

Universidade Federal de Juiz de Fora  
Pós-Graduação em Química  
Mestrado em Química

Gustavo de Carvalho Silveira

**Utilização da espectroscopia Raman na identificação  
de drogas ilícitas em perícia criminal**

Juiz de Fora – MG

2013

1



# **Utilização da espectroscopia Raman na identificação de drogas ilícitas em perícia criminal**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração Físico-Química, como requisito

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Richard Michael Grazul

Juiz de Fora – MG

2013

Dedico este trabalho a minha mãe (*in memoriam*), que tanto se dedicou para que eu pudesse estudar e sempre comemorou muito com cada passo alcançado na imprescindível vida acadêmica.



## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador e ao meu co-orientador que além de me darem essa oportunidade, permitiram que eu trabalhasse com aquilo que gosto de fazer, tendo resultado direto no meu trabalho, unindo realmente o útil ao agradável. Esses dois anos foram os mais brilhantes de minha vida acadêmica.

A minha esposa Priscila pelo amor e incentivo.

Ao amigo e companheiro de trabalho Rogério Chinelato, responsável pelo laboratório de toxicologia da perícia de Juiz de Fora pela enorme colaboração fornecendo amostras e muita ciência.

Ao perito Rogério Lordeiro do Instituto de Criminalística em Belo Horizonte pelas amostras cedidas e a todos os colegas do IC: Mário, Pablo, Eduardo, Ivis, Karine, Cláudia, Paula, Paulo, Fred, Luciana.

Aos peritos federais Márcio Talhavini e Jorge Zacca do Instituto Nacional de Criminalística em Brasília pelos padrões cedidos e por possibilitar uma parceria de troca de informações e conhecimento.

Ao perito chefe da seção de Juiz de Fora Sérgio Bellas, por confiar neste trabalho dando todo apoio necessário, possibilitando trocas de horário e permitindo a realização de parceria entre as instituições.

Ao professor Marcone Leal pela contribuição em diversas áreas deste trabalho.

À professora Vanessa End pela orientação em todas as etapas deste estudo.

Ao professor Joel Rubim por ter cedido prontamente e gentilmente o espectrômetro da Universidade de Brasília. Apesar do rápido convívio, suas poucas palavras de ciência engrandeceram este trabalho.

Aos colegas do laboratório pela paciência e ajuda: Nelson, Harlem, Lenize, Regina, Flávia, Ana Luisa, Rafaela, Isabela, Tiago, Felipe e principalmente ao Betim e Gilson pelo apoio, colaboração e ensinamentos sobre espectroscopia.

A funcionária Simone pela ajuda.

A minha família por apoiar e incentivar meus estudos.

A Universidade Federal de Juiz de Fora.

## **LISTA DE FIGURAS**

<b>Figura 1:</b> Apreensão de cocaína em países da América do Sul, 2000-2010.....	22
<b>Figuras 2:</b> Pontos de entrada e saída da cocaína utilizadas pelo narcotráfico, pensando em território brasileiro.....	22
<b>Figura 3:</b> Ilustração da reação da cocaína com tiocianato de cobalto.....	24
<b>Figura 4:</b> Representação esquemática do cromatograma de uma amostra preparada contendo lidocaína, cocaína e cafeína (Licocafe) e seus respectivos padrões.....	25
<b>Figura 5:</b> Ilustração de um esquema de acoplamento das técnicas CCD/EASE-EM utilizados na identificação de cocaína.....	26
<b>Figura 6:</b> Espectros Raman de comprimidos de ecstasy com as mesmas características físicas: cor, tamanho e logotipo.....	28
<b>Figura 7:</b> Espectros Raman de algumas drogas, cloridrato de cocaína, cloridrato de MDMA e sulfato de anfetamina (HARGREAVES <i>et al.</i> , 2008).....	29
<b>Figura 8:</b> Imagem de um espectrômetro portátil Renishaw modelo RX210, detector CCD, resolução espectral $10\text{ cm}^{-1}$ , alcance de $100\text{ a }2100\text{ cm}^{-1}$ .....	30
<b>Figura 9:</b> Imagem de uma amostra de cloreto de etila pressurizado.....	31
<b>Figura 10:</b> Proporção das principais substâncias encaminhadas para exame.....	32
<b>Figura 11:</b> Ilustração de um arbusto da espécie <i>Eryroxilun coca</i> .....	32
<b>Figura 12:</b> Estrutura química da ecgonina e da cocaína (éster de benzoil-metil-ecgonina).....	33
<b>Figura 13:</b> Produção da pasta base de cocaína.....	34
<b>Figura 14:</b> Produção da cocaína base.....	34
<b>Figura 15:</b> Produção do cloridrato de cocaína.....	35
<b>Figura 16:</b> Produção do crack.....	35
<b>Figura 17:</b> Forma de apresentação da cocaína.....	36
<b>Figura 18:</b> Forma de apresentação do crack.....	36
<b>Figura 19:</b> Estrutura química da cocaína.....	36
<b>Figura 20:</b> Estrutura química do crack.....	36
<b>Figura 21:</b> Estrutura química do MDMA e seus análogos estruturais.....	39
<b>Figura 22:</b> Exemplos de comprimidos de ecstasy.....	39
<b>Figura 23:</b> Síntese da MDMA (LAPACHINSKE. 2009).....	40

<b>Figura 24:</b> Estrutura química da mefedrona.....	41
<b>Figura 25:</b> Estrutura química da piperazina e seus derivados.....	42
<b>Figura 26:</b> Estrutura química do delta-9, tetrahydrocannabinol.....	43
<b>Figura 27:</b> Estrutura química do LSD .....	43
<b>Figura 28:</b> Representação esquemática dos espalhamentos Rayleigh e Raman .....	46
<b>Figura 29.</b> Espectrômetro Raman da Bruker modelo RFS 100/S – UFJF.....	47
<b>Figura 30:</b> Diagrama óptico de instrumento FT-Raman.....	48
<b>Figura 31:</b> Detalhe de um interferômetro de Michelson iluminado por fonte monocromática (HOLLER, 2009).....	49
<b>Figura 32:</b> Formação de interferograma na saída de um interferômetro de Michelson. (superior) interferograma e (inferior) espectro em frequência da banda de emissão.....	49
<b>Figura 33.</b> Cromatógrafo gasoso Shimadzu/GC2010, acoplado ao espectrômetro de massas também da Shimadzu modelo MASS QP2010 Plus, Injetor Automático AOC5000, pertencente à Central Analítica do Departamento de Química da UFJF.....	51
<b>Figura 34.</b> Espectros Raman da cocaína e do crack (amostras purificadas que foram utilizadas como padrão).....	57
<b>Figura 35.</b> Espectro Raman do composto químico MDMA que foi utilizado como padrão.....	59
<b>Figura 36.</b> Espectros Raman e infravermelho do padrão de cocaína.....	61
<b>Figura 37.</b> Espectros Raman e infravermelho do padrão de crack .....	61
<b>Figura 38.</b> Espectros Raman e infravermelho do padrão de MDMA.....	62
<b>Figura 39:</b> Principais adulterantes e diluentes encontrados em amostras de cocaína ....	63
<b>Figura 40:</b> Espectros Raman dos principais adulterantes e diluentes encontrados misturados à cocaína.....	64
<b>Figura 41:</b> Espectros Raman das misturas de cocaína com os principais adulterantes e diluentes. No espectro 1 temos a cocaína com a fenacetina; 2, cocaína com e ácido bórico; 3, cocaína com lidocaína e cafeína; 4, cocaína padrão.....	65
<b>Figura 42:</b> Espectros Raman das misturas de MDMA com os principais adulterantes e diluentes. No espectro A temos a MDMA com a lactose; em B a mistura de MDMA com paracetamol; em C temos MDMA com metanfetamina; em D somente MDMA padrão.....	66
<b>Figura 43:</b> Espectros Raman da lactose (Lac); Paracetamol (Parac) e Metanfetamina (Met).....	67

<b>Figura 44:</b> Espectros Raman de 4 amostras de cocaína apreendidas pela polícia.....	68
<b>Figura 45:</b> Cromatogramas das 4 amostras de cocaína cujos espectros Raman estão na Figura 42.....	69
<b>Figura 46:</b> Espectros Raman de 5 amostras de cocaína contendo ácido bórico como diluente.....	70
<b>Figura 47:</b> Cromatogramas das 5 amostras de cocaína cujos espectros Raman estão na Figura 44.....	70
<b>Figura 48:</b> Espectros Raman das amostras de rua de crack.....	71
<b>Figura 49:</b> Cromatogramas das amostras de crack apreendidas pela polícia.....	72
<b>Figura 50:</b> Espectros Raman das amostras de rua de crack e padrão.....	72
<b>Figura 51:</b> Espectro de fragmentação de massas da cocaína presente nas amostras apreendidas.....	73
<b>Figura 52:</b> Espectros Raman de comprimidos de ecstasy.....	74
<b>Figura 53:</b> Cromatogramas dos comprimidos de ecstasy.....	75
<b>Figura 54:</b> Espectro de fragmentação de massas da MDMA presente nos comprimidos de ecstasy.....	75
<b>Figura 55:</b> Espectros Raman de cinco comprimidos de ecstasy.....	76
<b>Figura 56:</b> Espectros Raman de quatro comprimidos de ecstasy.....	77
<b>Figura 57:</b> Espectros Raman do padrão de MDMA e de dois comprimidos apreendidos como ecstasy.....	78
<b>Figura 58:</b> Ilustração da semelhança entre a estrutura química da metanfetamina e MDMA.....	78
<b>Figura 59:</b> Espectros Raman do padrão de MDMA e de dois comprimidos apreendidos como metanfetamina.....	79
<b>Figura 60:</b> Espectros Raman de três comprimidos apreendidos como ecstasy.....	80
<b>Figura 61:</b> Cromatogramas dos comprimidos apreendidos semelhantes a comprimidos de ecstasy.....	81
<b>Figura 62:</b> Espectros Raman de um mesmo comprimido de ecstasy, estando na forma como foi apreendido e triturado em almofariz.....	83
<b>Figura 63:</b> Fotografia digitalizada mostrando um comprimido de ecstasy pronto para ser analisado em um espectrômetro FT-Raman. A seta indica a localização do comprimido.....	83
<b>Figura 64:</b> Espectros Raman dos inalantes mais comumente apreendidos.....	84



<b>Figura 65:</b> Espectro Raman de alguns solventes controlados pela ANVISA: A – éter etílico; B – anidrido acético; C – ácido sulfúrico; D – acetona.....	85
<b>Figura 67:</b> Proporção dos adulterantes encontrados em amostras de cocaína e crack.....	87
<b>Figura 68:</b> Análise semi-quantitativa das 52 amostras de rua de cocaína apreendidas e uma amostra de cocaína 86% (amostra quantificada por GC-MS utilizando padrão). Nota: TIC ( <i>total ion count</i> ).....	88
<b>Figura 69:</b> Gráfico das componentes principais (PC1 x PC2); realizada normalização dos dados por SNV.....	90
<b>Figura 70.</b> Dendograma mostrando a semelhança entre as amostras.....	91

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1: Principais características físico-químicas da cocaína e do crack.....</b>	<b>37</b>
<b>Tabela 2: Principais características físico-químicas da substância química MDMA-HCl. (adaptado de LAPACHINSKE, 2009).....</b>	<b>42</b>
<b>Tabela 3: Tentativa de atribuição das principais bandas (cm<sup>-1</sup>) do espectro Raman da cocaína e do crack.....</b>	<b>58</b>
<b>Tabela 4: Tentativa de atribuição das principais bandas do espectro Raman do MDMA.....</b>	<b>60</b>
<b>Tabela 5: Resultado dos comprimidos de ecstasy que foram analisados neste estudo.....</b>	<b>82</b>

## LISTA DE QUADROS

<i>Quadro 1:</i> lista de substâncias precursoras de entorpecentes e/ou psicotrópicos.....	19
<i>Quadro 2:</i> lista de insumos químicos utilizados para fabricação e síntese de entorpecentes e/ou psicotrópicos.....	19
<i>Quadro 3:</i> lista de plantas proscritas que podem originar substâncias entorpecentes e/ou psicotrópicas.....	20
<i>Quadro 4:</i> lista de substâncias entorpecentes.....	20
<i>Quadro 5:</i> lista de substâncias psicotrópicas.....	20

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATS	Estimulantes do Tipo Anfetamínico ( <i>Amphetamine-type stimulants</i> )
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
DEA	Administração de Controle de Drogas ( <i>Drug Enforcement Administration</i> )
FT	Transformada de Fourier
CG-EM	Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas
IV	Infravermelho
IC	Instituto de Criminalística
MDMA	Metilenedioximetanfetamina
MDA	Metiledioxianfetamina
MDEA	Metilenedioxietilanfetamina
PA	Puro para Análise
$R_f$	Fator de Retenção
SNV	Variação Normal Padrão
SWG	Scientific Working Groups
UNODC	Escritório das Nações Unidas sobre Drogas e Crimes ( <i>United Nations Office on Drugs and Crime</i> )
WDR	Relatório Mundial sobre Drogas ( <i>World Drug Report</i> )
$v_s$	Estiramento Simétrico
$v_{as}$	Estiramento Assimétrico
$\delta_s$	Deformação Angular no Plano
$\delta_\omega$	Deformação Angular Fora do Plano Simétrico
$\delta_t$	Deformação Angular Fora do Plano Assimétrico
$\delta_r$	Balanço

## RESUMO

Este trabalho é um resumo do dia a dia dos laboratórios de perícia. As principais drogas apreendidas são descritas como a maconha, cocaína, crack, ecstasy, dentre outras. Comenta a legislação brasileira aplicada tanto no consumo e tráfico de entorpecentes quanto na classificação dessas substâncias proibidas. Cita também os métodos convencionais de análise como cromatografia em camada delgada e os colorimétricos e os métodos oficiais nos quais ocorrem o acoplamento da espectrometria de massas às cromatografias líquida e gasosa.

Laboratórios de perícia estão inundados de exames de identificação química e toxicológica. Por outro lado, falta mão de obra qualificada e os recursos financeiros são

insuficientes. Como atender a demanda crescente para realização de exames periciais é um desafio para a administração. Nesta vertente, este trabalho propõe a efetiva utilização da espectroscopia Raman, como método rápido e confiável de análise visto por parte de pesquisadores forenses do mundo inteiro, visando tornar exequível e eficaz a realização de exames periciais na área de química legal, considerando a desproporção entre o volume de perícias e a disponibilidade de equipamentos e pessoal.

Neste trabalho a técnica proposta é utilizada para identificação de substâncias que fazem parte da rotina de um laboratório de perícia. Amostras escolhidas ao acaso, em diferentes épocas, diferentes quantidades e regiões puderam ser identificadas quase sempre. Através da literatura e desse estudo, um protocolo de identificação por espectroscopia Raman de substâncias enviadas para exame pericial pode ser elaborado, formando profissional qualificado para eliminar o gargalo da disponibilidade de equipamentos e pessoal.

Essa metodologia mostrou ser mais rápida, fácil e econômica, comparada à metodologia oficial, que é por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Amostras de cocaína, crack, ecstasy, diluentes mais comuns e alguns solventes foram analisados. Todas as amostras de crack deram resultado satisfatório. As amostras de cocaína deverão ser analisadas pelo método oficial quando o resultado por Raman for negativo devido a mistura de diversos diluentes que prejudicam a sensibilidade de qualquer método que não opera com uma separação prévia. Amostras de comprimidos de ecstasy também apresentaram um bom resultado, salvo raros casos onde a adição excessiva de corantes prejudica a interpretação dos espectros. Para identificação de solventes a técnica também mostrou-se eficiente e possui vantagens adicionais como a possibilidade de analisar o líquido dentro do recipiente ao qual foi apreendido.

Por fim, aplicou-se ferramentas quimiométricas para separar amostras de cocaína e crack, o que pode ser trabalhoso utilizando somente dados dos resultados dos equipamentos de análise.

Palavras chave: espectroscopia Raman, drogas ilícitas, perícia criminal.

## **ABSTRACT**

This paper is a summary of the day to day laboratory forensics. The main drugs seized are described as marijuana, cocaine, crack, ecstasy, among others. Says Brazilian law applied in both the consumption and trafficking of drugs as the classification of these banned substances. Also mentions conventional methods of analysis such as thin layer chromatography and colorimetric and official methods which occur in the coupling of mass spectrometry to gas and liquid chromatography.

Laboratory forensics are inundated with examinations and toxicological chemical identification. On the other hand, lack of skilled labor and financial resources are insufficient. How to meet the growing demand for forensic exams is a challenge for the administration. In this respect, this paper proposes the effective use of Raman spectroscopy as a rapid and reliable method of analysis seen by forensic researchers worldwide, in order to make feasible and effective to carry out expert examinations in

the field of chemistry cool, considering the disparity between the volume of skills and availability of equipment and personnel.

In this paper the proposed technique is used to identify substances that are part of a routine laboratory forensics. Samples taken randomly at different times, different quantities and regions could be identified almost always. Through literature and this study, an identification protocol by Raman substances sent for forensic examination can be prepared by forming a qualified professional to eliminate the bottleneck of the availability of equipment and personnel.

This method proved to be faster, easier and economical compared to the official method, which is by gas chromatography-mass spectrometry. Samples of cocaine, crack, ecstasy, solvents and some common solvents were analyzed. All samples crack gave satisfactory results. Samples of cocaine should be analyzed by the official method when the result is negative due to Raman mixture of several solvents that damage the sensitivity of any method that does not operate with a prior separation. Samples of ecstasy tablets also showed a good result, except rare cases where the excessive addition of dyes affect the interpretation of the spectra. To identify solvent technique also proved efficient and has additional advantages such as the ability to analyze the liquid inside the container which was seized.

Finally, chemometric tools applied to separate samples of cocaine and crack, which can be laborious using only the results of data analysis equipment.

Keywords: Raman spectroscopy, illicit drugs, criminal forensics.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
1.1	<b><i>HISTÓRICO DO USO DE DROGAS E SUA PROBLEMÁTICA.....</i></b>	<b>18</b>
1.2	<i>LEGISLAÇÃO.....</i>	18
1.3	TRÁFICO E CONSUMO DE DROGAS NO BRASIL.....	21
1.4	MÉTODOS DE IDENTIFICAÇÃO DE DROGAS.....	23
1.5	PRINCIPAIS DROGAS ILÍCITAS TRATADAS NESTE TRABALHO.....	32
1.5.1	Cocaína.....	32
1.5.2	Ecstasy.....	38
1.5.3	Outras drogas semelhantes ao ecstasy.....	41
1.5.4	Solventes e inalantes.....	42
1.5.5	Maconha.....	42
1.5.6	LSD.....	43
1.5.7	Outras.....	44
1.6	TÉCNICAS UTILIZADAS.....	44



1.6.1	Espectroscopia Molecular.....	44
1.6.2	Espectroscopia Vibracional.....	44
1.6.3	Espectroscopia Raman.....	46
1.6.4	Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier.....	47
1.6.5	Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas.....	50
1.7	TRATAMENTO ESTATÍSTICO DAS AMOSTRAS DE COCAÍNA.....	52
<b>2</b>	<b>OBJETIVO.....</b>	<b>53</b>
<b>3</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>54</b>
3.1	MATERIAIS.....	54
3.2	EQUIPAMENTOS E ECESSÓRIOS.....	55
3.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	56
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>57</b>
4.1	ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA.....	57
4.2	COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS RAMAN E INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA.....	60
4.3	ANÁLISE DOS PRINCIPAIS DILUENTES E ADULTERANTES.....	63
4.4	ANÁLISE DAS AMOSTRAS APREENDIDAS PELA POLÍCIA ENCAMINHADAS PARA EXAME QUÍMICO-TOXICOLÓGICO NO SETOR DE PERÍCIAS.....	67
4.4.1	Análise das amostras de cocaína.....	67
4.4.2	Análise das amostras de crack.....	71
4.4.3	Análise das amostras de ecstasy.....	73
4.4.4	Espectros Raman dos solventes/inalantes.....	84
4.5	ESTUDO DAS AMOSTRAS DE COCAÍNA E CRACK POR CG-EM.....	87
4.6	APLICAÇÃO DE FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS EM AMOSTRAS DE COCAÍNA E CRACK.....	89
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>92</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS.....</b>	<b>94</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>95</b>



# **1 Introdução**

## ***1.1 Histórico do uso de drogas e sua problemática***

*Desde a antiguidade, o homem vem utilizando substâncias sejam para aliviar a dor e aumentar a resistência, sejam para trazer felicidade, seguindo as relações históricas, culturais e religiosas. Consumir drogas corresponde a uma prática humana milenar, universal e atinge todas as camadas sociais. Não existe sociedade sem drogas (BUCHER, 1992).*

*A palavra “droga” apresenta vários sentidos, sendo o mais utilizado aquele que se refere a “algo ruim”. Sua origem se refere mais provavelmente ao termo holandês “droog”, que significa produtos secos. Atualmente, a ciência trata “droga” como qualquer substância, natural ou sintética, que quando introduzida no organismo modifica suas funções (CEBRID, 2003). Porém, a utilização mais apropriada é aquela que se refere a substâncias ilegais ou ilícitas, que são regulamentadas por lei e de uso proibido ou proscrito.*

*O abuso no consumo de drogas acarreta em múltiplas consequências negativas aos dependentes e sérios problemas sociais. Crimes, violência, problemas familiares, corrupção, marginalidade, acidentes de trânsito e de trabalho, dentre outros, estão intimamente relacionados com o consumo e tráfico de substâncias ilegais (DATASUS, 2003), e constituem, de fato, um problema social no Brasil e no mundo (SOUZA, KANTORSHI, 2007). Custos sociais decorrentes do uso abusivo de entorpecentes e tratamento dos dependentes químicos somam cifras cada vez maiores (FOLHA.COM, 2011). Um dos problemas mais crescentes e assustadores tem sido os crimes contra o patrimônio para aquisição de droga e uma delinquência associada quando o ato infracional se faz por quem está sob efeito de qualquer substância psicotrópica.*

## ***1.2 Legislação***

*Como consequência dos efeitos danosos, a maioria dos países possui normas restritivas que incluem a proibição da produção, distribuição e venda de certas substâncias. Tem-se, como resultado desta proibição, um mercado ilegal, que origina o tráfico de drogas. No Brasil, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), por*

meio do Ministério da Saúde, através da Portaria 344 de 1998 aprovou o regulamento técnico que regula as substâncias sujeitas a controle especial como também as de uso proscrito (ANVISA, 1998).

O anexo I da portaria 344 lista as substâncias entorpecentes, psicotrópicas, precursoras e outras sob controle especial. Constantemente são feitas atualizações por resoluções como a RDC 36, de 3 de agosto de 2011, que incluiu a mefedrona na lista F2 (lista de substâncias psicotrópicas de uso proscrito). As substâncias mais comuns encaminhadas para exame pericial estão relacionadas a seguir nos quadros 1 a 5:

**Quadro 1.** lista de substâncias precursoras de entorpecentes e/ou psicotrópicos.

LISTA D1 ácido lisérgico efedrina isosafrol safrol
--

**Quadro 2.** lista de insumos químicos utilizados para fabricação e síntese de entorpecentes e/ou psicotrópicos.

LISTA D2 1. acetona 2. ácido clorídrico 3. ácido sulfúrico 4. anidrido acético 5. cloreto de etila 6. cloreto de metileno 7. clorofórmio 8. éter etílico 9. metil etil cetona 10. permanganato de potássio 11. sulfato de sódio 12. tolueno
---

**Quadro 3.** lista de plantas proscritas que podem originar substâncias entorpecentes e/ou psicotrópicas.

LISTA E 1. <i>Cannabis sativa</i> L..
--

2. *Claviceps paspali* Stevens & Hall.
3. *Datura suaveolens* Willd.
4. *Erythroxylum coca* Lam.
5. *Lophophora williamsii* Coult.
6. *Papaver Somniferum* L..
7. *Prestonia amazonica* J. F. Macbr.

## LISTA F - LISTA DAS SUBSTÂNCIAS DE USO PROSCRITO NO BRASIL

### **Quadro 4.** lista de substâncias entorpecentes.

LISTA F1  
 cocaína ou éster metílico da benzoilecgonina  
 ecgonina ou (-)-3-hidroxitropano-2-carboxilato  
 heroína ou diacetilmorfina  
 mppp ou 1-metil-4-fenil-4-propionato de piperidina

### **Quadro 5.** lista de substâncias psicotrópicas.

LISTA F2  
 lsd; lsd-25; 9,10-dideidro-*n,n*-dietil-6- metilergolina-8beta-carboxamida  
 brolanfetamina ou dob; (±)-4-bromo-2,5-dimetoxi-*alfametil*fenetilamina  
 bzp ou 1-benzilpiperazina  
 mcpp ou 1-(3-clorofenil)piperazina  
 mde ou *n*-etil mda; (±)-*n*-etil-*alfa*-metil-3,4-(metilenedioxi)fenetilamina  
 mdma ou (±)-*n,alfa*-dimetil-3,4-(metilenodioxi)fenetilamina; 3,4  
 metilenodioxi metanfetamina  
 mefedrona ou 2-metilamino-1-(4-metilfenil)-propan-1-ona  
 mescalina ou 3,4,5-trimetoxifenetilamina  
 tetrahidrocannabinol ou thc  
 tfmpp ou 1-(3-trifluormetilfenil)piperazina

Já a Lei N° 11.343, de 23 de agosto de 2006, prescreve medidas para prevenção do uso indevido, estabelece normas para repressão à produção não autorizada e ao tráfico ilícito de drogas (PLANALTO, 2006). Dentre os artigos mais importantes está o Art. 33 que diz sobre o tráfico de drogas:

“Art. 33. Importar, exportar, remeter, preparar, produzir, fabricar, adquirir, vender, expor à venda, oferecer, ter em depósito, transportar, trazer consigo, guardar, prescrever, ministrar, entregar a consumo ou fornecer drogas, ainda que gratuitamente, sem autorização ou em desacordo com determinação legal ou regulamentar:

§ 1º Nas mesmas penas incorre quem:

I - importa, exporta, remete, produz, fabrica, adquire, vende, expõe à venda, oferece, fornece, tem em depósito, transporta, traz consigo ou guarda, ainda que

gratuitamente, sem autorização ou em desacordo com determinação legal ou regulamentar, matéria-prima, insumo ou produto químico destinado à preparação de drogas;

II - semeia, cultiva ou faz a colheita, sem autorização ou em desacordo com determinação legal ou regulamentar, de plantas que se constituam em matéria-prima para a preparação de drogas;

III - utiliza local ou bem de qualquer natureza de que tem a propriedade, posse, administração, guarda ou vigilância, ou consente que outrem dele se utilize, ainda que gratuitamente, sem autorização ou em desacordo com determinação legal ou regulamentar, para o tráfico ilícito de drogas.

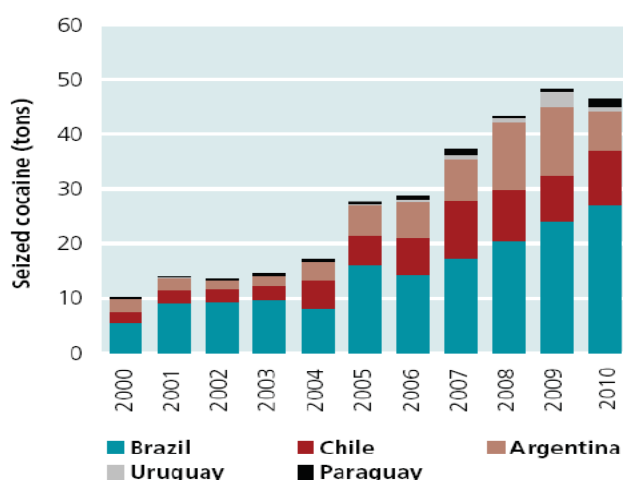
§ 2º Induzir, instigar ou auxiliar alguém ao uso indevido de droga:

§ 3º Oferecer droga, eventualmente e sem objetivo de lucro, a pessoa de seu relacionamento, para juntos a consumirem.”

### 1.3 Tráfico e consumo de drogas no Brasil

O Relatório Brasileiro Sobre Drogas, da Secretaria Nacional de Políticas Sobre Drogas (2009), informa que aumentaram as apreensões de cocaína, crack, pasta base, maconha e ecstasy, entre 2001 e 2007.

O Relatório Mundial sobre Drogas WDR 2012, Escritório das Nações Unidas sobre Drogas e Crime (UNODC, 2012), revelou que na América do Sul observou-se um aumento geral no uso de ecstasy entre estudantes do ensino médio. No Brasil, a taxa de prevalência anual subiu 3,4%. O país é o 10º do mundo em apreensões de cocaína.



**Figura 1.** Apreensão de cocaína em países da América do Sul, 2000-2010.

O Brasil, com as suas extensas fronteiras terrestres fazendo divisa com três grandes produtores de cocaína, uma grande população, significativos níveis de uso de cocaína e crack e uma longa costa que proporciona fácil acesso ao oceano Atlântico para o tráfico em direção à África e à Europa, desempenha um papel importante no mercado global de cocaína tanto como um destino quanto país de trânsito.



**Figura 2.** Pontos de entrada e saída da cocaína utilizadas pelo narcotráfico, pensando em território brasileiro (BOTELHO, 2011).

Os dois principais mercados para a cocaína, a América do Norte e a Europa Ocidental e Central, registraram uma diminuição do uso de cocaína entre 2010 e 2011. Enquanto o uso de cocaína em muitos países sul americanos diminuiu ou se manteve estável, houve um aumento substancial no Brasil em 2011 (WDR 2013). Este aumento também é notado com relação às drogas sintéticas. Em 2011, o Brasil relatou as maiores apreensões de ecstasy desde 1987, totalizando 70Kg.

