

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE ANÁLISES PARA AVALIAÇÃO  
DO PERFIL QUÍMICO DE AMOSTRAS DE COCAÍNA APREENDIDAS  
NO ESTADO DO RIO DE JANEIRO**

**LUIZA D'OLIVEIRA SANT'ANA**

**Agosto/2019**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE ANÁLISES PARA AVALIAÇÃO  
DO PERFIL QUÍMICO DE AMOSTRAS DE COCAÍNA APREENDIDAS  
NO ESTADO DO RIO DE JANEIRO**

*Sob a Orientação da Professora*

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Rosane Nora Castro**

*Co-orientação*

**Prof. Dr. Marco Edilson Freire de Lima**

Tese de doutorado submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Química no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química

Seropédica, Rio de Janeiro

Agosto de 2019

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S232c Sant'Ana, Luiza D'Oliveira , 1987-  
Comparação de Métodos de Análises para avaliação do  
perfil químico de amostras de cocaína apreendidas no  
Estado do Rio de Janeiro / Luiza D'Oliveira  
Sant'Ana. - Nova Iguaçu, 2019.  
165 f.

Orientadora: ROSANE NORA CASTRO.  
Coorientadora: Marco Edilson Freire de Lima.  
Tese(Doutorado). -- Universidade Federal Rural do  
Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Química,  
2019.

1. Cocaína. 2. Cromatografia em fase gasosa. 3.  
Espectroscopia Raman. 4. Espectroscopia no  
Infravermelho. I. CASTRO, ROSANE NORA, 1965-, orient.  
II. Lima, Marco Edilson Freire de , 1965-, coorient.  
III Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.  
Programa de Pós-graduação em Química. IV. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**LUIZA D'OLIVEIRA SANT'ANA**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Química como requisito parcial para a obtenção de grau de Doutora em Química, com área de concentração em Química.

TESE APROVADA EM 16/08/2019

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Rosane Nora Castro (DQO/IQ/UFRRJ)  
Orientadora e Presidente

---

Dr<sup>ª</sup>. Rosane Alves Fontes (CENPES/PDEP-TEE)  
Membro Titular

---

Dr. André Vinicius dos Santos Canuto (Perito Criminal-PCERJ)  
Membro Titular

---

Prof. Dr. Flávio de Almeida Violante (IFRJ-Nilópolis)  
Membro Titular

---

Prof. Dr. Marcelo Hawrylak Herbst (DQF-IQ-UFRRJ)  
Membro Titular

---

Prof. Dr. Leandro da Conceição Luiz (Faculdade Bezerra de Araújo - FABA/RJ)  
Membro Suplente

*“Perguntei à terra,  
ao mar, à profundez  
e, entre os animais, às criaturas que rastejam,  
Perguntei aos ventos que sopram  
e aos seres que o mar encerra.  
Perguntei aos céus, ao sol, à lua e às estrelas  
e a todas as criaturas à volta da minha carne:  
Minha pergunta era o olhar que eu lhes lançava  
Sua resposta era a sua beleza.”*

*Santo Agostinho*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Jair Sant'Ana e Luzia Sant'Ana, que sempre me apoiaram em tudo e procuraram buscar para mim o melhor.

Especialmente à Prof. Dra. Rosane Nora Castro, pela amizade, orientação, pelas excelentes aulas, pelo exemplo de vida e profissionalismo. Também pelas cobranças e estímulos que me fizeram concluir esse trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Marco Edilson Freire de Lima, pela amizade, pelos ensinamentos, pelas descontrações e por estar sempre disposto a ajudar.

Aos professores e demais servidores do PPGQ, que sempre estiveram dispostos a apoiar, em especial ao Prof. Dr. Marcelo Herbst, cuja ajuda na Espectroscopia Raman foi fundamental para a realização deste trabalho, e à Frances Regiane, pelo companheirismo e pelas análises por Cromatografia Gasosa, também fundamentais para este trabalho.

A Juliana Paes Leme de Mello, pelo companheirismo, amizade e apoio durante todo esse tempo no laboratório. Amizade que se formou no Lab. 48B e prosseguiu em nossas vidas.

A todos os amigos do Lab. 48B, pelo convívio, companheirismo e ajuda mútua que sempre apresentaram uns com os outros, fazendo a estadia no laboratório ser ainda mais prazerosa.

Aos demais amigos que a UFRRJ me proporcionou, em especial à Fernanda Salgueiro, Aline Lira, Carla Goulart, Wellington e Luís Augusto “Coquero” (*In memorian*).

Aos amigos do Posto Regional de Polícia Técnico Científica de Campo Grande, em especial à Suelen, Claudia, Carolina, Thais e Thiago.

A PCERJ e ao Departamento de Polícia Técnico Científica, pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Marlon Vinicius, meu namorado, pela amizade, companheirismo e pela paciência durante a escrita deste trabalho.

Ao Major Tony Nelson, pelo incentivo, carinho e “cão”panheirismo, que me incentivou a terminar esse trabalho com alegria, e à Jeannie (*In memorian*), que sempre fará parte da minha vida nas lembranças alegres.

A banca examinadora, por aceitar o convite e pelas futuras contribuições.

A UFRRJ e ao PPGQ, pela oportunidade e qualidade de ensino.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

E, por fim, agradeço a Deus, a Nossa Senhora, a Santo Alberto Magno, a São Tomás de Aquino e a todos os outros bons espíritos que estão sempre trabalhando junto à nós para auxiliar o desenvolvimento da ciência.

## RESUMO

SANT'ANA, Luiza D'Oliveira. **Comparação de métodos de análises para avaliação do perfil químico de amostras de cocaína apreendidas no estado do Rio de Janeiro.** 165 p. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

Foram analisadas 115 amostras suspeitas da presença de cocaína apreendidas pela Polícia Civil do Estado do Rio de Janeiro entre 2016 e 2017, nas regiões da cidade do Rio de Janeiro, Baixada Fluminense e Costa Verde, onde 102 apresentavam aspecto de pó e 13 aspecto de *crack*. As amostras foram analisadas quanto ao teor de cocaína e de adulterantes e quanto a presença de diluentes, tendo como objetivo avaliar o perfil químico da cocaína (pó e *crack*) assim como comparar diferentes técnicas de análise. Essa identificação e quantificação dos adulterantes é importante já que, além de apresentarem propriedades farmacológicas, esses adulterantes podem apresentar efeitos adversos e atividades sinérgicas com a cocaína, aumentando a duração do efeito, o potencial de ação e a toxicidade. Foram realizados testes preliminares para indicação da possível presença de cocaína utilizando o teste de Scott, teste de Wagner, precipitação com  $\text{AgNO}_3$ , teste de iodo/iodeto e hidrólise ácida. O teor de cocaína e a identificação e quantificação de adulterantes foram avaliados por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectroscopia de Massas (CG-EM) e Detector de Ionização em Chamas (DIC) utilizando padrões comerciais de cafeína, lidocaína, fenacetina e benzocaína e padrão purificado de cocaína. Outros adulterantes eventualmente presentes foram identificados por Espectrometria de Massas com auxílio de biblioteca de espectros comercial. A identificação de diluentes foi realizada por Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho (IV-TF), sendo utilizados padrões comerciais de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), amido, sacarose, glicose, lactose e manitol. Também foi avaliada a capacidade de detecção da cocaína e dos adulterantes por Espectroscopia Raman e IV-TF, comparando com a identificação e quantificação previamente realizada por CG-EM. Foi verificada a eficiência dos testes preliminares, as diferenças entre o perfil químico das amostras de *crack* e cocaína e possíveis diferenças entre as amostras provenientes das três principais facções criminosas do estado do Rio de Janeiro. A Espectroscopia Raman em geral se mostrou mais efetiva para a identificação dos diluentes inorgânicos na cocaína, enquanto a de Infravermelho foi melhor para a identificação do amido. A maior resolução e amplitude dos sinais também favoreceu a identificação da cocaína e dos adulterantes por Espectroscopia Raman, enquanto a Espectroscopia de Infravermelho apresentou sobreposições de determinadas bandas nas amostras de pó, dificultando a identificação. Foi possível observar maior percentual de cocaína nas amostras de *crack* em comparação com as amostras de pó. O adulterante observado com maior frequência nas amostras de pó foi a cafeína, presente em 93% das amostras, enquanto nas amostras de *crack* o adulterante mais frequente foi a fenacetina, presente em 92% das amostras. O carbonato de cálcio, bicarbonato de sódio e amido foram os diluentes mais observados amostras de pó. Observou-se, através de análises estatísticas, semelhanças entre as amostras de acordo com o tipo (cloridrato e base livre) e diferenças significativas entre determinadas facções criminosas.

**Palavras-chave:** Cocaína; adulterantes; Espectroscopia Raman; Espectroscopia de Infravermelho; Cromatografia Gasosa.

## ABSTRACT

SANT'ANA, Luiza D'Oliveira. **Comparison of analytical methods for the evaluation of the chemical profile of cocaine samples seized in the state of Rio de Janeiro.** 165 p. Thesis (Doctor Science in Chemistry). Instituto de Química, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

One hundred and fifty samples were analyzed for suspected cocaine content. The samples were seized by *Polícia Civil do Estado do Rio de Janeiro* from the year 2016 to 2017 on the city of Rio de Janeiro, Baixada Fluminense and Costa Verde, and 102 samples showed powder aspect and 13 samples showed *crack* aspect. The samples were analyzed for cocaine and adulterant contents and for the identification of diluents. The main objective of this work was to evaluate the chemical profile of cocaine (powder and crack), as well as to compare different analysis techniques. The importance of the identification and quantification of cocaine adulterants relies on their pharmacological properties, adverse effects and synergistic activities with cocaine, possibly increasing the duration of the effects, its intensity and toxicity. Preliminary tests (Scott test, Wagner test,  $\text{AgNO}_3$  precipitation, iodine / iodide test and acid hydrolysis) were initially conducted to verify the possible presence of cocaine. Cocaine and adulterants were identified and quantified by Gas Chromatography Coupled to Mass Spectroscopy (GC-MS) and Flame Ionization Detector (FID), using commercial standards of caffeine, lidocaine, phenacetin, benzocaine and purified cocaine standard. Other adulterants eventually found were identified by Mass Spectrometry with the aid of a commercial library. The detection of diluents was performed by Raman Spectroscopy and Infrared Spectroscopy (FT-IR), using the following commercial standards: calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ), sodium bicarbonate ( $\text{NaHCO}_3$ ), aluminum sulphate ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), starch, sucrose, glucose, lactose and mannitol. The capacity to detect cocaine and adulterants by Raman and FT-IR spectroscopy were also evaluated, according to previous quantification performed by GC-MS. It was verified the efficiency of the preliminary tests, the differences between crack and cocaine chemical profiles and possible differences among the three main criminal gangs of the state of Rio de Janeiro. Raman Spectroscopy was more effective for the identification of inorganic diluents on cocaine, while Infrared Spectroscopy showed better identification capacity for starch. The higher amplitude and resolution of Raman bands also favored its identification capacity for cocaine and adulterants, while Infrared Spectroscopy of powder samples showed some overlapped bands that turned more difficult their discrimination. It was observed higher cocaine contents in crack samples, showing an average of  $29.77 \pm 14.54\%$  of cocaine, compared to an average of  $7.31 \pm 3.39\%$  in powder samples. The most frequent adulterant identified in powder samples was caffeine, that was present in 93% of the samples, while crack samples were majorly adulterated with phenacetin, that was present in 92% of the samples. Calcium carbonate, sodium bicarbonate and starch were the diluents most frequently found in powder samples. It could be observed, by statistical analysis, similarities according to the type of the samples (hydrochloride and freebase) as well as significant differences among certain criminal gangs.

**Key words:** Cocaine; adulterants; Raman Spectroscopy; Infrared Spectroscopy; Gas Chromatography.



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Categorias para identificação de drogas apreendidas (SWGDRUG, 2016). .....	3
Tabela 2. Principais atividades biológicas, efeitos adversos e doses tóxicas de algumas substâncias utilizadas como adulterantes. ....	18
Tabela 3. Dados das amostras de cocaína analisadas. ....	29
Tabela 4. Dados das curvas analíticas obtidas para cada padrão. ....	34
Tabela 5. Tempo de retenção (TR) e principais íons dos espectros de massas da cocaína e dos principais adulterantes. ....	47
Tabela 6. Percentuais de cocaína e dos principais adulterantes encontrados nas amostras. ....	54
Tabela 7. Amostras que apresentavam outros adulterantes. ....	57
Tabela 8. Percentuais médios, mínimos e máximos e principal propriedade farmacológica da cocaína e dos adulterantes. ....	58
Tabela 9. Percentual de amostras de pó e crack que apresentaram os principais adulterantes. ....	58
Tabela 10. Percentual de amostras adulteradas e principal adulterante encontrado em trabalhos publicados com amostras apreendidas em diferentes regiões do país e no presente trabalho. ....	67
Tabela 11. Principais adulterantes encontrados em amostras de <i>crack</i> em diferentes países da América Latina (CICAD, 2016). ....	68
Tabela 12. Percentual médio e desvio padrão do teor de cocaína e adulterantes por facção criminosa nas amostras de pó. ....	69
Tabela 13. ANOVA com os percentuais de cocaína por facção criminosa (pó). ....	70
Tabela 14. ANOVA com os percentuais de adulterantes totais por facção criminosa (pó). ....	70
Tabela 15. Percentual médio e desvio padrão do teor de cocaína e adulterantes por facção criminosa nas amostras de <i>crack</i> . ....	74
Tabela 16. Teste ANOVA com os percentuais de cocaína por facção criminosa ( <i>crack</i> ). ....	76
Tabela 17. Percentuais de cocaína e adulterantes quantificados / identificados nas amostras apreendidas em presídio. ....	79
Tabela 18. Características dos <i>lasers</i> mais utilizados na Espectroscopia Raman (ZHOU, 2015). ....	81
Tabela 19. Atribuições e intensidades das principais bandas de IV da cocaína (base livre e cloridrato). ....	87
Tabela 20. Atribuições e intensidades das principais bandas de Raman da cocaína (base livre e cloridrato). ....	90
Tabela 21. Atribuições dos deslocamentos de IV-TF da benzocaína (DEVI & GAYATHRI, 2010; PACZKOWSKA <i>et al</i> , 2018). ....	109
Tabela 22. Identificação de diluentes inorgânicos e açúcares nas amostras. ....	112
Tabela 23. Número e percentual de amostras que apresentavam cada diluente. ....	115
Tabela 24. Percentual de diluentes encontrados em trabalhos publicados com amostras de cocaína apreendidas em diferentes regiões do país e no presente trabalho. ....	120
Tabela 25. Percentuais de amostras onde cada diluente foi identificado por Espectroscopia Raman e Infravermelho e principais bandas observadas. ....	121
Tabela 26. Atribuições dos deslocamentos de IV-TF da lactose (WIERCIGROCH <i>et al</i> , 2017). ....	129
Tabela 27. Relação das faixas excluídas dos espectros de Raman das amostras. ....	132

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais formas de apresentação da cocaína: (a) pó e (b) crack (FLORIANI, 2012) .....	1
Figura 2. Conversão da cocaína na forma de cloridrato para base livre.....	1
Figura 3. Substâncias frequentemente usadas como adulterantes na cocaína. (a) benzocaína, (b) lidocaína (c) cafeína (d) procaína (e) efedrina (f) fenacetina (g) levamisol. ....	2
Figura 4. Aspecto botânico da <i>Erythroxylum coca</i> , à esquerda (KOOB <i>et al</i> , 2014), e galho com folhas e flores, à direita (UNODC, 2003). ....	6
Figura 5. Estrutura do tropano (8-metil-8-azabicyclo[3.2.1]octano) .....	7
Figura 6. Rota biossintética da formação do cátion <i>n</i> -metilpirrol (adaptado de KOHNEN-JOHANNSEN & KAYSER, 2019). ....	8
Figura 7. Rota biossintética da formação da cocaína (adaptado de KOHNEN-JOHANNSEN & KAYSER, 2019). ....	9
Figura 8. Estrutura da dopamina. ....	10
Figura 9. Bloqueio da recaptção da dopamina pela cocaína (adaptado de KOOB <i>et al</i> , 2014).....	10
Figura 10. Ação anestésica local da cocaína (adaptado de ENRICOUVA, 2015). ....	11
Figura 11. Formação de produtos da metabolização da cocaína. ....	12
Figura 12. Formação do cocaetileno, éster metílico da anidroecgonidina, éster etílico da anidroecgonidina e da ecgonidina. ....	14
Figura 13. Fluxograma com os principais solventes e reagentes utilizados na extração e refino da cocaína (SOUSA, 2018). ....	17
Figura 14. Apreensões de cocaína entre 2012 a 2016, comparado a outras drogas (adaptado de UNODC, 2018). ....	20
Figura 15. Quantidade de cocaína apreendida por região em 2017 (adaptado de UNODC, 2019).....	20
Figura 16. Principais rotas de tráfico da cocaína de acordo com as apreensões relatadas entre 2013 a 2017 (adaptado de UNODC, 2019). ....	21
Figura 17. (A) Número de amostras analisadas em cada estado. (B) e (C) apreensões correlacionadas feitas pela Polícia Federal como amostras de pó (adaptado de GROBÉRIO, 2012). ....	23
Figura 18. Aspecto de algumas amostras de pó. ....	28
Figura 19. Aspecto de algumas amostras de <i>crack</i> . ....	28
Figura 20. Percentuais de amostras analisadas por tipo (à esquerda) e por rótulo de facção (direita). .	28
Figura 21. Percentuais de amostras analisadas por região de apreensão, <i>crack</i> à esquerda e pó à direita. ....	29

Figura 22. Padrões utilizados na quantificação das amostras de cocaína por CG-DIC.....	34
Figura 23. Testes colorimétricos realizados com três amostras de pó (cloridrato de cocaína) e três amostra de crack (cocaína na forma de base livre). .....	37
Figura 24. Testes colorimétricos realizados com os padrões. ....	38
Figura 25. Formação do reagente tiocianato de cobalto.....	39
Figura 26. Modelagem molecular (método semi-empírico PM6 de Hartree-Fock) da complexação do íon $\text{Co}^{+2}$ do tiocianato de cobalto com a cocaína (adaptado de HADDOUB <i>et al</i> , 2011).....	39
Figura 27. Teste colorimétrico e estrutura do complexo do tiocianato de cobalto com a lidocaína (adaptado de TABRIZI <i>et al</i> , 2015). ....	40
Figura 28. A esquerda: teste colorimétrico com $\text{AgNO}_3$ (aq) para os padrões de $\text{CaCO}_3$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ e $\text{NaHCO}_3$ , onde houve a formação do precipitado amarelo para o $\text{Na}_2\text{CO}_3$ e $\text{NaHCO}_3$ . A direita: teste colorimétrico com $\text{AgNO}_3$ (aq) com três amostras de pó e crack (à direita: teste colorimétrico com $\text{AgNO}_3$ (aq) com três amostras de pó e <i>crack</i> (à direita), onde houve a formação do precipitado amarelo apenas para as amostras de pó.....	42
Figura 29. Complexação por transferência de carga entre o iodo molecular e uma amina terciária (adaptado de YOSHIOKA <i>et al</i> , 2017). ....	42
Figura 30. Complexação por transferência de carga entre o triiodeto e a amilose (adaptado de adaptado de Elzagheid, 2018 e Souza & Neves (UNESP). ....	43
Figura 31. Resultados inconclusivos no teste de Wagner para a lidocaína e amido. ....	43
Figura 32. Reação de formação do benzoato de etila por hidrólise ácida. ....	44
Figura 33. Curva analítica da cocaína por CG-DIC nas faixas de concentrações, com respectivas equações e coeficiente de determinação.....	45
Figura 34. Curva analítica da cafeína por CG-DIC nas faixas de concentrações, com respectivas equações e coeficiente de determinação.....	46
Figura 35. Curva analítica da lidocaína por CG-DIC nas faixas de concentrações, com respectivas equações e coeficiente de determinação.....	46
Figura 36. Curva analítica da fenacetina por CG-DIC nas faixas de concentrações, com respectivas equações e coeficiente de determinação.....	46
Figura 37. Curva analítica da benzocaína por CG-DIC nas faixas de concentrações, com respectivas equações e coeficiente de determinação.....	47
Figura 38. Cromatograma de CG-EM da amostra 76. ....	48
Figura 39. Cromatograma de CG-EM da amostra 88. ....	48
Figura 40. Espectro de Massa obtido para o padrão de cocaína.....	49
Figura 41. Principais fragmentos da cocaína (adaptado de SMITH, 2010). ....	49
Figura 42. Espectro de massas obtido para o padrão de cafeína .....	50

Figura 43. Principais fragmentos da cafeína (adaptado de CASTRO NETO, 2016). .....	50
Figura 44. Espectro de Massa obtido para o padrão de lidocaína. ....	51
Figura 45. Principais fragmentos da lidocaína. ....	51
Figura 46. Espectro de Massa obtido para o padrão de fenacetina. ....	52
Figura 47. Principais fragmentos da fenacetina. ....	52
Figura 48. Espectro de Massa obtido para o padrão de benzocaína. ....	53
Figura 49. Principais fragmentos da benzocaína (adaptado de CASTRO NETO, 2016).....	53
Figura 50. Percentual de cocaína e de cada adulterante presente nas amostras, estando estas classificadas por tipo (pó e <i>crack</i> ) e apresentadas em sequência numérica crescente. ....	59
Figura 51. Matriz de correlação entre o percentual de adulterantes e o percentual de cocaína nas amostras de pó adulteradas.....	60
Figura 52. Matriz de correlação entre o percentual de adulterantes e o percentual de cocaína nas amostras de <i>crack</i> adulteradas. ....	61
Figura 53. Diagrama de caixa ( <i>box plot</i> ) mostrando a distribuição das amostras quanto ao teor de cocaína e de adulterantes nas amostras de pó.....	63
Figura 54. Diagrama de caixa ( <i>box plot</i> ) mostrando a distribuição das amostras quanto ao teor de cocaína e de adulterantes nas amostras de <i>crack</i> .....	64
Figura 55. Gráfico de <i>Scores</i> e <i>Loadings</i> (ACP) com os dados de cocaína e adulterantes. ....	65
Figura 56. Gráfico com os percentuais médios de cocaína e adulterantes, por facção criminosa, nas amostras de pó.....	69
Figura 57. (A) Diagrama de caixa ( <i>box plot</i> ) comparando a variação da concentração de cocaína nas amostras de pó por facção criminosa. (B) Gráfico de diferença de médias (IC 95%). ....	70
Figura 58. (A) Diagrama de caixa ( <i>box plot</i> ) comparando a variação da concentração de adulterantes nas amostras de pó por facção criminosa. (B) Gráfico de diferença de médias (IC 95%). ....	71
Figura 59. ACP com os teores de cocaína e principais adulterantes para as amostras de pó. ....	72
Figura 60. ACP realizada com os teores de cocaína e dos principais adulterantes para as amostras de pó, identificadas por facção criminosa e semestre de apreensão.....	73
Figura 61. Ampliação da região com mais amostras, referente ao gráfico de <i>scores</i> da ACP realizada com os teores de cocaína e dos principais adulterantes para as amostras de pó, identificadas por facção criminosa e semestre de apreensão.....	74
Figura 62. Gráfico com os percentuais de cocaína e adulterantes, por facção criminosa, nas amostras de <i>crack</i> . ....	75
Figura 63. (A) Diagrama de caixa ( <i>box plot</i> ) comparando a variação da concentração de cocaína nas amostras de <i>crack</i> por facção criminosa. (B) Gráfico de diferença de médias (IC 95%). ....	76
Figura 64. ACP com os teores de cocaína e adulterantes nas amostras de <i>crack</i> .....	77

Figura 65. AHC com os teores de cocaína e adulterantes nas amostras de <i>crack</i> .....	78
Figura 66. Comparação da frequência dos adulterantes observados nas amostras apreendidas em presídio frente as demais. ....	79
Figura 67. Adulterantes identificados por CG-EM nas amostras 67 / 70 / 76.....	80
Figura 68. Capacidade de identificação de acordo com a concentração de cocaína pelo software BioRad 2018 provido de biblioteca de IV-TF.....	84
Figura 69. Espectro de IV-TF da cocaína na forma de base livre (550 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ ) e cloridrato (450 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ ). Espectro do cloridrato de cocaína obtido através da biblioteca SWGDRUG. ....	85
Figura 70. Ampliação entre 700 a 1800 $\text{cm}^{-1}$ do espectro de IV-TF da cocaína na forma de base livre e cloridrato. Espectro da cocaína na forma de cloridrato obtido através da biblioteca SWGDRUG.....	86
Figura 71. Espectro de TF-Raman (500 a 3500 $\text{cm}^{-1}$ ) da cocaína na forma de base livre e cloridrato. Espectro do cloridrato de cocaína obtido através da biblioteca Bio-Rad. ....	88
Figura 72. Ampliação entre 550 a 1800 $\text{cm}^{-1}$ do espectro de Raman da cocaína na forma de base livre e cloridrato. Espectro da cocaína na forma de cloridrato obtido através da biblioteca Bio-Rad. ....	89
Figura 73. Indicação dos sinais relativos a deformações angulares de N-H da cocaína na forma de cloridrato, através da Espectroscopia de Infravermelho. Ausência dos referidos sinais no espectro da base livre. ....	91
Figura 74. Espectroscopia no Infravermelho: indicação do sinal de $\nu$ C-H em 2946 $\text{cm}^{-1}$ presente em amostras de crack em diferentes graus de pureza (amostras 112: 9,64%, 35: 30,26% e 72: 70,02%), e no padrão de cocaína na forma de base livre. Ausência da referida banda no espectro da cocaína na forma de cloridrato e no padrão de fenacetina. Espectro do cloridrato de cocaína obtido através da biblioteca SWGDRUG.....	92
Figura 75. Espectroscopia no Infravermelho: indicação da banda de $\nu$ C-H em 2946 $\text{cm}^{-1}$ presente no padrão e amostras da cocaína na forma de base livre e diferenciação da referida sinal frente aos adulterantes lidocaína e cafeína. Espectro do cloridrato de cocaína obtido através da biblioteca SWGDRUG.....	92
Figura 76. Espectroscopia Raman: sinais de $\nu$ C-H da cocaína na forma de cloridrato (A) e base livre (B). Espectro do cloridrato de cocaína obtido através da biblioteca BioRad. ....	93
Figura 77. Indicação das bandas de $\nu$ C=O da cocaína na forma de base livre, através da Espectroscopia no Infravermelho (A) e indicação dos sinais de $\nu$ C=O (1711 $\text{cm}^{-1}$ ) e $\nu$ C=C (1603 $\text{cm}^{-1}$ ) através da Espectroscopia Raman (B). ....	94
Figura 78. Indicação das bandas de $\nu$ C=O da cocaína na forma de cloridrato através da Espectroscopia de Infravermelho (A) e indicação dos sinais de $\nu$ C=O (1715 $\text{cm}^{-1}$ ) e $\nu$ C=C (1598 $\text{cm}^{-1}$ ) através da Espectroscopia Raman (B). Espectro no Infravermelho obtido pela biblioteca SWGDRUG e Espectro de Raman pela biblioteca Bio-Rad. ....	94
Figura 79. Capacidade de identificação do sinal entre 1711 e 1715 $\text{cm}^{-1}$ de acordo com a concentração de cocaína.....	95
Figura 80. Efeito de fluorescência na amostra 87, dificultando a identificação dos sinais. ....	96

Figura 81. Espectroscopia Raman: principais diferenças entre o espectro da cocaína na forma de cloridrato e base livre. Adaptado de Carter <i>et al</i> , 2000. ....	97
Figura 82. Espectroscopia Raman: principais diferenças entre os espectros Raman de duas amostras analisadas neste trabalho: amostra 72 (base livre) e amostra 50 (cloridrato). ....	97
Figura 83. Espectro Raman do benzoato de metila e indicação do sinal em 1006 cm <sup>-1</sup> (estiramento simétrico do grupo benzoato). Espectro obtido através da biblioteca BioRad. ....	99
Figura 84. Espectro Raman do padrão de cafeína. Principais sinais utilizados na identificação da cafeína nas amostras encontram-se destacados (círculos e retângulo verde). ....	100
Figura 85. Espectro de IV-TF do padrão de cafeína. ....	100
Figura 86. Ampliação da faixa entre 700 a 1800 cm <sup>-1</sup> do espectro de IV-TF do padrão de cafeína. Principais sinais utilizados na identificação da cafeína nas amostras encontram-se destacados. ....	101
Figura 87. Comparação da ordem de grandeza da intensidade Raman da cocaína na forma de base livre e da lidocaína na forma de base livre e identificação dos principais sinais da lidocaína. ....	102
Figura 88. Comparação das ordens de grandeza da intensidade Raman para o espectro da lidocaína na forma de base livre e cloridrato. ....	102
Figura 89. Estrutura otimizada do cloridrato de lidocaína monoidratado (BADAWI <i>et al</i> , 2016), mostrando a posição do íon cloreto (em verde) e da molécula de água no cloridrato de lidocaína. ...	103
Figura 90. Faixa entre 4000 e 2000 cm <sup>-1</sup> do espectro de IV-TF do padrão de lidocaína base livre (A) e cloridrato (B). Espectro do cloridrato de lidocaína obtido pela biblioteca SWGDRUG. ....	104
Figura 91. Formas tautoméricas da lidocaína. ....	104
Figura 92. Faixa entre 1800 e 550 cm <sup>-1</sup> do espectro de IV-TF do padrão de lidocaína base livre (A) e cloridrato (B). Espectro do cloridrato de lidocaína obtido pela biblioteca SWGDRUG. ....	105
Figura 93. Faixa entre 4000 e 2000 cm <sup>-1</sup> do espectro de Raman do padrão de fenacetina, com indicação do sinal mais observado nas amostras. ....	106
Figura 94. Faixa entre 2000 e 200 cm <sup>-1</sup> do espectro de Raman do padrão de fenacetina, com indicação dos sinais mais observados nas amostras (círculo e retângulo verde). ....	107
Figura 95. Faixa entre 2000 e 200 cm <sup>-1</sup> do espectro de IV-TF do padrão de fenacetina, com indicação dos sinais mais observados nas amostras. ....	108
Figura 96. Faixa entre 2000 e 200 cm <sup>-1</sup> do espectro de IV-TF do padrão de fenacetina, com indicação dos sinais mais observados nas amostras. ....	108
Figura 97. Espectro de Raman do padrão de benzocaína. ....	109
Figura 98. Espectro de IV-TF do padrão de benzocaína. ....	109
Figura 99. Identificação de CaCO <sub>3</sub> na amostra 1 por Espectroscopia Raman. ....	110
Figura 100. Identificação do NaHCO <sub>3</sub> na amostra 1 por Espectroscopia Raman. ....	111
Figura 101. Identificação de manitol na amostra 1 por Espectroscopia Raman. ....	111

Figura 102. Identificação de amido na amostra 115 por IV-TF. ....	112
Figura 103. Frequência da presença de diluentes nas amostras de cocaína (pó).....	115
Figura 104. Constituintes do amido: estrutura da amilose e amilopectina. ....	116
Figura 105. Estrutura química da alfa- <i>D</i> -lactose.....	117
Figura 106. Estrutura química do <i>D</i> -manitol.....	118
Figura 107. Fórmula e aspecto dos diluentes presentes nas amostras de cocaína. ....	118
Figura 108. Espectro de Raman do padrão de amido.....	122
Figura 109. Espectro de IV-TF do padrão de amido, com identificação das bandas mais observadas nas amostras (elipses). ....	122
Figura 110. Espectro de Raman do padrão de carbonato de cálcio e sinalização dos sinais utilizados para identificação nas amostras (elipses). ....	123
Figura 111. Espectro de IV-TF do padrão de carbonato de cálcio.....	123
Figura 112. Espectro de Raman do padrão de bicarbonato de sódio e sinalização dos sinais utilizados para identificação nas amostras (elipses). ....	124
Figura 113. Espectro de IV-FT do padrão de bicarbonato de sódio.....	124
Figura 114. Espectro de Raman do padrão de carbonato de sódio, com sinalização das principais bandas utilizadas na identificação nas amostras (elipses). ....	125
Figura 115. Espectro de IV-TF do padrão de carbonato de sódio.....	125
Figura 116. Espectro de IV-TF do padrão de sulfato de alumínio. ....	126
Figura 117. Espectro de Raman do padrão de sulfato de alumínio, com sinalização do sinal utilizado na identificação nas amostras (elipse).....	126
Figura 118. Espectro de Raman do padrão de lactose, com sinalização da banda identificada (elipse) entre 2000 e 4000 $\text{cm}^{-1}$ . ....	127
Figura 119. Ampliação do espectro de entre 200 a 2000 $\text{cm}^{-1}$ , com sinalização das bandas identificadas (elipses). ....	128
Figura 120. Ampliação entre 2000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ do espectro de IV-TF da lactose. ....	128
Figura 121. Ampliação entre 550 a 2000 $\text{cm}^{-1}$ do espectro de IV-TF da lactose, com sinalização das bandas identificadas (elipses).....	129
Figura 122. Espectro Raman do padrão de manitol, com sinalização das bandas identificadas (elipses e retângulo verde). ....	130
Figura 123. Espectro de IV-TF do padrão de manitol, com sinalização das bandas identificadas (elipses). ....	130

Figura 124. Gráfico de <i>scores</i> da ACP realizada com as intensidades dos sinais de Raman, com identificação das amostras por tipo (pó e crack). Indicação do aspecto e composição da amostra 87 ( <i>outlier</i> ). .....	131
Figura 125. Gráfico de <i>scores</i> da ACP realizada com as intensidades dos sinais de Raman, com identificação das amostras por tipo (pó e crack), excluindo as faixas relacionadas na Tabela 26. ....	133
Figura 126. Comparação dos efeitos de fluorescência observados nos espectros de Raman para as amostras 87 e 68.....	134
Figura 127. Gráfico de <i>scores</i> da ACP realizada com as intensidades dos sinais de Raman das amostras de pó, com identificação das amostras por facção criminosa. ....	135
Figura 128. Gráfico de <i>scores</i> da ACP realizada com as intensidades dos sinais de IV-TF das amostras de pó, com identificação das amostras por tipo (pó e <i>crack</i> ). ....	136
Figura 129. Espectro de IV-TF da amostra 1 (pó) .....	157
Figura 130. Espectro de IV-TF da amostra 2 (pó) .....	157
Figura 131. Espectro de IV-TF da amostra 3 (pó) .....	158
Figura 132. Espectro de IV-TF da amostra 4 (pó) .....	158
Figura 133. Espectro de IV-TF da amostra 10 ( <i>crack</i> ).....	159
Figura 134. Espectro de IV-TF da amostra 13 ( <i>crack</i> ).....	159
Figura 135. Espectro de Raman-TF da amostra 1 (pó) .....	160
Figura 136. Espectro de Raman-TF da amostra 2 (pó) .....	160
Figura 137. Espectro de Raman-TF da amostra 3 (pó) .....	161
Figura 138. Espectro de Raman-TF da amostra 4 (pó) .....	161
Figura 139. Espectro de Raman-TF da amostra 10 ( <i>crack</i> ) .....	162
Figura 140. Espectro de Raman-TF da amostra 13 ( <i>crack</i> ) .....	162
Figura 141. Cromatograma (CG-EM) da amostra 1 (pó).....	163
Figura 142. Cromatograma (CG-EM) da amostra 2 (pó).....	163
Figura 143. Cromatograma (CG-EM) da amostra 3 (pó).....	164
Figura 144. Cromatograma (CG-EM) da amostra 4 (pó).....	164
Figura 145. Cromatograma (CG-EM) da amostra 10 ( <i>crack</i> ).....	165
Figura 146. Cromatograma (CG-EM) da amostra 13 ( <i>crack</i> ).....	165



## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Fluxograma das análises realizadas neste trabalho.....	32
Esquema 2. Reação de precipitação do cloreto de prata. ....	41
Esquema 3. Reação de precipitação do carbonato de prata.....	41

## LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

ACP	Análise de Componentes Principais
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i> (Análise de Variância)
aq.	Aquoso
ATR	<i>Attenuated total reflection</i> (Reflectância Total Atenuada)
CICAD	Comissão Interamericana de Controle do Abuso de Drogas
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
CG-DIC	Cromatografia Gasosa acoplada a Detector de Ionizao em Chama
D.P.	Desvio-padrão
GL	Graus de liberdade
IC	Intervalo de confiança
IV-TF	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
MM	Massa molecular
<i>m/z</i>	Razão massa/carga
QM	Quadrado médio
Raman-TF	Espectroscopia Raman por transformada de Fourier
SNC	Sistema Nervoso Central
SQ	Soma dos quadrados
SWGDRUG	<i>Scientific Working Group for the Analysis of Seized Drugs</i> (Grupo de Trabalho Científico para Análise de Drogas Apreendidas)
T.A.	Temperatura ambiente
T <sub>R</sub>	Tempo de reteno

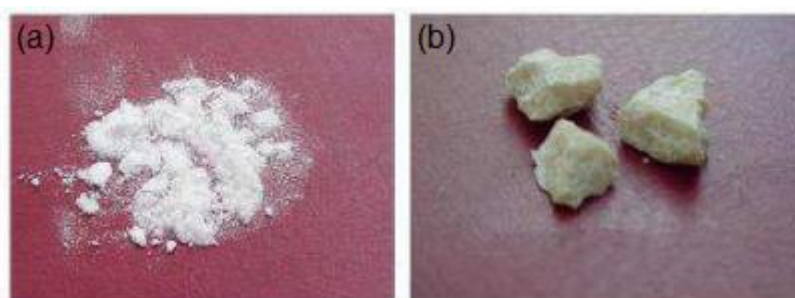
## SUMÁRIO

<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Revisão da literatura.....</b>	<b>4</b>
2.1. Aspectos históricos.....	4
2.2. Aspectos botânicos.....	5
2.3. Aspectos biológicos e sociais relacionados ao uso de cocaína.....	10
2.4. Produção, refino e adulteração da cocaína.....	16
2.5. Rotas de tráfico da cocaína.....	19
2.6. Técnicas cromatográficas e espectroscópicas na análise de cocaína.....	24
<b>3. Objetivos gerais.....</b>	<b>26</b>
3.1. Objetivos específicos.....	27
<b>4. Material e métodos.....</b>	<b>27</b>
4.1. Amostras.....	27
4.2. Testes preliminares.....	32
4.3. Análise por Cromatografia em fase Gasosa.....	33
4.4. Espectroscopia Raman.....	35
4.5. Espectroscopia no Infravermelho.....	35
4.6. Análises estatísticas.....	36
<b>5. Resultados e discussão.....</b>	<b>36</b>
5.1. Testes preliminares.....	36
5.1.1. Teste de Scott.....	38
5.1.2. Teste de precipitação com AgNO <sub>3</sub> .....	41
5.1.3. Teste de Wagner.....	42
5.1.4. Hidrólise ácida.....	44
5.2. Caracterização química da cocaína e dos adulterantes por Cromatografia Gasosa.....	45
5.3. Perfil de adulteração das amostras de pó e crack.....	57
5.4. Perfil de adulteração por facção criminosa.....	68
5.4.1. Amostras de pó.....	68
5.4.2. Amostras de crack.....	74
5.5. Perfil de adulteração das amostras apreendidas em presídios.....	78
5.6. Análise por Espectroscopia no Infravermelho e Raman.....	81
5.6.1. Identificação dos sinais de cocaína por Espectroscopia Raman e Infravermelho.....	83
5.6.2. Identificação dos sinais dos adulterantes por Espectroscopia Raman e Infravermelho.....	99
5.6.2.1. Cafeína.....	99
5.6.2.2. Lidocaína.....	101
5.6.2.3. Fenacetina.....	106
5.6.2.4. Benzocaína.....	108
5.7. Identificação dos diluentes.....	110
5.7.1. Amido.....	121
5.7.2. Carbonato de cálcio.....	122
5.7.3. Bicarbonato de sódio.....	124
5.7.4. Carbonato de sódio.....	125
5.7.5. Sulfato de alumínio.....	126
5.7.6. Lactose.....	127
5.7.7. Manitol.....	129
5.8. Análise multivariada aplicada aos resultados dos sinais de Raman e Infravermelho.....	131
<b>6. Conclusões.....</b>	<b>136</b>
<b>7. Referências bibliográficas.....</b>	<b>140</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>157</b>

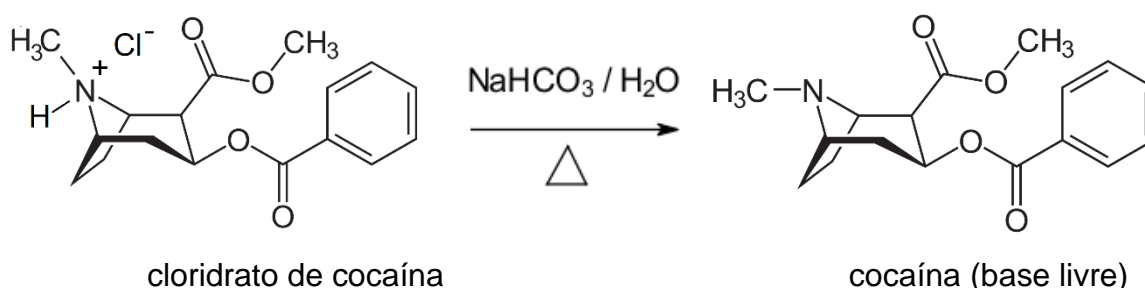
## 1. Introdução

A cocaína, um alcaloide tropânico proveniente de espécies do gênero *Erythroxylum*, é classificada de acordo com a portaria nº 344/98 – SVS/MS como pertencente a lista F1 (Substâncias Entorpecentes de Uso Proscrito no Brasil), tendo seu comércio e uso proibidos no país.

