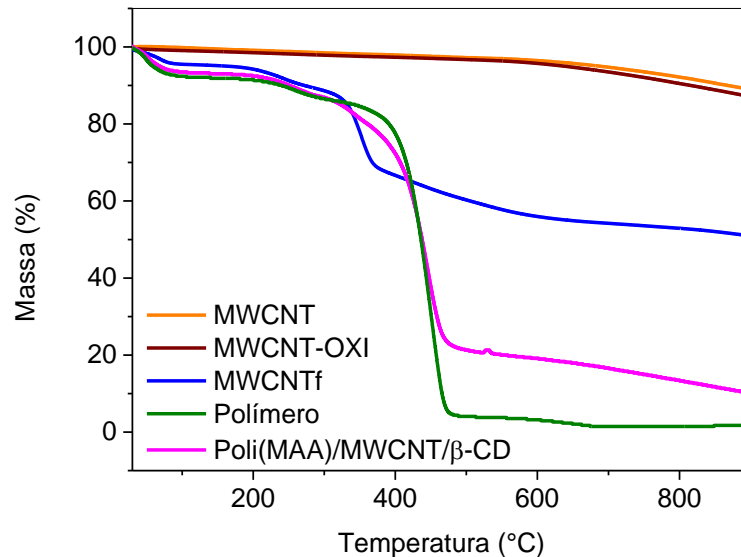
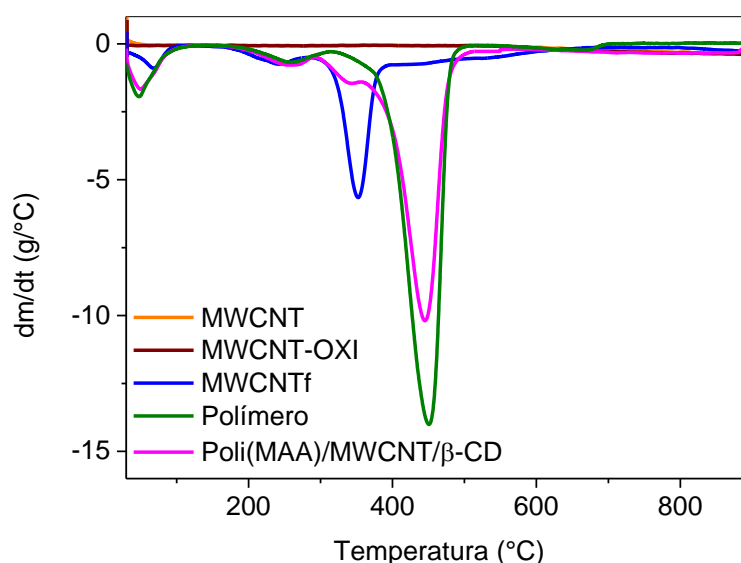


Tabela 5 – Valores de T_{onset} para o MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.

Material	T_{onset} (°C)
MWCNTf	330,19
Polímero	402,07
Poli(MAA)/MWCNT/ β -CD	403,58

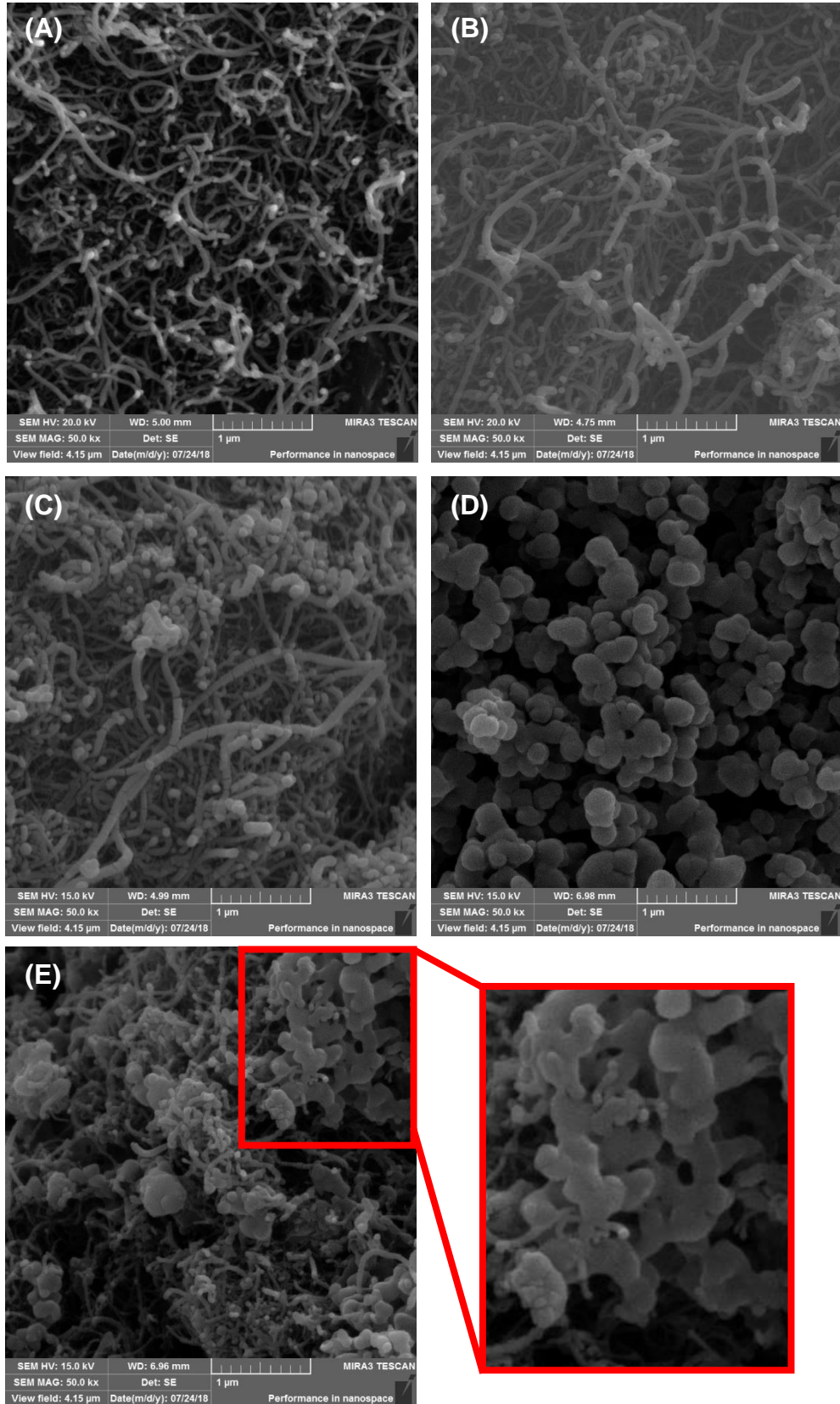
Figura 25 - Curvas termogravimétricas derivadas do MWCNT, MWCNT-OXI, MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.



5.5 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

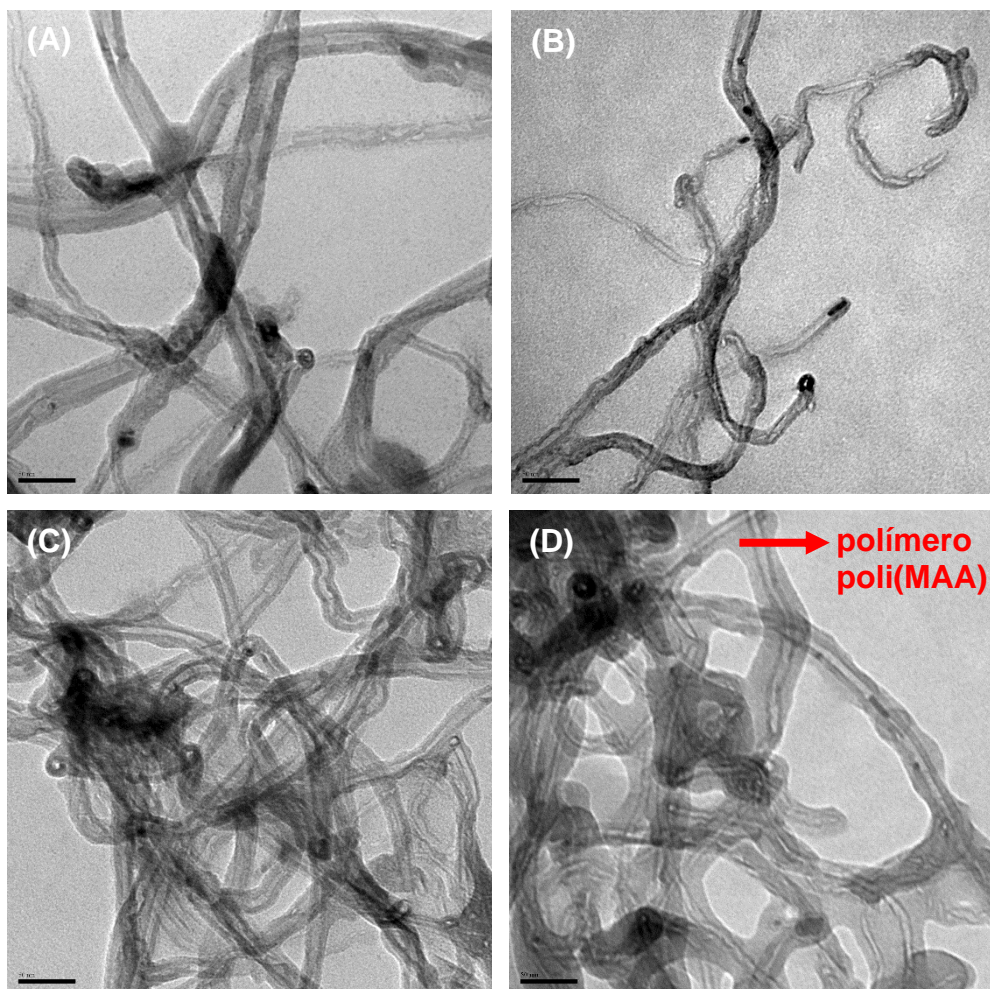
As características morfológicas dos materiais foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Observa-se nas imagens que há um entrelaçamento e menor grau de agregação nos MWCNT *in natura* (Figura 26(A)) quando comparado com os materiais MWCNT-OXI e MWCNTf (Figuras 26(B) e 26(C)). Esse menor grau de agregação está relacionado com as interações intermoleculares fracas envolvendo forças de Van der Waals e interações de sistemas aromáticos policondensados por empilhamento π - π que ocorrem entre os CNT. No entanto, com a oxidação e funcionalização dos materiais MWCNT-OXI e MWCNTf, respectivamente, houve a incorporação de grupos hidroxila e carbonila na estrutura desses materiais. Portanto, observa-se maior coesão entre as folhas de nanotubos por meio de ligações de hidrogênio, havendo maior grau de agregação e entrelaçamento entre CNT (CORAZZA et al., 2012; DOS SANTOS MORETTI et al., 2016; PAIVA et al., 2018; SANKAL; KAYNAK, 2013). Para o polímero (Figura 26(D)), observa-se que as partículas possuem formato de esferas isoladas, bem como algumas com maior adesão. No poli(MAA)/MWCNT/ β -CD é possível inferir a partir de alguma extensão do material que a polimerização ocorreu na superfície dos MWCNT, como pode ser observado na ampliação da Figura 26(E).

Figura 26 – Microscopia eletrônica de varredura (A) MWCNT, (B) MWCNT-OXI, (C) MWCNTf, (D) polímero e (E) poli(MAA)/MWCNT/ β -CD, com ampliação de 50000 vezes.



A fim de averiguar se a polimerização ocorreu de fato na superfície dos CNT, foram obtidas as imagens de MET (Figura 27). Diante das imagens, pode-se afirmar que as estruturas dos CNT foram preservadas nas etapas de oxidação e funcionalização (Figuras 27(B) e 27(C)) (GAO et al., 2009; ZAINI et al., 2014). Além disso, nota-se nas imagens do poli(MAA)/MWCNT/ β -CD, Figura 27(D), que os MWCNT foram recobertos por uma camada nanométrica de polímero. Resultados similares foram observados por MORETTI *et al.* (2016). A partir das imagens de MEV e MET, pode-se constatar que a reação de polimerização também ocorreu na superfície dos CNT.

Figura 27 – Microscopia eletrônica de transmissão (A) MWCNT, (B) MWCNT-OXI, (C) MWCNTf e (D) poli(MAA)/MWCNT/ β -CD, com ampliação de 200000 vezes.



5.6 ANÁLISE TEXTURAL POR FISSORÇÃO DE N₂

Com o intuito de se obter a área superficial, o volume de poro e o diâmetro de poro dos materiais, empregou-se a técnica de adsorção de nitrogênio, sendo esses dados texturais apresentados na Tabela 6. A partir dos dados, observa-se diminuição na área superficial e no volume de poro após a oxidação dos CNT. Esse resultado pode estar relacionado ao maior grau de agregação dos CNT por meio de ligações de hidrogênio após a incorporação de grupos funcionais, como hidroxila e carbonila, na superfície (HE et al., 2014). Esses dados corroboram com as imagens de MEV.

Para o material MWCNTf, os resultados mostram que a funcionalização dos MWCNT com a β -CD proporcionou um maior grau de agregação entre os CNT diminuindo significativamente a área superficial e o volume de poro. Além disso, o aumento no diâmetro de poro, também indica a presença de β -CD, uma vez que essas moléculas apresentam estrutura relativamente grande e podem contribuir para o aumento do diâmetro do poro (HE et al., 2014; WILSON; MOHAMED; HEADLEY, 2011). O polímero apresenta baixa área superficial e baixo volume de poro, esses resultados podem estar relacionados com o maior grau de agregação entre as partículas esféricas de poli(MAA). No entanto, para o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD, observa-se um aumento na área superficial quando comparado com o MWCNTf e o polímero, demonstrando que os CNT foram recobertos por uma camada de polímero, corroborando com as imagens de MEV e MET.

A partir das curvas de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, pode-se classificar as isotermas como sendo do tipo V com histerese do tipo H3. Segundo a definição da IUPAC, materiais porosos podem ser classificados de três formas diferentes com base no diâmetro de poro. Macroporosos apresentam poros com diâmetro superior à 50 nm, mesoporosos apresentam poros com diâmetros entre 2 nm e 50 nm, enquanto que microporosos apresentam diâmetros inferior a 2 nm. Portanto, a partir do diâmetro de poro (Tabela 6) e da distribuição de tamanho dos poros BJH (material suplementar) os materiais obtidos nesse trabalho caracterizam-se como mesoporosos (THOMMES et al., 2015; ZDRAVKOV et al., 2007). As isotermas de adsorção-dessorção e a distribuição de tamanho de poros BJH estão apresentados no material suplementar.

Tabela 6 – Área superficial, volume de poro e diâmetro de poro do MWCNT, MWCNT-OXI, MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.

Materiais	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)
MWCNT	318,6	1,77	3,07
MWCNT-OXI	191,5	1,70	3,36
MWCNTf	32,41	0,189	4,34
Polímero	28,49	0,0814	4,94
Poli(MAA)/MWCNT/ β -CD	48,18	0,146	3,09

5.7 DETERMINAÇÃO DA MOLHABILIDADE

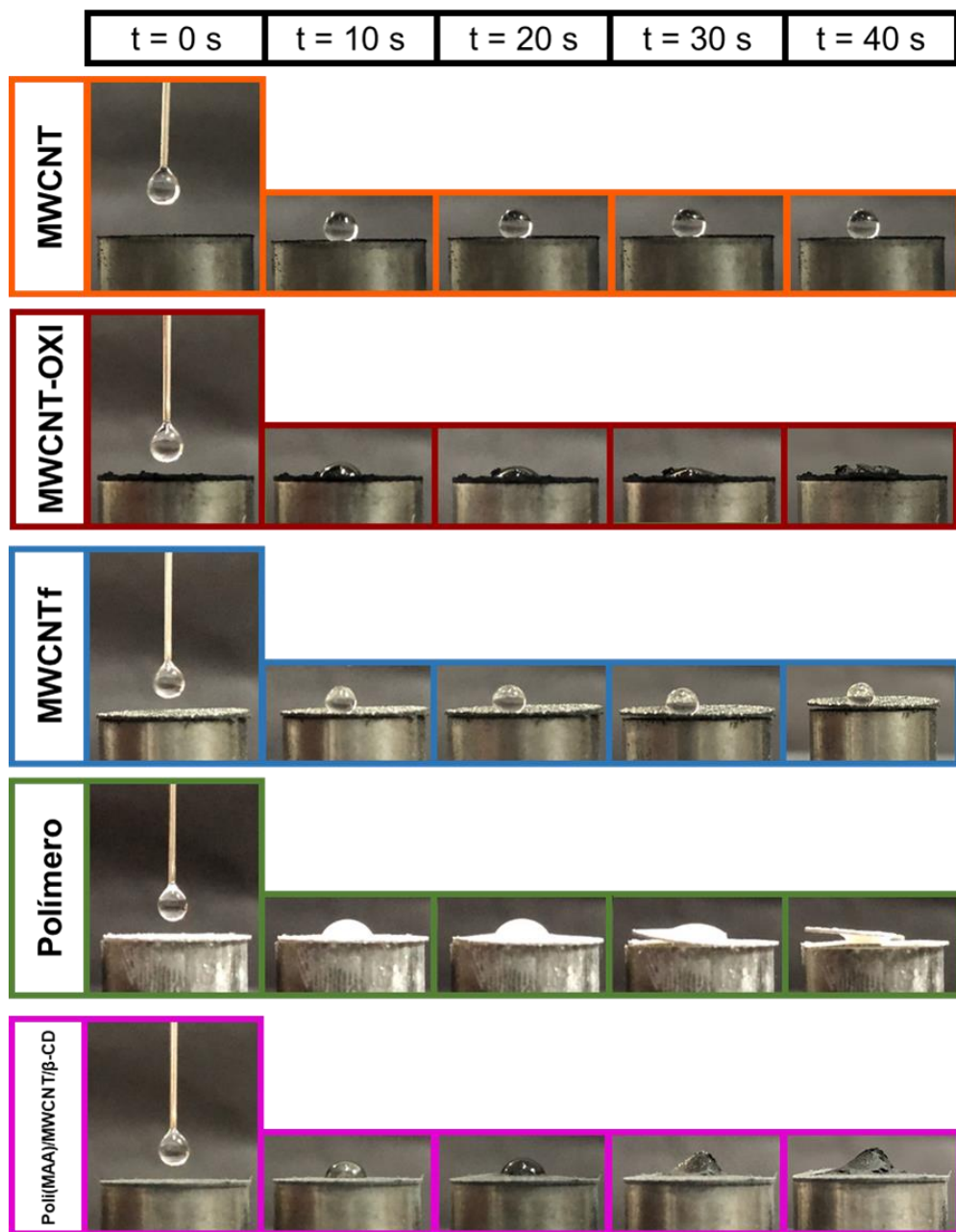
A partir do comportamento da gota de água na superfície do material, pode-se classificar esses como hidrofóbicos ou hidrofílicos. Um material é classificado como hidrofóbico quando apresenta ângulo de contato (θ) entre a gota de água e a superfície plana do sólido maior ou igual a 90°. No entanto, para os materiais serem classificados como hidrofílicos, devem apresentar ângulo de contato menor que 90° ($\theta < 90^\circ$) ou menor que 45° ($\theta < 45^\circ$) (YUAN; LEE, 2013).

A partir das imagens apresentadas na Figura 28, observou-se que o ângulo de contato entre a gota de água e a superfície plana do sólido é maior que 90° para o MWCNT podendo ser classificado como bastante hidrofóbico, conforme esperado, uma vez que CNT *in natura* apresentam superfície altamente hidrofóbica (KHAN; SHARMA; SAINI, 2016). Para o MWCNT-OXI, observa-se um ângulo de contato de 45°, conferindo ao material um caráter bastante hidrofílico. Esse resultado pode estar relacionado com a incorporação de grupos hidroxilas nos CNT após o processo de oxidação. No entanto, para o MWCNTf, nota-se um ângulo de contato maior que 90°, classificando-o como hidrofóbico. Esse resultado é um indicativo que a inserção da β -CD ocorreu nas camadas internas dos CNT, corroborando com o perfil espectral do FT-IR, Raman e difratograma de raios-X.

Para o polímero observou-se um ângulo de contato de 45° classificando-o como muito hidrofílico, uma vez que o monômero funcional utilizado na síntese, ácido metacrílico, é um monômero hidrofílico (KILDUFF et al., 2005). Nas imagens do poli(MAA)/MWCNT/ β -CD, nota-se um ângulo de contato de 90° conferindo ao material característica hidrofóbica. Importante mencionar que o ângulo de contato da gota de água na superfície do poli(MAA)/MWCNT/ β -CD é intermediário quando comparado com a ângulo de contato do MWCNTf e polímero, confirmando também pelos dados

de molhabilidade o caráter híbrido do nanocompósito. Além disso, observa-se que a incorporação das partículas na gota de água ocorreu de forma mais lenta quando comparada com o polímero. Esses resultados corroboram com os dados obtidos anteriormente, indicando que o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD é um material híbrido, o qual apresenta em sua composição características provenientes dos CNT e da matriz polimérica.

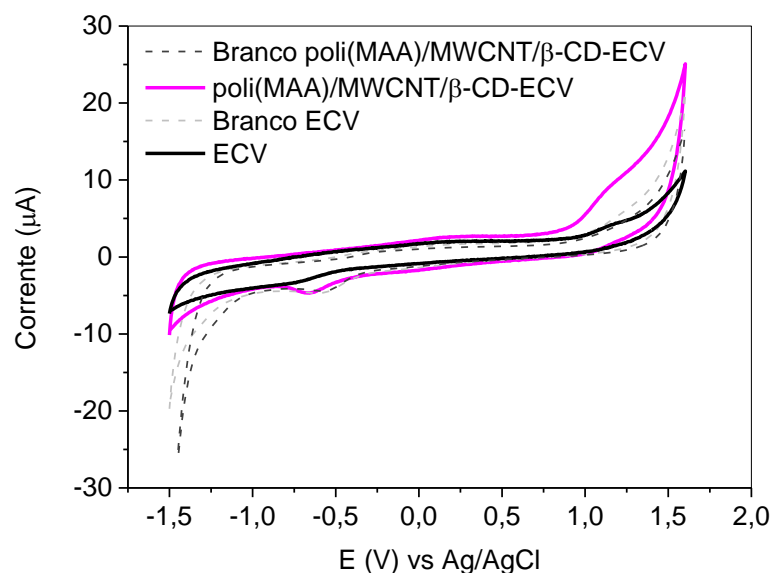
Figura 28 – Fotografias da gota de água sobre a superfície dos materiais compactados na forma de disco.



5.8 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DA COCAÍNA

O comportamento voltamétrico da cocaína foi avaliado no ECV e no poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV (Figura 29). Os experimentos foram realizados pela técnica de VC em uma janela de potencial de -1,5 a 1,6 V na presença de 200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cocaína. Como pode ser observado na Figura 29, em ambos os eletrodos, a cocaína sofre um processo de oxidação irreversível, assim como reportado na literatura (ABEDUL et al., 1991; KOMORSKY-LOVRIĆ; GALIĆ; PENOVSKI, 1999). Para o ECV, obtêm-se um pico de oxidação com baixa intensidade de corrente (0,14 μA), com potencial de pico em 1,16 V. No entanto, com o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV, observa-se um aumento significativo na intensidade de corrente (0,48 μA) e um pequeno deslocamento no potencial de pico para valores menos positivos (1,12 V). Os picos de redução na região de -0,6 V são atribuídos à redução de O_2 dissolvido no meio (VAN BENSCHOTEN et al., 1983; WANG, 2000). Como pode ser observado, o emprego do poli(MAA)/MWCNT/ β -CD na eletrooxidação da cocaína apresenta resultados promissores visando a modificação de um sensor voltamétrico, uma vez que houve um aumento de aproximadamente 3,43 vezes na corrente e um deslocamento no potencial de pico. Outro aspecto que será posteriormente discutido é que o emprego do poli(MAA)/MWCNT/ β -CD na modificação do ECV promoveu melhorias significativas na seletividade frente a cocaína. Assim sendo, nas próximas secções serão apresentados os resultados relativos ao estudo dos parâmetros que influenciam no desempenho do poli(MAA)/MWCNT/ β -CD para determinação voltamétrica de cocaína.

Figura 29 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o ECV e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV ($3,0 \text{ mg mL}^{-1}$) na presença de $200,0 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ de cocaína. Condições voltamétricas: tampão fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7,0 e velocidade de varredura de $50,0 \text{ mV s}^{-1}$.



5.9 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE NAFION[®], ESTABILIDADE DO SENSOR E CONCENTRAÇÃO DA SUSPENSÃO

Inicialmente foi avaliado o efeito do Nafion[®] na intensidade de corrente de pico anódica da cocaína. É importante mencionar que o Nafion[®] tem por finalidade promover a fixação da suspensão de poli(MAA)/MWCNT/ β -CD na superfície do ECV, proporcionando estabilidade ao sensor eletroquímico (NIGOVIĆ; SADIKOVIĆ; SERTIĆ, 2014). Diferentes concentrações de Nafion[®] 0,5; 0,7; 1,0 e 1,5% (m/v) foram estudadas empregando a técnica de VC e eletrodo modificado com poli(MAA)/MWCNT/ β -CD na concentração de $3,0 \text{ mg mL}^{-1}$.

A partir dos voltamogramas apresentados (Figura 30) e dos resultados expressos graficamente sobre o efeito da concentração de Nafion[®] (Figura 31), observou-se que ao utilizar uma suspensão com concentração de 0,5% (m/v) de Nafion[®] obtêm-se satisfatório valor de corrente de pico anódica. No entanto, o eletrodo não apresenta boa estabilidade com relação a aderência do filme em sua superfície (Figura 32), uma vez que nessa concentração há a formação de uma fina camada de Nafion[®]. Por outro lado, quando se emprega uma concentração maior de Nafion[®], 1,5% (m/v), obtêm-se uma melhor fixação do filme na superfície do eletrodo (Figura

32), porém, há a formação de uma camada mais espessa de Nafion[®], criando uma barreira física, a qual dificulta a transferência de carga na interface eletrodo/solução e de massa, diminuindo o sinal de corrente (Figura 31) (SACARA; CRISTEA; MURESAN, 2017). Mediante os resultados obtidos, em concentração de 0,7% (m/v) de Nafion[®] obtêm-se maior valor de corrente de pico anódica, além de uma boa estabilidade do eletrodo (Figura 32). Assim sendo, a concentração de 0,7% (m/v) de Nafion[®] foi selecionada para estudos posteriores.

Figura 30 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV ($3,0 \text{ mg mL}^{-1}$) na presença de $200,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de cocaína utilizando diferentes concentrações de Nafion[®]. Condições voltamétricas: tampão fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7,0 e velocidade de varredura de $50,0 \text{ mV s}^{-1}$.

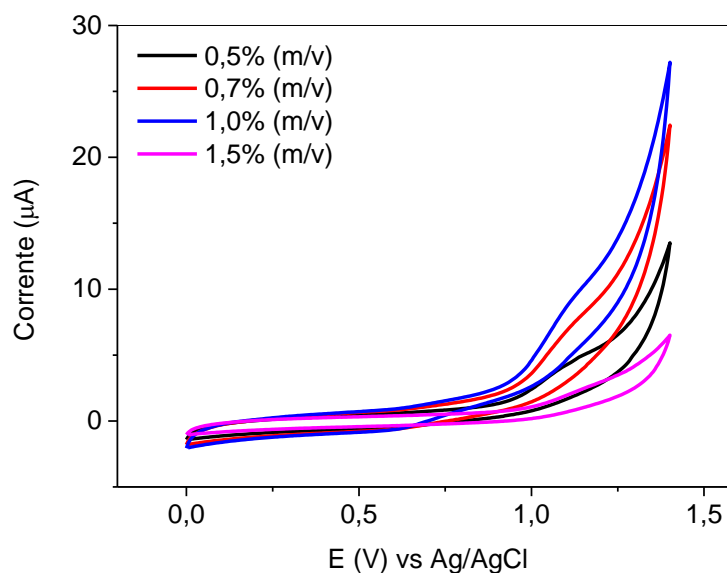


Figura 31 – Efeito da concentração de Nafion® na eletrooxidação da cocaína sobre poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV ($3,0 \text{ mg mL}^{-1}$).