#### 1.4 Métodos de identificação de drogas

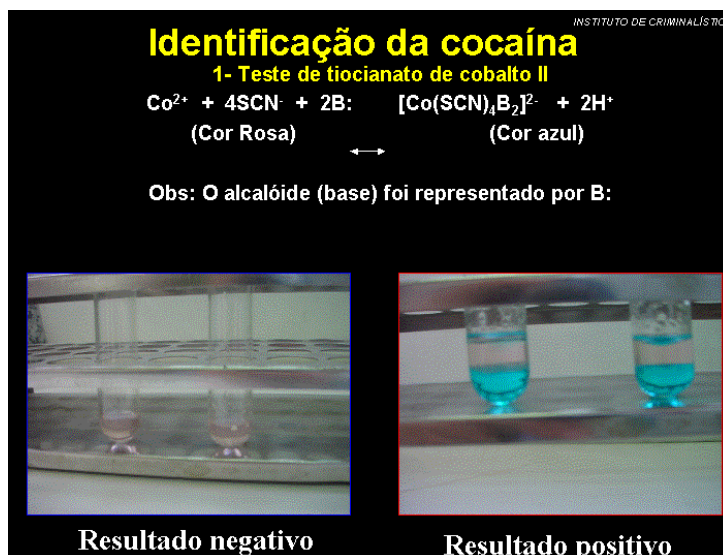
O combate ao tráfico de drogas é um dos grandes desafios atuais da sociedade. Para escapar da ação dos meios repressores, o crime organizado está sempre na busca de maneiras para burlar a fiscalização e ter sucesso no tráfico de substâncias de uso proibido. Cabe à força policial reprimir esse mal da forma mais eficiente possível. A detecção e identificação de substâncias proibidas são fundamentais no combate às drogas. Neste cenário, os peritos forenses atuam durante a produção das provas materiais que tipificam o crime, identificando as substâncias proscritas e determinando a massa líquida traficada.

Peritos forenses devem ser capazes de lidar com várias substâncias e preparar métodos mais rápidos, precisos e específicos de identificação e análise. Além disso, o caráter internacional do tráfico de drogas exige uma rápida troca de dados analíticos entre laboratórios e autoridades policiais tanto a nível nacional quanto internacional (UNITED NATIONS, 1989).

Há diversos métodos de identificação de drogas ilícitas: testes de ponto de fusão e de ebulição; reações colorimétricas; cromatografia líquida de alta eficiência - HPLC; cromatografia em camada delgada (CCD), cromatografia gasosa (CG); espectrometria de massas (EM), espectroscopia Raman, espectrometria de absorção UV-VIS e no Infravermelho, de ressonância magnética nuclear – RMN, eletroforese capilar, espectrometria de absorção atômica, técnicas de imunoensaios e outros (DEA, 2003).

Os métodos colorimétricos se destacam, pois são muito utilizados por integrantes das forças policiais logo após as apreensões, por serem testes rápidos, simples de executar e interpretados a olho nu (O'NEAL *et al.*, 2000). Porém, resultados falso positivos e falso negativos podem trazer sérios problemas. Algumas melhorias tem sido feitas para garantir maior especificidade nos testes e dar mais garantia aos resultados. O teste para identificação de cocaína com tiocianato de cobalto, ilustrado na Figura 2, foi introduzido pela primeira vez em 1931 (YOUNG, 1931). Consiste em preparar uma solução 2% de tiocianato de cobalto II dissolvido em água. Como pode ser demonstrado na Figura 2, o surgimento de uma cor azul indica resultado positivo enquanto a cor rosa (cor do teste) indica resultado negativo. Vários pesquisadores forenses tem demonstrado que o resultado dá falso positivo para alguns medicamentos (PRALL, 1975; ISHIGURO *et al.*, 1987).



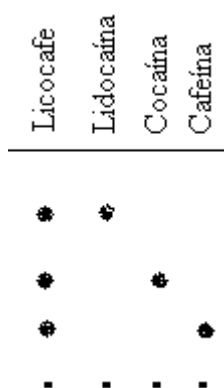


**Figuras 3.** Ilustração da reação da cocaína com tiocianato de cobalto (XAVIER IC/MG, 2006).

O teste de Scott foi desenvolvido por Scott em 1973 (SCOTT, 1973). A adição de glicerina (1:1) à solução 2% de tiocianato de cobalto II dissolvido em água ajudou a estabilizar o complexo tiocianato com a cocaína (UNODC, 1986), melhorando a visualização da cor azul. Estudos demonstram ainda que até mesmo o peso das amostras (TSUMURA *et al.*, 2005) e a temperatura (DEA, 2008) influenciam no resultado.

A cromatografia em camada delgada é ainda hoje um dos métodos mais utilizados no Brasil, visto que diversos estados brasileiros não possuem laboratórios equipados com CG-EM (DIAGNÓSTICO, 2012). A técnica se baseia na diferença de velocidade de migração dos componentes em uma mistura. Um exemplo pode ser dado preparando uma fase estacionária com placa de sílica e a fase móvel contendo uma solução 90 mL de clorofórmio P.A., 10 mL de acetona P.A. e 0,25 mL de hidróxido de amônio. Após a corrida e secagem, uma solução diluída de Dragendorff (iodeto de bismuto de potássio), utilizada para identificar alcalóides e aminas, permitirá a visualização da cocaína, lidocaína e cafeína, com  $R_f$  de 45%, 60% e 20% respectivamente (CLARKE, 1986). A Figura 3 mostra um cromatograma obtido por CCD no qual se pode observar a diferença de afinidade das substâncias pela fase estacionária, estando a cafeína mais retida que a cocaína que por sua vez fica mais retida que a lidocaína. Por ser um método simples, visual e econômico, esta técnica é a mais

utilizada no Brasil. Porém, o tempo gasto na realização do teste é um entrave nos laboratórios de perícias, os quais estão inundados de exames para serem feitos.



**Figura 4.** Representação esquemática do cromatograma de uma amostra preparada contendo lidocaína, cocaína e cafeína (Licocafe) e seus respectivos padrões.

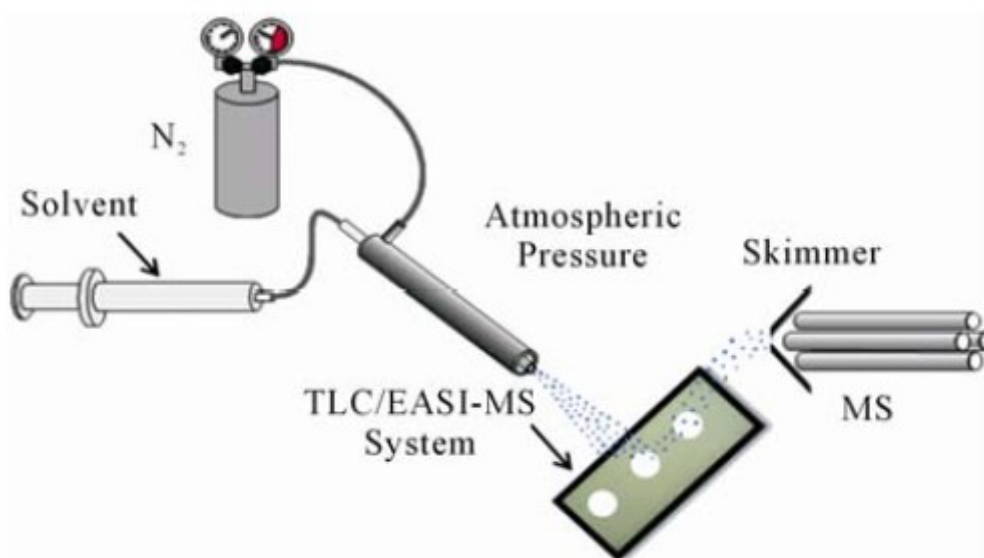
A espectrometria de massas é uma potente ferramenta na área forense. A técnica é usada para o estudo das massas de átomos, moléculas ou fragmentos de moléculas. Para se obter um espectro de massas, as moléculas no estado gasoso ou as espécies dissolvidas a partir da fase condensada são ionizadas. Os íons obtidos são acelerados em um campo elétrico e separados de acordo com a razão entre sua massa e sua carga elétrica (HARRIS, 2008). Um espectrômetro de massa bombardeia uma substância com elétrons para produzir íons, ou átomos eletricamente carregados. Os íons atravessam um campo magnético que curva suas trajetórias de modos diferentes, dependendo de suas massas. O campo separa os íons em um padrão de espectro de massa. A massa e a carga dos íons podem ser medidas por sua posição no espectro.

A técnica de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM) é o método de escolha para a triagem, identificação e quantificação de substâncias controladas, por ser mais confiável e específico (DEA 2003). A técnica tem sido amplamente reportada na literatura, indicando seu grande potencial em perícia criminal. Diversos órgãos internacionais a recomendam pela eficiência dos resultados e confiabilidade por parte dos magistrados. Sua principal vantagem está em detectar

pequenas quantidades de droga em misturas complexas e matrizes biológicas (RACAMONDE *et al.*, 2013). É necessário considerar, entretanto, que este equipamento e seu sistema de detecção são de alto custo de aquisição e manutenção, principal problema da maioria dos laboratórios de pequeno e médio porte de países em desenvolvimento como o Brasil.

A técnica de cromatografia líquida (LC) com EM (LC-EM) é atualmente a tecnologia de maior eficiência na química aplicada à criminalística. A LC-EM permite detectar uma variedade de substâncias ilegais no combate ao crime organizado entre elas o álcool, maconha, cocaína e substâncias pouco voláteis, como também obter um perfil químico das drogas apreendidas, detectando tanto a droga quanto seus interferentes que a constituem (OLIVEIRA *et al.*, 2009; GALINDO, 2010).

Recentemente, um novo conjunto de técnicas de ambiente de ionização relacionados a ionização em espectrometria de massas tem surgido. Esses métodos se tornam alternativas atraentes em análises forenses eliminando a possibilidade de resultados falso positivo e falso negativo (SABINO *et al.*, 2011). A Figura 4 mostra uma análise de cocaína após a preparação de uma placa cromatográfica com identificação das substâncias com diferentes fatores de retenção.

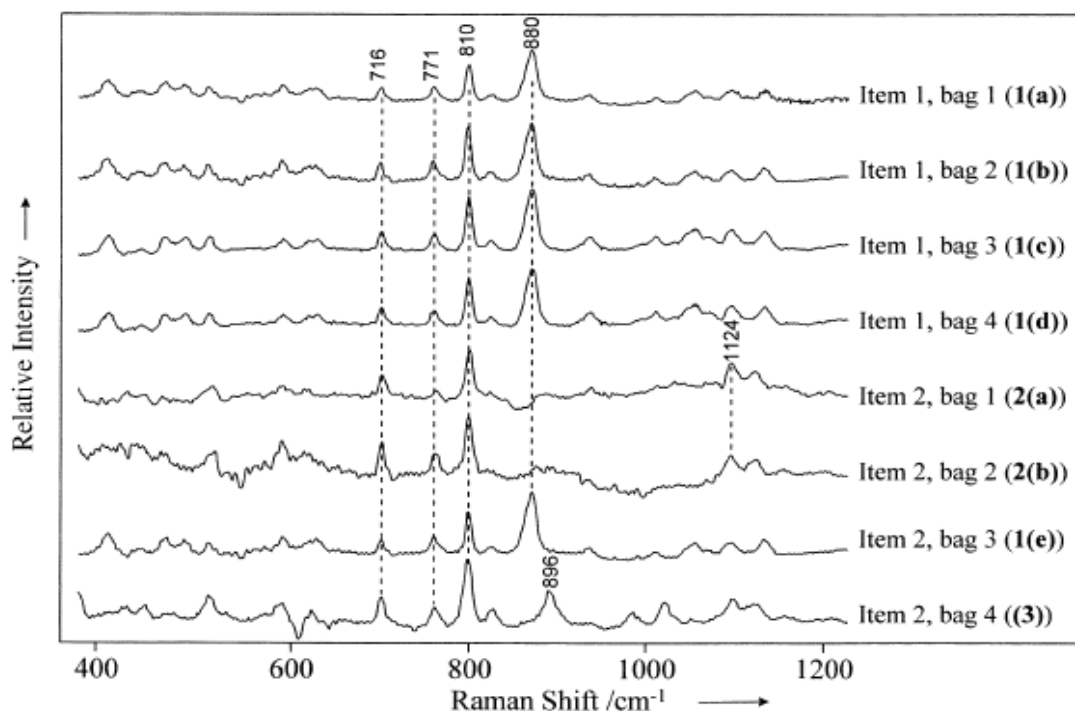


**Figura 5.** Ilustração de um esquema de acoplamento das técnicas CCD/EASE-EM utilizados na identificação de cocaína (SABINO, 2011).

Outros métodos analíticos de alto rendimento que não necessitam das corridas cromatográficas tem sido de grande utilidade prática. A separação é baseada na mobilidade diferencial de íons acoplada a espectrometria de massas (DMS-MS) e a caracterização estrutural feita no modo *ion-trap* (EM/EM) (HALL *et al.*, 2012). Porém, quando se trata de ausência de preparação da amostra e redução do tempo de análise, poucos métodos são tão vantajosos quanto a espectroscopia Raman (WEYERMANN *et al.*, 2011).

Segundo o grupo de trabalho científico em drogas apreendidas, *SWG drugs*, em cujo comitê existente participam pesquisadores forenses do mundo todo, para concluir sobre a identificação de um material suspeito de ser uma droga ilícita, o analista deve realizar métodos de identificação, que são classificados nas categorias A, B e C. Sendo os de categoria A, técnicas avançadas na identificação de substâncias como por exemplo CG-EM, LC-EM e espectroscopia Raman, que somente uma análise desta categoria é suficiente para concluir a identificação da droga. Dentre os métodos classificados na categoria B, encontram-se as cromatografias e nos métodos classificados como categoria C encontram-se os testes colorimétricos.

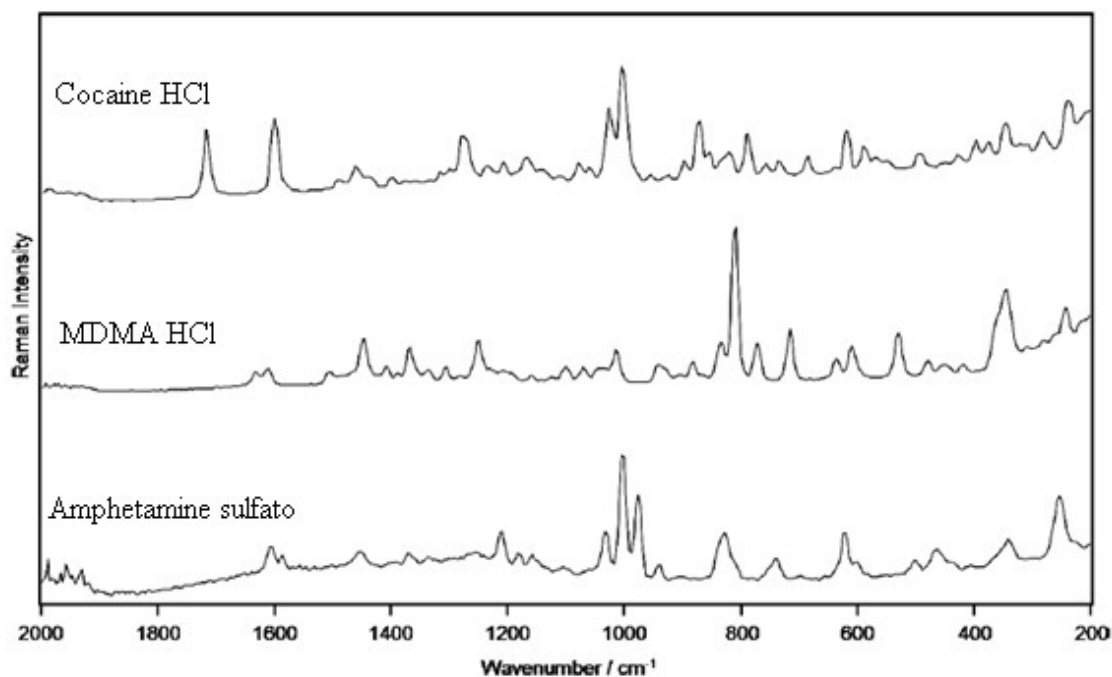
A espectroscopia Raman tem sido proposta como um método útil para identificação de substâncias ilícitas e na triagem de comprimidos. As duas características da técnica que a tornam atraente para este fim são a capacidade de obter espectros sem a preparação da amostra e o tempo razoavelmente curto de análise, podendo chegar a menos de 1 min. O fato de que espectros também podem ser usados para identificar excipientes significa que o espectro Raman de uma amostra apreendida tem potencial para prestar um serviço mais completo da composição dos comprimidos.



**Figura 6.** Espectros Raman de comprimidos de ecstasy com as mesmas características físicas: cor, tamanho e logotipo (BELL *et al.*, 2000).

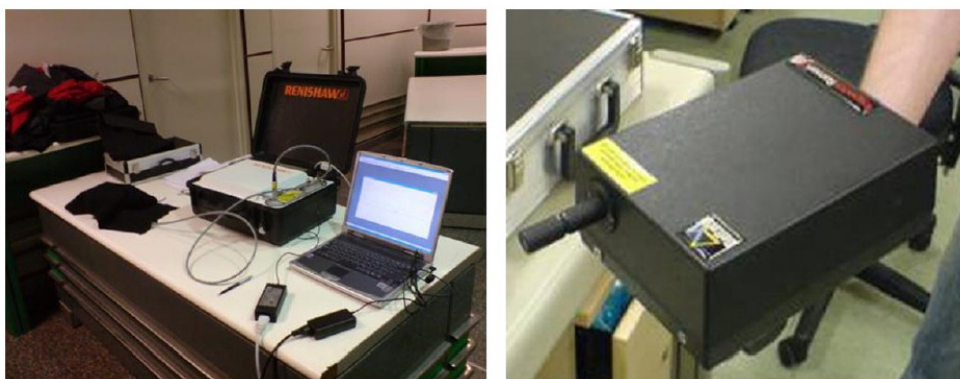
A Figura 5 ilustra como os espectros Raman podem ser utilizados para distinguir amostras aparentemente iguais. Apesar da semelhança visual dos comprimidos, os quais fazem parte de uma mesma apreensão, diferenças nos espectros permitem inferir que foram produzidos de maneiras diferentes (BELL *et al.*, 2000).

Outra característica é o fato de que os espectros Raman obtidos de drogas fornecem “impressões digitais” únicas a partir dos quais as identificações podem ser feitas através de análise comparativa (HODGES *et al.*, 1989). A Figura 6 ilustra o espectro padrão de algumas drogas como cloridrato de cocaína, ecstasy e sulfato de anfetamina. Através da comparação de várias bandas a identificação da droga pode ser realizada.



**Figura 7.** Espectros Raman de algumas drogas, cloridrato de cocaína, cloridrato de MDMA e sulfato de anfetamina (HARGREAVES *et al.*, 2008).

Um progresso significativo tem sido feito na aplicação da espectroscopia Raman para análise de drogas nos últimos anos. A técnica é capaz de identificar vestígios de provas e quantificação de amostras a granel de uma maneira rápida e não destrutiva. Um único espectro Raman de uma molécula pode permitir um resultado com alto grau de confiança na identificação. As drogas também podem ser detectadas em diversos ambientes forenses, desde o laboratório até a cena do crime. Avanços nos instrumentos tem aumentado o campo com o uso de aparelhos portáteis, como pode ser visto na Figura 7, possibilitando a detecção em notas, impressões digitais, bebidas alcoólicas e roupas (WEST & WENT, 2011) (ALI ESAM *et al.*, 2010).



**Figura 8.** Imagem de um espectrômetro portátil Renishaw modelo RX210, detector CCD, resolução espectral  $10\text{ cm}^{-1}$ , alcance de  $100$  a  $2100\text{ cm}^{-1}$ , (HARGREAVES *et al.*, 2008).

A grande vantagem da utilização da espectroscopia Raman na identificação de drogas é que estas podem ser identificadas sob a forma na qual foram apreendidas, sem prévia preparação, garantindo rapidez e eficiência nas análises. Outros métodos incluem a trituração dos comprimidos, adição de solventes, centrifugação, banho em ultrassom, todos eles gastando muito tempo tanto na preparação quanto nas corridas em colunas cromatográficas.

Análises de drogas por espectroscopia Raman permitem, na maioria dos casos, a identificação e quantificação simultânea de misturas da substância controlada e seus adulterantes/diluentes, sem separá-las em componentes individuais (RYDER *et al.*, 2000; CARTER *et al.*, 2000), tornando a rapidez e a mínima preparação da amostra características excelentes da técnica que a tornam uma poderosa ferramenta na análise rotineira de drogas em laboratórios de química forense. Entretanto, a mistura de diversos diluentes encontrados nas amostras que chegam aos laboratórios dificulta a interpretação dos espectros, os quais passam a apresentar bandas relacionadas às várias ligações químicas dos diferentes compostos presentes. Por vezes, técnicas quimiométricas podem ajudar a solucionar este problema.

Além da identificação de drogas, diversos solventes e inalantes apreendidos e encaminhados para exame pericial são facilmente identificados por espectroscopia Raman, podendo ser analisados até mesmo dentro do recipiente ao qual foram apreendidos, como é o caso do cloreto de etila, conhecido como “lança-perfume” (ilustrado na Figura 8) e do clorofórmio, conhecido como “cheirinho da loló”.



**Figura 9.** Imagem de uma amostra de cloreto de etila pressurizado.

Comparações entre as técnicas de análises por espectroscopia Raman e de absorção no infravermelho (IV) são muito importantes nos estudos envolvendo drogas, seja por apresentarem características importantes em comum (tais como a região espectral específica em que algumas bandas vibracionais ocorrem) ou por ser uma metodologia não destrutiva e de rápida execução. Embora possam existir similaridades entre os espectros Raman e de absorção no IV, diferenças importantes tornam as duas técnicas complementares, pelo fato de existirem modos vibracionais ativos somente no IV e outros ativos somente no Raman. Um exemplo típico pode ser dado comparando as atividades IV e Raman dos modos vibracionais para a molécula de dióxido de carbono. Para a vibração molecular associada ao modo simétrico  $\nu(\text{CO})$ , não é observada nenhuma variação no momento de dipolo quando os dois átomos de oxigênio se afastam ou se aproximam do átomo central de carbono, tornando este modo inativo no IV. Por outro lado, a polarizabilidade eletrônica varia com a vibração, e assim tal movimento vibracional apresenta atividade Raman (HOLLER *et al.*, 2009).

Uma importante vantagem da espectroscopia Raman em relação à espectroscopia de absorção no IV é o fato da água ser um fraco espalhador, permitindo realizar medidas em amostra úmida. Isto se torna essencial nos estudos qualitativos de cocaína, devido à característica higroscópica das amostras.



## 1.5 Principais drogas ilícitas tratadas neste trabalho.

Cocaína, ecstasy e solventes/inalantes respondem, juntamente com a maconha, pela maioria dos exames periciais solicitados pelas autoridades locais, como pode ser demonstrado no Gráfico 2.

**Figura 10.** Proporção das principais substâncias encaminhadas para exame.

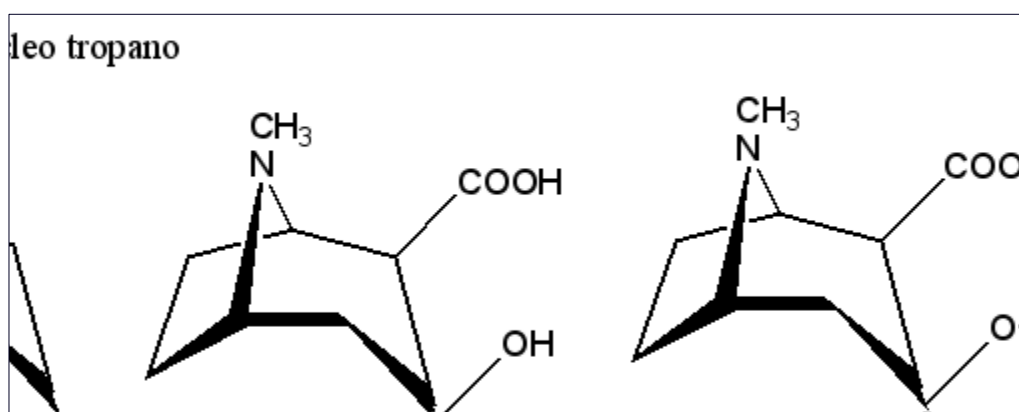
### 1.5.1 Cocaína

A cocaína é um alcalóide presente nos vegetais do gênero *Erytroxilun* e espécies *coca* e *novagranatense*. Atua como um potente anestésico e estimulante do sistema nervoso central (ELLENHORN & BARCELOUX, 1988).



**Figura 11.** Ilustração de um arbusto da espécie *Erytroxilun coca* (SAUVAIN *et al.*, 1997).

A cocaína é uma estrutura química formada por éster da ecgonina (com um núcleo tropânico) e do ácido benzóico.



**Figura 12.** Estrutura química da ecgonina e da cocaína (éster de benzoil-metil-ecgonina).

Depois de purificada a cocaína apresenta-se na forma de um sólido branco (cloridrato de cocaína), solúvel em água e que é mais comumente utilizada pelos usuários por aspiração nasal. Outro tipo de consumo da droga que preocupa cada vez mais é a partir da sua mistura com bicarbonato de sódio originando uma massa amarelada compactada a qual é pouco solúvel em água e volatiliza a 95 °C, sendo, portanto, fumada em artefatos improvisados que se assemelham a cachimbos ou “maricas”. Devido ao formato de “pedra”, através da qual se “quebra” em pedras menores para o consumo e principalmente devido aos “estalinhos” ouvidos pelos usuários durante a combustão, a forma base livre da droga ficou popularmente conhecida como “crack”.

Os procedimentos de obtenção da cocaína a partir das folhas de coca ocorrem através da extração da cocaína por imersão das folhas em solventes, seguido por processos de purificação para aumentar seu grau de pureza (CASALE & KLEIN, 1993). Estes processos são conhecidos como refino da cocaína.

Há uma grande variedade de produtos químicos utilizados no refino. Porém, são preferidos os mais baratos e disponíveis. Um exemplo típico de refino é muito bem esclarecido nas Figuras 11 a 14 (BOTELHO, 2011).

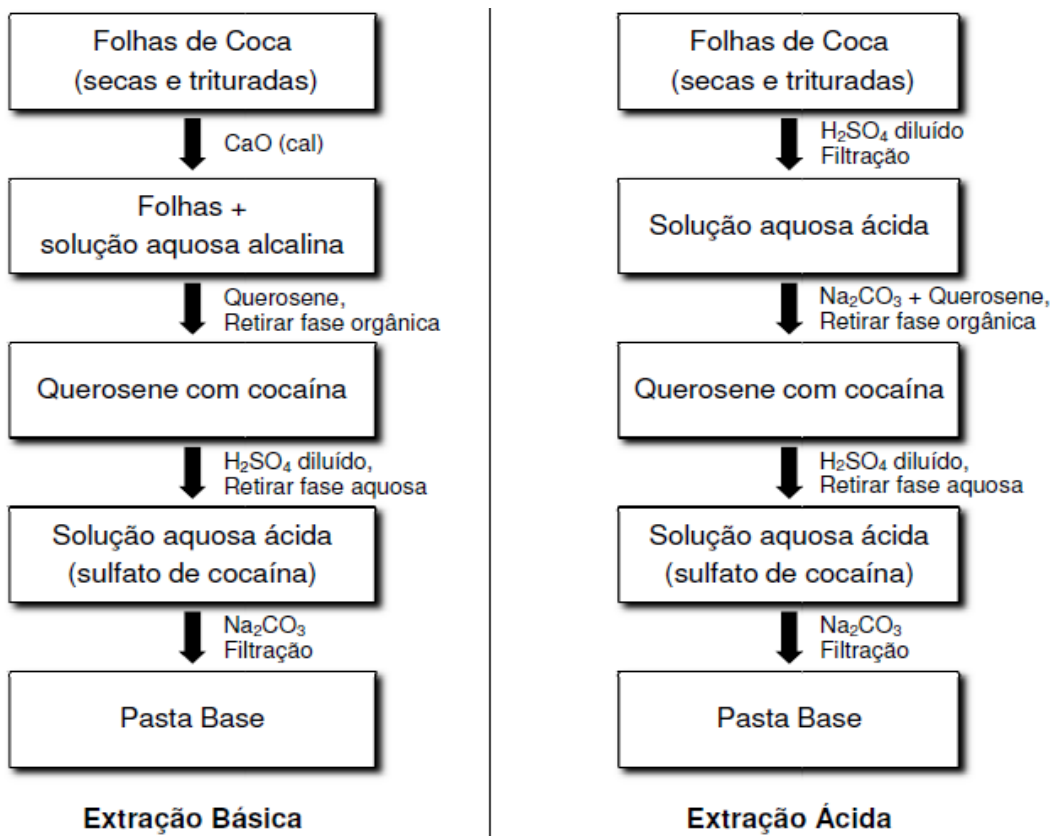


Figura 13. Produção da pasta base de cocaína.

