



Aplicação de machine learning e eletroanalítica na identificação de adulterantes em bebidas

Caio F. Nascimento^{1*}(G), Beatriz R. Martins(PG)¹, Guilherme F. Simão²(PQ), Raquel G. Rocha (PQ)¹, Eduardo M. Richter¹ (PQ), Rodrigo A. A. Muñoz¹ (PQ)

¹ Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Av. João Naves de Ávila 2121, Santa Mônica, Uberlândia, MG, Brasil.

² Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais - Grão Direto Agronegócios Ltda, Avenida Santos Dumont 950 - Sao Sebastiao, Uberaba - MG, Brasil.

*E-mail: caio.fernandes@ufu.br

RESUMO

Este trabalho investiga a aplicação de machine learning combinadas com métodos eletroanalíticos para a detecção de drogas em bebidas. Um modelo de regressão logística foi treinado utilizando dados de voltametria, visando classificar amostras contaminadas e não contaminadas com base na presença de grupos funcionais característicos. Os voltamogramas foram obtidos usando um eletrodo descartável e de baixo custo, folha de grafite. Antes de utilizar a folha de grafite como eletrodo de trabalho, o material foi submetido a um rápido tratamento eletroquímico, através da aplicação de um potencial de +5,0 V (vs. Ag|AgCl|KCl_(sat.)) por 10 s, usando 0,5 mol L⁻¹ NaOH como eletrólito suporte, empregando o bromazepam como analito modelo. Os resultados demonstraram uma precisão de classificação de aproximadamente 96%, indicando a eficácia do método proposto. No entanto, futuros estudos devem incluir a validação com outras classes de drogas e a otimização do modelo para maior robustez.

Palavras-chave: eletroquímica; machine learning; regressão logística; voltametria cíclica, sensor eletroquímico.

Introdução

A adulteração de bebidas com substâncias psicoativas, conhecida como drink spiking ou popularmente "Boa Noite Cinderela", é uma prática criminosa que consiste na adição clandestina de agentes sedativos ou psicotrópicos em bebidas alcoólicas ou não alcoólicas. Essa ação tem como finalidade induzir estados de incapacitação física e cognitiva nas vítimas, facilitando a ocorrência de crimes como roubo, abuso sexual e outros delitos. Os efeitos dessas substâncias incluem sedação profunda, desorientação, amnésia anterógrada e comprometimento motor, aumentando significativamente a vulnerabilidade dos indivíduos afetados. Diante desse cenário, métodos eletroanalíticos vêm sendo explorados no âmbito forense para a detecção rápida e sensível de adulterantes em bebidas. Assim, este trabalho propõe o desenvolvimento de um modelo de classificação baseado em técnicas de machine learning [1], acoplado a sistemas eletroquímicos, com o objetivo de simplificar a análise e fornecer respostas rápidas e precisas para a identificação de drogas utilizadas nesse tipo de crime.

Experimental

Preparação das amostras

Foram coletadas alíquotas de 100ml de cada bebida analisada. Para as bebidas gaseificadas, realizou-se tratamento prévio em banho ultrassônico (5min, 25kHz) para remoção de gases dissolvidos, visando evitar interferências nas análises voltamétricas.

Seleção do analito padrão

Como composto modelo da classe dos benzodiazepínicos, selecionou-se o bromazepam na concentração de 10 mmol.L⁻¹. Esta escolha baseou-se na sua relevância forense em casos reportados de adulteração de bebidas.

Dados eletroquímicos

A folha de grafite, material simples, flexível e de baixo custo, foi utilizado como eletrodo de trabalho. Um fio de platina e um eletrodo de Ag|AgCl saturado com solução de KCl foi usado como eletrodo auxiliar e referência, respectivamente. Uma célula obtida por impressão 3D de volume de 10 mL desenvolvida por Cardoso et al[2]. Antes das análises, a folha de grafite foi submetida a um tratamento eletroquímico em meio básico (0,5 mol L⁻¹ NaOH), aplicando um potencial de +5,0 V (vs. Ag|AgCl|KCl_(sat.)) por 10 s, como proposto por Marra et al [3] delimitado em uma área de 6,25 mm². As amostras foram avaliadas diretamente, sem qualquer tipo de diluição utilizando voltametria cíclica (CV), numa faixa de trabalho de +1,2 V e -1,2 V.