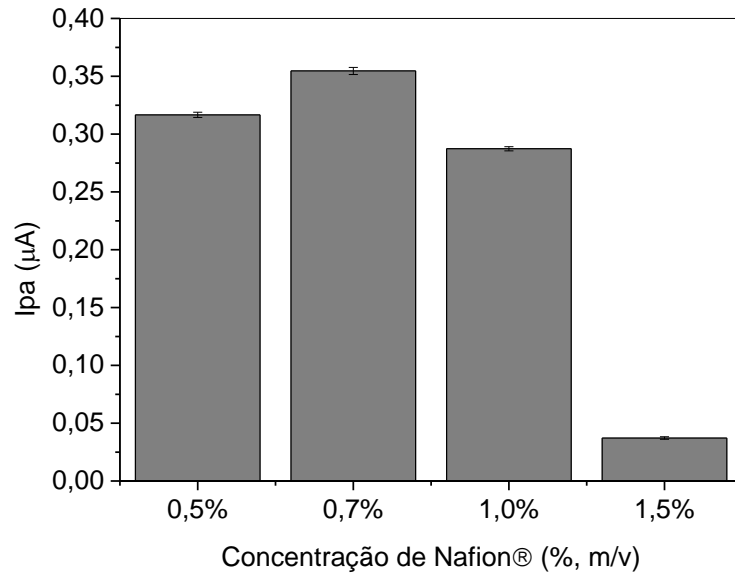
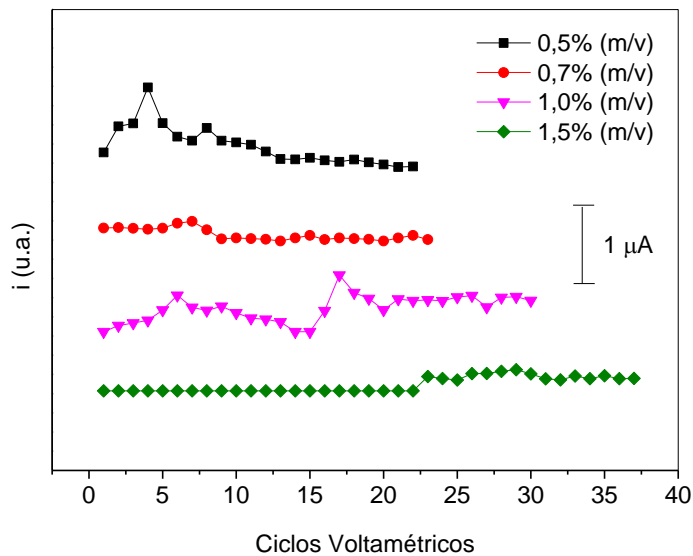


Figura 32 – Efeito da concentração do Nafion® na estabilidade eletroquímica do sensor poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV com relação ao número de ciclos voltamétricos.



O efeito da concentração do poli(MAA)/MWCNT/ β -CD na suspensão utilizada para a modificação do ECV foi estudada pela técnica de VC utilizando as concentrações $1,0$; $3,0$; $6,0$; $10,0$ e $20,0 \text{ mg mL}^{-1}$ na presença de $0,7\%$ (m/v) de Nafion® (Figura 33). Observou-se, nos voltamogramas da Figura 33, que ao empregar a concentração de $10,0 \text{ mg mL}^{-1}$ há uma diminuição no valor da corrente de pico

anódica, enquanto que na concentração de 20,0 mg mL⁻¹ não foi possível observar o pico de oxidação da cocaína. Estes resultados podem ser melhor visualizados na Figura 34. Essa diminuição no valor da corrente pode estar relacionada com a maior quantidade de material depositada na superfície do eletrodo, a qual pode dificultar o fluxo de elétrons, diminuindo o sinal (MORETTI et al., 2016). No entanto, para concentrações menores (1,0; 3,0 e 6,0 mg mL⁻¹) observa-se valores superiores de corrente de pico anódica (Figura 34). O maior valor de corrente foi obtido quando empregou-se concentração de 3,0 mg mL⁻¹ de poli(MAA)/MWCNT/β-CD, portanto, essa concentração foi escolhida para estudos posteriores.

Figura 33 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o poli(MAA)/MWCNT/β-CD-ECV em diferentes concentrações (1,0; 3,0; 6,0; 10,0 e 20,0 mg mL⁻¹) na presença de 200,0 μmol L⁻¹ de cocaína. Condições voltamétricas: tampão fosfato (H₂PO₄/HPO₄²⁻) 0,1 mol L⁻¹ em pH 7,0 e velocidade de varredura de 50,0 mV s⁻¹.

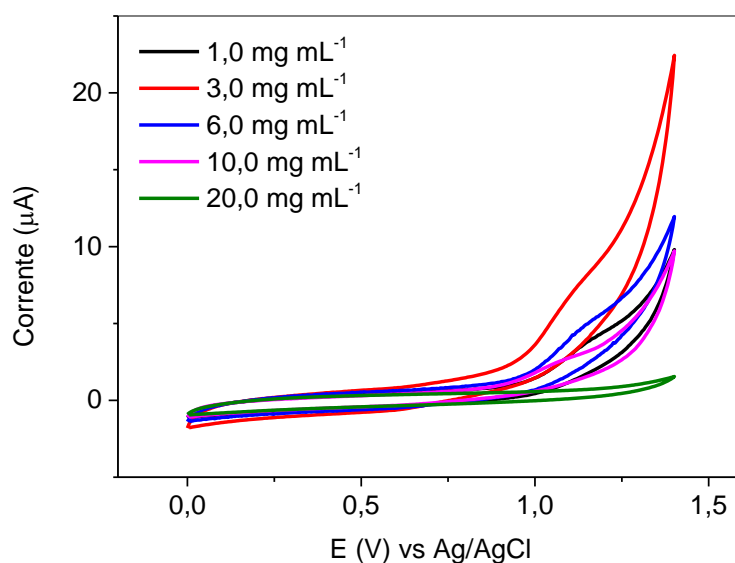
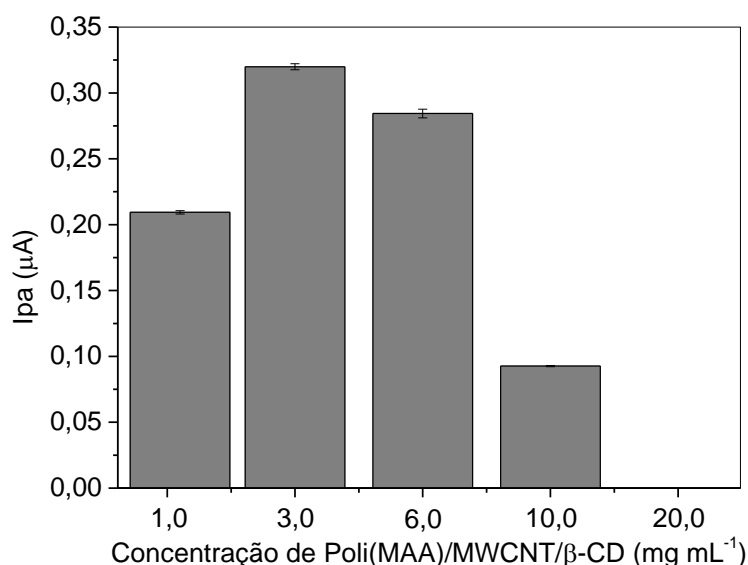


Figura 34 - Efeito da concentração de poli(MAA)/MWCNT/ β -CD na eletrooxidação da cocaína.



5.10 EFEITO DO pH, TIPO E CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO SUPORTE NA ELETROOXIDAÇÃO DA COCAÍNA

O efeito do pH no processo de eletrooxidação da cocaína foi avaliado pela técnica de VC na faixa de 2,0 a 9,0, utilizando como eletrólito suporte tampão BR na concentração de 0,1 mol L⁻¹. Conforme observado nas Figuras 35 e 36, o processo de eletrooxidação da cocaína ocorre em pHs superiores a 6,0, como reportado na literatura (ABEDUL et al., 1991; ASTURIAS-ARRIBAS et al., 2014; FERNÁNDEZ-ABEDUL; COSTA-GARCÍA, 1996; FREITAS et al., 2017). Além disso, verifica-se que o potencial de pico anódico (E_{pa}) é dependente do pH no intervalo investigado. Com o aumento do pH o E_{pa} desloca-se para valores menos positivos indicando que prótons participam da reação. Na Figura 36, nota-se que há um comportamento linear entre o E_{pa} e o pH, com coeficiente angular de -0,063 V pH⁻¹, valor próximo a 0,059 V pH⁻¹ da equação de Nernst. Portanto, nas condições estudadas, pode-se inferir que a eletrooxidação da cocaína envolve o mesmo número de prótons e elétrons (GARRIDO et al., 2016a).

Figura 35 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV na presença de $200,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cocaína em diferentes pHs. Condições voltamétricas: tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e velocidade de varredura de $50,0 \text{ mV s}^{-1}$.

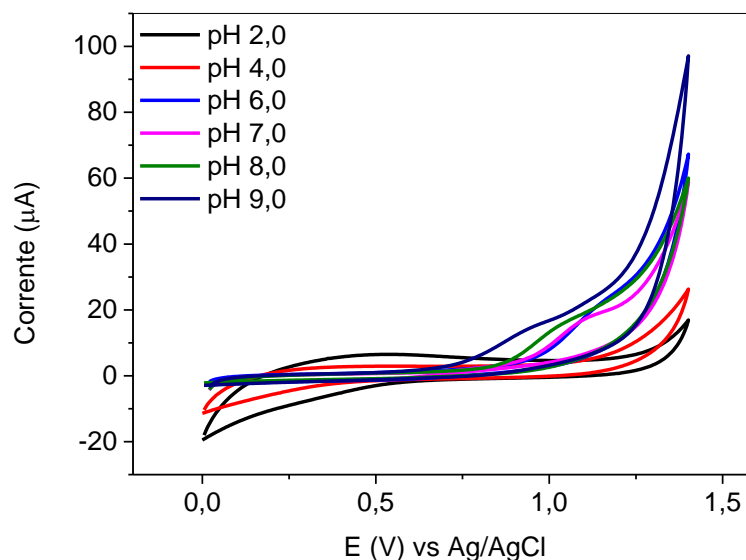
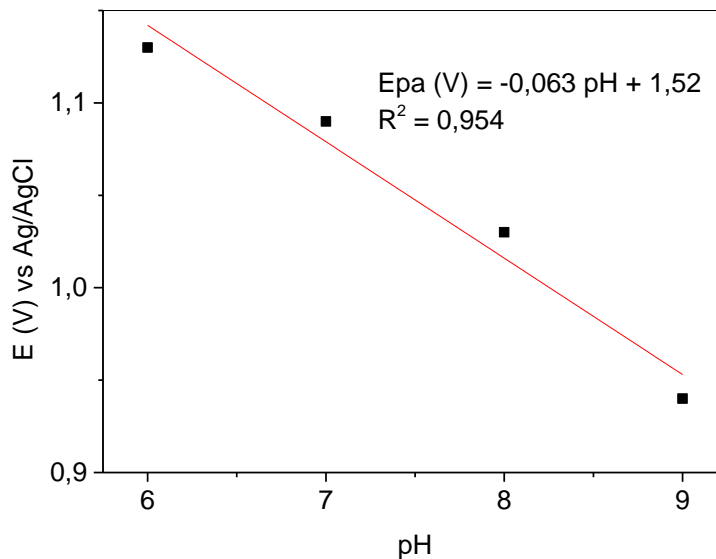


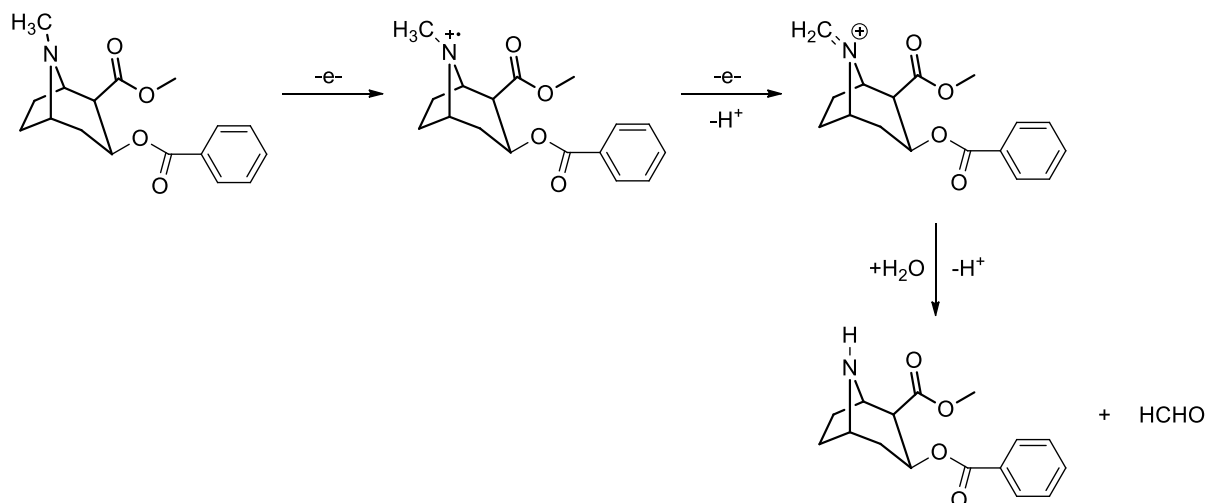
Figura 36 – Dependência do pH com o potencial de pico anódico (V).



O mecanismo da reação eletroquímica da cocaína em pH superior à 6,0 é atribuído à oxidação do grupo amina terciária presente em sua estrutura molecular, como apresentado na Figura 37 (ABEDUL et al., 1991; FERNÁNDEZ-ABEDUL; COSTA-GARCÍA, 1996; FREITAS et al., 2017; GARRIDO et al., 2007). Tal mecanismo ocorre envolvendo a perda de um elétron do nitrogênio presente no grupo amino, formando um cátion radical. Em seguida, ocorre uma etapa rápida envolvendo a perda

de um próton e um elétron com posterior hidrólise formando uma amina secundária, a norcocaina, e um aldeído (GARRIDO et al., 2016a; MASUI; SAYO; TSUDA, 1968).

Figura 37 – Mecanismo de eletrooxidação da cocaína.



Fonte: imagem adaptada de GARRIDO et al.

O efeito do pH na intensidade de corrente de pico anódica também foi avaliado. De acordo com a Figura 38, nota-se que em pH 7,0 a cocaína apresentou maior valor de corrente de pico anódica. Inicialmente, ocorre a interação da cocaína, carregada positivamente ($pK_a = 8,60$) (Figura 39) (FREITAS et al., 2017), com o polímero que possui carga negativa ($pK_a \sim 6,5$) (CORAZZA et al., 2014; DE OLIVEIRA et al., 2019; DICKHAUS; PRIEFER, 2016; DONG; DU; QIAN, 2009; IZUMRUDOV; KHARLAMPIEVA; SUKHISHVILI, 2005). Em seguida possivelmente ocorre a interação da cocaína com a β -CD por reconhecimento molecular, o qual dissocia e difunde rapidamente por meio da camada porosa dos MWCNT para a superfície do ECV, promovendo a reação de eletrooxidação da cocaína (GARRIDO et al., 2016a, 2016b). A queda na intensidade de corrente em pH 6,0 pode estar associada com a diminuição da interação entre a cocaína e o polímero, o qual possuirá menos grupos carboxílicos desprotonados. Em pHs 8,0 e 9,0, a diminuição na corrente pode ser atribuída a maior quantidade de cocaína em sua forma molecular, diminuindo a interação entre a cocaína e o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.

Figura 38 – Efeito do pH na corrente gerada na eletrooxidação da cocaína.

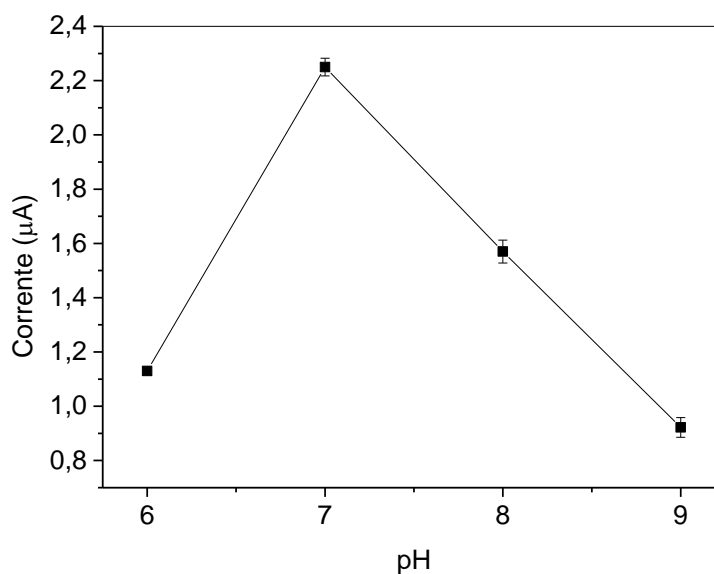
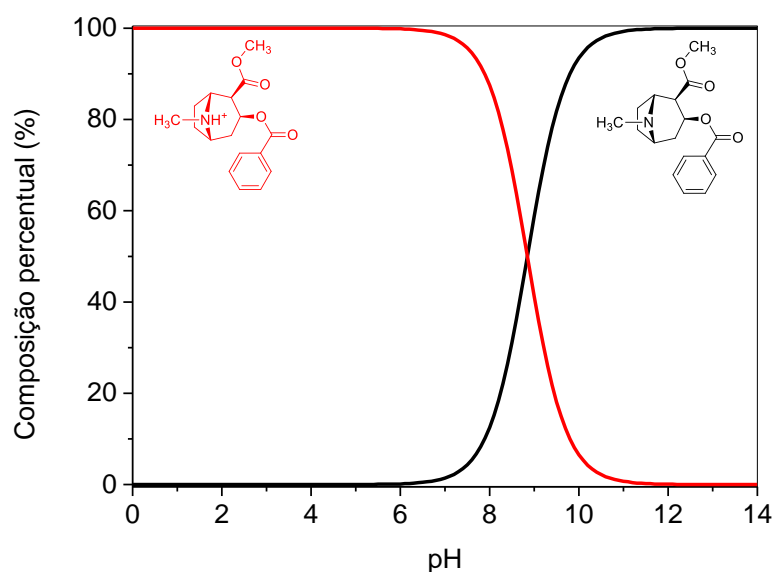


Figura 39 - Gráfico de distribuição das espécies da cocaína em função do pH.



Fonte: adaptado do Chemicalize.

A escolha do eletrólito suporte é de extrema importância; portanto, para realizar sua escolha é necessário considerar alguns aspectos importantes, como alta solubilidade, alto grau de ionização e estabilidade química e eletroquímica (AGOSTINHO et al., 2004). Os estudos do tipo e da concentração do eletrólito suporte foram realizados pela técnica de VC, utilizando uma janela de potencial de 0,0 a 1,4 V, na presença de 200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cocaína e velocidade de varredura de 50,0 mV

s⁻¹. Os eletrólitos suporte estudados foram os tampões BR, fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$), HEPES, PIPES, Tris-HCl (Tris/Tris-HCl), todos em concentração de 0,1 mol L⁻¹ e pH 7,0, Figura 40.

Dentre os eletrólitos suporte avaliados, não observou-se processo de eletrooxidação da cocaína nos tampões HEPES, PIPES e Tris-HCl (Tris/Tris-HCl), uma vez que são substâncias orgânicas grandes e podem ser adsorvidas na superfície do eletrodo ou diminuir a difusão da cocaína do seio da solução até a superfície do eletrodo (BARD; FAULKNER, 1980; GOSSER, 1993; WANG, 2000). No entanto, a eletrooxidação da cocaína ocorreu nos tampões BR e fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$).

Observou-se menor intensidade em tampão fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) e maior intensidade de corrente em tampão BR, Figura 41. Ao utilizar eletrólito suporte tampão fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$), há 100% das moléculas carregadas negativamente podendo haver uma maior atração eletrostática com a molécula de cocaína, carregada negativamente, diminuindo a difusão da cocaína até a superfície do eletrodo, conseqüentemente, ocorre uma redução na intensidade de corrente (BARD; FAULKNER, 1980; "Chemicalize - Instant Cheminformatics Solutions"; GOSSER, 1993; WANG, 2000).

Por outro lado, o tampão BR é composto por ácido bórico (H_3BO_3 ; pKa₁ = 8,70, pKa₂ = 12,11 e pKa₃ = 15,79), ácido acético (CH_3COOH , pKa = 4,54) e ácido fosfórico (H_3PO_4 ; pKa₁ = 1,80, pKa₂ = 6,95 e pKa₃ = 12,90), portanto, em pH 7,0, aproximadamente, 100% do ácido bórico estará na forma molecular, 100% do ácido acético e 53% do ácido fosfórico estarão na forma CH_3COO^- e HPO_4^{2-} , respectivamente ("Chemicalize - Instant Cheminformatics Solutions"), logo, a quantidade total de cargas negativas no meio é menor quando comparado com o tampão fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) o que facilita a difusão da mesma até a superfície do eletrodo (BARD; FAULKNER, 1980; GOSSER, 1993; WANG, 2000). Portanto, o tampão BR foi adotado para estudos posteriores.

Figura 40 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV na presença de $200,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cocaína em diferentes tipos de eletrólitos suporte. Condições voltamétricas: eletrólitos suporte na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7,0 e velocidade de varredura de $50,0 \text{ mV s}^{-1}$.

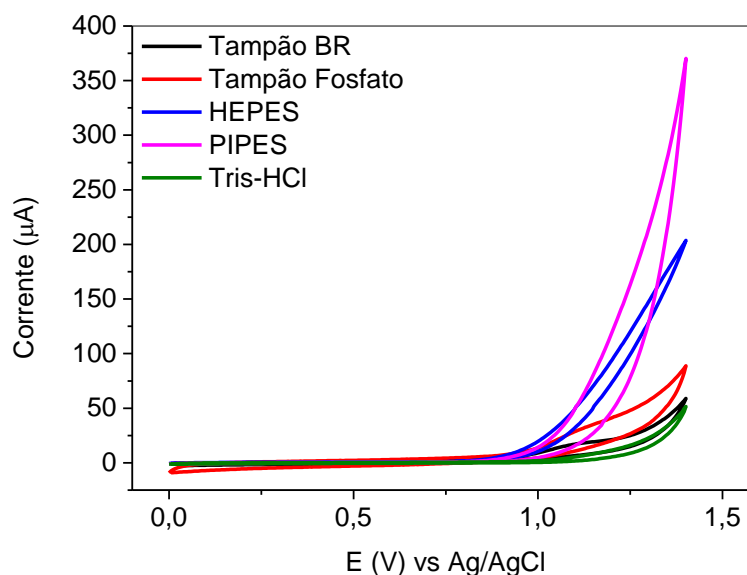
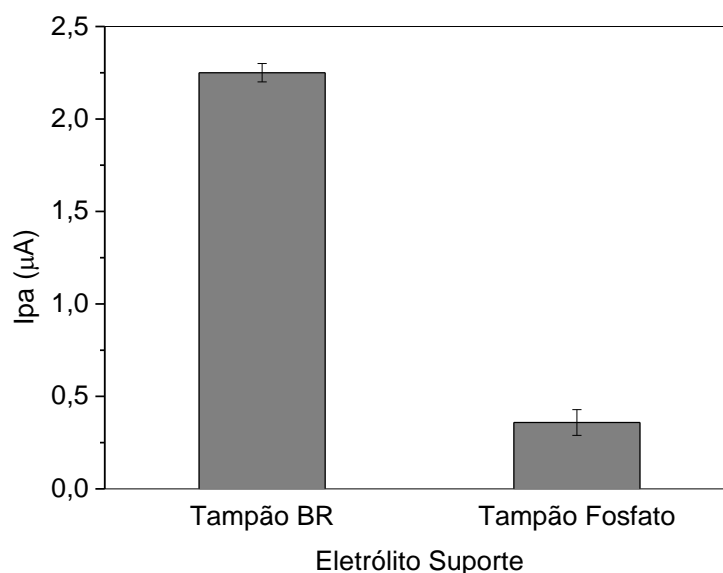


Figura 41 – Efeito da influência do tampão BR e fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$), ambos em pH 7,0 e concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na eletrooxidação da cocaína.



O efeito da concentração do eletrólito suporte tampão BR no processo de eletrooxidação da cocaína foi avaliado na faixa de concentrações de $0,01$ a $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, Figura 42. Entretanto, observou-se processo de eletrooxidação da cocaína nas concentrações de $0,01$; $0,1$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, não obtendo resposta analítica ao empregar

a concentração de $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão BR. Nas concentrações de $0,01$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, a intensidade de corrente de pico anódica foi menor do que a obtida em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, conforme demonstrado na Figura 43. Logo, a concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão BR foi selecionada para estudos posteriores.

Figura 42 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV na presença de $200,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de cocaína em diferentes concentrações do eletrólito suporte tampão BR. Condições voltamétricas: tampão BR em pH 7,0 e velocidade de varredura de $50,0 \text{ mV s}^{-1}$.

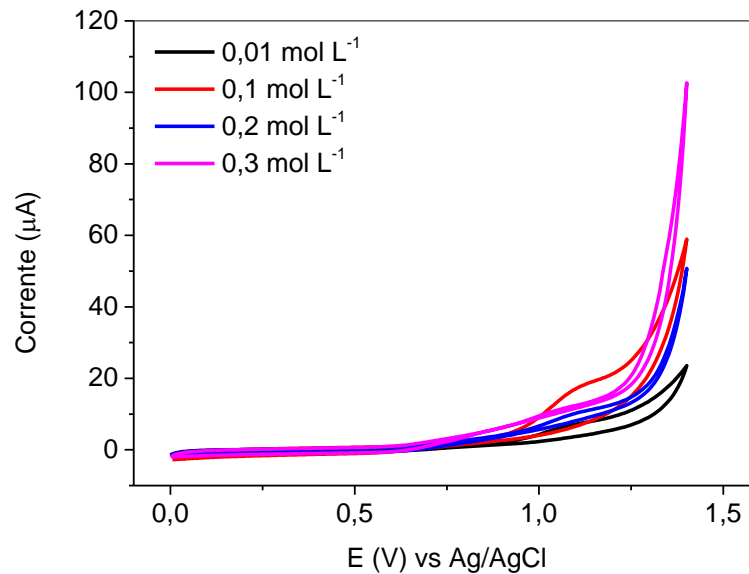
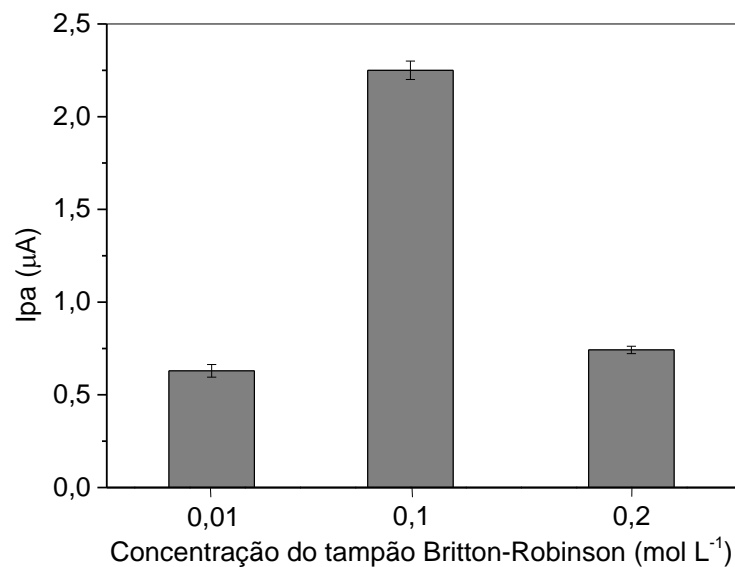


Figura 43 - Efeito da influência da concentração do tampão BR na eletrooxidação da cocaína.



5.11 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DA COCAÍNA UTILIZANDO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO E ELETRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM MWCNT, MWCNT-OXI, MWCNTF, POLÍMERO E POLI(MAA)/MWCNT/ β -CD

Com intuito de verificar se o aumento da corrente de pico anódica da cocaína foi atribuído a um efeito de área ou se está relacionado com as propriedades de interação com o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD, foram determinadas as áreas eletroativas dos eletrodos modificados a partir da técnica de VC em solução de $K_4Fe(CN)_6$ 5,0 mmol L⁻¹ em KCl 1,0 mol L⁻¹, com velocidades de varreduras variando de 10,0 a 100,0 mV s⁻¹ e calculadas empregando-se a equação de Randles-Sevcik (Equação 1) (BARD; FAULKNER, 1980).

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} C D^{1/2} v^{1/2} A \quad (\text{Equação 1})$$

sendo I_p a corrente de pico anódica (A), n o número de elétrons envolvidos na reação redox, C a concentração das espécies reduzidas ou oxidadas (mol cm⁻³), D o coeficiente de difusão, $v^{1/2}$ a raiz quadrada da velocidade de varredura (V s⁻¹) e A a área eletroativa do eletrodo (cm²).

Rearranjando a equação de Randles-Sevcik, isolando a área eletroativa do eletrodo na Equação 1, obtêm-se a Equação 2, sendo o primeiro termo da equação referente ao coeficiente angular das retas obtidas à partir do gráfico de I_p (A) *versus* $v^{1/2}$ (mV s⁻¹).

$$A = \frac{I_p}{v^{1/2}} \times \frac{1}{2,69 \times 10^5 n^{3/2} C D^{1/2}} \quad (\text{Equação 2})$$

O coeficiente de difusão do $K_4Fe(CN)_6$ em KCl 1,0 mol L⁻¹ é igual a $7,6 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹ e o número de elétrons envolvidos na reação redox é 1 (BARD; FAULKNER, 1980). Os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo modificado com poli(MAA)/MWCNT/ β -CD em diferentes velocidades de varredura e o gráfico de I_p (A) *versus* $v^{1/2}$ (V s⁻¹) estão apresentados na Figura 44 e 45, respectivamente. Para os demais materiais estes gráficos estão apresentados no material suplementar. Na Tabela 7 estão apresentados as áreas eletroativas dos eletrodos.