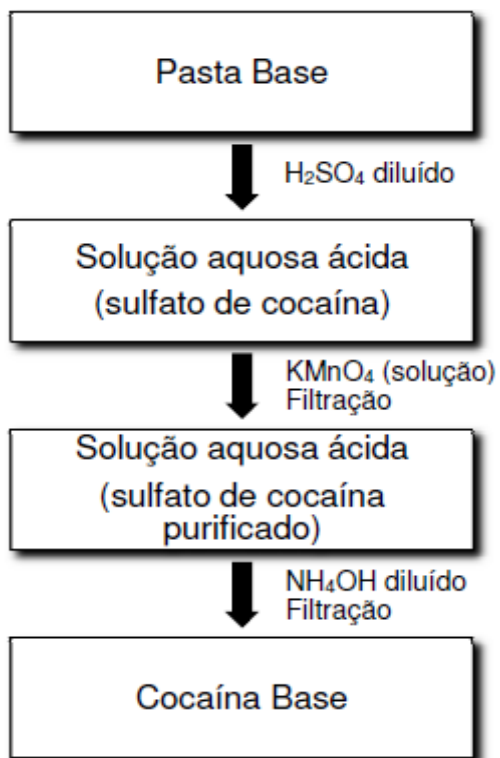
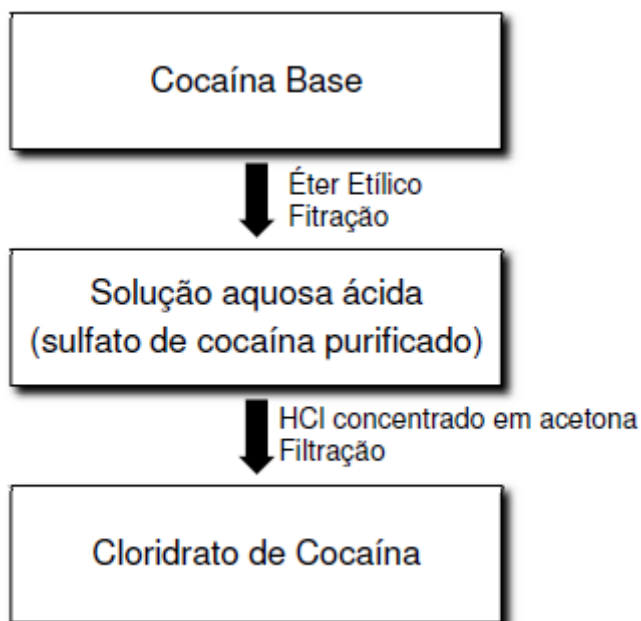
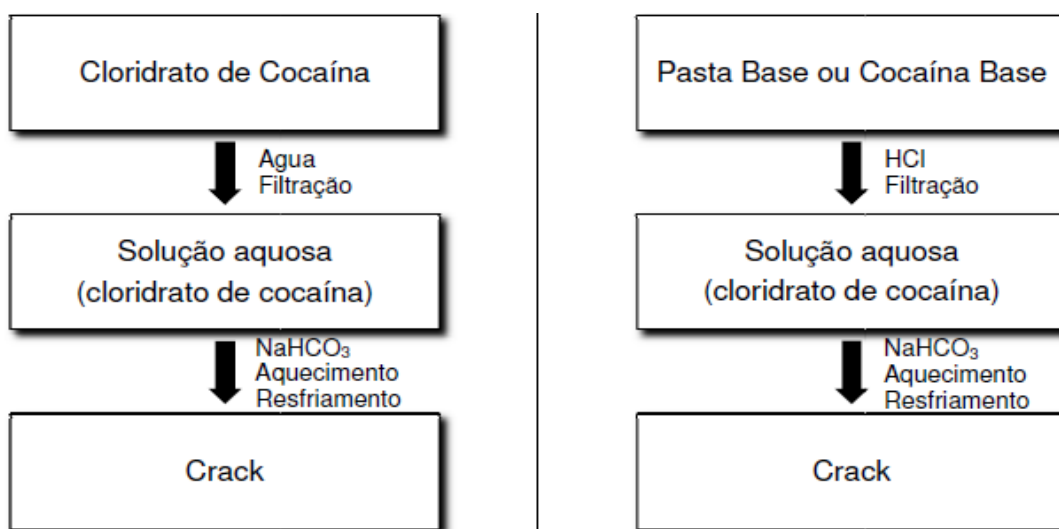


Figura 14. Produção da cocaína base.



**Figura 15.** Produção do cloridrato de cocaína.



**Figura 16.** Produção do crack.

As Figuras 15 e 16 ilustram as duas formas de apresentação da cocaína estudadas neste trabalho. Tratam-se de drogas apreendidas facilmente classificadas de acordo com suas características organolépticas, físicas, espectros Raman e cromatogramas.



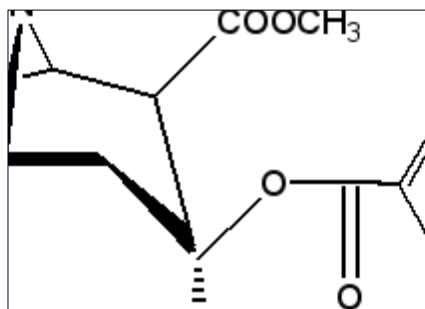
**Figura 17.** Forma de apresentação da cocaína.



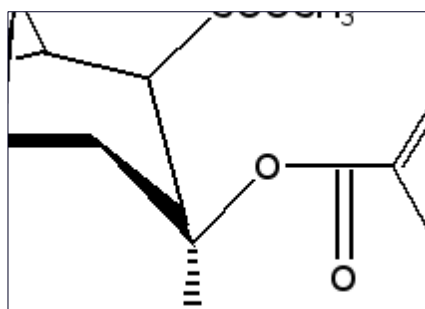
**Figura 18.** Forma de apresentação do crack.

Neste trabalho, visando a praticidade e o entendimento, os nomes populares “cocaína” e “crack” serão usados para se referir respectivamente a forma do sal “cloridrato de cocaína” e a forma de base livre “cocaína”. As Figuras 17 e 18 ilustram as fórmulas estruturais de cada uma.

Enquanto a cocaína é mais estável, o crack é mais suscetível ao processo de hidrólise, fato comprovado pelo cromatogramas de amostras de crack que apresentam picos referentes aos produtos de hidrólise (ecgonina, metilecgonina).



**Figura 19.** Estrutura química da cocaína.



**Figura 20.** Estrutura química do crack.

Algumas características físico-químicas da cocaína e do crack estão resumidas na Tabela 6. Suas propriedades de solubilidade são normalmente antagônicas.

Tabela 1. Principais características físico-químicas da cocaína e do crack. Nota: I., insolúvel; S., solúvel. (adaptado de BOTELHO, 2011).

Forma de apresentação	Fórmula Molecular	Massa Molar (g.mol <sup>-1</sup> )	P.F. (°C)	pK	Solub. H <sub>2</sub> O	Solub. MeOH	Solub. Et <sub>2</sub> O
Crack	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	303,4	95	pK <sub>b</sub> =5,4	I	S	S
Cocaína	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub> .HCl	339,8	197	pK <sub>a</sub> =8,6	S	S	I

Apesar das leis brasileiras não discriminarem as duas formas desses alcalóides (cocaína e crack) na aplicação das penalidades, diversos juristas já apontam a razoabilidade de se pensar na questão devido ao efeito mais prejudicial do crack (NASSIF *et al.*, 1999).

A cocaína é comumente vendida no mercado ilegal como um pó branco, que contém cloridrato de cocaína e várias outras substâncias. Alguns contaminantes derivados do refino também são frequentemente encontrados. No mercado ilícito a droga é raramente encontrada como 100% pura (BERNARDO *et al.*, 2003).

Um fenômeno geral nos últimos anos tem sido o declínio de pureza da cocaína. Isto aconteceu paralelamente com o aumento do papel desempenhado pelos adulterantes, que estão alterando as propriedades farmacológicas do pó branco que está

sendo vendido como cocaína. Diferentes substâncias tem sido usadas como adulterantes a fim de compensar alguns efeitos perdidos por níveis mais baixos de pureza, incluindo as seguintes: levamisol (anti-helmíntico), lidocaína, benzocaína e procaína (anestésicos locais), cafeína (estimulante), ácido bórico e fenacetina (antissépticos) (UNODC, 2011).

Os diferentes tipos de materiais adicionados a droga podem ser classificados em quatro grupos:

- a) Impurezas: as quais são produtos naturais presentes na cocaína (as principais são as trans e cis cinamoil-cocaína);
- b) Aditivos ou diluentes: que são substâncias sem atividade farmacológica adicionadas à cocaína para diluir o produto final;
- c) Adulterantes: substâncias com atividade farmacológica similar a da cocaína;
- d) Contaminantes: substâncias que estão presentes na cocaína como consequência de contaminação durante o processo de preparação do produto final a partir das folhas de coca (solventes oclusos no refino da droga) (TALHAVINI, 2003).

A determinação do teor de cocaína e dos adulterantes em amostras de rua também é importante para fins forenses relacionadas com a origem geográfica da droga, se amostras de referência atualizadas de países produtores forem fornecidas. Porém, no caso de amostras muito adulteradas e diluídas, agrupá-las pode ser inviável (KOZEL & ADAMS, 1985).

### **1.5.2 Ecstasy**

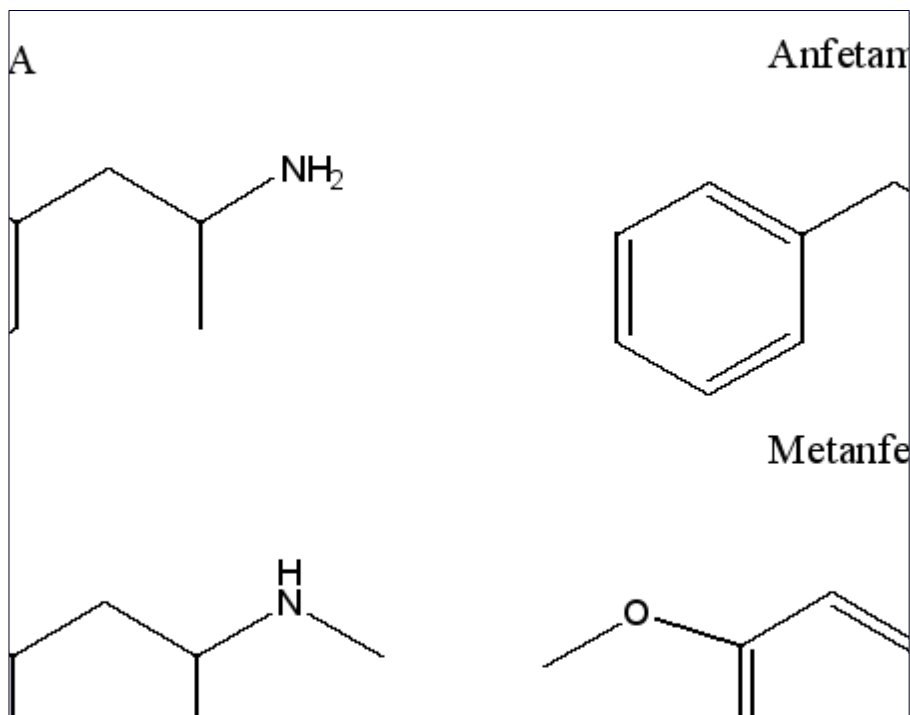
Segundo relatório do Escritório das Nações Unidas sobre Drogas e Crimes (*United Nations Office on Drugs and Crime* – UNODC, 2011) os estimulantes do grupo anfetamínico (*amphetamine-type stimulants* – ATS) estão em segundo lugar na lista de drogas de abuso mais consumidas no mundo, perdendo apenas para a maconha. O maior representante dos ATS é o ecstasy.

O ecstasy, também conhecido como “pastilha” e “bala” (ALMEIDA & SILVA, 2000) é um nome fantasia atribuído a um conjunto de drogas sintéticas, constituído na maioria das vezes por uma única substância ativa, o cloridrato de 3,4 metilenodioximetanfetamina (MDMA-HCl). Quimicamente apresenta uma estrutura

similar à metanfetamina e ao alucinógeno mescalina como pode ser demonstrado na Figura 19.

A MDMA pertence à família das fenetilaminas, onde se enquadram as anfetaminas e metanfetaminas. Trata-se de uma amina secundária podendo ser encontrada na forma de base livre (aspecto oleoso, insolúvel em água) ou como sal (sólido branco hidrossolúvel) (SHULGIN, 1986).

Provoca aumento do estado de alerta, maior interesse sexual, sensação de bem estar, grande capacidade física e mental, euforia, aumento da temperatura corpórea (GILPIN *et al.*, 2011) e também maior comunicabilidade e sociabilidade, o que é classificado por alguns autores como efeito entactógeno (NICHOLS, 1986).



**Figura 21.** Estrutura química do MDMA e seus análogos estruturais.

A principal forma de apresentação é em comprimidos, que normalmente são coloridos e apresentam um logotipo, marca ou desenho (CHENG *et al.*, 2003).





**Figura 22.** Exemplos de comprimidos de ecstasy.

A Figura 20 se trata de um desenho ilustrativo de como comprimidos de ecstasy podem ser comercializados, devido a semelhança deste desenho com os comprimidos que são apreendidos e encaminhados para exame pericial.

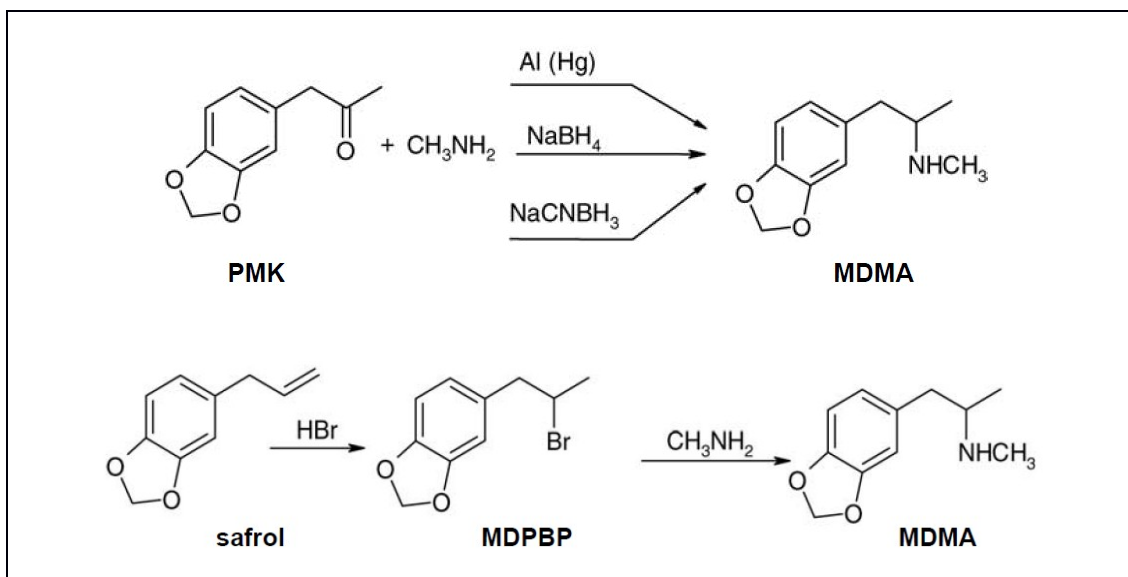
Algumas de suas principais características físico-químicas podem ser visualizadas na Tabela 7.

**Tabela 2. Principais características físico-químicas da substância química MDMA-HCl. (adaptado de LAPACHINSKE, 2009).**

Forma de apresentação	Fórmula Molecular	Massa Molar (g.mol <sup>-1</sup> )	P. F. (°C)	pK <sub>a</sub>
MDMA.HCl	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> .HCl	229,75	152	9,0

Algumas substâncias análogas podem ser encontradas nos comprimidos de ecstasy tais como 3,4 metilendioxi-etilamfetamina (MDEA), 3,4metilendioxi-anfetamina (MDA) (LAPACHINSKE *et al.*, 2004; TENG *et al.*, 2006; GIRAUDON & BELLO, 2007).

Na síntese do MDMA, duas formas principais são descritas na literatura, conforme está demonstrado na Figura 21. Uma ocorre através da aminação redutiva da PMK (piperonilmetilcetona), método mais frequente e outra através do safrol. A primeira síntese ocorreu na Alemanha e foi realizada pelo laboratório MERCK®, utilizando o safrol, substância de uso proscrito. Devido a disponibilidade maior da PMK, através da sua aminação redutiva tem-se uma via mais fácil.

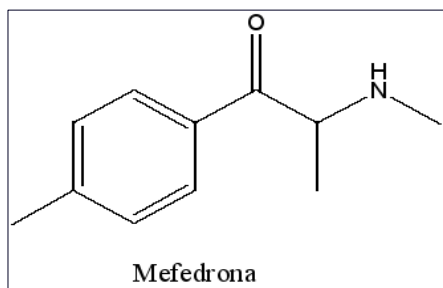


**Figura 23.** Síntese da MDMA (LAPACHINSKE, 2009).

Isto demonstra que as vias de síntese da MDMA são relativamente simples, amplamente difundidas e não requerem muito conhecimento técnico em síntese orgânica. Somado ao fato de não precisarem de grande espaço para o cultivo, como maconha e cocaína, podendo ser fabricada próxima aos mercados de consumo e serem facilmente transportadas, faz com que o tráfico de ecstasy seja bastante vantajoso (COSTA *et al.*, 2009).

### 1.5.3 Outras drogas semelhantes ao ecstasy

Existem outras drogas consumidas na forma de comprimidos e que apresentam aspecto físico muito semelhante aos comprimidos de ecstasy. O mercado de drogas ilícitas sintéticas tem sido visto pelas autoridades como um mercado muito dinâmico, no qual diferentes substâncias surgem constantemente. Estas novas drogas apresentam muitas semelhanças estruturais com as drogas ilegais, porém alguns grupos são adicionados de forma a modificar a estrutura molecular para burlar as leis vigentes devido a falta de classificação (SCHMIDT *et al.*, 2010).

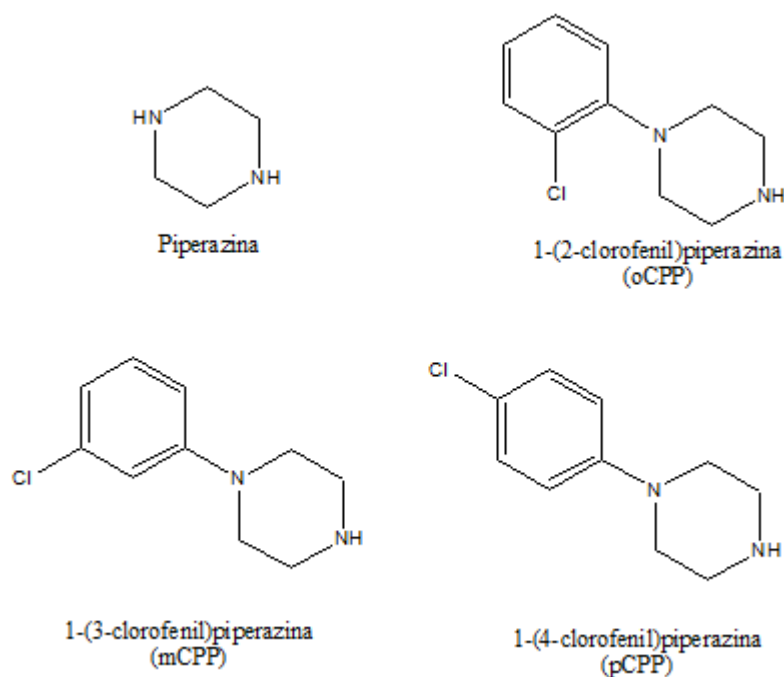


**Figura 24.** Estrutura química da mefedrona.

Incluída na lista de substâncias proibidas no Brasil apenas em 2011, a mefedrona pertence a família das catinonas. Estruturalmente é muito semelhante às metanfetaminas (MABBOTT *et al.*, 2013).

Outra classe de drogas ilícitas com finalidade recreativa são as derivadas da piperazina. São compostos que apresentam uma estrutura cíclica de seis átomos, sendo dois do elemento nitrogênio em posições opostas. A Figura 23 mostra essas estruturas.

A mCPP é a mais comum nos países da Europa (EMCDDA). É consumida normalmente na forma de comprimidos que se assemelham aos de ecstasy (indistinguíveis pelo exame visual), vendidos como tal e que apresenta seus efeitos serotoninérgicos semelhantes (PALHOL *et al.*, 2004). No Brasil, as apreensões de comprimidos de mCPP começaram em 2006 (ROMÃO *et al.*, 2011). Foi incluída na lista de substâncias proibidas no Brasil em 2008.



**Figura 25.** Estrutura química da piperazina e seus derivados.

#### 1.5.4 Solventes e inalantes

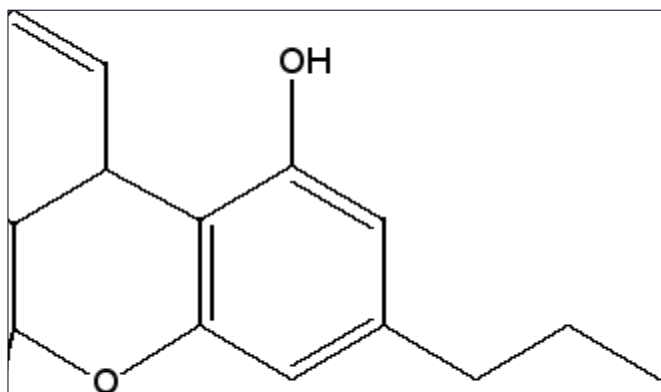
Analisar solventes e inalantes também faz parte da rotina dos laboratórios forenses. A portaria 344 da ANVISA, em seu Anexo I, lista D2, Lista de insumos químicos utilizados para fabricação e síntese de entorpecentes e/ou psicotrópicos, traz as substâncias controladas.

Estas substâncias são utilizadas principalmente no processo de obtenção da cocaína, que compreende desde a extração da cocaína das folhas por imersão em solventes, passando pelas diversas etapas de purificação até chegar ao refino. Uma grande variedade de produtos químicos pode substituir os reagentes listados acima, principalmente aqueles que forem mais baratos e disponíveis (CASALE, 1993; BOTELHO, 2011).

#### 1.5.5 Maconha

A maconha, nome popular da planta *Cannabis sativa L.*, faz parte das drogas mais apreendidas pelas polícias. A atividade farmacológica está associada aos mais de 60 derivados canabinóides presentes na planta, cujo principal é o  $\Delta^9$ -THC

(tetrahydrocannabinol). A fluorescência presente nos espectros Raman proveniente da clorofila e a cor escura nas amostras de maconha concentrada (haxixe) dificulta as análises por espectroscopia Raman, mas não impede que boa parte das amostras possa ser identificada por esta técnica.

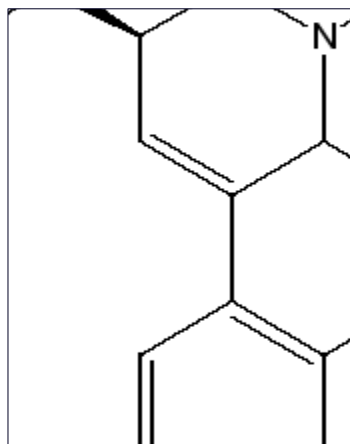


$\Delta$ 9-THC

**Figura 26.** Estrutura química do delta-9, tetrahydrocannabinol.

### 1.5.6 LSD

A dietilamida do ácido lisérgico (LSD ou “doce”) é uma droga de grande poder alucinógeno. É um derivado do alcalóide do fungo *Claviceps purpurea*. Pertence a classe das indolalquilaminas. É consumida por via oral e sua apresentação mais comum vem na forma de selos com desenhos. Como a dose média em cada selo varia de 30 a 100  $\mu$ g, sua identificação por FT-Raman torna-se inviável, prejudicado ainda pela tinta dos desenhos.



**Figura 27.** Estrutura química do LSD (dietilamida do ácido lisérgico).

### **1.5.7 Outras**

Outras substâncias que fazem parte das análises periciais incluem os anabolizantes, anorexígenos, barbitúricos, bezodiazepínicos, etc. Quase todos estes podem ser identificados por espectroscopia Raman sem dificuldades, após obtenção dos espectros das substâncias purificadas e atribuição das suas bandas de impressão digital.

## **1.6 Técnicas Utilizadas**

### **1.6.1 Espectroscopia Molecular**

Espectroscopia é a denominação de qualquer tipo de interação da radiação eletromagnética com a matéria. Através da análise do espectro obtido podemos ter informações sobre a estrutura molecular. A obtenção de um espectro é ter em mãos uma espécie de impressão digital de um composto químico, uma vez que cada composto difere do outro em função da composição química. Por comparação, a análise do espectro permite dizer qual é a molécula em questão. Cada uma das bandas que aparecem no espectro refere-se à absorção da radiação eletromagnética associada a um movimento vibracional.

O principal objetivo desta técnica é a determinação dos níveis de energia entre átomos e moléculas. As diferenças (transições) entre estes níveis são obtidas por esta técnica e a partir destas medidas são determinadas as posições relativas dos níveis energéticos. Nas moléculas, a região espectral onde estas transições são observadas depende do tipo de níveis envolvidos, sejam eles eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Normalmente as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas (SALA, 1995).

### **1.6.2 Espectroscopia Vibracional**

Na espectroscopia de absorção no infravermelho a radiação utilizada é policromática. Para absorver a radiação no infravermelho, uma molécula deve sofrer uma variação no momento de dipolo durante seu movimento rotacional ou vibracional. Apenas assim o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações em um de seus movimentos.

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$$

Numa molécula de HCl, por exemplo, ocorre absorção (muito polar). Já as moléculas de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> (apolares) não ocorrem absorção, pois o movimento de vibração dos núcleos dessas moléculas não altera o momento de dipolo efetivo, pois os mesmos são nulos. Um fato referente à interação entre radiação eletromagnética e matéria é que a radiação poderá ser absorvida e também ser espalhada. Se o fóton for espalhado com a mesma energia antes e depois da interação, teremos o chamado espalhamento elástico. Entretanto existem casos em que a energia desse fóton não será a mesma: é o chamado efeito Raman, que a partir da interação da radiação monocromática com a matéria, uma pequena parcela dessa radiação é espalhada com valores diferentes da radiação original, produzindo o chamado espalhamento inelástico da luz.

A ocorrência de fótons com frequências diferentes da radiação incidente, na radiação espalhada, foi teorizado por Smekal e subsequentemente por Kramers e Heisenberg em 1925 e por Dirac em 1927. Mas foi em 1928 que os físicos indianos Chandrasekhara Venkata Raman e K. S. Krishnan verificaram experimentalmente o fenômeno, tendo recebido o Prêmio Nobel de Física em 1932. Portanto, este é conhecido hoje como Efeito Raman (TWARDOWSKI & ANZENBACHER, 1994).

Em 1934, Placzek publicou sua obra fundamental sobre a teoria do efeito Raman. Na década de 1940 os químicos já usavam a Espectroscopia Raman para obtenção de informações relativas à simetria e às ligações químicas (SALA, 1995). Com a introdução da radiação laser na década de 1960, a Espectroscopia Raman começou a ser utilizada em laboratórios para caracterização de materiais. Na década de 1980, a utilização do Raman no infravermelho próximo permitiu que esta técnica fosse utilizada em grande escala (PEREIRA, 2004). O advento de computadores trouxe valiosa contribuição à espectroscopia, tanto pela sua utilização direta nos instrumentos

com microcomputadores dedicados, como em cálculos. Os cálculos de coordenadas normais, por exemplo, só podiam ser efetuados para moléculas relativamente simples e eram extremamente morosos. Atualmente moléculas complicadas podem ser estudadas com grande rapidez e refinamento (SALA, 1995).

### 1.6.3 Espectroscopia Raman

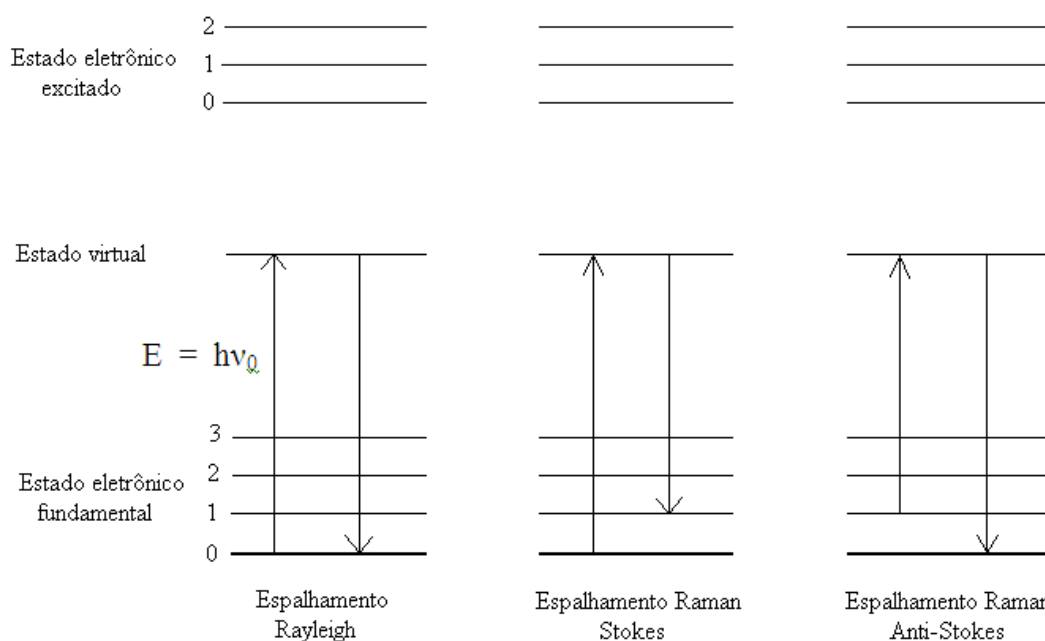
Na espectroscopia Raman a fonte utilizada é monocromática, o laser. Classicamente, quando o campo elétrico da radiação eletromagnética interage sobre a molécula, teremos um novo momento de dipolo, que agora será induzido pela radiação. Esse momento de dipolo induzido apresenta uma relação linear com o campo elétrico da radiação incidente:

$$P = \alpha E$$

(O termo alfa é a polarizabilidade.)