A droga é encontrada principalmente nas formas de pó ou *crack*. A forma de pó (cloridrato de cocaína, Figura 1a) apresenta coloração variando de branca a amarelada e é consumida por aspiração intranasal. O *crack* (cocaína na forma de base livre, Figura 1(b)) apresenta-se na forma de pequenas pedras de coloração variando de marfim a parda e é consumida de forma fumada (BRUNI *et al*, 2012). A forma de cloridrato pode ser convertida na forma de base livre através do aquecimento com bicarbonato de sódio ou amônia, conforme mostrado na Figura 2 (MIRANDA & PAZIN-FILHO, 2013).



**Figura 1.** Principais formas de apresentação da cocaína: (a) pó e (b) crack (FLORIANI, 2012)



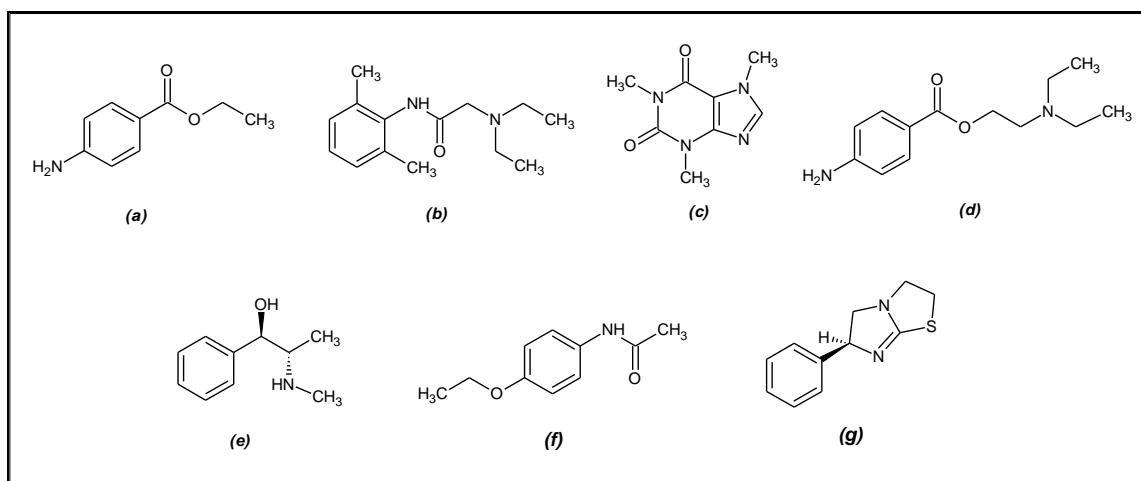
**Figura 2.** Conversão da cocaína na forma de cloridrato para base livre

O mercado ilícito utiliza diversos aditivos com a finalidade de diluir e aumentar o rendimento da cocaína, chamados de diluentes ou carga. Também são frequentemente utilizados os adulterantes, substâncias com efeitos farmacológicos similares à cocaína, como

estimulantes e analgésicos, de modo a mascarar as diluições ou potencializar os efeitos da droga. Encontram-se entre os diluentes mais frequentemente adicionados como carga à cocaína, substâncias inorgânicas como silicato de magnésio (talco), bicarbonato de sódio, carbonato de sódio e açúcares (CARVALHO & MÍDIO, 2003).

Entre os adulterantes, encontram-se os estimulantes como a cafeína, efedrina, fenilpropanolamina, anfetamina e metanfetamina. Estas substâncias apresentam alguns efeitos similares ao da cocaína, como a estimulação do sistema nervoso central (SNC) e liberação de catecolamina endógena. Anestésicos como a lidocaína, benzocaína e procaína são preparados na forma de sal e, assim como os estimulantes, são em geral facilmente absorvidos pela mucosa nasal, mas sem contribuir para os efeitos cardíacos e no sistema nervoso central. São utilizados para simular a propriedade anestésica da cocaína, já que segundos após a aspiração da cocaína o usuário experimenta sensação de adormecimento das narinas, o que dura por aproximadamente cinco minutos (SHANNON, 1988; JOHANSON, 1988).

A Figura 3 apresenta a estrutura de algumas das substâncias consideradas frequentes adulterantes da cocaína (benzocaína, lidocaína, cafeína, procaína, efedrina, fenacetina e levamisol).



**Figura 3.** Substâncias frequentemente usadas como adulterantes na cocaína. (a) benzocaína, (b) lidocaína (c) cafeína (d) procaína (e) efedrina (f) fenacetina (g) levamisol.

Existem diversas metodologias que podem ser utilizadas para análise de entorpecentes. Há, por exemplo, testes que envolvem características organolépticas, queima, ponto de fusão, e métodos colorimétricos que fornecem indício da presença de cocaína. Apesar da rapidez e praticidade desses métodos, apresentam a desvantagem de nem sempre apresentarem boa sensibilidade e especificidade.

A Organização das Nações Unidas estabelece recomendações mínimas para a identificação forense de análise de drogas apreendidas, baseado em métodos validados, recomendando também a utilização de mais de um método. As metodologias são classificadas em três categorias (categoria A, B e C, Tabela 1), baseado na efetividade e confiabilidade das técnicas.

**Tabela 1.** Categorias para identificação de drogas apreendidas (SWGDRUG, 2016).

<b>CATEGORIA A</b>	<b>CATEGORIA B</b>	<b>CATEGORIA C</b>
Espectroscopia de Infravermelho	Eletroforese Capilar	Testes de Cor
Espectrometria de Massas	Cromatografia Gasosa	Espectroscopia de Fluorescência
Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	Espectrometria de Troca Iônica	Imunoensaio
Espectroscopia Raman	Cromatografia Líquida	Ponto de Fusão
	Cromatografia em Camada Delgada	Espectroscopia de Ultravioleta
	Apenas para Maconha: Exames Macro e Microscópicos	

De acordo com as recomendações da SWGDRUG (2016), quando é utilizada uma das técnicas de categoria A, deve ser utilizada ao menos alguma outra técnica, de qualquer categoria (A, B ou C), de modo a identificar a droga e excluir a possibilidade de um resultado falso positivo. Quando não é usada uma técnica de categoria A, deve ser usado ao menos três diferentes métodos validados, e dois deles deverão ser baseados em técnicas não correlacionadas da categoria B. Quando são utilizadas técnicas hífenadas (como Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas, Cromatografia Líquida acoplada a Detector de Arranjo de Diodos), serão consideradas como técnicas separadas.

Segundo relatório da UNODC (2014), o consumo e tráfico de cocaína na América do Sul, especialmente no Brasil, tem aumentado significativamente devido a fatores como localização geográfica (facilidade de exportação para a Europa) e alta densidade demográfica. A região sudeste é a que mais concentra usuários de cocaína e seus derivados, compreendendo 46% dos usuários do país (INPAD, 2013). O estado do Rio de Janeiro é uma das principais metrópoles do Brasil e altamente afligida por problemas relacionados ao tráfico de drogas, como o financiamento às facções criminosas e o conseqüente aumento da violência, sendo a cocaína (na forma de *crack* e cloridrato) um dos principais produtos comercializados pelo

crime organizado. No entanto, ainda carecem de estudos que mapeiem as características da cocaína comercializada nas diferentes regiões do estado e pelas diferentes facções criminosas.

A quimiometria tem sido amplamente utilizada para traçar perfis de drogas apreendidas, a fim de relacioná-las geograficamente ou verificar novas tendências no preparo de drogas. Aspectos da composição como adulterantes, diluentes, resíduos dos solventes e metais provenientes dos materiais usados no refino podem auxiliar na identificação de correlações entre amostras apreendidas e, portanto, colaborar com as Polícias Civil e Federal na identificação de possíveis redes de tráfico.

O presente trabalho visa caracterizar os principais constituintes presentes em amostras de cocaína apreendidas em três regiões do estado do Rio de Janeiro (cidade do Rio de Janeiro, Baixada Fluminense e Costa Verde), utilizando três técnicas analíticas (Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas, Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho), bem como identificar possíveis semelhanças entre as amostras de acordo com a região, época de apreensão e facção criminosa.

## **2. Revisão da literatura**

### **2.1. Aspectos históricos**

A folhas de coca são usadas há mais de 4500 anos pelas civilizações pré-colombianas dos Andes. Estas civilizações já conheciam e utilizavam a folha retirada da planta *Erythroxylon coca*, de acordo com estudos arqueológicos encontradas no Peru e da Bolívia (FERREIRA & MARTINI, 2001).

O nome coca deriva de uma palavra aimará, “*khoka*”, cujo significado seria “a árvore”. A planta era considerada sagrada pelos Incas, já que a consideravam um presente do Deus Sol (Inti). Os incas acreditavam que Manco Capac, o filho do sol, desceu do céu sobre as águas do lago Titicaca para ensinar aos homens as artes, a agricultura e para presentear-lhes com as folhas de coca. Após a invasão pela Espanha houve uma tentativa da proibição da droga pela Igreja Católica, sendo declarado que a planta tinha sido enviada pelo demônio para destruir os nativos. No entanto, após os espanhóis notarem que os índios não conseguiam ter o mesmo rendimento no trabalho sem o uso das folhas de coca, o rei da Espanha, Felipe II, declarou o ato de mascar coca como um hábito essencial à saúde do índio (PETERSEN & STILLMAN, 1977; FERREIRA & MARTINI, 2001). A partir de então os espanhóis passaram a também explorar o cultivo da planta (BIONDIC & JOSLIN, 2016).

A cocaína foi primeiramente isolada em 1859 pelo químico alemão Albert Niemann, obtendo um extrato contendo rendimento de aproximadamente 80% de cocaína. Albert Niemann também foi o primeiro a observar a ação anestésica da cocaína. No entanto, somente em 1898 foi descoberta a fórmula exata de sua estrutura química (RUETSCH *et al*, 2001; GOLDSTEIN *et al*, 2009).

Em 1863, o químico Francês Ângelo Mariani, inventou uma mistura de folhas de coca com vinho, denominando-a de “Vinho Mariani”. Essa bebida foi experimentada e apreciada por pessoas famosas, como Thomas Edson, Jules Verne e o Papa Leo XVIII, lhe rendendo uma premiação com uma medalha de ouro. Dois copos de vinho Mariani continham menos de 50 mg de cocaína, quantidade insuficiente para causar qualquer efeito nocivo em humanos (FERREIRA & MARTINI, 2001; GOLDSTEIN *et al*, 2009).

Freud contribuiu de maneira decisiva para a divulgação da nova droga, quando em 1884, publicou um livro sobre a cocaína, chamado “Uber coca”. Neste livro Freud defendia o uso terapêutico da cocaína como estimulante, afrodisíaco, anestésico local, antidepressivo e eficaz para uma série de doenças. Freud usou a cocaína para tratar um amigo médico que havia se tornado dependente de morfina após amputar a perna. No entanto, este se tornou dependente de ambas as drogas. Após quatro anos de sua publicação original, Freud passou a concordar que a cocaína apresentava diversos efeitos prejudiciais (FERREIRA & MARTINI, 2001; BIONDIC & JOSLIN, 2016).

Em 1886, John Styth Pemberton criou um refrigerante isento de álcool, para estar de acordo com os princípios religiosos da sociedade americana época, mas com cocaína e com extrato de noz de cola. Este refrigerante era usado como tônico para o cérebro e nervos. Atualmente, a cocaína foi substituída por cafeína neste refrigerante (coca-cola), sendo o alcaloide retirado da fórmula em 1903 (GOLDSTEIN *et al*, 2009).

## **2.2. Aspectos botânicos**

A cocaína é um dos principais alcaloides extraídos das folhas de plantas do gênero *Erythroxylum* (família *Erythroxylaceae*), que compreende aproximadamente 230 espécies de árvores tropicais e arbustos, sendo a maior parte nativa da América do Norte, Central e do Sul. Colômbia, Bolívia e Peru são os países que apresentam as maiores áreas de cultivo de coca, estimadas em milhares de hectares (UNODC, 2008). Apesar da cocaína ser detectada em 23 espécies de *Erythroxylum*, somente três variedades de duas espécies apresentam teores



de cocaína viáveis para extração (*Erythroxylum coca* var. *coca* e *Erythroxylum novogranatense* var. *novogranatense* e var. *truxillense*), representando essas espécies cerca de 97% da produção mundial. As folhas apresentam 0,5% a 1,5% de alcaloides totais, sendo a cocaína aproximadamente 75% destes (BRUNI *et al*, 2012).

As espécies *E. coca* e *E. novogranatense* são arbustos que atingem até aproximadamente 1,8 metro, possuem flores amarelas e pequenas e frutos drupáceos, oblongos e vermelhos. As duas espécies são semelhantes na maior parte das características botânicas, no entanto o arbusto da *E. novogranatense* apresenta aspecto mais largo e robusto, e suas folhas são menores, mais finas, de tom amarelo claro a verde, arredondadas no ápice.

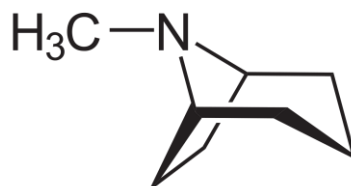
A *E. coca* (Figura 4) é característica de áreas úmidas e clima fresco, sendo encontrada principalmente nas regiões úmidas do sul do Equador à Bolívia. Uma variação da *E. coca*, chamada Ipadu, pode ser encontrada no noroeste do Brasil, próximo ao sul da Colômbia, sendo mantidas por comunidades indígenas. No entanto, essa variação apresenta teor de cocaína muito mais baixo. Já a *E. novogranatense* é característica de áreas quentes e secas, sendo encontrada principalmente nas regiões secas da Colômbia e Venezuela. Uma variação da *E. novogranatense*, chamada Truxillense, pode ser encontrada no Peru (PLOWMAN, 1979).



**Figura 4.** Aspecto botânico da *Erythroxylum coca*, à esquerda (KOOB *et al*, 2014), e galho com folhas e flores, à direita (UNODC, 2003).

A cocaína é um alcaloide tropânico, sendo caracterizado por um anel nitrogenado de estrutura bicíclica, constituído pelos anéis pirrolidina e piperidina, denominada tropano (8-metil-8-azabicyclo[3.2.1]octano, Figura 5). Os alcaloides tropânicos são mais frequentemente

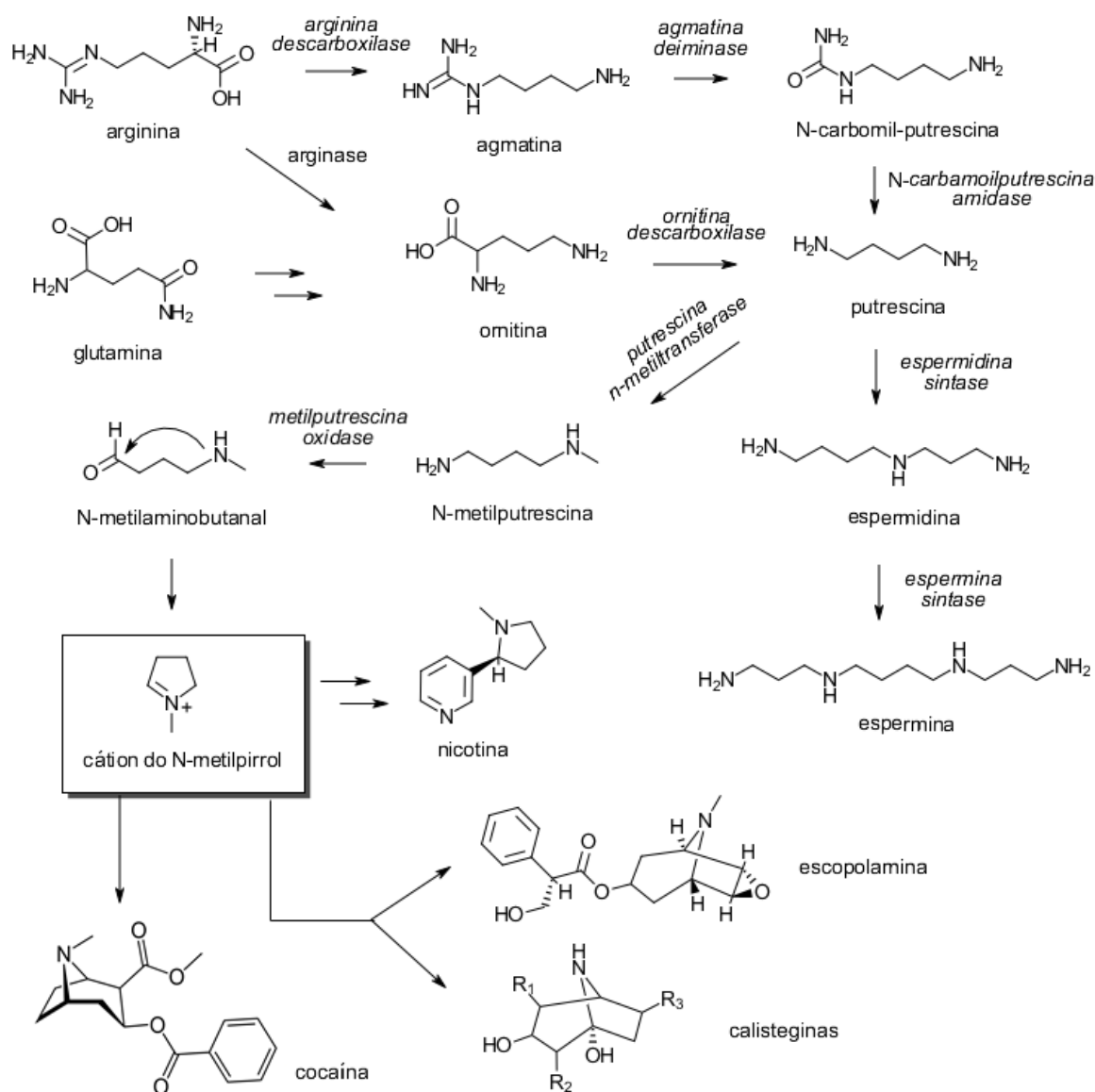
encontrados nas famílias Solanaceae e Erytroxylaceae. Há grande diversidade de alcaloides tropânico naturais, no entanto, apesar dessa semelhança estrutural, esses alcaloides apresentam variabilidade de ações farmacológicas.



**Figura 5.** Estrutura do tropano (8-metil-8-azabicyclo[3.2.1]octano)

Acredita-se que a biossíntese da cocaína esteja relacionada à proteção da planta por sua ação antimicrobiana (ação contra bactérias *cocci* gram-negativas e gram-positivas) e neurotóxica à insetos (BARRON *et al*, 2008; TIKU, 2018).

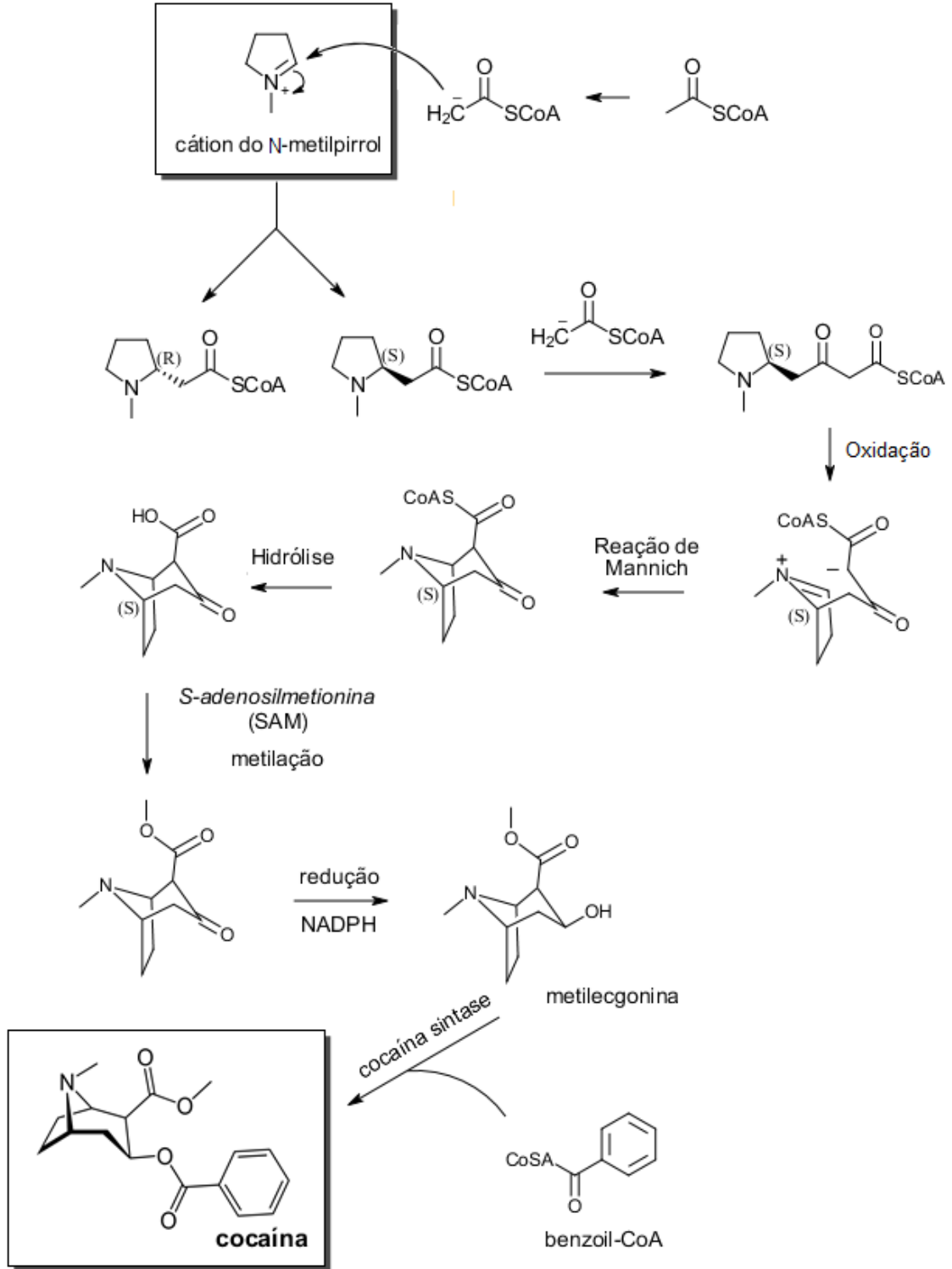
A biossíntese do núcleo tropânico se inicia pelos aminoácidos *L*-ornitina ou *L*-arginina. Esses aminoácidos são formados a partir do glutamato, um aminoácido que está diretamente relacionado à assimilação de nitrogênio pela planta. A amônia, presente no solo ou sintetizada a partir do nitrato, é incorporada ao glutamato através da enzima glutamina-glutamato sintase, acarretando na formação *L*-arginina e da glutamina, precursores da *L*-ornitina. Os referidos aminoácidos sofrem alterações estruturais por meio de diversas enzimas, até a formação do N-metilaminobutanal. O N-metilaminobutanal sofre ciclização não-enzimática para formar o cátion N-metilpirrol (Figura 6). Este cátion pode participar de diversas rotas, incluindo as rotas de formação da nicotina, escopolamina, calisteginas e cocaína (DOCIMO *et al*, 2012; KOHNEN-JOHANNSEN & KAYSER, 2019).



**Figura 6.** Rota biossintética da formação do cátion *n*-metilpirrol (adaptado de KOHNEN-JOHANNSEN & KAYSER, 2019).

A formação da cocaína através do cátion do *n*-metilpirrol ocorre inicialmente com a adição nucleofílica de duas unidades de acetil-CoA, seguido da extensão da cadeia através da condensação de Claisen (Figura 7). O enantiômero (*S*) formado apresenta conformação adequada para haver a ciclização por meio da reação de Mannich intramolecular, formando a estrutura bicíclica do anel tropânico. Com a reação de hidrólise e ação de enzimas há a formação da metilecgonina, que, através da enzima cocaína sintase, sofre reação de condensação com o benzoil-CoA, uma enzima proveniente de rota biossintética a partir da L-

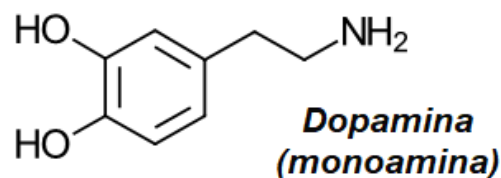
fenilalanina (HAGEL *et al*, 2011; SCHMIDT *et al*, 2015; KOHNEN-JOHANNSEN & KAYSER, 2019).



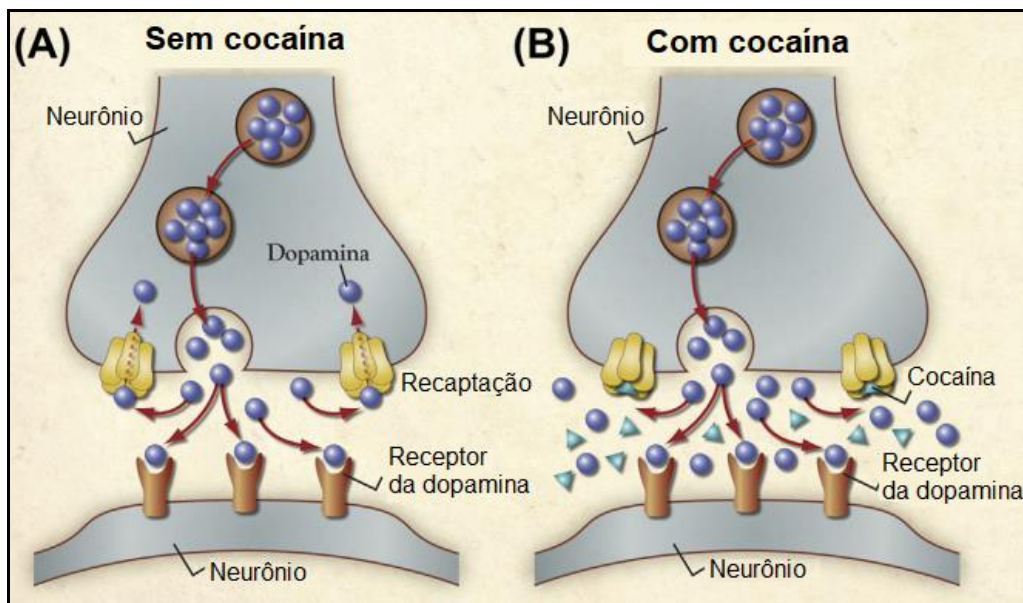
**Figura 7.** Rota biossintética da formação da cocaína (adaptado de KOHNEN-JOHANNSEN & KAYSER, 2019).

### 2.3. Aspectos biológicos e sociais relacionados ao uso de cocaína

Uma das principais ações biológicas da cocaína é a ação estimulante. A cocaína estimula a liberação da dopamina (Figura 8) e também se liga a proteínas transportadoras da dopamina situadas na membrana pré-sináptica, impedindo a recaptação da dopamina e, conseqüentemente, a ação da enzima monoamina oxidase (MAO). Essa enzima é responsável pela degradação da dopamina e de outras monoaminas, como a serotonina. Dessa forma, maior quantidade de dopamina permanece na fenda sináptica causando estímulo por mais tempo (Figura 9). Como a dopamina é responsável pela sensação de prazer ao consumir a droga, é ativado o circuito da recompensa onde o usuário tende a buscar progressivamente na droga esses efeitos, gerando assim a dependência (WOLF, 2016; DOS SANTOS *et al*, 2017).

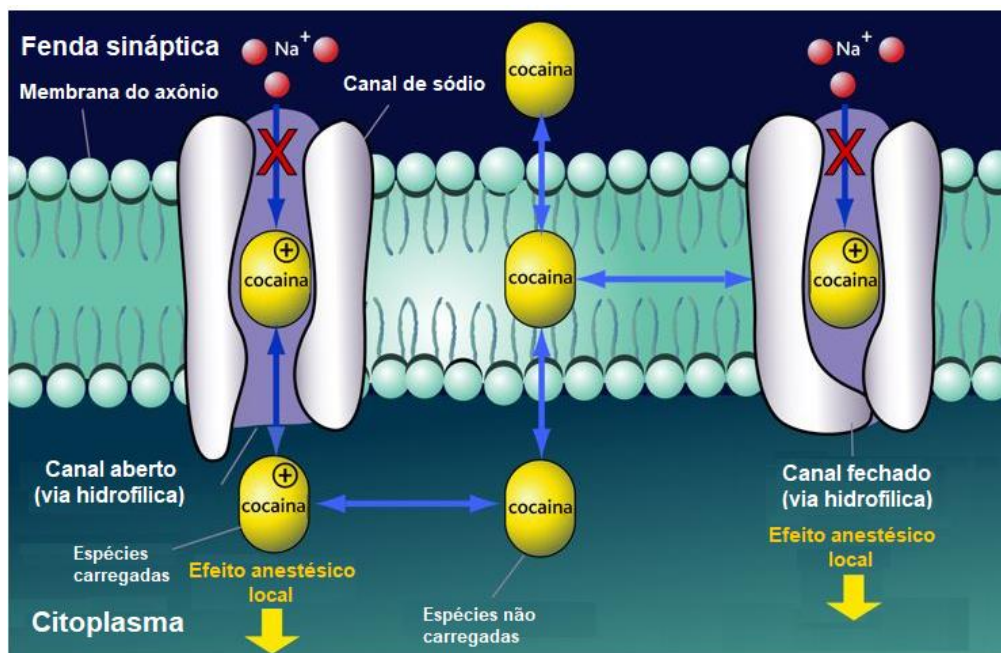


**Figura 8.** Estrutura da dopamina.



**Figura 9.** Bloqueio da recaptação da dopamina pela cocaína (adaptado de KOOB *et al*, 2014).

Outra ação farmacológica da cocaína é como anestésico local. Os anestésicos locais bloqueiam a ação de canais iônicos na membrana celular do neurônio, impedindo a neurotransmissão do potencial de ação. A estrutura química dos anestésicos locais se caracteriza por uma região hidrofílica (normalmente um grupamento amina) e outra hidrofóbica (em geral um anel aromático) separadas por um grupo polar do tipo éster ou amida, dessa forma sendo capaz de penetrar na membrana plasmática (COLUMB *et al*, 2017). Após penetrar na membrana plasmática, a forma ionizada da cocaína se liga de modo específico aos canais de sódio, inativando-os e impedindo a propagação da despolarização celular (ARAUJO *et al*, 2008; EDGCOMBE & HOCKING, 2013). Porém, a ligação específica ocorre no meio intracelular, por isso é necessário que o anestésico local em sua forma molecular ultrapasse a membrana plasmática para então bloquear os canais de sódio (Figura 10).

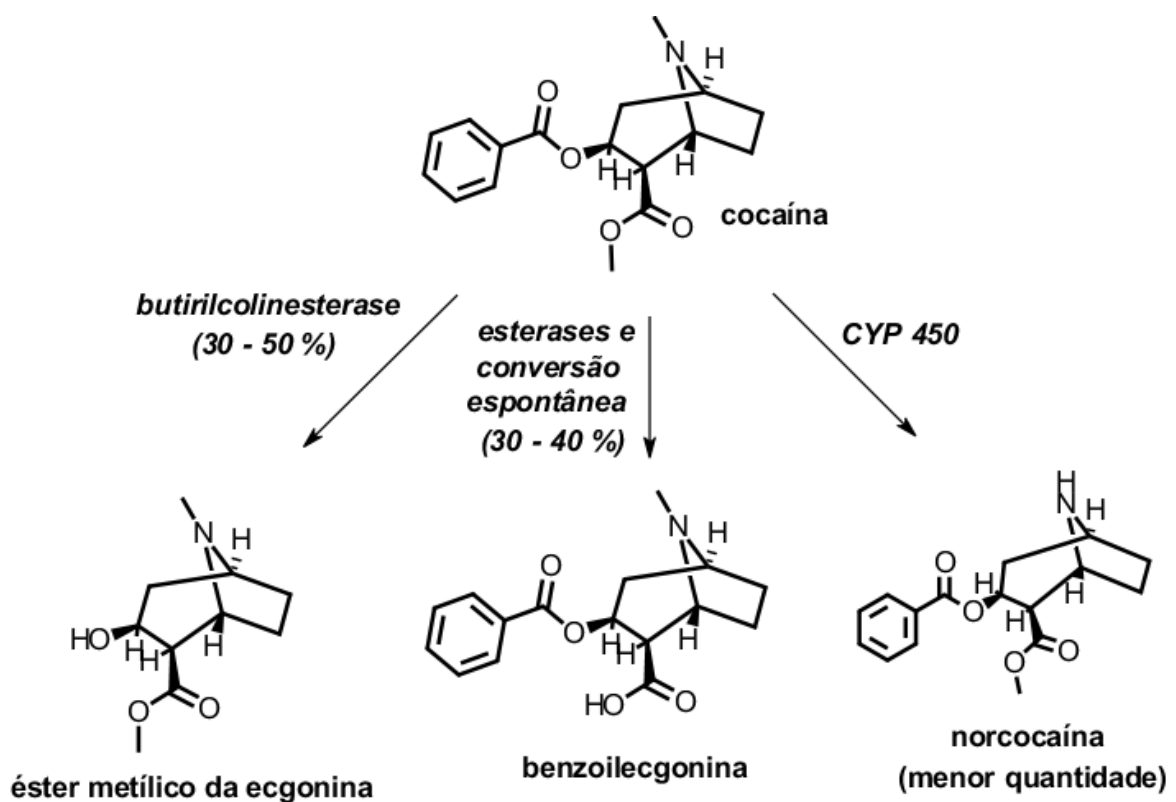


**Figura 10.** Ação anestésica local da cocaína (adaptado de ENRICOVA, 2015).

Durante a metabolização da cocaína pelo organismo podem ser gerados subprodutos que também apresentam ações farmacológicas (Figura 11). A cocaína apresenta dois grupos éster que podem ser hidrolisados durante o processo de metabolização, o grupo benzoato e o éster metílico do grupo tropano. As butirilcolinesterases, enzimas presentes no plasma e no fígado, hidrolisam cerca de 30 a 50% da cocaína em éster metílico da ecgonina. Outras esterases presentes no fígado e no plasma hidrolisam o éster do núcleo ecgonina, o que

também pode acontecer de forma espontânea, resultando em 30 a 40% do metabólito benzoilecgonina. O éster metílico da ecgonina e a benzoilecgonina são solúveis em água e podem causar aumento da pressão arterial, e a benzoilecgonina também pode causar convulsões. A benzoilecgonina é considerada um metabólito importante em testes de *doping*, pois pode ser detectada na urina por até 3 dias (CARVALHO *et al*, 2008; CHEN *et al*, 2016).

Uma fração menor da cocaína é metabolizada pelo citocromo P450 em norcocaína, que apresenta ação anestésica e estimulante. Essa substância gera outros metabólitos que são hepatotóxicos (MORISHIMA *et al*, 1999; GAMBELUNGH *et al*, 2015).



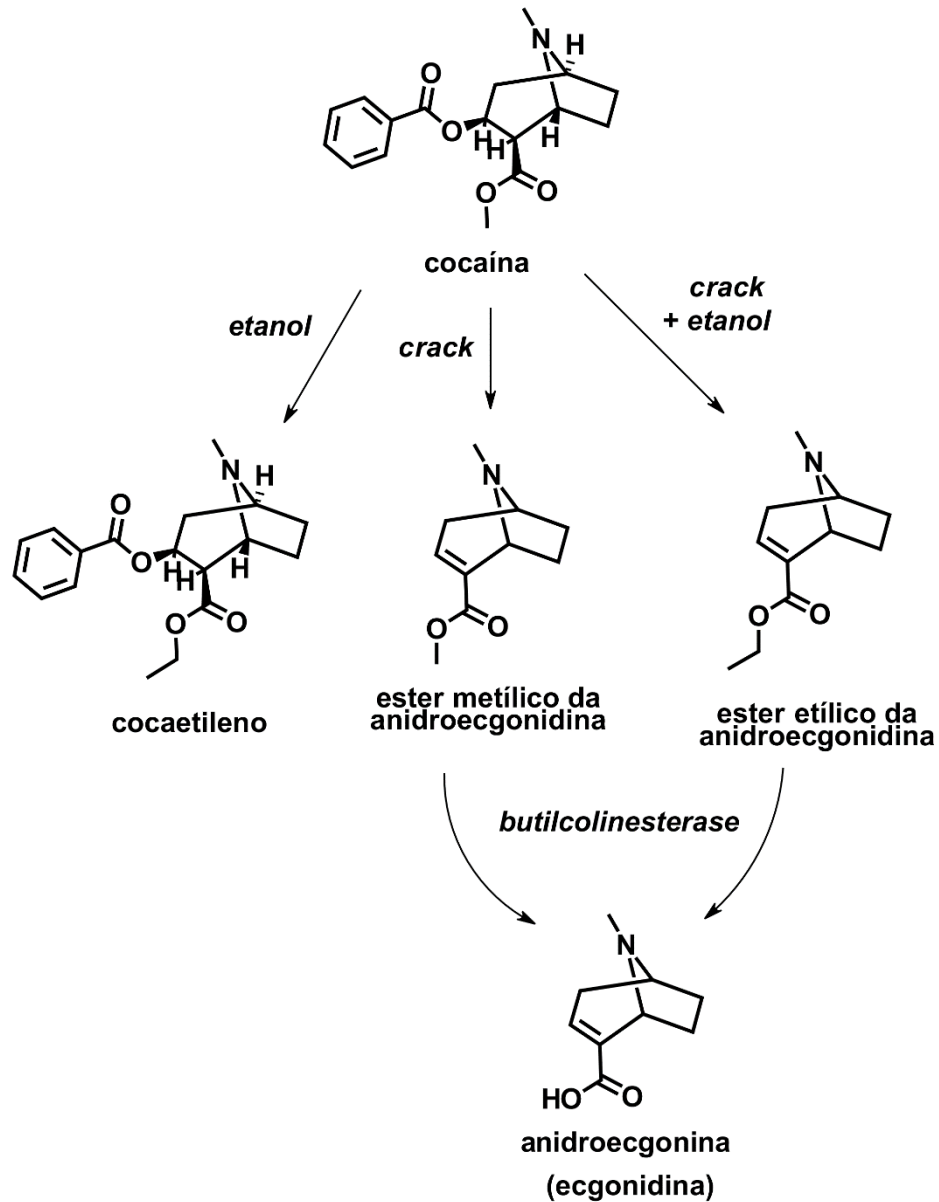
**Figura 11.** Formação de produtos da metabolização da cocaína.

Há também outros metabólitos que podem ser produzidos em determinadas condições. O cocaetileno, por exemplo, é formado quando há ingestão conjunta de cocaína e etanol. O consumo de cocaína associado ao álcool é frequente, onde 50 a 90% dos usuários costumam consumir cocaína junto com bebidas alcoólicas (JATLOW, 1993; GOLDSTEIN *et al*, 2009). O cocaetileno possui efeitos similares à cocaína, porém mais duradouros, gerando aumento na toxicidade (LANDRY, 2012). Além disso, a ingestão simultânea de álcool também faz com que a cocaína permaneça mais tempo no organismo. Em um estudo realizado por Laizure e colaboradores (2003) foi injetada cocaína na corrente sanguínea de cães e verificou-se que a

cocaína, na presença de etanol, permanecia mais tempo na corrente sanguínea do que quando injetada apenas a cocaína.

Outro metabólito que pode ser formado é o éster metílico da anidroecgonidina. Este éster é um produto da pirólise da cocaína na forma de base livre, consumida na forma fumada, sendo assim, sua presença no organismo é um marcador para o consumo de *crack*. É altamente neurotóxico, apresenta rápida absorção pelos pulmões e promove uma série de efeitos adversos como aumento da velocidade da respiração, diminuição da pressão arterial e diminuição dos batimentos cardíacos (CARVALHO *et al*, 2008; GARCIA *et al*, 2017). Um outro metabólito, o éster etílico da anidroecgonidina, é um marcador de consumo de *crack* com a ingestão de álcool e causa efeitos similares ao éster metílico da anidroecgonidina (MYERS *et al*, 2005). Este éster pode sofrer hidrólise enzimática formando a anidroegonina, também conhecida como ecgonidina, que por sua vez pode se transformar em outros metabólitos. A ecgonidina apresenta maior duração no plasma sanguíneo, com meia vida entre 94 a 137 minutos, enquanto a metilecgonidina apresenta meia-vida de 18 a 21 minutos (SCHEIDWEILER *et al*, 2003; DINIS-OLIVEIRA, 2015). A formação dos referidos metabólitos encontra-se representada na Figura 12.