Figura 44 - Voltamogramas cíclicos obtidos para poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV em diferentes velocidades de varredura de potencial (10,0 – 100,0 mV s^{-1}). Condições voltamétricas: $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5,0 mmol L^{-1} em KCl 1,0 mol L^{-1} .

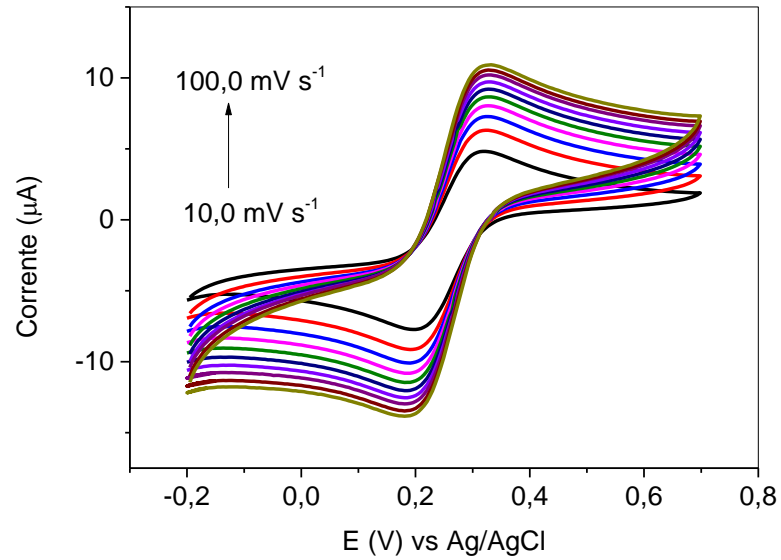


Figura 45 – Relação linear obtida pela corrente de pico (μA) pela raiz quadrada da velocidade de varredura (V s^{-1}).

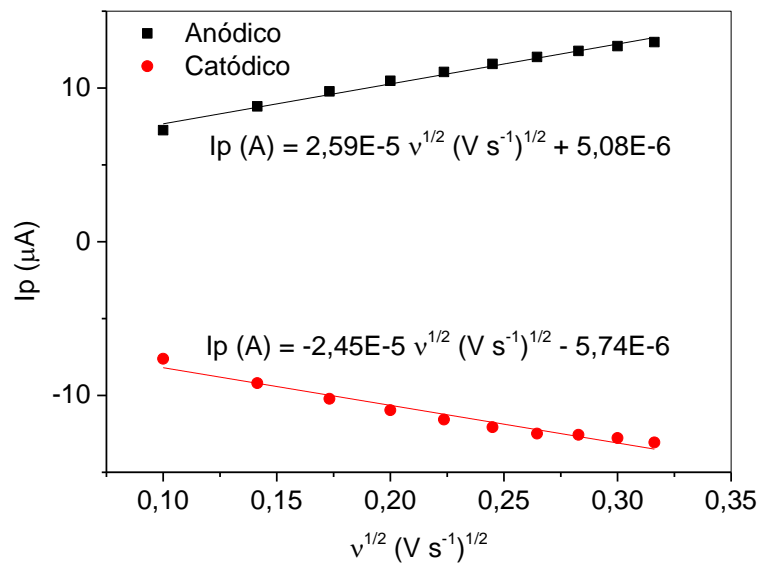


Tabela 7 – Valores obtidos para as áreas eletroativas dos eletrodos empregando a equação de Randles-Sevcik.

Material	Área Eletroativa (cm ²)
ECV	0,0221
MWCNT	0,0089
MWCNT-OXI	0,0415
MWCNTf	0,0128
Polímero	0,00055
Poli(MAA)/MWCNT/ β -CD	0,0069

A partir dos valores das áreas eletroativas, observou-se que o ECV apresenta área eletroativa superior aos demais materiais, exceto em relação ao MWCNT-OXI. Este resultado pode ser explicado em função da capacidade de interação entre o material e a solução. A partir dos valores obtidos das áreas eletroativas e das imagens da determinação da molhabilidade, pode-se inferir que os materiais carbonáceos que apresentam superfície hidrofóbica, MWCNT e MWCNTf possuem áreas eletroativas menores, uma vez que a interação entre o material e a solução não é efetiva, dificultando a transferência de elétrons de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. É importante mencionar que, apesar da baixa área eletroativa do MWCNTf, dentre os materiais carbonáceos, a corrente anódica para cocaína, conforme apresentado na Figura 46, é superior à obtida para o MWCNT-OXI. Este resultado revela a interação supramolecular entre a β -CD e a cocaína.

No entanto, para o ECV observa-se área eletroativa maior, que pode estar relacionada com a morfologia do carbono vítreo. No caso dos MWCNT-OXI a elevada área pode estar relacionada com as propriedades hidrofílicas, aumentando a interação entre o material e a solução, consequentemente, ocorre uma facilidade na transferência de elétrons de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Outro aspecto importante a se considerar refere-se ao efeito que o processo de oxidação causa na superfície dos MWCNT, incorporando grupos hidroxilas, fazendo com que ocorra maior interação entre o material e a solução, aumentando a área eletroativa dos MWCNT-OXI.

Para o eletrodo modificado com polímero, há diminuição acentuada da área eletroativa. Apesar do polímero apresentar caráter hidrofílico, esse resultado pode estar associado com a baixa condutividade que esses materiais apresentam, consequentemente, ocorre menor transferência de elétrons, o que pode ser

evidenciado pelo perfil dos voltamogramas apresentados no material suplementar (S10), o qual exhibe um processo menos reversível.

Para o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD, observa-se um acréscimo da área eletroativa comparada ao polímero, resultado este devido a presença de MWCNTf no poli(MAA)/MWCNT/ β -CD, resultando em uma maior transferência de elétrons. Nota-se que esse resultado corrobora com aqueles obtidos na caracterização, evidenciando que o nanocompósito híbrido apresenta características provenientes do MWCNTf e do polímero.

A fim de avaliar o desempenho do poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV no processo de oxidação da cocaína, realizou-se o estudo de comparação do ECV modificado com os materiais obtidos durante a síntese (MWCNT, MWCNT-OXI, MWCNTf) e com o polímero. O estudo foi realizado pela técnica de VC em uma janela de potencial de 0,0 V a 1,4 V, na presença de 200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cocaína e os voltamogramas foram plotados em termos de densidade de corrente de pico (Figura 46).

A partir dos voltamogramas (Figura 46) e do gráfico da dependência do material com a densidade de corrente (Figura 47), observa-se que o ECV sem modificação e o ECV modificado com MWCNT e MWCNT-OXI apresentam um pico de oxidação de cocaína com baixa densidade de corrente. No entanto, para o eletrodo modificado com MWCNTf há um aumento significativo na densidade de corrente. Esse aumento pode estar relacionado, conforme já mencionado, com a interação supramolecular entre a β -CD e a cocaína, elevando a concentração de cocaína na superfície do eletrodo (FERANCOVÁ; LABUDA, 2001; GARRIDO et al., 2016a). Para o eletrodo modificado com polímero não observa-se corrente de pico anódica, em face de ser um material isolante e reduzir a transferência eletrônica (KUCEKI et al., 2018).

O processo de eletrooxidação da cocaína mostra-se mais eficiente quando utiliza-se o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV, uma vez que o incremento na corrente de pico está relacionado ao efeito sinérgico dos MWCNT, β -CD e matriz polimérica de poli(MAA). Os MWCNT tem por finalidade fornecer maior área superficial e maior capacidade de transferência de elétrons (TROJANOWICZ, 2006). A matriz polimérica tem a função de disponibilizar grupos carboxílicos, presentes no ácido metacrílico, que são capazes de realizar ligações de hidrogênio e interagir com a cocaína, fazendo a adsorção dessa na superfície do material. A β -CD é uma molécula que apresenta em sua estrutura uma cavidade hidrofóbica e uma superfície externa hidrofílica, a cavidade hidrofóbica tem a capacidade de estabelecer interação supramolecular com

o analito por meio de vários tipos de ligações intermoleculares, como forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio e atração eletrostática (FERANCOVÁ; LABUDA, 2001; NG; NARAYANASWAMY, 2009; SAMBASEVAM et al., 2013; YANG et al., 2008). Desse modo, a associação desses três materiais faz com que exista uma maior interação do poli(MAA)/MWCNT/ β -CD com a cocaína, fornecendo um melhor desempenho analítico frente aos outros eletrodos.

Os valores das áreas eletroativas evidencia que o incremento da corrente de pico anódica no poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV não está relacionado com o aumento da área eletroativa, mas com associação do efeito sinérgico dos materiais presentes no poli(MAA)/MWCNT/ β -CD, uma vez que o nanocompósito apresentou área eletroativa menor que o ECV e os ECV modificados com MWCNT, MWCNT-OXI e MWCNTf (Tabela 7).

Figura 46 – Voltamogramas cíclicos obtidos para ECV e o ECV modificados com MWCNT, MWCNT-OXI, MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD na presença de $200,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ cocaína. Condições voltamétricas: tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7,0 e velocidade de varredura $50,0 \text{ mV s}^{-1}$.

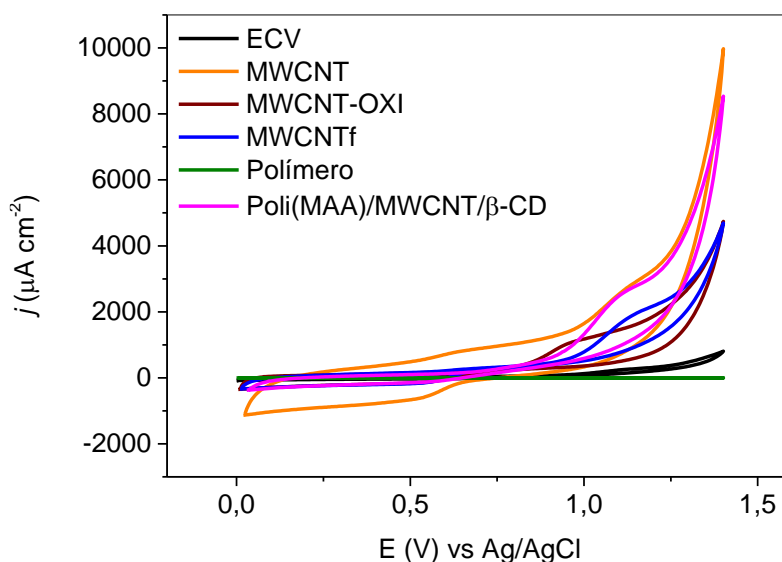
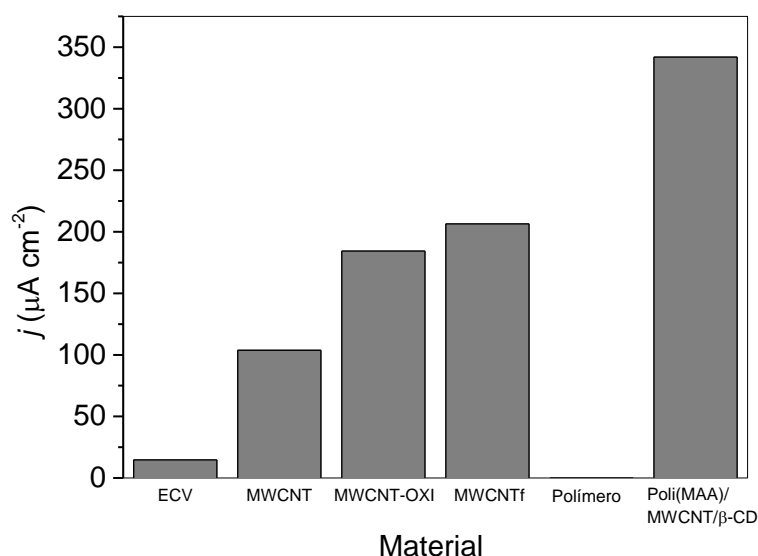


Figura 47 – Dependência do tipo de material com a da densidade de corrente de pico ($\mu\text{A cm}^{-1}$).

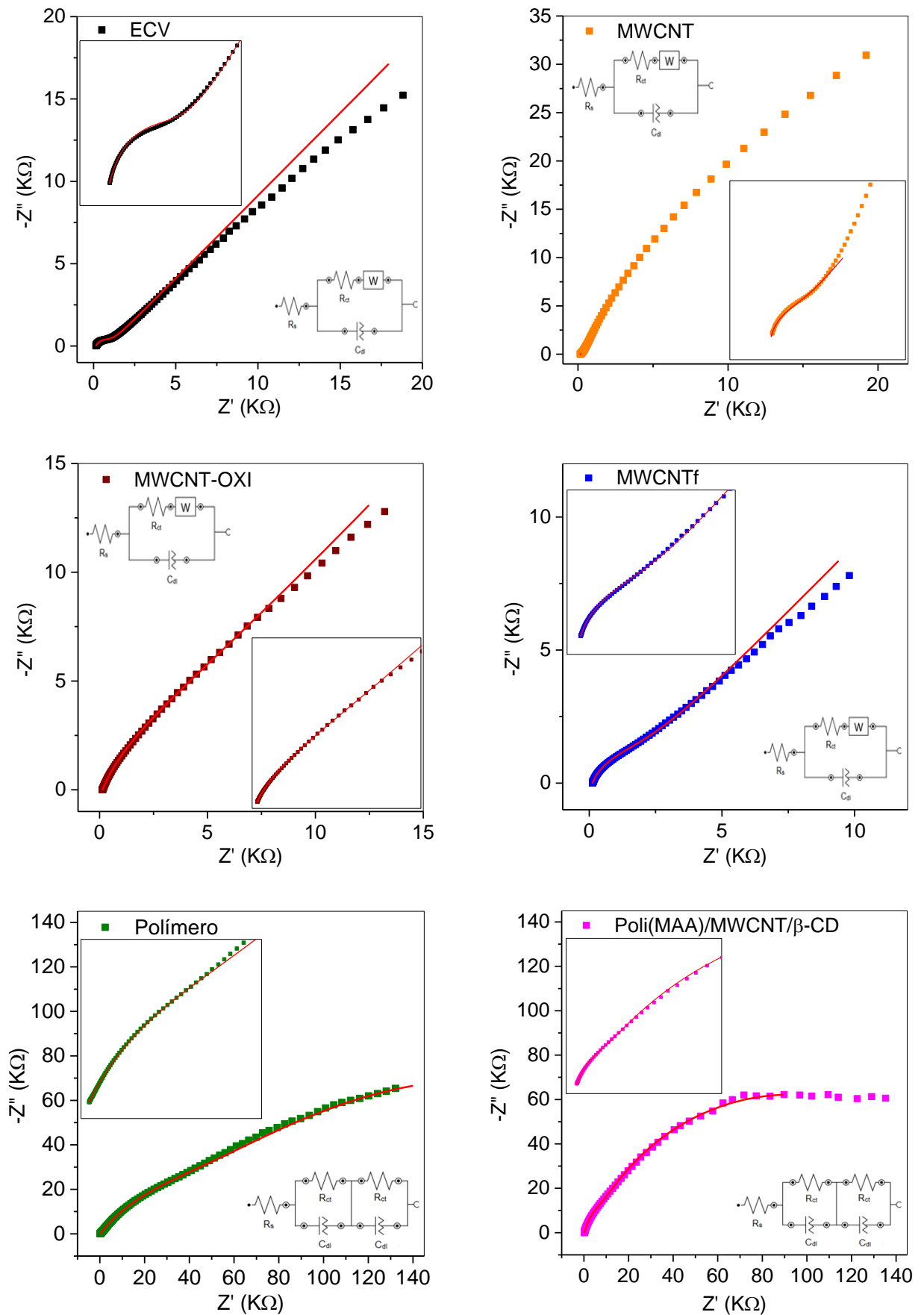


A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi realizada a fim de fornecer informações sobre as características elétricas da interface eletrodo/solução. Os dados obtido pelo estudo da espectroscopia de impedância eletroquímica estão apresentados segundo a representação de Nyquist, que traz a impedância imaginária (Z'') *versus* a impedância real (Z') (Figura 48). Essa representação possibilita obter informações sobre o processo de transferência de elétrons, o qual está associado à presença de semicírculo na região de frequências mais altas, e se o processo de transporte de massa é controlado por difusão, o qual é relacionado a uma região linear em baixas frequências (DAMOS; MENDES; KUBOTA, 2004; PAULIUKAITE et al., 2009, 2010).

De acordo com os Diagramas de Nyquist, observa-se para o ECV a presença de um semicírculo na região de alta frequência com resistência próxima de 908Ω . Para o ECV modificado com polímero foi observado semicírculo com maior diâmetro, revelando resistência próxima de 46923Ω e um maior aumento na resistência à transferência de elétrons de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Esse fato pode estar relacionado à baixa condutividade do polímero, corroborando com os resultados obtidos pela área eletroativa. Para o MWCNT foram observados características parecidas com o ECV, no entanto, observa-se um semicírculo com menor diâmetro, 18Ω , indicando uma menor resistência à transferência de elétrons interfaciais de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Para o ECV modificado com MWCNT-OXI e MWCNTf também observa-se, para altas frequências,

semicírculos com elevado diâmetro, com resistência de 8366 e 2256 Ω , respectivamente. Neste caso, apesar dos materiais carbonáceos apresentarem condutividade a reduzida densidade destes materiais, na presença de Nafion[®], pode diminuir a interação do material carbonáceo com a superfície do ECV o que pode elevar a resistência à transferência eletrônica. Comparando o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD e polímero, observa-se resistência de 3342 e 46923 K Ω , respectivamente, indicando o benefício do material carbonáceo nanoestruturado no poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.

Figura 48 – Diagramas de Niquist do ECV e ECV modificado com MWCNT, MWCNT-OXI, MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.



5.12 INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE VARREDURA NA OXIDAÇÃO DA COCAÍNA

A influência da velocidade de varredura foi avaliada com o intuito de investigar se o processo de transferência de elétrons é controlado por difusão ou adsorção das espécies na superfície do eletrodo. O estudo foi realizado pela técnica de VC utilizando poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV, tampão BR 0,1 mol L⁻¹ em pH 7,0, contendo 200,0 μ mol L⁻¹ de cocaína e variando a velocidade de varredura de 10,0 a 100,0 mV s⁻¹. Com base nos voltamogramas apresentados na Figura 49, observa-se que a variação da velocidade de varredura promove um aumento aparentemente linear nas correntes de pico anódica e uma mudança para potenciais mais positivos. A dependência linear da corrente de pico anódica pela raiz quadrada da velocidade de varredura (Figura 50), indica que a eletrooxidação da cocaína é controlado preferencialmente por um processo de difusão do analito do seio da solução para a superfície do eletrodo. Além disso, o controle difusional pode ser confirmado por meio da relação entre o logaritmo da corrente de pico anódica pelo logaritmo da velocidade de varredura (Figura 51), o qual apresenta coeficiente angular de 0,68, valor próximo ao teórico de 0,50. Portanto, pode-se inferir que a etapa limitante do processo é a difusão da cocaína do seio da solução em direção à superfície do eletrodo (BARD; FAULKNER, 1980; GOSSER, 1993).

Figura 49 – Voltamogramas cíclicos obtidos para poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV em diferentes velocidades de varredura (10,0 – 100,0 mV s⁻¹) na presença de 200,0 μ mol L⁻¹ cocaína. Condições voltamétricas: tampão BR 0,1 mol L⁻¹ em pH 7,0.

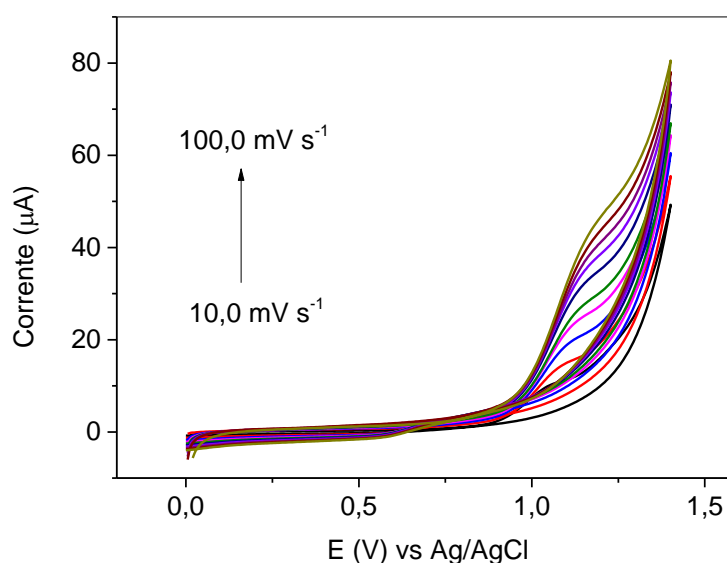


Figura 50 - Dependência entre i_{pa} (μA) versus $v^{1/2}$ (mV s^{-1}) $^{1/2}$.

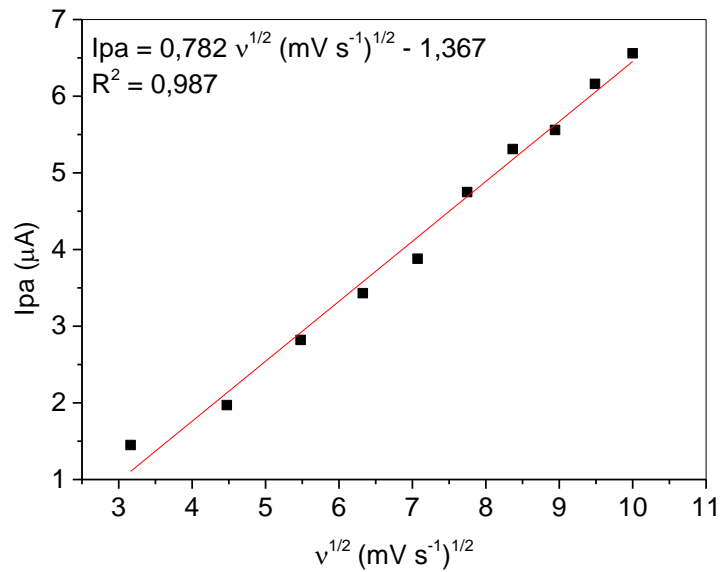
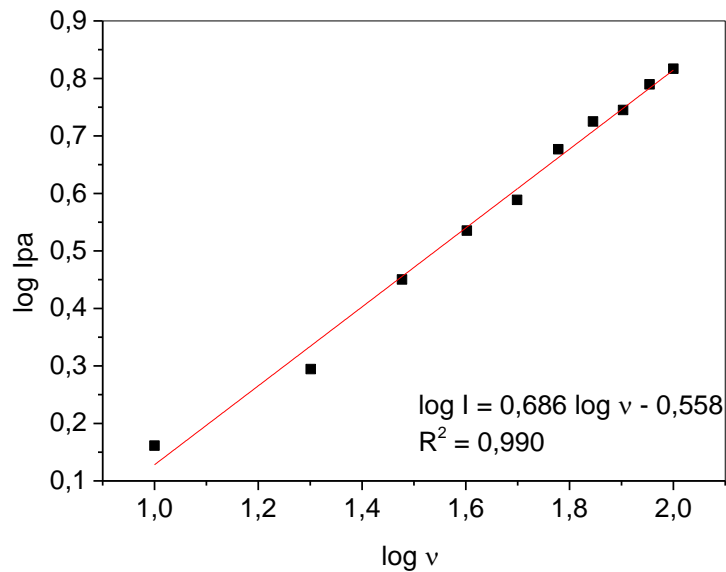


Figura 51 – Relação do $\log I$ versus $\log v$.



Com o intuito de calcular a quantidade de elétrons transferidos durante o processo de eletrooxidação da cocaína, utilizou-se a Equação 3, a qual é empregada para sistemas irreversíveis (BARD; FAULKNER, 1980; GOSSER, 1993).

$$\left| E_{pa} - E_{pa_{\frac{1}{2}}} \right| = \frac{0,0477 \text{ V}}{\alpha n} \quad (\text{Equação 3})$$

onde E_{pa} é o potencial de oxidação (V), $E_{pa1/2}$ o potencial de meia onda (V), α o coeficiente de transferência de carga e n o número de elétrons transferidos.

Os valores de E_{pa} e $E_{pa1/2}$ foram calculados a partir da média dos potenciais obtidos por meio dos voltamogramas cíclicos da variação da velocidade de varredura ($10,0 \text{ mV s}^{-1}$ à $100,0 \text{ mV s}^{-1}$), com médias de 1,12 e 1,08, respectivamente. O coeficiente de transferência de carga foi considerado igual a 0,5, valor utilizado para moléculas que apresentam processo irreversível (BARD; FAULKNER, 1980; GOSSER, 1993). A partir desses valores, calculou-se o número de elétrons transferidos, obtendo n igual a 2,38. Portanto, pode-se inferir que o processo de eletrooxidação da cocaína envolve a transferência de 2 elétrons, corroborando com os dados obtidos no estudo do pH e com o mecanismo de eletrooxidação apresentado na Figura 37, a diferença de 0,38 elétrons pode estar relacionada com as aproximações utilizadas na equação, como por exemplo $\alpha = 0,5$.

5.13 OTIMIZAÇÃO DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Os parâmetros eletroquímicos das técnicas de voltametria de pulso diferencial (DPV) e voltametria de onda quadrada (SWV) foram otimizados por meio de Matriz de Doehlert com o intuito de se obter as melhores condições voltamétricas para a determinação de cocaína. Esses estudos foram realizados utilizando poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV, eletrólito de suporte tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7,0 contendo $200,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de cocaína.

Na Tabela 8 estão reunidos os parâmetros eletroquímicos, os níveis estudados e as respostas analíticas em termos de corrente de pico anódica para a técnica de DPV, sendo que os primeiros números representam os valores codificados da Matriz de Doehlert e os números entre parênteses os valores reais das variáveis.

Tabela 8 – Matriz de Doehlert para otimização dos parâmetros eletroquímicos da técnica de DPV (velocidade de varredura, amplitude de pulso e tempo de modulação).