Para entendermos a origem dos espectros Raman, iremos representar esquematicamente na Figura 26 as energias dos estados de vibração com um diagrama de níveis, supondo que cada modo normal de vibração só tem dois estados ou níveis de energia possíveis. Normalmente a excitação espectral é realizada por radiação com comprimento de onda bem distante de uma banda de absorção. Consideraremos que a excitação envolve um estado virtual de nível de energia.





**Figura 28.** Representação esquemática dos espalhamentos Rayleigh e Raman.

No espalhamento Rayleigh o fóton com energia  $E = h\nu_0$  colide com a molécula no estado fundamental, passando-a para o estado virtual, voltando posteriormente para o mesmo nível de energia inicial, sem nenhuma modificação de valores na sua frequência espalhada.

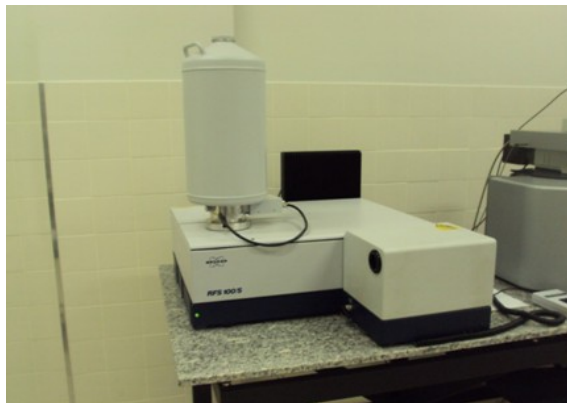
No espalhamento Raman Stokes, a molécula após atingir o estado virtual devido a colisão de um fóton, decai para um estado excitado de energia menor do que a incidente.

Já no espalhamento Raman anti-Stokes, a interação do fóton com a matéria acontece em um estado vibracional de mais alta energia e após esta interação ocorre a transição do sistema para o estado virtual, resultando em seguida o seu decaimento para o estado fundamental. Neste efeito ocorre o acréscimo de energia para o fóton espalhado.

#### 1.6.4 Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier

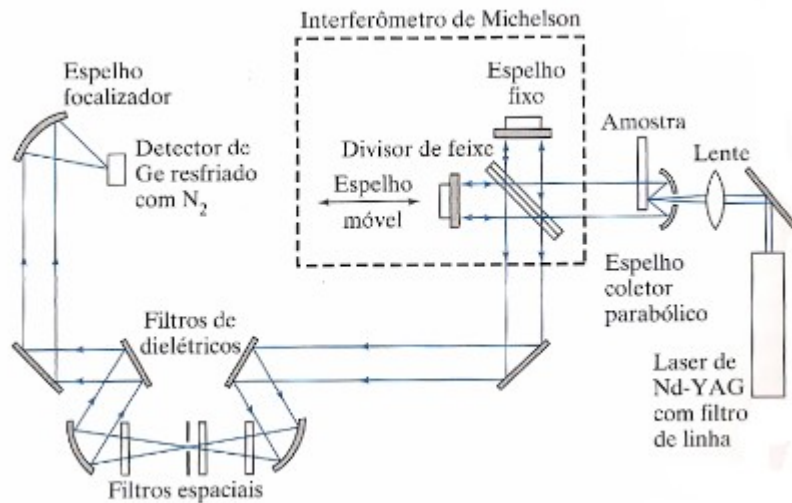
Foi demonstrado em 1986 que espectros Raman excitados com lasers de Nd-YAG (Neodímio – Ítrio-Alumínio-Granada) podem ser coletados com menos fluorescência da amostra com instrumentos FT (Transformada de Fourier). A instrumentação FT-Raman utiliza como energia de excitação um laser com

comprimento de onda de 1064nm, um interferômetro de alta sensibilidade e detector de germânio. Utilizando laser com maior comprimento de onda, menor energia é fornecida à amostra, logo, o estado virtual terá menor energia reduzindo a possibilidade de sobreposição de um estado eletrônico superior, conseqüentemente diminuindo a interferência da fluorescência (HANLON *et al.*, 2000).



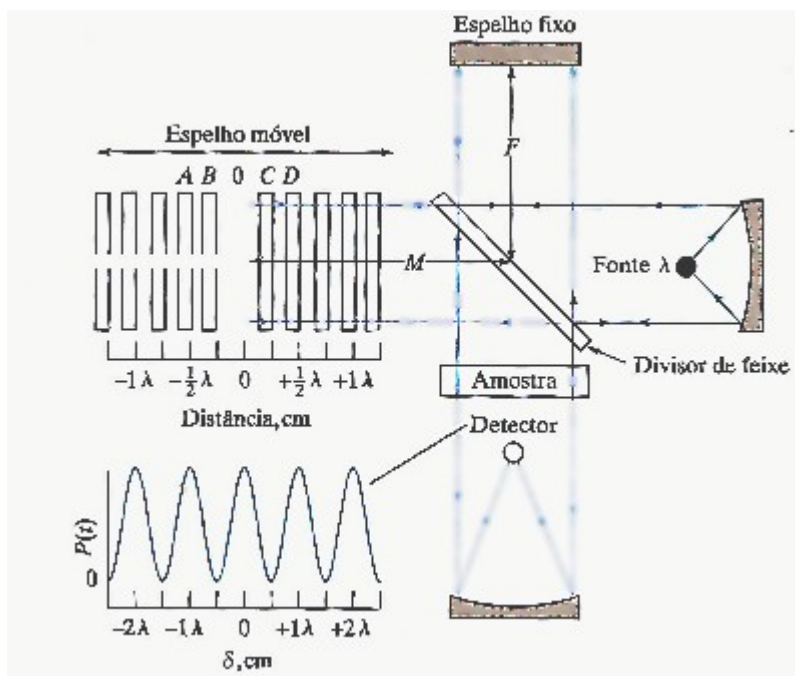
**Figura 29.** Espectrômetro Raman da Bruker modelo RFS 100/S, pertencente ao NEEM – UFJF.

O sistema FT-Raman utiliza um interferômetro que agrupa as frequências do espalhamento Raman em um único sinal, utiliza também um separador de feixes, possui um sistema de lentes, espelhos e prismas e um detector de germânio refrigerado por nitrogênio líquido (Figura 28). O sistema ótico do equipamento é projetado para iluminar a amostra com radiação laser, coletando o máximo possível da radiação espalhada e a filtra para que somente a resultante do deslocamento Raman passe para o interferômetro, onde é produzido um interferograma. O interferômetro de Michelson, detalhado na Figura 29, converte os sinais produzidos pela amostra em um diagrama da potência radiante contra o tempo. Este dispositivo divide o feixe da radiação em dois feixes com aproximadamente a mesma potência e os recombina de forma que as variações de intensidade do feixe re combinado possa ser medida em função das diferenças das distâncias percorridas pelos dois feixes. As frequências obtidas são, então, decodificadas pelo emprego da expressão matemática denominada de Transformada de Fourier, realizada por software e os espectros são apresentados em forma de picos (HANLON *et al.*, 2000).

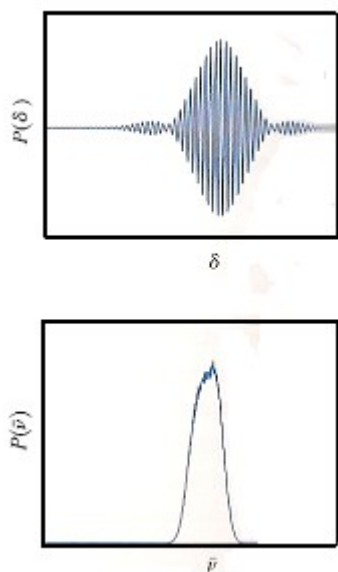


**Figura 30.** Diagrama óptico de instrumento FT-Raman.

A radiação laser passa através da amostra e, então, pelo interferômetro, que consiste em um divisor de feixe e em espelhos fixos e móveis. A saída do interferômetro é extensivamente filtrada para remover a radiação espúria do laser e o espalhamento Rayleigh. Após passar pelos filtros, a radiação é focalizada no detector de germânio refrigerado (HOLLER *et al.*, 2009).



**Figura 31.** Detalhe de um interferômetro de Michelson iluminado por fonte monocromática (HOLLER *et al.*, 2009).



**Figura 32.** Formação de interferograma na saída de um interferômetro de Michelson. Interferograma (superior) e espectro em frequência da banda de emissão (inferior).

As principais vantagens obtidas com a aplicação da transformada de Fourier à espectroscopia Raman são:

- É um instrumento com poucos elementos óticos e não necessita de fenda. O sinal de saída do interferômetro é amostrado, digitalizado, periodizado e guardado na memória de um computador. A potência da radiação que alcança o detector é maior do que nos instrumentos que usam elementos de dispersão da radiação e maiores relações sinal/ruído são observadas;
- A boa precisão e exatidão em termos de comprimentos de onda permitem fazer uma média de sinais aumentando o valor da relação sinal/ruído;
- Todos os sinais da fonte alcançam o detector simultaneamente, possibilitando obter espectros “completos” em um tempo muito curto (alguns segundos).

### **1.6.5 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)**

Um dos métodos mais comuns para identificação de drogas se baseia nas técnicas cromatográficas, entre elas a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (figura 31), (JOYA *et al.*; 2010).

Cromatografia é uma técnica na qual os componentes de uma mistura são separados com base em diferenças de velocidade nas quais são transportados através de uma fase fixa estacionária e por uma fase móvel líquida ou gasosa. Durante a separação por cromatografia gasosa, a amostra é vaporizada e injetada na coluna cromatográfica. A eluição é feita por um gás inerte o qual não interage com as moléculas do analito, apenas o transporta. O sistema de injeção é feito por injetores que são calibrados e podem injetar até décimos de microlitro, permitindo que se trabalhe com volumes reprodutíveis, ideal para análises quantitativas. As colunas variam em diversas propriedades e características. Sua temperatura é uma variável importante para realizar uma boa separação. Para amostras com ampla faixa de ponto de ebulição, a temperatura da coluna é aumentada continuamente ou em etapas. Diversos detectores são empregados nas separações cromatográficas a gás. Um dos detectores mais poderosos é o espectrômetro de massas (SKOOG, 2005).



**Figura 33.** Cromatógrafo gasoso Shimadzu/GC2010, acoplado ao espectrômetro de massas também da Shimadzu modelo MASS QP2010 Plus, Injetor Automático AOC5000, pertencente à Central Analítica do Departamento de Química da UFJF.

A Espectrometria de massas é uma técnica analítica através da qual os íons na fase gasosa são selecionados pela sua razão massa/carga. No caso da CG, a amostra já entra no EM na forma de vapor. As moléculas entram, então, em uma fonte de ionização que ioniza a amostra. As fontes de ionização são tão energéticas que quebram as ligações químicas e produzem fragmentos. As informações estruturais podem ser

obtidas através da ruptura de ligações intramoleculares (ou fragmentação). Assim, a partir da massa e abundância do fragmento iônico, a estrutura da molécula do analito pode ser deduzida (DULCKS & JURASCHEK, 1999). Os íons moleculares e os íons de fragmentos são selecionados por uma bomba de vácuo.

Um método clássico de ionização de compostos orgânicos em EM é o impacto de elétrons (EI). Neste método, as moléculas da amostra são vaporizadas e sofrem impacto com feixe de elétrons de cerca de 70 eV de energia. Os íons gerados são carregados positivamente (devido ao processo  $M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$ ), e a energia consumida é suficientemente alta para gerar uma fragmentação significativa. O método é limitado a moléculas que podem ser aquecidas sem degradação térmica. Substâncias menos voláteis, geralmente aquelas com alta massa molecular, como a maioria das moléculas bioquímicas de interesse (peptídeos, carboidratos), não são quantificadas adequadamente por esta técnica (DULCKS & JURASCHEK, 1999).

Imediatamente após a ionização os íons entram no analisador de massas. Os analisadores de massas separam os íons dentro de uma faixa selecionada de acordo com seus valores massa/carga. O analisador mais comum é o do tipo quadrupolo. Ele é formado por quatro cilindros metálicos paralelos, nos quais se aplicam uma diferença de potencial. Os íons são focalizados no centro dos quatro cilindros. Suas trajetórias serão dependentes do campo elétrico produzido, onde somente determinados íons selecionados pela razão massa/carga terão uma trajetória estável e chegarão ao detector.

## **1.7 Tratamento estatístico das amostras de cocaína**

Quimiometria é o campo da química que utiliza ferramentas estatísticas e matemáticas para a extração de informação química relevante de dados químicos multivariados, tornando possível analisar mais de uma variável simultaneamente e identificar a correlação entre elas permitindo um entendimento mais completo e sistematizado dos resultados analíticos (OTTO *et al.*, 1999).

Os métodos de reconhecimento de padrões são utilizados para detectar similaridades e diferenças entre grupos de amostras. Entre eles, os métodos não supervisionados são utilizados para uma análise prévia dos dados, no intuito de detectar a formação de agrupamentos e correlações entre amostras. Estes métodos são denominados não supervisionados porque os algoritmos utilizados não são previamente

direcionados pela informação da existência de classes. Os métodos atualmente mais conhecidos e difundidos deste tipo são: a análise de agrupamentos hierárquicos (HCA- *Hierarchical Clusters Analysis*) e a análise de componentes principais (PCA – *Principal Components Analysis*). A HCA utiliza o perfil das amostras para agrupá-las segundo seus diferentes e hierárquicos graus de similaridade. A PCA tem por objetivo reduzir o tamanho de um conjunto de dados com grande número de variáveis, sem perda de informações importantes (ROGGO, 2007).

A utilização de ferramentas quimiométricas na análise e quantificação de drogas vem ganhando importância e é cada vez mais citada em trabalhos científicos. Ryder utilizou PCA para análises quantitativas de cocaína em misturas sólidas (RYDER *et al.*, 2000). Bermejo-Barrera utilizou PCA e HCA para identificar usuários de drogas através da análise de metais em cabelo (BERMEJO-BARRERA e colaboradores, 2002).

## 2 **Objetivo**

Este trabalho tem como objetivo estabelecer um protocolo de identificação das principais drogas ilícitas e seus excipientes por espectroscopia Raman, visando atender as necessidades do laboratório da perícia de Juiz de Fora/MG. Através da identificação das bandas de impressão digital das drogas mais comuns é possível obter informação rápida e segura sobre o material analisado.

Atualmente, não só em nossa região, mas em vários lugares do Brasil, a identificação de drogas por cromatografia em camada delgada gera grande desconforto devido ao tempo gasto na preparação das placas e eluição do solvente. A possibilidade imediata de utilização do espectrômetro Raman da UFJF e futura aquisição por parte do órgão policial, resulta num ganho extraordinário tanto na celeridade do serviço público como na qualidade dos laudos.

Além de suprir as necessidades regionais com formação de recurso humano especializado, este estudo visa também fornecer material de apoio para as perícias em geral, propondo um método mais rápido, eficiente, com baixo custo de manutenção e de fácil operação, comparado ao método oficial (CG-EM).

### **3 Parte Experimental**

O trabalho está sendo desenvolvido no *NEEM* - Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

#### **3.1 Materiais**

As amostras analisadas foram cedidas pelo laboratório de toxicologia do setor de perícias da polícia civil de Juiz de Fora, através de parceria firmada com o laboratório de química da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). As amostras acompanharam as respectivas guias de requisição de exame pericial assinada pela autoridade policial e foram devolvidas após as análises.

Foram escolhidas para análises 52 amostras de cocaína, 35 de crack e 19 comprimidos de ecstasy de apreensões compreendidas entre os meses de janeiro de 2012 a maio de 2013. As amostras fazem parte de diversos volumes de droga que variam de um grama a um quilograma, embaladas individualmente ou não.

Amostras purificadas de cocaína, crack e MDMA foram fornecidas pelo laboratório da polícia civil para servir como padrão.



Como material complementar, fundamental na rotina dos laboratórios de perícia, alguns diluentes comumente encontrados misturados a essas drogas tiveram seus espectros Raman obtidos para servir de base para identificação, estando eles puros ou não. Foram analisados os seguintes: cafeína, lidocaína, benzocaína, fenacetina, ácido bórico, paracetamol, lactose.

Do mesmo modo foram obtidos os espectros Raman para os solventes/inalantes mais comuns que estão na lista D2 de insumos químicos utilizados para fabricação e síntese de entorpecentes e/ou psicotrópicos (Portaria 344 – ANVISA), além do diclorometano que é um inalante comumente apreendido, todos da empresa VETEC, P.A., exceto o cloreto de etila (lança perfume), que foi utilizada amostra apreendida.

Diluentes como cafeína anidra, paracetamol, amido de milho e lactose foram obtidos da MEDQUIMICA INDÚSTRIA FARMACÊUTICA LTDA. Adulterantes como benzocaína, procaína, lidocaína e fenacetina foram obtidos do Instituto Nacional de Criminalística da Polícia Federal em Brasília.

### **3.2 Equipamentos e acessórios**

O CG-EM (equipamento pertencente à Central Analítica do Departamento de Química da UFJF) utilizado foi um cromatógrafo em fase gasosa marca/modelo Shimadzu/GC2010, acoplado ao espectrômetro de massas também da Shimadzu modelo MASS QP2010 Plus, Injetor Automático AOC5000, coluna capilar 5%difenil/95%dimetilpolisiloxano, modelo Rtx-5 MS (30m x 0,25mm x 0,25µm). Com este aparelho foram feitas análises das amostras para confirmação dos resultados qualitativos e estudos semi-quantitativos.

As condições para obtenção dos cromatogramas para análise de cocaína, de acordo com otimização realizada no IC/MG, foram as seguintes: espectrômetro de massas com tempo inicial em 5 minutos, modo full scan, íons positivos com alcance de 40 a 500 e temperatura da fonte 200°C. Programa do forno do cromatógrafo gasoso: temperatura inicial a 40°C por 1 minuto seguida por uma rampa de aquecimento de 25°C/min até 300°C e mais 2 minutos completando 13 minutos de corrida. Injetor no modo split, 1µL de amostra foi injetada. Fluxo de hélio 1,2mL/min.

As condições para obtenção dos cromatogramas para análise de comprimidos de ecstasy, otimizadas pelo IC/MG foram as seguintes: espectrômetro de massas com

tempo inicial em 4 minutos, modo full scan, íons positivos com alcance de 40 a 300 e temperatura da fonte 200°C. Programa do forno do cromatógrafo gasoso: temperatura inicial a 120°C por 1 minuto seguida por uma rampa de aquecimento de 10°C/min até 180°C seguida por outra rampa a 50°C/min até 280°C deixando nesta por 3 minutos completando 12 minutos de corrida. Injetor no modo split, 1µL de amostra foi injetada. Fluxo de hélio 1,2mL/min.

As análises por espectroscopia Raman das amostras pesquisadas foram feitas utilizando um aparelho Bruker RFS 100, com laser Nd/YAG operando com uma linha de excitação de 1064 nm, que compreende a região no infravermelho próximo, com detector de Germânio refrigerado por nitrogênio líquido pertencente ao núcleo de espectroscopia e estrutura molecular (NEEM) localizado no Departamento de Química da UFJF e também em um aparelho Bruker FRA 106/S do Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB). Uma boa relação sinal/ruído foi adquirida com potência de 70mV, 128 acumulações e utilizando uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Outras condições também foram utilizadas no intuito de reduzir o tempo sem perder a mínima qualidade dos espectros para obtenção de um resultado seguro.

Os espectros no infravermelho de soluções padrão e algumas amostras representativas foram obtidos em um espectrômetro FT-IR Bomem MB-102, na região compreendida entre 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>; utilizando como suporte pastilhas de KBr. Os espectros foram obtidos com uma média de 128 varreduras e uma resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>.

### **3.3 Preparação das amostras**

As amostras analisadas por espectroscopia Raman não receberam nenhum tipo de pré-tratamento.

Para amostras dos padrões de cocaína, crack e ecstasy foram preparadas pastilhas de KBr durante as análises por espectroscopia de absorção no infravermelho.

Para analisá-las por CG/EM foram realizados os seguintes passos: homogeneização em almofariz; 10,0 mg de cada amostra foram pesadas em balança analítica e transferidas para um balão volumétrico de 10 mL; completou-se o volume com metanol; após centrifuga e banho em ultrassom, uma alíquota de 1,0 mL foi coletada e adicionada no vial.

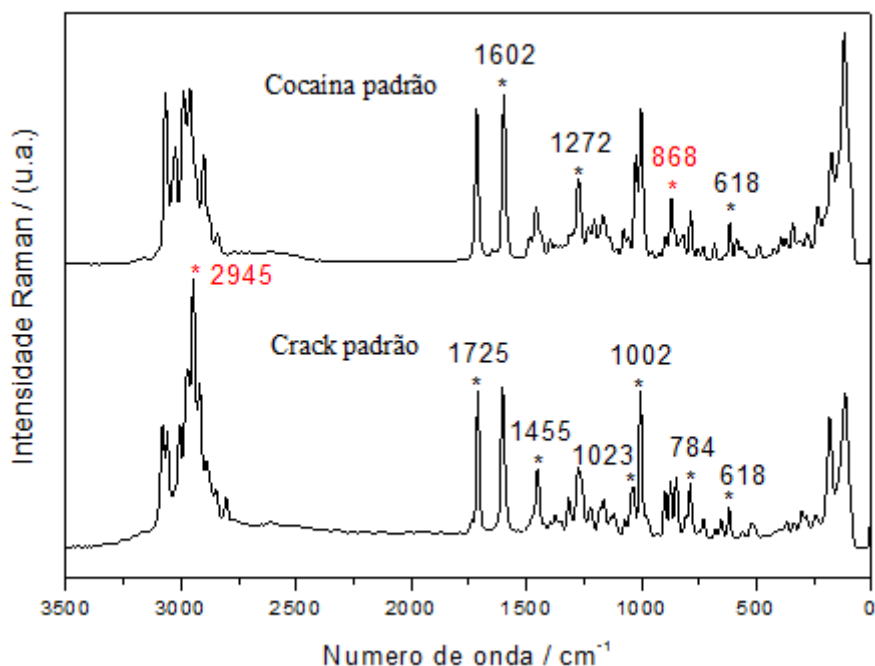
Misturas dos padrões de cocaína e MDMA com os diluentes foram realizadas pesando 3,0mg do padrão e 7,0mg dos diluentes. Cada mistura foi devidamente homogeneizada.

Solventes/inalantes foram analisados em tubos de Durhan.

## **4 Resultados e Discussões**

### **4.1 Análise das amostras de referência**

O primeiro passo para obter sucesso na identificação de drogas que são apreendidas pela polícia e encaminhadas ao laboratório para exame pericial utilizando a espectroscopia Raman é compreender os espectros dos compostos puros, fazendo a caracterização das bandas mais importantes. A Figura 32 mostra os espectros do padrão de cocaína e do crack. Apesar das leis brasileiras não diferenciarem as duas formas, diferenças em algumas regiões permitem, se necessário, distingui-las.



**Figura 34.** Espectros Raman da cocaína e do crack (amostras purificadas que foram utilizadas como padrão).

As principais bandas estão destacadas. Em vermelho as bandas que caracterizam cada substância. A banda de maior intensidade em relação às demais na região de 2945  $\text{cm}^{-1}$  é encontrada somente nas amostras de crack, podendo ser utilizada para diferenciá-lo da cocaína, que por sua vez apresenta banda exclusiva de média intensidade em relação às bandas próximas na região de 868  $\text{cm}^{-1}$ .

Utilizando dados da literatura (HARGREAVES *et al.*, 2008) elaborou-se a Tabela 8 que faz a atribuição vibracional das principais bandas.

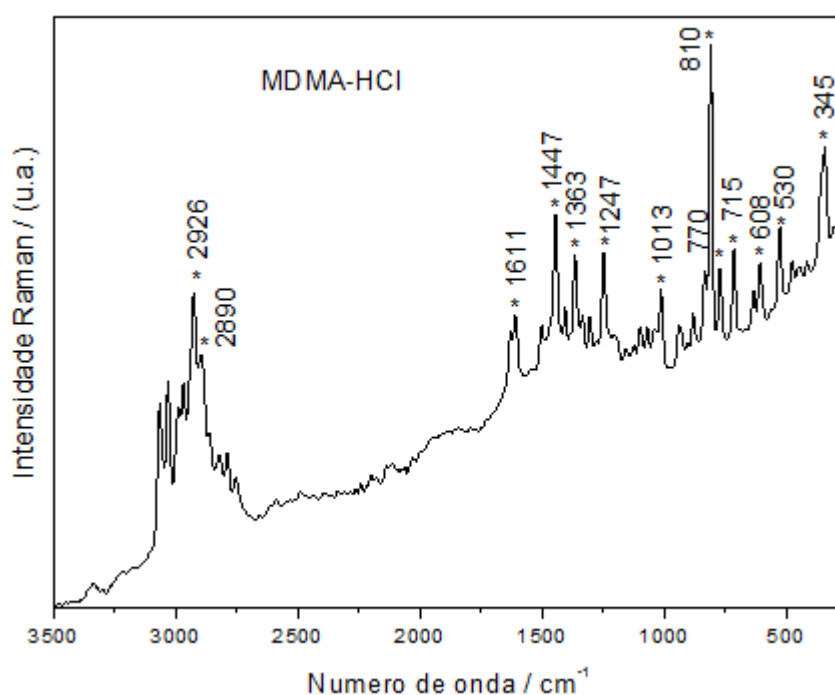
**Tabela 3. Tentativa de atribuição das principais bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) no espectro Raman da cocaína e do crack.**

Experimental	Cocaína/Crack	Atribuição Vibracional.
618 m	Cocaína e Crack	Deformação do anel aromático
784 m	Cocaína e Crack	$\nu_s$ CC (núcleo tropânico)
868 m	Cocaína	$\delta$ $\text{CH}_2$ / $\delta$ COC (anel aromático) / respiração do núcleo tropânico
1002 mF	Cocaína e Crack	$\nu_s$ CC (anel aromático)

1023 m	Cocaína e Crack	$\nu_s$ NCH <sub>3</sub> / $\nu_s$ CC (anel aromático)
1272 F	Cocaína e Crack	$\nu_s$ CC (C do éster com C do anel aromático)
1455 F	Cocaína e Crack	$\delta_\omega$ CH <sub>2</sub>
1602 mF	Cocaína e Crack	$\nu_s$ CC (anel aromático)
1725 mF	Cocaína e Crack	$\nu_s$ CO (anel aromático)
2945 mF	Crack	$\nu_s$ CH (núcleo tropânico)

Notas:  $\nu_s$ , estiramento simétrico;  $\nu_{as}$ , estiramento assimétrico;  $\delta_s$ , Deformação angular no plano;  $\delta_\omega$ , Deformação angular fora do plano simétrico;  $\delta_i$ , Deformação angular fora do plano assimétrico. Intensidade do sinal Raman (u.a.): f, fraco; m, médio; F, forte; mF muito forte.

O mesmo estudo foi feito para a estrutura da forma salina (cloridrato) da molécula de 3,4 metilenodioximetanfetamina. Apesar de existirem substâncias químicas muito semelhantes a da molécula de MDMA estudada, por exemplo MDA e MDEA, nas quais apenas um grupamento metil as tornam diferentes, pequenas diferenças na molécula alteram seus espectros.



**Figura 35.** Espectro Raman do composto químico MDMA que foi utilizado como padrão.

A partir da interpretação do espectro Raman da MDMA é possível notar as bandas que fazem parte da impressão digital do composto, que deverão estar presentes nos espectros de comprimidos de ecstasy, quando estes forem produzidos contendo MDMA, como pode ser observado na Figura 33. Desde o começo deste trabalho (07/2011) não chegou ao laboratório do Instituto de Criminalística nenhum comprimido de ecstasy contendo somente MDA ou MDEA que pudesse ser purificado para servir de comparação entre os modelos.