Aquisição de dados voltamétricos

Foram realizadas voltametrias cíclicas (faixa de potencial: -1,2 a +1,2 V vs. Ag/AgCl, taxa de varredura: 50 mV s⁻¹) para caracterização eletroquímica das amostras. As amostras foram classificadas em positivas (quando na presença do analito alvo - bromazepam 10 mmol.L⁻¹) e negativas (sem adição do princípio ativo).

Processamento dos dados

Depois de coletados e separados em positivos e negativos [4], os ciclos são separados e cálculos como área geométrica, altura do voltamograma (capacitividade), corrente média das amostras (relação entre as correntes anódicas ou catódicas variando com a classificação da amostra), pico máximo e mínimo (definem a magnitude da corrente anódica e catódica). Essa etapa tem como função aumentar os dados e explorar correlações como demonstrado pela figura 1.

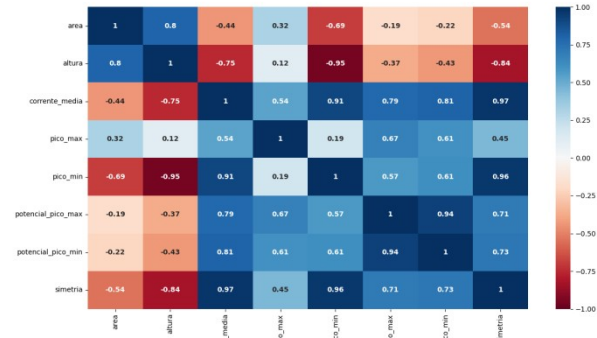


Figura 1: Mapa de correlação das variáveis

Validação e implementação

Em seguida os dados são divididos em dois conjuntos, o de treino e o de teste, o conjunto de treino é usado para “ensinar” o modelo e o conjunto de teste para validar, de modo a medir a acurácia de erros e acertos. Após isso o modelo é exportado é pode ser usado para classificação [5].

Resultados e Discussão

Primeiramente, foram coletados CVs das bebidas na ausência e presença da droga de abuso, sem qualquer diluição prévia, no intuito de obter dados para treinar o modelo proposto. Por exemplo, a Figura 2 a qual apresenta CVs obtidos para a amostra de vinho sem o analito de interesse (linha preta) e na presença do analito de interesse (linha vermelha), toda alteração no perfil é usada no modelo de classificação, ou seja, ambos os processos redox apresentados na Figura 2 são utilizados na detecção da droga de abuso.

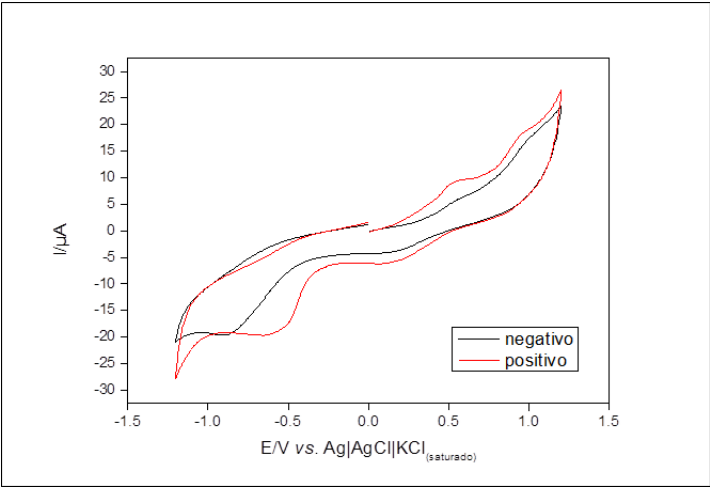


Figura 2: Os quintos voltamogramas cíclicos obtidos na presença e na ausência de 10 mmol L⁻¹ de benzodiazepínico. Condições experimentais: eletrólito: vinho não diluição; Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹

Os testes preliminares de validação demonstraram a elevada eficácia do modelo desenvolvido para detecção de benzodiazepínicos em bebidas. Ao ser treinado com cinco tipos

comuns de bebidas — Red Bull, vodca, Heineken, gin tônica e vinho — e utilizando bromazepam como referência para o princípio ativo, o modelo alcançou uma acurácia média de 96% ± 1,6 detalhes na figura 3 com a matriz de confusão e acurácia por fold apresentada em 5 iterações. Este resultado sugere que a abordagem proposta possui potencial para aplicação em cenários reais de triagem forense, demonstrando a robustez do sistema em identificar a dopagem mesmo em diferentes matrizes, que podem ter composições complexas e variadas.

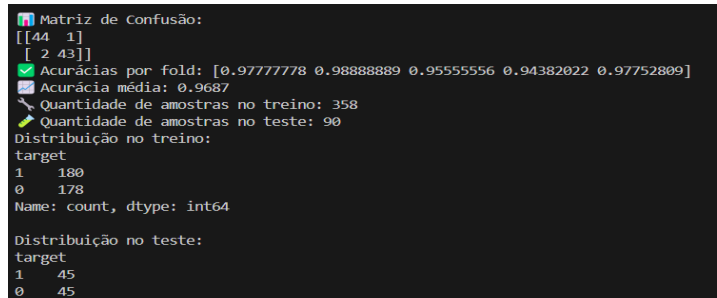


Figura 3: Resultados dos testes de acuracia

Conclusões

Os resultados deste estudo demonstram que o modelo de classificação baseado em voltametria cíclica acoplado a algoritmos de machine learning apresenta alta performance para a detecção de benzodiazepínicos em diferentes matrizes de bebidas, alcançando uma acurácia média de 96,0% ± 1,6%. O sistema mostrou-se robusto e confiável na identificação de diversos fármacos desta classe, incluindo bromazepam, midazolam, clonazepam e diazepam, mesmo frente à complexa variabilidade composicional das bebidas testadas - desde energéticos e destilados até fermentados e gaseificados. Estes achados evidenciam o grande potencial de aplicação desta abordagem como ferramenta analítica rápida e confiável no âmbito forense, podendo servir tanto para triagem inicial em laboratórios quanto para o desenvolvimento de dispositivos portáteis para detecção in loco.

Agradecimentos

Capes, Fapemig e Cnpq

Referências

H. Mozaffari, G. Ortega, H. Viltres, S. R. Ahmed, A. R. Rajabzadeh, and S. Srinivasan, “Using machine learning techniques for the classification of ultra-low concentrations of cannabis in biological fluids,” *Neural Comput Appl*, vol. 36, no. 31, pp. 19691–19705, Nov. 2024, doi: 10.1007/s00521-024-10263-6.

R. M. Cardoso *et al.*, “3D printing for electroanalysis: From multiuse electrochemical cells to sensors,” *Anal Chim Acta*, vol. 1033, pp. 49–57, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.aca.2018.06.021.

M. C. Marra, R. G. Rocha, M. M. C. Souza, E. M. Richter, and R. A. A. Muñoz, “Fast electrochemical treatment of graphite sheet flexible electrodes towards improved morphine detection in biological samples,” *Electrochim Acta*, vol. 521, p. 145894, May 2025, doi: 10.1016/j.electacta.2025.145894.

H. Chen, E. Kätelhön, and R. G. Compton, “Machine learning in fundamental electrochemistry: Recent advances and future opportunities,” *Curr Opin Electrochem*, vol. 38, p. 101214, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.coelec.2023.101214.

P. Puthongkham, S. Wirojsaengthong, and A. Suea-Ngam, “Machine learning and chemometrics for electrochemical sensors: moving forward to the future of analytical chemistry,” *Analyst*, vol. 146, no. 21, pp. 6351–6364, 2021, doi: 10.1039/D1AN01148K.