Velocidade de Varredura (mV s ⁻¹)	Amplitude de Pulso (mV)	Tempo de Modulação (ms)	Corrente (µA)
0 (30)	0 (160)	0 (8)	9,57
0 (30)	0 (160)	0 (8)	10,05
0 (30)	0 (160)	0 (8)	10,27
1 (56)	0 (160)	0 (8)	2,80
0,5 (43)	0,866 (220)	0 (8)	2,63
0,5 (43)	0,289 (180)	0,817 (14)	4,92
-1 (4)	0 (160)	0 (8)	3,62
-0,5 (17)	-0,866 (100)	0 (8)	2,15
-0,5 (17)	-0,289 (140)	-0,817 (2)	6,42
0,5 (43)	-0,866 (100)	0 (8)	2,45
0,5 (43)	-0,289 (140)	-0,817 (2)	4,45
-0,5 (17)	0,866 (220)	0 (8)	5,51
0 (30)	0,577 (200)	-0,817 (2)	4,21
-0,5 (17)	0,289 (180)	0,817 (14)	2,36
0 (30)	-0,577 (120)	0,817 (14)	1,20

A Equação 4 representa o modelo estatístico obtido pela Matriz de Doehlert.

$$I = -36,2150_{\pm 11,2465} + 0,6020_{\pm 0,1991} VV - 0,0100_{\pm 0,0021} VV^2 + 0,4558_{\pm 0,1087} AP - 0,014_{\pm 0,0003} AP^2 + 0,1469_{\pm 0,8055} t - 0,1050_{\pm 0,0246} t^2 - 0,0010_{\pm 0,001} (VV \times AP) + 0,0179_{\pm 0,0103} (VV \times t) + 0,0051_{\pm 0,0039} (AP \times t) \quad (\text{Equação 4})$$

Por meio da análise de variância (ANOVA) constatou-se coeficiente de determinação de $R^2 = 0,987$ para o modelo quadrático. Pode-se notar que não houve falta de ajuste do modelo estatístico, uma vez que a razão $MQ_{\text{regressão}}/MQ_{\text{resíduo}}$ (42,97) foi maior que o valor tabelado ($F_{9,5} = 4,77$), além disso, a razão $MQ_{\text{falta de ajuste}}/MQ_{\text{erro puro}}$ (3,52) foi menor que o tabelado ($F_{3,2} = 19,2$), ao nível de confiança de 95%, conforme os dados apresentados na Tabela 9 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

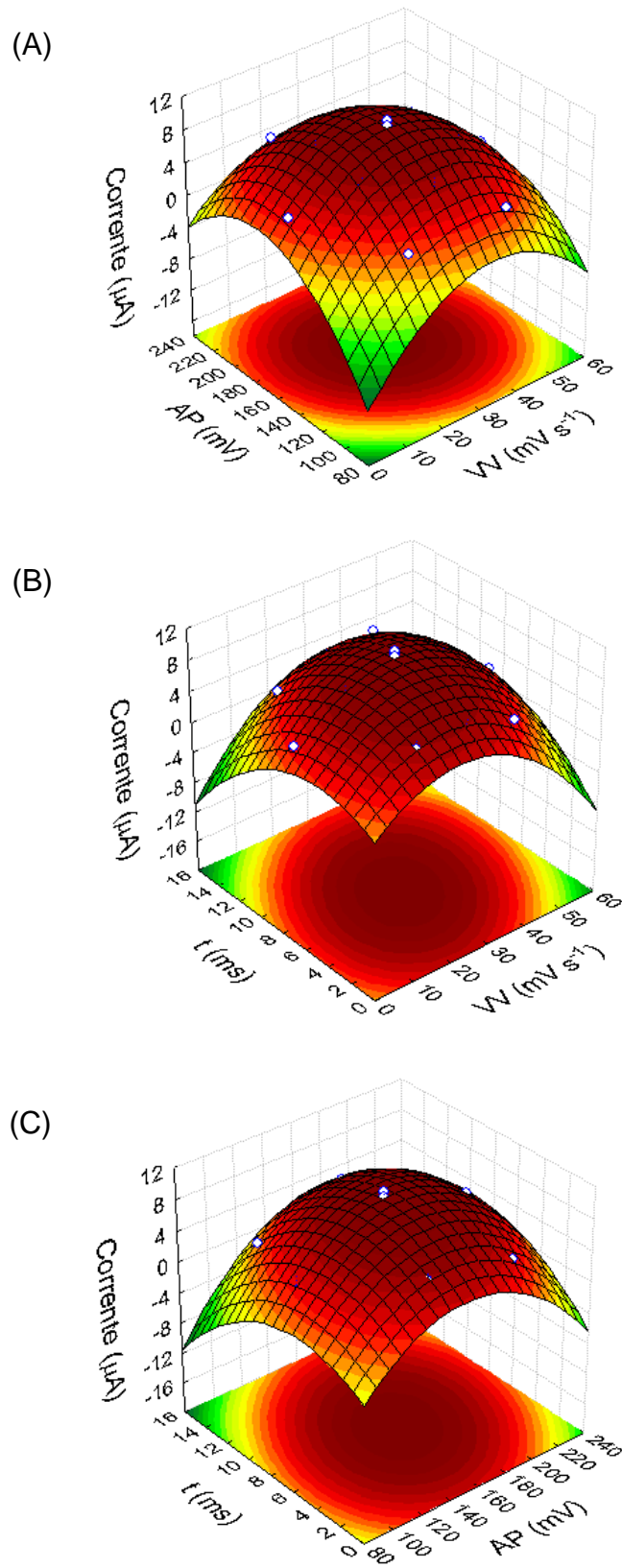
Tabela 9 – Tabela de ANOVA para a técnica de DPV.

Parâmetro	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	F _{cal}	F _{tab} (95%)
Regressão (SQ _R) ^d	123,73	9	13,75	42,97	4,77 F _(9,5)
Resíduo (SQ _{res}) ^e	1,59	5	0,32		
Falta de ajuste (SQ _{faj}) ^f	1,34	3	0,45	3,52	19,2 F _(3,2)
Erro Puro (SQ _{ep}) ^g	0,25	2	0,13		
Varição explicada (R ²) ^h	0,987	R	0,993		
Total (SQ _T) ⁱ	125,33	14	8,95		
Máxima variação explicável (R _{máx} ²) ^j	0,997	R _{máx}	0,999		
R ² ajustado (R _{aj} ²) ^k	0,976	R _{aj}	0,988		

^aSoma quadrática; ^bGraus de liberdade; ^cValor médio quadrático; ^d $SQ_R = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$; ^e $SQ_{res} = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$; ^f $SQ_{faj} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_j} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$; ^g $SQ_{ep} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$; ^h $R^2 = SQ_R/SQ_T$; ⁱ $SQ_T = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$; ^j $R_{máx}^2 = SQ_T - SQ_{ep}/SQ_T$; ^k $R_{aj}^2 = [1 - (MQ_r/MQ_R)]$.

As superfícies de respostas foram construídas a partir do modelo de Doehlert e estão representadas na Figura 52.

Figura 52 - Superfícies de resposta obtidas a partir do modelo de Doehlert para (A) VV x AP, (B) VV x t e (C) AP x t.



Assim, os valores críticos para a técnica de DPV foram obtidos por meio das derivadas parciais da Equação 4, com velocidade de varredura de $28,0 \text{ mV s}^{-1}$, amplitude de pulso de $164,0 \text{ mV}$ e tempo de pulso de $7,0 \text{ ms}$.

Na Tabela 10 estão reunidos os parâmetros eletroquímicos, os níveis estudados e as respostas analíticas em termos de corrente de pico anódica para técnica de SWV, sendo que os primeiros números representam os valores codificados da Matriz de Doehlert e os números entre parênteses os valores reais das variáveis.

Tabela 10 – Matriz de Doehlert para otimização dos parâmetros eletroquímicos da técnica de SWV (amplitude de pulso, incremento de potencial e frequência).

Amplitude de Pulso (mV)	Incremento de Potencial (mV)	Frequência (Hz)	Corrente (μA)
0 (100)	0 (20)	0 (20)	1,53
0 (100)	0 (20)	0 (20)	1,76
0 (100)	0 (20)	0 (20)	1,79
1 (180)	0 (20)	0 (20)	0,95
0,5 (140)	0,866 (35)	0 (20)	1,32
0,5 (140)	0,289 (25)	0,817 (35)	0,48
-1 (20)	0 (20)	0 (20)	0,56
-0,5 (60)	-0,866 (5)	0 (20)	0,54
-0,5 (60)	-0,289 (15)	-0,817 (5)	0,82
0,5 (140)	-0,866 (5)	0 (20)	0,58
0,5 (140)	-0,289 (15)	-0,817 (5)	0,45
-0,5 (60)	0,866 (35)	0 (20)	0,34
0 (100)	0,577 (30)	-0,817 (5)	0,35
-0,5 (60)	0,289 (25)	0,817 (35)	0,67
0 (100)	-0,577 (10)	0,817 (35)	0,34

O modelo estatístico obtido pela Matriz de Doehlert é representado pela Equação 5.

$$I = -1,8160_{\pm 2,13166} + 0,02444_{\pm 0,02168} AP - 0,00015_{\pm 0,08085} AP^2 + 0,08085_{\pm 0,111431} IP - 0,00338_{\pm 0,001862} IP^2 + 0,13322_{\pm 0,097907} F - 0,00376_{\pm 0,001569} F^2 - 0,00039_{\pm 0,000515} (AP \times IP) - 0,00006_{\pm 0,000542} (AP \times F) + 0,00107_{\pm 0,00249} (IP \times F) \quad (\text{Equação 5})$$

Por meio da análise de variância (ANOVA) constatou-se coeficiente de determinação de $R^2 = 0,898$ para o modelo quadrático. Pode-se notar que não houve falta de ajuste do modelo estatístico, uma vez que a razão $MQ_{\text{regressão}}/MQ_{\text{resíduo}}$ (5,28) foi maior que o valor tabelado ($F_{9,5} = 4,77$), além disso, a razão $MQ_{\text{falta de ajuste}}/MQ_{\text{erro puro}}$ (5,50) foi menor que o tabelado ($F_{3,2} = 19,2$), ao nível de confiança de 95%, conforme os dados apresentados na Tabela 11 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Tabela 11 – Tabela de ANOVA para a técnica de SWV.

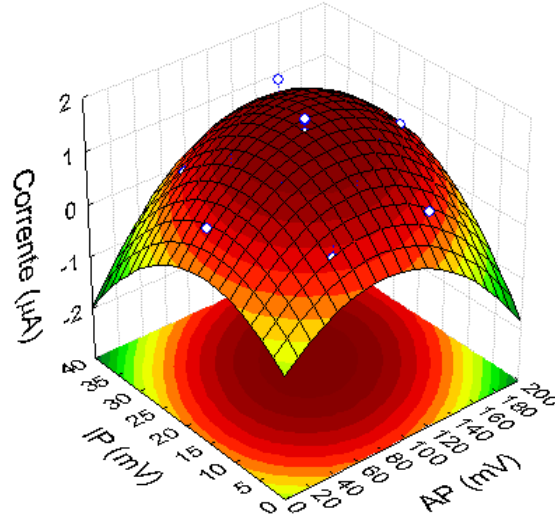
Parâmetro	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	F _{cal}	F _{tab} (95%)
Regressão (SQ _R) ^d	3,36	9	0,37	5,28	4,77 F _(9,5)
Resíduo (SQ _{res}) ^e	0,38	5	0,07		
Falta de ajuste (SQ _{faj}) ^f	0,34	3	0,11	5,50	19,2 F _(3,2)
Erro Puro (SQ _{ep}) ^g	0,04	2	0,02		
Varição explicada (R ²) ^h	0,898	R	0,948		
Total (SQ _T) ⁱ	3,74	14	0,27		
Máxima variação explicável (R _{máx} ²) ^j	0,989	R _{máx}	0,995		
R ² ajustado (R _{aj} ²) ^k	0,784	R _{aj}	0,885		

^aSoma quadrática; ^bGraus de liberdade; ^cValor médio quadrático; ^d $SQ_R = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$; ^e $SQ_{res} = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$; ^f $SQ_{faj} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_j} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$; ^g $SQ_{ep} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$; ^h $R^2 = SQ_R/SQ_T$; ⁱ $SQ_T = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$; ^j $R_{máx}^2 = SQ_T - SQ_{ep}/SQ_T$; ^k $R_{aj}^2 = [1 - (MQ_r/MQ_R)]$.

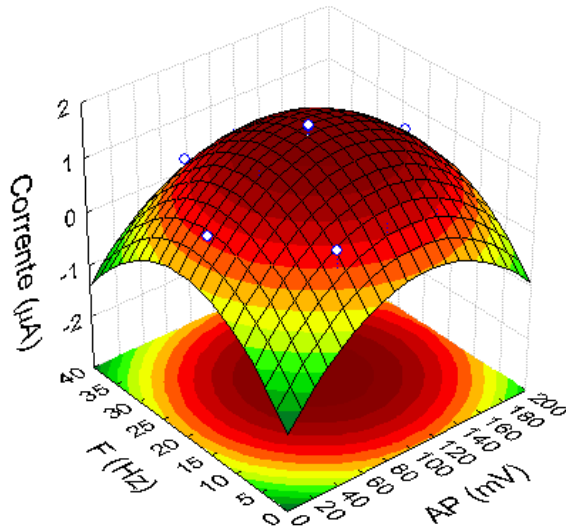
As superfícies de respostas foram construídas a partir do modelo de Doehlert e estão representadas na Figura 53.

Figura 53 – Superfícies de resposta obtidas a partir do modelo de Doehlert para (A) IP x AP, (B) F x AP, (C) F x IP.

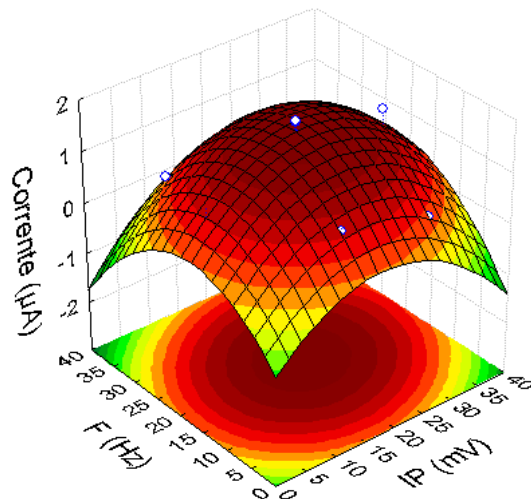
(A)



(B)



(C)



Os valores críticos para a técnica de SWV foram obtidos por meio das derivadas parciais da Equação 5, com amplitude de pulso de 109,0 mV, incremento de potencial de 21,0 mV e frequência de 20,0 Hz.

5.14 DETERMINAÇÃO DAS CURVAS ANALÍTICAS E PARÂMETROS ANALÍTICOS PARA O MÉTODO PROPOSTO

As curvas analíticas para as técnicas de DPV e SWV foram construídas com os parâmetros eletroquímicos e condições do meio otimizados. Para a técnica de DPV a faixa de trabalho foi de 25,0 a 200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e para a SWV foi de 35,0 a 170,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, sendo que todos os pontos das curvas foram realizados em triplicata. Os voltamogramas e a curva analítica para técnica de DPV estão apresentados nas Figuras 54 e 55, respectivamente. Para a técnica de SWV os voltamogramas e a curva analítica estão apresentados nas Figuras 56 e 57, respectivamente.

Figura 54 - Voltamogramas de pulso diferencial de cocaína em tampão BR 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0). Condições voltamétricas: concentração de 25,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cocaína, velocidade de varredura de 28,0 mV s⁻¹, amplitude de pulso de 164,0 mV e tempo de modulação de 7,0 ms. Linha tracejada: branco.

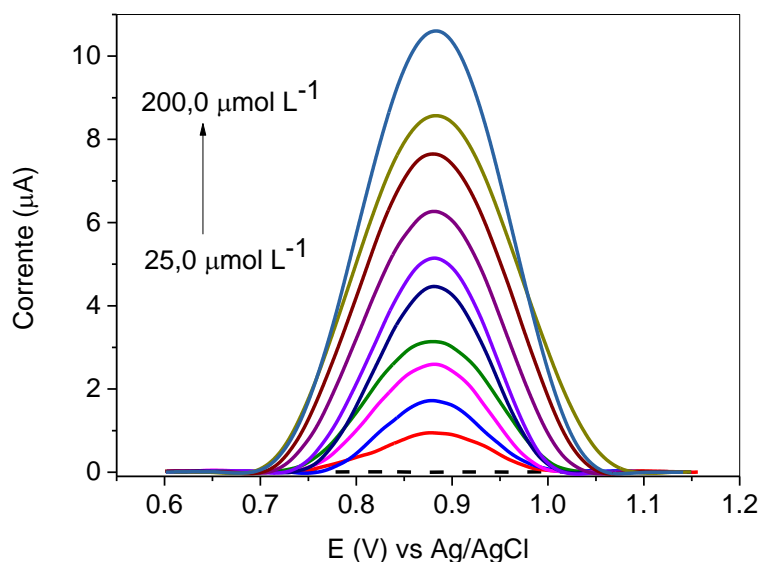


Figura 55 - Curva analítica para a cocaína utilizando técnica de voltametria de pulso diferencial. Velocidade de varredura de 28,0 mV s⁻¹, amplitude de pulso de 164,0 mV e tempo de modulação de 7,0 ms. Tampão BR 0,1 mol L⁻¹ em pH 7,0.

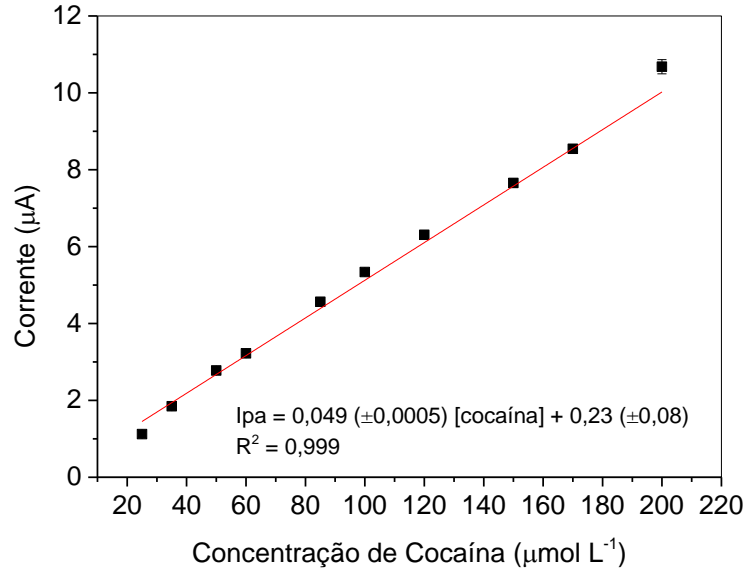


Figura 56 – Voltamogramas de onda quadrada em tampão BR 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0). Condições voltamétricas: concentração de 35,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 170,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cocaína, amplitude de pulso de 109,0 mV, incremento de potencial de 21,0 mV e frequência de 20,0 Hz. Linha tracejada: branco.

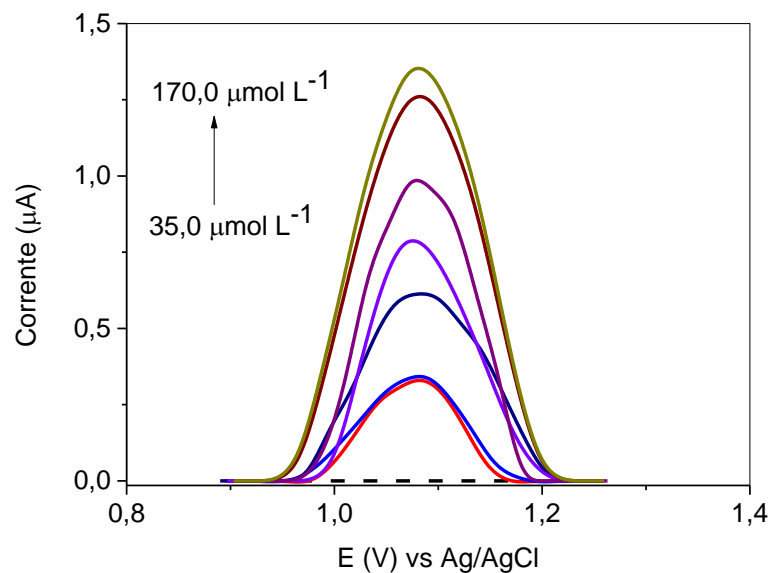
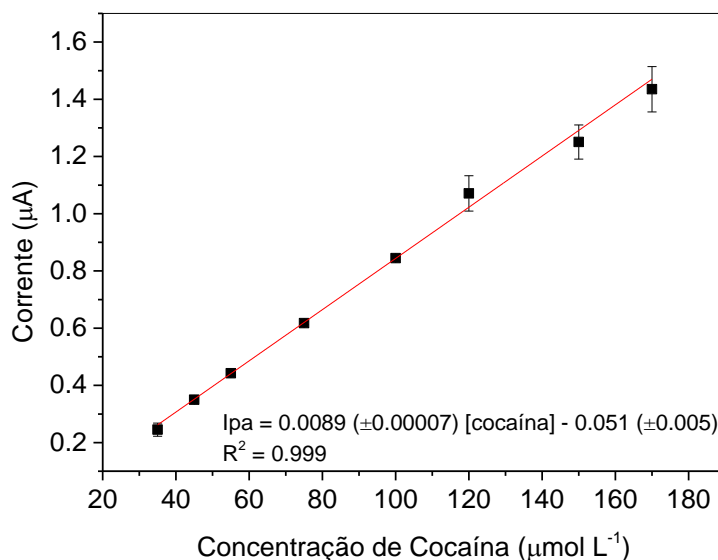


Figura 57 - Curva analítica para a cocaína utilizando técnica de voltametria de onda quadrada. Amplitude de pulso de 109,0 mV, incremento de potencial de 21,0 mV e frequência de 20,0 Hz. Tampão BR 0,1 mol L⁻¹ em pH 7,0.



A partir da inclinação das curvas, foram calculados os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) de acordo com as recomendações da IUPAC (LONG; WINEFORDNER, 1983), Equações 6 e 7, respectivamente. O LD representa a menor concentração do analito que o método proposto pode detectar, no entanto, essa concentração não é necessariamente quantificada. O LQ representa a menor concentração do analito que pode ser medida com precisão e exatidão aceitáveis pelo método proposto. Ambos são expressos em unidade de concentração (RIBANI et al., 2004).

$$LD = \frac{3 \times s_b}{b} \quad (\text{Equação 6})$$

$$LQ = \frac{10 \times s_b}{b} \quad (\text{Equação 7})$$

onde s_b é o desvio padrão de dez leituras do branco e b é o coeficiente angular da curva analítica.

Na Tabela 12 estão apresentados as condições analíticas das técnicas de SWV e DPV. É possível observar que com a técnica de DPV foram obtidos melhores resultados em termos de limite de detecção, quantificação, faixa de trabalho e maior

sensibilidade, uma vez que o coeficiente angular da curva analítica é maior quando comparado com o da técnica de SWV. Esses resultados justificam a escolha da técnica de DPV para a determinação da cocaína, além disso, segundo explicação teórica, a utilização da técnica de DPV são mais satisfatórios para sistemas irreversíveis, uma vez que para este tipo de sistema a cinética de transferência de elétrons na superfície do eletrodo é lenta (BARD; FAULKNER, 1980; GOSSER, 1993).

Tabela 12 – Parâmetros analíticos para a determinação voltamétrica da cocaína por voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada.

	Técnica Eletroanalítica	
	DPV	SWV
Sensibilidade ($\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$)	0,049	0,0089
Coeficiente de determinação (R^2)	0,99	0,99
LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	3,6	9,8
LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	12,2	32,6
Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	25,0 – 200,0	35,0 – 170,0

DPV: voltametria de pulso diferencial; SWV: voltametria de onda quadrada; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação.

A fim de confirmar se o LQ teórico é mensurável com exatidão, foi preparada uma solução de cocaína na concentração do LQ, realizou-se a medida e acrescentou na curva analítica como sendo o primeiro ponto (Figura 58). Conforme Figura 59, observa-se que não houve variação no coeficiente angular. Portanto, o LQ foi adotado como primeiro ponto da curva analítica.

Figura 58 – Voltamogramas de pulso diferencial de cocaína em tampão BR 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) incluindo o LQ. Concentração de 12,2 μmol L⁻¹ a 200,0 μmol L⁻¹ de cocaína. Velocidade de varredura de 28,0 mV s⁻¹, amplitude de pulso de 164,0 mV e tempo de modulação de 7,0 ms. Linha tracejada: branco.

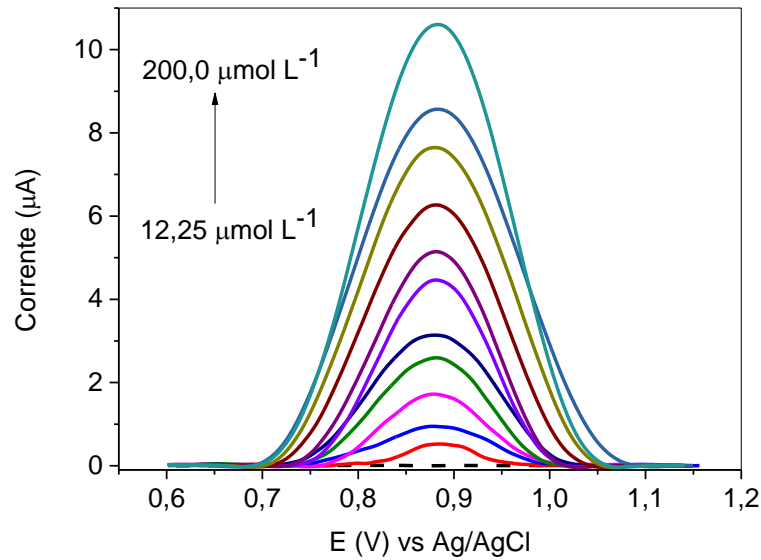
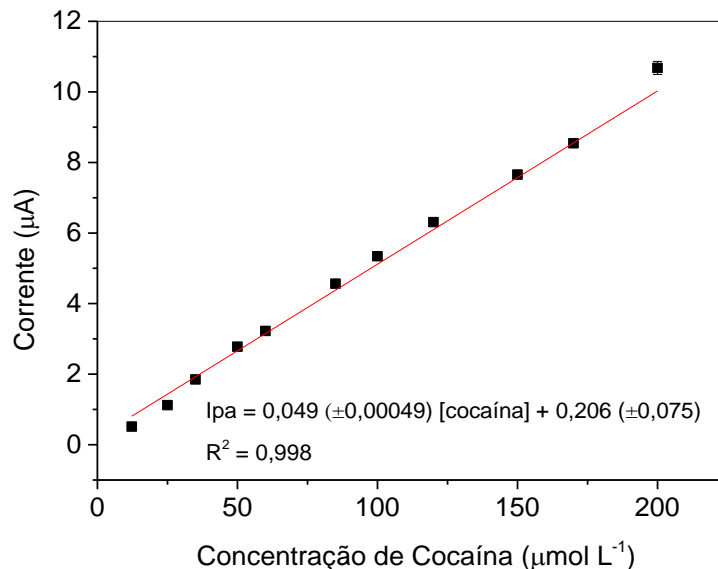


Figura 59 – Curva analítica para a cocaína utilizando técnica de voltametria de pulso diferencial incluindo o LQ. Velocidade de varredura de 28,0 mV s⁻¹, amplitude de pulso de 164,0 mV e tempo de modulação de 7,0 ms. Tampão BR 0,1 mol L⁻¹ em pH 7,0.



A precisão do método foi avaliada em termos de repetibilidade intra-dia (n=10) e inter-dia (n=2) tendo em vista o desvio padrão relativo. Para a precisão intra-dia foram realizadas dez medidas de cada concentração (50,0; 100,0 e 150,0 μmol L⁻¹)

de solução padrão de cocaína. Posteriormente, calculou-se a média e o desvio padrão das dez medidas de cada concentração e, em seguida, foi realizado o cálculo do desvio padrão relativo, obtendo os valores de 6,7; 2,9 e 1,9%, para as respectivas concentrações de 50,0; 100,0 e 150,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Para a precisão inter-dia, foram realizadas dez medidas de cada concentração (50,0; 100,0 e 150,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) de solução padrão de cocaína em dois dias diferentes. Em seguida, calculou-se a média e o desvio padrão das vinte medidas e, posteriormente, foi realizado o cálculo do desvio padrão relativo, obtendo os valores de 6,6; 4,1 e 2,8%, para as concentrações de 50,0; 100,0 e 150,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, mostrando que o método desenvolvido apresenta boa repetibilidade e precisão.

Na Tabela 13 estão apresentados alguns métodos eletroquímicos reportados na literatura para a determinação de cocaína em amostras apreendidas. Os métodos desenvolvidos por Fernández-Abedul; Costa-García, 1996 e Asturias-Arribas *et al.*, 2011 apresentaram bons limites de detecção e quantificação, no entanto, os autores não realizaram o estudo de possíveis adulterantes presentes nessas amostras (ASTURIAS-ARRIBAS *et al.*, 2011; FERNÁNDEZ-ABEDUL; COSTA-GARCÍA, 1996).

De Oliveira *et al.*, 2013; desenvolveu um método utilizando voltametria cíclica obtendo baixos limites de detecção e quantificação, porém foram estudados apenas dois adulterantes, lidocaína e procaína (DE OLIVEIRA *et al.*, 2013b). Asturias-Arribas *et al.*, 2014 desenvolveram um método para a determinação de cocaína na presença de três adulterantes, codeína, paracetamol e cafeína (ASTURIAS-ARRIBAS *et al.*, 2014). No método desenvolvido por Garrido *et al.*, 2016 os adulterantes estudados foram cafeína e lidocaína (GARRIDO *et al.*, 2016a). Já no método desenvolvido por Rocha *et al.*, 2017 foram estudados três adulterantes, paracetamol, cafeína e levamisol (ROCHA *et al.*, 2017). Nesses quatro trabalhos os autores não realizaram um estudo mais completo dos possíveis adulterantes encontrados em amostras de cocaína apreendidas.

No método eletroquímico desenvolvido por Freitas *et al.*, 2017, foram avaliados a interferência de sete adulterantes, lidocaína, cafeína, fenacetina, paracetamol, procaína, benzocaína e levamisol, sendo que o adulterante levamisol apresentou interferência no método desenvolvido (FREITAS *et al.*, 2017). No método desenvolvido por Florea *et al.*, 2018, foi estudado apenas um adulterante, a lidocaína, não sendo realizado um estudo de outros possíveis adulterantes presentes nessas amostras (FLOREA *et al.*, 2018). O método desenvolvido neste trabalho apresenta

limites de detecção e quantificação próximos a alguns trabalhos, mas bastante inferior a outros. Como será mostrado na próxima seção, com relação aos adulterantes estudados, cafeína, lidocaína, procaína, benzocaína, paracetamol, fenacetina e levamisol, o sensor desenvolvido apresentou boa seletividade frente aos trabalhos apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Comparação das condições analíticas do método proposto com outros métodos eletroquímicos reportados na literatura.