**Tabela 4. Tentativa de atribuição das principais bandas no espectro Raman do MDMA (HARGREAVES *et al.*, 2008).**

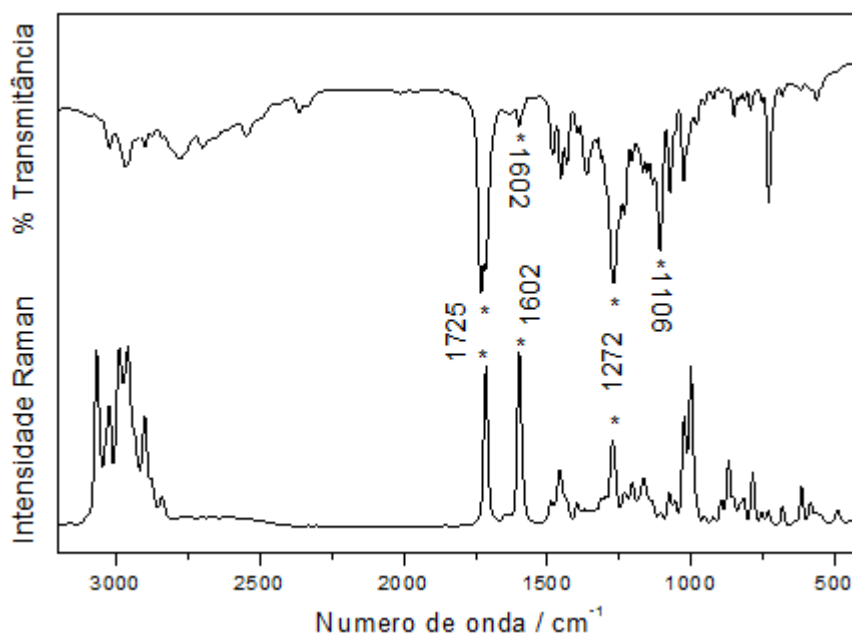
Experimental	Atribuição vibracional.
345 mF	$\delta_s$ CCN
530 F	$\delta_t$ CCC (anel aromático)
608 F	$\delta_t$ CCC (anel aromático)
715 F	$\delta_t$ CCC (anel aromático) / $\delta_s$ COC
770 F	$\delta_w$ CH (anel aromático) / respiração do anel aromático
810 mF	$\delta_s$ OCCO
1013 m	$\delta_r$ CH <sub>3</sub> (ligado ao Nitrogênio)
1247 F	$\delta_s$ CH (anel aromático) / respiração do anel aromático / $\delta_t$ CH <sub>2</sub>
1363 F	$\delta_w$ CH <sub>3</sub>
1447 mF	$\delta_w$ CH <sub>2</sub>

1611 m	$\nu_s$ CC (anel aromático)
2890 F	$\nu_s$ CH <sub>3</sub> / $\nu_s$ CH <sub>2</sub>
2926 mF	$\nu_s$ CH <sub>3</sub> / $\nu_s$ CH <sub>2</sub> / $\nu_s$ CH

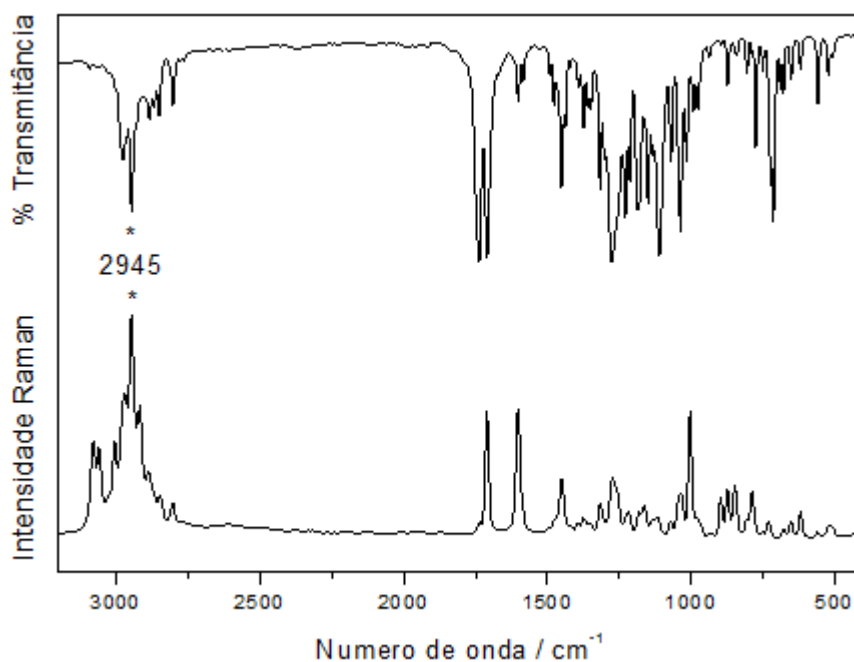
Notas:  $\nu_s$ , estiramento simétrico;  $\nu_{as}$ , estiramento assimétrico;  $\delta_s$ , Deformação angular no plano;  $\delta_o$ , Deformação angular fora do plano simétrico;  $\delta_i$ , Deformação angular fora do plano assimétrico;  $\delta_r$ , Balanço.

## 4.2 Comparação entre os espectros Raman e infravermelho das amostras de referência

A comparação entre os espectros Raman e de absorção no IV dos padrões permite inferir algumas informações. A maioria dos modos vibracionais é ativa tanto no IV quanto no Raman. Para a cocaína e pro crack, conforme pode ser analisado na Figura 34, na região de 1725 cm<sup>-1</sup> observa-se o modo  $\nu_s$ (CO) do éster com forte intensidade relativa tanto no IV quanto no Raman. O mesmo acontece na região de 1272 cm<sup>-1</sup> com o modo  $\nu_s$ (CC) (entre os átomos de carbono do éster e do anel aromático). Na região de 1602 cm<sup>-1</sup> nota-se o modo  $\nu_s$ (CC) do anel aromático com maior intensidade Raman e fraca intensidade IV. Na região de 1106 cm<sup>-1</sup> tem o modo  $\delta_s$ (CH) com forte intensidade IV e fraca intensidade Raman.



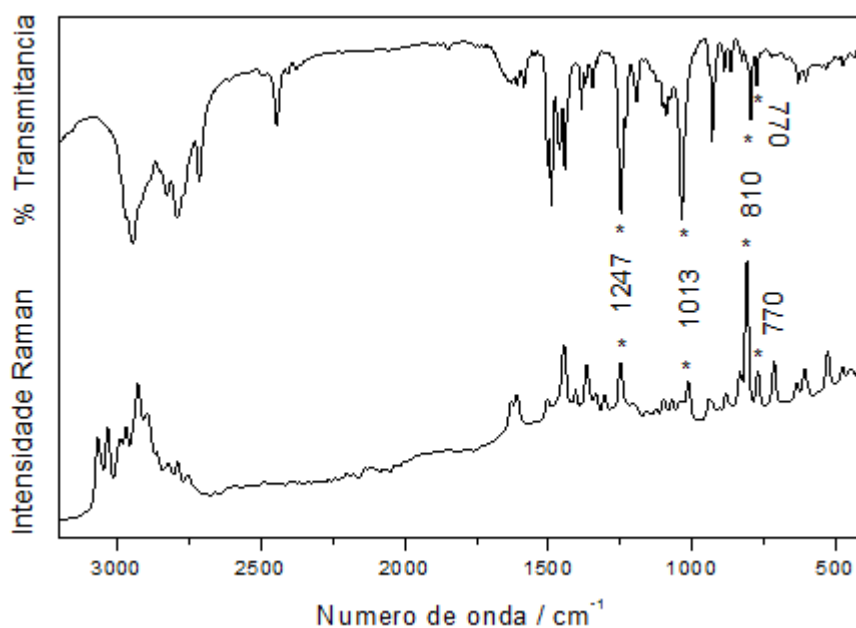
**Figura 36.** Espectros Raman e infravermelho do padrão de cocaína.



**Figura 37.** Espectros Raman e infravermelho do padrão de crack.

A Figura 35 demonstra que o espectro do crack se diferencia do espectro da cocaína pela forte intensidade da banda na região de  $2945\text{ cm}^{-1}$  referente ao modo  $\nu_s(\text{CH})$  (núcleo tropano). Esta diferença é mais notável ainda no infravermelho, onde se observa diversas bandas compreendidas na região de  $2700\text{ cm}^{-1}$  a  $3150\text{ cm}^{-1}$ , todas com fraca intensidade para o espectro da cocaína. Outra diferença é a observação de uma banda na região de  $1701\text{ cm}^{-1}$  no espectro IV (do crack) que se relaciona ao modo vibracional  $\nu_s(\text{CO})$ . No espectro IV da cocaína ocorre o alargamento da banda na região de  $1725\text{ cm}^{-1}$ .



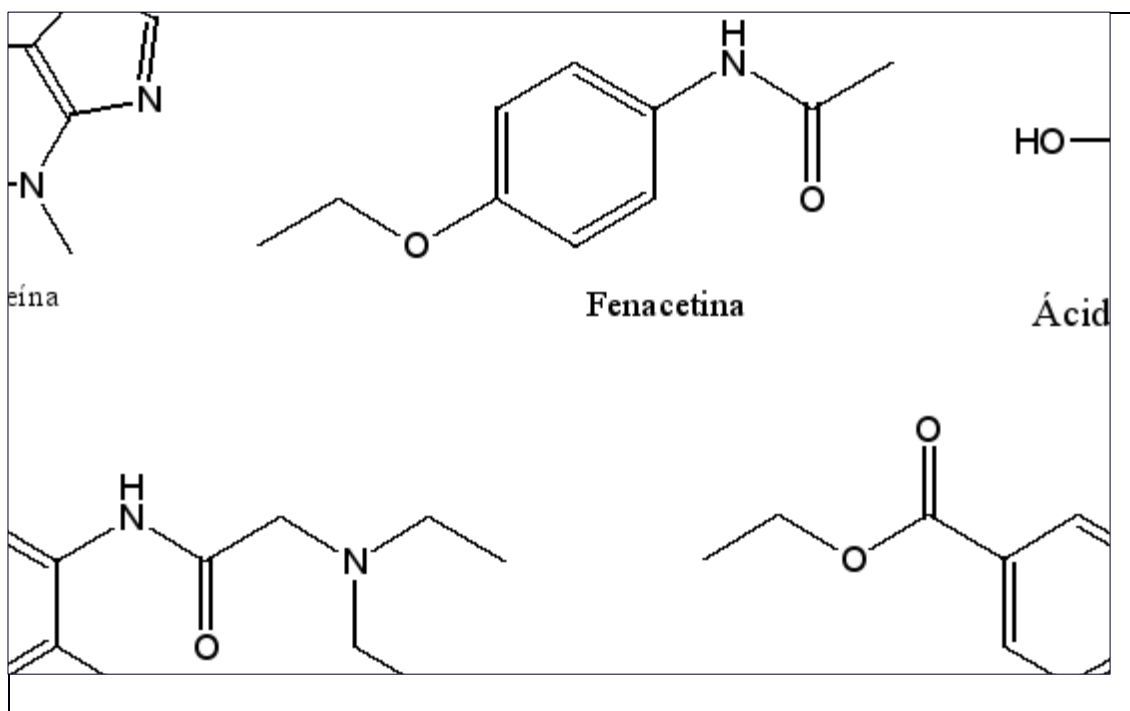


**Figura 38.** Espectros Raman e infravermelho do padrão de MDMA.

A comparação entre os espectros IV e Raman da substância química MDMA também mostra que muitas bandas são ativas nas duas técnicas. Na região de  $770\text{ cm}^{-1}$  ocorre o modo  $\delta_o(\text{CH})$  do anel aromático com intensidade média tanto no IV quanto no Raman. Na região de  $810\text{ cm}^{-1}$  ocorre o modo  $\delta_s(\text{COC})$  com maior intensidade Raman e média intensidade IR. Para as bandas em  $1013\text{ cm}^{-1}$ , referente ao modo  $\delta_r(\text{CH}_3)$  do grupo ligado ao nitrogênio, e em  $1247\text{ cm}^{-1}$ , referente ao modo  $\delta_s(\text{CH})$  do anel aromático, ambas tem forte intensidade no infravermelho e fraca intensidade Raman.

### 4.3 Análise dos principais diluentes e adulterantes

Uma medida importante para evitar erros na identificação de drogas e melhorar a qualidade dos resultados com possível identificação de outras substâncias é verificar a influência dessas substâncias que são misturadas às drogas. A Figura 37 contem a estrutura química dos principais diluentes citados em trabalhos científicos (como comentado anteriormente na introdução) e encontrados nas amostras de cocaína analisadas neste trabalho tiveram seus espectros Raman obtidos individualmente para verificação das principais bandas de interesse e depois foram misturadas com os padrões para verificar as possíveis variações nos espectros.



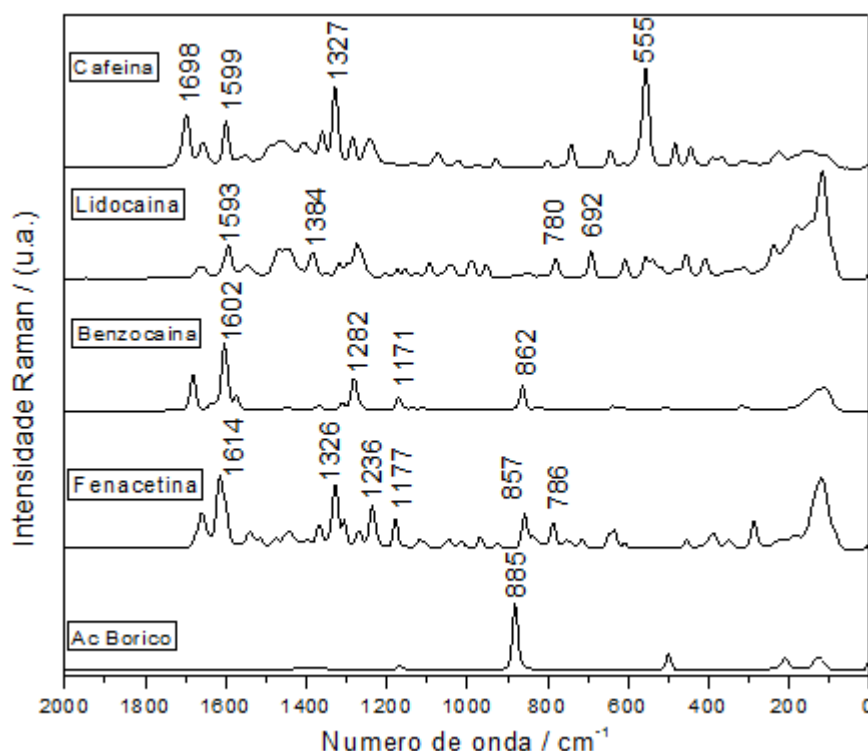
**Figura 39.** Principais adulterantes e diluentes encontrados em amostras de cocaína.

A cafeína se destaca, pois foi encontrada na maioria das amostras analisadas neste trabalho. Isto pode ser relacionado a disponibilidade (farmácias) e por possuir um efeito estimulante, adulterando a cocaína.

O ácido bórico apresenta uma facilidade ainda maior de aquisição (farmácias, supermercados), comparado aos demais, e sua utilização junto a cocaína, além de aumentar o volume da droga, atua como dessecante, diminuindo a umidade e preservando a forma de pó seco que será administrada por aspiração nasal.

A lidocaína é um anestésico de difícil aquisição e sua comercialização possui rigoroso controle dos órgãos competentes. O mesmo ocorre com a benzocaína.

A fenacetina é um analgésico semelhante ao paracetamol e seu uso foi proibido em diversos países devido aos efeitos tóxicos.

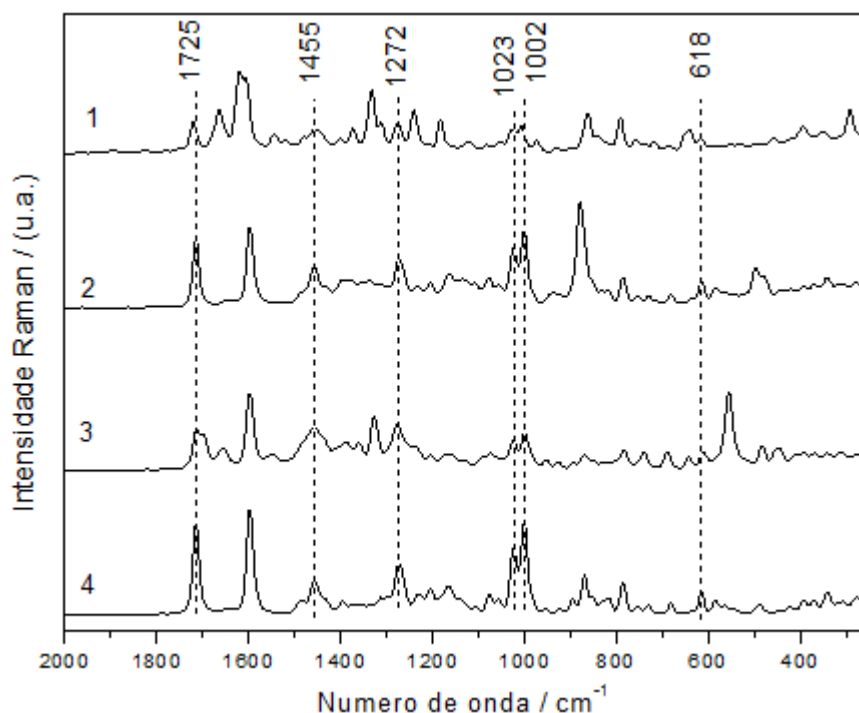


**Figura 40.** Espectros Raman dos principais adulterantes e diluentes encontrados misturados à cocaína.

Algumas bandas dos espectros dos diluentes mostrados na Figura 38 podem ser atribuídas a determinados compostos mesmo quando estes são misturados às drogas. A cafeína, por exemplo, apresenta uma banda intensa na região de  $555\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo de respiração do anel pirimidina /  $\delta_s(\text{CNC})$  /  $\delta_w(\text{CH}_3)$  e outra na região de  $1327\text{ cm}^{-1}$  atribuída a deformação do anel imidazol (PAVEL *et al.*, 2002). O ácido bórico apresenta uma banda intensa na região de  $885\text{ cm}^{-1}$ , referente ao modo de estiramento B-O.

A identificação da lidocaina através de seu espectro Raman quando encontrada misturada em amostras de cocaína apreendidas não foi possível, devido a baixa concentração e fraco sinal (intensidade relativa) de suas principais bandas. Porém, amostra da substância pura apreendida pode ser identificada de forma rápida e fácil. Assim também aconteceu com a benzocaina e a fenacetina.

Em seguida foram preparadas amostras contendo cocaína padrão com os principais diluentes.

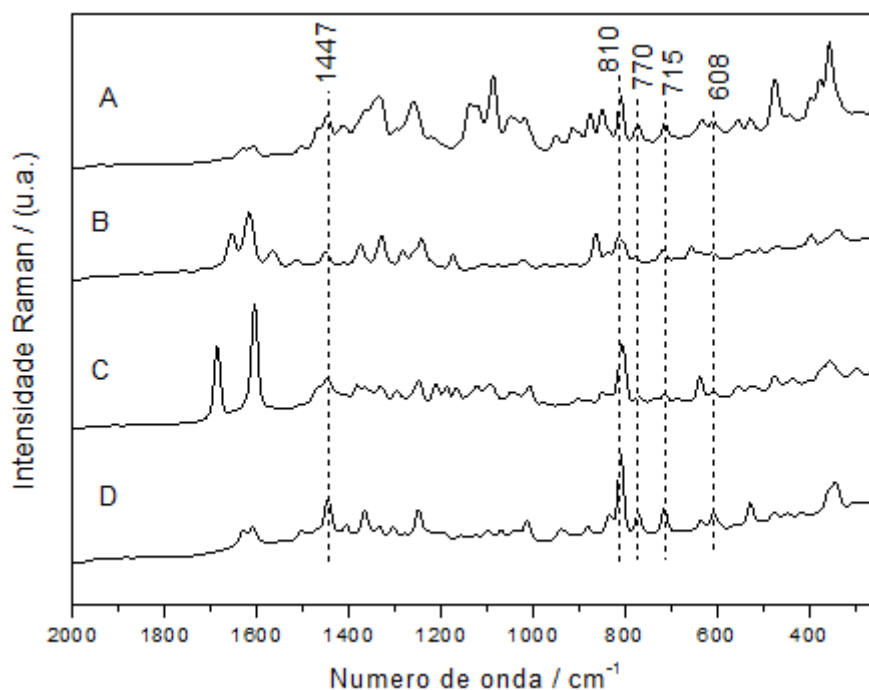


**Figura 41.** Espectros Raman das misturas de cocaína com os principais adulterantes e diluentes. No espectro 1 temos a cocaína com a fenacetina; 2, cocaína com e ácido bórico; 3, cocaína com lidocaína e cafeína; 4, cocaína padrão.

Na Figura 39, algumas das principais bandas vibracionais marcadoras do espectro da cocaína padrão estão destacadas para identificar sua presença nas misturas com os diluentes/adulterantes. Aparentes deslocamentos dessas bandas na verdade são sobreposições de bandas intensas de outros compostos. Por exemplo, na mistura de cocaína com lidocaína e cafeína percebe-se um alargamento da banda na região de 1725  $\text{cm}^{-1}$  devido a presença da banda referente à cafeína em 1698  $\text{cm}^{-1}$ .

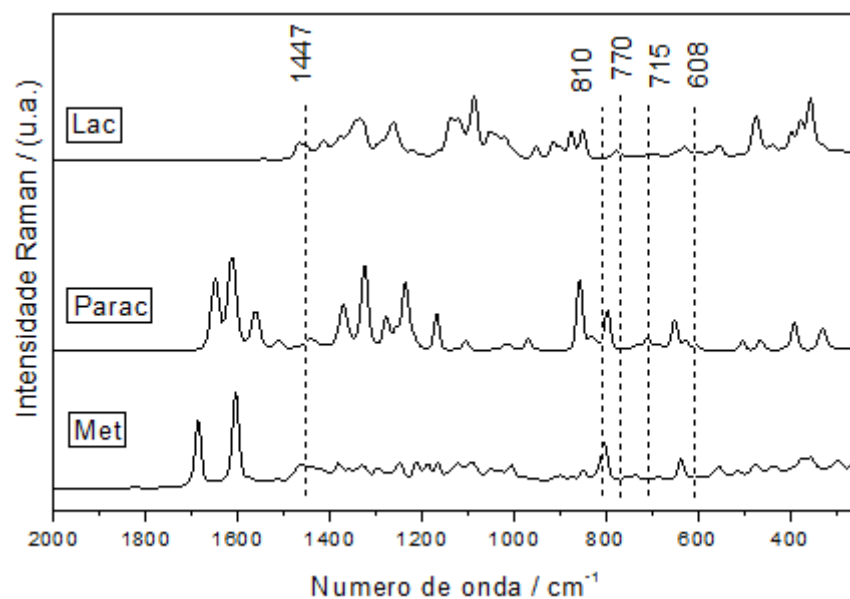
Os resultados demonstram que é possível identificar a droga mesmo quando são misturados diluentes e adulterantes, os quais, muitas vezes também podem ser identificados por suas bandas específicas. Entretanto, o estabelecimento inequívoco da identidade de um composto usando apenas algumas bandas raramente é possível devido às frequências de grupos sobrepostos em função das diversas substâncias que podem estar associadas às drogas. É essencial que todo o espectro (e não uma região específica) seja considerado para haver uma boa interpretação das estruturas químicas presentes nas amostras.

Os espectros para a substância MDMA misturada com os principais diluentes também apresentaram um bom resultado. As bandas de impressão digital estão presentes em todas as amostras.



**Figura 42.** Espectros Raman das misturas de MDMA com os principais adulterantes e diluentes. No espectro A temos a MDMA com a lactose; em B a mistura de MDMA com paracetamol; em C temos MDMA com metanfetamina; em D somente MDMA padrão.

A Figura 41 apresenta o espectro da metanfetamina, o da lactose e do paracetamol. A metanfetamina apresenta um espectro semelhante ao da MDMA. Isso explica o fato de algumas bandas apresentarem maior intensidade Raman (intensidade relativa) em relação às demais, como a banda em  $810\text{ cm}^{-1}$ . Porém, apesar desta semelhança, a identificação de MDMA pode ser feita com segurança através das principais bandas, mesmo quando sua estrutura química se assemelha a de outros compostos comumente encontrados em comprimidos de ecstasy.



**Figura 43.** Espectros Raman da lactose (Lac); Paracetamol (Parac) e Metanfetamina (Met).

O paracetamol apresenta uma banda na região de  $796\text{ cm}^{-1}$ , o que causa um alargamento da banda em  $810\text{ cm}^{-1}$  da MDMA. Porém, as demais regiões do espectro onde estão as principais bandas da droga essa sobreposição não é observada. Para a lactose, nenhuma sobreposição importante é observada.

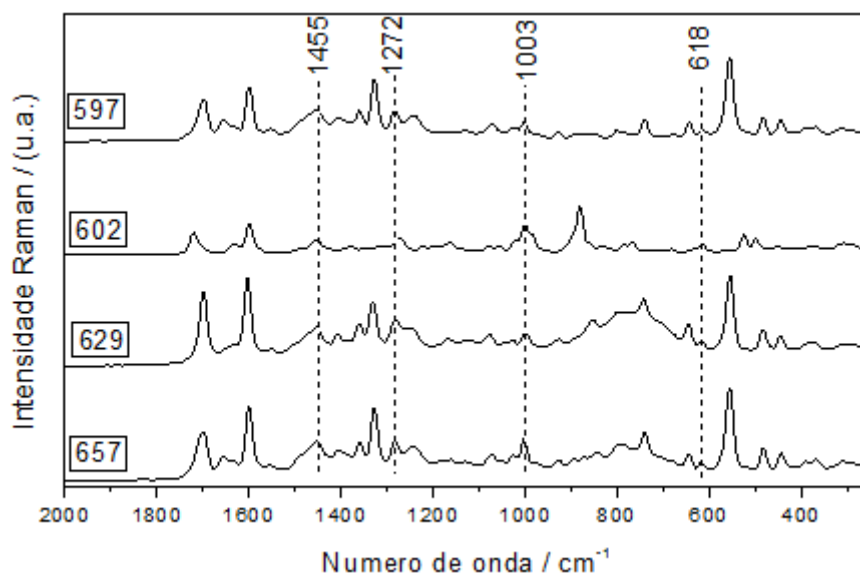
#### **4.4 Análise das amostras apreendidas pela polícia encaminhadas para exame químico-toxicológico no setor de perícias**

Como o propósito deste trabalho é criar um método útil e rápido para identificação de drogas, nenhuma amostra recebeu pré-tratamento antes da obtenção dos espectros. Nesta parte do trabalho, espectros de algumas amostras de cocaína, crack e ecstasy, foram obtidos de um aparelho Bruker FRA 106/S, pertencente ao Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB).

##### **4.4.1 Análise das amostras de cocaína**

Pode-se notar, através da Figura 42, que as amostras obtiveram um bom resultado por espectroscopia Raman, com a identificação da cocaína pelas suas bandas de impressão digital, entre elas a banda na região de  $618\text{ cm}^{-1}$  referente a deformação do

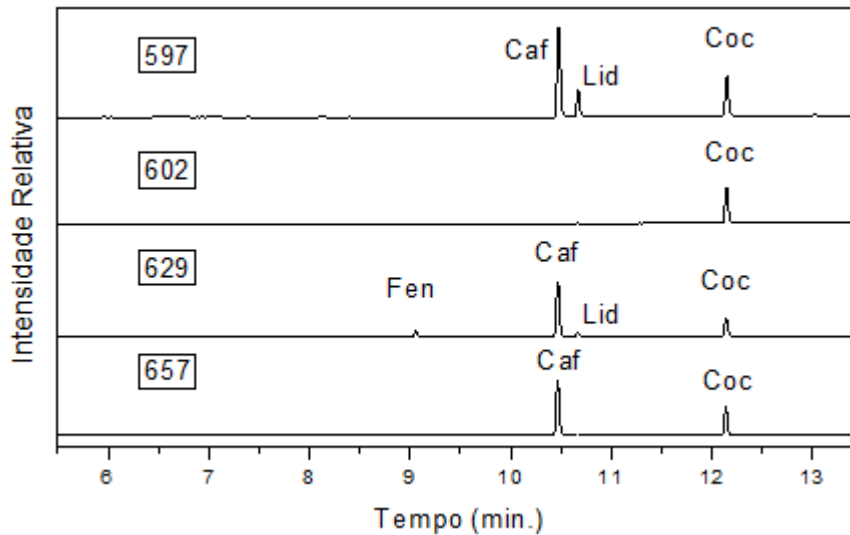
anel aromático, em  $1003\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{CC})$  (anel aromático),  $1272\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{CC})$  do éster do anel aromático) e em  $1455\text{ cm}^{-1}$  referente ao modo  $\delta_w(\text{CH}_2)$ . Raramente é possível ou desejável considerar todas as bandas para a interpretação dos espectros. Porém, busca-se sempre identificar as bandas de maior intensidade (em unidades arbitrárias), sabendo que algumas delas estão presentes em outros compostos, como a banda em  $1602\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento simétrico carbono-carbono do anel aromático, cujo grupo é parte da estrutura de alguns diluentes.



**Figura 44.** Espectros Raman de 4 amostras de cocaína apreendidas pela polícia.

Outras informações também podem ser extraídas dos espectros que trazem não só informação molecular da droga como das substâncias misturadas a ela. Na Figura 42, exceto a amostra 602, todas apresentavam cafeína, que pode ser identificada pelas bandas em  $555\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo de respiração do anel pirimidina /  $\delta_s(\text{CNC})$  /  $\delta_w(\text{CH}_3)$  e outra na região de  $1327\text{ cm}^{-1}$  atribuída a deformação do anel imidazol.

A confirmação dos resultados está ilustrada na Figura 43, a qual mostra os cromatogramas das 4 amostras. Através do espectro de fragmentação de massas os picos foram identificados. Na amostra 597 havia além de cocaína (Coc), cafeína (Caf) e lidocaína (Lid). Na amostra 602 não foi observado quantidade significativa dos principais adulterantes citados neste estudo. Os diluentes fenacetina (Fen) e lidocaína (Lid) em pequenas quantidades e a cafeína foram identificados na amostra 629 e na amostra 657 havia somente cafeína como principal adulterante.



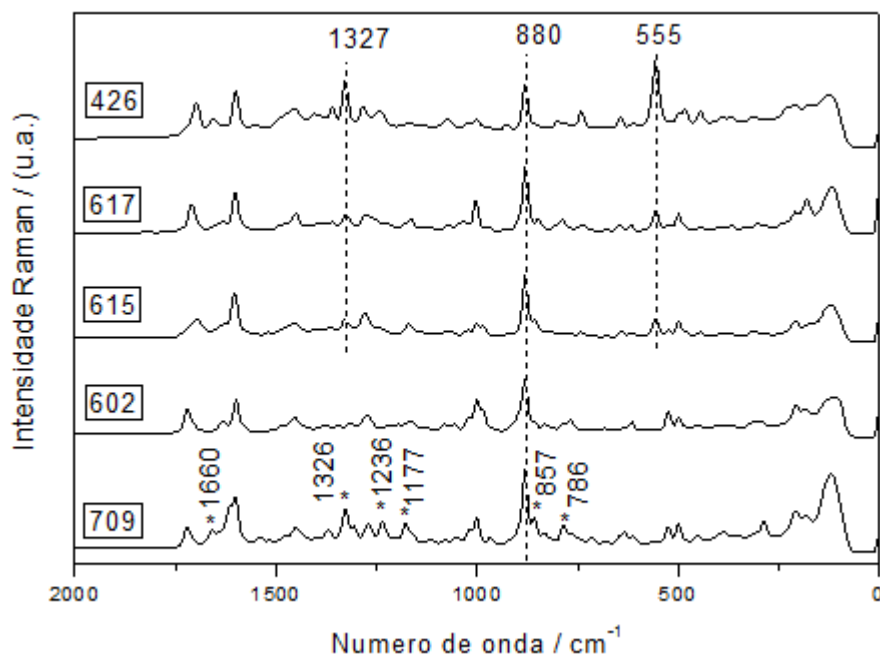
**Figura 45.** Cromatogramas das 4 amostras de cocaína cujos espectros Raman estão na Figura 42.