**Figura 12.** Formação do cocaetileno, éster metílico da anidroecgonidina, éster etílico da anidroecgonidina e da ecgonidina.

Os efeitos biológicos da cocaína também estão associados a problemas sociais, principalmente com relação ao aumento da violência. Em um estudo sociodemográfico realizado por NARVAEZ *et al* (2014) em Pelotas (Minas Gerais), foi verificada maior incidência de comportamentos violentos em usuários de *crack* com relação a não-usuários. Dentre os usuários de *crack*, 41% relatou envolvimento em episódios recentes de agressão, enquanto essa incidência foi de apenas 9,7% em não-usuários. O uso de facas e armas de fogo foi relatado por 15,8% e 15,4 % dos usuários de *crack* e por apenas 2,3% e 0,6% dos não-usuários, respectivamente. Também foi relatado comportamento sexual de risco em usuários

de *crack*, onde 66,6% dos usuários informou não utilizar preservativos contra 42,3% dos não-usuários.

A maior incidência de DSTs (doenças sexualmente transmissíveis) em usuários de *crack* é atribuída principalmente à prática de comportamentos sexuais de risco. Um estudo realizado pela FIOCRUZ entre 2011 e 2013 relatou maior incidência de DSTs em usuários de *crack* no Brasil. Foi verificada a incidência de hepatite C em 2,6% dos usuários residentes nas capitais, maior do que o índice na população geral das capitais com a doença (1,38%). O Vírus da Imunodeficiência Humana - HIV (*Human Immunodeficiency Virus*) foi constatado em 5% dos usuários de *crack* e em apenas 0,6% dos não-usuários no Brasil (FIOCRUZ, 2013).

Em outro estudo, realizado no Serviço de Psiquiatria do Hospital de Clínicas de Porto Alegre (Rio Grande do Sul) entre abril de 2014 e abril de 2015, foi constatada infecção por HIV em 11,1 % dos usuários de *crack*. Também foram constatados outros problemas de saúde como baixo colesterol HDL (*High Density Lipoprotein*) e alto índice de triglicerídeos em 60,2% dos usuários de *crack*, o que provavelmente está relacionado a baixa qualidade de vida, a falta de acesso à alimentação saudável, a falta de atividades físicas e ao alto consumo de álcool (ESCOBAR *et al*, 2018).

Outra doença frequente entre os usuários de *crack* é a tuberculose. Acredita-se que a maior frequência da forma ativa da doença em usuários de *crack* está relacionada ao acúmulo de pessoas em ambientes isolados para o consumo, compartilhamento de cachimbo e a desnutrição causada pela droga (CRUZ *et al*, 2013). O dano respiratório causado pelo fumo habitual do *crack* também aumenta a propensão do desenvolvimento da doença (SILVA *et al*, 2018). Uma pesquisa realizada pela Bertoni & Bastos (2014), envolvendo 7381 usuários de *crack*, mostrou que 6,26% afirmaram já ter tido tuberculose.

Ersche e colaboradores (2012) compararam o efeito da idade na redução de massa cinzenta cerebral em usuários de cocaína e em não-usuários com idade entre 18 a 50 anos. Embora todos os participantes apresentassem redução linear de massa cinzenta em função da idade, a taxa de perda anual de massa cinzenta foi quase duplicada em indivíduos dependentes de cocaína. Dessa forma, concluiu-se que o consumo frequente de cocaína interfere no processo de envelhecimento cerebral, contribuindo para efeitos como declínio cognitivo e atrofia cerebral.

Um trabalho comparativo realizado por Degenhardt e colaboradores (2011) mostrou que usuários dependentes de cocaína (*pó/crack*) apresentam taxas de mortalidade de até oito vezes maior que a população em geral, sendo a maior taxa associada aos usuários de *crack*.

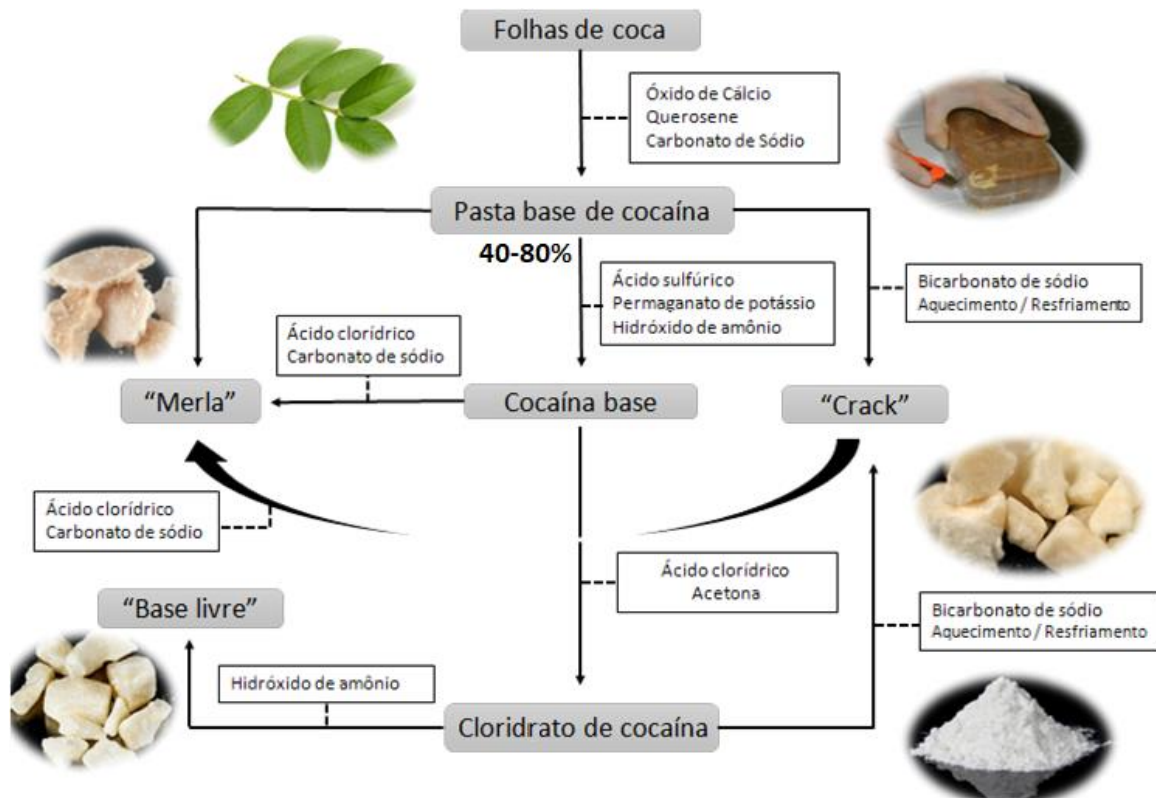
Cruz e colaboradores (2015) avaliaram o perfil de 81 usuários de *crack* recrutados em ruas da comunidade do Jacarezinho (Rio de Janeiro) com idade entre 18 a 24 anos. A maior parte dos usuários (67%) era do sexo masculino, 86% não cursou educação formal ou cursou apenas educação elementar, 59% encontrava-se desempregado e 75% não apresentava residência estável.

O consumo de cocaína é, portanto, um problema social, de saúde pública e de segurança pública, principalmente quanto ao consumo de *crack*, devido ao seu alto potencial viciante.

#### **2.4. Produção, refino e adulteração da cocaína**

Para a obtenção da cocaína, primeiramente é feita a extração através da imersão das folhas de coca em soluções ácidas, alcalinas ou em solventes orgânicos. Em seguida são feitas etapas de refino, ou seja, processos de purificação baseados em etapas de oxidação, precipitações e solubilizações sucessivas com a finalidade de branquear e aumentar o grau de pureza da droga (BRUNI *et al*, 2012).

De forma geral, primeiramente as folhas são colocadas em uma prensa com ácido sulfúrico concentrado, querosene ou gasolina e comprimidas até formar uma pasta, que contém entre 40 a 80% de sulfato de cocaína. Em seguida, é realizado um tratamento da pasta com ácido clorídrico, a fim de se remover as impurezas, formando o cloridrato de cocaína, um sal de aspecto branco e cristalino. Para a obtenção do *crack*, o cloridrato de cocaína é aquecido em banho-maria à solução aquosa de bicarbonato de sódio ou hidróxido de amônio (JOHANSON, 1988). Nessas etapas podem ser utilizados diversos solventes e adicionados adulterantes e diluentes que podem ainda ser detectados no produto final (Figura 13).



**Figura 13.** Fluxograma com os principais solventes e reagentes utilizados na extração e refino da cocaína (SOUSA, 2018).

Os diluentes são em geral substâncias inertes, utilizados apenas para promover maior volume e aumentar o rendimento da droga. Já os adulterantes são substâncias orgânicas com efeitos farmacológicos semelhantes ao da cocaína, sendo utilizados para mascarar a baixa pureza da droga. Normalmente tratam-se de anestésicos locais (ésteres ou amidas) ou estimulantes. Anestésicos locais são utilizados para promover a dormência oral e nasal característica da cocaína pura, fazendo com que o usuário acredite tratar-se de um produto puro (BRUNT *et al*, 2009), e estimulantes são utilizados para proporcionar a sensação de euforia característica do consumo de cocaína. Esses adulterantes são adicionados de forma indiscriminada, sem qualquer tipo de informação ao usuário e, frequentemente, encontrados em concentração superior à própria cocaína, podendo potencializar os efeitos adversos da droga (SHANNON, 1988). As principais atividades farmacológicas, efeitos adversos e doses consideradas tóxicas de alguns dos adulterantes mais frequentes encontram-se na Tabela 2.

**Tabela 2.** Principais atividades biológicas, efeitos adversos e doses tóxicas de algumas substâncias utilizadas como adulterantes.

Adulterante	Principal ação	Efeitos adversos	Doses tóxicas	Referências
<b>Cafeína</b>	Estimulante	Uso crônico associado com sintomas de abstinência, como dor de cabeça e irritabilidade.	Redução do sono: <b>1,5 mg/kg</b> Tóxica: <b>10 mg/kg</b> Fatalidades: <b>150 mg/kg</b>	BRUNT <i>et al</i> , 2009; KERRIGAN & LINDSEY, 2012
<b>Lidocaína</b>	Anestésico local	SNC: náusea, vômito, tremores, convulsões. Cardiovascular: depressão do miocárdio, hipotensão, diminuição da frequência cardíaca e arritmia.	Membrana mucosa, uso tópico ou subcutâneo: toxicidade a <b>4,5 mg/kg</b>	BRUNT <i>et al</i> , 2009; IOWA HEAD AND NECK PROTOCOLS, 2019
<b>Fenacetina</b>	Antipirética Analgésica	Uso crônico associado com nefrotoxicidade, gerando incontinência, dor nas costas e flancos.	Carcinogênico a doses diárias (oral) de <b>4,3 mg/kg</b> .	WITMER <i>et al</i> , 1991; BRUNT <i>et al</i> , 2009
<b>Benzocaína</b>	Anestésico local	[Efeitos similares à lidocaína] Metemoglobinemia associada a altas doses.	Toxicidade a <b>22-40 mg/kg</b>	SUCHARD & RUDKIN, 2004; BRUNT <i>et al</i> , 2009
<b>Procaína</b>	Anestésico local	[Efeitos similares à lidocaína]	Toxicidade a <b>7-10 mg/kg</b>	BRUNT <i>et al</i> , 2009; IOWA HEAD AND NECK PROTOCOLS, 2019

O uso crônico de estimulantes por via intranasal está associada a vasculites (inflamações nas paredes dos vasos sanguíneos), perfuração do septo nasal e deterioração mental. As vasculites são os problemas mais frequentes associado ao uso de estimulantes, acarretando no estreitamento dos vasos sanguíneos cerebrais (SHANNON, 1988). A cafeína é um estimulante que apresenta efeito sinérgico com a cocaína, intensificando seus efeitos estimulantes. A cafeína pode ser utilizada como adulterante tanto na cocaína em forma de pó como na forma de *crack*, já que pode ser volatilizada quando fumada (CICAD, 2014).

A intoxicação aguda por anestésicos locais acarreta alterações no SNC, resultando em tremores e convulsões. A benzocaína, um anestésico local, apresenta efeito sinérgico com a cocaína, aumentando a toxicidade (DERLET *et al*, 1991). Um estudo realizado por Barat e Abdel-Rahman (1996) mostrou que a administração concomitante de cocaína e lidocaína em doses equivalentes de 5 mg/kg promoveu convulsões em ratos, similares às produzidas com a administração de cocaína pura na concentração de 20 mg/kg.

A adulteração da cocaína com benzocaína também está relacionada ao desenvolvimento de metemoglobinemia, podendo acarretar em hipoxemia (baixa concentração de oxigênio no sangue arterial), convulsões e morte. Tal fato ocorre pela

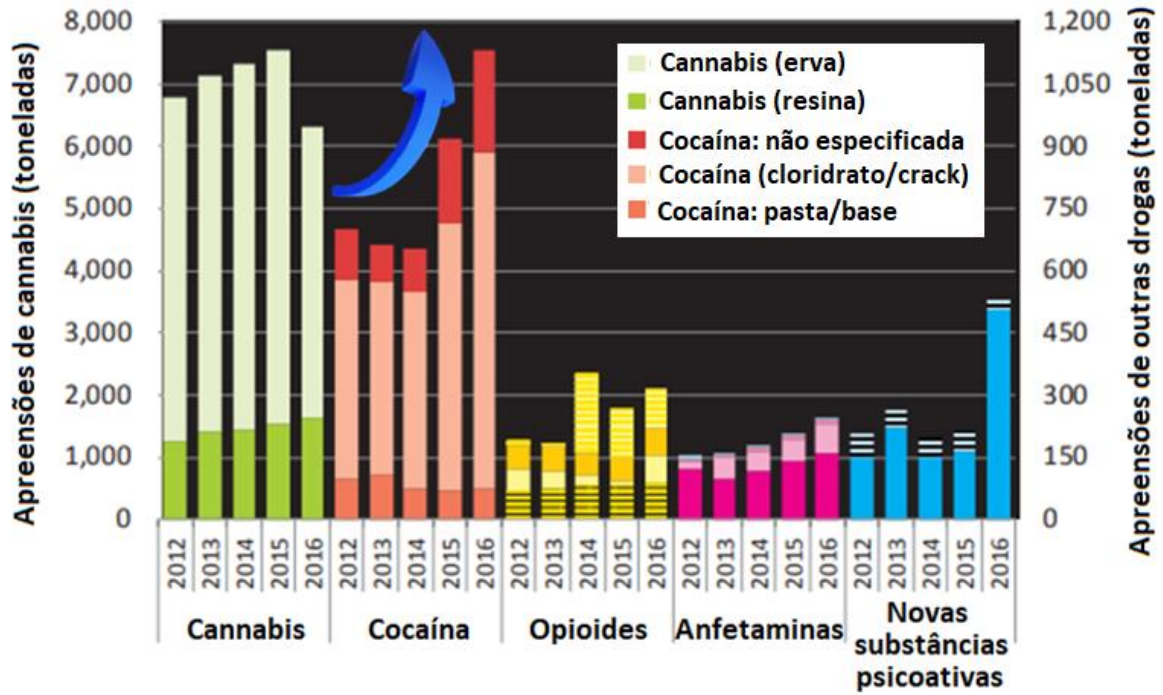
benzocaína promover a oxidação do ferro da hemoglobina ao estado férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), que é incapaz de se ligar ao oxigênio para efetuar seu transporte (MCKINNEY *et al*, 1992; CHAKLADAR *et al*, 2010; RIBEIRO *et al*, 2019).

O levamisol, um anti-helmíntico utilizado na adulteração da cocaína, é conhecido por causar vasticulites (SHANNON, 1988). Pode também aumentar a incidência de agranulocitose (diminuição ou desaparecimento dos leucócitos) em usuários, acarretar problemas intestinais, ulcerações nos intestinos e outras mucosas (BUCHANAN *et al*, 2010; CALDWELL *et al*, 2012; PENDERGRAFT *et al*, 2014).

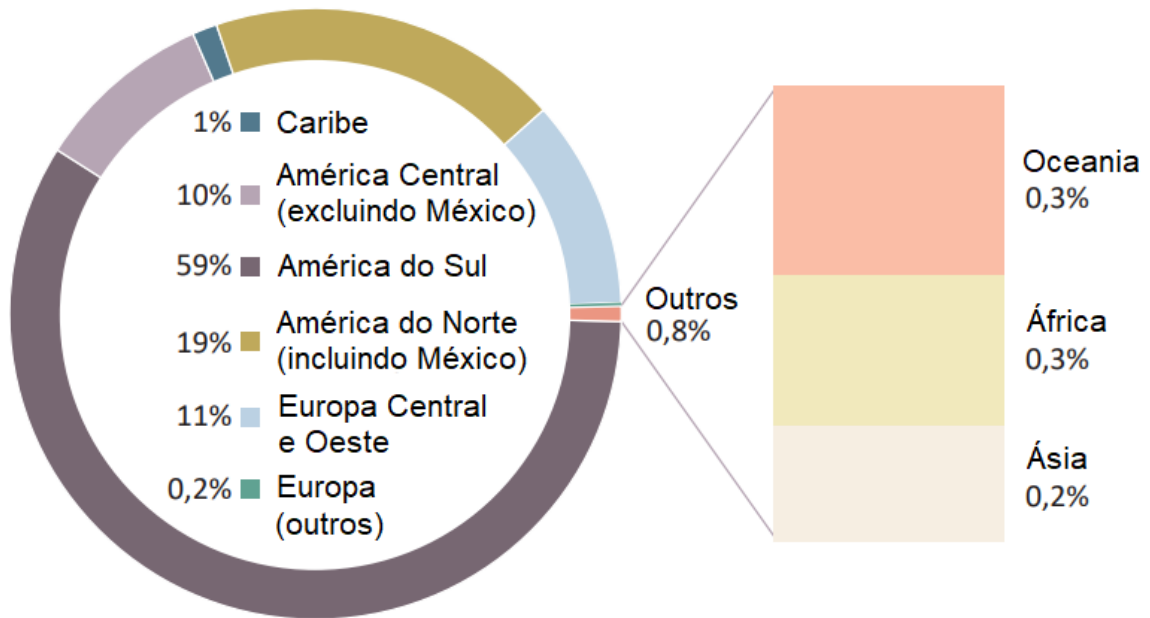
## **2.5. Rotas de tráfico da cocaína**

A cocaína é a segunda droga mais apreendida no mundo, estando abaixo apenas da maconha (Figura 14). De acordo com relatório da UNODC (2018), foi relatado um aumento significativo de apreensões de cocaína nos últimos anos. De acordo com o relatório da UNODC (2019) as apreensões de cocaína em 2017 chegaram a 1.275 toneladas, a maior quantidade já reportada. A América do Sul correspondeu a 59% da apreensão total de cocaína no ano de 2017 (Figura 15, UNODC, 2019). De acordo com estudo realizado pelo Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia para Políticas Públicas do Álcool e Outras Drogas (INPAD, 2013), o Brasil é o segundo maior consumidor de cocaína no mundo.

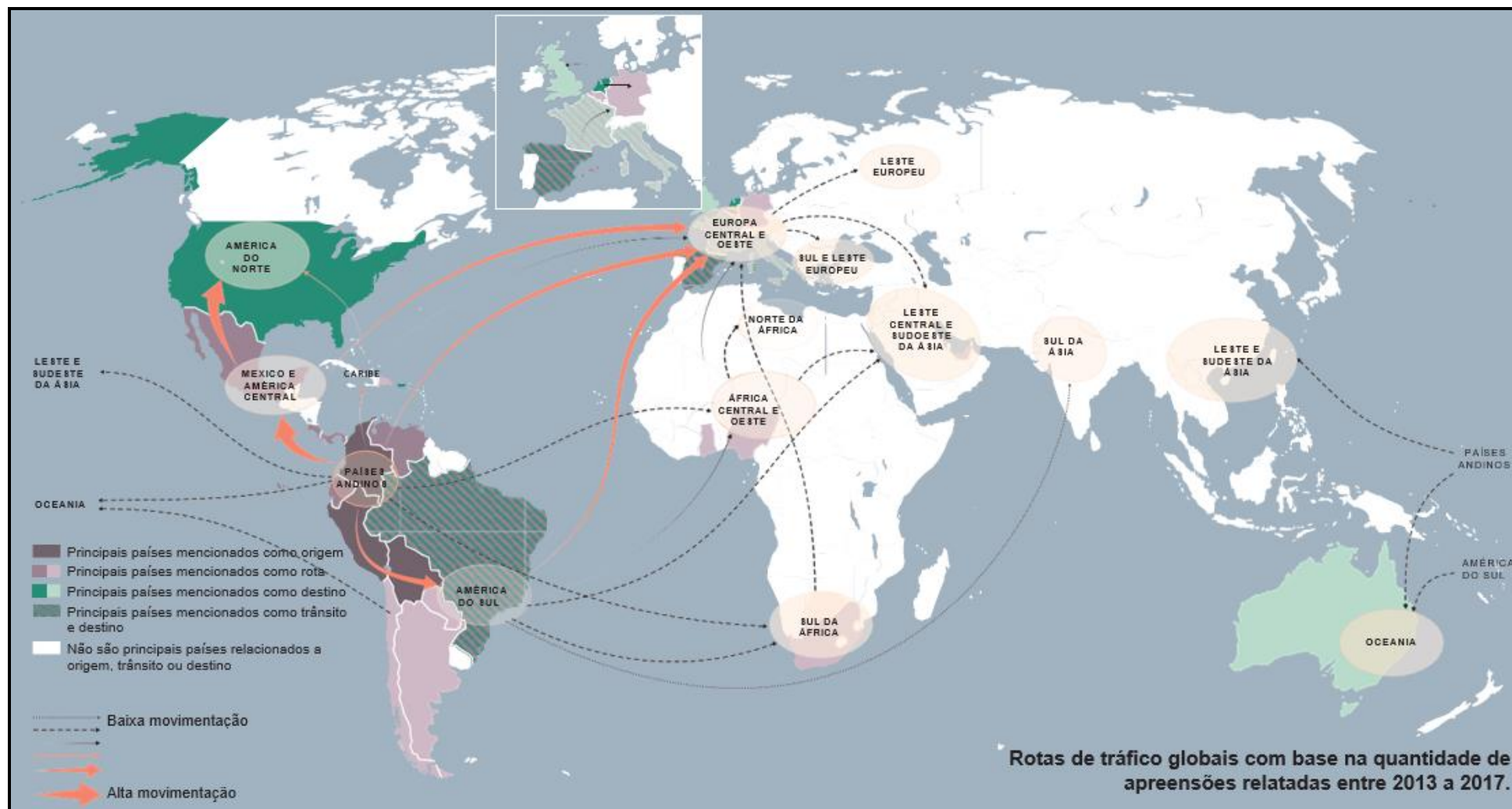
O Brasil é um país importante da rota de tráfico da cocaína. A cocaína comercializada no Brasil normalmente é originária do Peru ou da Bolívia. De acordo com relatórios da Organização das Nações Unidas, além do Brasil fazer parte da rota de parte da cocaína que chega na Europa, a maior parte das apreensões de cocaína na Ásia e na África no período entre 2013 a 2017 também foram originárias ou transitaram pelo Brasil (Figura 16, UNODC, 2019).



**Figura 14.** Apreensões de cocaína entre 2012 a 2016, comparado a outras drogas (adaptado de UNODC, 2018).



**Figura 15.** Quantidade de cocaína apreendida por região em 2017 (adaptado de UNODC, 2019).



**Figura 16.** Principais rotas de tráfico da cocaína de acordo com as apreensões relatadas entre 2013 a 2017 (adaptado de UNODC, 2019).



Um estudo realizado pelo Ministério da Segurança Pública com dados entre 2001 e 2007, mostrou que a maior parte das apreensões de cocaína pela Polícia Federal e Polícia Rodoviária Federal se deu no Amazonas, na região Centro-Oeste e em São Paulo (SENAD, 2009). O Amazonas é considerado um estado estratégico na rota de tráfico da cocaína em virtude de promover a interligação das fronteiras entre Brasil, Peru e Colômbia, denominada “Trapézio Amazônico”, que apresenta adjacentes num raio de aproximadamente 60 km (BALIERO & NASCIMENTO, 2015; ARAÚJO, 2018).

A cocaína normalmente entra no Brasil através dos países andinos, seguindo por rota terrestre pelas principais rodovias, principalmente no Mato Grosso do Sul e São Paulo. Um estudo realizado por Procópio Filho & Vaz (1997) associou as rotas de tráfico com a distribuição de determinadas rodovias paulistas. As rodovias SP 270 e a Rodovia SP 300, por exemplo, ligam São Paulo a Mato Grosso do Sul, tornando São Paulo uma área estratégica para o tráfico de drogas no país. A cocaína é apontada como a droga mais frequentemente apreendida no Porto de Santos, em São Paulo (SILVA, 2018).

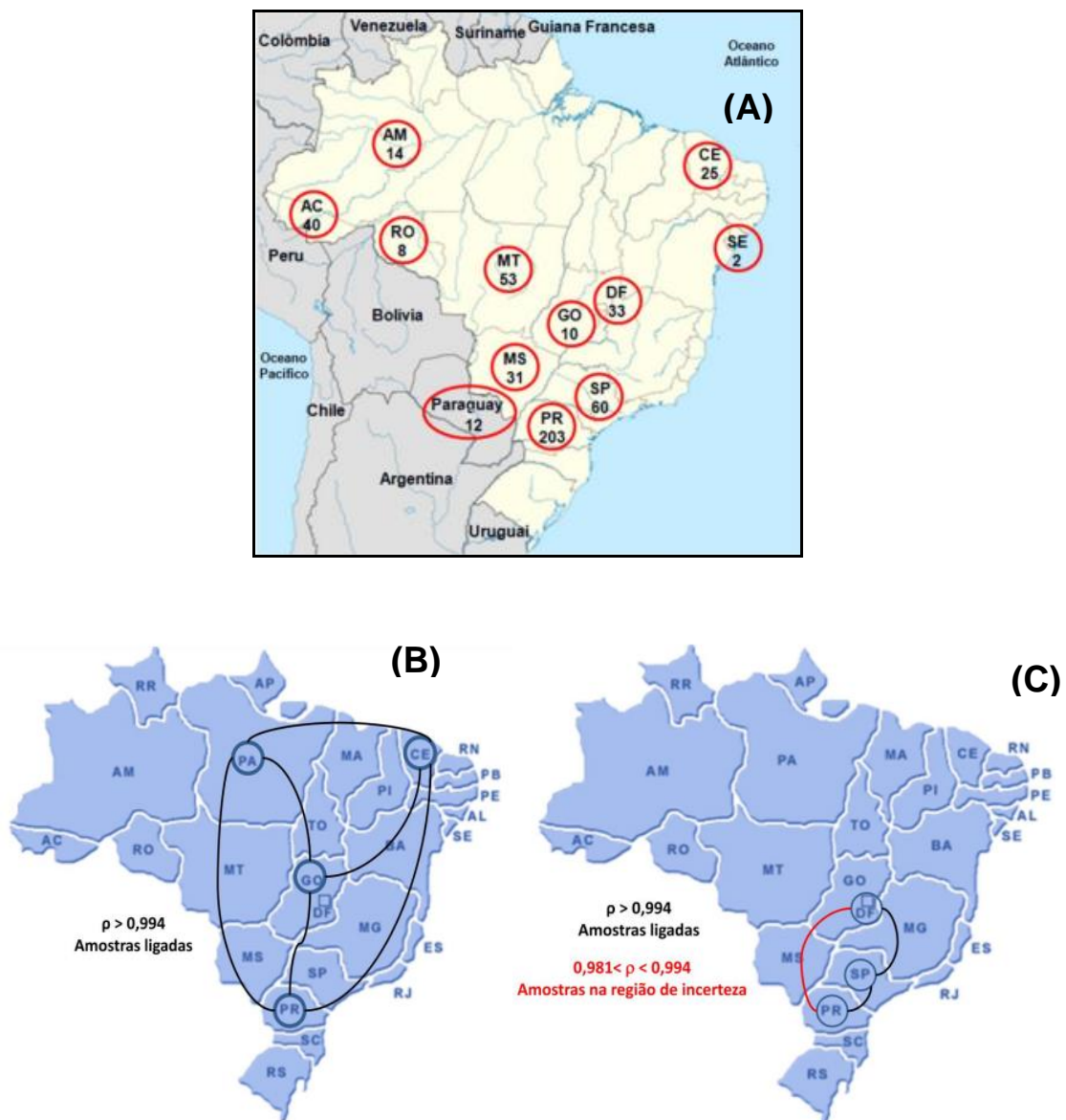
De acordo com dados publicados pela Secretaria Nacional de Segurança Pública (SENASP, 2014), novas rotas de tráfico surgiram na região Norte, atuando através de operações triangulares transnacionais. A cocaína colombiana é transportada através da Venezuela, cruzando o estado de Roraima até Manaus e de Manaus para o Sudeste do Brasil, havendo indícios de que a referida rota é destinada à exportação de grandes volumes de cocaína destinados ao mercado europeu.

A Polícia Federal brasileira, com auxílio da Organização das Nações Unidas, implementou em 2016 o Projeto PeQui (Perfil Químico de Drogas), que utiliza análises químicas detalhadas de drogas de abuso a fim de identificar características de origem e correlações entre as amostras apreendidas. Os principais objetivos do projeto era estabelecer origens geográficas, rotas de tráfico e verificar tendências no comércio de drogas ilícitas no país (ZACCA *et al*, 2014).

SOUZA (2014) analisou por CG-EM (Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas) o perfil químico de 512 amostras de cocaína apreendidas pela Polícia Civil no estado do Espírito Santo, a fim de construir um modelo quimiométrico por ACP (Análise de Componentes Principais) com base nos adulterantes identificados. As amostras foram classificadas em função do ano (2008 a 2012) e da localização da apreensão (em função das quatro macrorregiões do estado). Pode ser observado que as amostras apreendidas no ano de 2012 se destacaram pela presença de um adulterante mais recentemente empregado, a fenacetina (analgésico que possui efeito hematológico e nefrotóxico). Também

se observou que as amostras apreendidas na capital (região metropolitana) apresentaram maior grau de adulteração do que as amostras do interior (região central, norte e sul), sugerindo uma rota de tráfico direcionada do interior para a capital, ou a prática de sucessivas adulterações nas amostras comercializadas na capital.

Em um estudo realizado por GROBÉRIO (2012) foram analisadas por Cromatografia Gasosa de *Headspace* acoplada a Espectrometria de Massas (CG-HS/EM) os resíduos de solventes de 491 amostras de cloridrato de cocaína apreendidas pela Polícia Federal em diversos estados do Brasil, podendo-se constatar, após tratamentos quimiométricos, correlações entre determinadas apreensões, indicando importantes redes de tráfico no país (Figura 17).



**Figura 17.** (A) Número de amostras analisadas em cada estado. (B) e (C) apreensões correlacionadas feitas pela Polícia Federal como amostras de pó (adaptado de GROBÉRIO, 2012).

Estudos que mapeiem o perfil químico das drogas apreendidas em diferentes regiões são fundamentais para identificar possíveis rotas de tráfico existentes, auxiliando reforços de ações policiais em áreas estratégicas. O estado do Rio de Janeiro apresenta localização geográfica estratégica, com importantes portos marítimos, a exemplo do porto de Angra dos Reis. No entanto, ainda carecem publicações sobre o perfil da cocaína apreendida no estado.

## **2.6. Técnicas cromatográficas e espectroscópicas na análise de cocaína**

A Cromatografia Gasosa é uma técnica que permite a separação dos constituintes de uma amostra com base nas suas interações com a fase móvel e estacionária. Como a fase móvel consiste em um fluxo de gás, que atravessa a coluna onde se encontra a fase estacionária, é necessário que os constituintes da mistura sejam voláteis e termicamente estáveis. Este procedimento analítico é muito utilizado em substâncias orgânicas, onde as moléculas normalmente apresentam massa molecular inferior a 500 g/mol e ponto de ebulição inferior a 400 °C (GROBÉRIO, 2012; KUSCH, 2018).

Um dos detectores mais utilizados na Cromatografia Gasosa é o espectrômetro de massas. Dessa forma, enquanto o cromatógrafo separa os componentes, o espectrômetro os identifica através dos perfis de fragmentação e através do auxílio de bibliotecas (PRAVALLIKA, 2016). A análise por espectrometria de massas fornece resultados de alta confiabilidade, por isso é classificada como técnica de categoria A pela SWGDRUG (SWGDRUG, 2016). O espectrômetro de massas é constituído por um ionizador, um analisador de íons e um detector. Neste método, a amostra sofre ionização através de uma fonte de energia. Os íons formados pela ionização dos constituintes da mistura são fragmentados em outros íons de menor relação massa/carga, de acordo com a intensidade de ionização e dos grupos presentes nas moléculas (GROBÉRIO, 2012).

A Cromatografia Gasosa tem sido mais frequentemente utilizada do que a CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência) para análise de amostras de cocaína apreendidas, possivelmente pela maior facilidade do acoplamento com espectrômetro de massas.

As técnicas espectroscópicas no Infravermelho e no Raman também são consideradas técnicas de categoria A pela SWGDRUG (2016) e apresentam o diferencial de possibilitar a discriminação da cocaína em base livre e cloridrato. Essas técnicas tem sido recentemente empregadas na identificação da cocaína, de adulterantes e diluentes.

As vibrações moleculares observadas pela Espectroscopia de Infravermelho e Raman podem ser de estiramento (simétrico ou assimétrico) ou de deformação angular, podendo ser

simétrica ou assimétrica e no plano ou fora do plano. Como as vibrações de estiramento requerem maior energia, estas apresentam maior deslocamento químico nos espectros vibracionais.

Ambas as técnicas de espectroscopia no Infravermelho e Raman estão relacionadas com as vibrações moleculares, no entanto, se baseiam em fenômenos diferentes. A espectroscopia no Infravermelho se baseia na variação do momento dipolar elétrico que ocorre quando a molécula realiza as vibrações, ou seja, a diferença entre os momentos dipolares das ligações não pode ser nula. Já a espectroscopia Raman se baseia na alteração da polarizabilidade molecular, que está associada à capacidade de deformação da nuvem eletrônica como resultado dos estiramentos ou deformações angulares. Portanto, somente são identificados os sinais referentes aos movimentos que gerem essa deformação (HARRIS & BERTOLUCCI, 1990). Dessa forma, geralmente a espectroscopia no Infravermelho é melhor para detectar as vibrações assimétricas de grupos polares, enquanto a espectroscopia Raman para detectar vibrações simétricas de grupos apolares, tendo a facilidade na análise de soluções aquosas ou substâncias higroscópicas, como é o caso da cocaína.

Com o avanço da computação e desenvolvimento de novos algoritmos, foi possível aplicar a Transformada de Fourier aos espectrômetros por meio da utilização de um interferômetro, surgindo então o IV-TF (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier) e o Raman-TF. Dessa forma, foi possível melhorar a precisão e exatidão nas medições de comprimento de onda, por conta da calibração interna inerente ao interferômetro. Também foi possível melhorar a relação sinal/ruído, em virtude da maior potência de radiação no detector e pela possibilidade de aumentar o número de *scans* (leituras) já que os sinais alcançam o detector simultaneamente, possibilitando a obtenção de todo o espectro ao mesmo tempo (KATUMBA *et al*, 2008).

A espectroscopia no infravermelho com Refletância Total Atenuada (ATR) permite a obtenção de espectros de IV-TF sem a necessidade de preparação da amostra, seja sólida ou líquida. Para a análise por ATR, basta que a amostra entre em contato direto com o cristal de ATR, que é um material de elevado índice de refração, dispensando a necessidade da utilização de pastilhas ou filmes. A utilização da ATR nas amostras de cocaína apreendidas é considerada uma ótima vantagem tanto pela rapidez quanto por ser uma técnica não destrutiva, já que não há necessidade de preparo de pastilhas de KBr.

Diversos estudos vêm sendo realizados em várias regiões do país com relação ao perfil químico da cocaína através de técnicas cromatográficas e da utilização das técnicas espectroscópicas no Infravermelho e Raman. Marcelo e colaboradores (2015) analisaram 513

amostras de cocaína apreendidas no estado do Rio Grande do Sul por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF), sendo possível agrupar as amostras por perfil de adulteração através da Análise Hierárquica de Cluster (AHC) e Análise de Componentes Principais (ACP), bem como discriminou as amostras na forma de base livre e cloridrato através dos métodos de análise discriminante dos Mínimos Quadrados Parciais (MQP) e Máquinas de Vetores Suporte (MSV).

Penido e colaboradores (2015) analisaram por Raman e IV-TF diversas amostras de cocaína nas formas de cloridrato (pó), pasta e base livre (*crack*), apreendidas pela Polícia Civil do estado do Amapá. Ambas as técnicas se mostraram eficientes em diferenciar as formas de apresentação da cocaína, bem como identificaram seus produtos de degradação, como o ácido benzoico e a benzoilecgonina. A técnica de Raman mostrou melhores resultados na identificação do ácido benzoico e de adulterantes inorgânicos (carbonato de sódio e sulfato de alumínio) na cocaína na forma de base livre.

Em outro estudo realizado por Rodrigues e colaboradores (2013), foram identificados os adulterantes e quantificados os teores de cocaína de 91 amostras apreendidas no estado de Minas Gerais, utilizando Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM) e Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Total Atenuada (IV-TF-RTA). Através da Análise de Componentes Principais (ACP) foi possível discriminar as amostras com maior pureza das mais adulteradas (pela adição de lidocaína, cafeína e benzocaína), bem como diferenciar as amostras na forma de base livre (*crack*) e cloridrato.

### **3. Objetivos gerais**

Determinar os principais constituintes químicos presentes em 115 amostras de cocaína (nas formas de base livre e cloridrato) apreendidas pela Polícia Civil do Estado do Rio de Janeiro, entre 2016 e 2017, nas regiões da cidade do Rio de Janeiro, Baixada Fluminense e Costa Verde, classificando as amostras por rótulo indicativo das principais facções criminosas, por época (mês/ano) e pelo local de apreensão. Para obter a determinação de adulterantes, diluentes e o teor de cocaína nas amostras analisadas nesse trabalho, utilizou-se diferentes ferramentas analíticas (CG-EM, CG-DIC, IV-TF e Raman-TF), cujos resultados foram comparados nesse trabalho.

### 3.1. Objetivos específicos

- Realizar testes preliminares usuais para identificação de cocaína nas amostras apreendidas, tais como os testes colorimétricos de Scott (tiocianato de amônio/cloreto de cobalto), Teste de Wagner (iodo/iodeto), precipitação com nitrato de prata e teste de hidrólise ácida.

- Identificar e quantificar a presença de cocaína e dos adulterantes orgânicos nas amostras apreendidas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e cromatografia gasosa com detector de ionização em chamas, respectivamente.

- Identificar por espectroscopia Raman e no Infravermelho os diluentes inorgânicos: carbonato de sódio (barrilha), bicarbonato de sódio, carbonato de cálcio e sulfato de alumínio, bem como os açúcares: lactose, amido, manitol, glicose e sacarose.

- Comparar a eficiência dos métodos preliminares (testes colorimétricos e de hidrólise ácida) com a Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas, Espectroscopia Raman e no Infravermelho.

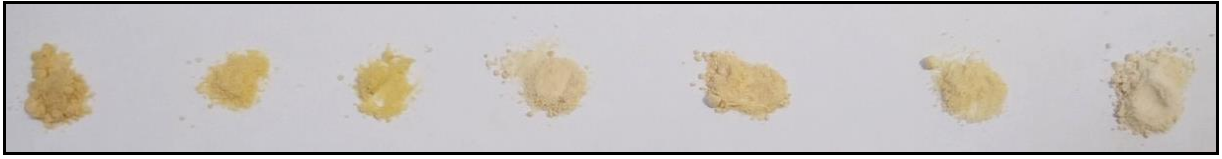
- Realizar análises estatísticas (ACP, HCA e ANOVA / Tukey) com os resultados obtidos, a fim de verificar características em comum entre as amostras e possíveis agrupamentos de acordo com a forma (base livre ou cloridrato), época da apreensão, origem e rótulo de facção criminosa.