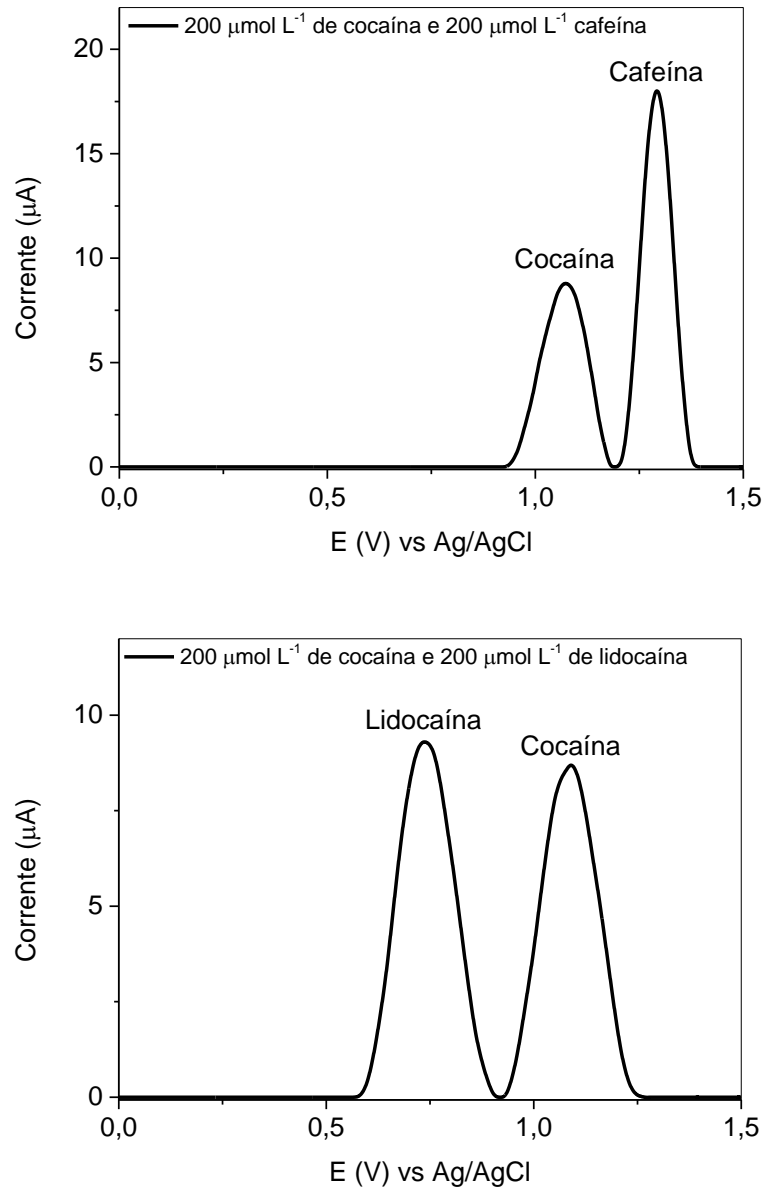
Sensor Voltamétrico	Técnica Electroanalítica	Faixa de Trabalho ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Referência
Eletrodo de pasta de grafite	FIA–amperométrica	0,2 – 20,0	0,2	-	(FERNÁNDEZ-ABEDUL; COSTA-GARCÍA, 1996)
SPE/CYP450	Cronoamperometria	0,0019 – 0,00166	0,0023	-	(ASTURIAS-ARRIBAS et al., 2011)
Pt/[UO ₂ (3-MeOSalen)(H ₂ O)].H ₂ O	Voltametria cíclica	0,54 – 9,10	0,07	0,29	(DE OLIVEIRA et al., 2013b)
ECV/[UO ₂ (5-MeOSalen)(H ₂ O)].H ₂ O	Voltametria cíclica	0,54 – 9,10	0,15	0,50	(DE OLIVEIRA et al., 2013b)
SPE/MWCNT	SWV	10,0 – 155,0	-	-	(ASTURIAS-ARRIBAS et al., 2014)
ECV/PANI- β -CD/fMWCNT	LSV	10,0 – 80,0	1,02	-	(GARRIDO et al., 2016a)
ECV/ERGO	SWV	100,0 – 800,0	0,019	-	(ROCHA et al., 2017)
BDD	BIA-SWV	19,7 – 98,8	0,89	-	(FREITAS et al., 2017)
Poly(PABA)/GPH-SPE	SWV	50,0 – 500,0	50,0	-	(FLOREA et al., 2018)
ECV/polí(MAA)/MWCNT/ β -CD	DPV	12,20 – 200,0	3,6	12,20	Este trabalho

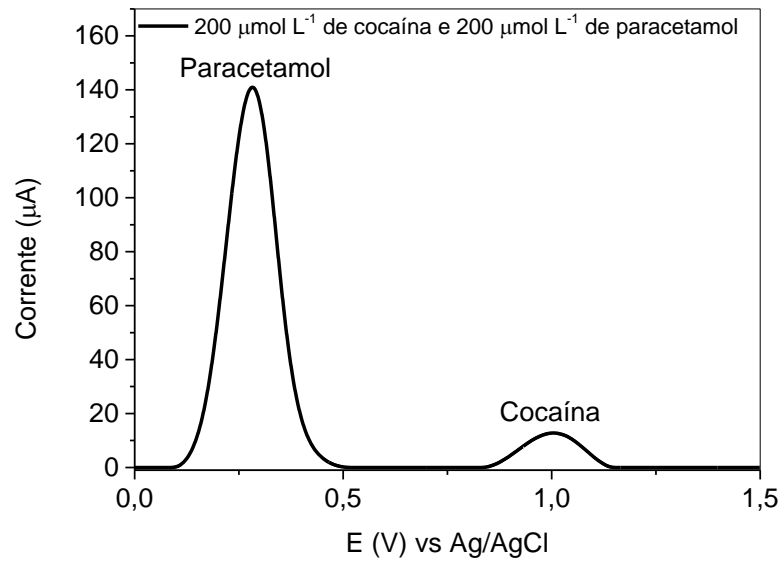
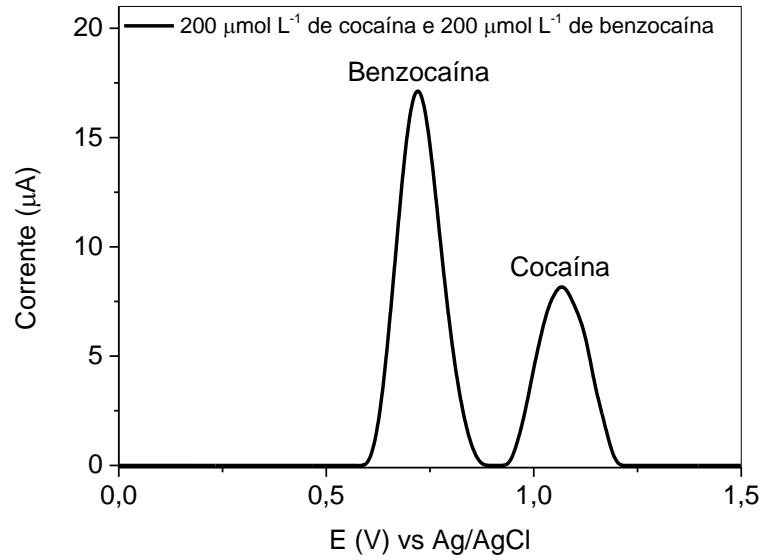
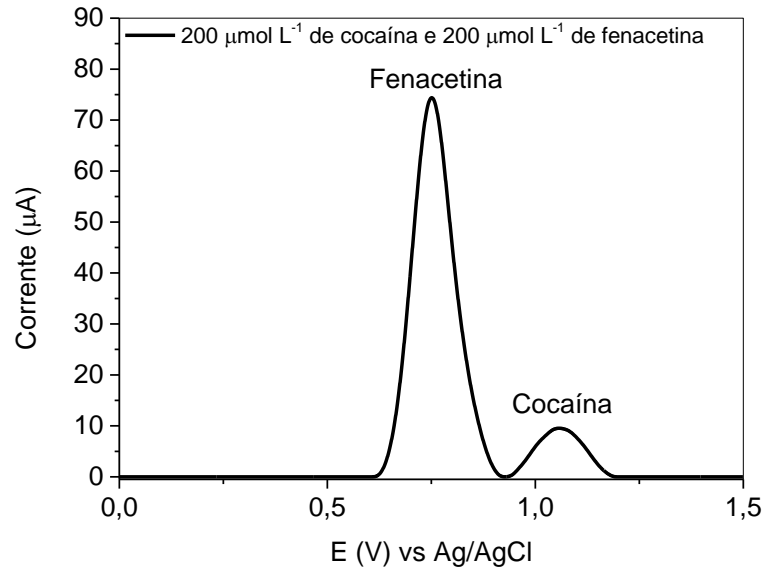
LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação; FIA-amperométrica: análise por injeção em fluxo com detecção amperométrica; SPE/CYP450: eletrodo impresso de carbono modificado com enzima citocromo P450; Pt: eletrodo de platina; ECV: eletrodo de carbono vítreo; SPE/MWCNT: eletrodo impresso de carbono modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas; SWV: voltametria de onda quadrada; PANI- β -CD/fMWCNT: nanotubos de carbono de paredes múltiplas com β -ciclodextrina incorporados em filme de polianilina; LSV: voltametria de varredura linear; BDD: eletrodo de diamante dopado com boro; BIA-SWV: análise por injeção em batelada com detecção por voltametria de onda quadrada; ERGO: óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente; Poly(PABA)/GPH-SPE: eletrodo impresso de grafite modificado com grafeno e polímero de ácido *p*-aminobenzóico.

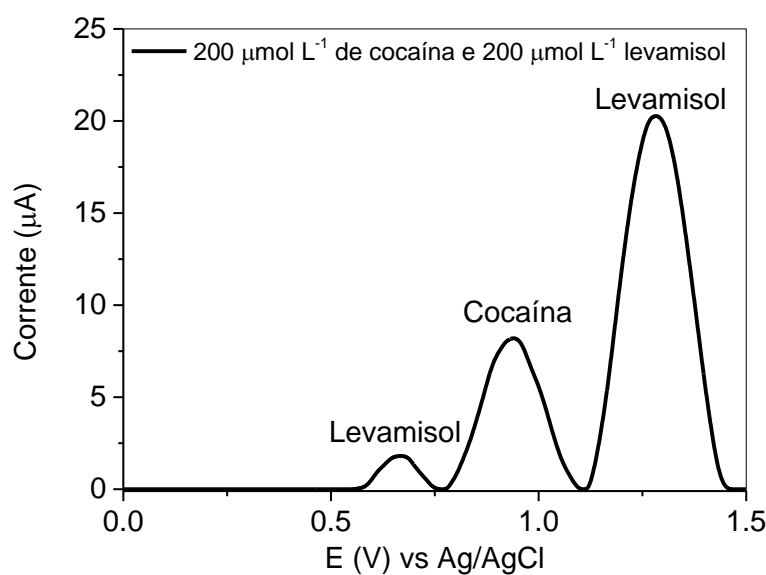
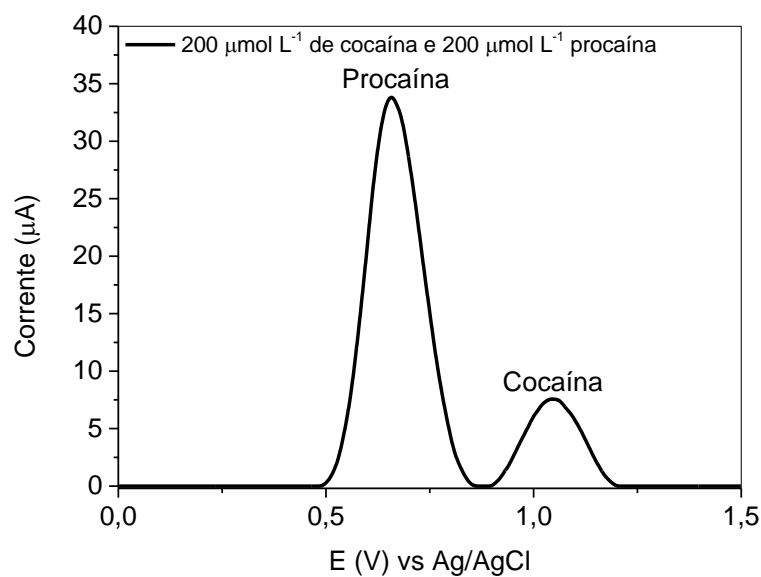
5.15 AVALIAÇÃO DOS POSSÍVEIS ADULTERANTES PRESENTES EM AMOSTRAS DE COCAÍNA APREENDIDAS

Utilizando as condições otimizadas, analisou-se possíveis interferentes presentes em amostras de cocaína apreendidas, dentre eles a cafeína, lidocaína, fenacetina, benzocaína, paracetamol, procaína e levamisol. A análise foi realizada com soluções binárias na proporção 1:1 ($200,0 \mu\text{mol L}^{-1}/200,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, analito:interferente). A avaliação dos possíveis interferentes foi realizada utilizando os eletrodos modificados com MWCNT, MWCNT-OXI, MWCNTf, polímero e poli(MAA)/MWCNT/ β -CD, a fim de verificar a possível seletividade proporcionada pelo poli(MAA)/MWCNT/ β -CD. A partir dos voltamogramas apresentados no material suplementar (S11 ao S14), observa-se que há interferência com as moléculas de lidocaína, fenacetina, benzocaína, procaína e levamisol quando utiliza-se o ECV e o ECV modificado com MWCNT e MWCNT-OXI. No entanto, para o eletrodo modificado com MWCNTf, nota-se interferência apenas com as moléculas lidocaína, benzocaína, procaína e levamisol. Para o eletrodo modificado com polímero, não foi possível observar corrente de pico, uma vez que esses materiais apresentam características isolantes, como relatado anteriormente. Verifica-se a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 60, que não há interferência dos possíveis adulterante presentes na cocaína quando utiliza-se o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV. Portanto, o método proposto mostra-se bastante satisfatório em termos de seletividade para aplicação na detecção de cocaína em amostras apreendidas.

Figura 60 – Voltamogramas de pulso diferencial de cocaína na presença dos interferentes (200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ /200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, cocaína:interferente) para o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV. Condições voltamétricas: tampão BR 0,1 mol L^{-1} em pH 7,0.







5.16 APLICAÇÃO DO MÉTODO EM AMOSTRA

Com o objetivo de avaliar a aplicabilidade do método visando a determinação de cocaína em amostras apreendidas, o método proposto foi aplicado em uma amostra apreendida pela polícia e sua exatidão foi comprovada por testes de adição de concentrações conhecidas de cocaína e posterior recuperação. A exatidão do método foi checada comparando as concentrações encontradas pelo método voltamétrico desenvolvido com as obtidas por HPLC, utilizado como técnica de referência.

Nas Figuras 61 e 62 estão apresentados o cromatograma e voltamograma obtidos na aplicação do método, respectivamente. No cromatograma observa-se a presença da cocaína no tempo de retenção de aproximadamente 10,4 minutos, além da presença de outros compostos. Cabe salientar que esses compostos não fazem parte dos adulterantes estudados neste trabalho, uma vez que foram avaliados os perfis cromatográficos desses adulterantes e nenhum desses coincidiram com os picos presentes no cromatograma da amostra. Embora isso ocorra, observa-se na Figura 62, que esses compostos não causam interferência na determinação voltamétrica da cocaína.

Figura 61 - Cromatograma da amostra.

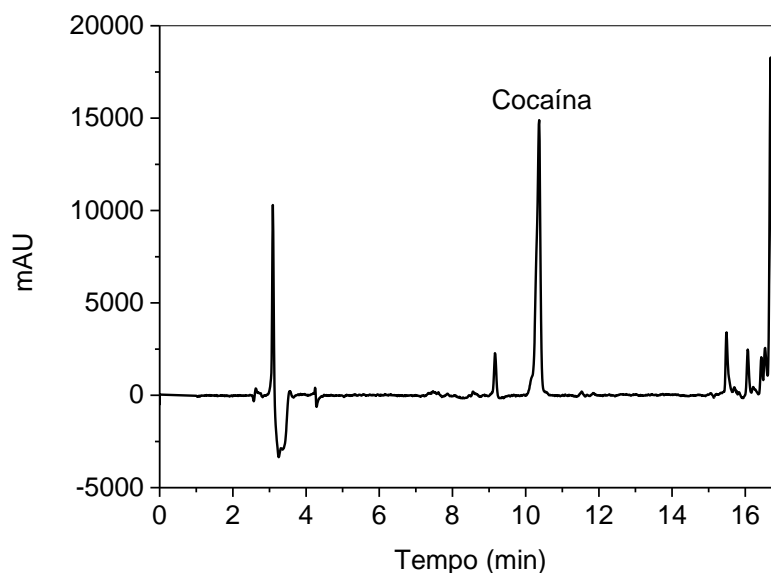
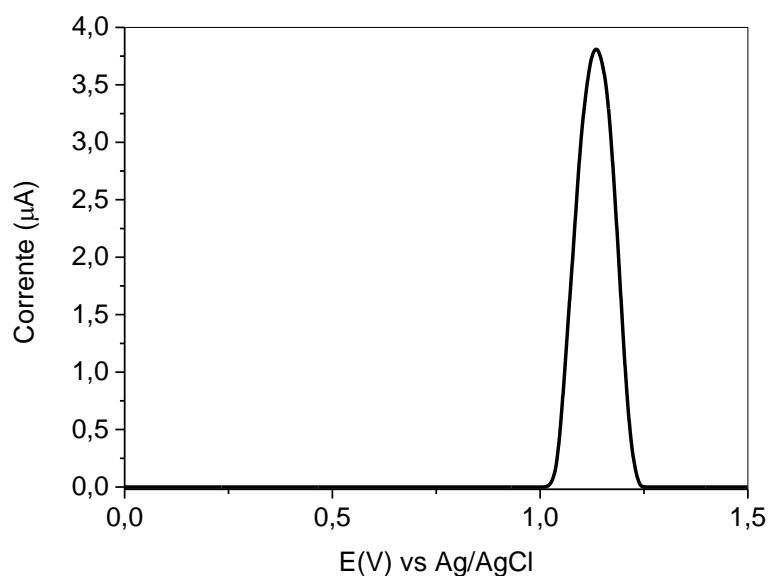


Figura 62 - Voltamograma de pulso diferencial da amostra. Condições voltamétricas: tampão BR 0,1 mol L⁻¹ pH 7,0.



A partir dos dados apresentados na Tabela 14, observa-se que as recuperações variam de 100,3 a 101,9, mostrando que o método proposto é eficaz para a determinação de cocaína em amostras apreendidas. A comparação entre os resultados obtidos pelo método proposto e o método de referência foi realizada empregando o teste t pareado de *Student* com um nível de 95% de confiança. O valor de t obtido experimentalmente ($t = 0,87$) foi menor que o valor de t tabelado ($t_{2,95\%} = 4,30$) (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001), indicando que não há diferença significativa entre o método proposto e HPLC, podendo ser utilizado para a determinação de cocaína em amostras apreendidas.

Tabela 14 – Determinação de cocaína em amostra apreendida por sensor voltamétrico poli(MAA)/MWCNT/ β -CD-ECV e método de referência (HPLC).

Concentração adicionada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Método Proposto		HPLC	
	Concentração encontrada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperação (%)	Concentração encontrada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperação (%)
0	73,70 \pm 0,5	-	74,3 \pm 0,4	-
33,0	109,3 \pm 0,4	101,9	109,9 \pm 0,5	102,5
99,0	173,8 \pm 0,3	100,3	163,9 \pm 0,2	94,6

6 CONCLUSÃO

A caracterização do nanocompósito poli(MAA)/MWCNT/ β -CD pelas técnicas de FT-IR, espectroscopia Raman, difração de raios X, TGA, MEV, MET, fisissorção de N₂ e molhabilidade, foram fundamentais para compreender a interação entre as fases de MWCNT, β -CD e polímero, no qual observou-se que a β -CD foi inserida nas camadas internas dos CNTs. No entanto, sua inserção nas camadas internas dos CNTs não apresentou desvantagens no preparo do poli(MAA)/MWCNT/ β -CD, uma vez que esse revelou um bom desempenho quando empregado na modificação de sensores para aplicação em detecção voltamétrica.

A determinação voltamétrica da cocaína utilizando sensor modificado com poli(MAA)/MWCNT/ β -CD apresentou vantagens, tais como, alta corrente de pico anódica, a qual está relacionada com o efeito sinérgico dos MWCNT, β -CD e matriz polimérica, proporcionando uma maior interação do poli(MAA)/MWCNT/ β -CD com a cocaína. Além disso, o sensor modificado com poli(MAA)/MWCNT/ β -CD apresentou seletividade satisfatória, não apresentando interferência com os adulterantes encontrados em amostras de cocaína apreendida.

A exatidão do método foi avaliada pela comparação com um método cromatográfico (HPLC), sendo empregado em amostras de drogas apreendidas pela polícia sem apresentar interferência com possíveis adulterantes e diluentes presentes nessas amostras. Portanto, o método proposto torna-se uma alternativa interessante para ser aplicado com sucesso em uma análise forense na determinação de cocaína em amostras apreendidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEDUL, M. T. F. et al. Voltammetric determination of cocaine in confiscated samples. **Electroanalysis**, v. 3, n. 4–5, p. 409–412, 1991.
- AGOSTINHO, S. M. L. et al. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 813–817, 2004.
- AGUIARA, U. N. et al. Preparação e caracterização do complexo de inclusão do óleo essencial de croton zehntneri com b-ciclodextrina. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 50–55, 2014.
- AHMAD, A. L. et al. The functionalization of beta-cyclodextrins on multi walled carbon nanotubes: Effects of the dispersant and non aqueous media. **Current Nanoscience**, v. 9, n. 1, p. 93–102, 2013.
- AJAYAN, P. M. et al. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite. **Science**, v. 265, n. 5176, p. 1212–1214, 1994.
- ALVES GUIMARÃES, R. et al. Use of illicit drugs by adolescents and young adults of an urban settlement in Brazil. **Revista da Associação Médica Brasileira**, v. 64, n. 2, p. 114–118, 2018.
- AMAI, R. et al. Assessment of nanocomposite alumina supported on multi-wall carbon nanotubes as sorbent for on-line nickel preconcentration in water samples. **Separation and Purification Technology**, v. 58, n. 1, p. 122–128, 2007.
- ANDREASEN, M. F.; LINDHOLST, C.; KAA, E. Adulterants and diluents in heroin, amphetamine, and cocaine found on the illicit drug market in Aarhus, Denmark. **The Open Forensic Science Journal**, v. 2, p. 16-20, 2009.
- AROON, M. A.; ISMAIL, A. F.; MATSUURA, T. Beta-cyclodextrin functionalized MWCNT: A potential nano-membrane material for mixed matrix gas separation membranes development. **Separation and Purification Technology**, v. 115, p. 39–50, 2013.
- ASTURIAS-ARRIBAS, L. et al. CYP450 biosensors based on screen-printed carbon electrodes for the determination of cocaine. **Analytica Chimica Acta**, v. 685, n. 1, p. 15–20, 2011.
- ASTURIAS-ARRIBAS, L. et al. Electrochemical determination of cocaine using screen-printed cytochrome P450 2B4 based biosensors. **Talanta**, v. 105, p. 131–134, 2013.
- ASTURIAS-ARRIBAS, L. et al. Sensitive and selective cocaine electrochemical detection using disposable sensors. **Analytica Chimica Acta**, v. 834, p. 30–36, 2014.
- BAHLS, F. C.; BAHLS, S.-C. Cocaína: origens, passado e presente. **Interação em Psicologia**, v. 6, n. 2, 2002.
- BALBINO, M. A. et al. Use of screen-printed electrodes for quantification of cocaine and Δ^9 -THC: adaptations to portable systems for forensic purposes. **Journal of Solid**

State Electrochemistry, v. 20, n. 9, p. 2435–2443, 2016.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. Second ed. New York, 2001.

BARROS NETO, B. .; SCARMINIO, I. S. .; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Segunda ed. Campinas: Unicamp, 2001.

BOTELHO, É. D. et al. Chemical profiling of cocaine seized by Brazilian Federal Police in 2009-2012: major components. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 4, p. 611–618, 2014.

BRASIL. **Decreto nº 79.094, de 5 de janeiro de 1977**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/Antigos/D79094.htmimpressao.htm>. Acesso em: 1 maio. 2019.

BRASIL. **Lei nº 11.343, decreto 23 de agosto de 2006 - Sistema Nacional de Políticas Públicas sobre Drogas (Sinad)**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2006/lei/l11343.htm>. Acesso em: 1 maio. 2019.

BRITTO, M. A. F. O.; NASCIMENTO, C. S.; DOS SANTOS, H. F. Análise estrutural de ciclodextrinas: Um estudo comparativo entre métodos teóricos clássicos e quânticos. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 882–888, 2004.

BURGOS, A. E.; OKIO, C. K. Y. A.; SINISTERRA, R. D. Preparação do composto de associação entre citrato de ródio (II) e β -ciclodextrina. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 762–765, 2012.

CALIGIORNE, S. M.; MARINHO, P. A. Cocaína: aspectos históricos, toxicológicos e analíticos - uma revisão. **Revista Criminalística e Medicina Legal**, v. 1, p. 34–45, 2016.

CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. **Materials Research**, v. 12, n. 1, p. 1–39, 2009.

CAMPBELL, F. C. **Structural composite materials**. ASM International, 2010.

CARBONELL, G. L. F. K. **Relatório estatístico criminal quantitativo de drogas apreendidas no estado do Paraná segundo o município e tipo de droga**. 2019. Disponível em: <http://www.seguranca.pr.gov.br/arquivos/File/Relatorio_Drogas_Parana_Municipios_4_Trimestre_2018_OK.pdf>. Acesso em: 17 abr. 2019.

CASARIN, J. et al. Poly(methacrylic acid)/SiO₂/Al₂O₃ based organic-inorganic hybrid adsorbent for adsorption of imazethapyr herbicide from aqueous medium. **Reactive and Functional Polymers**, v. 121, p. 101–109, 2017.

CASARIN, J. et al. Insight into the performance of molecularly imprinted poly(methacrylic acid) and polyvinylimidazole for extraction of imazethapyr in aqueous

medium. **Chemical Engineering Journal**, v. 343, p. 583–596, 2018.

CHASTAIN, Z. **Cocaine : the rush to destruction**, 2008.

Chemicalize - Instant Cheminformatics Solutions. Disponível em: <<https://chemicalize.com/#/calculation>>. Acesso em: 28 fev. 2019.

CHEN, L. et al. Molecular imprinting: perspectives and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 8, p. 2137–2211, 2016.

CLAUSEN, D. N.; PIRES, I. M. R.; TARLEY, C. R. T. Improved selective cholesterol adsorption by molecularly imprinted poly(methacrylic acid)/silica (PMAA–SiO₂) hybrid material synthesized with different molar ratios. **Materials Science and Engineering: C**, v. 44, p. 99–108, 2014.

COGNARD, E. et al. Analysis of cocaine and three of its metabolites in hair by gas chromatography-mass spectrometry using ion-trap detection for CI/MS/MS. **Journal of Chromatography B**, v. 826, n. 1–2, p. 17–25, 2005.

COLEMAN, J. N.; KHAN, U.; GUN'KO, Y. K. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes. **Advanced Materials**, v. 18, n. 6, p. 689–706, 2006.

CONCEIÇÃO, V. N. et al. Estudo do teste de scott via técnicas espectroscópicas: um método alternativo para diferenciar cloridrato de cocaína e seus adulterantes. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1538–1544, 2014.

CORAZZA, M. Z. et al. Grafting 3-mercaptopropyl trimethoxysilane on multi-walled carbon nanotubes surface for improving on-line cadmium(II) preconcentration from water samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 243, p. 326–333, 2012.

CORAZZA, M. Z. et al. Study of cross-linked poly(methacrylic acid) and polyvinylimidazole as selective adsorbents for on-line preconcentration and redox speciation of chromium with flame atomic absorption spectrometry determination. **Microchemical Journal**, v. 117, p. 18–26, 2014.

DA FONSECA, R. J. et al. Synthesis and evaluation of different adsorbents based on poly(methacrylic acid–trimethylolpropane trimethacrylate) and poly(vinylimidazole–trimethylolpropane trimethacrylate) for the adsorption of tebuthiuron from aqueous medium. **Reactive and Functional Polymers**, v. 93, p. 1–9, 2015.

DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 970–979, 2004.

DE JONG, M. et al. Electrochemical fingerprint of street samples for fast on-site screening of cocaine in seized drug powders. **Chemical Science**, v. 7, n. 3, p. 2364–2370, 2016.

DE OLIVEIRA, F. M. et al. Design of high-performance adsorption cross-linked organic functional polymers towards tricyclic antidepressants using computational simulation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102849, 2019.

DE OLIVEIRA, F. M.; SEGATELLI, M. G.; TARLEY, C. R. T. Hybrid molecularly imprinted poly(methacrylic acid-TRIM)-silica chemically modified with (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane for the extraction of folic acid in aqueous medium. **Materials Science and Engineering: C**, v. 59, p. 643–651, 2016.

DE OLIVEIRA, L. et al. 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, 2013a.

DE OLIVEIRA, L. S. et al. Voltammetric analysis of cocaine using platinum and glassy carbon electrodes chemically modified with Uranyl Schiff base films. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 374-378, 2013b.