Além dos principais adulterantes possíveis de serem analisados através das condições propostas para obtenção dos cromatogramas pela técnica CG-EM, existem diversos outros que não apareceram no cromatograma, ou por serem pouco voláteis ou muito polares, mas que podem ser facilmente identificados no espectro Raman, como por exemplo, o ácido bórico, apreendido juntamente com cocaína (sem estar misturado) em diversas ocorrências, cuja banda mais intensa está em  $880\text{ cm}^{-1}$ , referente ao modo de estiramento B-O, presente na amostra 602. Outros exemplos podem ser visualizados na Figura 44.

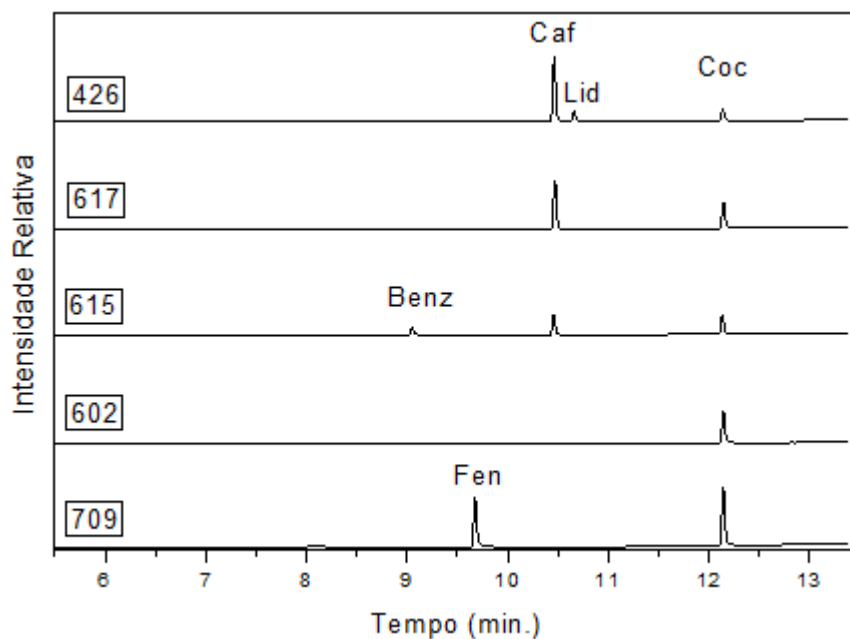
Através do estudo dos espectros dos diluentes puros, incluindo o reconhecimento das bandas características de cada um deles, suas identificações se tornam mais claras. Desta forma, verificamos na figura 44, no espectro Raman da amostra 709, a presença de fenacetina, com algumas de suas bandas em destaque. As amostras 426, 617 e 615 apresentavam cafeína. Assim podemos montar nossa biblioteca de dados dos espectros Raman dos principais adulterantes encontrados nas amostras para visualizarmos nos espectros as bandas que identificam cada um deles.

Quando as substâncias estiverem em pequena proporção em relação a massa total é que sua identificação fica mais complicada. Esse é o caso da amostra 615 que apresenta benzocaína em pequena quantidade em relação ao total, fato verificado no cromatograma da Figura 45.





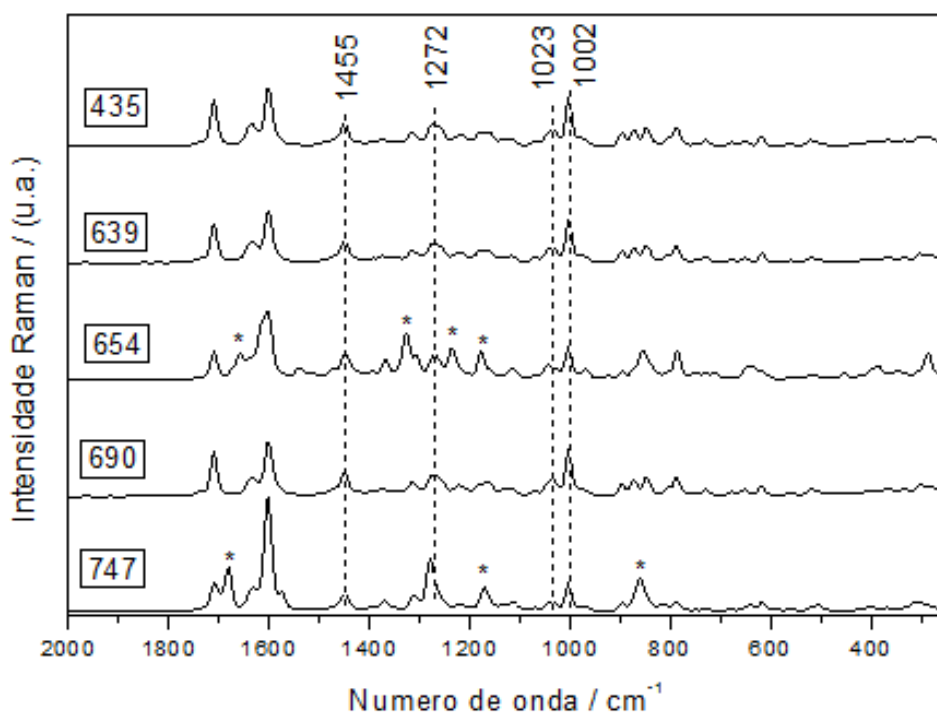
**Figura 46.** Espectros Raman de 5 amostras de cocaína contendo ácido bórico como diluente.



**Figura 47.** Cromatogramas das 5 amostras de cocaína cujos espectros Raman estão na Figura 44.

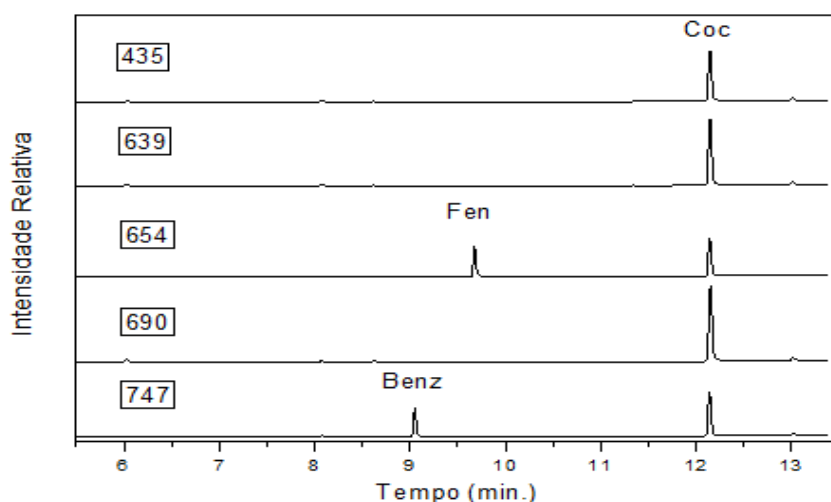
#### 4.4.2 Análise das amostras de crack

As bandas principais apresentam-se claramente bem definidas, conforme pode ser visto na Figura 46. O espectro Raman e o cromatograma das amostras 435, 639 e 690 não identificou a presença de nenhum dos principais adulterantes. Já o espectro Raman e o cromatograma das amostras 654 e 747 apresentaram os adulterantes fenacetina e benzocaína, respectivamente. O espectro Raman da amostra 654 mostra as bandas referentes a fenacetina em 1177, 1236, 1326 e 1660  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro da amostra 747 mostra as bandas referentes a benzocaína em 862, 1171 e 1679  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 48.** Espectros Raman das amostras de rua de crack.

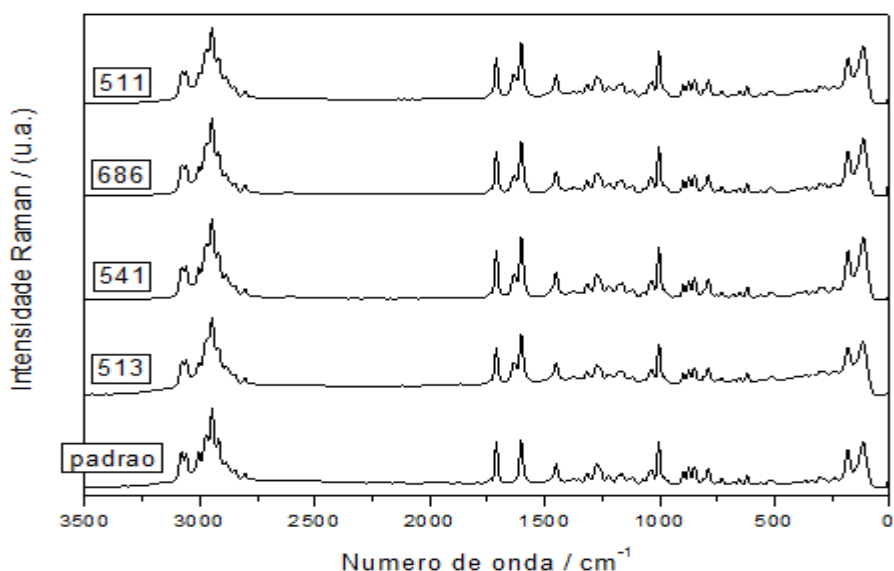
A confirmação dos resultados está ilustrada na Figura 47, a qual mostra os cromatogramas das 5 amostras de crack. Através do espectro de fragmentação de massas os picos foram identificados. Alguns picos com pequena intensidade relativa nos cromatogramas foram identificados através do espectro de fragmentação de massas como sendo as substâncias cinamoil-cocaína, ecgonina e benzoilecgonina, que são alcalóides naturais da planta ou subprodutos do refino, classificados como impurezas no processo de obtenção da droga.



**Figura 49.** Cromatogramas das amostras de crack apreendidas pela polícia.

É importante notar que tanto nos espectros Raman quanto nos cromatogramas, a intensidade das bandas e altura dos picos (do princípio ativo – éster de benzoil-metil-ecgonina) para as amostras de crack são muito maiores do que as de cocaína, o que permite inferir que as amostras de crack contém maior concentração da droga em relação às de cocaína. Isto foi verificado em todas as amostras analisadas.

A Figura 48 mostra como os espectros das amostras de crack apreendidas são semelhantes ao padrão, devido a alta concentração e ausência de adulterantes.

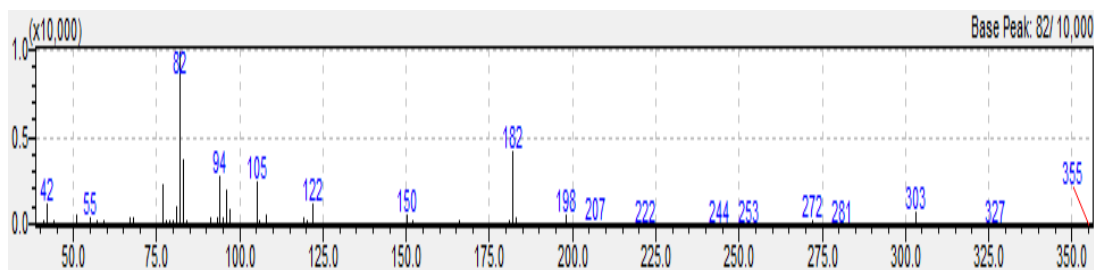


**Figura 50.** Espectros Raman das amostras de rua de crack e padrão.

Devido alta concentração da droga e pouquíssima presença de diluentes, a técnica de identificação por espectroscopia Raman para amostras de crack torna-se

muito vantajosa em relação às demais, por apresentar espectros com as bandas claramente bem definidas.

Na análise das amostras de crack e cocaína pelo método oficial CG-EM, o espectro de fragmentação de massas da substância química cocaína obteve em média 95% de similaridade em comparação com o de referência.



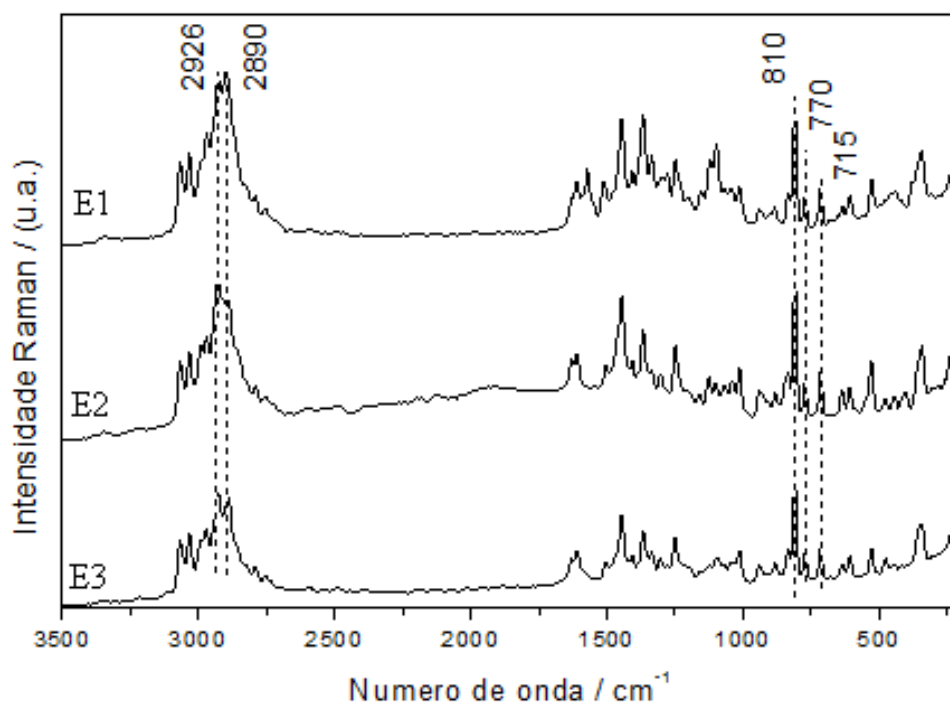
**Figura 51.** Espectro de fragmentação de massas da cocaína presente nas amostras apreendidas.

O espectro de fragmentação de massas é eficaz na identificação de compostos, principalmente nesse caso onde o íon molecular é preservado ( $m/z = 303$ ). Tal fato ocorre devido ao bombardeio por impacto de elétrons resultando na perda de um elétron e consequente formação do íon molecular. Outro íon muito utilizado na identificação da cocaína é o de valor  $m/z = 82$ , que por ser o maior pico recebe nome de pico base e valor arbitrário de 100 ou 1. Assim como na espectroscopia Raman, onde diversas bandas são utilizadas na identificação de um composto, outros picos devem ser levados em consideração para a identificação inequívoca, neste caso, para a cocaína, os valores  $m/z = 182$ ,  $m/z = 94$ ,  $m/z = 105$  e assim por diante (SMITH, 1997).

#### 4.4.3 Análise das amostras de ecstasy

As amostras de ecstasy em comprimidos foram estudadas sem pré-tratamento e seus espectros Raman foram obtidos utilizando os mesmos parâmetros de programação do espectrômetro para a cocaína, o que indica outra vantagem da técnica em relação ao CG-EM, cujas análises necessitam de outro protocolo de programação.

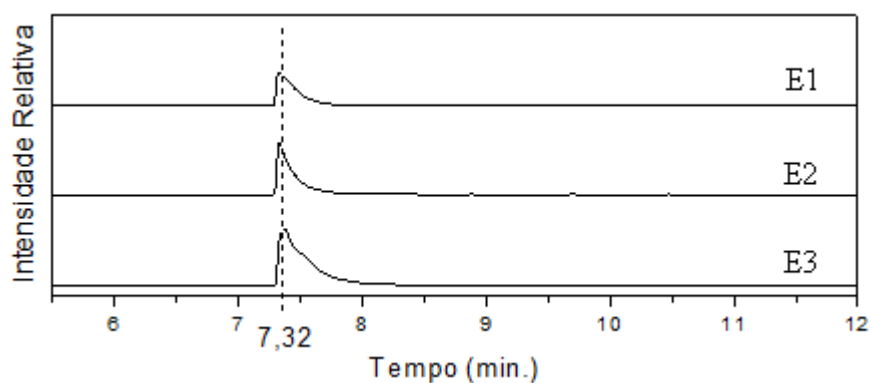
Na Figura 50, o espectro indicado por “E1” refere-se a um comprimido cor rosa com logotipo “VW”. O “E2” refere-se a um comprimido cor roxa sem logotipo e o “E3” refere-se a um comprimido cor rosa claro sem logotipo. Todos fazem parte de diferentes ocorrências.



**Figura 52.** Espectros Raman de comprimidos de ecstasy.

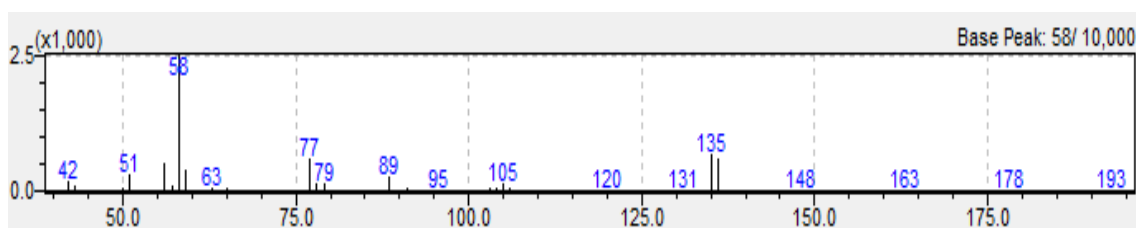
As bandas de impressão digital da MDMA estão presentes em todas as amostras. As principais estão em  $715\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\delta(\text{CCC})$  do anel aromático /  $\delta(\text{COC})$ ,  $770\text{ cm}^{-1}$  do modo  $\delta(\text{CH})$  do anel aromático / respiração do anel aromático,  $810\text{ cm}^{-1}$  referente ao modo  $\delta(\text{COC})$ ,  $2890\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{CH}_3)$  /  $\nu_s(\text{CH}_2)$  e  $2926\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{CH}_3)$  /  $\nu_s(\text{CH}_2)$  /  $\nu_s(\text{CH}_2)$  /  $\nu_s(\text{CH})$ .

As análises por CG-EM confirmaram os resultados obtidos por espectroscopia Raman. A MDMA foi a única substância ativa encontrada nos três comprimidos analisados.



**Figura 53.** Cromatogramas dos comprimidos de ecstasy.

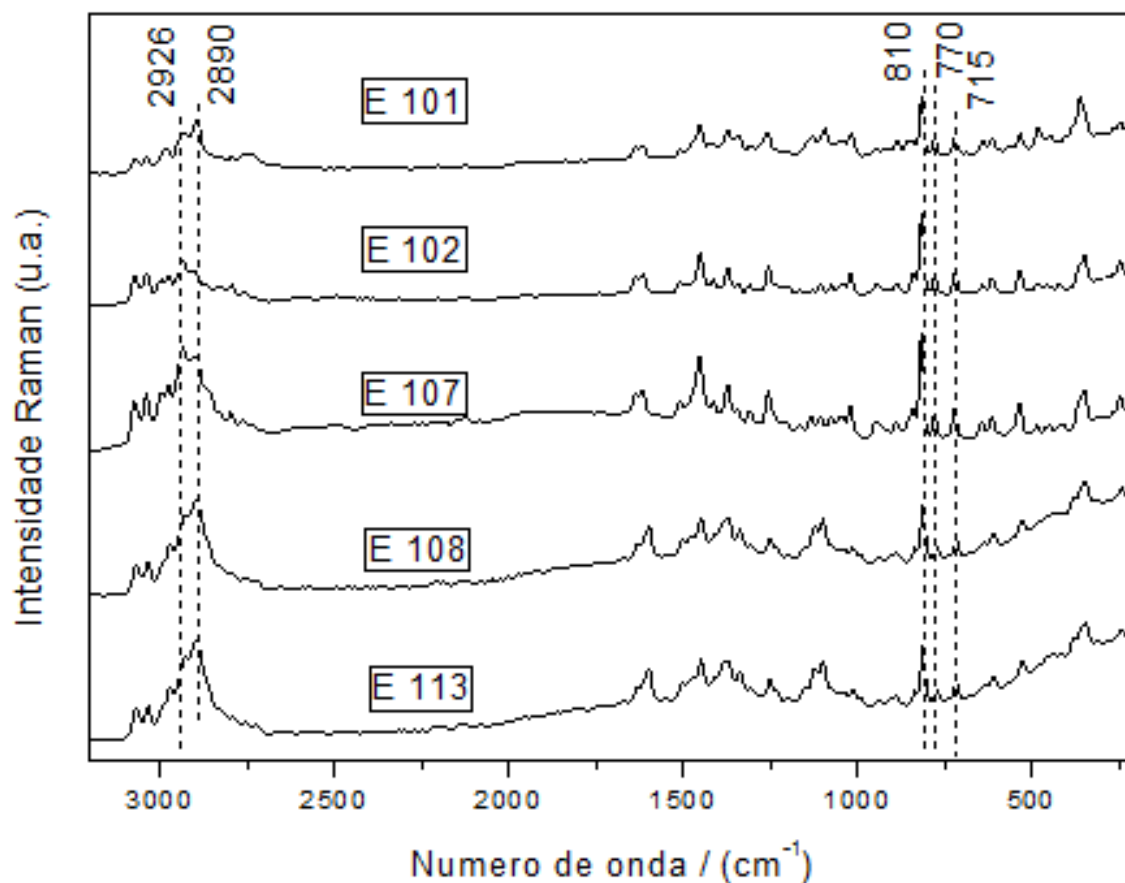
A substância química MDMA obteve 96% de similaridade em seu espectro de fragmentação de massa quando comparado com padrão.



**Figura 54.** Espectro de fragmentação de massas da MDMA presente nos comprimidos de ecstasy.

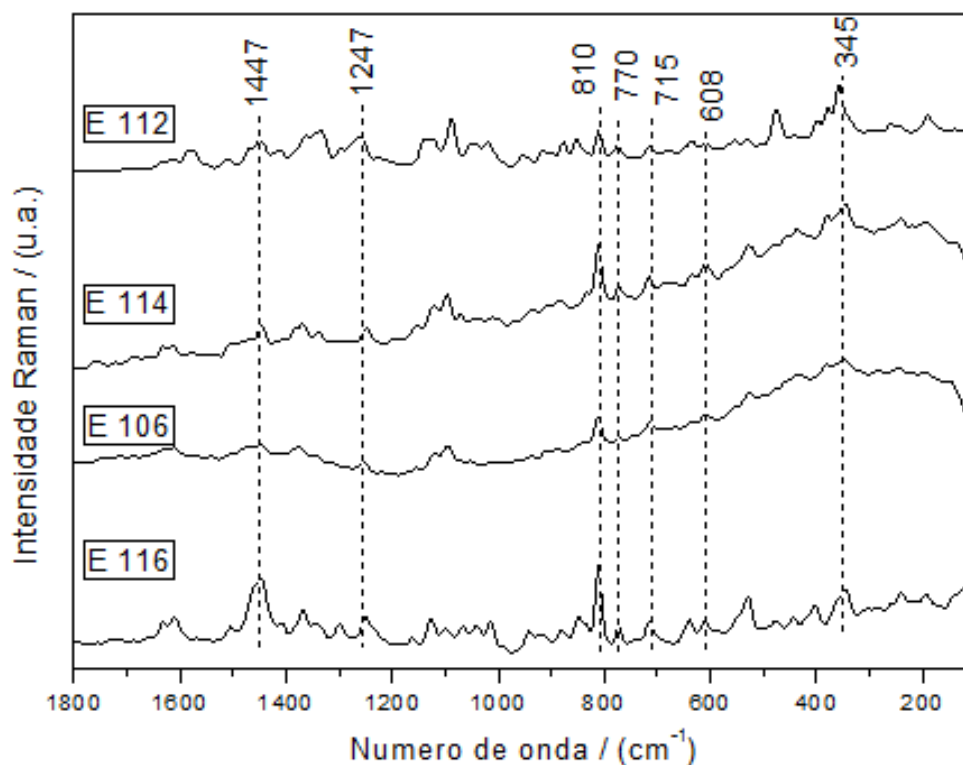
Assim como no espectro de fragmentação de massas da cocaína, a identificação da MDMA também é eficaz, pois o íon molecular é preservado ( $m/z = 193$ ). Outro íon muito utilizado na identificação da MDMA é o de valor  $m/z = 58$ , que recebe o nome de pico base por ser o fragmento de íon de maior abundância. Obviamente que outros picos devem ser levados em consideração para a identificação do composto, como os de valores  $m/z = 135$ ,  $m/z = 89$ ,  $m/z = 77$  e assim por diante. Esta identificação é feita por comparação com um padrão de referência adequado. A vantagem desta técnica é permitir a comparação com diversas referências existentes em várias bibliotecas (AALBERG *et al.*, 2000).

Outros cinco comprimidos de ecstasy apreendidos em diferentes épocas e lugares (todos no estado de Minas Gerais) tiveram seus espectros obtidos, cujas bandas de marcadoras da MDMA estão bem definidas. Na Figura 53, algumas dessas bandas já citadas anteriormente estão em destaque. “E 101” se refere a um comprimido branco sulcado sem logotipo. “E102” são grânulos semitransparentes de uma amostragem. “E 107” é um comprimido verde claro sem logotipo. “E 108” é um comprimido alaranjado sulcado sem logotipo. “E 113” se refere a um comprimido azul sem logotipo.



**Figura 55.** Espectros Raman de cinco comprimidos de ecstasy.

Quatro comprimidos de ecstasy de diferentes apreensões tiveram seus espectros obtidos, mostrados na Figura 54, cujas principais bandas da MDMA podem ser identificadas. Em destaque as bandas mais importantes. “E 112” se refere a um comprimido rosa com logotipo “F”. “E 114” se refere a um comprimido azul escuro sem logotipo. “E 106” é um comprimido azul claro sem logotipo. “E 116” é um comprimido alaranjado sem logotipo.

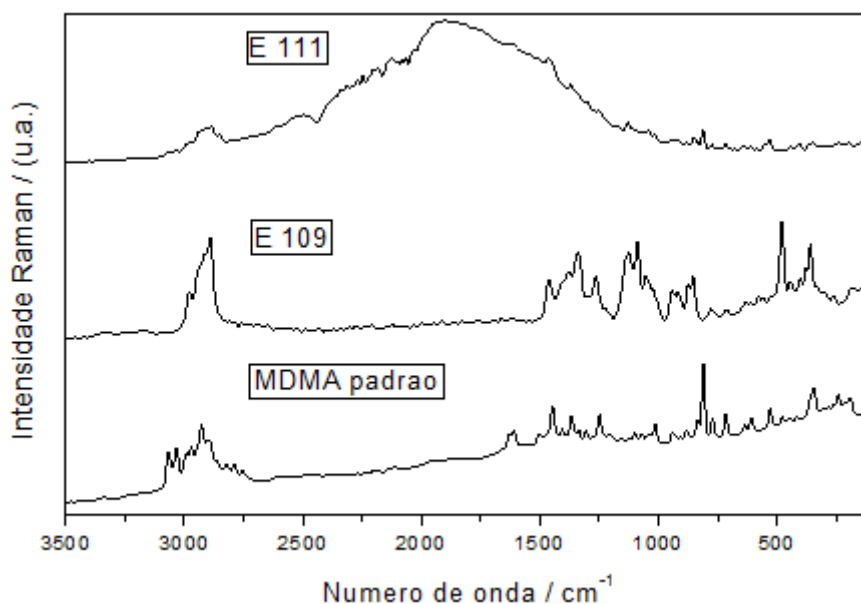


**Figura 56.** Espectros Raman de quatro comprimidos de ecstasy.

As bandas de impressão digital da MDMA estão presentes em todas as amostras. As principais estão em  $345\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\delta(\text{CCN})$ ; na região de  $608\text{ cm}^{-1}$  referente ao modo  $\delta(\text{CCC}$  do anel aromático);  $715\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\delta(\text{CCC})$  do anel aromático /  $\delta(\text{COC})$ ,  $770\text{ cm}^{-1}$  do modo  $\delta(\text{CH})$  do anel aromático / respiração do anel aromático,  $810\text{ cm}^{-1}$  referente ao modo  $\delta(\text{COC})$ ;  $1247\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\delta(\text{CH}$  do anel aromático) / respiração do anel aromático /  $\delta(\text{CH}_2)$  e na região de  $1447\text{ cm}^{-1}$  referente ao modo  $\delta(\text{CH}_2)$ .

Um comprimido apreendido (E 109) deu resultado negativo. É possível verificar na Figura 55, que o espectro Raman desse comprimido não traz as bandas de impressão digital da MDMA. O resultado negativo foi confirmado pela técnica CG-EM, que indicou a presença de clobenzorex, substância regulada pela ANVISA classificada na lista de psicotrópicos, da qual faz parte a anfetamina. Ultimamente, diversos comprimidos vendidos como “ecstasy” tem dado resultado positivo para o clobenzorex, não só em Minas Gerais como em outras regiões (DIARIOWEB, 2013).