## 4. Material e métodos

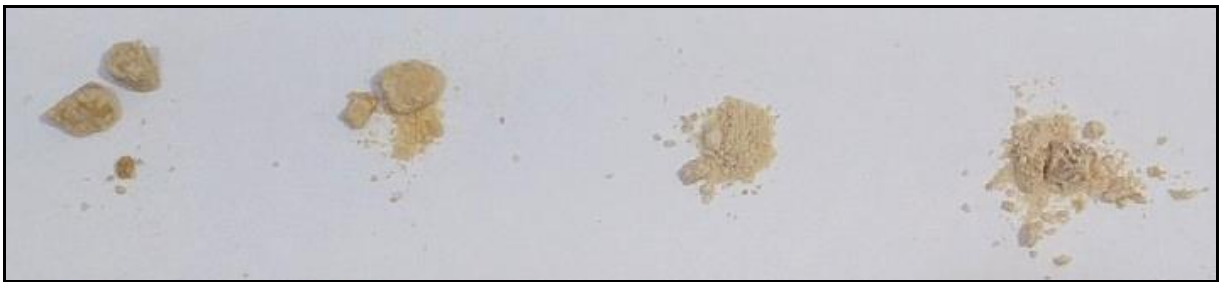
### 4.1. Amostras

As 115 amostras de cocaína utilizadas neste trabalho foram apreendidas pela Polícia Civil do Estado do Rio de Janeiro nos anos de 2016 e 2017, por suspeita da presença de cocaína e foram escolhidas aleatoriamente. As mesmas se encontravam sob as mais diferentes formas e colorações, sendo 102 na forma de pó e 13 na forma de *crack*.

As amostras de pó apresentavam aspecto pulverulento de cor branca ou amarelada (Figura 18), exceto pela amostra 87, que apresentava tonalidade marrom-esverdeada. As 13 amostras de *crack* apresentavam cor amarelada e encontravam-se compactadas em pequenos blocos de formatos irregulares (Figura 19).

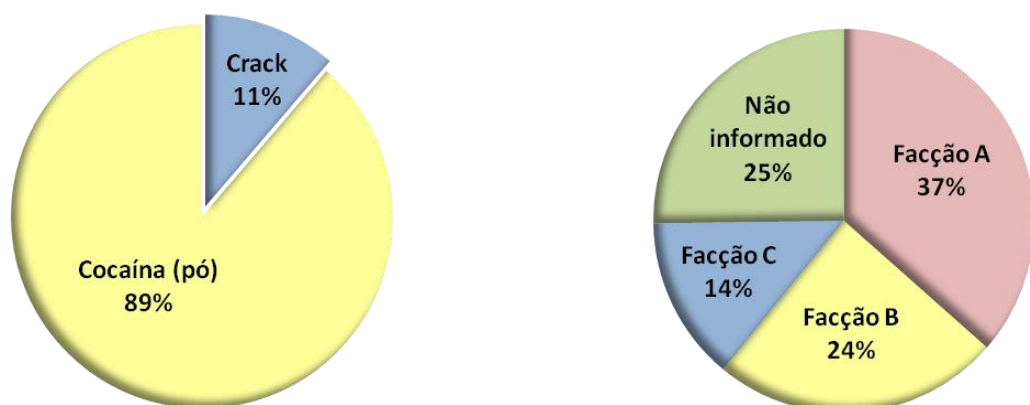


**Figura 18.** Aspecto de algumas amostras de pó.

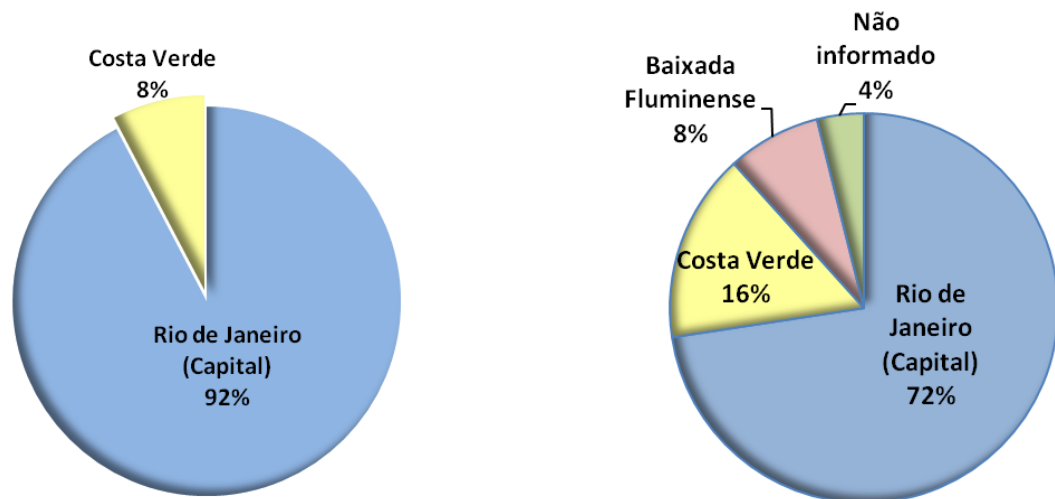


**Figura 19.** Aspecto de algumas amostras de *crack*.

As amostras foram separadas de acordo com as facções criminosas indicadas nos rótulos. Posteriormente, foram armazenadas em tubos de eppendorfs e identificadas pelas letras A, B e C neste trabalho de acordo com a facção, sendo 42 denominadas facção A, 28 facção B e 16 facção C. Quanto a área de apreensão, 86 amostras foram apreendidas na região da cidade do Rio de Janeiro, 8 amostras na região da Baixada Fluminense, 17 amostras na região da Costa Verde e 4 amostras em localização desconhecida. Das 102 amostras de pó, 14 foram confirmadas como provenientes de presídio. Os percentuais de amostras analisadas por tipo, indicação de facção criminosa e região de apreensão encontram-se descritos nas Figuras 20 e 21.



**Figura 20.** Percentuais de amostras analisadas por tipo (à esquerda) e por rótulo de facção (direita).



**Figura 21.** Percentuais de amostras analisadas por região de apreensão, *crack* à esquerda e pó à direita.

A Tabela 3 mostra a lista de amostras de pó e *crack* analisadas neste trabalho, suas regiões, mês/ano de apreensão e facção criminosa, quando presente nas embalagens apreendidas.

**Tabela 3.** Dados das amostras de cocaína analisadas.

Código	Tipo	Região	Mês/Ano de apreensão	Facção
C01	Pó	Rio de Janeiro (capital)	<i>n/i</i> / 2016	<i>n/i</i>
C02	Pó	Costa Verde	<i>n/i</i> / 2016	<i>n/i</i>
C03	Pó	Costa Verde	<i>n/i</i> / 2016	<i>n/i</i>
C04	Pó	Rio de Janeiro (capital)	<i>n/i</i> / 2016	<i>n/i</i>
C05	Pó	Baixada Fluminense	Junho / 2016	B
C06	Pó	Baixada Fluminense	Junho / 2016	A
C07	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Maio / 2016	<i>n/i</i>
C08	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Abril / 2016	A
C09	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Abril / 2016	A
C10	<i>Crack</i>	Costa Verde	Março / 2016	<i>n/i</i>
C11	Pó	Costa Verde	Março / 2016	<i>n/i</i>
C12	Pó	Costa Verde	Março / 2016	<i>n/i</i>
C13	<i>Crack</i>	Rio de Janeiro (capital)	Janeiro / 2016	C
C14	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Abril / 2016	<i>n/i</i>
C15	Pó	Rio de Janeiro (capital)	<i>n/i</i>	B
C16	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Março / 2016	<i>n/i</i>
C17	<i>Crack</i>	Rio de Janeiro (capital)	Março / 2016	C
C18	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Março / 2016	C
C19	Pó	Baixada Fluminense	Junho / 2016	A
C20	Pó	Baixada Fluminense	Junho / 2016	<i>n/i</i>
C21	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Julho / 2016	C

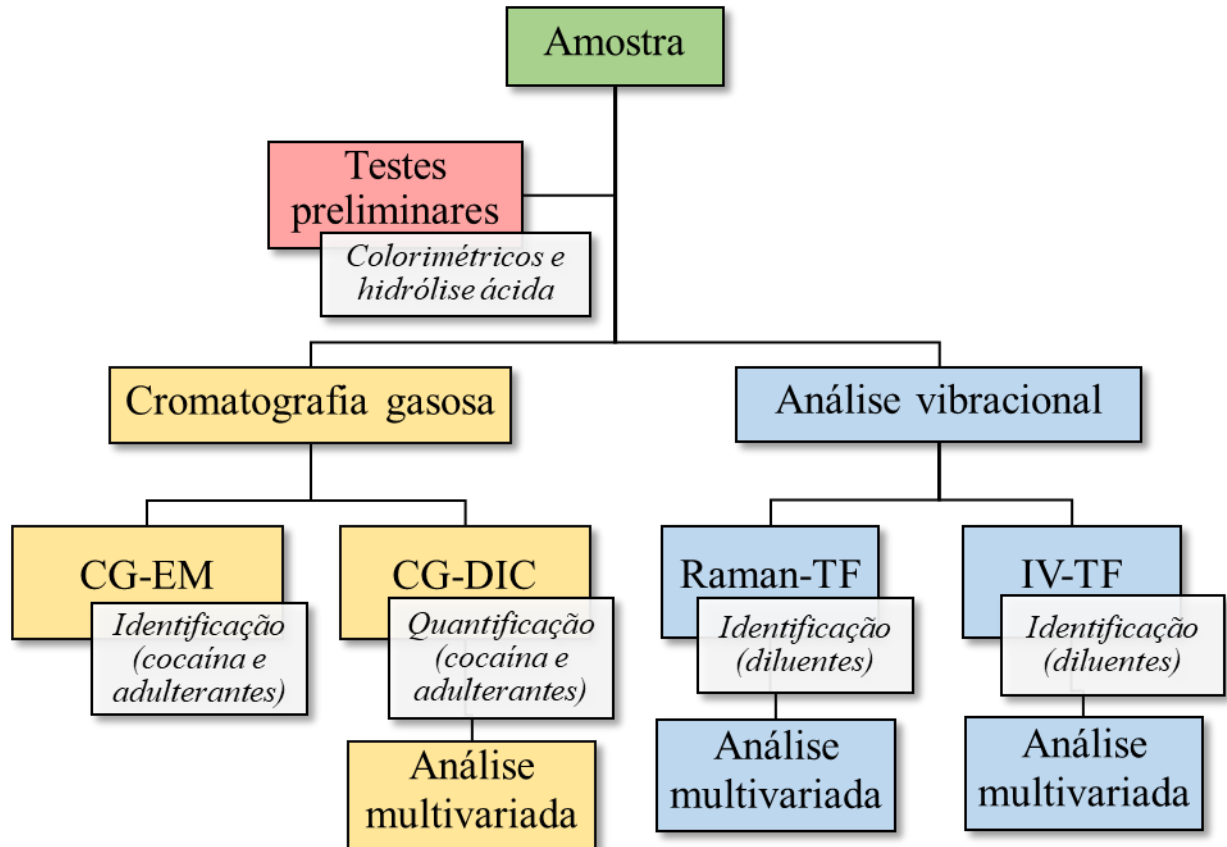


<b>Código</b>	<b>Pó / Crack</b>	<b>Região</b>	<b>Mês/Ano</b>	<b>Rótulo/facção</b>
C22	Pó	Costa Verde	Agosto / 2016	<i>n/i</i>
C23	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Agosto / 2016	<i>n/i</i>
C24	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Julho / 2016	A
C25	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Julho / 2016	A
C26	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Julho / 2016	A
C27	Pó	<i>n/i</i>	<i>n/i</i>	B
C28	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Julho / 2016	A
C29	<i>Crack</i>	Rio de Janeiro (capital)	Julho / 2016	A
C30	Pó	Rio de Janeiro (capital)	<i>n/i</i> / 2016	A
C31	<i>Crack</i>	Rio de Janeiro (capital)	Agosto / 2016	<i>n/i</i>
C32	<i>Crack</i>	Rio de Janeiro (capital)	<i>n/i</i> / 2016	B
C33	Pó	Rio de Janeiro (capital)	<i>n/i</i> / 2016	A
C34	Pó	Costa Verde	<i>n/i</i> / 2016	B
C35	<i>Crack</i>	Rio de Janeiro (capital)	<i>n/i</i> / 2016	B
C36	Pó	Baixada Fluminense	<i>n/i</i> / 2016	B
C37	Pó	Costa Verde	<i>n/i</i> / 2016	A
C38	Pó	Costa Verde	Novembro / 2016	A
C39	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Novembro / 2016	<i>n/i</i>
C40	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Novembro / 2016	B
C41	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Novembro / 2016	B
C42	<i>Crack</i>	Rio de Janeiro (capital)	Novembro / 2016	B
C43	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Novembro / 2016	A
C44	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Novembro / 2016	B
C45	Pó	Costa Verde	Novembro / 2016	A
C46	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Novembro / 2016	A
C47	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Janeiro / 2017	C
C48	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Janeiro / 2017	B
C49	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Janeiro / 2017	A
C50	Pó	Costa Verde	Dezembro / 2016	B
C51	Pó	<i>n/i</i>	Janeiro / 2017	B
C52	Pó	<i>n/i</i>	Janeiro / 2017	B
C53	Pó	Costa Verde	Fevereiro / 2017	B
C54	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Fevereiro / 2017	C
C55	<i>Crack</i>	Rio de Janeiro (capital)	Fevereiro / 2017	C
C56	Pó	Costa Verde	Fevereiro / 2017	A
C57	Pó	<i>n/i</i>	Fevereiro / 2017	A
C58	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Fevereiro / 2017	C
C59	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Abril / 2017	C
C60	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Março / 2017	<i>n/i</i>
C61	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Março / 2017	<i>n/i</i>
C62	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Abril / 2017	C
C63	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Abril / 2017	A
C64	Pó	Costa Verde	Abril / 2017	A
C65	<i>Crack</i>	Rio de Janeiro (capital)	Março / 2017	A
C66	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Março / 2017	A
C67	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Mai / 2016	B
C68	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Março / 2017	A
C69	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Março / 2017	<i>n/i</i>

<b>Código</b>	<b>Pó / Crack</b>	<b>Região</b>	<b>Mês/Ano</b>	<b>Rótulo/facção</b>
<b>C70</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Março / 2017	<i>n/i</i>
<b>C71</b>	Pó	Baixada Fluminense	Março / 2017	A
<b>C72</b>	<i>Crack</i>	Rio de Janeiro (capital)	Março / 2017	B
<b>C73</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Março / 2017	B
<b>C74</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Março / 2017	C
<b>C75</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Março / 2017	<i>n/i</i>
<b>C76</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Julho / 2016	<i>n/i</i>
<b>C77</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Abril / 2017	<i>n/i</i>
<b>C78</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Abril / 2017	A
<b>C79</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Maio / 2016	<i>n/i</i>
<b>C80</b>	Pó	Baixada Fluminense	Junho / 2017	A
<b>C81</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Junho / 2017	A
<b>C82</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Junho / 2017	A
<b>C83</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Junho / 2017	A
<b>C84</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Junho / 2017	A
<b>C85</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Maio / 2017	B
<b>C86</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Maio / 2017	A
<b>C87</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Maio / 2017	<i>n/i</i>
<b>C88</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Maio / 2017	C
<b>C89</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Junho / 2017	B
<b>C90</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Abril / 2017	C
<b>C91</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Abril / 2017	C
<b>C92</b>	<i>Crack</i>	Rio de Janeiro (capital)	Abril / 2017	C
<b>C93</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Maio / 2017	C
<b>C94</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Maio / 2017	B
<b>C95</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Maio / 2017	B
<b>C96</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Maio / 2017	<i>n/i</i>
<b>C97</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Junho / 2017	B
<b>C98</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Junho / 2017	A
<b>C99</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Junho / 2017	A
<b>C100</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Junho / 2017	A
<b>C101</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Junho / 2017	A
<b>C102</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Junho / 2017	A
<b>C103</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Junho / 2017	A
<b>C104</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Junho / 2017	A
<b>C105</b>	Pó	Costa Verde	Junho / 2017	A
<b>C106</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Junho / 2017	<i>n/i</i>
<b>C107</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Julho / 2017	B
<b>C108</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Julho / 2017	A
<b>C109</b>	Pó	Costa Verde	Junho / 2017	<i>n/i</i>
<b>C110</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Junho / 2017	<i>n/i</i>
<b>C111</b>	Pó	Costa Verde	Junho / 2017	B
<b>C112</b>	<i>Crack</i>	Rio de Janeiro (capital)	Julho / 2017	A
<b>C113</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Junho / 2017	B
<b>C114</b>	Pó	Rio de Janeiro (capital)	Junho / 2017	<i>n/i</i>
<b>C115</b>	Pó	Baixada Fluminense	Agosto / 2017	B

**Legenda:** *n/i*: não identificado

A partir das amostras foram separadas alíquotas e realizados testes preliminares (colorimétricos e de hidrólise ácida), análise por Espectroscopia Raman e no Infravermelho para a identificação de diluentes, análise por CG-EM para a identificação da cocaína e dos adulterantes e análise por CG-DIC (Cromatografia Gasosa com Detector de ionização de chamas) para determinação do teor de cocaína e dos adulterantes identificados (Esquema 1).



**Esquema 1.** Fluxograma das análises realizadas neste trabalho.

#### 4.2. Testes preliminares

As amostras foram analisadas pelos testes de Scott, Teste de Wagner (iodo/iodeto), precipitação com nitrato de prata e hidrólise ácida, seguindo metodologias adaptadas do manual do Escritório das Nações Unidas sobre Drogas e Crimes (UNODC, 1994 e 2012).

Para a realização do teste de Scott foi adicionada uma quantidade inferior a 1 mg de amostra em placa de toque, seguido da adição de 2 gotas de solução aquosa de cloreto de cobalto 10% m/v e de 2 gotas de solução aquosa de tiocianato de amônio 10% m/v. A formação de precipitado azul é indicativa da presença de cocaína (base livre ou cloridrato) ou substâncias interferentes como a lidocaína.

Para a realização do teste de Wagner, uma quantidade inferior a 1 mg de amostra foi inserida em placa de toque, sendo em seguida adicionadas 2 gotas de solução aquosa de iodo/iodeto 10%. A formação de precipitado marrom indica a possibilidade de presença da cocaína na forma de cloridrato.

No teste de precipitação por nitrato de prata, uma quantidade inferior a 1 mg de amostra foi inserida em placa de toque, seguido de adição de 2 gotas de solução aquosa de nitrato de prata a 10% m/v. A formação de precipitado branco ou amarelo indica a possibilidade de presença de cloridrato de cocaína.

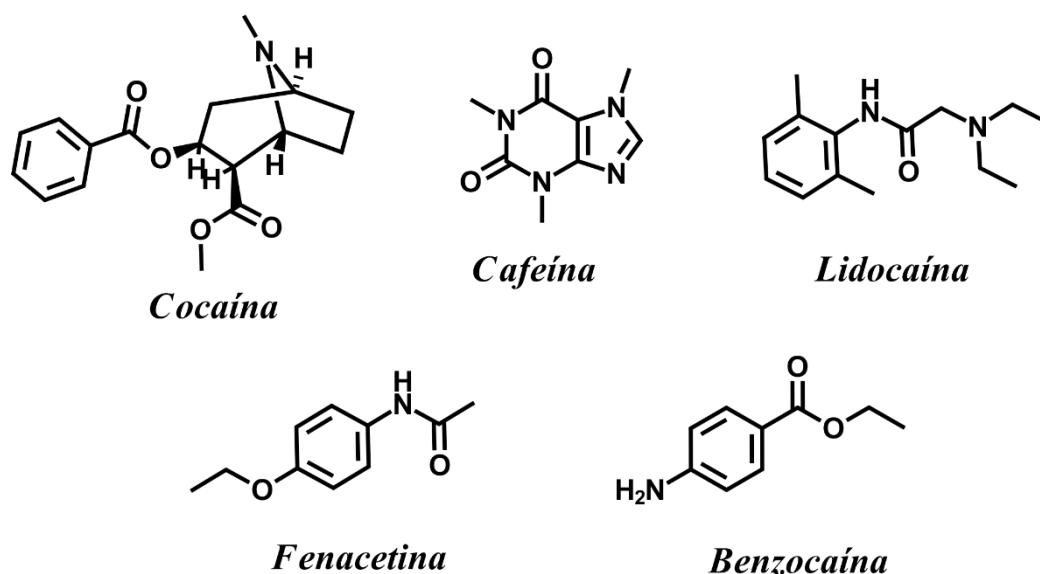
Para a realização do teste de hidrólise ácida, foi adicionada uma pequena quantidade de amostra em um cadinho de porcelana, cinco gotas de ácido sulfúrico concentrado e algumas gotas de etanol. Após cerca de 10 min de aquecimento em banho maria, observa-se o odor característico de benzoato de etila formado pela hidrólise da cocaína.

### **4.3. Análise por Cromatografia em fase Gasosa**

As análises de identificação e de quantificação dos constituintes presentes nas amostras foram realizadas pela combinação de duas técnicas: Cromatografia em Fase Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM) e Cromatografia em Fase Gasosa acoplada a um Detector de Ionização em chama (CG-DIC), na Central Analítica Multiusuário da UFRRJ. Os solventes usados nas análises cromatográficas foram grau espectroscópico (Tédia Brazil, RJ).

Cerca de 5 mg de cada amostra de cocaína foram dissolvidas em 5 mL de metanol em banho de ultrassom por 10 minutos e, em seguida, centrifugados por 3 minutos a 3000 rpm (LAPACHINSKE *et al*, 2015). Uma alíquota de 1,5 mL do sobrenadante de cada amostra foi transferido para *vial* e analisado por CG-DIC e CG-EM.

A quantificação de cocaína e dos adulterantes orgânicos foi realizada de acordo com metodologia adaptada de LAPACHINSKE *et al* (2015). Foram utilizados padrões de cocaína (padrão cedido gentilmente pelo professor Bruno Duarte Sabino-UFRJ), cafeína, lidocaína, fenacetina e benzocaína (adquiridos da Sigma-Aldrich) nas concentrações de 50 a 600 µg/mL em metanol para construção das curvas analíticas para a quantificação pelo método de padronização externa (Figura 22). Todos os procedimentos foram realizados em triplicadas e preparadas distintamente. Os dados das curvas analíticas obtidas para cada padrão encontram-se na Tabela 4.



**Figura 22.** Padrões utilizados na quantificação das amostras de cocaína por CG-DIC.

**Tabela 4.** Dados das curvas analíticas obtidas para cada padrão.

	<b>Equação da reta</b>	<b>R</b>
Cocaína	$y = 222,38x - 3239,55$	0,99933
Cafeína	$y = 136,87x + 1695,15$	0,99966
Lidocaína	$y = 324,33x - 658,44$	0,99820
Fenacetina	$y = 280,07x - 6170,4$	0,99991
Benzocaína	$y = 1542,89x - 6375,15$	0,99530

A análise dos constituintes das amostras foi realizada em Cromatógrafo a gás (modelo GC-17A - Shimadzu) acoplado ao Espectrômetro de Massa (QP2010 Plus -Shimadzu). As análises foram realizadas em coluna capilar de sílica fundida Factor Four-VF-5ms (5% difenil- 95% dimetilpolisiloxano, Varian) de 30 m x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme; temperatura do injetor de 230  $^{\circ}\text{C}$ , gás de arraste hélio na vazão de 1  $\text{mL min}^{-1}$ . O volume de injeção da amostra foi de 1,0  $\mu\text{L}$ , com divisão de fluxo (*split*) 1:30. Foi utilizado programação de temperatura de 148 $^{\circ}\text{C}/1'-10^{\circ}\text{C}/\text{min}-200^{\circ}\text{C}-20^{\circ}/\text{min}-270^{\circ}\text{C}-15$  min. O software utilizado para tratamento dos dados é GCMS Solution (Shimadzu) versão 2.53 SU3. Cada pico do cromatograma foi identificado pela comparação dos seus espectros de massas adquiridos com os padrões utilizados e também com o banco de dados de espectros de massas do sistema (biblioteca NIST08).

O espectrômetro de massa operou por impacto de elétrons com energia de 70 eV, temperatura da linha de transferência de 300 °C, temperatura da fonte de ionização 220 °C, intervalo espectrométrico de análise de 40 a 500 Da e modo de aquisição de *scan*.

A quantificação da cocaína e dos adulterantes (cafeína, fenacetina, lidocaína e benzocaína) foi realizada por CG-DIC (equipamento Agilent HP-5890-Série II) com mesma coluna e condições experimentais, porém a temperatura do detector foi fixada a 280 °C, tendo como gases hidrogênio (40mL.min<sup>-1</sup>) e ar sintético (400mL.min<sup>-1</sup>).

#### 4.4. Espectroscopia Raman

As análises qualitativas dos diluentes (inorgânicos e orgânicos) e das amostras foram realizadas em espectrômetro Raman FT Bruker MultiRAM da Central Analítica Multiusuário-UFRRJ. Equipamento com laser sintonizado em 1064 nm (infravermelho próximo), detector de germânio resfriado em nitrogênio líquido (sendo o espectrômetro controlado por um microcomputador via conexão USB, utilizando o *software* Opus), apresentando potência ajustada em 150 mW e faixa espectral entre 200 a 4000 cm<sup>-1</sup>, resolução 4 cm<sup>-1</sup>, 32 *scans* para as amostras de cocaína e 16 *scans* para os padrões.

Foram obtidos os espectros dos diluentes inorgânicos carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, carbonato de cálcio e sulfato de alumínio, bem como dos açúcares amido, manitol, glicose, lactose e sacarose, a fim de identificar a presença desses diluentes nas amostras de cocaína. Para as análises qualitativas as amostras de cocaína foram homogeneizadas, inseridas em suporte de alumínio e diretamente analisadas no espectrômetro Raman. O mesmo procedimento foi adotado para os padrões.

#### 4.5. Espectroscopia no Infravermelho

As análises qualitativas dos diluentes (inorgânicos e orgânicos) e das amostras de cocaínas foram realizadas também por Espectroscopia no Infravermelho. Foi utilizado um Espectrômetro de marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Two com ATR Specac Godel Gate, com fonte de infravermelho em cerâmica, detector com elemento em sulfato de triglicina deuterada (DTGS) e conversor integrado de baixo ruído eletrônico. O software utilizado para tratamento dos dados foi o KnowItAll(R) Informatics System 2018. Os padrões e as amostras

foram processados na faixa do infravermelho médio (faixa espectral entre 550 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ). As amostras foram analisadas com auxílio das bibliotecas Nicodom e Georgia State Crime Lab. As análises foram realizadas no laboratório de química do Posto Regional de Polícia Técnico-Científica (PRPTC) de Campo Grande - RJ.

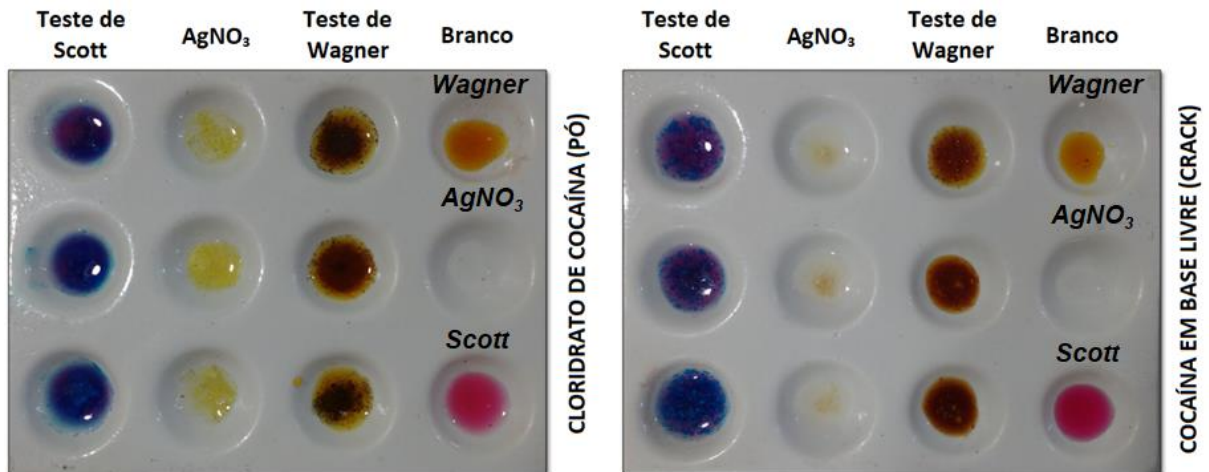
#### **4.6. Análises estatísticas**

As Análises de Componentes Principais (ACP) e Análise Hierárquica de Cluster (AHC) foram realizadas através do *software* OriginPro 2019 (EUA). Os testes de ANOVA e Tukey foram realizados através do *software* Microsoft Excel 2019 (EUA) e OriginPro 2019 (EUA).

### **5. Resultados e discussão**

#### **5.1. Testes preliminares**

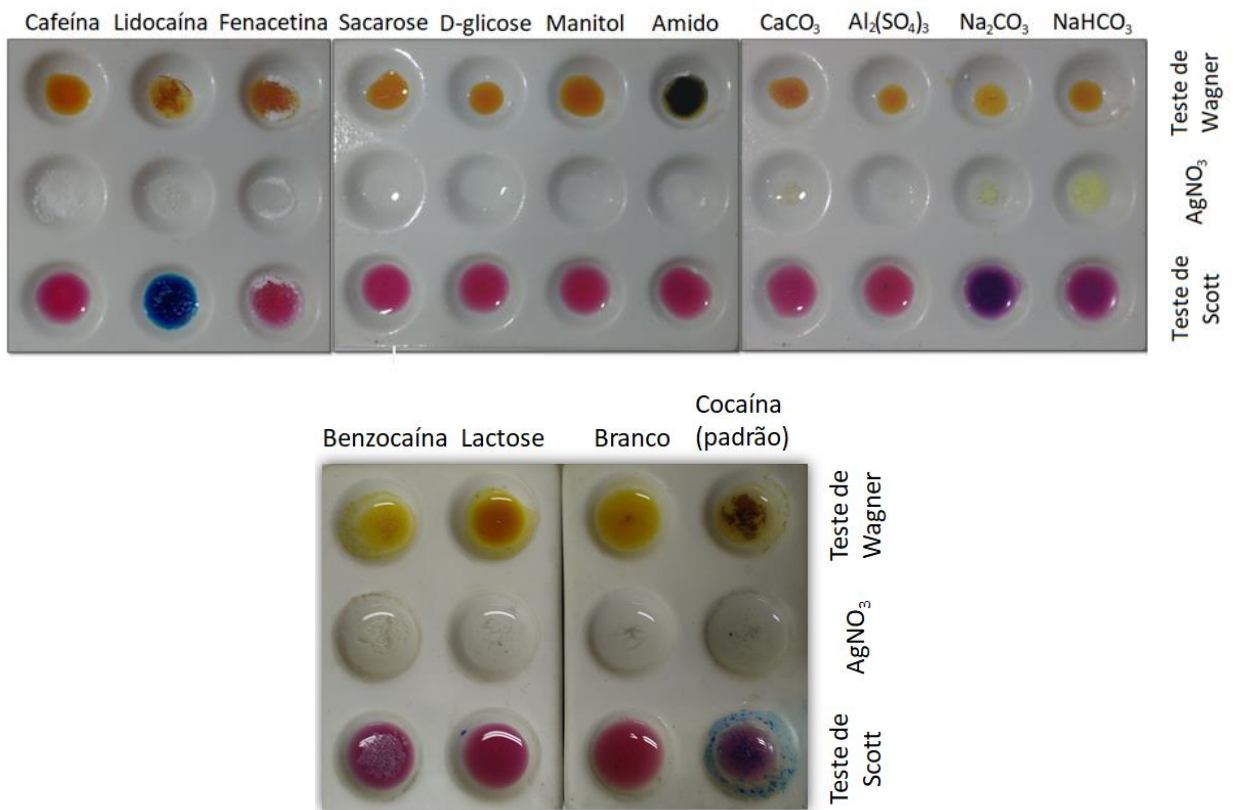
Os testes colorimétricos (teste de Scott, precipitação com nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) e teste de Wagner) e o teste de odor (formação de benzoato de etila) indicaram resultado positivo para presença de cocaína em todas as amostras analisadas, exceto para as amostras 67 e 115. As referidas amostras não tiveram a cocaína detectada por CG-EM, nem algum adulterante que pudesse fornecer resultado falso positivo. Portanto, quando utilizados em conjunto, os testes preliminares apresentaram boa sensibilidade já que foram capazes de identificar a cocaína até mesmo nas amostras mais diluídas. A figura abaixo (Figura 23) mostra os resultados dos testes colorimétricos para três amostras de pó e três amostras de *crack* distintas.



**Figura 23.** Testes colorimétricos realizados com três amostras de pó (cloridrato de cocaína) e três amostra de crack (cocaína na forma de base livre).

De modo a avaliar a interferência de adulterantes e diluentes, os testes colorimétricos foram conduzidos com os padrões de cafeína, lidocaína, fenacetina, sacarose, *D*-glicose, manitol, amido, carbonato de cálcio, sulfato de alumínio, carbonato de sódio e bicarbonato de sódio. Observou-se resultado falso-positivo para a lidocaína no teste de Scott, resultados falso-positivos para o carbonato de sódio e bicarbonato de sódio no teste de precipitação com  $\text{AgNO}_3$  e resultados inconclusivos para a lidocaína e amido no teste de Wagner (Figura 24). Os resultados apresentados serão discutidos nos subitens relativos a cada teste colorimétrico.



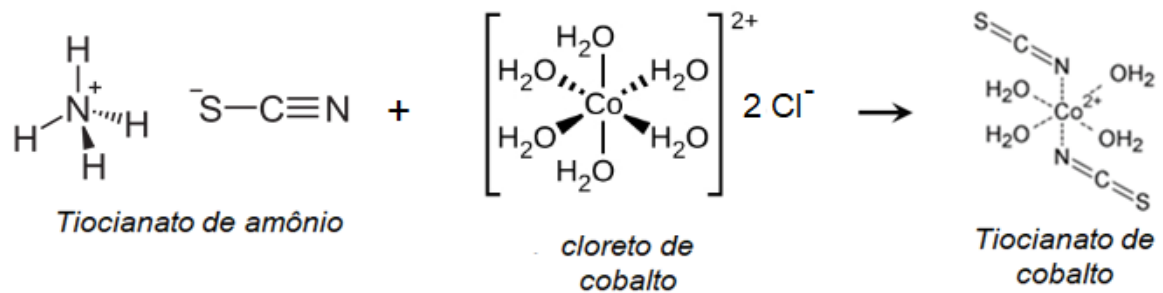


**Figura 24.** Testes colorimétricos realizados com os padrões.

### 5.1.1. Teste de Scott

O teste de Scott é o teste colorimétrico mais utilizado para identificação de cocaína. No entanto, fornece resultado falso-positivo com possíveis adulterantes como a lidocaína, heroína, efedrina e cloridrato de procaína. Foi possível observar a formação do precipitado azul para todas as amostras de pó e *crack* que continham cocaína na composição.

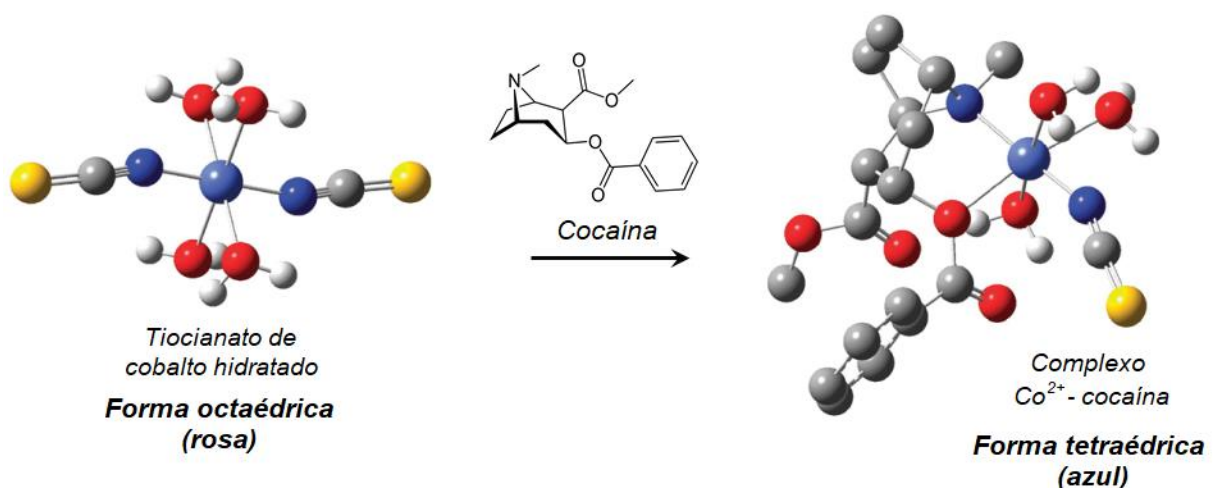
Ao adicionar a solução de cloreto de cobalto ( $\text{CoCl}_2$  aq.) nas placas de toque contendo as amostras, mantém-se a coloração rosa do reagente, onde o cobalto hexaidratado se encontra na forma octaédrica. Com a posterior adição da solução de tiocianato de amônio há a formação do complexo tiocianato de cobalto (Figura 25), cuja forma original também é octaédrica e, portanto, também apresenta coloração rosa.



**Figura 25.** Formação do reagente tiocianato de cobalto.

Com a formação do tiocianato de cobalto, caso a amostra contenha cocaína ou alguma substância com determinadas semelhanças estruturais, há a complexação do íon  $\text{Co}^{+2}$  acarretando na mudança da conformação octaédrica do complexo original para tetraédrica e, portanto, promovendo a formação do precipitado azul.

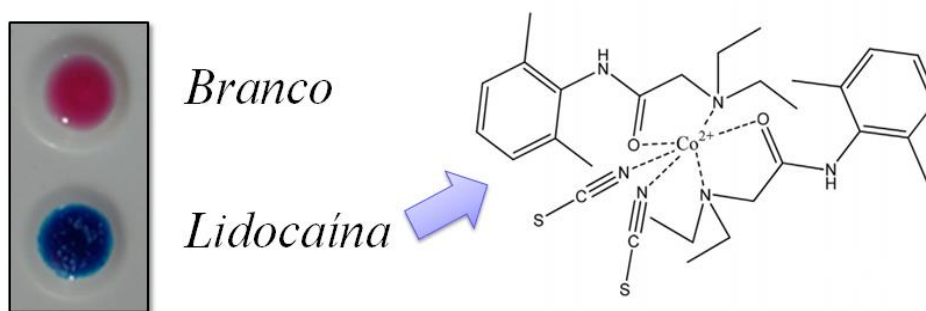
Existem diversas proposições quanto a estrutura do complexo entre a cocaína e o cobalto, não havendo um consenso sobre a definição dessa estrutura (OGURI *et al*, 1995, DE JONG *et al*, 2018). De acordo com o estudo de modelagem molecular realizado por HADDOUB *et al* (2011), foi proposta a complexação do oxigênio alfa-carbonílico do grupo benzoato com o nitrogênio terciário do grupo tropano (Figura 26).



**Figura 26.** Modelagem molecular (método semi-empírico PM6 de Hartree-Fock) da complexação do íon  $\text{Co}^{+2}$  do tiocianato de cobalto com a cocaína (adaptado de HADDOUB *et al*, 2011).

Algumas substâncias podem fornecer resultado falso-positivo no teste de Scott. A lidocaína é um dos principais adulterantes utilizados na adulteração da cocaína que apresentam resultado falso-positivo neste teste, já que pode quelar íons metálicos (TABRIZI *et al*, 2015; TABRIZI *et al*, 2019). Sua característica estrutural responsável pelo resultado falso-positivo reside na proximidade espacial do grupo amina terciária com um grupo amida. Dessa forma, o uso do teste de Scott como único método preliminar de identificação não é aconselhável.

Tabrizi e colaboradores (2015) sintetizaram e caracterizaram por técnicas espectrométricas e cristalografia o complexo da lidocaína com tiocianato de cobalto, tendo proposto a estrutura do complexo mostrado na Figura 27.

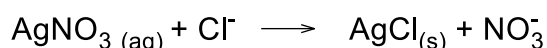


**Figura 27.** Teste colorimétrico e estrutura do complexo do tiocianato de cobalto com a lidocaína (adaptado de TABRIZI *et al*, 2015).

Embora possa fornecer resultados falso-positivos, o Teste de Scott mostrou alta sensibilidade à cocaína. De acordo com a quantificação realizada por CG-DIC, a amostra 12 apresentou a menor concentração de cocaína (1,9%), porém apresentava lidocaína na concentração de 1,03%, o que pode ter contribuído para a detecção do precipitado azul no Teste de Scott. No entanto, outras amostras com concentrações próximas formaram o precipitado azul, e nestas não foram identificadas qualquer substância passível de fornecer resultado falso-positivo. As amostras 15 e 108, por exemplo, não apresentaram lidocaína na composição e apresentaram concentrações baixas de cocaína (2,18%, 2,57% respectivamente), tendo ainda assim formado o precipitado azul característico.