DE OLIVEIRA, M. F. et al. Análise do teor de cocaína em amostras apreendidas pela polícia utilizando-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV-Vis. **Eclética Química**, v. 34, n. 3, p. 77-83, 2009.

DE OLIVEIRA, T. F. et al. Enhanced sorption of Mn²⁺ ions from aqueous medium by inserting protoporphyrin as a pendant group in poly(vinylpyridine) network. **Chemical Engineering Journal**, v. 221, p. 275–282, abr. 2013c.

DEL VALLE, E. M. M. Cyclodextrins and their uses: a review. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 9, p. 1033–1046, 2004.

DICKHAUS, B. N.; PRIEFER, R. Determination of polyelectrolyte pK_a values using surface-to-air tension measurements. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 488, p. 15–19, 2016.

DING, C. et al. Fabrication of β-cyclodextrin modified mesostructured silica coated multi-walled carbon nanotubes composites and application for paraben removal. **Water Science and Technology**, v. 78, n. 5, p. 1001-1009, 2018.

DONG, H.; DU, H.; QIAN, X. Prediction of pK_a values for Oligo-methacrylic acids using combined classical and quantum approaches. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 39, p. 12857–12859, 2009.

DOS REIS, J. C. **Relatório estatístico criminal quantitativo de drogas apreendidas no estado do Paraná segundo município e tipo de droga**. 2018. Disponível em: <http://www.seguranca.pr.gov.br/arquivos/File/Relatorio_Drogas_Parana_Municipios_4Trimestre_2017.pdf>. Acesso em: 12 nov. 2018.

DOS SANTOS MORETTI, E. et al. Synthesis of surface molecularly imprinted poly(methacrylic acid-hemin) on carbon nanotubes for the voltammetric simultaneous determination of antioxidants from lipid matrices and biodiesel. **Electrochimica Acta**, v. 212, p. 322–332, 2016.

EGYED, O. Spectroscopic studies on β-cyclodextrin. **Vibrational Spectroscopy**, v. 1, n. 2, p. 225–227, 1990.

EVARD, I.; LEGLEYE, S.; CADET-TAÏROU, A. Composition, purity and perceived quality of street cocaine in France. **International Journal of Drug Policy**, v. 21, n. 5,

p. 399–406, 2010.

FARIAS, R. F. DE. **Introdução à Química Forense**. Segunda ed. Editora Átomo, 2008.

FASANELLO, J.; HIGGINS, P. Modified Scott test for cocaine. **Microgram**, v. 19, p. 137–138, 1986.

FERANCOVÁ, A.; LABUDA, J. Cyclodextrins as electrode modifiers. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 370, n. 1, p. 1–10, 2001.

FERNÁNDEZ-ABEDUL, M. T.; COSTA-GARCÍA, A. Flow injection analysis with amperometric detection of cocaine in confiscated samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 328, n. 1, p. 67–71, 1996.

FERNÁNDEZ, L. G. et al. Synthesis and characterization of vinyltrimethoxysilane-grafted non-swelling clay. **Procedia Materials Science**, v. 8, p. 414–423, 2015.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095–14107, 2000.

FERREIRA, P. E. M.; MARTINI, R. K. Cocaína: lendas, história e abuso. **Revista Brasileira de Psiquiatria**, v. 23, p. 96–99, 2001.

FERREIRA, S. L. C. et al. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry - review. **Talanta**, v. 63, n. 4, p. 1061–1067, 2004.

FIORENTIN, T. R. et al. Determination of cutting agents in seized cocaine samples using GC–MS, GC–TMS and LC–MS/MS. **Forensic Science International**, v. 295, p. 199–206, 2018.

FLOREA, A. et al. Polymer platforms for selective detection of cocaine in street samples adulterated with levamisole. **Talanta**, v. 186, p. 362–367, 2018.

FLORIANI, G. et al. Development and validation of an HPLC-DAD method for simultaneous determination of cocaine, benzoic acid, benzoylecgonine and the main adulterants found in products based on cocaine. **Forensic Science International**, v. 235, p. 32–39, 2014.

FRANZ, T. et al. Determination of hydroxy metabolites of cocaine from hair samples and comparison with street cocaine samples. **Forensic Science International**, v. 288, p. 223–226, 2018.

FREITAS, J. M. et al. A portable electrochemical method for cocaine quantification and rapid screening of common adulterants in seized samples. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 243, p. 557–565, 2017.

GALVÃO, J. G. et al. β -cyclodextrin inclusion complexes containing *Citrus sinensis* (L.) Osbeck essential oil: An alternative to control *Aedes aegypti* larvae. **Thermochimica Acta**, v. 608, p. 14–19, 2015.

GAO, J. et al. Synergistic combination of cyclodextrin edge-functionalized graphene

and multiwall carbon nanotubes as conductive bridges toward enhanced sensing response of supramolecular recognition. **Electrochimica Acta**, v. 187, p. 364–374, 2016.

GAO, Z. et al. Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 357–365, 2009.

GARRIDO, J. M. P. J. et al. Spectroscopic and electrochemical studies of cocaine–opioid interactions. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, n. 8, p. 1799–1808, 2007.

GARRIDO, J. M. P. J. et al. Carbon nanotube β -cyclodextrin-modified electrode for quantification of cocaine in seized street samples. **Ionics**, v. 22, n. 12, p. 2511–2518, 2016a.

GARRIDO, J. M. P. J. et al. Carbon nanotube β -cyclodextrin modified electrode as enhanced sensing platform for the determination of fungicide pyrimethanil. **Food Control**, v. 60, p. 7–11, 2016b.

GIREK, T.; CIESIELSKI, W. Polymerization of β -cyclodextrin with maleic anhydride along with thermogravimetric study of polymers. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 69, p. 445–451, 2011.

GOLDSTEIN, R. A. et al. Cocaine: history, social implications, and toxicity: a review. **Seminars in Diagnostic Pathology**, v. 26, p. 10–17, 2009.

GOMES, A.; FILHO, S.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695–1703, 2007.

GOSSER, D. K. **Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms**. First ed. New York, 1993.

GURFINKEL, D. O episódio de Freud com a cocaína: o médico e o monstro. **Revista Latinoamericana de Psicopatologia Fundamental**, v. 11, p. 420–436, 2008.

HE, Y. et al. Preparation and adsorption studies of β -cyclodextrin grafted onto multi-walled carbon nanotube. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 90, n. 12, p. 2257–2264, 2014.

HE, Y. et al. Supramolecular modification of multi-walled carbon nanotubes with β -cyclodextrin for better dispersibility. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 17, n. 1, p. 48, 2015.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Letters to Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991.

INAM, F. et al. Dimethylformamide: an effective dispersant for making ceramic–carbon nanotube composites. **Nanotechnology**, v. 19, n. 19, p. 195710, 2008.

IZUMRUDOV, V. A.; KHARLAMPIEVA, E.; SUKHISHVILI, S. A. Multilayers of a globular protein and a weak polyacid: role of polyacid ionization in growth and

decomposition in salt solutions. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 3, p. 1782–1788, 2005.

KALINKE, A. H.; ZARBIN, A. J. G. Nanocompósitos entre nanotubos de carbono e nanopartículas de platina: preparação, caracterização e aplicação em eletro-oxidação de álcoois. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1289–1296, 2014.

KHAN, W. S.; HAMADNEH, N. N.; KHAN, W. A. **Polymer nanocomposites - synthesis techniques, classification and properties**. Science and applications of Tailored Nanostructures, 2016.

KHAN, W.; SHARMA, R.; SAINI, P. Carbon nanotube-based polymer composites: synthesis, properties and applications. In: **Carbon Nanotubes - Current Progress of their Polymer Composites**. InTech, 2016.

KILDUFF, J. E. et al. Kinetics of membrane flux decline: The role of natural colloids and mitigation via membrane surface modification. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 7, p. 525–544, 2005.

KIM, M. et al. Preparation of silica-layered multi-walled carbon nanotubes activated by grafting of poly(4-vinylpyridine). **Synthetic Metals**, v. 159, n. 1–2, p. 62–68, 2009.

KOMORSKY-LOVRIĆ, Š.; GALIĆ, I.; PENOVSKI, R. Voltammetric determination of cocaine microparticles. **Electroanalysis**, v. 11, n. 2, p. 120–123, 1999.

KUCEKI, M. et al. Selective and sensitive voltammetric determination of folic acid using graphite/restricted access molecularly imprinted poly(methacrylic acid)/SiO₂ composite. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 818, p. 223–230, 2018.

LAPACHINSKE, S. F. et al. Analysis of cocaine and its adulterants in drugs for international trafficking seized by the Brazilian Federal Police. **Forensic Science International**, v. 247, p. 48–53, 2015.

LEOFANTI, G. et al. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998.

LONG, G. L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of detection a closer look at the IUPAC definition. **Analytical Chemistry**, v. 55, n. 07, p. 712A–724A, 1983.

MA, P.-C. et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 10, p. 1345–1367, 2010.

MA, P. C.; KIM, J.-K.; TANG, B. Z. Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent. **Carbon**, v. 44, n. 15, p. 3232–3238, 2006.

MAGALHÃES, E. J. et al. Evaluation of the composition of street cocaine seized in two regions of Brazil. **Science & Justice**, v. 53, n. 4, p. 425–432, 2013.

MALDANER, A. O. et al. Chemical profiling of street cocaine from different Brazilian Regions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 4, p. 719–726, 2015.

MARCELO, M. C. A. et al. Determination of cocaine and its main adulterants in seized

drugs from Rio Grande do Sul, Brazil, by a Doehlert optimized LC-DAD method. **Analytical Methods**, v. 8, p. 5212–5217, 2016a.

MARCELO, M. C. A. et al. Scott test evaluation by multivariate image analysis in cocaine samples. **Microchemical Journal**, v. 127, p. 87–93, 2016b.

MARRA, M. C. et al. Fast determination of cocaine and some common adulterants in seized cocaine samples by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection. **Analytical Methods**, v. 10, n. 24, p. 2875–2880, 2018.

MASUI, M.; SAYO, H.; TSUDA, Y. Anodic oxidation of amines. Part I. Cyclic voltammetry of aliphatic amines at a stationary glassy-carbon electrode. **Journal of the Chemical Society B: Physical Organic**, v. 0, n. 0, p. 973, 1968.

MENEZES, M. L. DE et al. Determinação por injeção direta no HPLC de cocaína em amostras de urina e em amostras de papelotes de cocaína e crack. **Salusvita**, v. 19, p. 73–80, 2000.

MIRSAMIEI, A.; FAGHIHI, K.; SHABANIAN, M. Synthesis and studies of thermal, mechanical and electrical properties of MWCNT-cyclodextrin as a nanoparticle in polyamide matrix based on 2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl] propane. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 28, n. 7, p. 779–790, 2017.

MOFFAT, A. C. et al. **Clarke's analysis of drugs and poisons : in pharmaceuticals, body fluids and postmortem material**. Quarta ed. Pharmaceutical Press, 2011.

MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I. Polymer Nanocomposites containing carbon nanotubes. **Macromolecules**, v. 39, n. 16, p. 5194–5205, 2006.

MORAES, S. B. DE; BOTAN, R.; LONA, L. M. F. Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 18–21, 2014.

MORETTI, E. DOS S. et al. A nanocomposite based on multi-walled carbon nanotubes grafted by molecularly imprinted poly(methacrylic acid–hemin) as a peroxidase-like catalyst for biomimetic sensing of acetaminophen. **RSC Advances**, v. 6, n. 34, p. 28751–28760, 2016.

MUZETTI RIBEIRO, M. F. et al. Voltammetric determination of cocaine using carbon screen printed electrodes chemically modified with Uranyl Schiff base films. **Electroanalysis**, v. 28, p. 320–326, 2016.

NG, S. M.; NARAYANASWAMY, R. Molecularly imprinted β -cyclodextrin polymer as potential optical receptor for the detection of organic compound. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 139, n. 1, p. 156–165, 2009.

NIGOVIĆ, B.; SADIKOVIĆ, M.; SERTIĆ, M. Multi-walled carbon nanotubes/Nafion composite film modified electrode as a sensor for simultaneous determination of ondansetron and morphine. **Talanta**, v. 122, p. 187–194, 2014.

OGURI, K. et al. Specificity and mechanism of the color reaction of cocaine with

cobaltous thiocyanate. **Eisei kagaku**, v. 41, n. 4, p. 274–279, 1995.

OIYE, É. N. et al. Voltammetric determination of cocaine in confiscated samples using a cobalt hexacyanoferrate film-modified electrode. **Forensic Science International**, v. 192, p. 94–97, 2009.

OLIVEIRA, F. DE S. et al. Evaluation of the antibacterial and modulatory potential of α -bisabolol, β -cyclodextrin and α -bisabolol/ β -cyclodextrin complex. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 92, p. 1111–1118, 2017.

PAIVA, W. D. A. et al. Electroanalysis of Imidacloprid insecticide in river waters using functionalized multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 10, p. B431–B435, 2018.

PANTOJA-CASTRO, M. A. et al. Synthesis and investigation of PMMA films with homogeneously dispersed multiwalled carbon nanotubes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 140, n. 2–3, p. 458–464, 2013.

PAPADOPOULOS, N. D. et al. Cyclodextrin inclusion complexes as novel MOCVD precursors for potential cobalt oxide deposition. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 24, p. 112–121, 2010.

PAULIUKAITE, R. et al. Comparative study of different cross-linking agents for the immobilization of functionalized carbon nanotubes within a chitosan film supported on a graphite–epoxy composite electrode. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 13, p. 5364–5372, 2009.

PAULIUKAITE, R. et al. Electrochemical impedance studies of chitosan-modified electrodes for application in electrochemical sensors and biosensors. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 21, p. 6239–6247, 2010.

PENIDO, C. A. F. O. et al. Identification of different forms of cocaine and substances used in adulteration using near-infrared raman spectroscopy and infrared absorption spectroscopy. **Journal of Forensic Sciences**, v. 60, p. 171–178, 2015.

POURJAVID, M. R. et al. Investigation of adsorption mechanism of Fe, Cu, and Zn ions in extraction and preconcentration process on synthesized graphene oxide using an indole derivative. **Structural Chemistry**, v. 29, n. 2, p. 615–624, 2018.

QIN, L. et al. Molecularly imprinted polymer prepared with bonded β -cyclodextrin and acrylamide on functionalized silica gel for selective recognition of tryptophan in aqueous media. **Journal of Chromatography A**, v. 1187, n. 1–2, p. 94–102, 2008.

RACHID, F. Neurostimulation techniques in the treatment of cocaine dependence: A review of the literature. **Addictive Behaviors**, v. 76, p. 145–155, 2018.

RAHEMI, V. et al. Electrochemical Determination of the Herbicide Bentazone Using a Carbon Nanotube β -Cyclodextrin Modified Electrode. **Electroanalysis**, v. 25, n. 10, p. 2360–2366, 2013.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

RICARDO, C. et al. Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 1: Preparo e aplicação de MIP ("Molecularly Imprinted Polymers") em técnicas de extração e separação. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1076–1086, 2005.

ROCHA, D. P. et al. Electrochemically reduced graphene oxide for forensic electrochemistry: detection of cocaine and its adulterants paracetamol, caffeine and levamisole. **Electroanalysis**, v. 29, n. 11, p. 2418–2422, 2017.

ROJAS-MENA, A. R.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, H.; ROJAS-HERNÁNDEZ, A. Preparation and characterization of Holmium-Beta-Cyclodextrin complex. **Advances in Materials Physics and Chemistry**, v. 05, n. 03, p. 87–94, 2015.

ROUSHANI, M.; SHAHDOST-FARD, F. An aptasensor for voltammetric and impedimetric determination of cocaine based on a glassy carbon electrode modified with platinum nanoparticles and using rutin as a redox probe. **Microchimica Acta**, v. 183, n. 1, p. 185–193, 2015.

ROUSHANI, M.; SHAHDOST-FARD, F. Fabrication of an electrochemical nanoaptasensor based on AuNPs for ultrasensitive determination of cocaine in serum sample. **Materials Science & Engineering C**, v. 61, p. 599–607, 2016.

SACARA, A. M.; CRISTEA, C.; MURESAN, L. M. Electrochemical detection of Malachite Green using glassy carbon electrodes modified with CeO₂ nanoparticles and Nafion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 792, p. 23–30, 2017.

SADEGH, H. et al. Synthesis of MWCNT-COOH-Cysteamine composite and its application for dye removal. **Journal of Molecular Liquids**, v. 215, p. 221–228, 2016.

SALAVAGIONE, H. J. et al. Chemical sensors based on polymer composites with carbon nanotubes and graphene: the role of the polymer. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 35, p. 14289–14328, 2014.

SAMBASEVAM, K. et al. Synthesis and characterization of the inclusion complex of β -cyclodextrin and azomethine. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n. 2, p. 3671–3682, 2013.

SANIP, S. M. et al. Preparation and characteristics of functionalized multiwalled carbon nanotubes in polyimide mixed matrix membrane. **Nano**, v. 05, n. 04, p. 195–202, 2010.

SANIP, S. M. et al. Gas separation properties of functionalized carbon nanotubes mixed matrix membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 78, n. 2, p. 208–213, 2011.

SANKAL, S.; KAYNAK, C. Using various techniques to characterize oxidative functionalized and aminosilanized carbon nanotubes for polyamide matrix. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 32, p. 75–86, 2013.

SCHEIBE, B.; BOROWIAK-PALEN, E.; KALENCZUK, R. J. Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes — preparation and characterization. **Materials Characterization**, v. 61, n. 2, p. 185–191, 2010.

SCHMITT, G.; RIBEIRO, A. **Brasil tem recorde nas apreensões de cocaína em**

2018. Disponível em: <<https://oglobo.globo.com/brasil/brasil-tem-recorde-nas-apreensoes-de-cocaina-em-2018-23309144>>. Acesso em: 1 maio. 2019.

SCOTT, L. J. Specific field test for cocaine. **Microgram**, v. 6, p. 179–181, 1973.

SHANTI, C. M.; LUCAS, C. E. Cocaine and the critical care challenge. **Critical Care Medicine**, v. 31, p. 1851–1859, 2003.

SHAO, D. et al. Removal of 4,4'-dichlorinated biphenyl from aqueous solution using methyl methacrylate grafted multiwalled carbon nanotubes. **Chemosphere**, v. 82, n. 5, p. 751–758, 2011.

SHEN, Q.; WANG, X. Simultaneous determination of adenine, guanine and thymine based on β -cyclodextrin/MWNTs modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 632, n. 1–2, p. 149–153, 2009.

SILVA, T. G. et al. Simple and sensitive paper-based device coupling electrochemical sample pretreatment and colorimetric detection. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 10, p. 5145–5151, 2016.

SILVA, T. G.; SALLES, M. O.; PAIXÃO, T. R. L. C. Investigação do uso de eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio para detecção de procaína. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 85–90, 2015.

SMOLINSKA-KEMPISTY, K. et al. New potentiometric sensor based on molecularly imprinted nanoparticles for cocaine detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 96, p. 49–54, 2017.

SPITALSKY, Z. et al. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 3, p. 357–401, 2010.

SUN, Y.-P. et al. Functionalized carbon nanotubes: properties and applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1096–1104, 2002.

SUQUILA, F. A. C.; DE OLIVEIRA, L. L. G.; TARLEY, C. R. T. Restricted access copper imprinted poly(allylthiourea): The role of hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and bovine serum albumin (BSA) on the sorptive performance of imprinted polymer. **Chemical Engineering Journal**, v. 350, p. 714–728, 2018.

SWGDRUG. Scientific Working Group for the analysis of seized drugs (SWGDRUG) recommendations. 2016.

TAKITANE, J. et al. Determination of cocaine, metabolites and a crack cocaine biomarker in whole blood by liquid–liquid extraction and UHPLC–MS/MS. **Forensic Science International**, v. 289, p. 165–174, 2018.

TARLEY, C. R. T. et al. Highly improved sensitivity of TS-FF-AAS for Cd(II) determination at ng L⁻¹ levels using a simple flow injection minicolumn preconcentration system with multiwall carbon nanotubes. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, n. 11, p. 1305–1313, 2006.

TARLEY, C. R. T. et al. Study on the performance of micro-flow injection preconcentration method on-line coupled to thermospray flame furnace AAS using MWCNTs wrapped with polyvinylpyridine nanocomposites as adsorbent. **RSC Advances**, v. 7, n. 31, p. 19296–19304, 2017.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 13, p. 1899–1912, 2001.

TOBIN, M. C. Laser Raman Spectra of Polymethacrylic Acid. **The Journal of Chemical Physics**, v. 50, n. 10, p. 4551–4554, 1969.

TROJANOWICZ, M. Analytical applications of carbon nanotubes: a review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 5, p. 480–489, 2006.

TSUMURA, Y.; MITOME, T.; KIMOTO, S. False positives and false negatives with a cocaine-specific field test and modification of test protocol to reduce false decision. **Forensic Science International**, v. 155, p. 158–164, 2005.

VAN BENSCHOTEN, J. J. et al. Cyclic voltammetry experiment. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 9, p. 772, 1983.

VANO-HERRERA, K.; MISIUN, A.; VOGT, C. Preparation and characterization of poly(lactic acid)/poly(methyl methacrylate) blend tablets for application in quantitative analysis by micro Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 46, n. 2, p. 273–279, 2015.

VENTURINI, C. DE G. et al. Propriedades e aplicações recentes das ciclodextrinas. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 360–368, 2008.

VIDAL, J. C. et al. A Multi-electrochemical Competitive Immunosensor for Sensitive Cocaine Determination in Biological Samples. **Electroanalysis**, v. 28, n. 4, p. 685–694, 2016.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. Second ed. New York: Wiley-VCH, 2000.

WANG, J. et al. Physicochemical and release characterisation of garlic oil- β -cyclodextrin inclusion complexes. **Food Chemistry**, v. 127, n. 4, p. 1680–1685, 2011.

WANG, S. et al. β -cyclodextrin functionalized graphene oxide: an efficient and recyclable adsorbent for the removal of dye pollutants. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 9, n. 1, p. 77–83, 2015.

WILDGOOSE, G. G. et al. Chemically modified carbon nanotubes for use in electroanalysis. **Microchim Acta**, v. 152, p. 187–214, 2006.

WILSON, L. D.; MOHAMED, M. H.; HEADLEY, J. V. Surface area and pore structure properties of urethane-based copolymers containing β -cyclodextrin. **Journal of**

Colloid and Interface Science, v. 357, n. 1, p. 215–222, 2011.

WORLD DRUG REPORT. **Analysis of drug markets - Opiates, cocaine, cannabis, synthetic drugs**. Disponível em: <<https://www.unodc.org/wdr2018>>. Acesso em: 4 maio. 2019.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Who expert committee on drug dependence**. Geneva, 1969.

YANG, Y. et al. Molecularly imprinted polymer using beta-cyclodextrin as functional monomer for the efficient recognition of bilirubin. **Analytica Chimica Acta**, v. 606, n. 1, p. 92–7, 2008.

YANG, Z. et al. Efficient oxidation of cinnamon oil to natural benzaldehyde over β -cyclodextrin-functionalized MWCNTs. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 12, p. 2086–2097, 2016.

YILDIRIM, T. et al. Uptake of retinoic acid-modified PMMA nanoparticles in LX-2 and liver tissue by Raman imaging and intravital microscopy. **Macromolecular Bioscience**, v. 17, n. 10, p. 1700064, 2017.

YU, J.-G. et al. Preparation and characterization of soluble methyl- β -cyclodextrin functionalized single-walled carbon nanotubes. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 40, n. 3, p. 689–692, 2008.

YU, Z. et al. Attached β -cyclodextrin/ γ -(2,3-epoxypropoxy) propyl trimethoxysilane to graphene oxide and its application in copper removal. **Water Science and Technology**, v. 75, n. 10, p. 2403–2411, 2017.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact angle and wetting properties. In: **Surface Science Techniques**, p. 3–34, 2013.

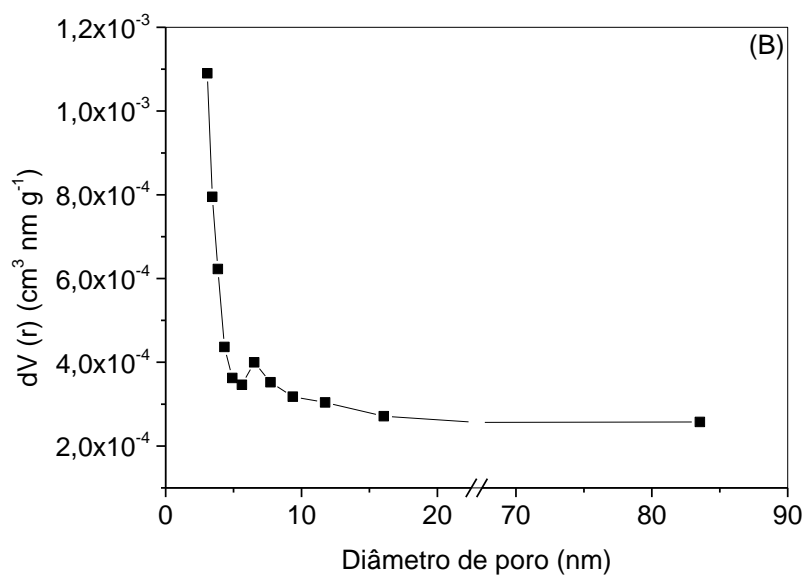
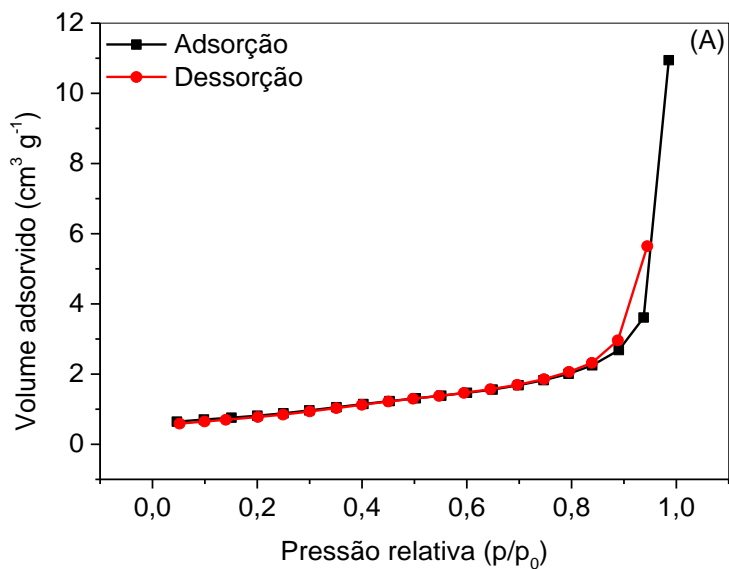
ZAINE, I. S. et al. Study on dispersion and characterization of functionalized MWCNTs prepared by wet oxidation. **Applied Mechanics and Materials**, v. 661, p. 8–13, 2014.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.

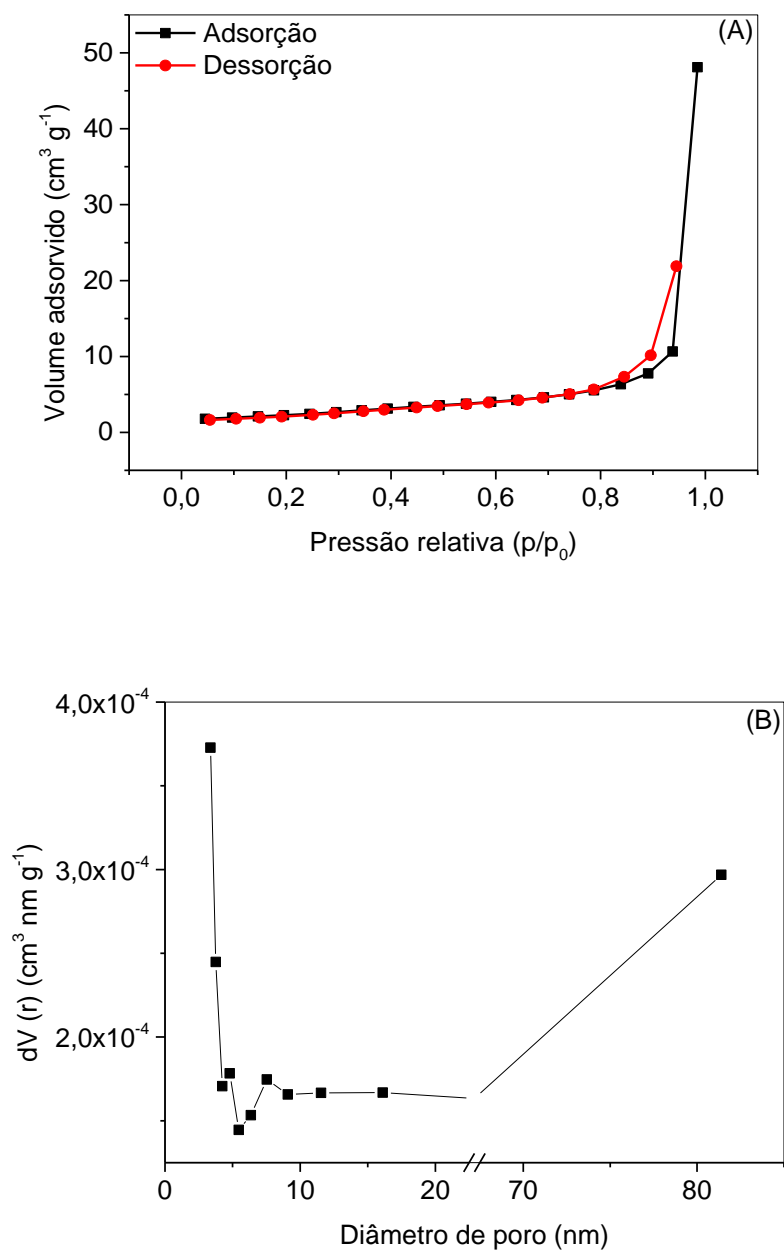
ZDRAVKOV, B. et al. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. **Open Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 385–395, 2007.