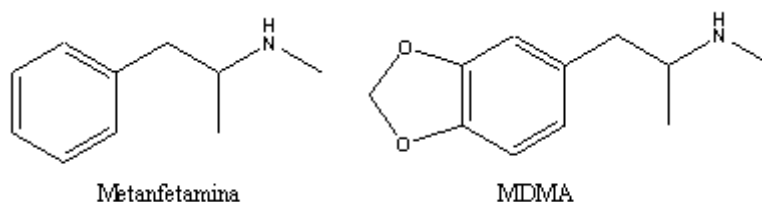


**Figura 57.** Espectros Raman do padrão de MDMA e de dois comprimidos apreendidos como ecstasy.

Na Figura 55 temos o espectro de dois comprimidos e do padrão de MDMA. “E 111” se refere a um comprimido verde sem logotipo. “E 109” se refere a um comprimido branco sem logotipo.

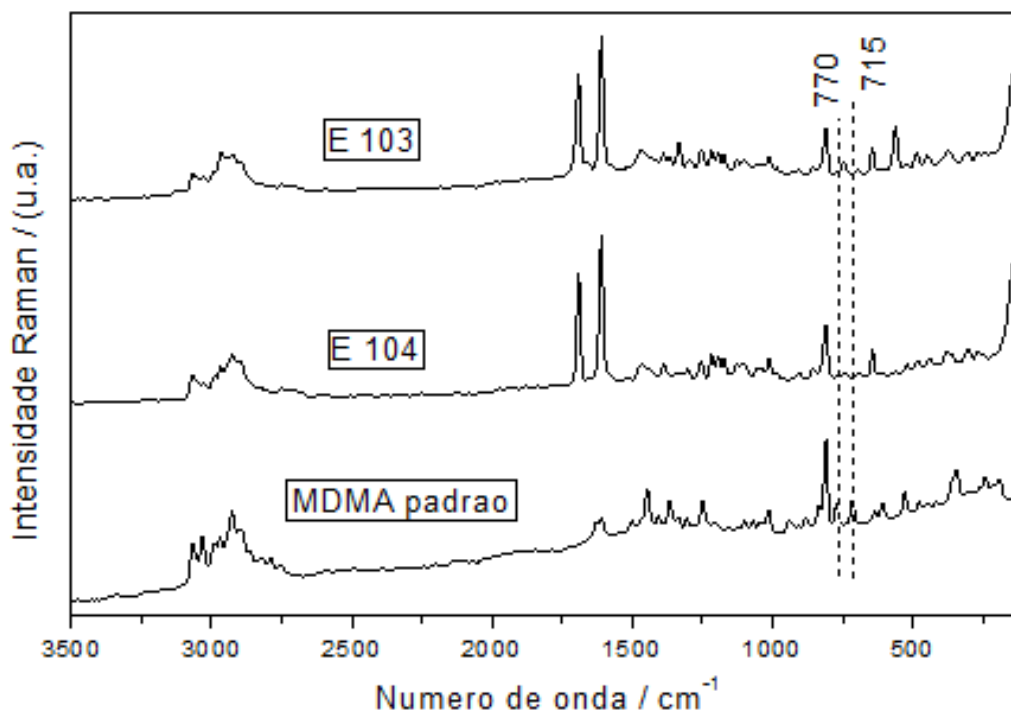
Apesar do resultado positivo para MDMA na amostra “E 111” pela técnica CG-EM, é difícil identificar as bandas marcadoras no seu espectro Raman. As bandas em  $715\text{ cm}^{-1}$ ,  $770\text{ cm}^{-1}$  e  $810\text{ cm}^{-1}$  podem ser verificadas, outras não, permitindo apenas inferir a possibilidade da presença da MDMA no comprimido pela técnica proposta neste trabalho.

Comprimidos de ecstasy podem conter substâncias com estrutura química muito semelhante a da MDMA. Este é o caso, por exemplo, das metanfetaminas. Duas apreensões diferentes continham comprimidos cuja principal substância de interesse era metanfetamina.



**Figura 58.** Ilustração da semelhança entre a estrutura química da metanfetamina e MDMA.

A presença do subgrupo “metilenodioxi” da molécula de MDMA é suficiente para modificar o espectro Raman dessas substâncias como pode ser visto na Figura 57.

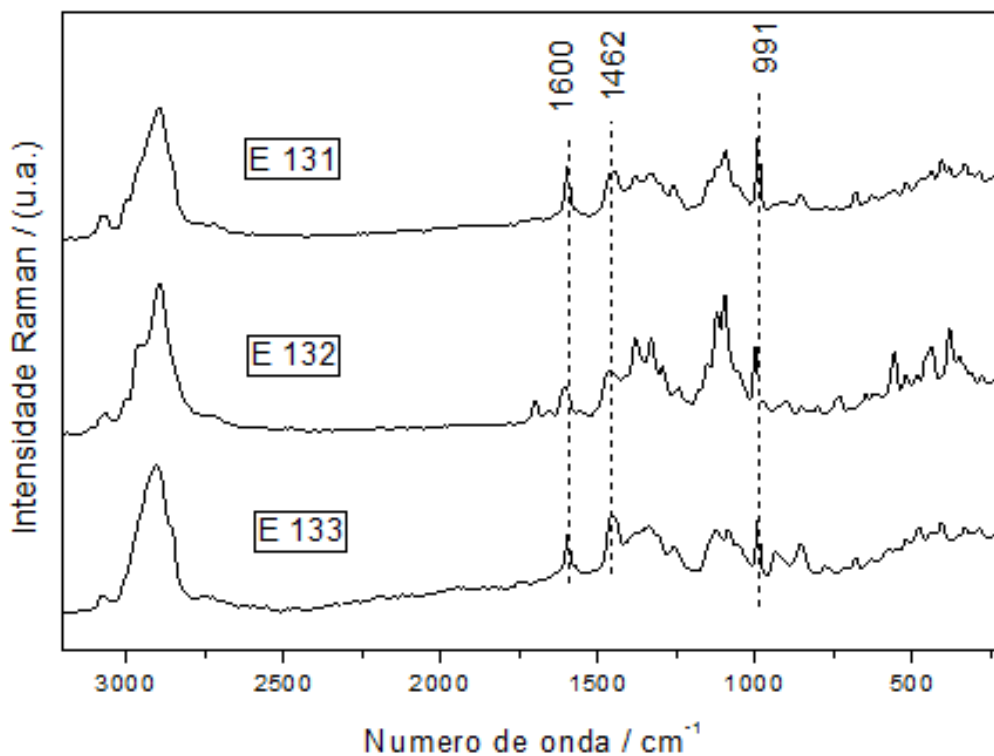


**Figura 59.** Espectros Raman do padrão de MDMA e de dois comprimidos apreendidos como metanfetamina.

“E 103” e “E 104” se referem a comprimidos de cor verde, sem logotipo e com pigmentos brancos.

Pela técnica CG-EM, as duas amostras “E 103” e “E 104”, continham como substância de interesse somente metanfetamina. Apesar do espectro Raman da metanfetamina ser parecido com da MDMA, algumas bandas de impressão digital da MDMA estão ausentes nos dois comprimidos, dentre elas as bandas na região de 715  $\text{cm}^{-1}$  e 770  $\text{cm}^{-1}$ .

Em outros três comprimidos os espectros foram bem diferentes, conforme ilustra a Figura 58. Após análise por CG-EM, a fragmentação dos compostos indicados nos cromatogramas indicaram a presença das piperazinas, que são vendidas como comprimidos de ecstasy. A 1,3clorofenilpiperazina (mCPP) é a mais comum das piperazinas e cada vez mais comprimidos de mCPP chegam aos nossos laboratórios para exames periciais.

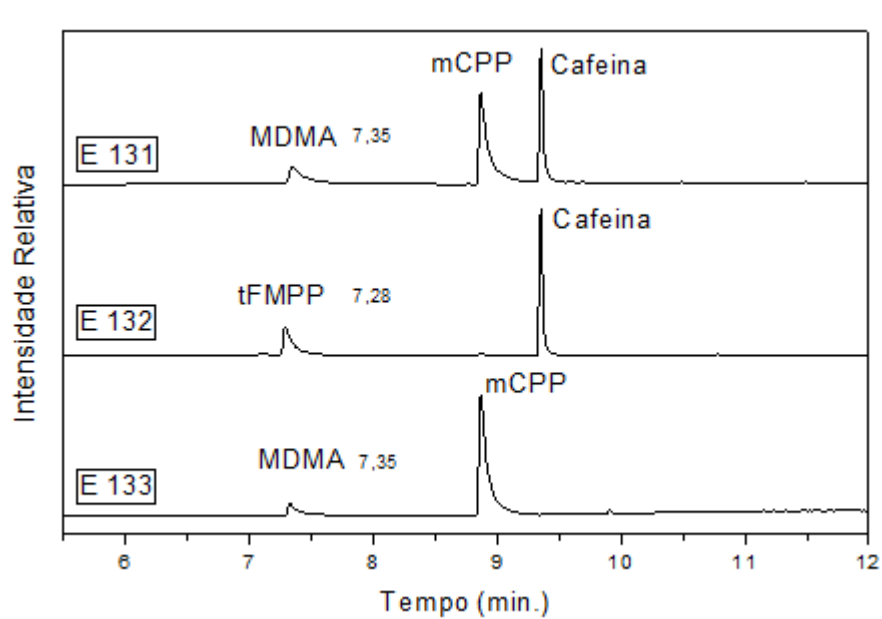


**Figura 60.** Espectros Raman de três comprimidos apreendidos como ecstasy.

“E 131” apresentava coloração vermelha intensa com logotipo não identificável. “E 132” se referia a um comprimido de cor branca com logotipo do coelho símbolo da revista “Playboy” e “E 133” era um comprimido vermelho com logotipo de uma coroa.

Através das amostras analisadas e da bibliografia é possível atribuir algumas bandas como sendo referentes às fenil-piperazinas (ver estrutura Figura 23, pag. 24), como as bandas nas regiões de 991  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao modo respiração do anel, em 1462  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\delta(\text{CH}_2)$  e em 1600  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\nu_s \text{C}=\text{C}$  (KESAN *et al.*, 2012). No entanto, devido às variações das piperazinas, a identificação inequívoca de cada uma delas se torna complexa por espectroscopia Raman.

Pela técnica de CG-EM, no caso das piperazinas, é mais fácil identificar cada variante, como mostra a Figura 59, que podem conter o átomo de cloro nas posições orto, meta e para, além de outros átomos como o de flúor.



**Figura 61.** Cromatogramas dos comprimidos apreendidos semelhantes a comprimidos de ecstasy.

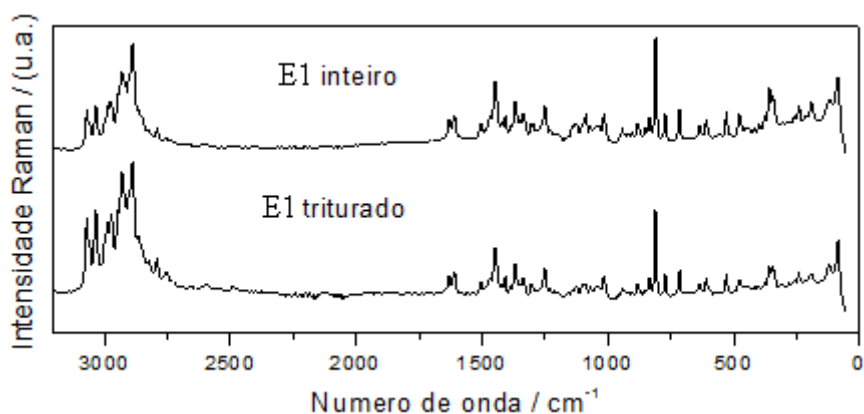
Os espectros de massas das amostras acima deram como principal substância de interesse criminalístico as piperazinas. As amostras “E 131” e “E 133” continham o composto químico denominado 1-(3-clorofenil)piperazina “mCPP”. A amostra “E 132” apresentava o composto denominado trifluorometilfenil-piperazina “tFMPP”.

A Tabela 10 ilustra o resultado dos comprimidos de “ecstasy” apreendidos. Apesar de serem vendidos ilegalmente como tal, na verdade muitos deles contem outras substâncias que não são MDMA.

**Tabela 5.** Resultado dos comprimidos de ecstasy que foram analisados neste estudo.

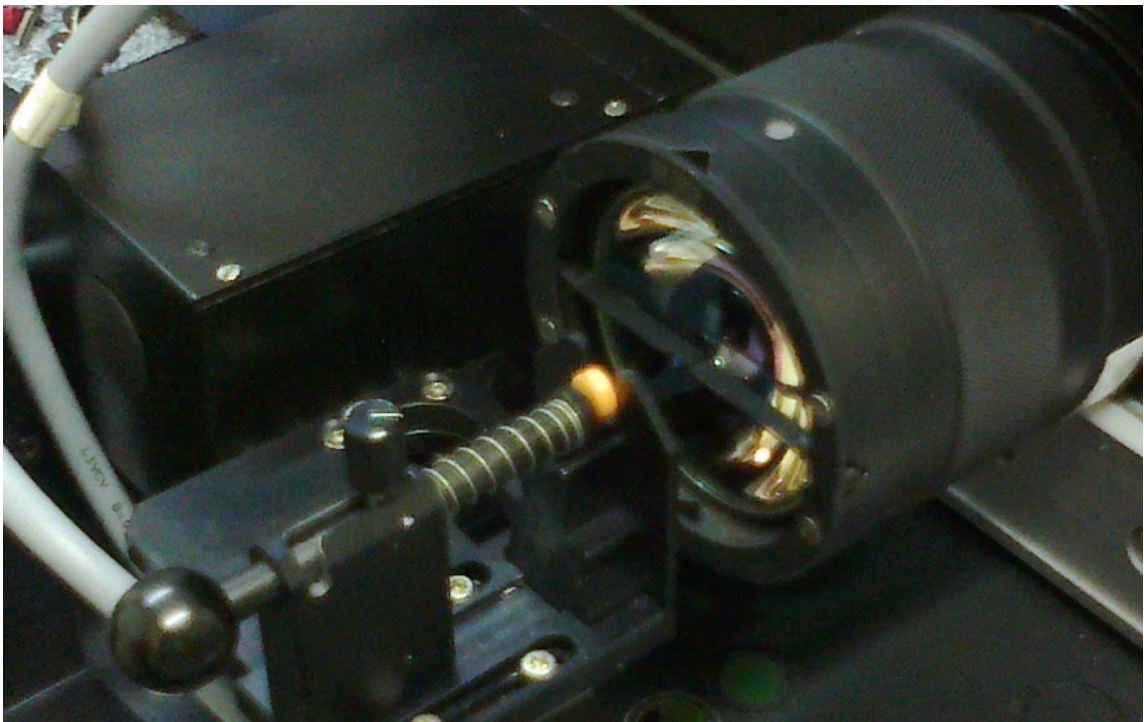
	Nome	Características do comprimido	Resultado
1	E1	cor rosa com logotipo “VW”	MDMA
2	E2	cor roxa sem logotipo	MDMA
3	E3	cor rosa claro sem logotipo	MDMA
4	E101	branco sulcado sem logotipo	MDMA
5	E102	grânulos semitransparentes	MDMA
6	E103	verde com pigmentos brancos sem logotipo	Metanfetamina
7	E104	verde com pigmentos brancos sem logotipo	Metanfetamina
8	E106	azul claro sem logotipo	MDMA
9	E107	verde claro sem logotipo	MDMA
10	E108	alaranjado sulcado sem logotipo	MDMA
11	E109	branco sem logotipo	Clobenzorex
12	E111	verde sem logotipo	MDMA
13	E112	rosa com logotipo “F”	MDMA
14	E113	azul sem logotipo	MDMA
15	E114	azul escuro sem logotipo	MDMA
16	E116	alaranjado sem logotipo	MDMA
17	E131	vermelho com logotipo não identificável	Piperazina
18	E132	branco com logotipo do coelho símbolo da revista “Playboy”	Piperazina
19	E133	vermelho com logotipo de uma coroa	Piperazina

Comprimidos de ecstasy são fabricados em laboratórios clandestinos, sem fiscalização, muito menos controle de qualidade, de modo que é notável a não homogeneidade da amostra (BELL *et al.*, 2000). No entanto fica evidente que, apesar da heterogeneidade do comprimido, o espectro Raman do comprimido triturado ou mesmo inteiro fornece informações úteis relacionadas a identificação da substância MDMA presente. A Figura 60 mostra os espectros Raman de um comprimido inteiro colocado na frente do laser (E1 inteiro) e de um comprimido triturado em almofariz (E1 triturado).



**Figura 62.** Espectros Raman de um mesmo comprimido de ecstasy, estando na forma como foi apreendido e triturado em almofariz.

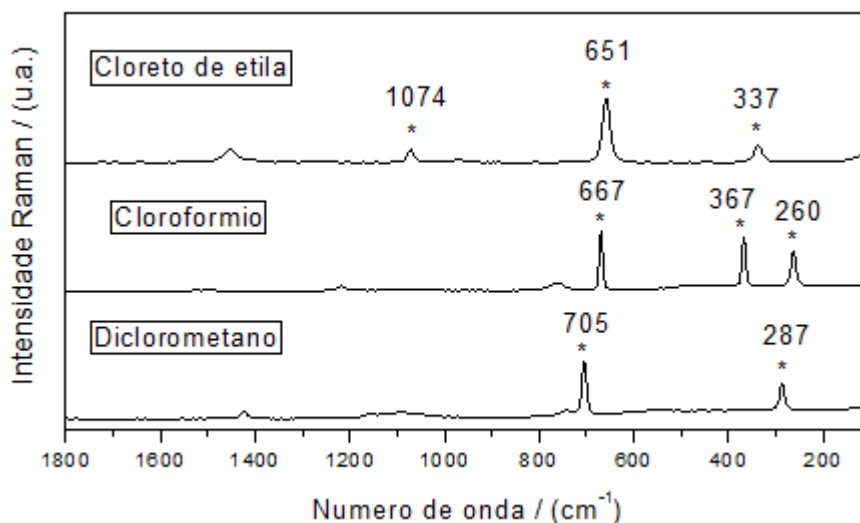
Como pode ser demonstrada na Figura 61, a grande vantagem dessa técnica consiste em analisar os comprimidos na forma como chegam ao laboratório. Nem mesmo a utilização do porta amostras é necessário, pois os comprimidos são colocados na frente do laser inteiros, sem qualquer tipo de pré-tratamento.



**Figura 63.** Fotografia digitalizada mostrando um comprimido de ecstasy pronto para ser analisado em um espectrômetro FT-Raman. A seta indica a localização do comprimido.

#### 4.4.4 Espectros Raman dos solventes/inalantes

A identificação da maioria dos solventes/inalantes pode ser realizada facilmente por espectroscopia Raman. As amostras são adicionadas em pequenos tubos de vidro chamados “tubo de Duran”, ou dependendo do recipiente ao qual foram encaminhados para exame químico, os espectros são obtidos diretamente, sem nenhuma preparação. Esta vantagem é muito valiosa principalmente na identificação de cloreto de etila, conhecido como “lança perfume”. Devido ao seu baixo ponto de ebulição (em torno de 13°C), o manuseio do líquido deve ser realizado com muito cuidado, senão pode haver a perda total da prova material.



**Figura 64.** Espectro Raman dos inalantes mais comumente apreendidos.

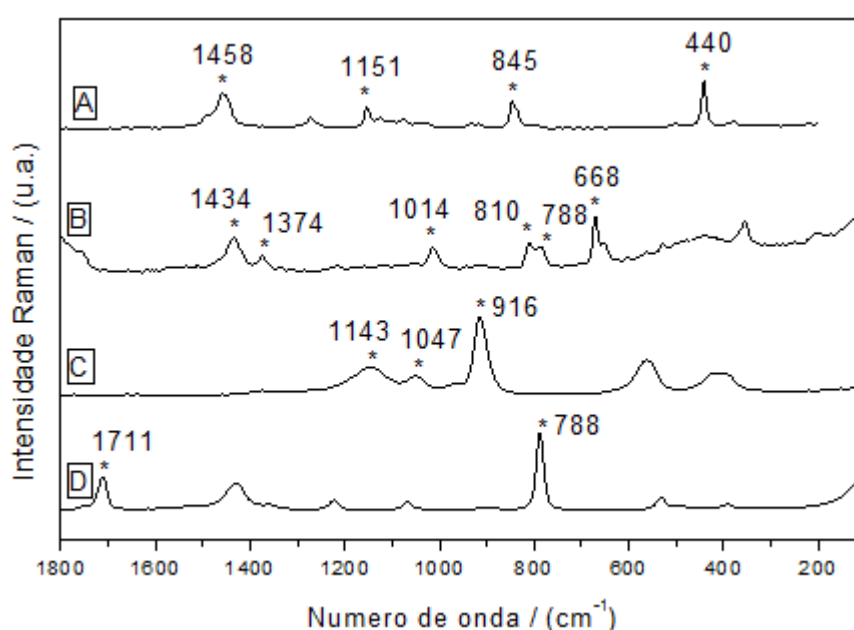
Os espectros podem ser obtidos facilmente. Esta facilidade também ocorre na identificação dessas substâncias através das suas principais bandas. O cloreto de etila apresenta uma banda intensa na região de 651 cm<sup>-1</sup> atribuída ao modo  $\nu(\text{CCl})$  e outras duas bandas de menor intensidade, uma na região de 337 cm<sup>-1</sup> atribuída ao modo  $\delta_s(\text{CCl})$  e outra na região de 1074 cm<sup>-1</sup> atribuída ao modo  $\delta(\text{CH}_3)$  (MILLER & KIVIAT, 1969).



O clorofórmio é identificado pelas bandas nas regiões de  $260\text{ cm}^{-1}$  e  $367\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao modo  $\delta(\text{CCl})$  e em  $667\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\nu(\text{CCl})$  (IWAKURA *et al.*, 2008).

O diclorometano é um inalante vendido de forma ilegal como se fosse “cheirinho da loló”. Pode ser caracterizado pelas bandas na região de  $287\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\delta(\text{CCl})$  e em  $705\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\nu(\text{CCl})$  (HOFMANN & GRAENER, 1996).

Outros solventes controlados pela ANVISA estão na Figura 63.



**Figura 65.** Espectros Raman de alguns solventes controlados pela ANVISA: A – éter etílico; B – anidrido acético; C – ácido sulfúrico; D – acetona.

A identificação desses solventes pode ser realizada através das suas principais bandas. O éter etílico apresenta uma banda intensa na região de  $440\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\delta(\text{COC})$ ,  $\delta(\text{CCO})$ ; na região de  $845\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\nu(\text{CO})$ ; em  $1151\text{ cm}^{-1}$  atribuída aos modos  $\delta(\text{CH}_3)$ ,  $\delta(\text{COH})$  e  $\delta(\text{OCC})$ ; em  $1458\text{ cm}^{-1}$  atribuída aos modos  $\delta(\text{CCO})$  e  $\delta(\text{CH}_2)$  (WIESER & KRUEGER, 1969) e (TAGA *et al.*, 2006).

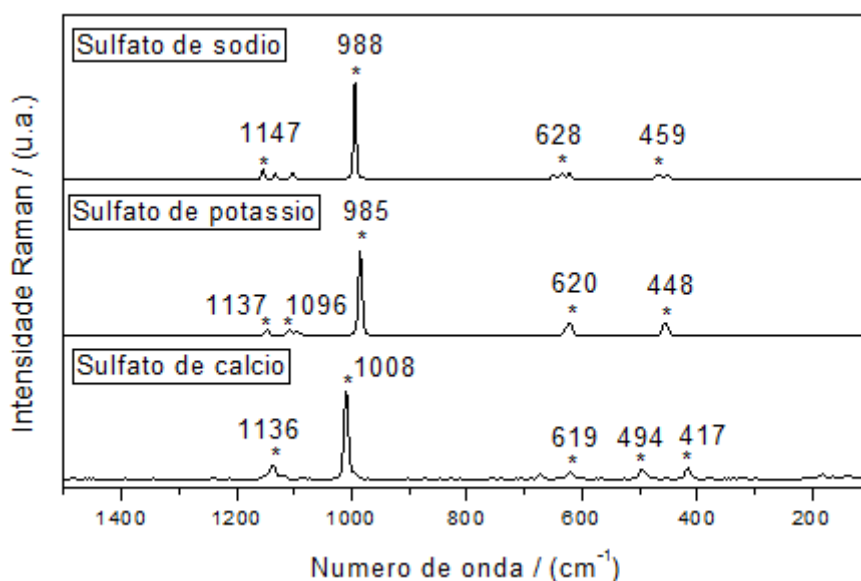
O anidrido acético é identificado pelas seguintes bandas: na região de  $668\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\delta(\text{C=O})$ ; nas regiões de  $788$  e  $810\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao modo  $\nu(\text{CC})$ ; na região de  $1014\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\delta(\text{CH}_3)$ ; na região de  $1374\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao

modo  $\delta(\text{CH}_3)$  e na região de  $1434\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  (MIRONE *et al.*, 1970).

A identificação do ácido sulfúrico pode ser influenciada por alguns fatores como pureza e temperatura. A temperatura ambiente (em torno de  $25^\circ\text{C}$ ), P.A., ele pode ser caracterizado pela presença da banda na região de  $916\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\nu_{\text{as}}(\text{SOH})$ ; na região de  $1047\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\nu_{\text{s}}(\text{HSO}_4^-)$ ; na região de  $1143\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\delta(\text{HSO}_4^-)$ . Quanto menor a concentração do ácido, menor a intensidade (u.a.) da banda em  $916\text{ cm}^{-1}$  e maior a intensidade (u.a.) da banda em  $1047\text{ cm}^{-1}$  (TOMIKAWA & KANNO, 1998).

A acetona é identificada pelas bandas na região de  $788\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\delta(\text{CCC})$  e na região de  $1711\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\nu(\text{CO})$  (KIM *et al.*, 2012; DILLON & DICKINSON, 1929).

Outra substância presente na lista da ANVISA que pode ser identificada por espectroscopia Raman é o sulfato de sódio, que juntamente com os sulfatos de potássio e cálcio, são diluentes comuns encontrados em amostras de cocaína (cloridrato). Suas bandas mais intensas estão na região em torno de  $985$  a  $1008\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\nu(\text{SO}_4)$ . Devido a facilidade de adquirir sulfato de potássio e cálcio, utilizados como fertilizantes e encontrados em giz e gesso, associado a característica dessecante, acredita-se que estes dois sulfatos devem ser os sulfatos mais utilizados para diluir cocaína.



**Figura 66.** Espectros Raman do sulfato de sódio, controlado pela ANVISA e dos sulfatos de potássio e de cálcio.

O sulfato de sódio pode ser identificado pela presença das bandas na região de  $459\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\delta_s(\text{SO}_4)$ ; na região de  $628\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\delta_{as}(\text{SO}_4)$  e nas regiões de  $988\text{ cm}^{-1}$  e  $1147\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao modo  $\nu(\text{SO}_4)$ .

Muito semelhante é o espectro Raman do sulfato de potássio, que apresenta as bandas na região de  $448\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\delta_s(\text{SO}_4)$ ; na região de  $620\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\delta_{as}(\text{SO}_4)$  e nas regiões de  $985\text{ cm}^{-1}$ ,  $1096$  e  $1137\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao modo  $\nu(\text{SO}_4)$ .

O espectro Raman do sulfato de cálcio apresenta as bandas na região de  $417$  e  $494\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao modo  $\delta_s(\text{SO}_4)$ ; na região de  $619\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\delta_{as}(\text{SO}_4)$  e nas regiões de  $1008\text{ cm}^{-1}$  e  $1136\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao modo  $\nu(\text{SO}_4)$  (PERIASAMY *et al.*, 2009).

#### **4.5 Estudo das amostras de cocaína e crack por CG-EM**

As análises das amostras de cocaína e crack por CG-EM forneceram informações importantes que ajudaram a estabelecer um protocolo de identificação por espectrometria Raman. Os adulterantes mais comuns encontrados foram a cafeína, lidocaína, fenacetina e benzocaína.

**Figura 67.** Proporção dos adulterantes encontrados em amostras de cocaína e crack.

Todas as 14 amostras contendo lidocaína continham cafeína e todas as 5 amostras contendo benzocaína continham lidocaína e cafeína. Das 35 amostras de crack, 6 continham fenacetina, 1 continha benzocaína e 1 continha lidocaína.

O Gráfico 4 traça um perfil da estimativa da concentração de cocaína nas 52 amostras analisadas por CG-EM, através da comparação da área dos picos de todas as amostras com uma amostra quantificada com padrão contendo 86% de pureza.

**Figura 68.** Análise semi-quantitativa das 52 amostras de rua de cocaína apreendidas e uma amostra de cocaína 86% (amostra quantificada por CG-EM utilizando padrão). Nota: TIC (*total ion count*).