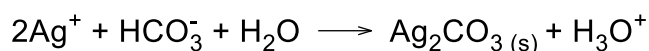
### 5.1.2. Teste de precipitação com AgNO<sub>3</sub>

O teste de precipitação com AgNO<sub>3</sub> se baseia na reação deste sal com o íon cloreto, resultando na formação do precipitado de cloreto de prata, conforme reação abaixo (Esquema 2). Portanto, o teste de precipitação com AgNO<sub>3</sub> é específico para a cocaína na forma de cloridrato, não formando precipitado com a forma de base livre.

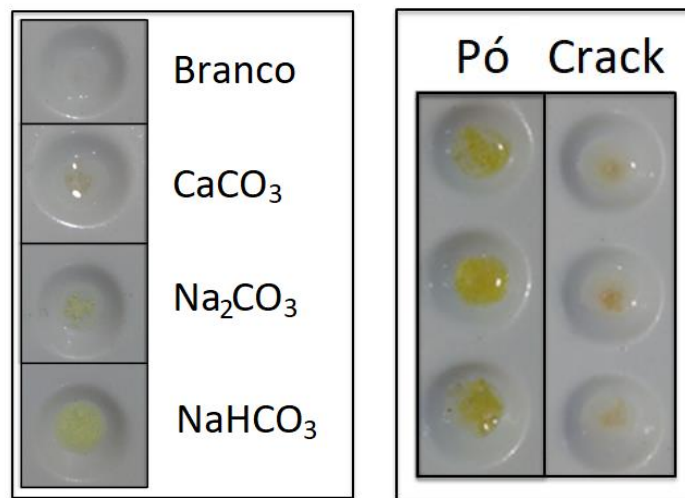


**Esquema 2.** Reação de precipitação do cloreto de prata.

Embora o cloreto de prata seja um sal de cor branca, observou-se para grande parte das amostras de pó a formação de precipitado amarelo (Figura 28). A análise por Espectroscopia Raman identificou bicarbonato de sódio e carbonato de sódio em 52,9 % e 3,9% das amostras de pó, respectivamente. Esses sais, por apresentarem o ânion carbonato e serem solúveis em água (10,3% e 30,7% à T.A., respectivamente, HAYNES, 2014), podem promover a precipitação do carbonato de prata, um sal de cor amarela, conforme a reação abaixo (Esquema 3). O carbonato de cálcio, embora apresente o íon carbonato, é praticamente insolúvel em água (0,001% à T.A., NIOSH, 2016), o que impediu a formação do precipitado amarelo de carbonato de prata.



**Esquema 3.** Reação de precipitação do carbonato de prata.

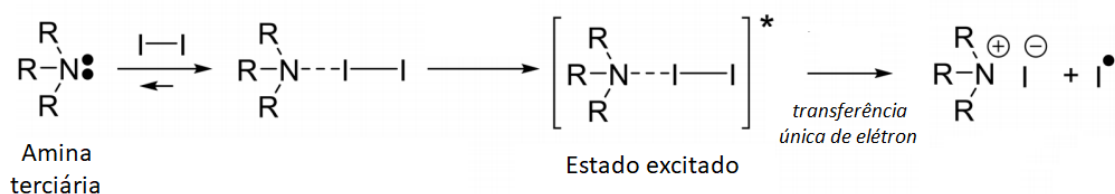


**Figura 28.** **A esquerda:** teste colorimétrico com  $\text{AgNO}_3$  (aq) para os padrões de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaHCO}_3$ , onde houve a formação do precipitado amarelo para o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaHCO}_3$ . **A direita:** teste colorimétrico com  $\text{AgNO}_3$  (aq) com três amostras de pó e crack (à direita: teste colorimétrico com  $\text{AgNO}_3$  (aq) com três amostras de pó e crack (à direita), onde houve a formação do precipitado amarelo apenas para as amostras de pó.

Embora o padrão de lidocaína utilizado (base livre) não tenha apresentado resultado falso-positivo no teste de precipitação com  $\text{AgNO}_3$ , os resultados de Espectroscopia de Infravermelho indicaram frequente adulteração com lidocaína na forma de cloridrato. Portanto, é provável que amostras de cocaína adulteradas com lidocaína também possam apresentar resultado falso-positivo neste teste.

### 5.1.3. Teste de Wagner

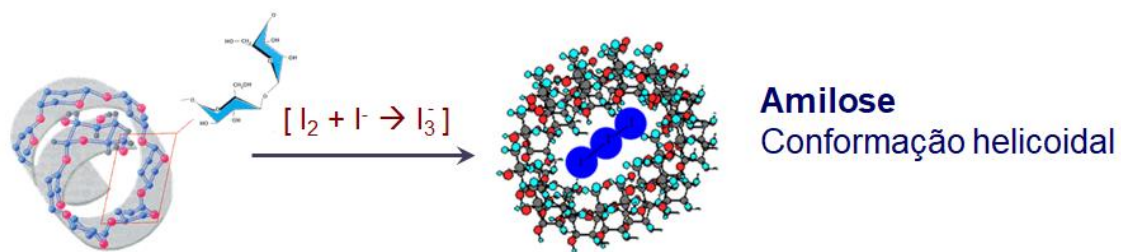
O teste de Wagner consiste na complexação por transferência de carga entre uma amina terciária e o iodo molecular (Figura 29, YOSHIOKA *et al*, 2017), resultando em um precipitado de cor tijolo no caso da complexação com a cocaína.



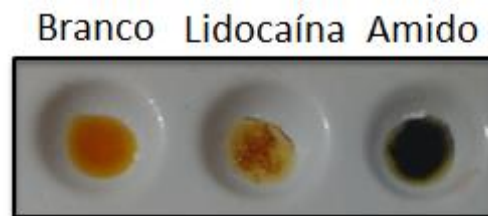
**Figura 29.** Complexação por transferência de carga entre o iodo molecular e uma amina terciária (adaptado de YOSHIOKA *et al*, 2017).

Todas as amostras cuja presença de cocaína foi confirmada por CG-EM apresentaram resultado positivo no teste de Wagner. No entanto, o padrão de lidocaína também apresentou a formação de precipitado, embora de coloração mais clara. Este resultado era esperado já que a lidocaína também apresenta um grupo amina terciária.

Já o amido apresentou um precipitado de coloração esverdeada com a adição da solução de iodo/iodeto. Como o amido é composto de 23% de amilose (RESENDE, 2007), o ânion triiodeto se complexa no interior da alfa-hélice da amilose formando um complexo de transferência de carga com absorção máxima em 645 nm, onde a amilose atua como doador de carga (Figura 30), resultando no precipitado de cor esverdeada mostrado na Figura 31 (ROBYT,1998).



**Figura 30.** Complexação por transferência de carga entre o triiodeto e a amilose (adaptado de adaptado de Elzagheid, 2018 e Souza & Neves (UNESP).



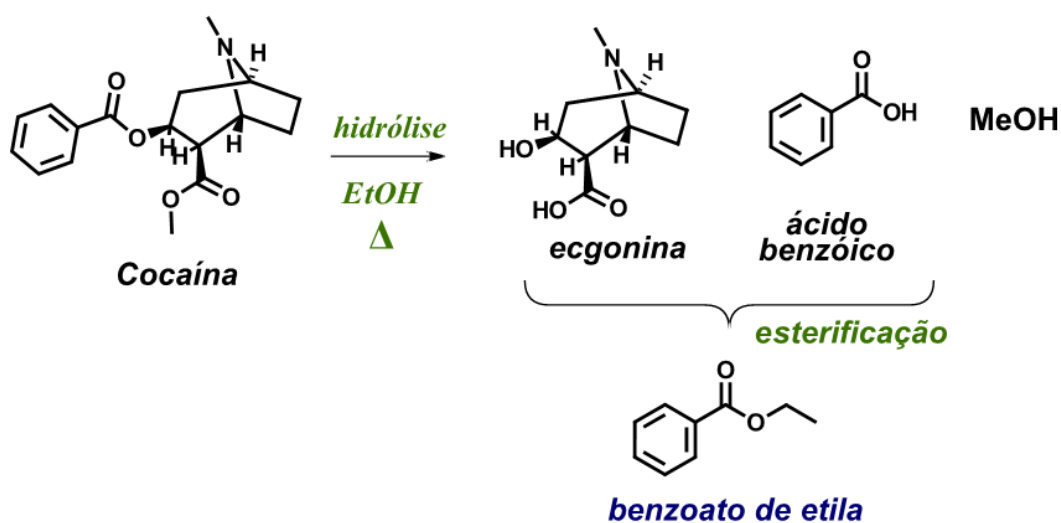
**Figura 31.** Resultados inconclusivos no teste de Wagner para a lidocaína e amido.

Conforme observado, a lidocaína apresentou resultados falso positivos ou inconclusivos nos testes de Scott e Wagner. Caso presente na forma de cloridrato, também pode apresentar resultado falso-positivo no teste de precipitação com  $\text{AgNO}_3$ . Os testes colorimétricos não se mostraram adequados para a identificação da cocaína em amostras adulteradas com lidocaína.

### 5.1.4. Hidrólise ácida

Tendo em vista os possíveis resultados falso-positivos ou inconclusivos, principalmente com relação à lidocaína, o teste de hidrólise ácida é de grande importância para identificar a presença da cocaína já que detecta a presença do grupo benzoato, sendo mais específico para a cocaína. Como nenhum dos adulterantes/diluentes identificados neste trabalho apresentam o grupo benzoato, não houve resultados falso-positivos.

O teste consiste no aquecimento da cocaína com etanol (ou metanol) e água em meio ácido. Primeiramente há a protonação do grupo carboxila do benzoato e do grupo éster do anel tropânico seguida da reação de hidrólise formando ecgonina e ácido benzóico. A etapa seguinte é a reação de esterificação do ácido benzóico com etanol, formando benzoato de etila, que apresenta odor adocicado (Figura 32). Também pode haver a formação de benzoato de metila pela esterificação do metanol formado pela hidrólise do éster do grupo tropânico. O benzoato de metila apresenta odor semelhante ao benzoato de etila, não interferindo no resultado e podendo inclusive substituir o etanol no teste.



**Figura 32.** Reação de formação do benzoato de etila por hidrólise ácida.

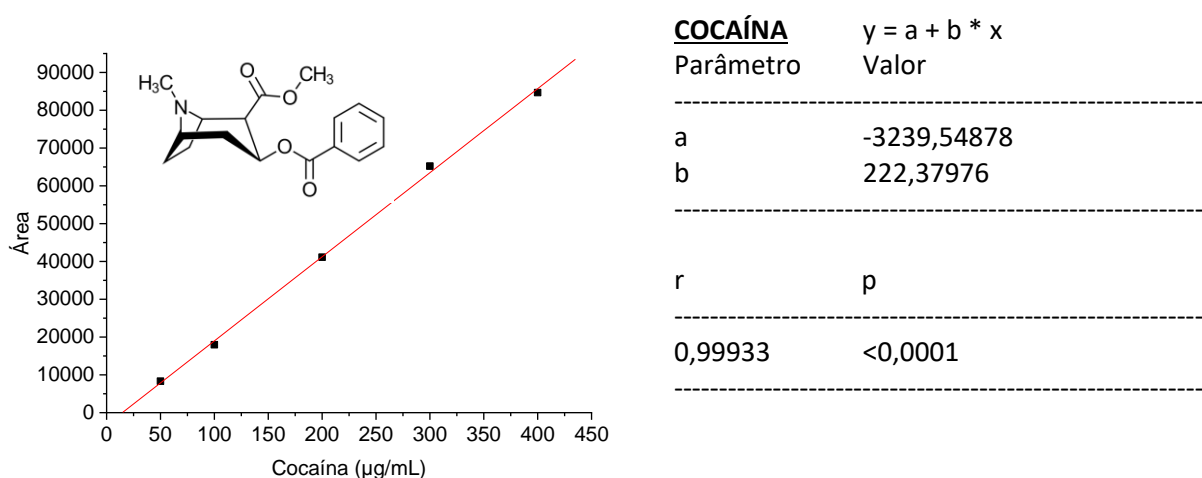
A desvantagem do teste de hidrólise ácida é ser dependente da detecção do odor característico de benzoato de etila/metila. Dessa forma, é necessário que o analista esteja treinado para a detecção do odor e que esteja com as vias aéreas em condições para realizar o teste, já que doenças que afetam as vias respiratórias podem dificultar a percepção de odores.

## 5.2. Caracterização química da cocaína e dos adulterantes por Cromatografia Gasosa

Através de métodos analíticos adequados, como por exemplo a cromatografia foi possível obter o perfil químico para as 115 amostras analisadas, visto que dificilmente a cocaína é vendida na sua forma pura. A adição de outras substâncias, como os adulterantes e os diluentes, em diferentes proporções, é uma forma de se obter maior lucro pelos traficantes na comercialização deste produto. Os resultados obtidos nas análises das 115 amostras mostraram que a cocaína comercializada no estado do Rio de Janeiro é adulterada principalmente com cafeína (nas amostras de pó) e fenacetina (nas amostras de *crack*).

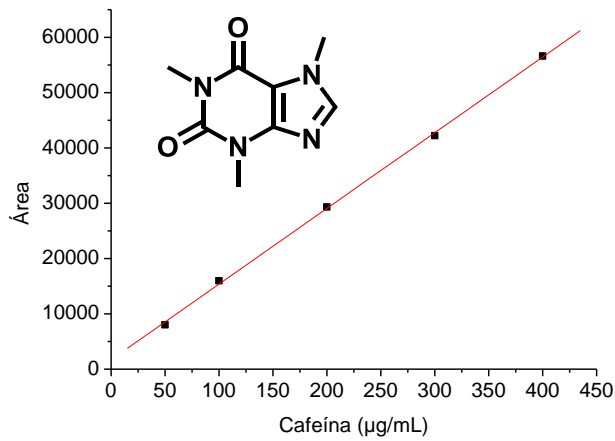
Inicialmente as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) e os espectros de massas obtidos para as substâncias foram comparados com a biblioteca do equipamento (NIST08), de modo a auxiliar na identificação dos possíveis adulterantes. A partir da identificação das substâncias, majoritárias ou minoritárias, foi usada a cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC) para quantificação do teor da cocaína e dos adulterantes encontrados, utilizando para isso padrões comerciais e o método de padronização externa.

Foram identificados e quantificados, além da cocaína, quatro adulterantes, sendo eles a cafeína, lidocaína, fenacetina e benzocaína, cujos dados das curvas analíticas encontram-se nas Figuras 33 a 37. Os demais adulterantes encontrados (paracetamol, clorfeniramina, procaína e tetracaína) foram apenas identificados pela comparação do espectro de massas obtidos com dados da biblioteca NIST 08, não sendo quantificados pela não disponibilidade de padrão.



**Figura 33.** Curva analítica da cocaína por CG-DIC nas faixas de concentrações, com respectivas equações e coeficiente de determinação.





**CAFEÍNA**  $y = a + b * x$

Parâmetro Valor

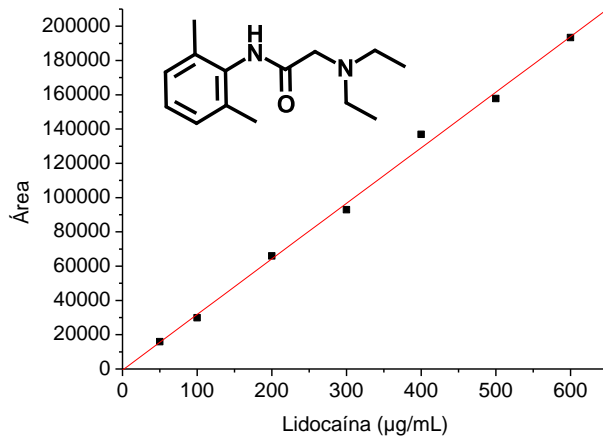
a 1695,14634

b 136,87073

r p

0,99966 <0,0001

**Figura 34.** Curva analítica da cafeína por CG-DIC nas faixas de concentrações, com respectivas equações e coeficiente de determinação.



**LIDOCAÍNA**  $y = a + b * x$

Parâmetro

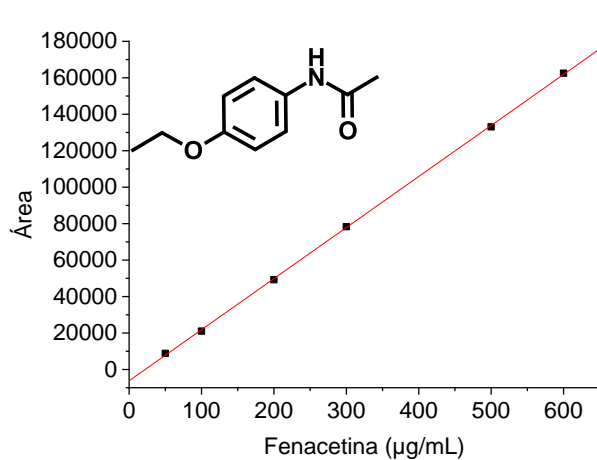
a -658,44193

b 324,33167

r p

0,9982 <0,0001

**Figura 35.** Curva analítica da lidocaína por CG-DIC nas faixas de concentrações, com respectivas equações e coeficiente de determinação.



**FENACETINA**  $y = a + b * x$

Parâmetro Valor

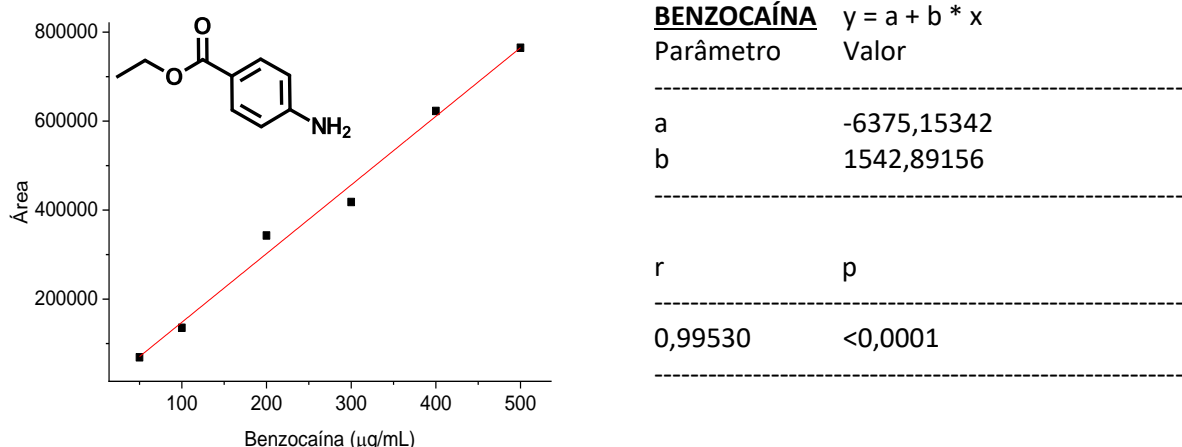
a -6170,39759

b 280,07222

r p

0,99991 <0,0001

**Figura 36.** Curva analítica da fenacetina por CG-DIC nas faixas de concentrações, com respectivas equações e coeficiente de determinação.

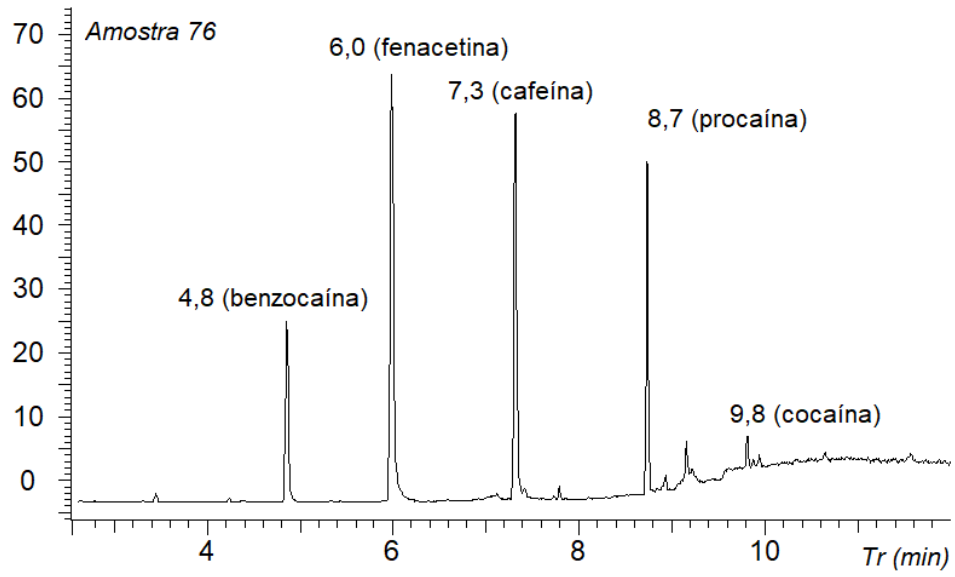


**Figura 37.** Curva analítica da benzocaína por CG-DIC nas faixas de concentrações, com respectivas equações e coeficiente de determinação.

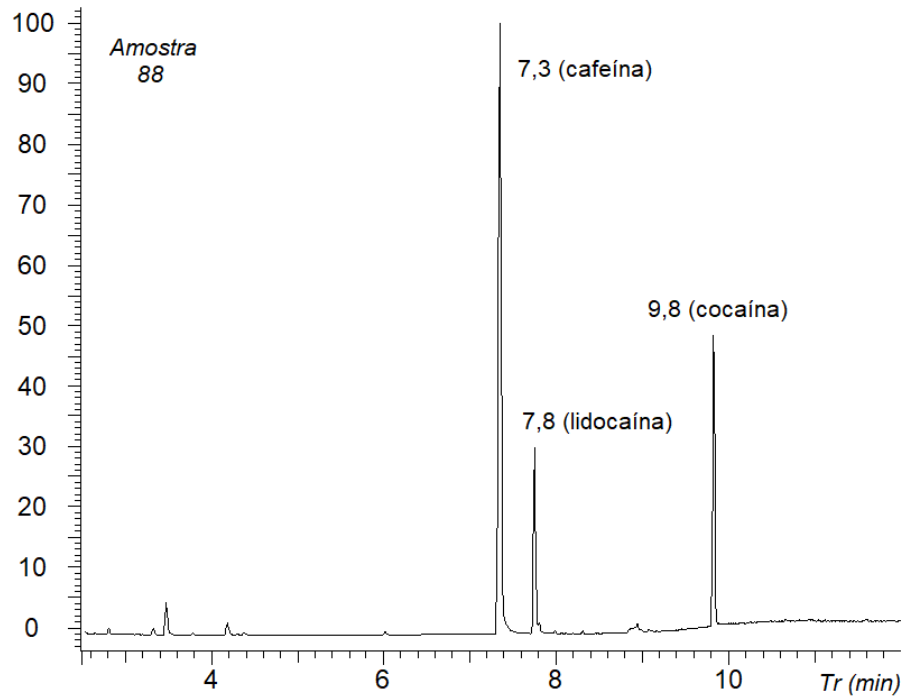
Os tempos de retenção ( $T_R$ ) dos padrões nos cromatogramas, nas condições realizadas neste trabalho, encontram-se na Tabela 5, bem como os principais íons observados no espectro de massas. Os tempos de retenção e a razão  $m/z$  dos fragmentos da cocaína e dos adulterantes são distintos, o que possibilitou a identificação destes fármacos nas amostras. Como exemplo, as Figuras 38 e 39 mostram os cromatogramas das amostras 76 e 88, respectivamente, e as Figuras 40 a 49 mostram os íons e fragmentações características da cocaína e dos adulterantes.

**Tabela 5.** Tempo de retenção ( $T_R$ ) e principais íons dos espectros de massas da cocaína e dos principais adulterantes.

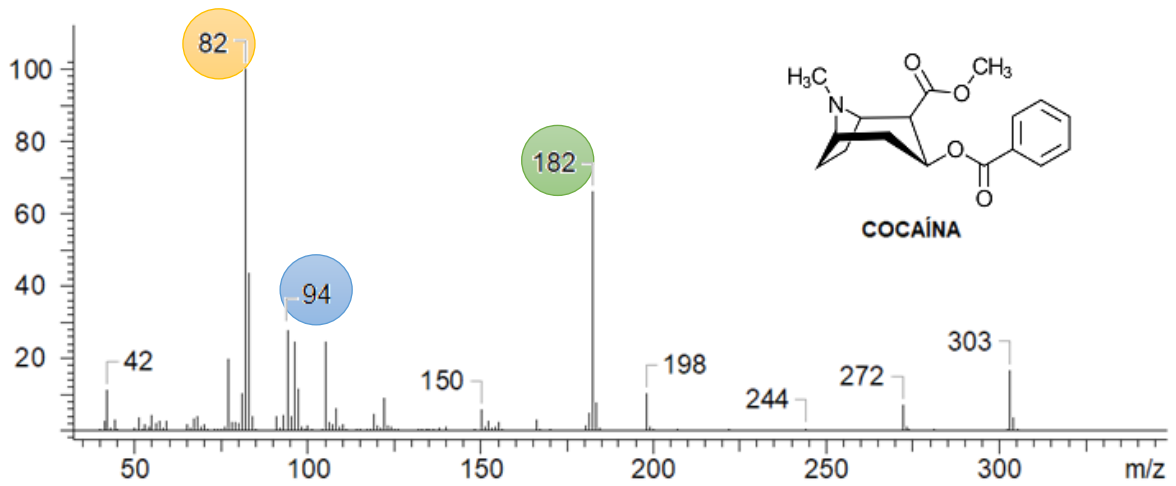
Substâncias	MM	$T_R$ (min)	$m/z$
<b>Benzocaína</b>	165,19	4,8	65, 92, 120, 165 $M^+$
<b>Fenacetina</b>	179,22	6,0	108, 109, 179 $M^+$
<b>Cafeína</b>	194,19	7,3	55, 67, 109, 194 $M^+$
<b>Lidocaína</b>	234,34	7,8	58, 86, 234 $M^+$
<b>Cocaína</b>	303,35	9,8	82, 94, 182, 303 $M^+$



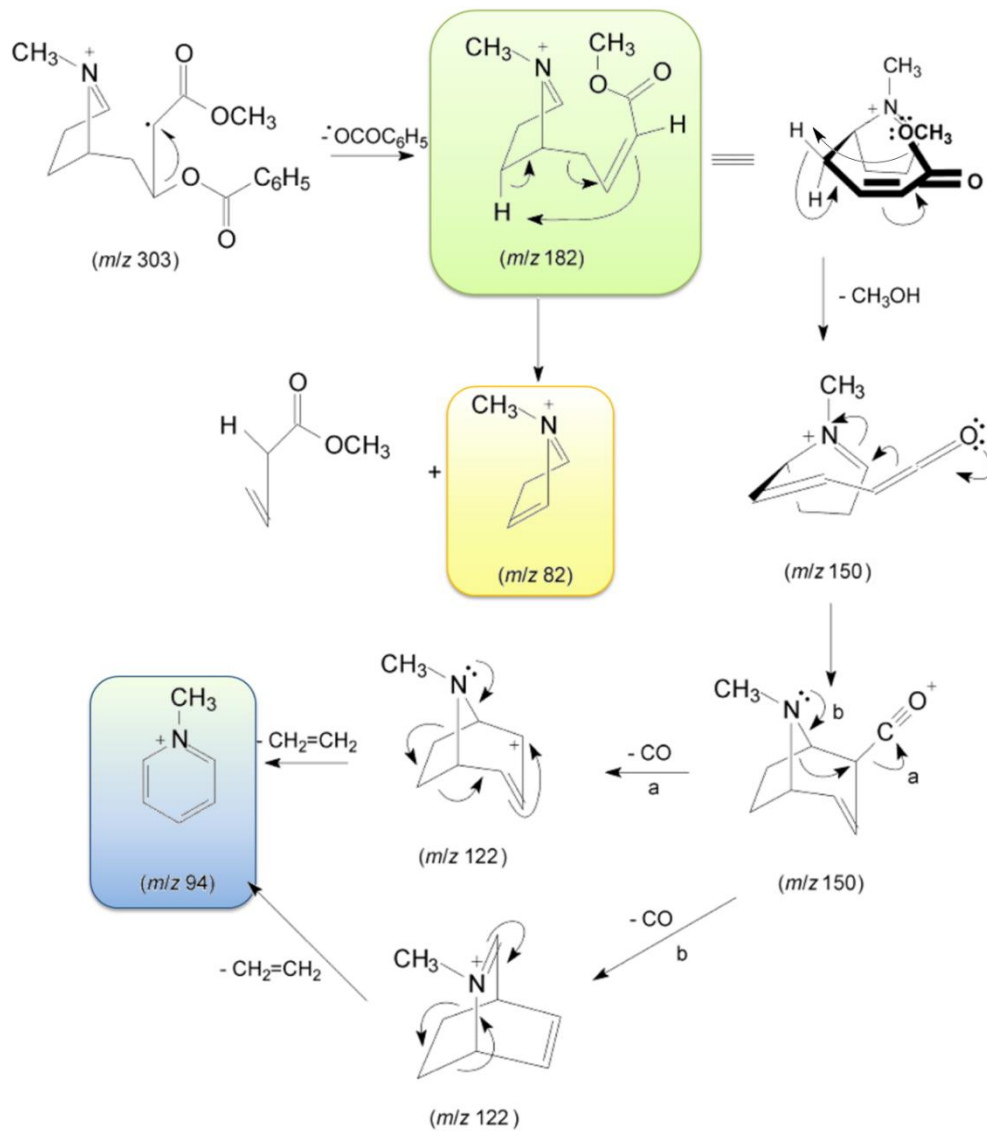
**Figura 38.** Cromatograma de CG-EM da amostra 76.



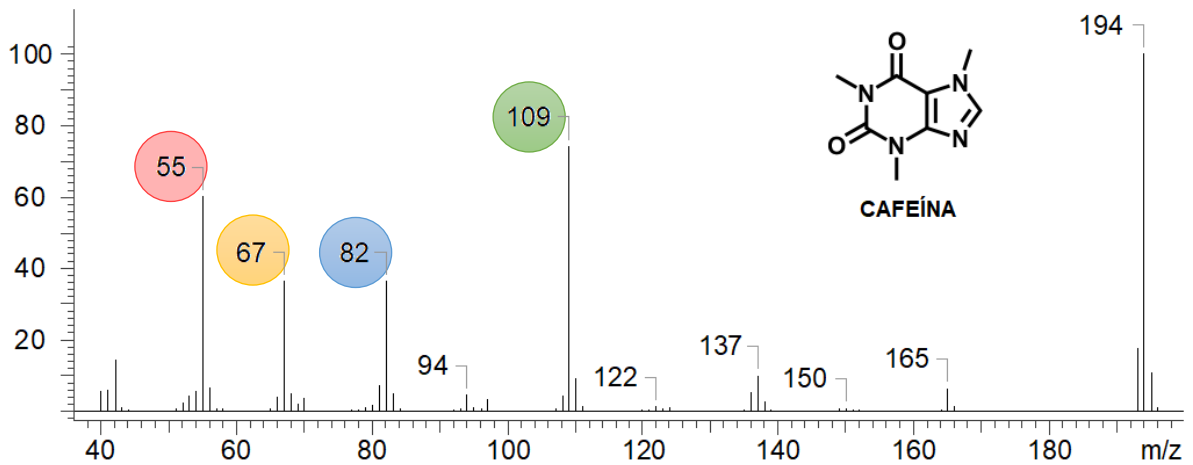
**Figura 39.** Cromatograma de CG-EM da amostra 88.



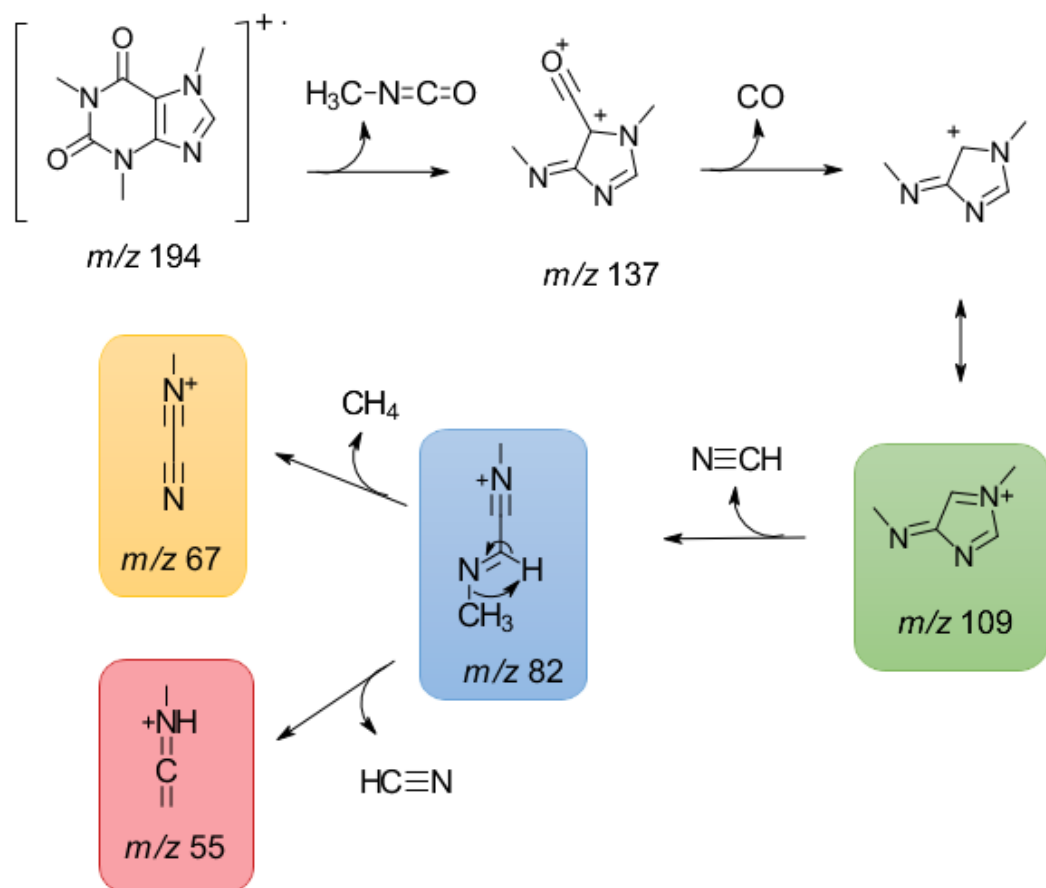
**Figura 40.** Espectro de Massa obtido para o padrão de cocaína.



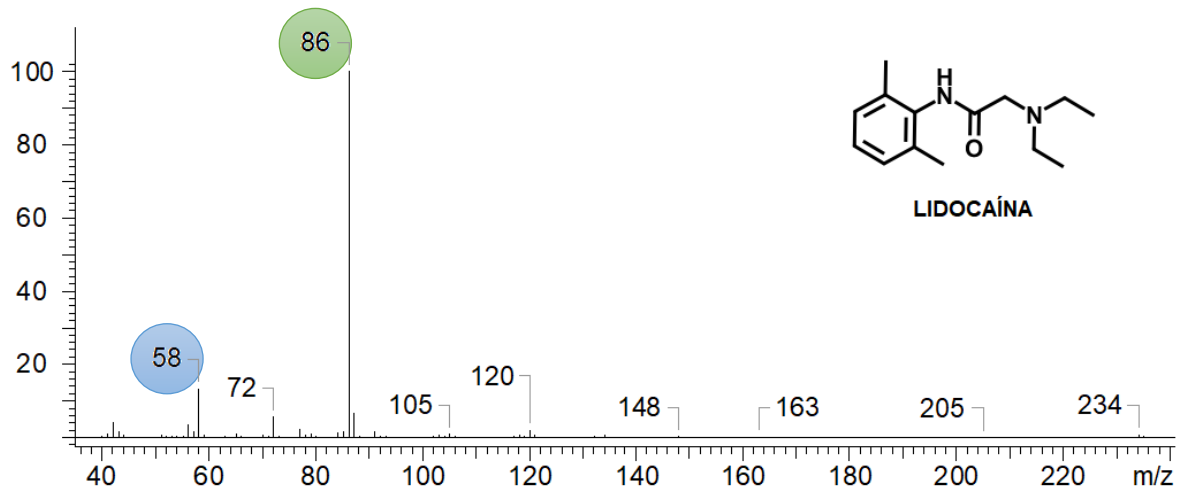
**Figura 41.** Principais fragmentos da cocaína (adaptado de SMITH, 2010).



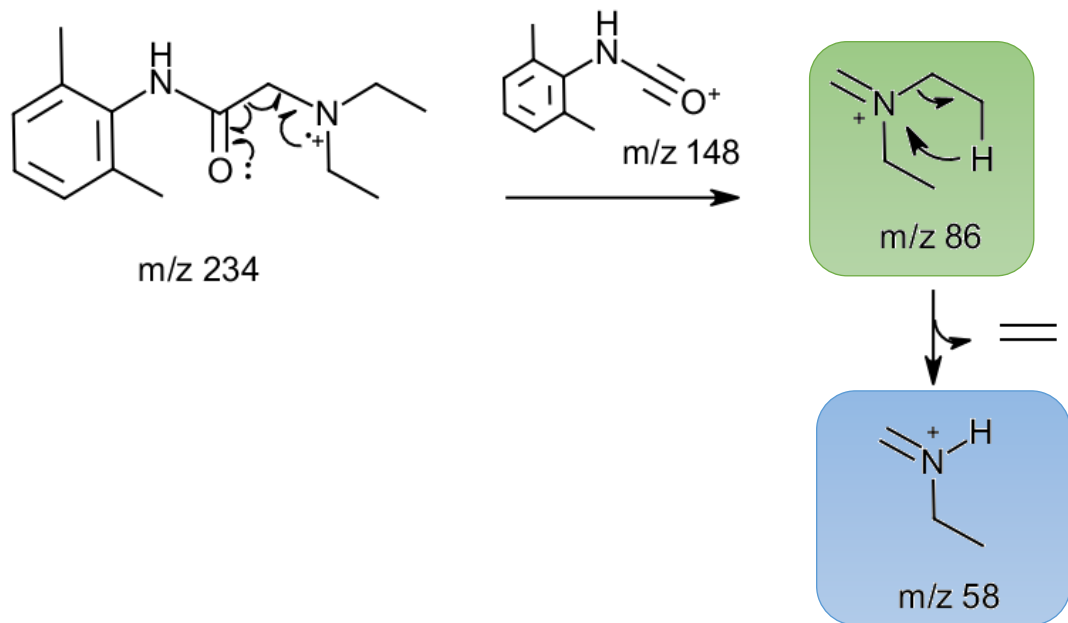
**Figura 42.** Espectro de massas obtido para o padrão de cafeína



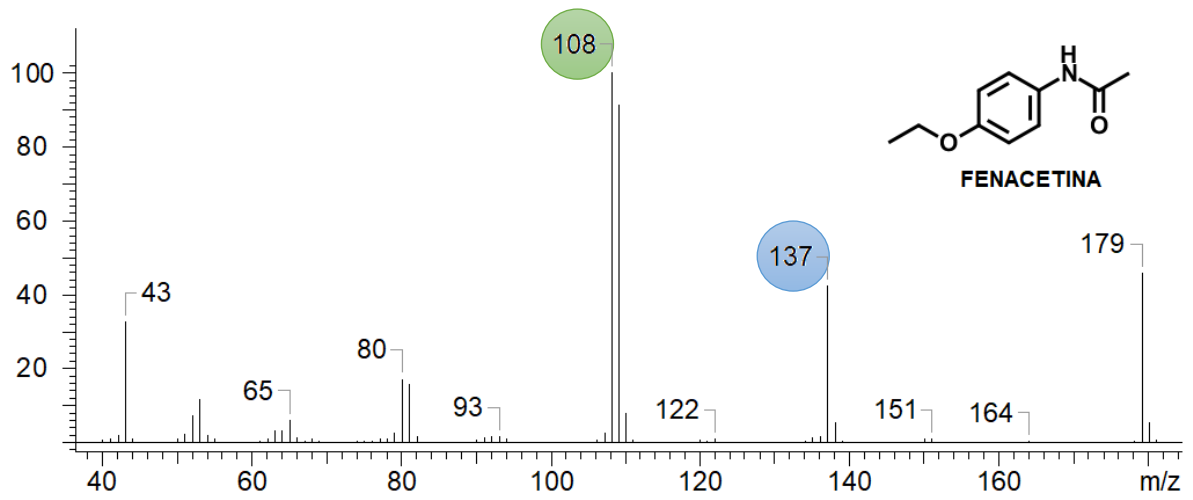
**Figura 43.** Principais fragmentos da cafeína (adaptado de CASTRO NETO, 2016).