MATERIAL SUPLEMENTAR

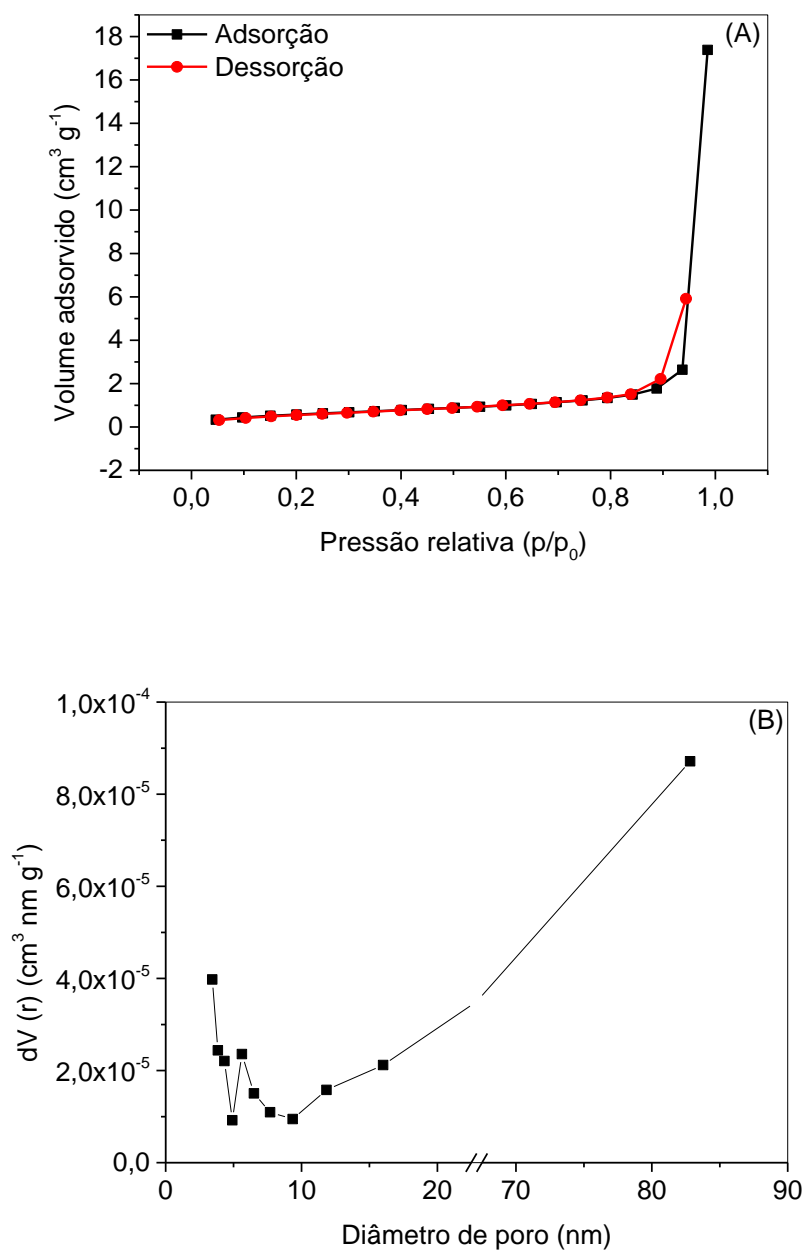
S1. (A) Isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio e (B) distribuição do tamanho de poros BJH para o MWCNT.



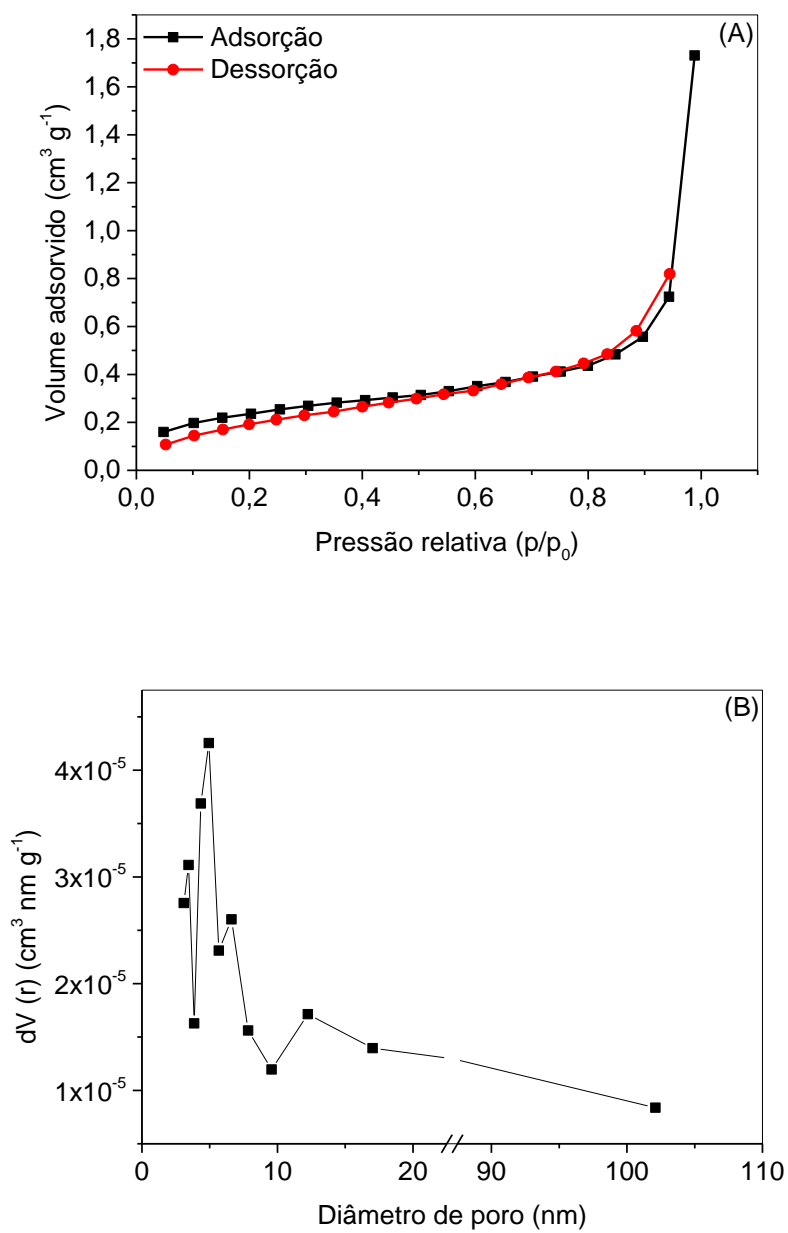
S2. (A) Isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio e (B) distribuição do tamanho de poros BJH para o MWCNT-OXI.



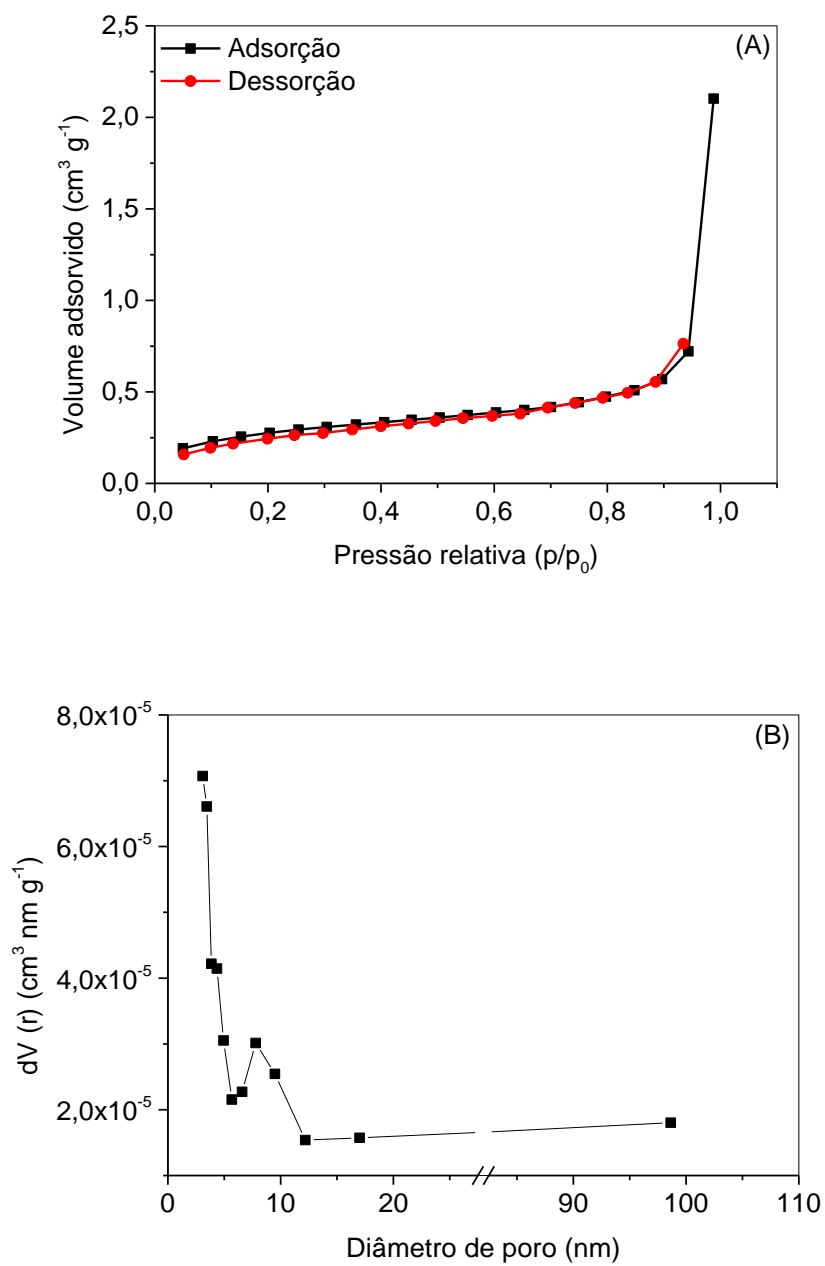
S3. (A) Isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio e (B) distribuição do tamanho de poros BJH para o MWCNTf.



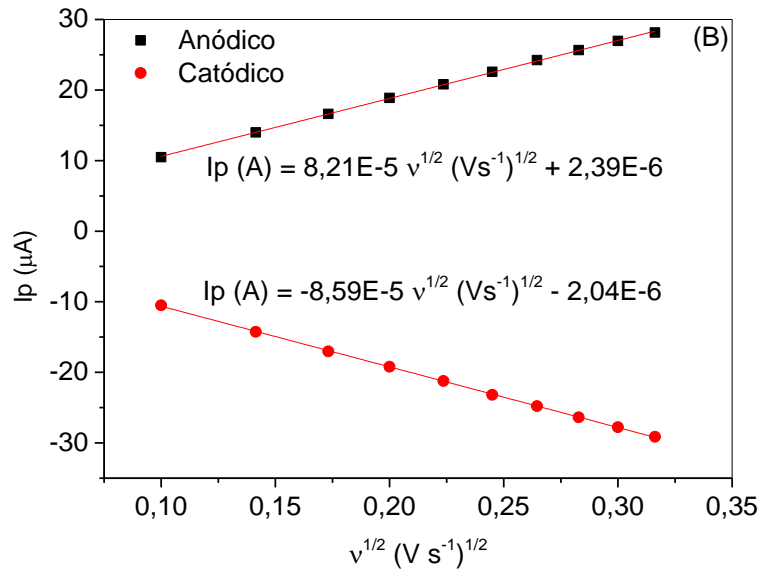
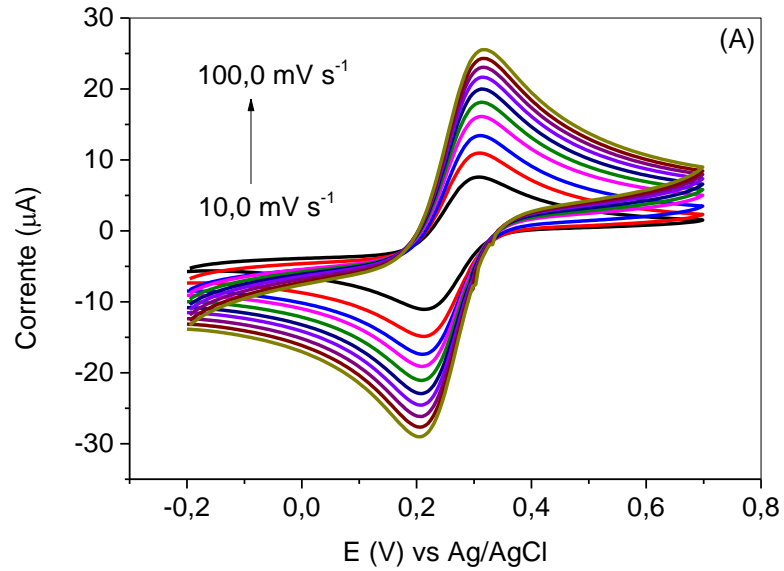
S4. (A) Isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio e (B) distribuição do tamanho de poros BJH para o polímero.



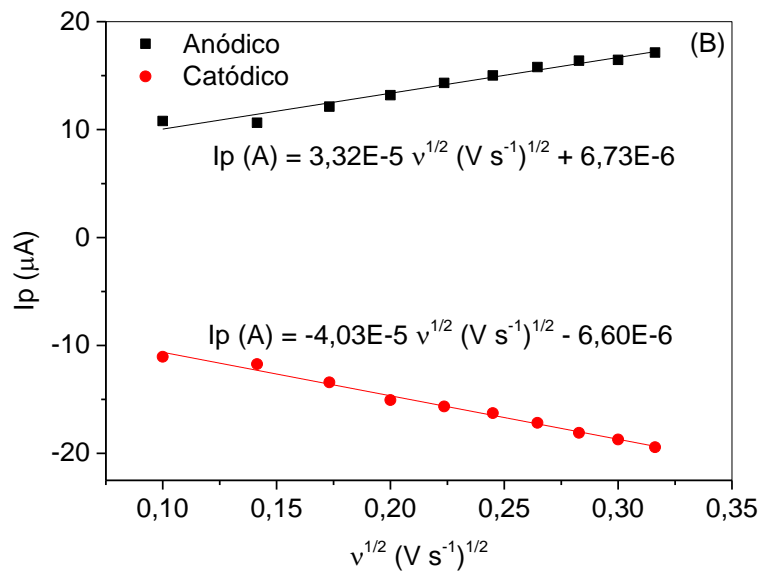
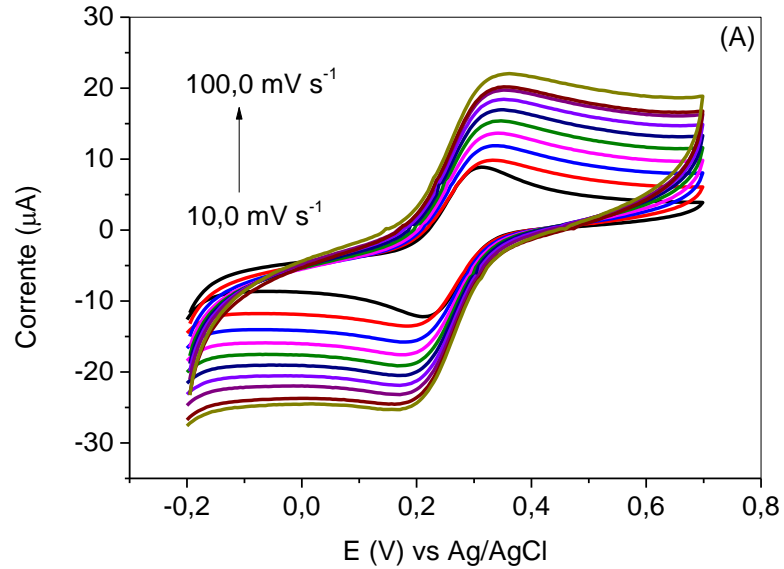
S5. (A) Isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio e (B) distribuição do tamanho de poros BJH para o poli(MAA)/MWCNT/ β -CD.



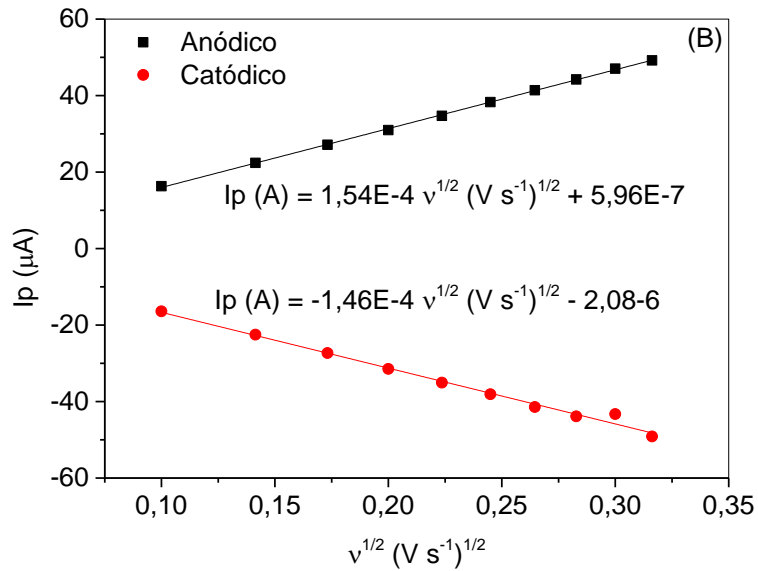
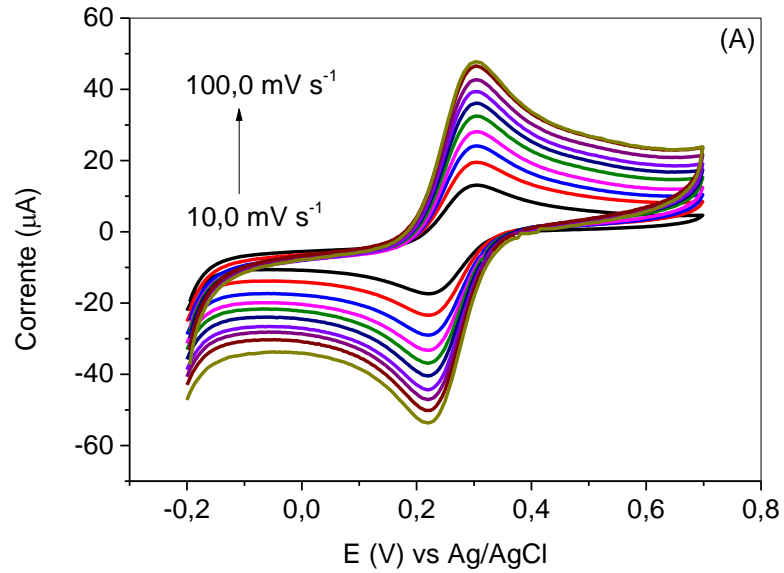
S6. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para ECV em diferentes velocidades de varredura de potencial (10,0 – 100,0 mV s^{-1}). Condições voltamétricas: $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5,0 mmol L^{-1} em KCl 1,0 mol L^{-1} . (B) Relação linear obtida pela corrente de pico (A) pela raiz quadrada da velocidade de varredura (V s^{-1}).



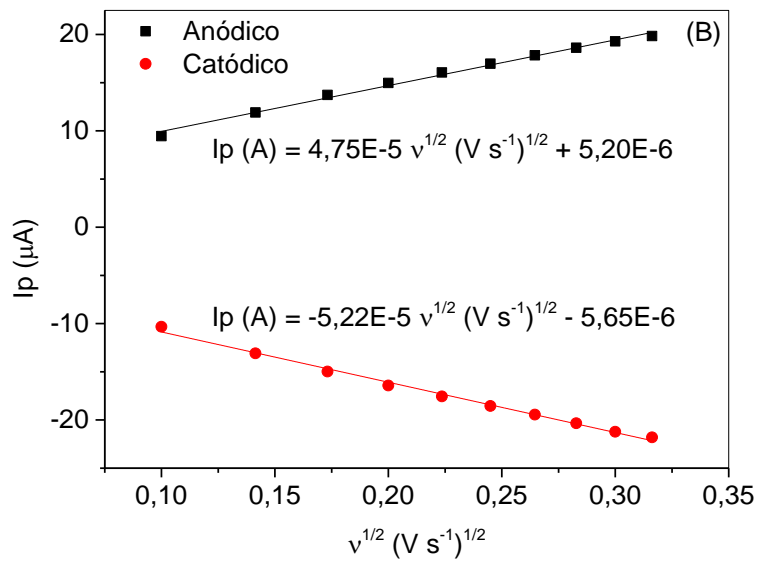
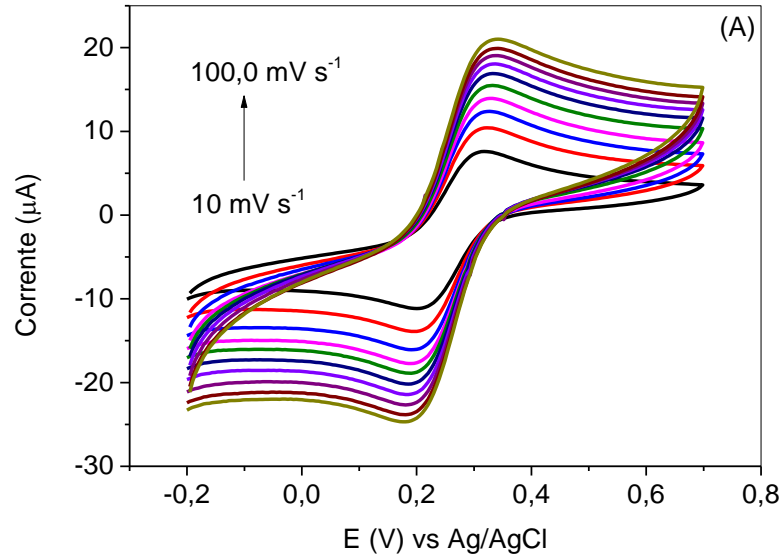
S7. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para ECV modificado com MWCNT em diferentes velocidades de varredura de potencial (10,0 – 100,0 mV s^{-1}). Condições voltamétricas: $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5,0 mmol L^{-1} em KCl 1,0 mol L^{-1} . (B) Relação linear obtida pela corrente de pico (A) pela raiz quadrada da velocidade de varredura (V s^{-1}).



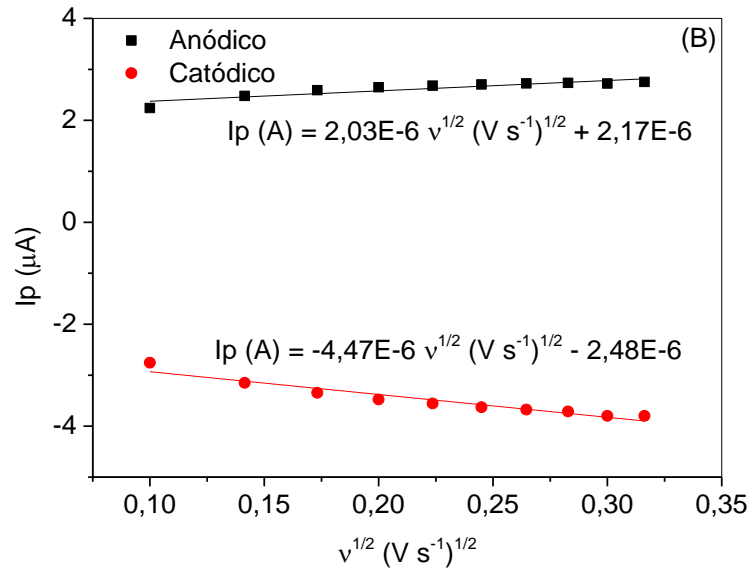
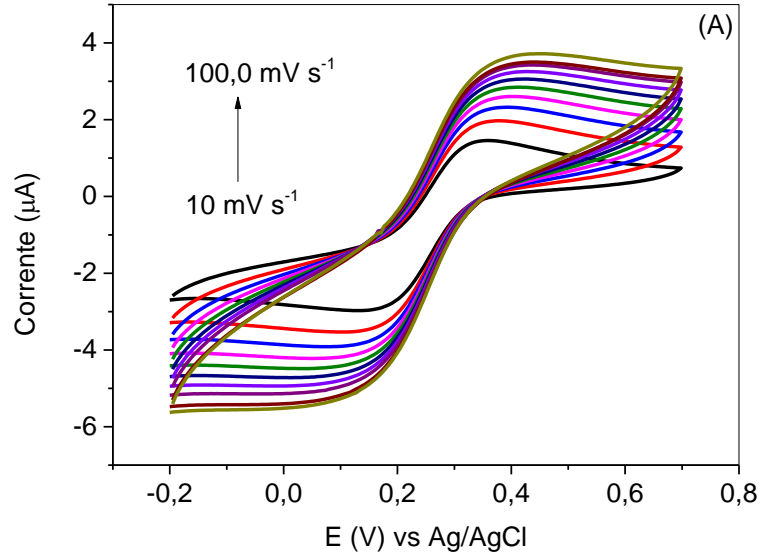
S8. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para ECV modificado com MWCNT-OXI em diferentes velocidades de varredura de potencial (10,0 – 100,0 mV s^{-1}). Condições voltamétricas: $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5,0 mmol L^{-1} em KCl 1,0 mol L^{-1} . (B) Relação linear obtida pela corrente de pico (A) pela raiz quadrada da velocidade de varredura (V s^{-1}).



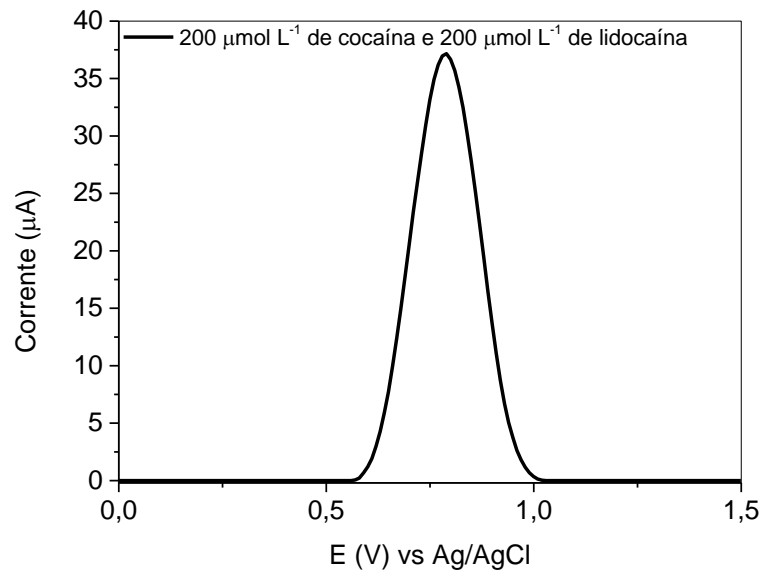
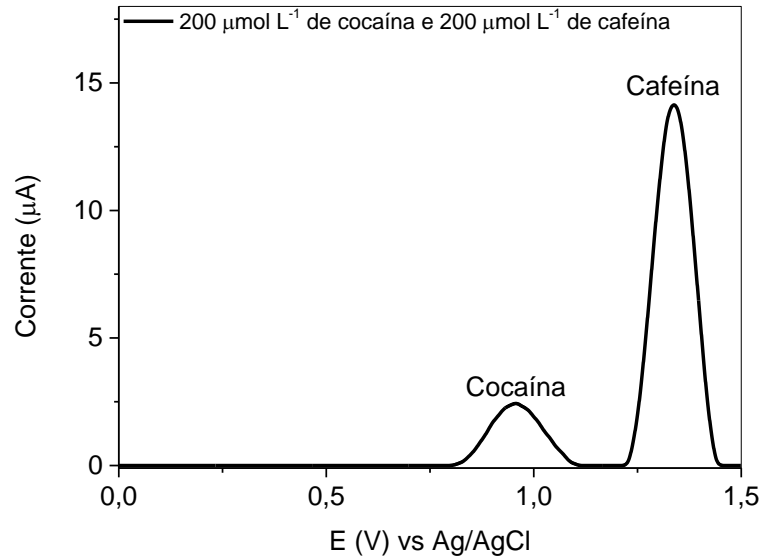
S9. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para ECV modificado com MWCNTf em diferentes velocidades de varredura de potencial (10,0 – 100,0 mV s^{-1}). Condições voltamétricas: $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5,0 mmol L^{-1} em KCl 1,0 mol L^{-1} . (B) Relação linear obtida pela corrente de pico (A) pela raiz quadrada da velocidade de varredura (V s^{-1}).