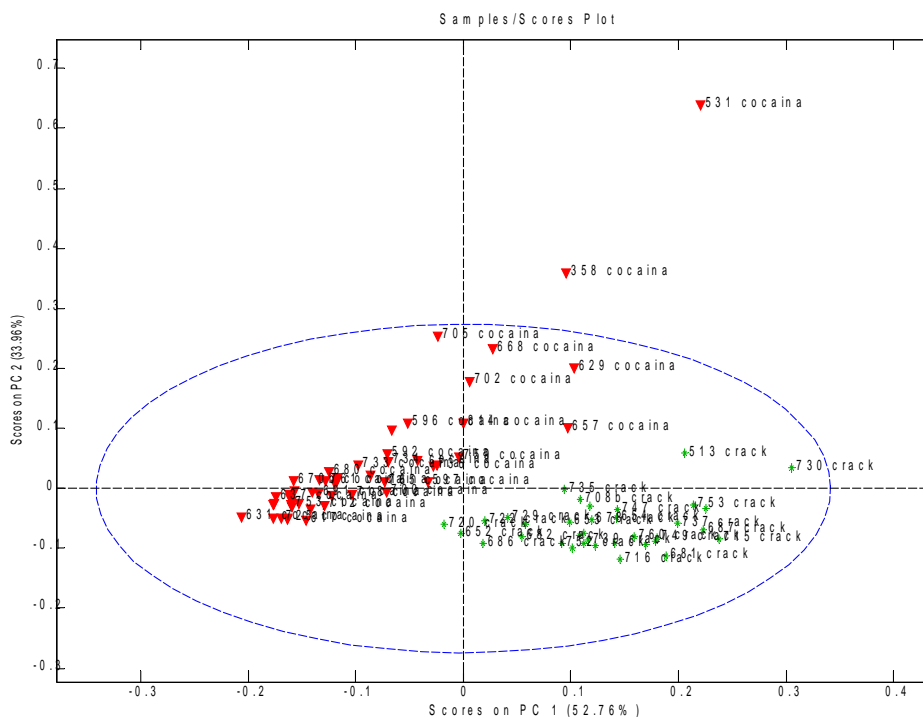
A média do teor de cocaína nas 52 amostras em comparação com a amostra de cocaína 86% corresponde a aproximadamente 17%. Com isso podemos ter uma previsão da diluição das amostras de cocaína apreendidas na região de Juiz de Fora/MG.

#### **4.6 Aplicação de ferramentas quimiométricas em amostras de cocaína e crack**

A identificação de crack e cocaína pode ser feita visualmente, quando se trata de uma amostra com as suas características de produção preservadas, sem muita alteração pela cadeia de tráfico. Sendo assim, a cocaína em forma de cloridrato é um pó branco e fino. Já o crack apresenta uma dureza que o torna um pó amarelado compactado, podendo ser quebrado em pedras de menor tamanho. A identificação dessas duas formas por espectroscopia Raman e IV já foi discutida anteriormente e também se aplica com certa facilidade quando se trata de amostras “preservadas”. Entretanto, algumas dificuldades são encontradas quando são analisadas amostras contaminadas com os diversos tipos de adulterantes, pois os mesmos modificam os espectros e a aparência.

A utilização de técnicas quimiométricas torna-se útil neste contexto. As técnicas de PCA e HCA permitem fazer a classificação das amostras em crack e cocaína utilizando os espectros Raman através da matriz número de onda por intensidade Raman.

Primeiramente as amostras foram identificadas como crack e cocaína por simples inspeção visual. Depois, através da interpretação dos espectros Raman juntamente com algumas características dos cromatogramas resultantes das análises por cromatografia gasosa, foi feita a correção de algumas classificações. Finalmente os dados foram aplicados utilizando o programa MATLAB para realizar os cálculos quimiométricos.

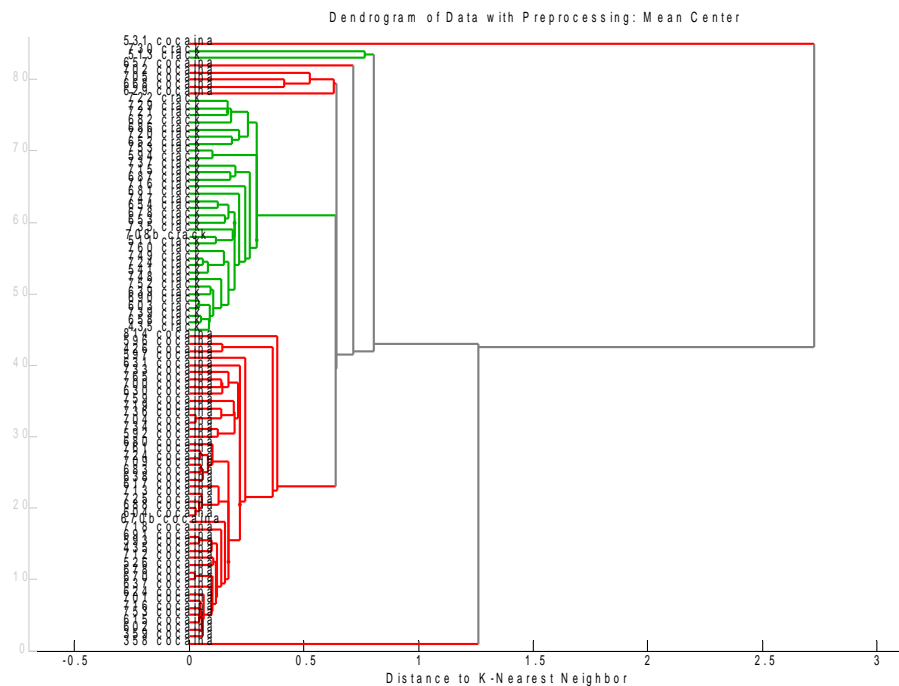


De cluttered

**Figura 69.** Gráfico das componentes principais (PC1 x PC2); realizada normalização dos dados por SNV.

A aplicação da PCA, através das duas primeiras componentes principais, PC1 e PC2, mostrou a nítida separação entre as amostras de cocaína e crack. As amostras de cocaína estão representadas pela cor vermelha e as de crack na cor verde. As amostras de crack, por apresentarem maior similaridade, já discutido anteriormente, devido a dificuldade em adulterá-las, mostram um padrão maior de agrupamento. As amostras de cocaína, além de uma maior distribuição no gráfico, algumas se deslocaram bastante devido ao espectro apresentar muito ruído. Essas amostras podem ser classificadas como anômalas.

Outra ferramenta utilizada foi a elaboração de dendograma que classificou as amostras em grupos (*Clusters*) através da semelhança entre elas.



**Figura 70.** Dendrograma mostrando a semelhança entre as amostras.

Na análise de HCA também foi possível separar as amostras em cocaína (grupo inferior cor vermelha) e crack (grupo superior cor verde). Esperava-se que os grupos refletissem características de diluição em comum, como presença de determinado diluente ou quantidade de droga em massa, mas essa relação não foi encontrada nos grupos hierárquicos. Apesar disso, a eficiência na separação das amostras pode se tornar um caminho mais curto para a distinção das duas formas de apresentação da droga, caso as leis brasileiras discriminem traficantes de crack dos de cocaína.

## 5 Conclusões

Das 35 amostras de crack, todas forneceram resultado positivo por CG-EM e que seguramente puderam ser confirmados também por espectroscopia Raman através das nítidas bandas de impressão digital. Das 52 amostras de cocaína, 6 apresentaram pequena quantidade de cocaína em relação a massa total, cujos espectros Raman não tiveram as principais bandas de impressão digital claramente bem definidas. A diluição da droga em cadeia associada a facilidade de misturar a cocaína com qualquer substância em pó de cor branca pode chegar a níveis tão baixos que um resultado toxicológico negativo pela técnica proposta neste documento deve ser confirmada pelo método oficial.

A identificação de alguns adulterantes/diluentes como cafeína e ácido bórico, encontrados em diversas amostras, pode ser detectada facilmente pelos espectros Raman através de suas bandas características, o que fornece uma informação mais completa sobre a droga que está sendo comercializada na região.

A identificação de MDMA em comprimidos de ecstasy por espectroscopia Raman mostrou a simplicidade e eficiência na análise da droga através da distinção das bandas de impressão digital. Dos 19 comprimidos estudados, somente 1 não foi possível fazer a identificação através da presença das bandas da MDMA, devido a presença de ruído no espectro.

A informação espectral dos comprimidos sem nenhum pré-tratamento é um ganho extraordinário em análises de rotina. Enquanto alguns minutos são gastos na técnica oficial, por vezes gasta-se menos de um minuto para obter resultados seguros por espectroscopia Raman.

Diversos solventes e inalantes, entre eles se destacam pela maioria das apreensões o clorofórmio (cheirinho da loló) e o cloreto de etila (lança perfume), puderam ser facilmente identificados por espectroscopia Raman, fornecendo resultados rápidos, seguros e específicos.

Através dos resultados ficaram evidentes as características que tornam a técnica espectroscopia Raman com distintas vantagens em análises forenses, que são a ausência de preparação das amostras com conseqüente preservação da prova material e a velocidade dos resultados, permitindo uma única pessoa realizar dezenas de análises por

dia. Este ganho permitiu que perícia criminal de Juiz de Fora fornecesse laudos mais completos, seguros e céleres.

A principal complicação pode ser a sobreposição das bandas das drogas com as dos excipientes quando a relação droga/excipiente for pequena. Estabelecer um limite de detecção para cocaína e MDMA utilizando as ferramentas analíticas convencionais traz uma falsa informação sobre o resultado que a técnica apresenta, pois a intensidade Raman (u.a.) das bandas de impressão digital pode estar sobreposta com a dos diluentes, atrapalhando a visualização de tais bandas. Para cada tipo de amostra existirá um valor o qual se poderá garantir uma detecção inequívoca.

O uso de equipamentos portáteis também depende da complexidade das amostras devido à resolução inferior que possuem, mas podem fornecer resultados eficazes quando as amostras estão pouco diluídas.

Alguns testes podem ser utilizados para diferenciar cocaína do crack, como por exemplo, solubilidade. Entretanto não existe uma técnica instrumental que possibilite essa diferenciação sem erros, sendo esta realizada principalmente pelas características macroscópicas e organolépticas. A aplicação de ferramentas quimiométricas sobre os espectros Raman das amostras mostrou que sua utilização pode ser útil nesta classificação, ao invés de interpretar cada amostra, cada espectro Raman e seu cromatograma. Após a construção de um modelo fica mais fácil e rápido fazer essa distinção, o que poderá futuramente, se as leis brasileiras evoluírem para o aumento da pena aos traficantes de crack, contribuir para dar maior segurança e celeridade aos laudos periciais.

CG-EM é uma técnica hifenada muito útil na identificação de drogas, pois unifica o poder da separação com a especificidade da espectrometria de massas, proporcionando resultados altamente seguros sobre compostos individuais presentes numa mistura complexa, sem prévia separação. Porém, tem como desvantagem o alto custo de manutenção e o tempo relativamente longo nas análises, quando comparado com FT-Raman.

Deste modo, torna-se possível propor o uso da técnica de espectroscopia Raman como ferramenta de análise de rotina na identificação de drogas que chegam aos laboratórios de perícias em geral.



## 6 Perspectivas

A possibilidade de atribuir bandas específicas a diversas substâncias químicas controladas permite estabelecer um protocolo mais abrangente e eficaz de análises forenses. Para isso necessita-se uma parceria entre diversos laboratórios a fim de fornecer amostras que poderão ser purificadas para obtenção de espectros sem interferentes.

O estabelecimento de limite de detecção por espectroscopia Raman para análise de drogas deve considerar os diversos tipos de adulterantes que podem sobrepor as bandas das drogas. Para essa finalidade e para a quantificação, ferramentas quimiométricas poderão ser utilizadas, o que garantirá mais confiabilidade e rapidez nos resultados.

Através dos resultados apresentados, um projeto para aquisição de um espectrômetro FT-Raman para a perícia de Juiz de Fora/MG será desenvolvido visando a qualidade e principalmente celeridade dos laudos periciais, dando maior suporte e confiança ao poder judiciário, ajudando a eliminar o gargalo da morosidade, agilizando os processos, cujo interesse supremo e maior beneficiada será a população.

## Referências

ALLBERG L.; RUITER J.; NOGGLE F. T.; SIPPOLA E.; CLARK C. R.; Chromatographic and Mass Spectral Methods of Identification for the Side-Chain and Ring Regioisomers of Methylenedioxymethamphetamine. **Journal of Chromatographic Science**; 38; 2000.

ALI ESAM M. A.; EDWARDS HOWELL G. M.; HARGREAVES MICHAEL D.; SCOWEN I. J.; In Situ detection of cocaine hydrochloride in clothing impregnated with the drug using benchtop and portable Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.41; p.938-943; 2010.

ALMEIDA, S.P.; SILVA, M.T.A. Histórico, efeitos e mecanismo de ação do êxtase (3,4-metilenodioximetanfetamina): revisão da literatura. **Rev. Panam. Salud Publica**, Washington; v.8; n.6; p.393-401; 2000.

ANVISA, Ministério da Saúde, Legislação, **Portaria 344, 1998**, Aprova o Regulamento Técnico sobre substâncias e medicamentos sujeitos a controle especial; Anexo I, Lista F Lista de Substâncias de Uso Proscrito no Brasil.

BELL S. E. J.; BURNS D. I.; DENIS A. C.; MATCHETT L. J.; SPEERS J. S.; Composition profiling of seized ecstasy tablets by Raman spectroscopy. **Analyst**, v.125; p.1811-1815; 2000.

BERMEJO-BARRERA P., PINHEIRO A. M., BERMEJO-BARRERA A., BERMEJO-BARRERA A. M., Application of multivariate methods to scalp hair metal data to distinguish between drug-free subjects and drug abusers. **Analytica Chimica Acta**, 455, p. 253-265, 2002.

BERNARDO N. P.; SIQUEIRA M. E. P. B.; PAIVA M. J. N.; MAIA P. P.; Caffeine and other adulterants in seizures of street cocaine in Brazil. **International Journal of Drug Policy**, 14, p. 331–334; 2003.

BOTELHO E. D., Desenvolvimento de uma nova metodologia analítica para identificação e quantificação de truxilinas em amostras de cocaína baseada em cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas; **Dissertação de Mestrado; UnB**; p.18 – p.23 – p.26; 2011.

- BUCHER R.; Drogas e Drogadição no Brasil. **Artes Médicas**; 1992.
- BURNETT A. D.; EDWARDS H. G. M.; HARGREAVES M. D.; MUNSHI T.; PAGE K.; A forensic case study: the detection of contraband drugs in carrier solutions by spectroscopy. **Drug Testing and Analysis**, v.3; p.539-543; 2011.
- CASALE, J. F., KLEIN R. F. X.; Ilicit production of cocaine. **Forensic Sci. Rev.**; 5; 05; 1993.
- CARTER J.C., BREWER W.E., ANGEL S.M.. Raman spectroscopy for the in situ identification of cocaine and selected adulterants. **Appl Spectroscopy**; v.54; p.1876; 2000.
- CENTRO BRASILEIRO DE INFORMAÇÕES SOBRE DROGAS PSICOTRÓPICAS – CEBRID; 2003. Acesso em 12 de maio de 2013. Disponível em [http://www.unifesp.br/dpsicobio/cebrid/folhetos/drogas\\_.htm](http://www.unifesp.br/dpsicobio/cebrid/folhetos/drogas_.htm)
- CHENG, W. C., POON N. L., CHAN M. F.. Chemical profiling of 3,4-methylenedioxymethamphetamine (MDMA) tablets seized in Hong Kong. **J. For. Sci.**, 48 (6): p. 1249-1259; 2003.
- COSTA J. L., PINTAO E. R., CORRIGLIANO C. M. C., NETO O. N., Determinação de 3,4-metilenodioximetanfetamina (MDMA) em comprimidos de *Ecstasy* por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por fluorescência. **Química Nova**; v.32; p.965-969; 2009.
- CLARKE E. G. C., Clarke's Isolation and Identification on drugs. 2ª Ed.; London: **The Pharmaceutical Press**, 1986.
- DATASUS, Ministério da Saúde, Secretaria Nacional Antidrogas, **Política Nacional Antidrogas**, p. 7-9, 2003.
- DEA – U S DRUG ENFORCEMENT ADMINISTRATION, **Microgram Bulletins; Analytical Artifacts**, v.1, n.1-2, p.64; 2003.
- DEA – U S DRUG ENFORCEMENT ADMINISTRATION, **Microgram Bulletins; Detection and Analysis of Drugs of Forensic Interest**, v.1; n.1-2; p.40-43; p.55-62; 2003.

DEA – U S DRUG ENFORCEMENT ADMINISTRATION, **Microgram Journal**; Discovery of an Interesting Temperature Effect on the Sensitivity of the Cobalt Thiocyanate Test for Cocaine, v.6; n.1-2; p.26-35; 2008.

DIAGNÓSTICO DA PERÍCIA CRIMINAL NO BRASIL, Ministério da Justiça, Secretaria Nacional de Segurança Pública; 2012. Arquivo baixado em 13 de junho de 2013, no endereço: [portal.mj.gov.br/services/.../FileDownload.EZTSvc.asp?...34CE...](http://portal.mj.gov.br/services/.../FileDownload.EZTSvc.asp?...34CE...)

DIARIO WEB – diarioweb.com.br. Acessado em 12 de setembro de 2013.. Disponível em <http://www.diarioweb.com.br/novoportal/Noticias/Cidades/131665>, Comerciante é condenado a 4 anos de prisão por tráfico (10 de abril de 2013).

DILLON R. T., DICKINSON R. G.; Raman spectra from acetone; **Chemistry**; v.15; 699-701; 1929.

DULCKS, T.; JURASCHEK, R. "Electrospray as an ionisation method for mass spectrometry." **Journal of Aerosol Science**; 30; 7; 927-943; 1999.

ELLENHORN M. J., BARCELOUX D. G., Medical Toxicology, **Elsevier Science**, New York, Chap. 28, p. 645; , 1988.

FOLHA.COM, Mario Cesar Carvalho; “Governo corta verba para alcoolismo e eleva para droga ilícita”, São Paulo, 20/06/2011.

GALINDO C.T. Química Forense: A aplicação da química no contexto da perícia criminal. 2010. 48 f. Monografia (Especialização) - **Faculdade Câmara Cascuda**, Natal/RN, 2010.

GILPIN N. W., WRIGHT M. J. Jr., DINCKINSON G., VANDEWATER S. A., PRICE J. U., TAFFE M. A., Influences of activity wheel access on the body temperature response to MDMA and methamphetamine. **Pharmacology, Biochemistry and Behavior**; 99; 295–300; 2011.

GIRAUDON, I.; BELLO, P.-Y. Ecstasy content in France: results from the National Surveillance System 1999 – 2004. **Substance Use & Misuse**, v.42, n.10, p.1567-1578, 2007.

HALL A. B., COY S. L., NAZAROV E. G., VOUIROS P.; Rapid Separation and Characterization of Cocaine and Cocaine Cutting Agents by Differential Mobility Spectrometry–Mass Spectrometry. **J Forensic Science**; Vol. 57, No. 3; 2012.

HANLON E. B., MANOHARAN R., KOO T. W. Prospects for in vivo Raman spectroscopy. **Phys. Med. Biol.**; v. 45; R1-R59; 2000.

HARGREAVES M. D.; PAGE K.; MUNSHI T.; TOMSETT R.; LYNCH G.; EDWARDS HOWELL G. M; Analysis of seized drugs using portable Raman spectroscopy in an environment – a proof of principle study. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.39; 7; p.873-880; 2008.

HARRIS D. C., *Análise Química Qunatitativa*, editora LTC; 7<sup>a</sup> edição; p.523; 2008.

HODGES C.M., HENDRA P.J., WILLIS H.A. Fourier transform Raman spectroscopy of illicit drugs. **Journal of Raman Spectroscopy**; v.20; 11; p.745-749; 1989.

HOFMANN M. and GRAENER H.; Time resolved incoherent anti-Stokes Raman spectroscopy of dichloromethane. **Chemical Physics**; 206; 129-137; 1996.

HOLLER F. J., SKOOG D. A., CROUCH S. R.; **Princípios de Análise Instrumental**; 6<sup>a</sup>; editora Bookman p. 218-226, 445 – 509; 2009.

ISHIGURO M. S., OCHIAI I. M., NANBA S., Screening of cocaine by colour test, **Report Central Custom's Lab.** 27; 135–145; 1987.

IWAKURA I., YABUSHITA A., KOBAYOSHI T.; Observation of transition state in Raman triggered oxidation of chloroform in the ground state by real-time vibrational spectroscopy. **Chemical Physics Letters**; 457; 421-426; 2008.

JOYA, X., PUJADAS, M.; FALCON, M.; CIVIT, E.; GARCIA-ALGAR, O.; VALL, O.; PICHINI, S.; LUNA, A.; DE LA TORRE, R. "Gas chromatography–mass spectrometry assay for the simultaneous quantification of drugs of abuse in human placenta at 12th week of gestation." **Forensic Science International**; 196; 1-3; 38-42; 2010.

KIM T., ASSARY R. S., MARSHALL C. L., GOSZTOLA D. J., CURTISS L. A., STAIR P. C.; Studies of the Raman spectra of cyclic and acyclic molecules:

Combination and prediction spectrum methods; **Chemical Physics Letters**; 531; 210-215; 2012.

KESAN G., BAGLAYAN O., PARLAK C., ALVER O., SENYEL M., FT-IR and Raman spectroscopic and quantum chemical investigations of some metal halide complexes of 1-phenylpiperazine; **Spectrochimica Acta Part A**; 88; p.144-155; 2012.

KOZEL, N. J., & ADAMS, E. H. Cocaine use in America. Epidemiological and clinical perspective. Research Monograph no. 61, **National Institute of Drug Abuse**; 1985.

LANARO R.; COSTA J. L.; FILHO L. A. Z.; CAZENAVE S. O. S.; Identificação Química da clorofenilpiperazina (CPP) em comprimidos apreendidos. **Química Nova**, v.33, No.3, p.725-729, 2010.

LAPACHINSKE, S. F.; YONAMINE, M.; MOREAU, R. L. M. Validação de método para determinação de 3,4-metilenodioximetanfetamina em comprimidos de ecstasy por cromatografia em fase gasosa. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.40, p.75-83, 2004.

LAPACHINSKE S. F.; Análises físicas e químicas de comprimidos de *ecstasy* apreendidos no município de São Paulo; **Tese de Doutorado, USP**, p.41-43; 2009.

MABBOTT S., CORREA E., COWCHER D. P., ALLWOOD J. W., GOODACRE R.; Optimization of Parameters for the Quantitative Surface-Enhanced Raman Scattering Detection of Mephedrone Using a Fractional Factorial Design and a Portable Raman Spectrometer. **Analytical Chemistry**; 85; p. 923-931; 2013.

MILLER F. A. and KIVIAT F. E.; The vibrational spectra of several ethyl chlorides. **Spectrochimica Acta**, v. 25A; p. 1363-1374; 1969.

MIRONE P., FORTUNATO B., CANZIANE P.; Infrared and Raman spectra, conformation and vibrational assignment of acetic and perdeuteroacetic anhydrides; **Journal of Molecular Structure**; 5; 283-295; 1970.

NASSIF FILHO A. C. N., BETTEGA S. G., LUNEDO S., MAESTRI J. E., GORTZ F.; Revista da Associação Médica Brasileira; vol. 45, n.3, Jul/Set. 1999.

NICHOLS, D. E.; **J. Psychoact. Drugs**; 18; 305; 1986.

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**. Vol 34; número 3, 77-83; 2009.

O'NEAL, C. L.; CROUCH, D. L.; FATAH, A. A.. Validation of twelve chemical spot test for the detection of drugs of abuse. **Forensic Science International**, v.109; 3; p.189–201; 2000.

OTTO M., Chemometrics: **Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry**, New York, 1999.

PALHOL F., LAMOUREUX C., CHABRILLAT M., NAULET N. **Analytical Chim Acta** 510:1; 2004.

PAVEL I., SZAGHALMIA., MOIGNO D., CINTA S., KIEFER W., Theoretical and pH Dependent Surface Enhanced Raman Spectroscopy Study on Caffeine.

PEREIRA R. M., Estudo de Carcinoma espinocelular de pele humana por Espectroscopia Raman. Dissertação. **Universidade do Vale do Paraíba**; 2004.

PERIASAMY A., MURUGANAND S., PALANISWAMY M.; Vibrational Studies of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHSO<sub>4</sub> and KHSO<sub>4</sub> crystals; **Rasayan Journal Chem**; v. 2; n. 4; 981-989; 2009.

PLANALTO, PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA, LEI Nº 11.343, DE 23 DE AGOSTO DE 2006. Acesso em 14 de maio de 2013. Disponível em [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2004-2006/2006/lei/111343.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2006/lei/111343.htm)

PRALL J. D., An additional screening test for cocaine, **Microgram** 8, 130–134; 1975.

RACAMONDE I., RODIL R., QUINTANA J. B., CELA R.; In-sample derivatization-solid-phase microextraction of amphetamines and ecstasy related stimulants from water and urine. **Analytica Chimica Acta**; 770; 75-84; 2013.

ROGGO Y., CHALUS P., MAURES L., LEMA-MARTINEZ C., EDMOND A., JENT N., **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 44, p.683-700, 2007.

ROMAO W., Lalli P. M., Franco M. F., Sanvido G., Schwab N. V., Lanaro R., Costa J. L., Sabino B. D., Bueno M. I. M. S., Sa J. F., Daroda R. J., Souza V., Eberlin M. N.;

Chemical profile of meta-chlorophenylpiperazine (m-CPP) in ecstasy tablets by easy ambient sonic-spray ionization, X-ray fluorescence, ion mobility mass spectrometry and NMR; **Anal Bioanal Chem**; 400; 3053-3064; 2011.

RYDER A.G., O'CONNOR G.M., GLYNN T.J.. Quantitative analysis of cocaine in solid mixtures using Raman spectroscopy and chemometric methods. **Journal of Raman Spectroscopy**; v.31; 3; p.221; 2000.

SABINO B. D., ROMÃO W., SODRÉ M. L., CORREA D. N., PINTO D. B. R., ALONSO F. O. N., EBERLIN M. N., Analysis of Cocaine and Crack Cocaine via Thin Layer Chromatography Coupled to Easy Ambient Sonic-Spray Ionization Mass Spectrometry; **American Journal of Analytical Chemistry**, 2, 658-664; 2011.

SALA O., **Espectroscopia Raman e no Infravermelho**, São Paulo, Editora Unesp, p. 14-19, 1995.

SAUVAIN M., RERAT C., MORETTI C., SARAVIA E., ARRAZOLA S., GUTIERREZ E., LEMA A. M., MUÑOZ V.; *Journal Ethnopharmacol*; 56; 179; 1997.

SCHMIDT, M. M.; SHARMA, A.; SCHIFANO, F.; FEINMANN, C. **Forensic Sci. Int.**; 206; 1–3; 2010.

SHULGIN, A. T. The background and chemistry of MDMA. **J. Psychoact. Drugs**, San Francisco, v.18, n.4, 291-304, 1986.

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

SKOOG D. A.; **Fundamentos de Química Analítica**; Thomson; 8ª edição; p. 875-921; 2005.

SMITH R. M.; The Mass Spectrum of Cocaine; **Journal Forensic Sci**, 42; 475-480; 1997.

SOUZA J., KANTORSHI L.P.; *Embasamento Político das Concepções e Práticas Referentes a Drogas no Brasil*. USP, RESMAD; 2007.

TAGA K. KAWASAKI K., YAMAMOTO Y., YOSHIDA T., OHNO K., MATSUURA H. Raman spectra and conformational analyses for a series of iethyl ether and its



organosilicon derivatives,  $\text{CH}_3\text{MH}_2\text{OM}'\text{H}_2\text{CH}_3$  (M, M' = C and Si), by density functional theory; **Journal of Molecular Structure**; 788; 159-175; 2006.

TALHAVINI I. C. N., Estudo de Métodos Multivariados para Análise e Calibração de Espectros; Tese de Doutorado; UNICAMP; p.102; 2003.

TENG, S.-F.; WU, S.-C.; LIU, C.; LI, J.-H.; CHIEN, C.-S. Characteristics and trends of 3,4-methylenedioxymethamphetamine (MDMA) tablets found in Taiwan from 2002 to february 2005. **Forensic Science International**, v.161, p.202-208, 2006.

TOMIKAWA K. & KANNO H.; Raman Study of Sulfuric Acid at Low Temperatures. **Journal of Phys. Chem A**; 102; 6082-6088; 1998.

TSUMURA, Y; MITONE, 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; n.2-3; p.158-164; 2005.

TWARDOWSKI J., ANZENBACHER P., Raman and IR Spectroscopy in Biology and Biochemistry. Ellis Horwood; 1994.

YOUNG J. L. The detection of cocaine in the presence of novocaine by means of cobalt thiocyanate. **American Journal of Pharmacy**; 103:709-10; 1931.

U S DEPARTMENT OF JUSTICE – NATIONAL INSTITUTE OF JUSTICE , Color Test Reagents/Kits for Preliminary Identification of Drugs of Abuse; **Analytical**, 2000.

UNITED NATIONS. Recommended Methods for Testing Lysergide, ST/NAR/17, Division of Narcotic Drugs, United Nations, New York; p.1; 1989.

UNODC - UNITED NATIONS OFFICE ON DRUGS AND CRIME, *Recommended Methods for testing cocaine*, Vienna; p.16; 1986.

UNODC - UNITED NATIONS OFFICE ON DRUGS AND CRIME, **World Drug Report**, United Nations; p.95; 2011.

UNODC - UNITED NATIONS OFFICE ON DRUGS AND CRIME, **World Drug Report**, United Nations; p.40; 2012.

XAVIER W.de P.; Instituto de Criminalística, Belo Horizonte/MG, Divisão de Laboratórios/STQFL; **Curso de Química Forense**, Identificação de cocaína; 2006.

WEST M.J., WENT M.J., Detection of drugs of abuse by Raman spectroscopy. **Drug Testing and Analysis**; v.3; 9; p532-538; 2011.

WEYERMANN C., MIMOUNE Y., ANGLADA F., MASSONNET G., ESSEIVA P., BUZZINI P. Applications of a transportable Raman spectrometer for the in situ detection of controlled substances at border controls. **Forensic Science International**; 209; 21–28; 2011.

WIESER H. & KRUEGER P. J.; Infrared and Raman spectra of diethyl ether complexes of  $MgBr_2$  and  $MgI_2$ ; **Spectrochimica Acta**, v. 26a; 1349-1358; 1969.