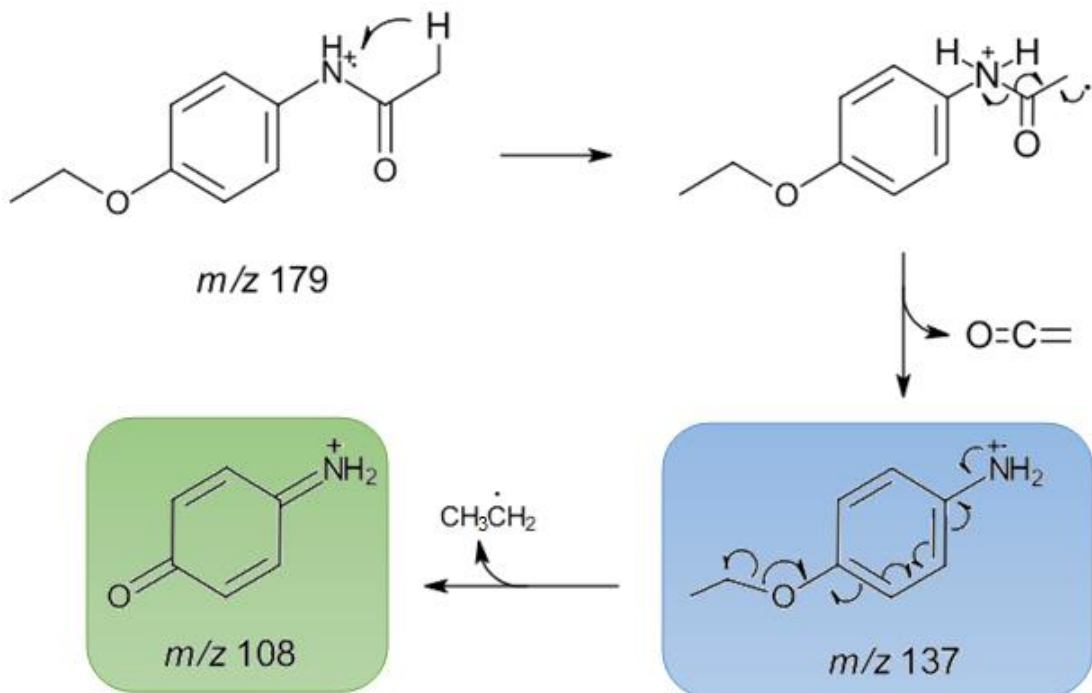
**Figura 44.** Espectro de Massa obtido para o padrão de lidocaína.



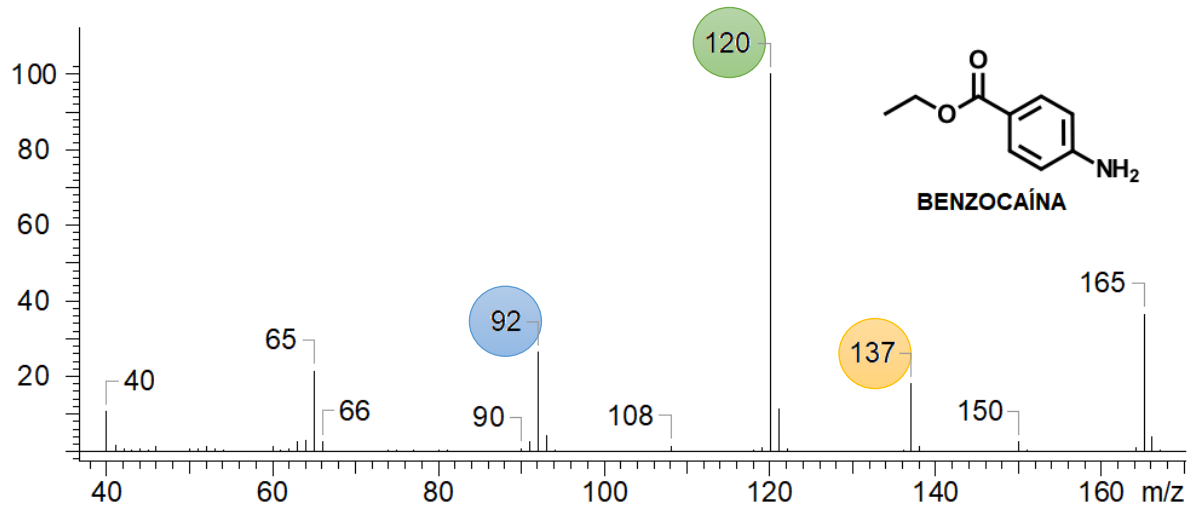
**Figura 45.** Principais fragmentos da lidocaína.



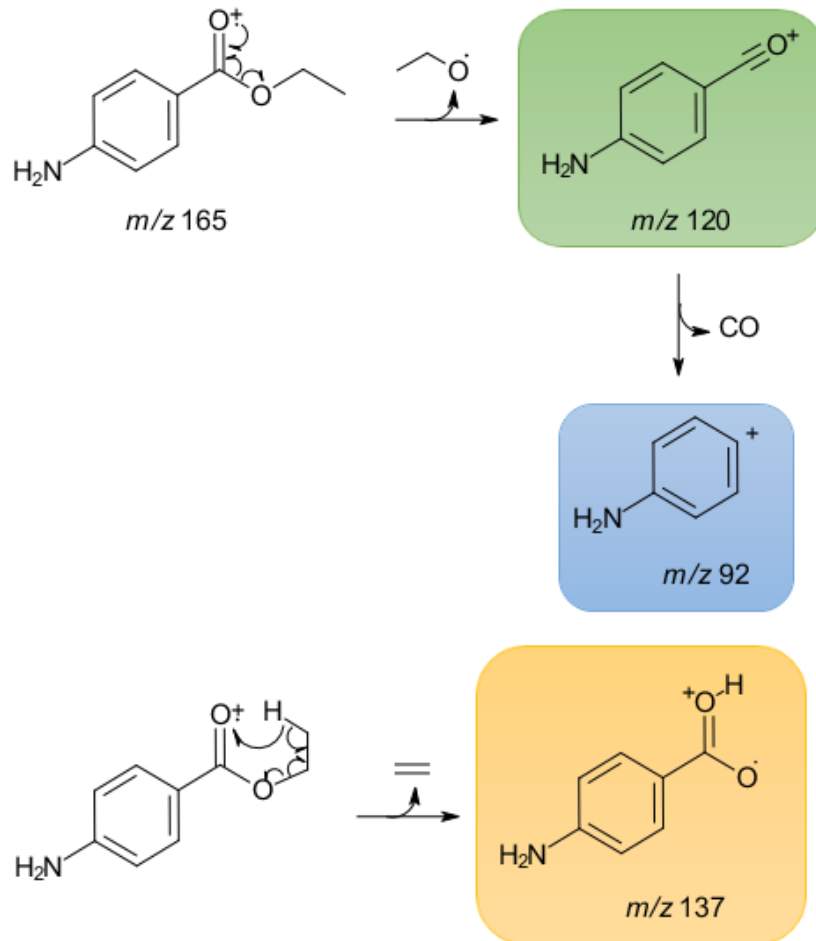
**Figura 46.** Espectro de Massa obtido para o padrão de fenacetina.



**Figura 47.** Principais fragmentos da fenacetina.



**Figura 48.** Espectro de Massa obtido para o padrão de benzocaína.



**Figura 49.** Principais fragmentos da benzocaína (adaptado de CASTRO NETO, 2016).



O teor de cocaína e os percentuais dos principais adulterantes encontrados em cada amostra (cafeína, lidocaína e fenacetina), bem como seus desvios-padrão, encontram-se descritos na Tabela 6. As amostras que apresentaram outros adulterantes (assinaladas com \*), que só foram identificados, mas não quantificados por falta de padrões, encontram-se listados na Tabela 7.

**Tabela 6.** Percentuais de cocaína e dos principais adulterantes encontrados nas amostras.

Código	Tipo	Facção	Cocaína	Cafeína	Lidocaína	Fenacetina	Benzocaína
01	Pó	n/i	7,88 ± 0,18	-----	-----	-----	-----
02	Pó	n/i	12,77 ± 1,82	-----	-----	-----	-----
03	Pó	n/i	6,99 ± 0,11	18,70 ± 0,94	-----	-----	-----
04	Pó	n/i	4,60 ± 0,51	15,80 ± 2,52	-----	-----	-----
05	Pó	B	6,39 ± 3,84	11,65 ± 0,65	-----	-----	-----
06	Pó	A	8,43 ± 0,49	13,87 ± 0,90	6,38 ± 0,10	-----	-----
07	Pó	n/i	4,51 ± 0,22	14,16 ± 2,28	4,93 ± 0,28	-----	-----
08	Pó	A	4,60 ± 0,16	12,74 ± 0,41	-----	-----	-----
09	Pó	A	7,41 ± 0,67	16,25 ± 1,22	7,15 ± 1,05	-----	-----
10	Crack	n/i	26,49 ± 1,34	-----	-----	43,64 ± 3,28	-----
11	Pó	n/i	17,02 ± 0,42	-----	-----	-----	-----
12	Pó	n/i	1,90 ± 0,07	24,12 ± 0,53	1,03 ± 0,02	5,45 ± 0,18	-----
13	Crack	C	31,18 ± 0,68	-----	-----	37,29 ± 0,78	-----
14	Pó	n/i	17,04 ± 0,62	13,61 ± 0,60	6,13 ± 0,44	-----	-----
15	Pó	B	2,18 ± 0,11	4,94 ± 0,53	-----	-----	-----
16	Pó	n/i	7,27 ± 0,51	9,86 ± 0,13	-----	-----	-----
17	Crack	C	26,27 ± 0,96	11,98 ± 0,26	-----	48,59 ± 1,72	-----
18	Pó	C	9,24 ± 0,14	25,83 ± 0,51	-----	-----	-----
19	Pó	A	5,00 ± 0,22	8,59 ± 0,64	-----	-----	-----
20	Pó	n/i	4,12 ± 0,04	9,91 ± 0,20	-----	-----	-----
21	Pó	C	9,22 ± 0,22	13,3 ± 0,86	-----	-----	-----
22	Pó	n/i	5,89 ± 0,40	-----	17,57 ± 2,06	-----	-----
23	Pó	n/i	8,58 ± 0,73	22,32 ± 2,40	3,52 ± 0,22	-----	-----
24	Pó	A	11,11 ± 0,02	26,30 ± 2,69	-----	-----	-----
25	Pó	A	2,89 ± 0,10	6,38 ± 0,39	-----	-----	-----
26	Pó	A	6,56 ± 0,51	18,36 ± 2,06	-----	-----	-----
27	Pó	B	8,06 ± 0,12	17,89 ± 0,86	-----	-----	-----
28	Pó	A	11,49 ± 0,92	24,54 ± 2,44	-----	-----	-----
29	Crack	A	13,09 ± 1,01	25,26 ± 3,41	-----	57,51 ± 6,37	-----
30	Pó	A	6,56 ± 0,02	17,77 ± 0,27	-----	-----	-----
31	Crack	n/i	20,92 ± 1,58	14,91 ± 0,79	-----	32,64 ± 1,84	-----

<b>Código</b>	<b>Tipo</b>	<b>Facção</b>	<b>Cocaína</b>	<b>Cafeína</b>	<b>Lidocaína</b>	<b>Fenacetina</b>	<b>Benzocaína</b>
<b>32</b>	Crack	B	36,31 ± 1,02	-----	-----	12,21 ± 0,88	-----
<b>33</b>	Pó	A	9,71 ± 0,43	24,14 ± 0,25	-----	-----	-----
<b>34</b>	Pó	B	8,68 ± 0,39	24,49 ± 2,49	-----	-----	-----
<b>35</b>	Crack	B	30,26 ± 1,97	-----	-----	13,63 ± 2,34	-----
<b>36</b>	Pó	B	11,69 ± 0,77	14,79 ± 0,93	2,02 ± 0,21	-----	-----
<b>37</b>	Pó	A	8,74 ± 0,12	26,56 ± 0,72	-----	-----	-----
<b>38</b>	Pó	A	4,68 ± 0,04	0,37 ± 0,19	-----	4,08 ± 0,27	-----
<b>39</b>	Pó	n/i	9,57 ± 0,31	29,13 ± 1,25	-----	-----	-----
<b>40</b>	Pó	B	5,81 ± 0,28	13,42 ± 0,20	-----	-----	-----
<b>41</b>	Pó	B	7,82 ± 0,84	16,63 ± 0,38	-----	-----	-----
<b>42</b>	Crack	B	36,26 ± 1,01	-----	-----	9,95 ± 0,56	-----
<b>43</b>	Pó	A	6,08 ± 0,15	17,64 ± 1,17	-----	-----	-----
<b>44</b>	Pó	B	6,79 ± 0,18	9,96 ± 0,32	-----	-----	-----
<b>45</b>	Pó	A	11,50 ± 0,04	19,21 ± 0,79	-----	-----	-----
<b>46</b>	Pó	A	7,84 ± 0,14	6,62 ± 0,88	-----	-----	-----
<b>47</b>	Pó	C	12,93 ± 0,08	19,95 ± 0,35	-----	-----	-----
<b>48</b>	Pó	B	6,44 ± 0,11	13,04 ± 0,84	-----	-----	-----
<b>49</b>	Pó	A	7,91 ± 0,35	14,94 ± 0,28	-----	-----	-----
<b>50</b>	Pó	B	9,48 ± 0,39	15,76 ± 0,59	-----	-----	-----
<b>51</b>	Pó	B	4,41 ± 0,12	21,96 ± 2,82	-----	-----	-----
<b>52</b>	Pó	B	8,12 ± 0,01	12,43 ± 0,25	0,97 ± 0,02	-----	-----
<b>53</b>	Pó	B	8,42 ± 0,23	16,63 ± 0,97	-----	-----	-----
<b>54</b>	Pó	C	6,62 ± 0,34	11,19 ± 0,41	-----	-----	-----
<b>55</b>	Crack	C	31,27 ± 0,84	-----	-----	3,98 ± 0,07	-----
<b>56</b>	Pó	A	4,87 ± 0,13	4,96 ± 0,24	1,68 ± 0,11	-----	-----
<b>57</b>	Pó	A	4,37 ± 0,44	14,86 ± 1,61	-----	-----	-----
<b>58</b>	Pó	C	13,03 ± 0,30	27,92 ± 0,90	-----	-----	-----
<b>59</b>	Pó	C	10,03 ± 0,93	19,65 ± 2,11	-----	-----	-----
<b>60</b>	Pó	n/i	6,97 ± 0,29	16,19 ± 0,03	5,07 ± 0,33	-----	-----
<b>61</b>	Pó	n/i	17,42 ± 0,50	18,93 ± 0,84	12,95 ± 0,59	5,82 ± 0,11	-----
<b>62</b>	Pó	C	7,41 ± 0,28	-----	-----	20,47 ± 0,43	-----
<b>63</b>	Pó	A	8,35 ± 0,04	15,58 ± 0,31	-----	-----	-----
<b>64</b>	Pó	A	5,13 ± 0,33	9,12 ± 1,26	-----	-----	-----
<b>65</b>	Crack	A	23,54 ± 1,52	-----	-----	23,98 ± 1,60	-----
<b>66</b>	Pó	A	8,66 ± 0,60	14,66 ± 1,05	-----	-----	-----
<b>* 67</b>	Pó	B	-----	4,09 ± 0,50	-----	5,55 ± 0,67	0,67 ± 0,02
<b>68</b>	Pó	A	6,51 ± 0,77	17,72 ± 0,85	-----	-----	-----
<b>69</b>	Pó	n/i	9,30 ± 0,01	19,07 ± 0,35	-----	-----	-----
<b>* 70</b>	Pó	n/i	7,32 ± 0,09	4,67 ± 0,27	0,72 ± 0,07	-----	-----
<b>71</b>	Pó	A	6,05 ± 1,31	21,20 ± 0,42	-----	-----	-----

<b>Código</b>	<b>Tipo</b>	<b>Facção</b>	<b>Cocaína</b>	<b>Cafeína</b>	<b>Lidocaína</b>	<b>Fenacetina</b>	<b>Benzocaína</b>
<b>72</b>	Crack	B	70,02 ± 1,34	-----	-----	-----	-----
<b>73</b>	Pó	B	12,06 ± 0,31	28,37 ± 0,87	-----	-----	-----
<b>74</b>	Pó	C	12,53 ± 0,12	19,73 ± 0,63	-----	-----	-----
<b>75</b>	Pó	n/i	8,38 ± 0,13	22,46 ± 0,28	-----	-----	-----
<b>* 76</b>	Pó	n/i	2,65 ± 0,09	2,39 ± 0,34	-----	5,04 ± 0,27	0,88 ± 0,00
<b>77</b>	Pó	n/i	4,73 ± 0,30	6,98 ± 0,19	-----	-----	-----
<b>78</b>	Pó	A	2,99 ± 0,44	9,31 ± 0,36	-----	-----	-----
<b>79</b>	Pó	n/i	5,32 ± 0,73	0,89 ± 0,47	4,40 ± 0,02	-----	-----
<b>80</b>	Pó	A	4,52 ± 0,41	9,04 ± 0,16	-----	-----	-----
<b>81</b>	Pó	A	3,20 ± 0,14	7,87 ± 1,63	-----	-----	-----
<b>82</b>	Pó	A	3,23 ± 0,09	11,71 ± 1,36	-----	-----	-----
<b>83</b>	Pó	A	3,82 ± 0,66	6,99 ± 0,02	-----	-----	-----
<b>84</b>	Pó	A	5,29 ± 0,01	12,04 ± 0,03	-----	-----	-----
<b>85</b>	Pó	B	2,96 ± 0,02	15,40 ± 0,45	-----	10,55 ± 0,40	-----
<b>86</b>	Pó	A	10,68 ± 0,26	19,80 ± 0,73	-----	-----	-----
<b>87</b>	Pó	n/i	12,92 ± 0,72	26,01 ± 0,82	-----	13,37 ± 0,33	-----
<b>88</b>	Pó	C	9,50 ± 1,74	16,71 ± 0,45	1,72 ± 0,01	-----	-----
<b>89</b>	Pó	B	8,35 ± 0,63	16,63 ± 1,49	-----	-----	-----
<b>90</b>	Pó	C	10,63 ± 0,3	21,19 ± 1,24	-----	-----	-----
<b>91</b>	Pó	C	7,31 ± 0,12	14,92 ± 0,16	-----	-----	-----
<b>92</b>	Crack	C	31,80 ± 0,90	-----	-----	32,89 ± 0,98	-----
<b>93</b>	Pó	C	6,26 ± 0,03	19,58 ± 0,16	-----	-----	-----
<b>94</b>	Pó	B	13,73 ± 0,24	-----	-----	12,90 ± 0,42	-----
<b>95</b>	Pó	B	6,62 ± 0,37	15,39 ± 1,35	-----	-----	-----
<b>96</b>	Pó	n/i	6,11 ± 0,01	10,70 ± 0,40	-----	-----	-----
<b>97</b>	Pó	B	6,85 ± 0,15	12,29 ± 0,71	-----	-----	-----
<b>98</b>	Pó	A	8,27 ± 0,34	7,06 ± 0,27	-----	-----	-----
<b>99</b>	Pó	A	7,03 ± 0,07	7,57 ± 0,24	-----	-----	-----
<b>100</b>	Pó	A	7,08 ± 0,10	10,31 ± 0,56	-----	-----	-----
<b>101</b>	Pó	A	5,54 ± 0,29	7,33 ± 0,90	-----	-----	-----
<b>102</b>	Pó	A	10,75 ± 0,19	22,43 ± 1,14	-----	-----	-----
<b>103</b>	Pó	A	2,66 ± 0,13	3,65 ± 0,23	0,74 ± 0,04	-----	-----
<b>104</b>	Pó	A	4,19 ± 0,17	3,20 ± 0,49	-----	-----	-----
<b>105</b>	Pó	A	4,02 ± 0,07	3,61 ± 0,09	-----	-----	-----
<b>106</b>	Pó	n/i	7,90 ± 0,40	8,85 ± 0,62	1,14 ± 0,12	-----	-----
<b>107</b>	Pó	B	7,62 ± 0,04	10,81 ± 0,31	1,75 ± 0,06	-----	-----
<b>108</b>	Pó	A	2,57 ± 0,10	4,01 ± 0,62	-----	-----	-----
<b>109</b>	Pó	n/i	7,10 ± 0,02	12,32 ± 0,15	-----	-----	-----
<b>110</b>	Pó	n/i	9,42 ± 0,50	19,12 ± 0,61	-----	3,15 ± 0,04	-----
<b>111</b>	Pó	B	6,70 ± 0,20	13,12 ± 0,78	-----	-----	-----

Código	Tipo	Facção	Cocaína	Cafeína	Lidocaína	Fenacetina	Benzocaína
112	Crack	A	9,64 ± 0,07	-----	-----	17,79 ± 0,45	-----
113	Pó	B	4,96 ± 0,18	8,26 ± 0,62	7,94 ± 0,48	-----	-----
114	Pó	n/i	2,87 ± 0,31	0,88 ± 0,22	-----	5,39 ± 0,91	-----
115	Pó	B	-----	-----	-----	-----	-----

**Tabela 7.** Amostras que apresentavam outros adulterantes.

Código	Tipo	Cocaína (%)	Adulterantes quantificados	Outros adulterantes*
67	Pó	-----	Cafeína e fenacetina	Paracetamol e clorfeniramina
70	Pó	7,32 ± 0,09	Cafeína e lidocaína	Tetracaína
76	Pó	2,65 ± 0,09	Cafeína e fenacetina	Procaína

\*Identificação pelo EM e comparação com a biblioteca NIST 08

As drogas de abuso de origem vegetal, como por exemplo a cocaína, apresentam-se usualmente como uma mistura de constituintes químicos e seus efeitos em geral são em função de todos os componentes, não somente da substância principal (BRUNI *et al.*, 2012). Nos locais clandestinos destinados à fabricação dessas drogas não há uma padronização de produção e nem das substâncias que são acrescentadas. Porém, existe uma variedade de substâncias e de proporções entre esses componentes que são acrescentados à droga em questão, como foi observado nas Tabelas 6 e 7.

### 5.3. Perfil de adulteração das amostras de pó e crack

Os adulterantes são adicionados à cocaína com o intuito de simular os efeitos da droga e, visando lucro, são adicionadas substâncias com ações farmacológicas que apresentem menor valor comercial do que o custo na produção da droga.

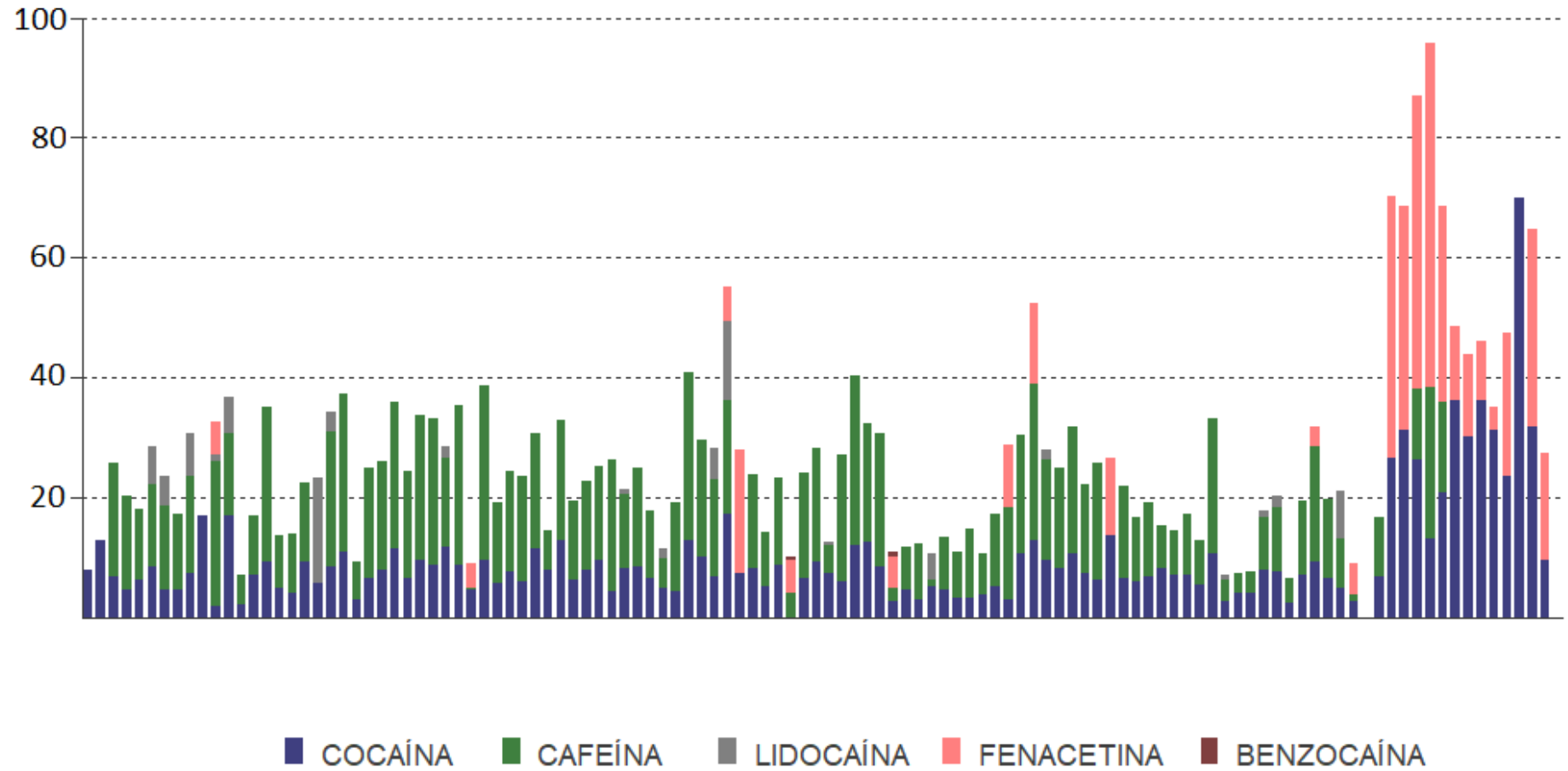
Os percentuais médios e a faixa de concentração de cocaína e dos adulterantes mais frequentemente encontrados nas amostras de pó e crack (cafeína, lidocaína e fenacetina) se encontram relacionados na Tabela 8, onde notam-se diferenças consideráveis na composição entre as duas formas da cocaína, enquanto a Tabela 9 apresenta o percentual de amostras de pó e crack que apresentaram esses adulterantes. A Figura 50 mostra o percentual de cocaína e de cada adulterante presente nas amostras, estando estas classificadas por tipo (pó e crack) e apresentadas em sequência numérica crescente.

**Tabela 8.** Percentuais médios, mínimos e máximos e principal propriedade farmacológica da cocaína e dos adulterantes.

	MÉDIA (%) ± D.P.		FAIXA (% MÍN – % MÁX)		PROPRIEDADE FARMACOLÓGICA
	PÓ	CRACK	PÓ	CRACK	
<b>COCAÍNA</b>	7,31 ± 3,39	29,77 ± 14,54	0,00 – 17,42	9,64 – 70,02	Estimulante psicoativo
<b>CAFEÍNA</b>	13,27 ± 7,62	4,01 ± 8,14	0,00 – 29,13	0,00 – 25,26	Estimulante psicoativo
<b>LIDOCAÍNA</b>	0,86 ± 2,62	-----	0,00 – 17,57	-----	Anestésico local
<b>FENACETINA</b>	0,90 ± 3,10	25,70 ± 17,94	0,00 – 20,47	0,00 – 57,51	Analgésico

**Tabela 9.** Percentual de amostras de pó e crack que apresentaram os principais adulterantes.

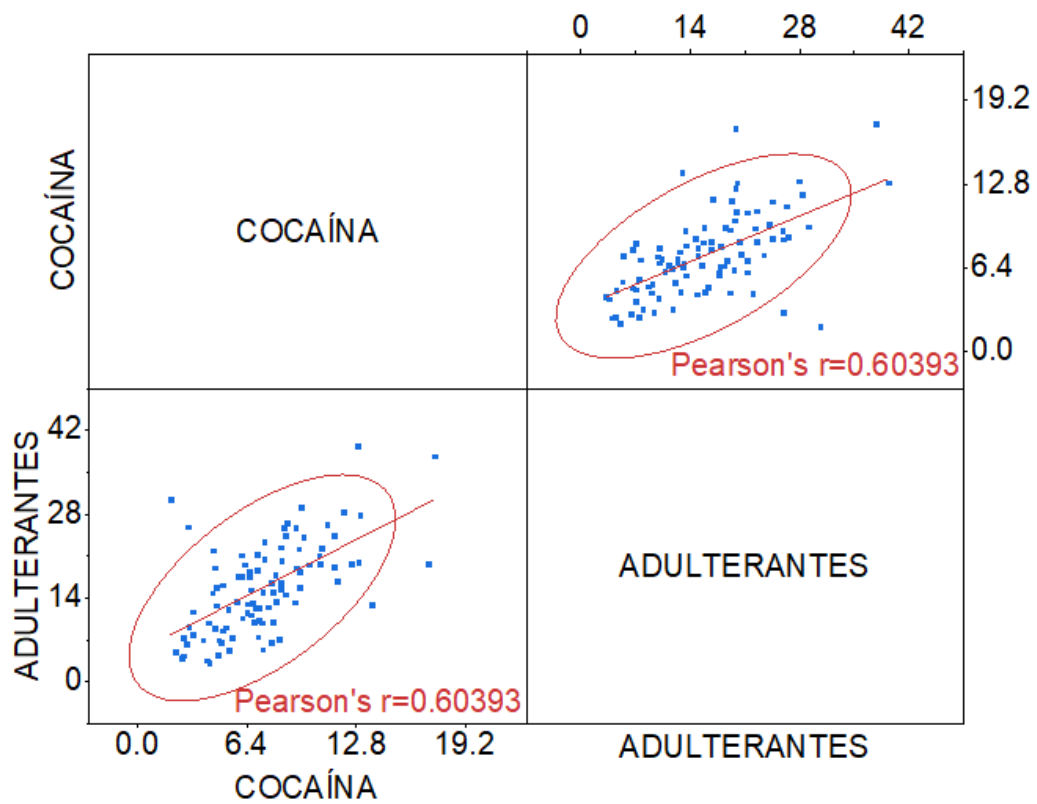
	PERCENTUAL DE AMOSTRAS ADULTERADAS	
	PÓ	CRACK
<b>CAFEÍNA</b>	93%	3,9%
<b>LIDOCAÍNA</b>	19%	-----
<b>FENACETINA</b>	11%	92%



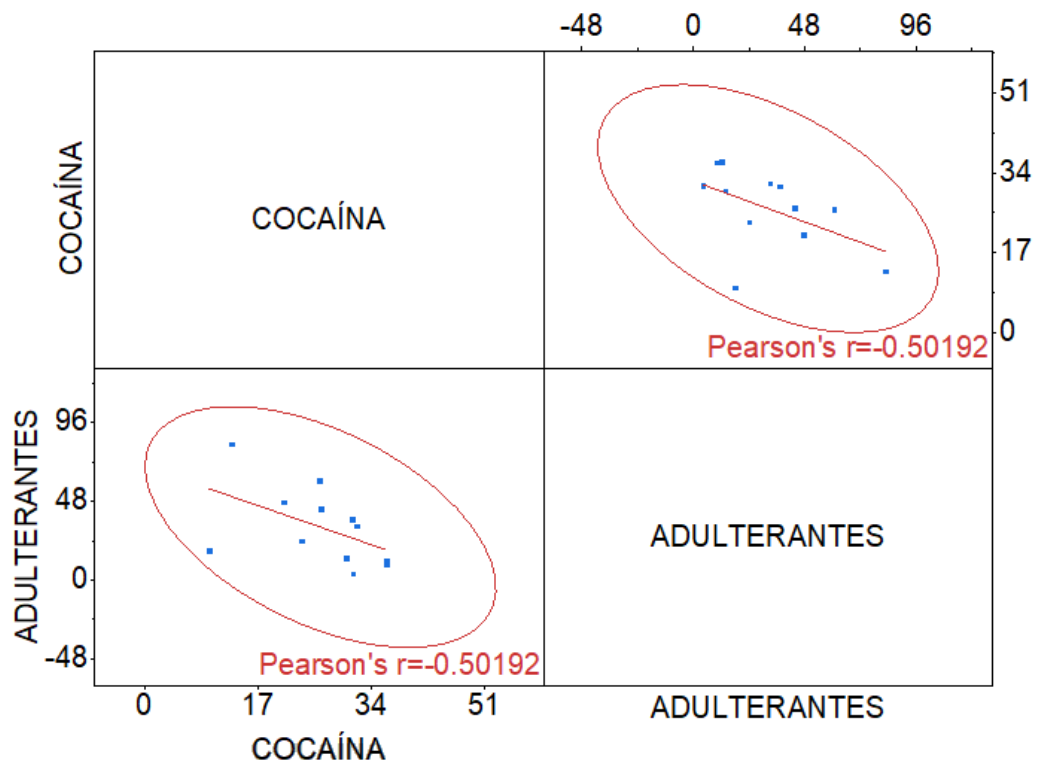
**Figura 50.** Percentual de cocaína e de cada adulterante presente nas amostras, estando estas classificadas por tipo (pó e crack) e apresentadas em sequência numérica crescente.

Em geral, os teores de cocaína encontrados nas amostras de *crack* foram consideravelmente superiores do que nas amostras de pó, apresentando um percentual médio de  $29,77\% \pm 14,54$  nas amostras de *crack* e de  $7,31\% \pm 3,39$  nas amostras de pó. Todas as amostras de *crack* apresentaram cocaína na composição, enquanto em duas amostras de pó a cocaína não foi identificada (amostras 67 e 115).

Considerando as amostras de pó que se encontravam adulteradas, houve uma correlação positiva moderada do total de adulterantes com o teor de cocaína (Figura 51). O contrário ocorreu com as amostras de *crack*, onde foi observada correlação negativa moderada (Figura 52).



**Figura 51.** Matriz de correlação entre o percentual de adulterantes e o percentual de cocaína nas amostras de pó adulteradas.



**Figura 52.** Matriz de correlação entre o percentual de adulterantes e o percentual de cocaína nas amostras de crack adulteradas.

O *crack* é normalmente adulterado durante o processo de refino, já que a forma de pequenas pedras do produto final dificulta a adulteração posterior. Neste caso ocorreu o previsto, a incorporação de adulterantes durante o refino diminuiu o percentual relativo do teor de cocaína no produto final.

A cafeína foi o principal adulterante observado nas amostras de pó, sendo identificada em 93% das amostras e apresentando média de  $14,35\% \pm 6,91$  nas amostras adulteradas, aproximadamente o dobro do percentual médio de cocaína nessas amostras ( $7,24\% \pm 3,09$ ). A correlação entre o teor de cocaína e o teor de cafeína nas amostras de pó adulteradas foi de 0,61 ( $r$ ),  $p < 0,05$ . Como a cafeína é um pó de baixo custo e apresenta ação sinérgica com a cocaína, cujo efeito é potencializado quando essas substâncias estão associadas (COSTA *et al*, 2016), é possível que a cafeína seja geralmente adicionada de forma proporcional à quantidade de cocaína durante o processo de adulteração e diluição, justificando a correlação positiva moderada com o percentual de cocaína.

Diversas pesquisas indicam uma forte interação farmacológica entre a cocaína e a cafeína. Quando essas substâncias se encontram associadas, há a potencialização do efeito da droga e o aumento do tempo de duração do estímulo da cocaína (HARLAND *et al*, 1989;



GALVIN *et al*, 1990). Estudos em ratos mostraram que a combinação de cocaína com cafeína acarreta no aumento da toxicidade da droga, no índice de convulsões e de mortes (DERLET *et al*, 1992). A cafeína é encontrada em diversos medicamentos e também facilmente obtida em lojas de suplementos alimentares na forma de cápsulas, onde cada cápsula possui em média de 200 a 500 mg de cafeína. A facilidade no acesso da cafeína e a interação farmacológica da cafeína com a cocaína são provavelmente os principais motivos pelo alto índice de amostras de cocaína (pó) serem adulteradas com cafeína.

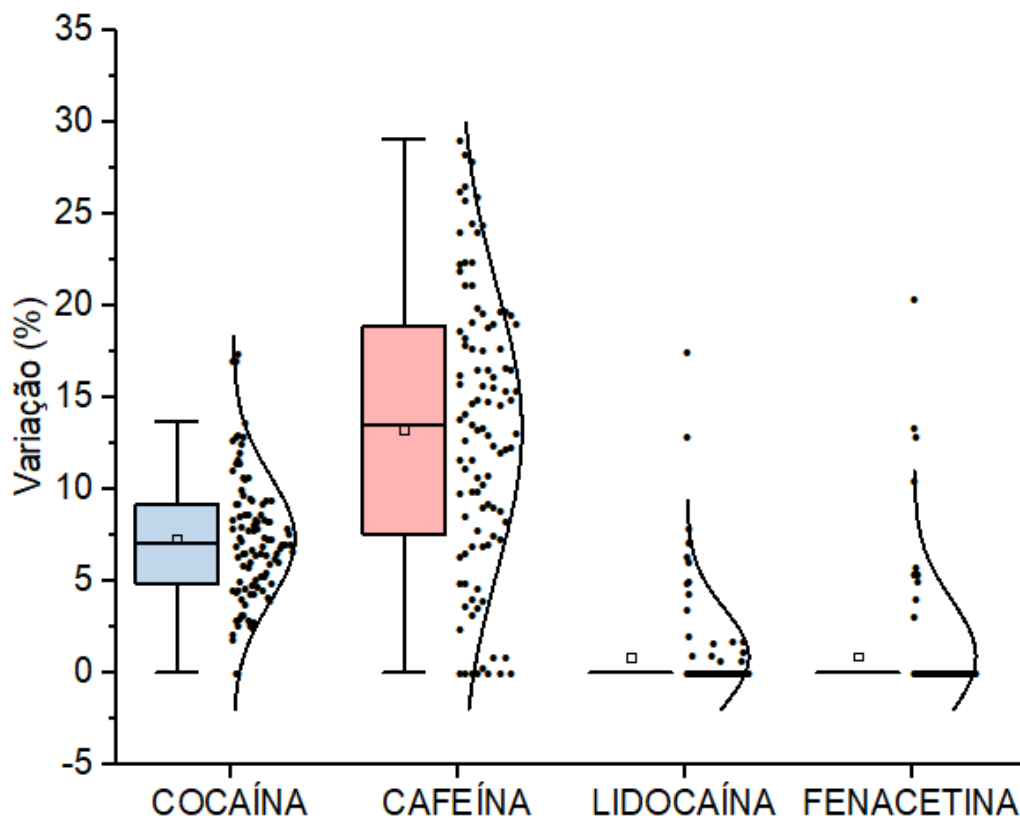
O segundo adulterante mais frequente nas amostras de pó foi a lidocaína, identificada em 19% das amostras de pó e ausente nas amostras de *crack*. Como a lidocaína é encontrada com mais frequência na forma de cloridrato, não podendo ser volatilizada, a adulteração do *crack* com lidocaína torna-se inadequada, já que sobraria sólido residual após a combustão das pedras. Ainda que na forma de base livre, a lidocaína não seria um adulterante adequado para o *crack* já que apresenta ação anestésica quando inalada (GROEBEN *et al*, 2000), gerando um possível efeito indesejado aos usuários. Além de ser um adulterante menos frequente que a cafeína, sua concentração nas amostras de pó foi baixa na maior parte das amostras. Mais de 80% das amostras não apresentava lidocaína ou apresentava baixa concentração (de até 2,5%).

A fenacetina foi identificada em 92% das amostras de *crack* (apenas uma não se encontrava adulterada com fenacetina), e 58% dessas amostras apresentaram percentual de fenacetina superior a 20%. A adulteração com fenacetina não foi comum nas amostras de pó, onde apenas 12% apresentavam o adulterante. A fenacetina é normalmente comercializada na forma de base livre, podendo ser volatilizada junto com a cocaína durante o consumo, tornando mais apropriado seu uso como adulterante no *crack*.