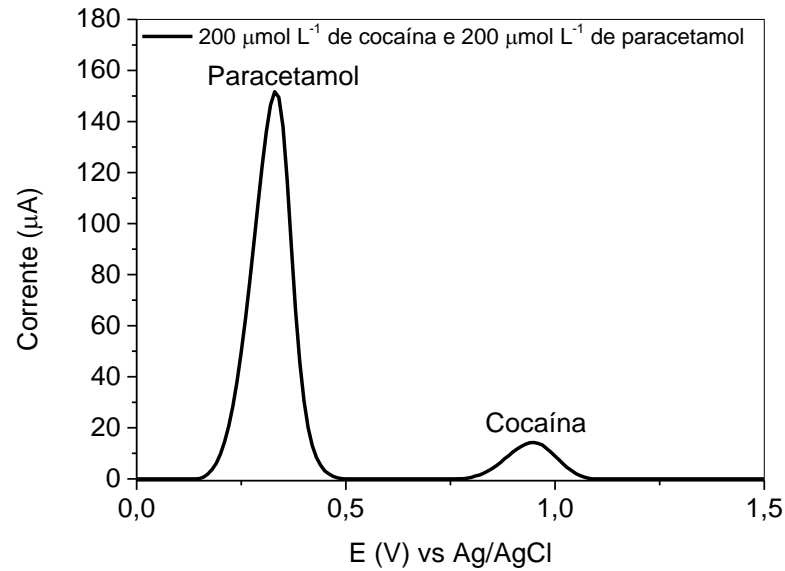
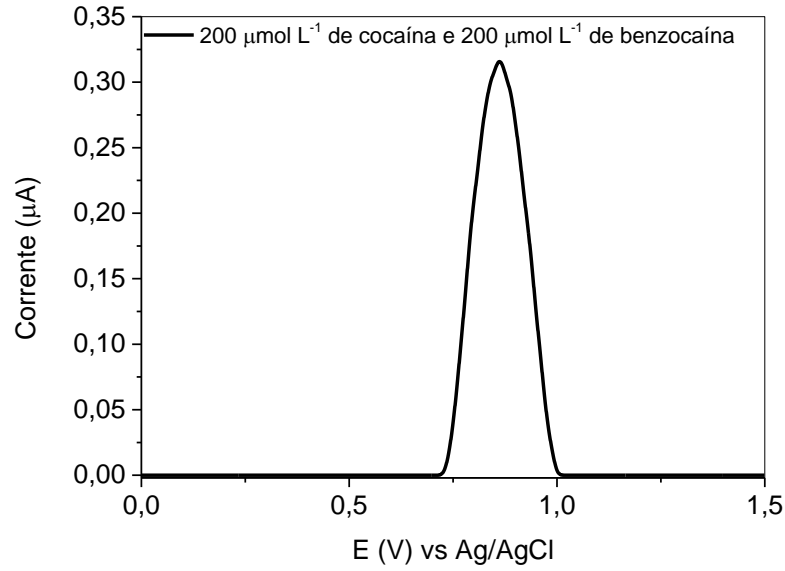
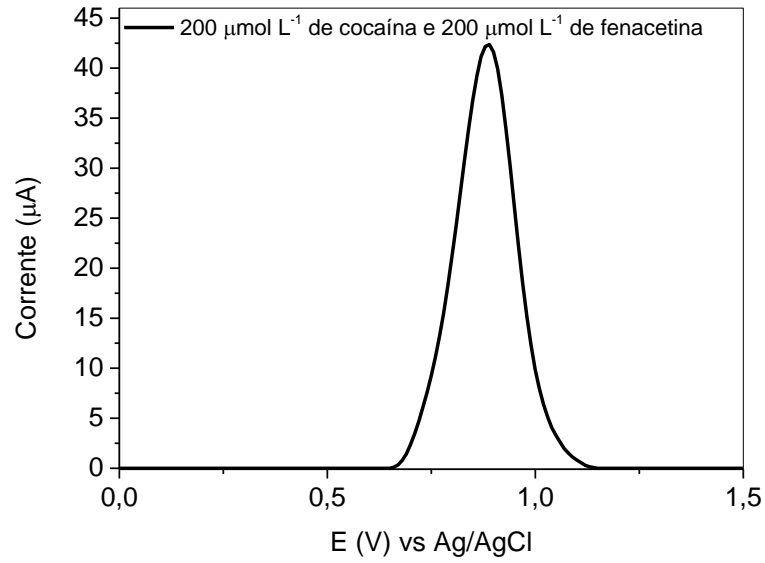


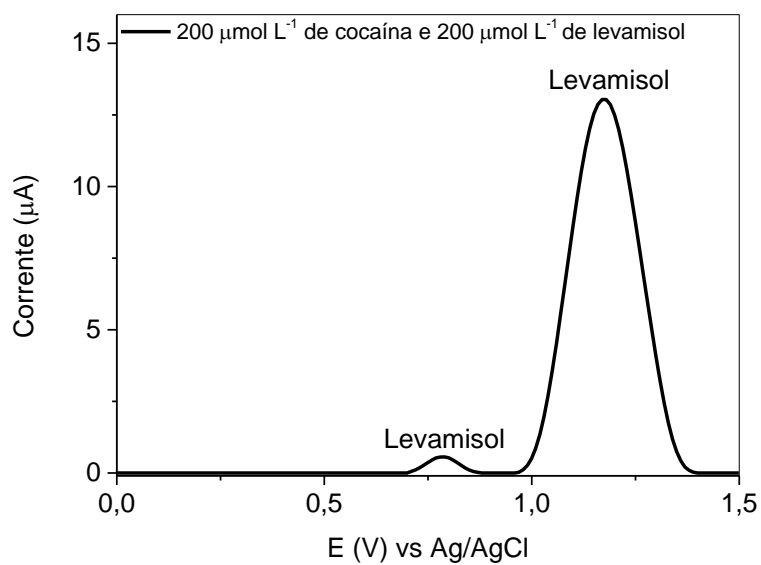
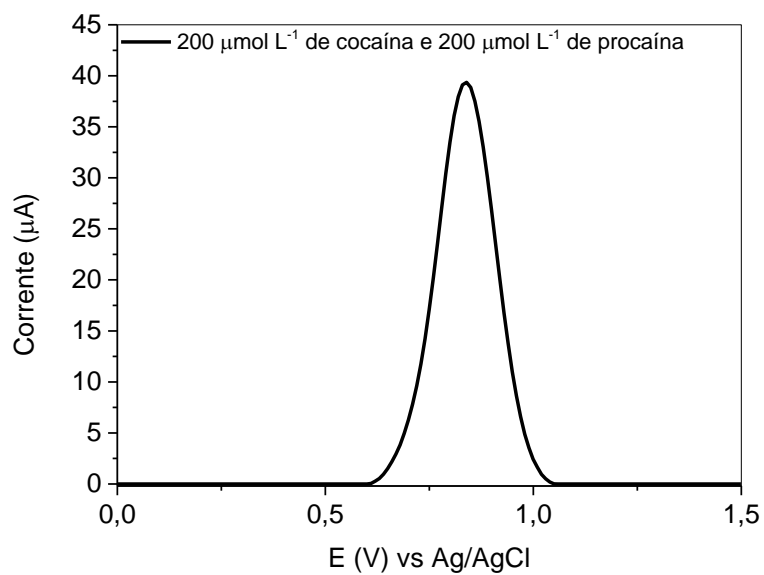
S10. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para ECV modificado com polímero em diferentes velocidades de varredura de potencial (10,0 – 100,0 mV s^{-1}). Condições voltamétricas: $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5,0 mmol L^{-1} em KCl 1,0 mol L^{-1} . (B) Relação linear obtida pela corrente de pico (A) pela raiz quadrada da velocidade de varredura (V s^{-1}).



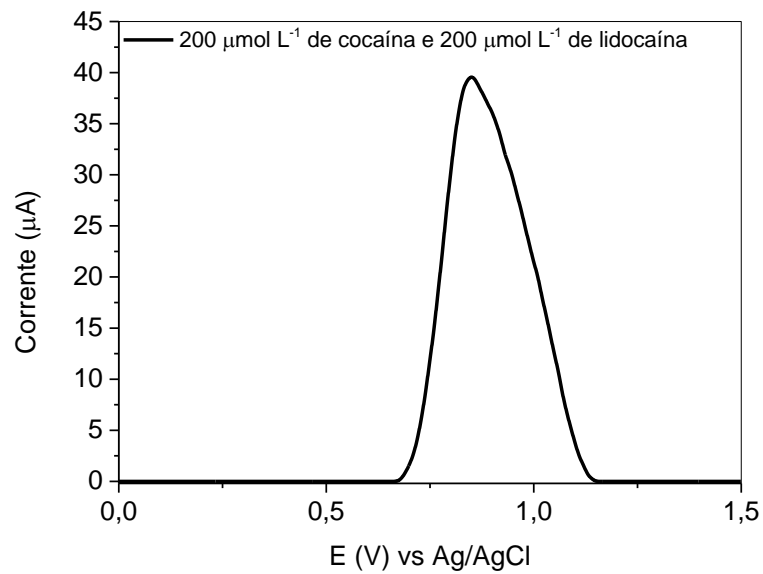
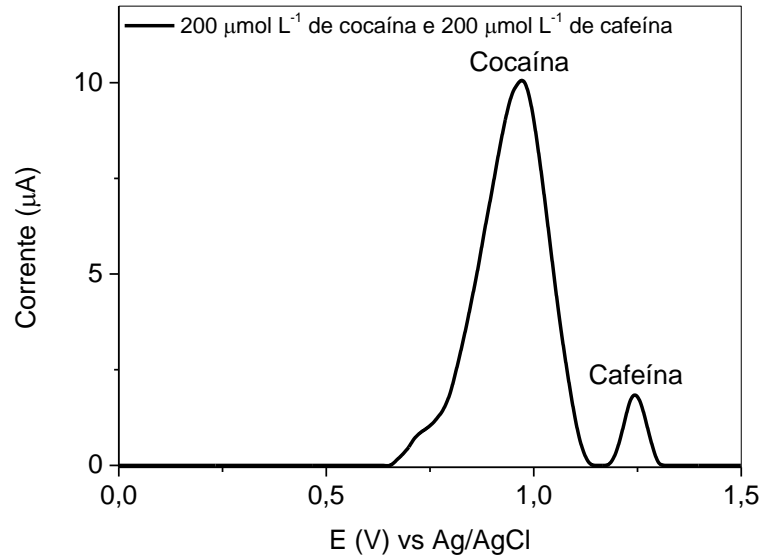
S11. Voltamogramas de pulso diferencial de cocaína na presença dos interferentes (200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ /200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, cocaína:interferente) para o ECV. Condições voltamétricas: tampão BR 0,1 mol L^{-1} em pH 7,0.

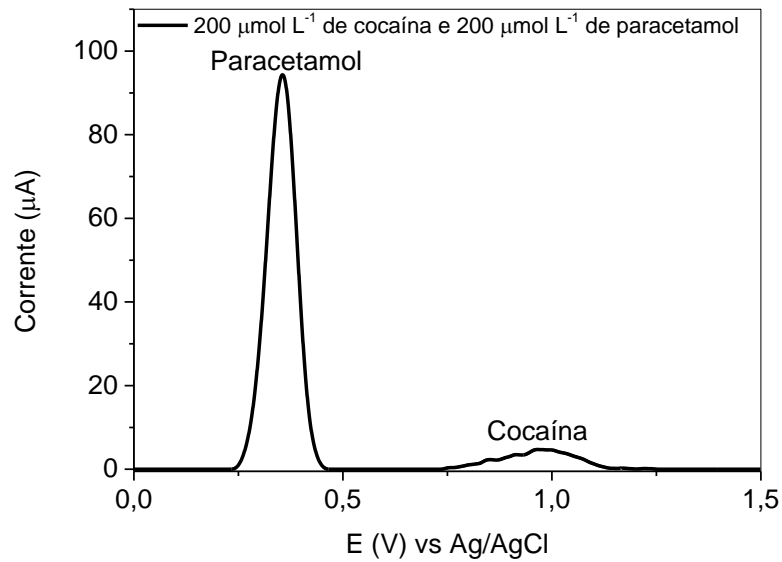
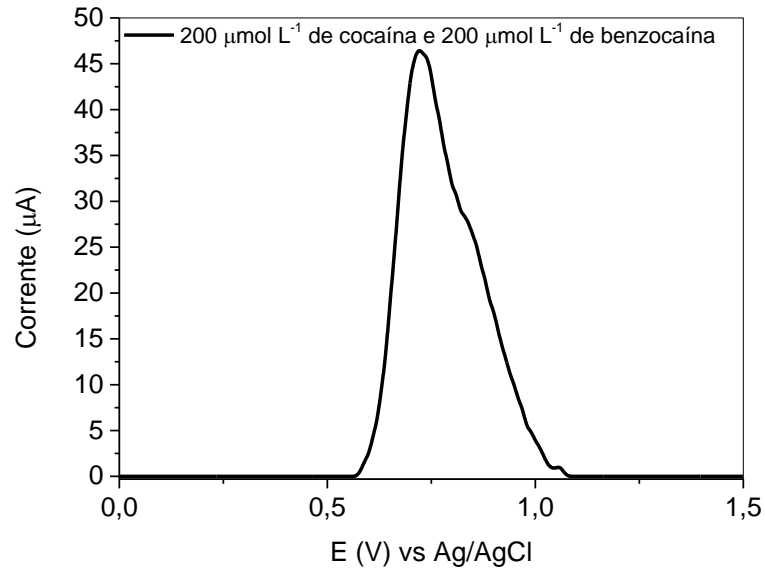
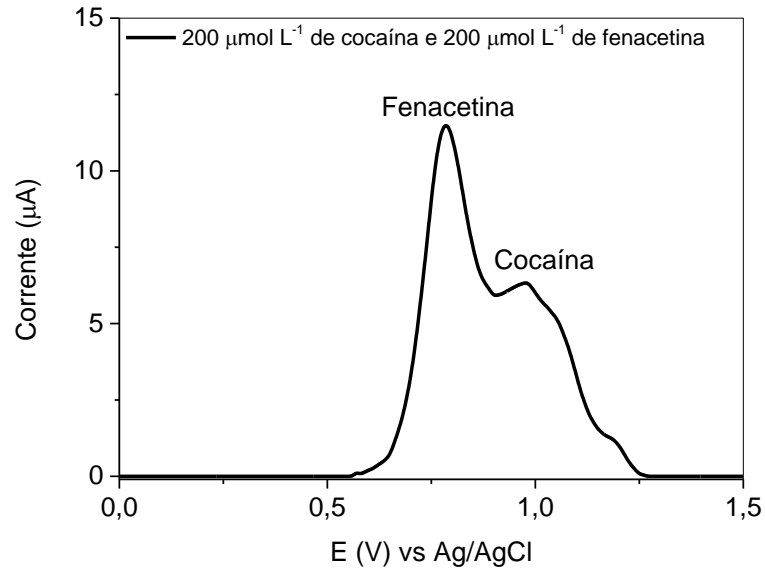


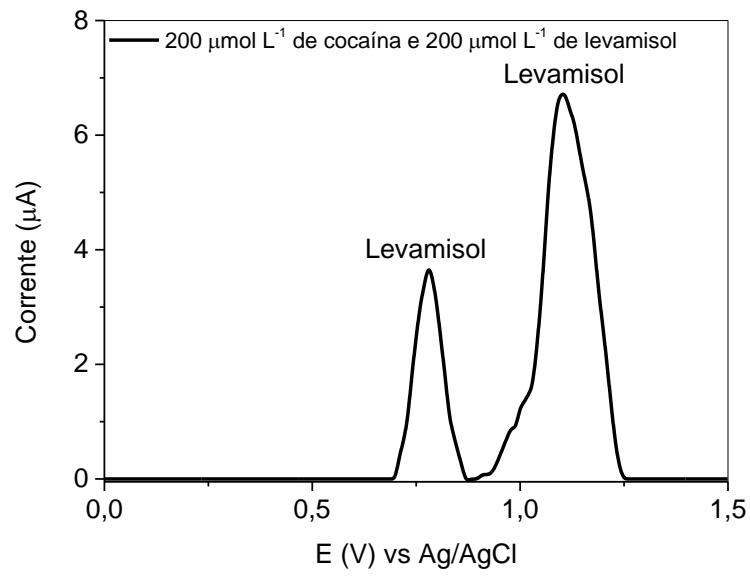
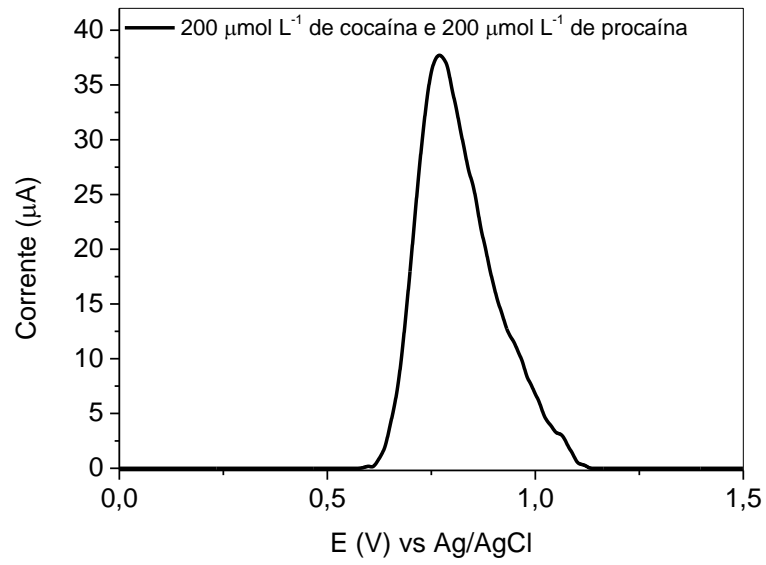




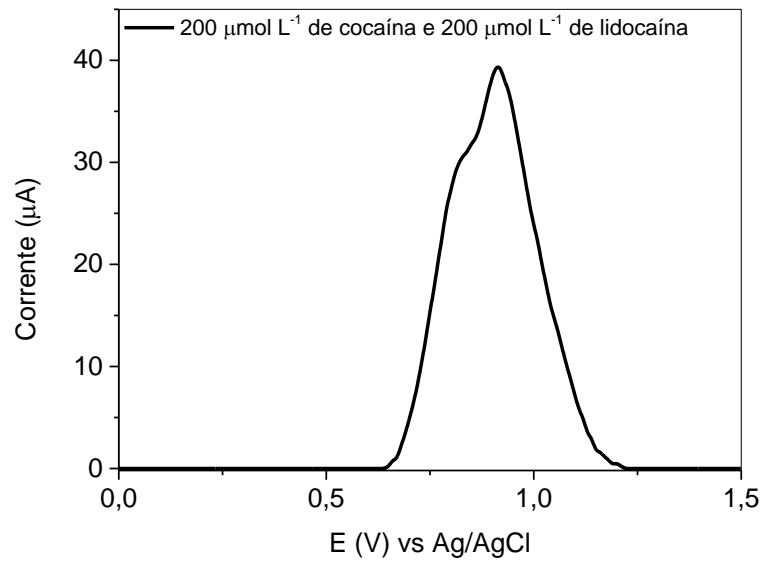
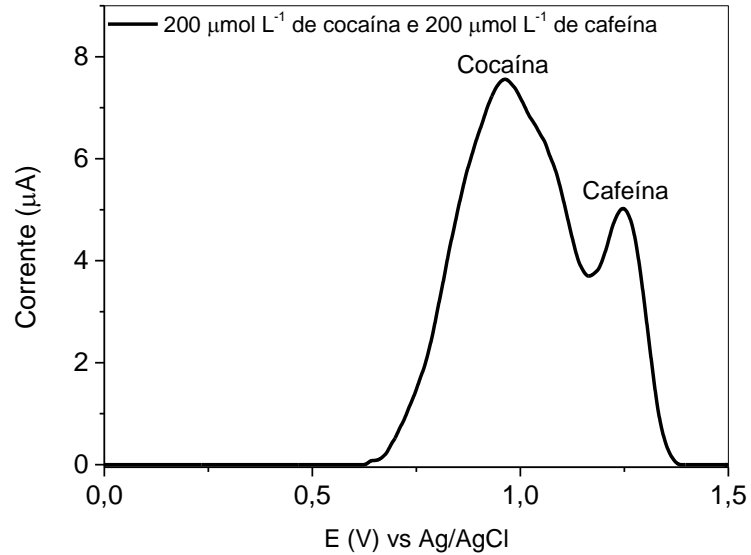
S12. Voltamogramas de pulso diferencial de cocaína na presença dos interferentes (200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ /200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, cocaína:interferente) para o ECV modificado com MWCNT. Condições voltamétricas: tampão BR 0,1 mol L^{-1} em pH 7,0.

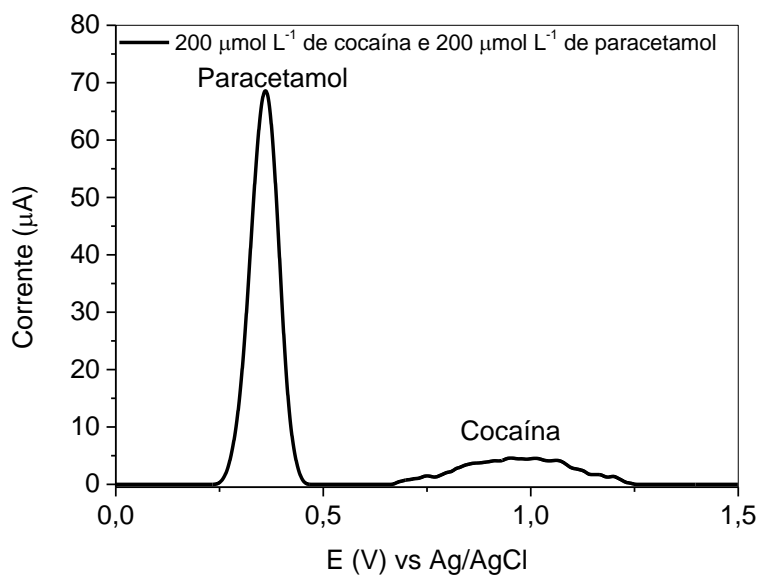
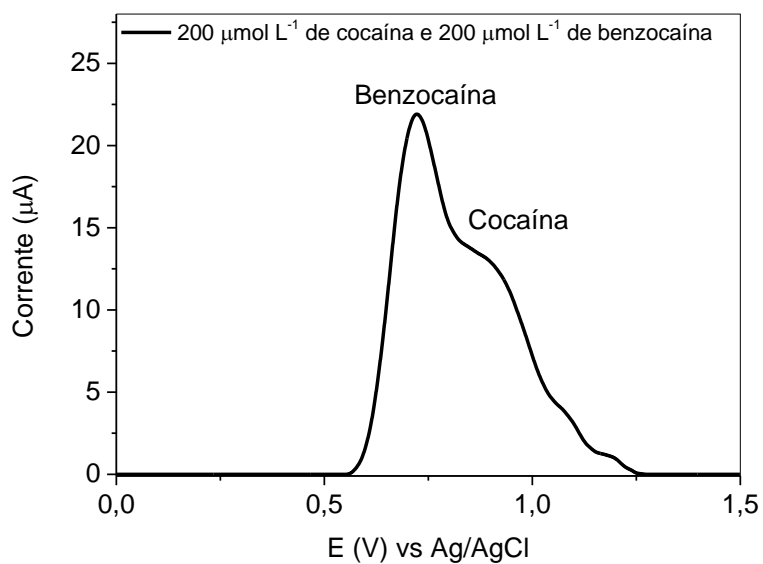
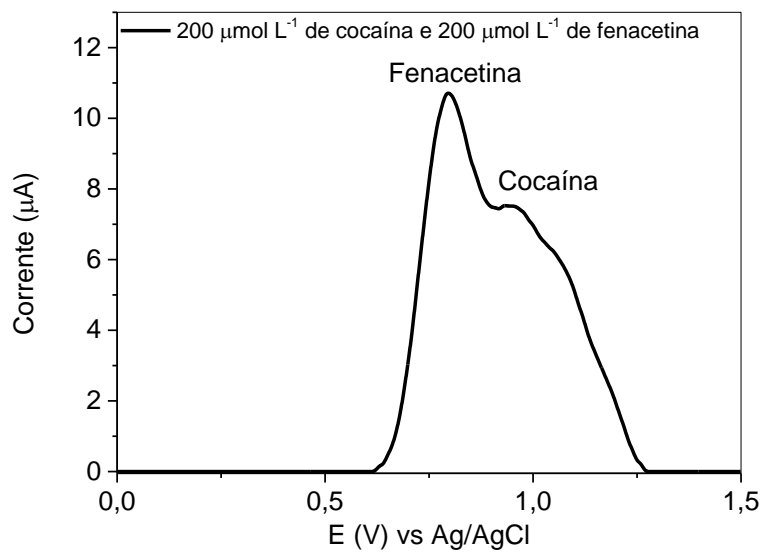


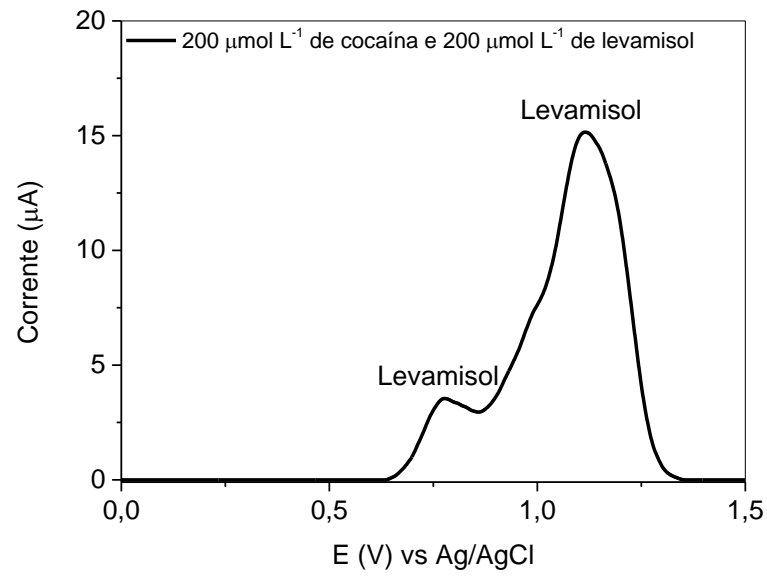
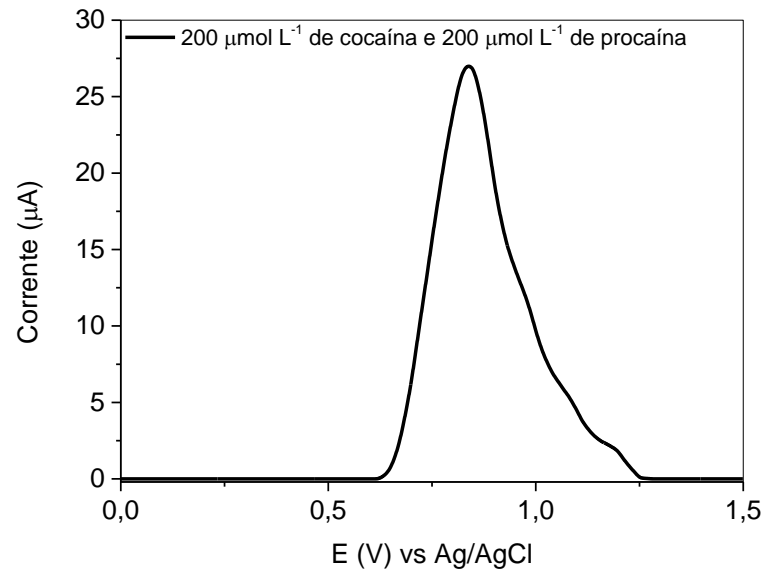




S13. Voltamogramas de pulso diferencial de cocaína na presença dos interferentes (200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ /200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, cocaína:interferente) para o ECV modificado com MWCNT-OXI. Condições voltamétricas: tampão BR 0,1 mol L^{-1} em pH 7,0.







S14. Voltamogramas de pulso diferencial de cocaína na presença dos interferentes (200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ /200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, cocaína:interferente) para o ECV modificado com MWCNTf. Condições voltamétricas: tampão BR 0,1 mol L^{-1} em pH 7,0.