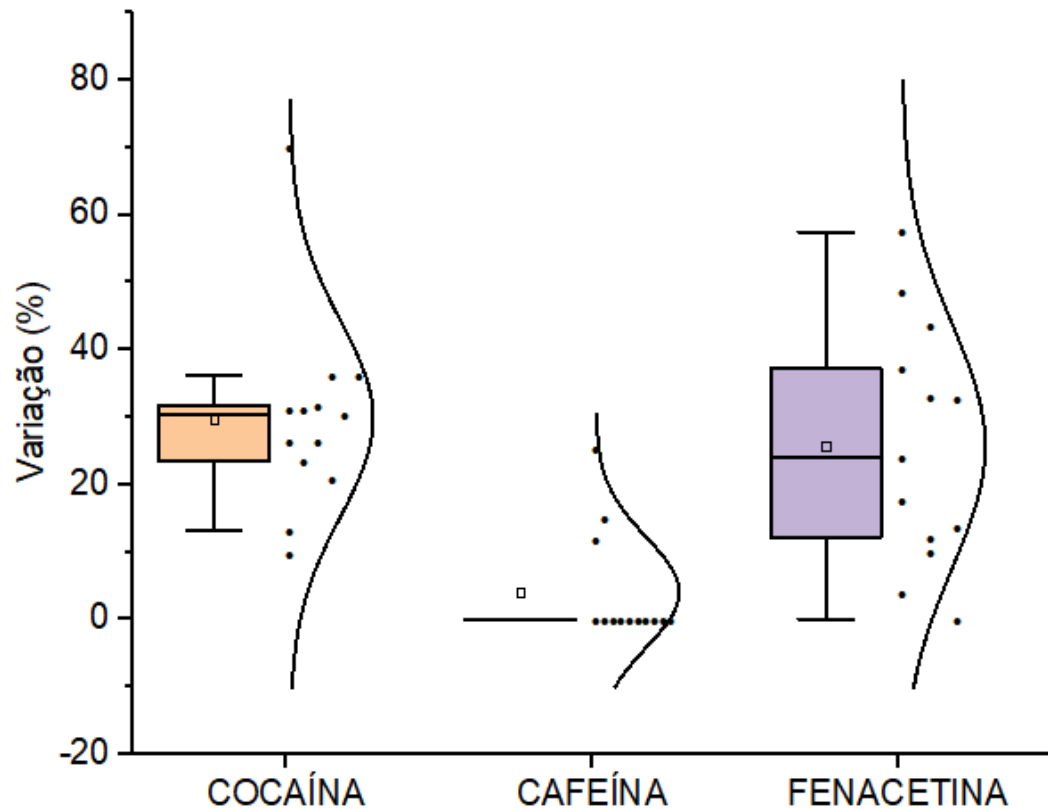
De acordo com um estudo realizado por Shehab (2014) verificou-se, por aparatos simuladores de fumo associados às técnicas cromatográficas, que aproximadamente 37% da cocaína e 47% da fenacetina fumada atingem os pulmões, respectivamente, sendo o percentual restante perdido ou degradado. Neste trabalho, a massa de *crack* por envelope (normalmente como é comercializada) variou entre 100 a 660 mg. A amostra 29, que apresentou 57,51% de fenacetina (percentual máximo observado nas amostras), apresentaria então 287,55 mg de fenacetina em 500 mg de amostra. Portanto, o consumo de duas embalagens de 500 mg da referida amostra resultaria em 270,3 mg de fenacetina atingindo diretamente os pulmões, ultrapassando assim a dose tóxica de fenacetina por consumo oral (258 mg) considerando uma pessoa de 60 kg (WITMER *et al*, 1991; BRUNT *et al*, 2009). Não há estudos sobre a toxicidade da fenacetina consumida na forma fumada e, geralmente,

os pulmões apresentam boa capacidade de absorção em virtude da extensa superfície do tecido pulmonar. Além da fenacetina, a amostra 29 apresentou 25,26% de cafeína, conhecida por sua ação sinérgica e potencializadora dos efeitos e da toxicidade da cocaína (HARLAND *et al*, 1989; GALVIN *et al*, 1990; DERLET *et al*, 1992). Dessa forma, observou-se que não só as elevadas doses de cocaína presentes nas amostras de *crack* apresentam risco ao usuário, mas também os adulterantes que são indiscriminadamente adicionados.

Através dos diagramas de caixa (*box plots*) observa-se as diferenças no perfil de distribuição do teor de cocaína e adulterantes nas amostras de pó (Figura 53) e *crack* (Figura 54), podendo-se visualizar a alta frequência de amostras de pó adulteradas com cafeína e a alta frequência de amostras de *crack* adulteradas com fenacetina, bem como a maior concentração de cocaína nas amostras de *crack* comparado às amostras de pó.

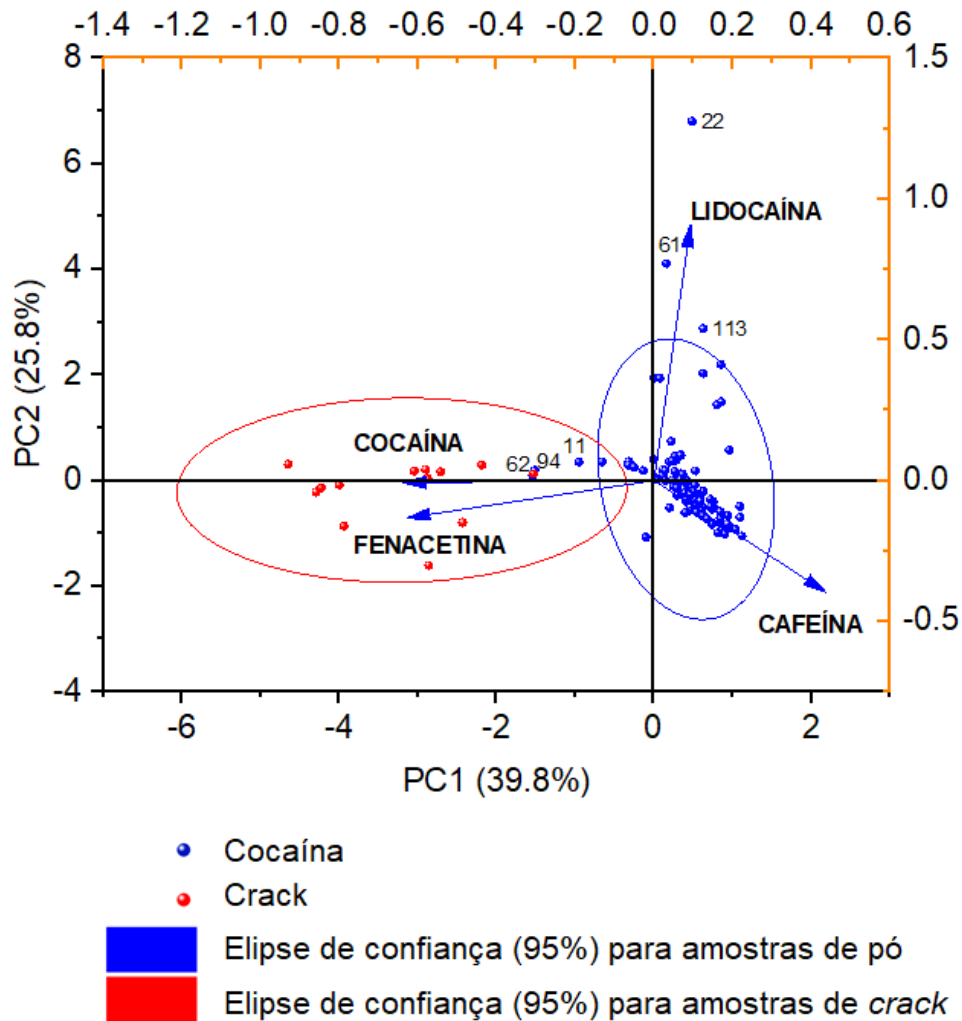


**Figura 53.** Diagrama de caixa (*box plot*) mostrando a distribuição das amostras quanto ao teor de cocaína e de adulterantes nas amostras de pó.



**Figura 54.** Diagrama de caixa (*box plot*) mostrando a distribuição das amostras quanto ao teor de cocaína e de adulterantes nas amostras de *crack*.

A Análise de Componentes Principais (ACP, Figura 55) mostrou a discriminação das amostras de pó e *crack* através dos dados de quantificação da cocaína e dos principais adulterantes (cafeína, lidocaína e fenacetina), ratificando pelo gráfico de *loadings* as diferenças observadas nos diagramas de caixa. A cafeína apresentou a maior influência no agrupamento das amostras de pó, enquanto os teores de cocaína e de fenacetina apresentaram maior influência no agrupamento das amostras de *crack*.



**Figura 55.** Gráfico de *Scores e Loadings* (ACP) com os dados de cocaína e adulterantes.

Em um trabalho realizado por Magalhães e colaboradores (2013) foram analisadas 31 amostras de pó apreendidas nos estados do Amazonas e Minas Gerais entre 2008 e 2010. Foi observada maior pureza nas amostras apreendidas no Amazonas (15,4 a 97,8% de cocaína) em comparação com as amostras apreendidas em Minas Gerais (6,4 a 75,3% de cocaína). As amostras apreendidas no Amazonas não apresentavam nenhum tipo de adulterante, enquanto 76,2% das amostras apreendidas em Minas Gerais encontravam-se adulteradas. De acordo com o autor, a maior pureza das amostras apreendidas no Amazonas está possivelmente relacionada à menor facilidade de se obter os adulterantes e à um menor número de laboratórios clandestinos comparado ao estado de Minas Gerais. No entanto, a proximidade do estado do Amazonas com a Colômbia, um dos três principais produtores de cocaína, pode ter também contribuído para a maior pureza das amostras apreendidas nessa região.

Em um estudo realizado por Lapachinske *et al* (2015) foram analisadas 54 amostras de cocaína (não identificadas quanto ao tipo) apreendidas pela Polícia Federal no Aeroporto

Internacional de São Paulo, no ano de 2011. Não foi verificada adulteração com substâncias farmacológicas em 29,6% das amostras, enquanto no presente trabalho apenas 4,3% (quatro amostras de cocaína e uma de *crack*) não apresentavam adulterantes. Os principais adulterantes encontrados foram levamisol (em 54% das amostras), lidocaína (em 16,4% das amostras) e fenacetina (em 9,1% das amostras). O teor de cocaína nas amostras analisadas por Lapachinske *et al* (2015) variou entre 16,5% a 91,4%, enquanto no presente trabalho a variação do teor de cocaína, incluindo as amostras de pó e *crack*, foi de 0 a 70,02%, faixa consideravelmente inferior. Todas as amostras analisadas por Lapachinske *et al* (2015) encontravam-se associadas ao tráfico internacional e foram apreendidas no momento em que deixariam o país, o que pode explicar a maior pureza dessas amostras, já que a cocaína comercializada nas ruas costumam sofrer adulterações e diluições sucessivas a fim de aumentar o rendimento. As amostras apreendidas apresentavam destino à países da Europa (Espanha, Reino Unido, França e Portugal) e Ásia (China, Índia, Malásia e Tailândia), os quais foram relatados pela UNODC (2018) como principais destinos das drogas que transitam pelo Brasil direcionadas ao tráfico internacional.

Souza (2014) analisou 512 amostras de cocaína (pó) apreendidas no estado do Espírito Santo, entre 2008 a 2012, sendo observados os mesmos adulterantes (cafeína, lidocaína e fenacetina) sendo a fenacetina apenas encontrada em amostras apreendidas em 2012, indicando a possibilidade de ser um adulterante mais recentemente utilizado no Espírito Santo.

Castro Neto (2016) analisou 170 amostras de *crack* apreendidas no estado de Pernambuco entre 2001 a 2011, sendo verificada concentração média de cocaína de 46,24%. O adulterante mais frequente nas amostras foi a fenacetina, presente em 73% das amostras em concentração média de 43,86%, próximo a média observada para o teor de cocaína. No presente trabalho o percentual médio de cocaína e fenacetina foi inferior ( $29,77 \pm 14,54$  de cocaína e  $25,70 \pm 17,94$  de fenacetina), embora a proporção de cocaína/fenacetina também tenha sido semelhante.

Em um estudo realizado por Maldaner *et al* (2016) foram analisadas 642 amostras de cocaína apreendidas pela Polícia Federal entre 2011 a 2014, nos estados do Acre, Bahia, Distrito Federal, Goiás e São Paulo. O percentual médio de cocaína foi de 44,5% para as amostras de pó e 66% para as amostras de *crack*. Já o percentual de amostras adulteradas foi de 77% para as amostras de pó e 57% para as amostras de *crack*. Os principais adulterantes nas amostras de pó foram a cafeína e a lidocaína, presentes em 58% e 37% das amostras e apresentando concentração média de 30,3% e 10,4%, respectivamente. Já as amostras de

*crack* foram majoritariamente adulteradas com fenacetina, onde 52% das amostras apresentaram o adulterante à concentração média de 15,2%. Outros adulterantes encontrados foram a benzocaína, aminopirina (antipirético e analgésico), levamisol (anti-helmíntico) e procaína.

O percentual de amostras adulteradas e o percentual do principal adulterante encontrado em amostras apreendidas em outros estados do Brasil, relativo às referências supracitadas, encontram-se na Tabela 10. Pode-se verificar o maior percentual de amostras adulteradas neste trabalho, assim como menor faixa e/ou média de cocaína. Os adulterantes mais frequentes nos outros trabalhos foram compatíveis com os observados neste trabalho (cafeína nas amostras de pó e fenacetina nas amostras de *crack*), exceto pelo trabalho de Lapachinske *et al* (2015), onde foram analisadas amostras envolvidas em tráfico internacional e o adulterante mais frequente foi o levamisol.

**Tabela 10.** Percentual de amostras adulteradas e principal adulterante encontrado em trabalhos publicados com amostras apreendidas em diferentes regiões do país e no presente trabalho.

Referência	Tipo / n° amostras	Estado	Época da apreensão	Percentual de cocaína	% amostras	Principal adulterante
MAGALHÃES <i>et al</i> , 2013	Pó (10)	Amazonas	2008 a 2010	<b>Faixa:</b> 15,4 a 97,8	Sem adulterantes	Cafeína
	Pó (21)	Minas Gerais		<b>Faixa:</b> 6,4 a 75,3		
LAPACHINSKE <i>et al</i> , 2015	n/i * (54)	São Paulo (aeroporto)	2011	<b>Faixa:</b> 16,5 a 91,4	70,4	Levamisol
CASTRO NETO, 2016	Crack (170)	Pernambuco	2001 a 2011	<b>Média:</b> 46,24	86,5	Fenacetina
MALDANER <i>et al</i> , 2016	Pó (65)	Acre, Bahia, Distrito	2011 a 2014	<b>Média:</b> 44,5	77	Cafeína
	Crack (411)	Federal, Goiás e São Paulo		<b>Média:</b> 66	57	Fenacetina
Este trabalho	Pó (102)	Rio de Janeiro	2016 a 2017	<b>Média:</b> 7,3	96,1	Cafeína
	Crack (13)			<b>Faixa:</b> 0 a 17,4		<b>Média:</b> 29,8
				<b>Faixa:</b> 9,6 a 70		

\* n/i: não informado

Um compêndio publicado pela Comissão Interamericana de Controle do Abuso de Drogas (CICAD, 2016), reuniu dados sobre adulteração em amostras de *crack*, sendo esses dados fornecidos pelas comissões nacionais de drogas de países da América Latina, sendo eles: Brasil, Argentina, Chile, Paraguai e Uruguai. A frequência de adulterantes encontrados nas amostras de *crack* nesses países encontra-se na Tabela 11. Pode ser observado que nas amostras apreendidas no Chile, Paraguai e Uruguai, assim como nas amostras apreendidas no Brasil, a fenacetina foi o adulterante mais frequente, estando de acordo com o observado no

presente trabalho. Já nas amostras apreendidas na Argentina a cafeína foi o principal adulterante.

**Tabela 11.** Principais adulterantes encontrados em amostras de *crack* em diferentes países da América Latina (CICAD, 2016).

<b>País</b>	<b>1° adulterante mais frequente</b>	<b>2° adulterante mais frequente</b>	<b>3° adulterante mais frequente</b>	<b>Época da apreensão</b>
<b>Brasil</b>	Fenacetina 54%	Aminopirina 11%	Cafeína 4%	2011 a 2014
<b>Argentina</b>	Cafeína 35,4%	Lidocaína 32,3%	Fenacetina 29,2%	2014 a 2015
<b>Chile</b>	Fenacetina 2,6%	Cafeína 2,4%	Lidocaína 0,1%	2009 a 2014
<b>Paraguai</b>	Fenacetina 13,3%	Paracetamol 8,2%	Lidocaína 7%	2009 a 2014
<b>Uruguai</b>	Fenacetina 76%	Cafeína 64%	Aminopirina 27%	2014 a 2015

Na maior parte dos trabalhos descritos, os principais adulterantes identificados nas amostras de pó também foram a cafeína e a lidocaína e o principal adulterante identificado nas amostras de *crack* também foi a fenacetina. No entanto, os resultados obtidos nesse trabalho indicaram menor pureza das amostras de pó e *crack* comparada a trabalhos de outras regiões do país.

#### **5.4. Perfil de adulteração por facção criminosa**

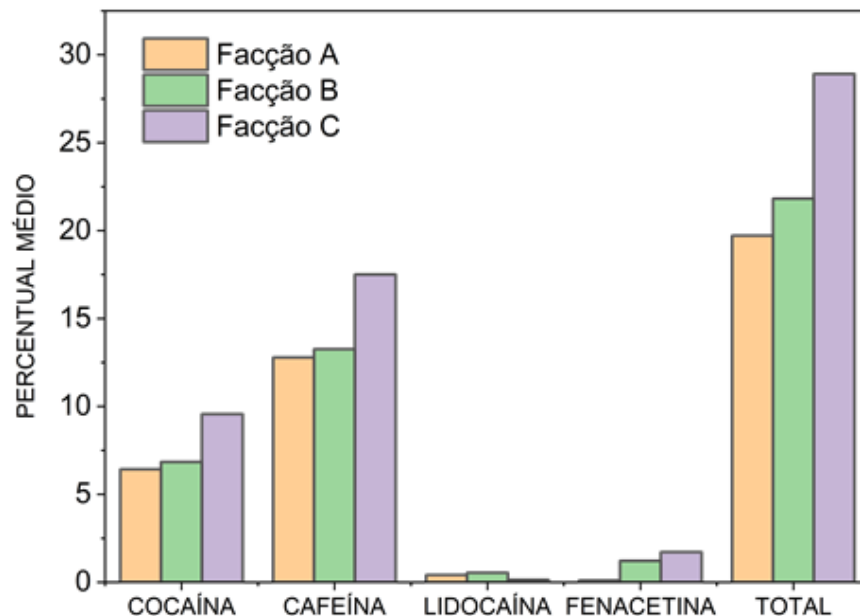
##### **5.4.1. Amostras de pó**

Ao comparar, separadamente, as médias do teor de cocaína e do total de adulterantes por facção criminosa (A, B e C), observou-se que estas foram superiores para as amostras de pó da facção C e inferiores para as amostras de pó da facção A, conforme pode-se observar na Tabela 12 e Figura 56.

**Tabela 12.** Percentual médio e desvio padrão do teor de cocaína e adulterantes por facção criminosa nas amostras de pó.

Facção	Média ± D.P.	Cocaína	Cafeína	Lidocaína	Fenacetina	Total	N
A	Média	6,42	12,78	0,41	0,10	19,71 %	39
	D.P.	2,63	7,02	1,53	0,65		
B	Média	6,84	13,25	0,53	1,21	21,82 %	24
	D.P.	3,36	6,77	1,67	3,45		
C	Média	9,56	17,50	0,14	1,71	28,91 %	12
	D.P.	2,39	7,28	0,50	5,91		

N: número de amostras.



**Figura 56.** Gráfico com os percentuais médios de cocaína e adulterantes, por facção criminosa, nas amostras de pó.

De modo a verificar se as diferenças de cocaína e de adulterantes entre as facções criminosas foram significativas ( $p < 0,05$ ) foi realizado o teste ANOVA e, rejeitada a hipótese de igualdade, foi realizado o teste *Tukey* para identificar a origem de variação.

Conforme mostrado na Tabela 13, houve diferença significativa entre as médias de cocaína de acordo com as facções criminosas ( $F: 5,675 > F_{\text{crítico}}: 3,124$ ,  $p = 0,005$ ), ou seja, pelo menos um grupo diferiu dos demais. No teste *Tukey* foram verificadas diferenças significativas (IC 95%) entre as médias das facções A e C ( $p = 0,004$ ) e B e C ( $p = 0,026$ ), não



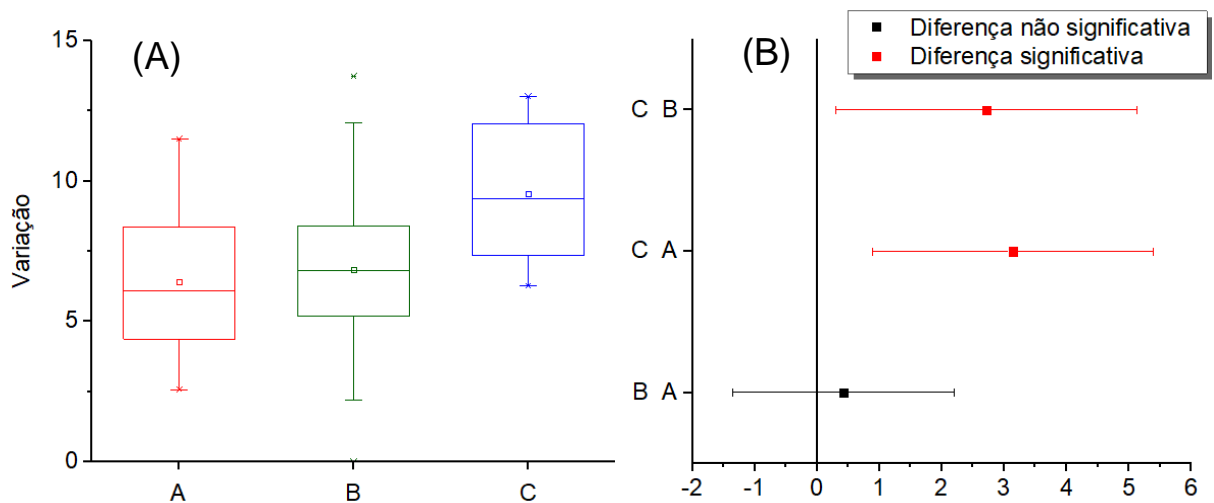
havendo diferença significativa no teor de cocaína entre as médias das facções A e B (Figura 57).

Quanto ao total de adulterantes, também foi verificado pelo teste ANOVA uma diferença significativa entre as médias de acordo com as facções criminosas ( $F: 4,022 > F_{\text{crítico}}: 3,124, p = 0,022$ ), conforme mostrado na Tabela 14. Por meio do teste *Tukey* verificou-se que a diferença residia entre as médias das facções A e C ( $p = 0,016$ ), não havendo diferença significativa (IC 95%) entre as demais facções (Figura 58).

**Tabela 13.** ANOVA com os percentuais de cocaína por facção criminosa (pó).

Fonte da variação	SQ	GL	QM	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	92,245	2	46,123	5,675	0,005	3,124
Dentro dos grupos	585,152	72	8,127			
Total	677,398	74				

SQ: soma dos quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio

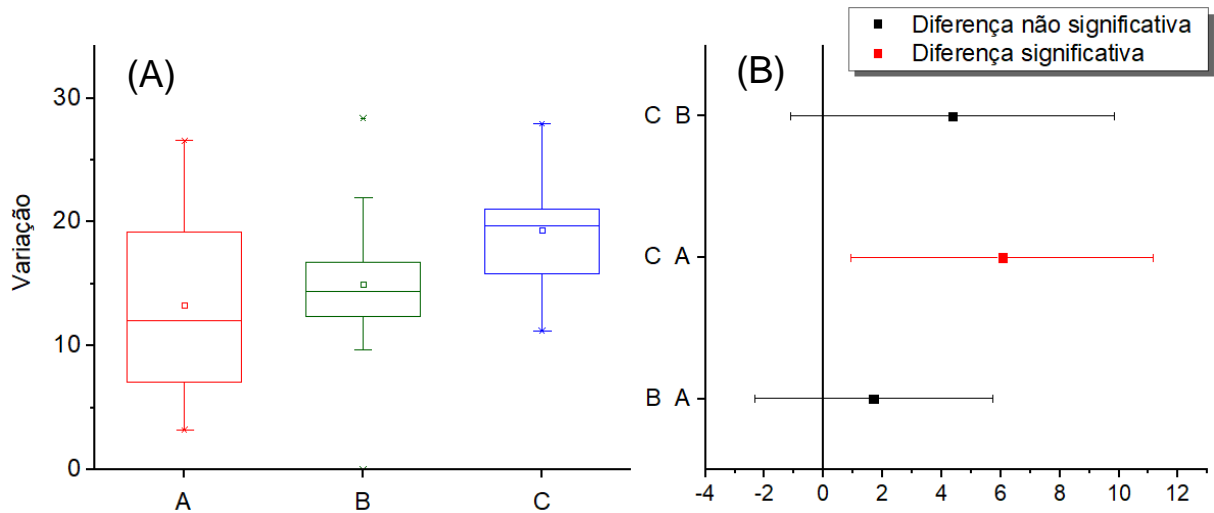


**Figura 57.** (A) Diagrama de caixa (*box plot*) comparando a variação da concentração de cocaína nas amostras de pó por facção criminosa. (B) Gráfico de diferença de médias (IC 95%).

**Tabela 14.** ANOVA com os percentuais de adulterantes totais por facção criminosa (pó).

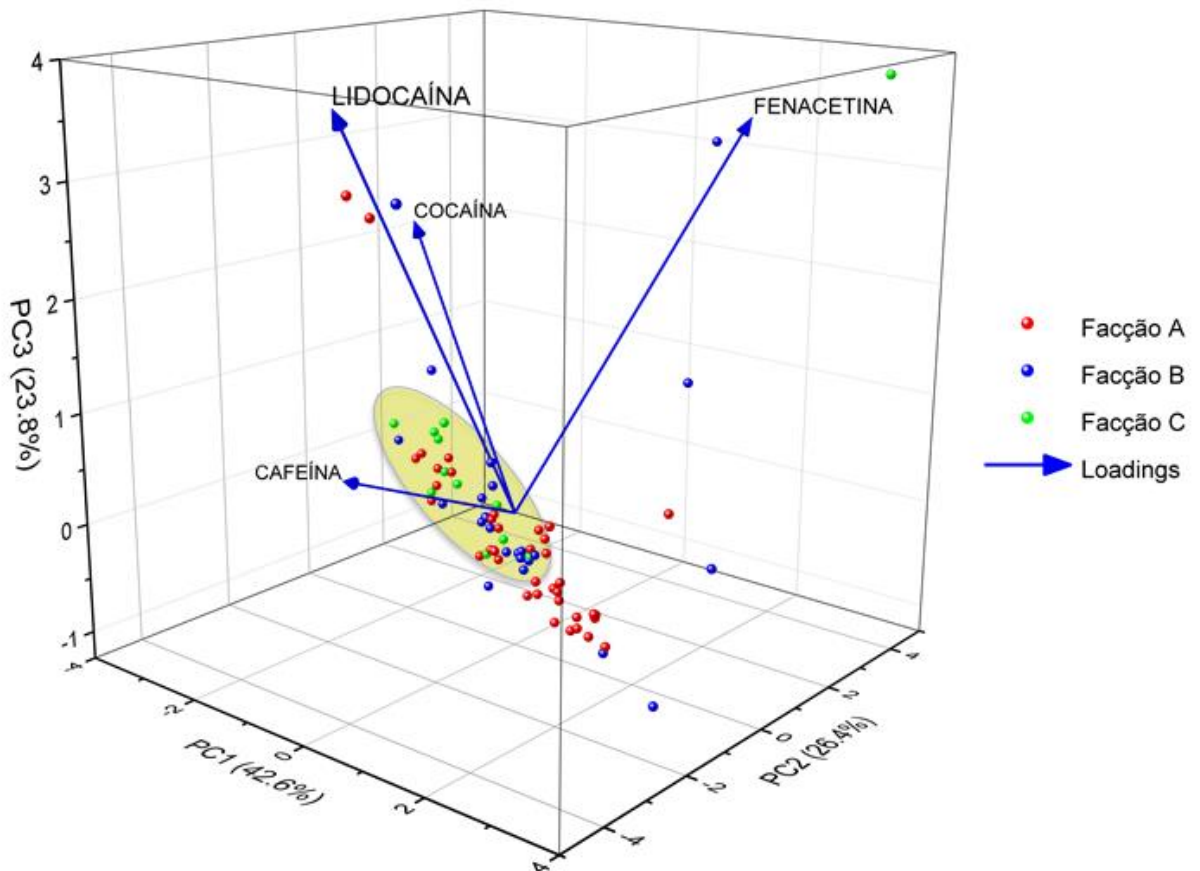
Fonte da variação	SQ	GL	QM	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	337,804	2	168,902	4,022	0,022	3,124
Dentro dos grupos	3023,579	72	41,994			
Total	3361,383	74				

SQ: soma dos quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio



**Figura 58.** (A) Diagrama de caixa (*box plot*) comparando a variação da concentração de adulterantes nas amostras de pó por facção criminosa. (B) Gráfico de diferença de médias (IC 95%).

Através do gráfico de *scores e loadings* da ACP – Análise de Componentes Principais (Figura 59) realizados com os teores de cocaína e os principais adulterantes observados (cafeína, lidocaína e fenacetina), foi possível verificar que houve maior agrupamento entre as amostras da facção C (em verde), em função, principalmente, do maior teor de cocaína e adulterantes. Já a maior parte das amostras da facção A se destacaram pela menor quantidade de cocaína e adulterantes, sugerindo que, possivelmente, são amostras mais diluídas.

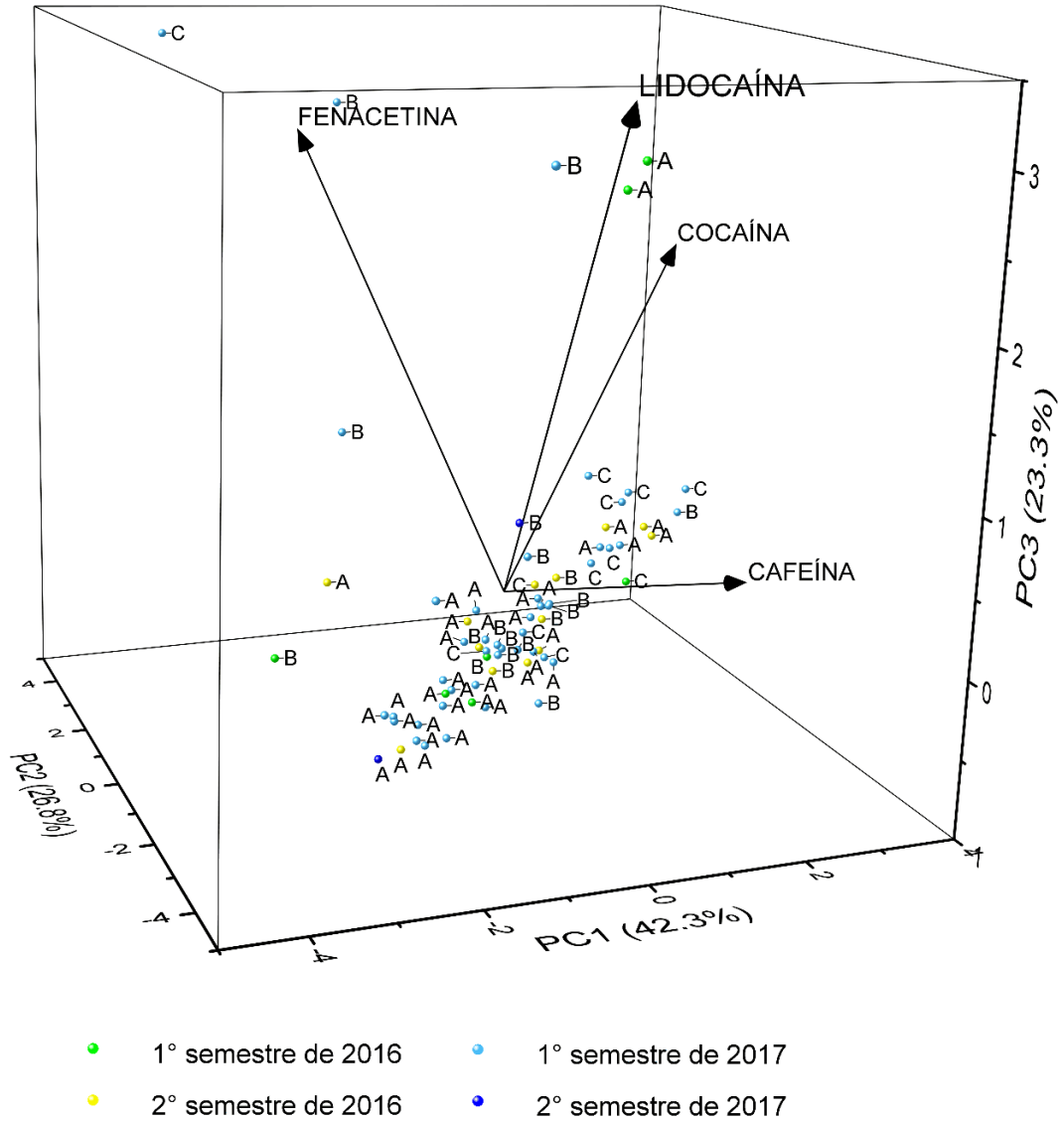


**Figura 59.** ACP com os teores de cocaína e principais adulterantes para as amostras de pó.

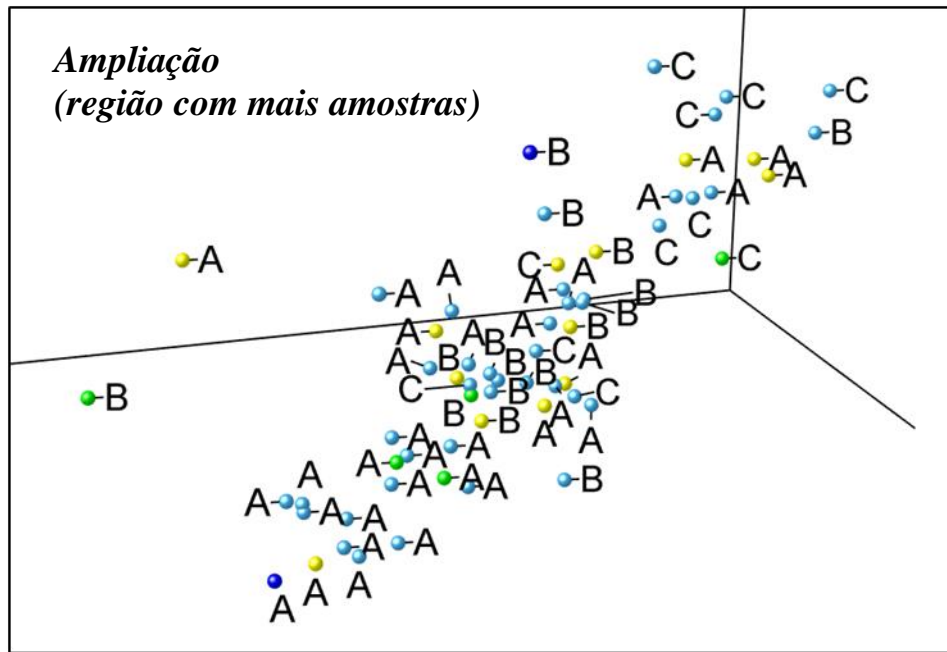
Não foi possível observar agrupamentos das amostras de acordo com a origem geográfica, possivelmente pela proximidade das regiões estudadas. As três áreas (cidade do Rio de Janeiro, Baixada Fluminense e Costa Verde) compartilham divisas e as amostras foram apreendidas em uma área máxima de aproximadamente 2950 km<sup>2</sup>. Ao contrário da localização geográfica, a observação de diferenças nas amostras provenientes de facções criminosas diferentes já era esperada, pois podem ser provenientes de diferentes fornecedores. Além disso, sabe-se que há rivalidade entre as diferentes facções criminosas no estado do Rio de Janeiro, o que promove a segregação dos membros de diferentes facções. Portanto, podem ser adotadas práticas em comum quando se trata da mesma facção criminosa, mesmo em diferentes regiões.

Diferenças quanto à época de apreensão entre as amostras da mesma facção foram menos notáveis, possivelmente pela curta faixa de tempo de apreensão (2016 a 2017) e menor quantidade de amostras da facção C. As figuras abaixo (Figuras 60 e 61) mostram a distribuição no gráfico de ACP das amostras apreendidas em cada semestre/ano. Pode-se

observar que as amostras da facção A apreendidas em 2017 foram as que, em geral, apresentaram menor teor de cocaína e adulterantes, indicando que possivelmente esta facção criminosa aumentou o teor de diluição da cocaína. Já as amostras da facção C apresentaram maior quantidade de cocaína e adulterantes independente da época de apreensão.



**Figura 60.** ACP realizada com os teores de cocaína e dos principais adulterantes para as amostras de pó, identificadas por facção criminosa e semestre de apreensão.



**Figura 61.** Ampliação da região com mais amostras, referente ao gráfico de *scores* da ACP realizada com os teores de cocaína e dos principais adulterantes para as amostras de pó, identificadas por facção criminosa e semestre de apreensão.

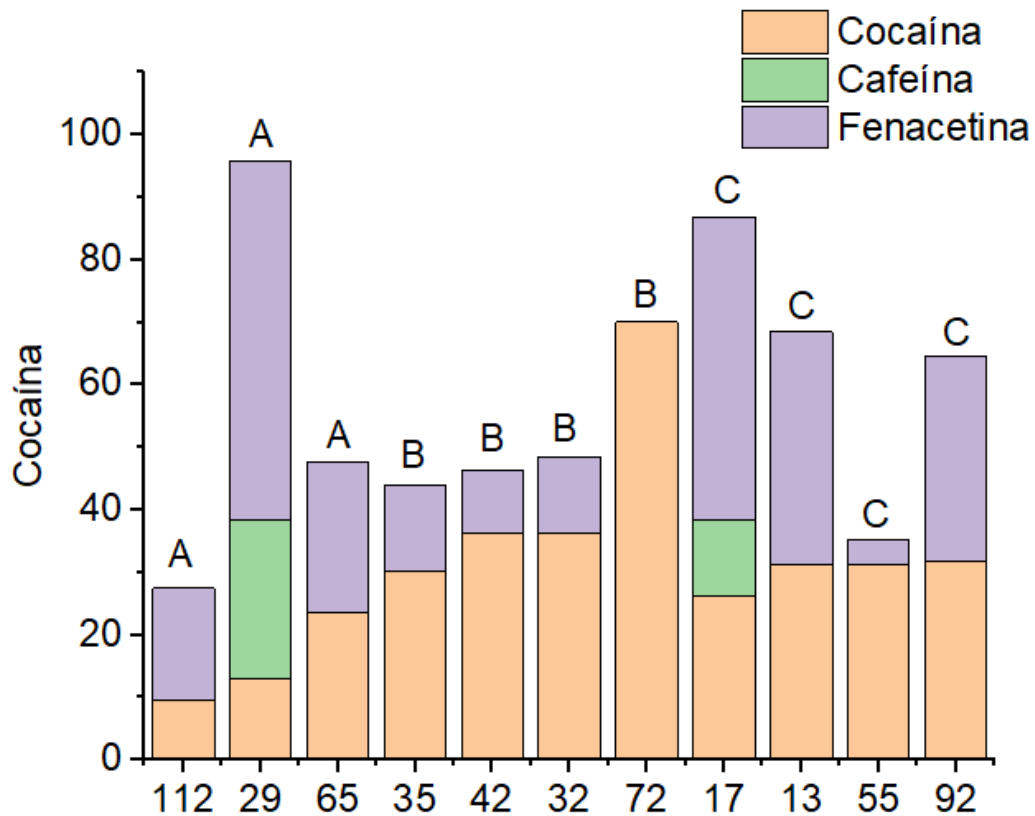
#### 5.4.2. Amostras de crack

Ao comparar, separadamente, as médias do teor de cocaína por facção criminosa (A, B e C), observou-se que estas foram superiores para as amostras de *crack* da facção B (43,21 %  $\pm$  18,09). Quanto aos adulterantes, pode-se observar que a facção B apresentou a menor média de fenacetina (8,95 %  $\pm$  6,15) e ausência de cafeína (Tabela 15 e Figura 62).

**Tabela 15.** Percentual médio e desvio padrão do teor de cocaína e adulterantes por facção criminosa nas amostras de *crack*.

Facção	Média $\pm$ D.P.	Cocaína	Cafeína	Lidocaína	Fenacetina	Total	N
A	Média	15,42	8,42	----	33,09	56,93 %	3
	D.P.	7,24	14,58	----	21,37		
B	Média	43,21	----	----	8,95	52,16 %	4
	D.P.	18,09	----	----	6,15		
C	Média	30,13	2,99	----	30,69	63,81 %	4
	D.P.	2,59	5,99	----	19,00		

N: número de amostras.



**Figura 62.** Gráfico com os percentuais de cocaína e adulterantes, por facção criminosa, nas amostras de crack.

De modo a verificar se as diferenças de cocaína e de adulterantes entre as facções criminosas foram significativas ( $p < 0,05$ ) foi realizado o teste ANOVA e, rejeitada a hipótese de igualdade, foi realizado o teste *Tukey* para identificar a origem de variação.

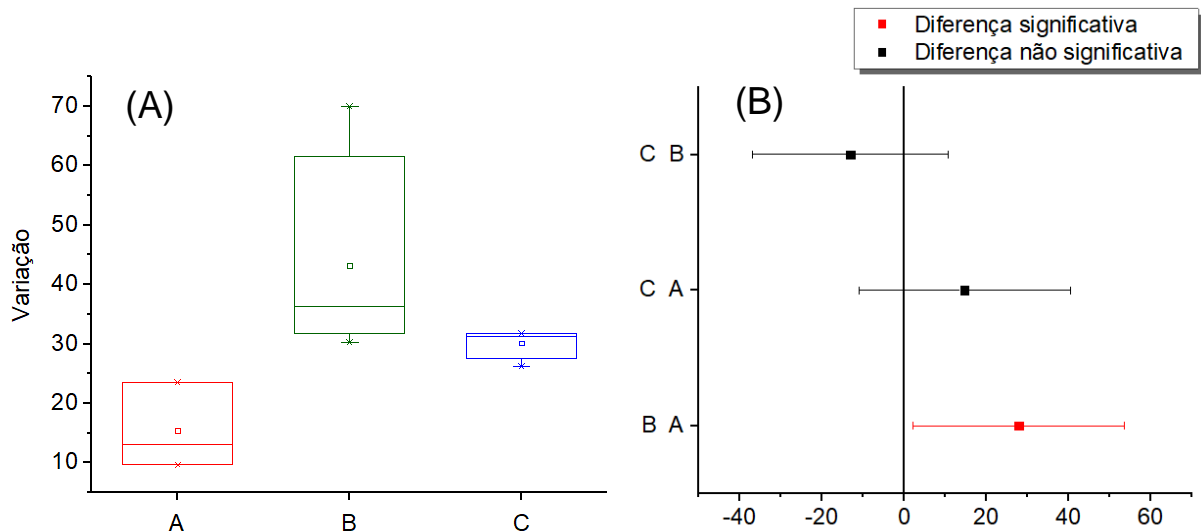
Conforme mostrado na Tabela 16, também houve diferença significativa entre as médias de cocaína de acordo com as facções criminosas para as amostras de crack ( $F: 4,797 > F_{\text{crítico}}: 4,459, p = 0,043$ ), ou seja, pelo menos um grupo se diferenciou dos demais, embora a diferença tenha sido menor do que a observada nas amostras de pó. No teste *Tukey* foi verificada diferença significativa (IC 95%) entre as médias das facções A e B ( $p = 0,035$ ), não havendo diferença significativa no teor de cocaína entre as demais médias (Figura 63).

Quanto ao total de adulterantes, verificou-se pelo teste ANOVA que não houve diferença significativa entre as médias de acordo com as facções criminosas ( $F: 1,964 < F_{\text{crítico}}: 4,459, p = 0,202$ ).

**Tabela 16.** Teste ANOVA com os percentuais de cocaína por facção criminosa (*crack*).

Fonte da variação	SQ	GL	QM	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1327,440	2	663,720	4,7967	0,043	4,4589
Dentro dos grupos	1106,956	8	138,370			
Total	2434,396					

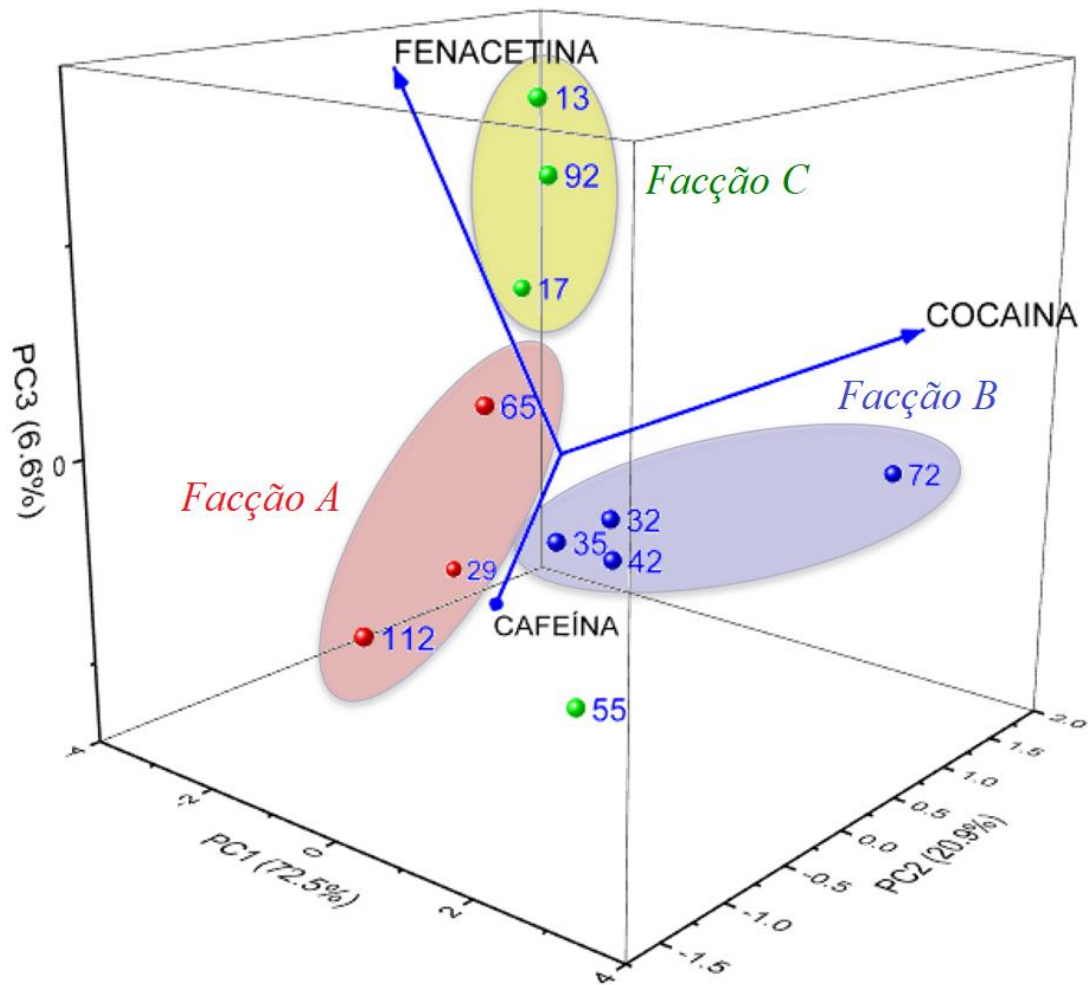
SQ: soma dos quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio



**Figura 63.** (A) Diagrama de caixa (*box plot*) comparando a variação da concentração de cocaína nas amostras de *crack* por facção criminosa. (B) Gráfico de diferença de médias (IC 95%).

Através do gráfico de *scores* e *loadings* da ACP (Figura 64) realizados com os teores de cocaína e adulterantes nas amostras de *crack*, foi possível verificar agrupamento de determinadas amostras pela facção criminosa. No entanto, faz-se necessária a análise de mais amostras de *crack* de facções conhecidas para possibilitar a verificação de um possível perfil.

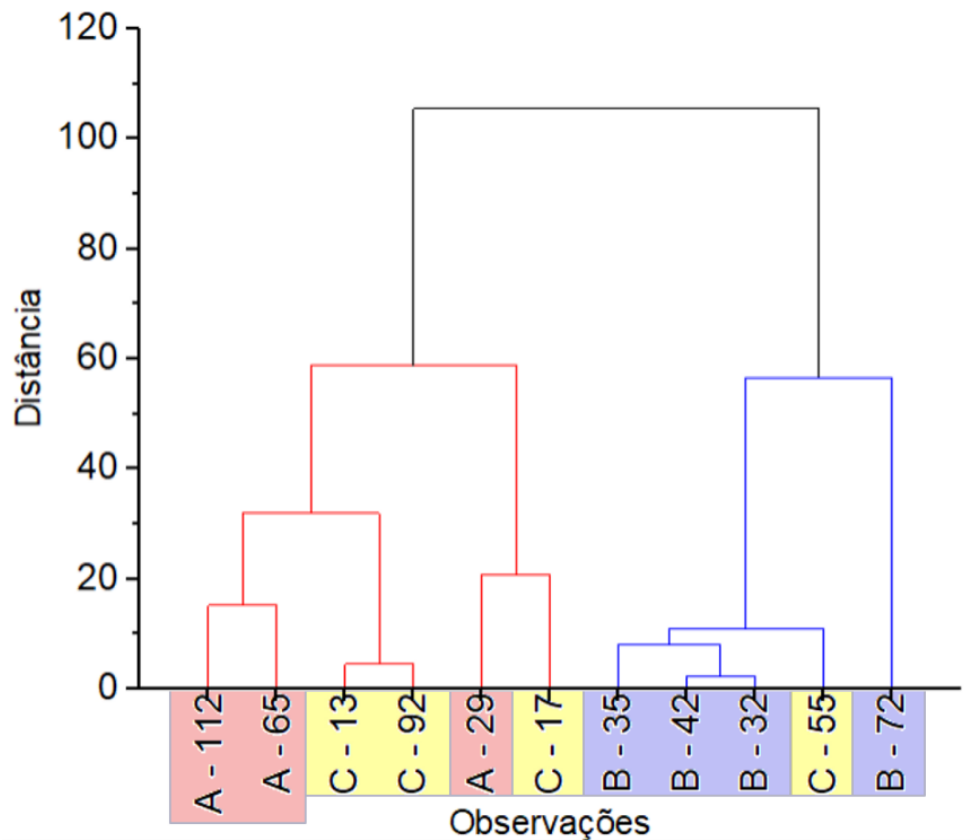
As amostras 13 e 92 se destacaram principalmente pelos seus maiores teores de fenacetina (37,29% e 32,89%, respectivamente), a amostra 72 se destacou pelo seu maior teor de cocaína (70,02%) e a amostra 29 pelo seu maior teor de cafeína (25,26%). A amostra 55 (facção C) se distanciou das demais. Essa amostra apresentou baixo teor de fenacetina (3,98%), teor médio de cocaína (31,27%) e ausência de outros adulterantes.



**Figura 64.** ACP com os teores de cocaína e adulterantes nas amostras de *crack*.

O gráfico de AHC – Análise Hierárquica de Cluster (Figura 65) mostrou-se condizente com o observado no teste de *Tukey*, que mostrou haver diferença significativa entre as amostras A e B. As amostras da facção C foram classificadas, em sua maioria, junto com as amostras da facção A no gráfico de AHC.





**Figura 65.** AHC com os teores de cocaína e adulterantes nas amostras de *crack*.

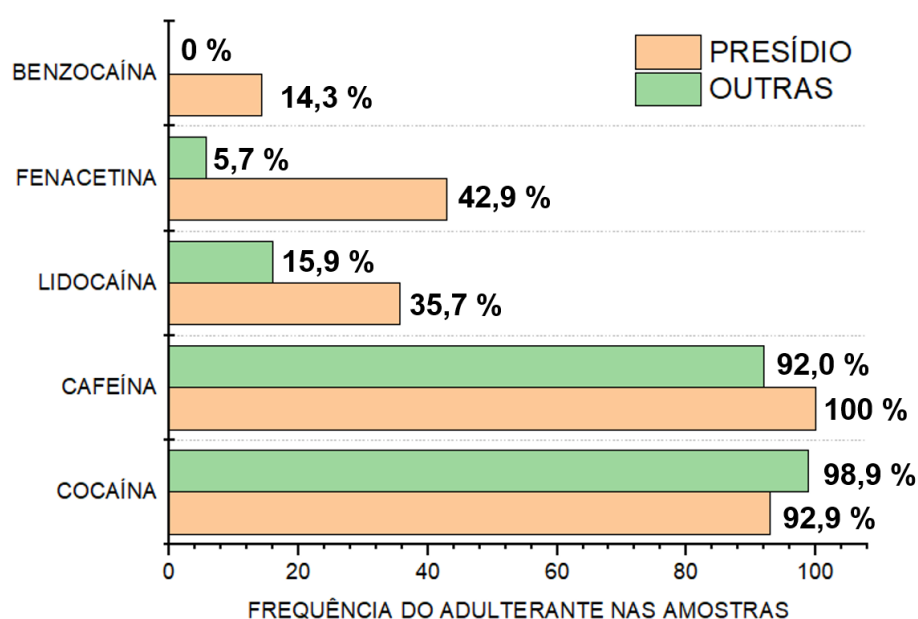
### 5.5. Perfil de adulteração das amostras apreendidas em presídios

Quatorze amostras de pó tiveram sua origem confirmada como provenientes de apreensões em presídios. Os dados obtidos por CG-FID / CG-DIC encontram-se listados na Tabela 17. Essas amostras não apresentaram indicação de facção criminosa no rótulo, exceto pela amostra 67 (facção B). Não foram analisadas neste trabalho amostras de *crack* apreendidas em presídio.

**Tabela 17.** Percentuais de cocaína e adulterantes quantificados / identificados nas amostras apreendidas em presídio.

Código	Cocaína	Cafeína	Lidocaína	Fenacetina	Benzocaína	Outros
39	9,57 ± 0,31	29,13 ± 1,25	----	----	----	
60	6,97 ± 0,29	16,19 ± 0,03	5,07 ± 0,33	----	----	
61	17,42 ± 0,50	18,93 ± 0,84	12,95 ± 0,59	5,82 ± 0,11	----	
67	----	4,09 ± 0,50	----	5,55 ± 0,67	0,67 ± 0,02	Paracetamol Clorfeniramina
69	9,30 ± 0,01	19,07 ± 0,35	----	----	----	
70	7,32 ± 0,09	4,67 ± 0,27	0,72 ± 0,07	----	----	Tetracaína
75	8,38 ± 0,13	22,46 ± 0,28	----	----	----	
76	2,65 ± 0,09	2,39 ± 0,34	----	5,04 ± 0,27	0,88 ± 0,00	Procaína
77	4,73 ± 0,30	6,98 ± 0,19	----	----	----	
79	5,32 ± 0,73	0,89 ± 0,47	4,40 ± 0,02	----	----	
87	12,92 ± 0,72	26,01 ± 0,82	----	13,37 ± 0,33	----	
106	7,90 ± 0,40	8,85 ± 0,62	1,14 ± 0,12	----	----	
110	9,42 ± 0,50	19,12 ± 0,61	----	3,15 ± 0,04	----	
114	2,87 ± 0,31	0,88 ± 0,22	----	5,39 ± 0,91	----	

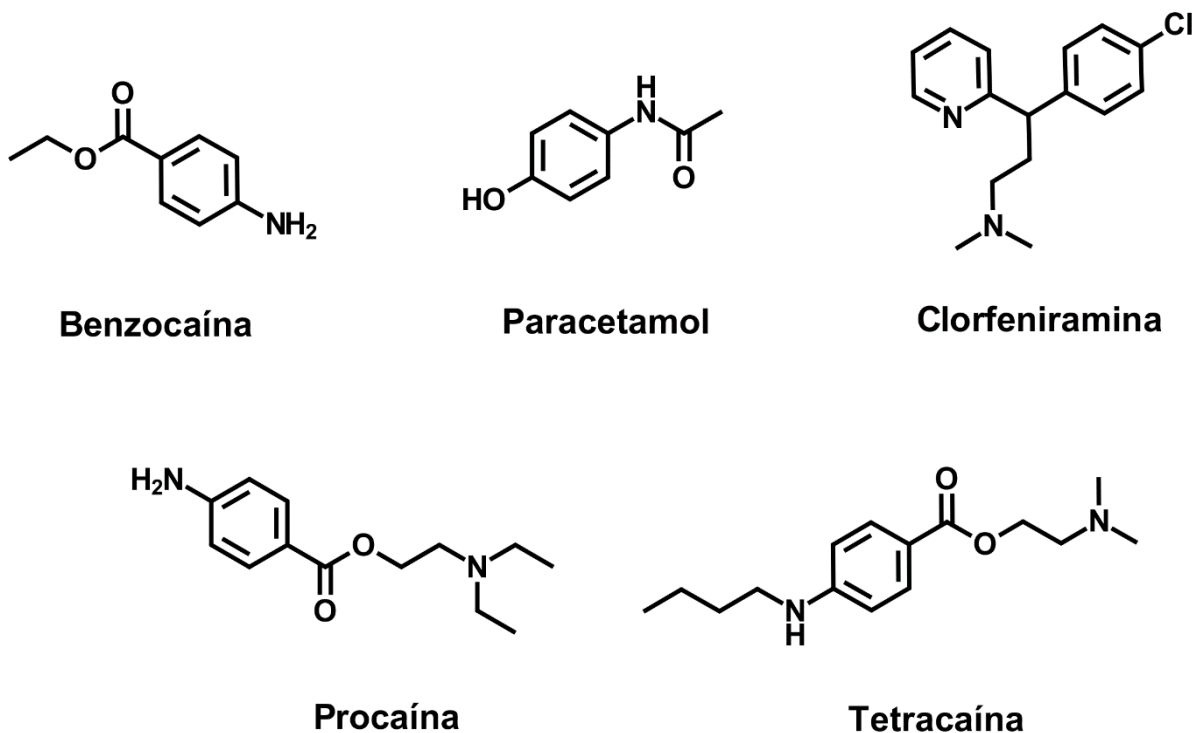
A frequência de adulteração com lidocaína e fenacetina nas amostras apreendidas em presídio foi superior comparado as demais amostras, conforme pode ser observado na Figura 66. A benzocaína foi apenas encontrada em duas amostras de presídio, não sendo identificada nas demais amostras.



**Figura 66.** Comparação da frequência dos adulterantes observados nas amostras apreendidas em presídio frente as demais.

As amostras que apresentaram os adulterantes benzocaína (amostras 67 e 76), paracetamol (amostra 67), tetracaína (amostra 70) e procaína (amostra 76), cujas estruturas encontram-se na Figura 67, foram apreendidas em presídio. A tetracaína é utilizada em associação com a lidocaína em anestésicos locais, o que é uma possível causa da identificação de ambas as substâncias na amostra 70. A procaína, encontrada na amostra 76, também é utilizada em anestésicos locais. A identificação dessas substâncias em amostras apreendidas em presídios, as quais não foram encontradas em outras amostras, pode estar relacionada à utilização de medicamentos disponibilizados aos presidiários. O paracetamol, a clorfeniramina e a cafeína, identificados na amostra 67, são fármacos encontrados em associação em comprimidos antigripais.

É possível que a cocaína que chegue aos presídios sofram novas diluições para aumentar o rendimento e serem comercializadas, dessa forma, justifica-se o emprego de comprimidos brancos macerados para aumentar o volume ou anestésicos locais para simular o efeito da droga.



**Figura 67.** Adulterantes identificados por CG-EM nas amostras 67 / 70 / 76.

## 5.6. Análise por Espectroscopia no Infravermelho e Raman

As técnicas vibracionais de Espectroscopia no Infravermelho e Raman são métodos mais rápidos e simples que a Cromatografia Gasosa, uma vez que permite a análise em poucos segundos, utilizam pequenas quantidades de amostra, necessitam de pouco preparo de amostra e são métodos não destrutivos.

Outro diferencial das análises vibracionais é permitir a identificação do tipo de cocaína presente (base livre ou cloridrato), que por Cromatografia Gasosa não são diferenciáveis (SHIPMAN *et al*, 2013).

Como na Espectroscopia Raman a radiação incidida encontra-se na região do espectro visível ou próximo ao visível, esta técnica apresenta maior resolução espacial do que a Espectroscopia no Infravermelho, portanto, os sinais de Raman são geralmente mais resolvidos, evitando sobreposições. O fato da Espectroscopia Raman permitir o registro de sinais na região abaixo de  $400\text{ cm}^{-1}$  também faz com que a técnica seja mais apropriada para análise de espécies inorgânicas, que frequentemente apresentam sinais nessa região (FARIA *et al*, 2002). Outra característica da Espectroscopia Raman é a facilidade na análise de amostras úmidas, pois como a água promove fraca espalhabilidade da luz há pouca interferência no espectro. Como a cocaína é higroscópica e não há controle de armazenamento antes de ser apreendida, essa é uma vantagem importante no uso da técnica.

Os três comprimentos de onda mais utilizados nos *lasers* para Espectroscopia Raman são 532, 785 e 1064 nm (Tabela 18). A eficiência do espalhamento é inversamente proporcional ao comprimento de onda do *laser*, dessa forma, quanto menor o comprimento de onda incidido menor o tempo de análise.

**Tabela 18.** Características dos *lasers* mais utilizados na Espectroscopia Raman (ZHOU, 2015).

	532 nm	785 nm	1064 nm
Eficiência da excitação	Alta	Média	Baixa
Fluorescência	Alta	Média	Baixa
Absorção de calor	Baixa	Média	Alta

No entanto, a utilização de *lasers* de maior comprimento de onda é preferível por reduzir os efeitos indesejáveis de fluorescência, os quais competem com o espalhamento Raman produzindo ruídos com deslocamento da linha base, podendo encobrir sinais de menor

intensidade. Esses efeitos podem atrapalhar a análise, principalmente de amostras mais escuras ou contendo nitrogênio na composição. Ao utilizar *laser* na faixa do infravermelho próximo (1064 nm), menor energia é fornecida à amostra e, portanto, o estado virtual (estado entre o momento da excitação causada pelo fóton e sua re-emissão) terá menor energia. Com esse menor fornecimento de energia do fóton para a molécula, o estado de transição necessário para gerar o fenômeno da fluorescência tende a não ocorrer (HANLON *et al*, 2000, ZHOU, 2015). A utilização do infravermelho próximo (1064 nm) somente é possibilitada em equipamentos com Transformada de Fourier (Raman-TF), como o utilizado neste trabalho.

Em geral, os sinais de Raman apresentaram boa resolução nos padrões e nas amostras desde  $200\text{ cm}^{-1}$ . Já na Espectroscopia por IV-TF, somente foi possível observar bandas com resolução razoável a partir de  $550\text{ cm}^{-1}$ , tanto para os padrões como para as amostras.

A espectroscopia Raman vem sendo incorporada às análises forenses desde a década de 1990, tendo em geral bons resultados na identificação de cocaína e de determinados adulterantes e diluentes (PENIDO, 2011). Embora os padrões de cloridrato de cocaína, cocaína (base livre), adulterantes e diluentes sejam em geral distinguíveis através das análises por IV-TF e Espectroscopia Raman, a verificação desses sinais em matrizes complexas como a cocaína é por vezes dificultada pela baixa concentração e interferência dos outros constituintes.

López-Artígues e colaboradores (1995) analisaram amostras de cocaína (pó) por Espectroscopia no Infravermelho, tendo identificado a cocaína e os adulterantes lidocaína, cafeína, procaína e piracetam através da análise da faixa espectral entre  $1500$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$ , sendo a identificação possível a uma concentração mínima de 5% dos adulterantes.

Rodrigues e colaboradores (2013) analisaram por IV-TF 91 amostras de cocaína apreendidas no estado de Minas Gerais, entre os anos de 2008 a 2010. As amostras foram diferenciadas quanto ao tipo (base livre ou cloridrato) pelas diferenças das bandas, principalmente pela ausência da banda por volta de  $2500\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  N-H) nas amostras de base livre e pelas diferenças das bandas situadas na faixa entre  $2800$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

Penido e colaboradores (2015) analisaram por IV-TF e por Espectroscopia Raman amostras de cocaína (base livre e cloridrato) apreendidas no Amapá, tendo diferenciado as amostras de cloridrato principalmente pela presença dos sinais de Raman em  $1026\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$  anel aromático) e  $1207\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  CN). Também foi possível diferenciar as amostras de cloridrato pelo sinal de IV-TF entre  $2300$  a  $2900$  ( $\nu$   $^+\text{NH}$ ),  $1710$  e  $1740$  ( $\nu$  C=O),  $1489$  ( $\nu$

C=C anel aromático) e por diferenças nas faixas entre 726 a 736  $\text{cm}^{-1}$ , 1040 a 1030  $\text{cm}^{-1}$  e 1280 a 1270  $\text{cm}^{-1}$ .

Um estudo realizado por Mainali & Seelender (2016) analisou por IV-TF 22 amostras de cocaína apreendidas no Reino Unido e Itália, sendo possível verificar o tipo de cocaína presente, independente da interferência de adulterantes, à concentração mínima de 6%. Os sinais de cocaína que foram mais frequentemente identificados nas amostras na forma de cloridrato foram 1728  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=O) e 1105  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-O e  $\nu$  C-N). Já nas amostras de cocaína na forma de base livre puderam ser mais frequentemente observados os sinais em 1734  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=O), 1707  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=O), 1107  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-O e  $\nu$  C-N) e 712  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$  CH).

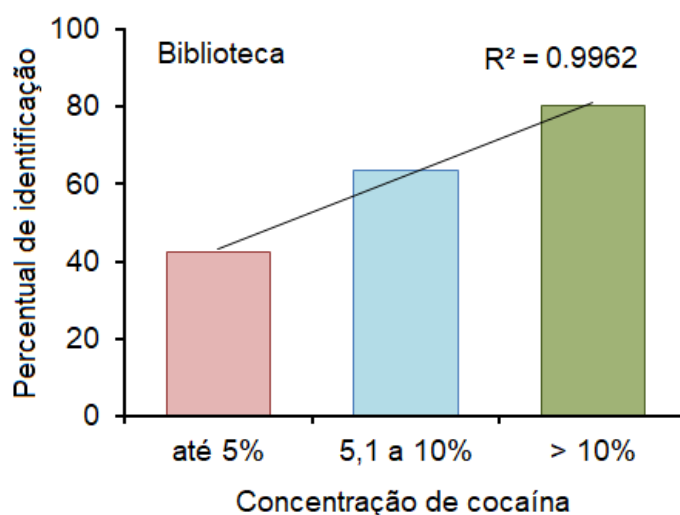
Ambas as técnicas de análise vibracional (Espectroscopia Raman e Espectroscopia por IV-TF) foram utilizadas nesse trabalho por apresentarem relação de complementaridade, uma vez que trabalham com fenômenos de natureza diferentes: absorção na Espectroscopia por IV-TF e espalhamento na Espectroscopia Raman-TF. Dessa forma, a análise conjunta permite identificação de diferentes sinais, proporcionando uma análise vibracional mais completa.

A seguir se encontram descritas as análises vibracionais do padrão de cocaína, dos padrões das substâncias identificadas como adulterantes (caféina, lidocaína, fenacetina e benzocaína), dos padrões das substâncias identificadas como diluentes (carbonato de cálcio, bicarbonato de sódio, amido, carbonato de sódio, sulfato de alumínio, lactose e manitol), com as descrições dos principais sinais utilizados para identificação nas amostras.

### **5.6.1. Identificação dos sinais de cocaína por Espectroscopia Raman e Infravermelho**

Os espectros das amostras obtidos por Espectroscopia TF-Raman e Espectroscopia por IV-TF foram processados através do *software* ACD Spectrus Processor 2018 e/ou BioRad KnowItAll 2018, de modo a compará-los com os sinais dos espectros dos padrões de cocaína na forma de base livre e cloridrato. Os espectros utilizados para a identificação do cloridrato de cocaína foram os disponibilizados nas bibliotecas SWGDRUG e BioRad.

Através do *software* BioRad KnowItAll 2018 foi possível verificar automaticamente a coincidência de sinais por IV-TF, indicando a presença de cocaína em 71 amostras (62,8% das amostras que realmente continham cocaína na composição), sendo utilizadas o modo automático de pesquisa nas bibliotecas instaladas no *software* (Nicodom, Georgia State Crime Lab, entre outras). A capacidade de detecção do *software* foi proporcional à concentração de cocaína nas amostras, conforme mostrado no gráfico abaixo (Figura 68).

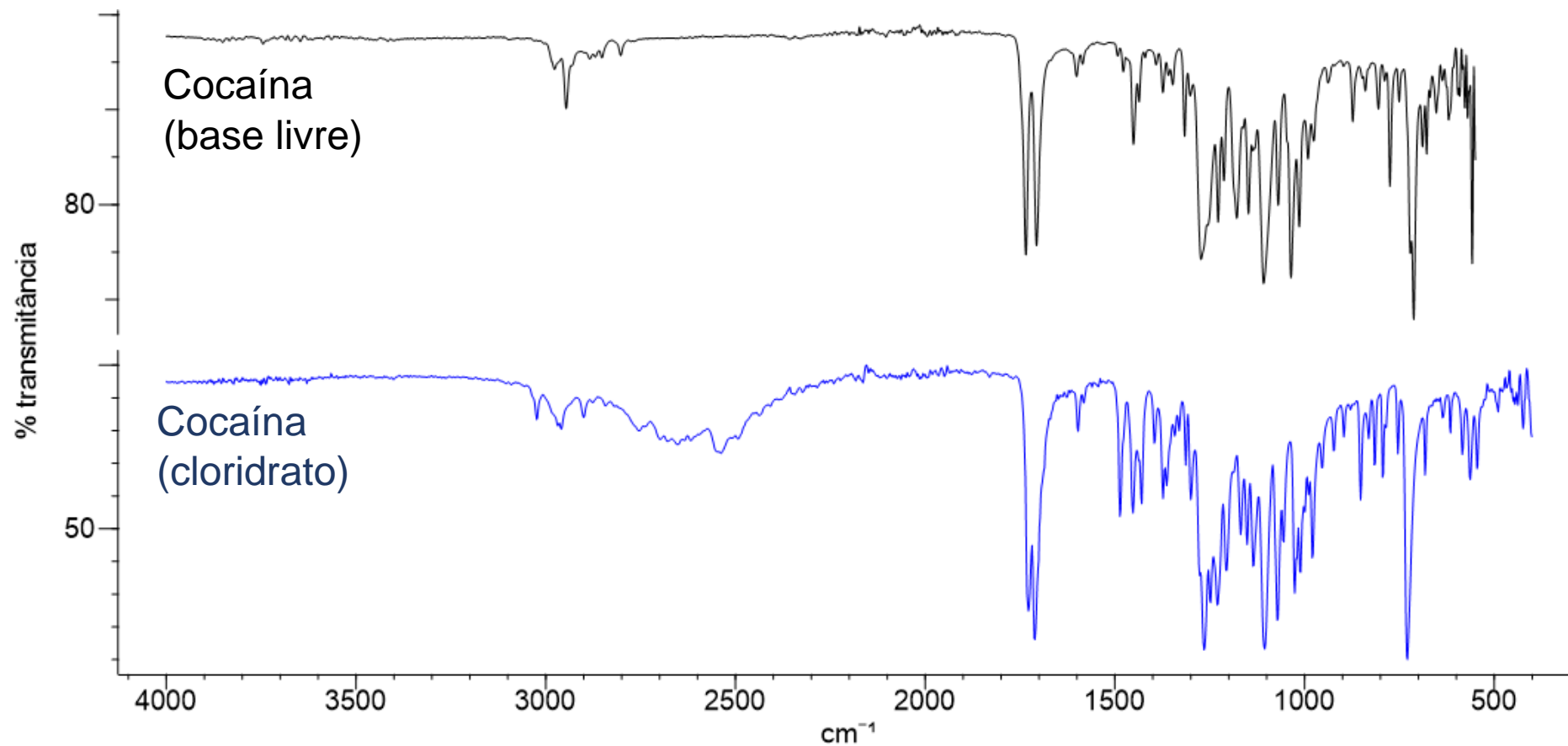


**Figura 68.** Capacidade de identificação de acordo com a concentração de cocaína pelo software BioRad 2018 provido de biblioteca de IV-TF.

As variações nos deslocamentos químicos de determinadas bandas e a observação de bandas exclusivas para a forma de cloridrato e de base livre permitem a identificação da forma em que a cocaína se encontra nas amostras, tanto na Espectroscopia Raman como na Espectroscopia de Infravermelho. A possibilidade de identificação da forma da cocaína constitui uma vantagem das técnicas espectroscópicas empregadas com relação à identificação da cocaína por CG-EM.

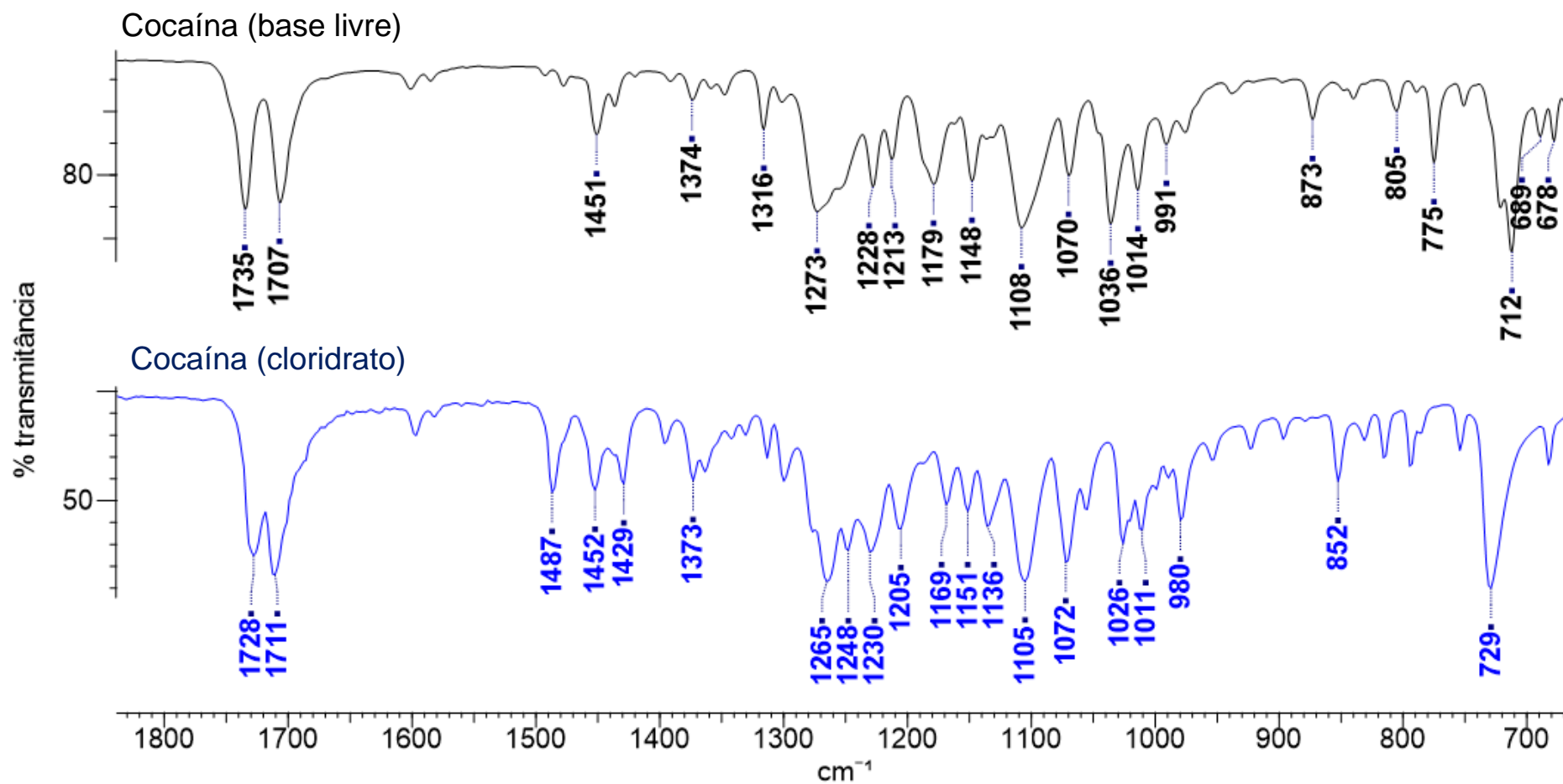
A carga positiva no nitrogênio e a presença do contra-íon cloreto no grupo tropano altera a distância de determinadas ligações químicas, conseqüentemente modificando as constantes de força das ligações e seus deslocamentos químicos. A cocaína na forma de cloridrato também apresenta maior momento de dipolo comparado à base livre (RUDYK & BRANDÁN, 2017; ROMANI & BRANDÁN, 2017). Dessa forma, são observadas variações em alguns sinais de Raman e Infravermelho para a cocaína na forma de cloridrato.

No geral, a identificação da cocaína mostrou-se mais prática na Espectroscopia Raman do que na Espectroscopia no Infravermelho, devido a determinados estiramentos simétricos que são visíveis na Espectroscopia Raman e não são visíveis por Infravermelho. Também ocorreram sobreposições de alguns sinais importantes na identificação da cocaína na Espectroscopia por Infravermelho. Os espectros completos e a tabela de atribuições das bandas de Infravermelho da cocaína na forma de cloridrato e base livre encontram-se na Figura 69 e 70 e Tabela 19, e os espectros completos e a tabela de atribuições dos sinais de Raman da cocaína da forma de base livre e cloridrato encontram-se na Figura 71 e 72 e Tabela 20, respectivamente.



**Figura 69.** Espectro de IV-TF da cocaína na forma de base livre (550 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) e cloridrato (450 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Espectro do cloridrato de cocaína obtido através da biblioteca SWGDRUG.



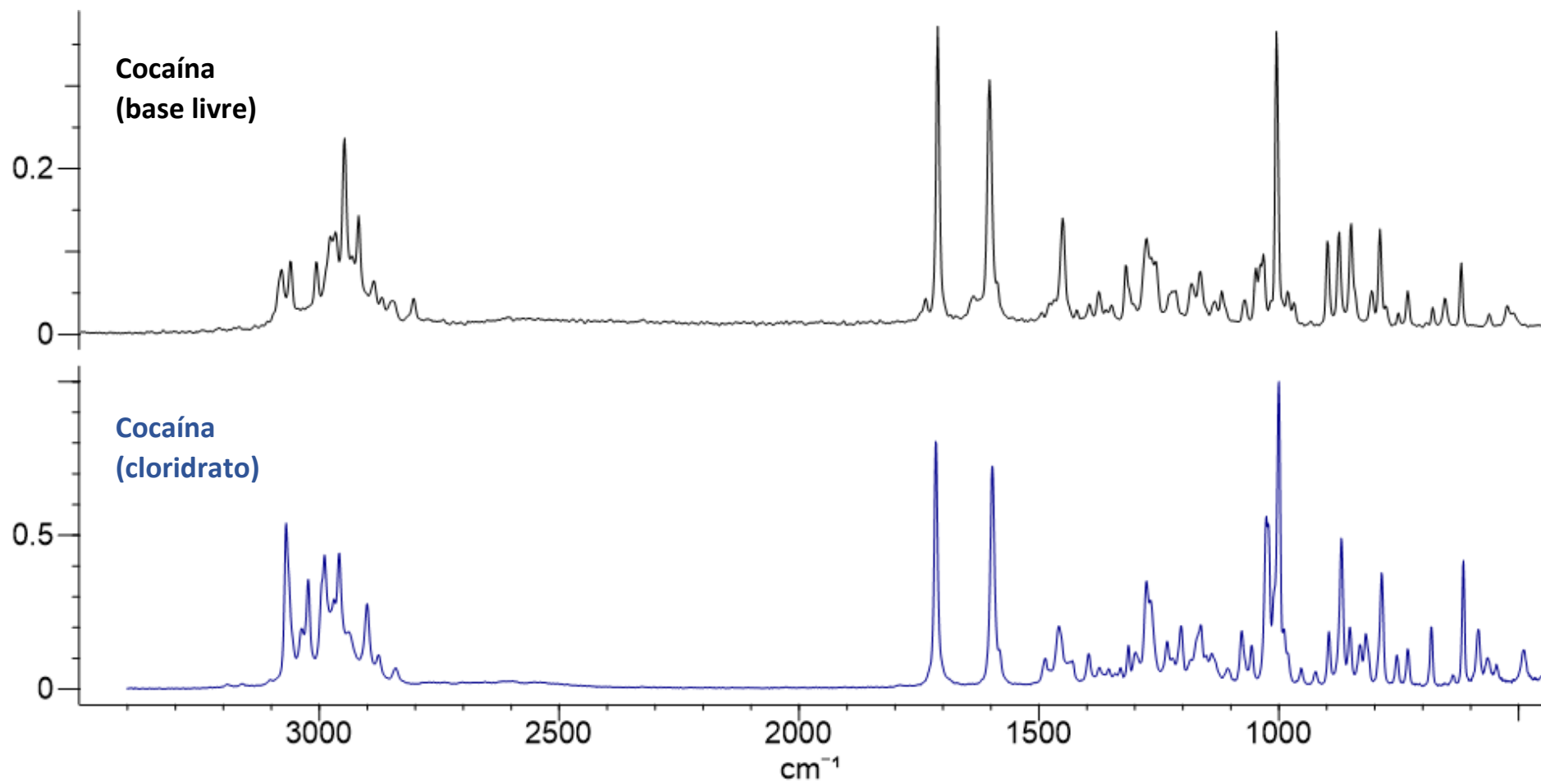


**Figura 70.** Ampliação entre 700 a 1800 cm<sup>-1</sup> do espectro de IV-TF da cocaína na forma de base livre e cloridrato. Espectro da cocaína na forma de cloridrato obtido através da biblioteca SWGDRUG.

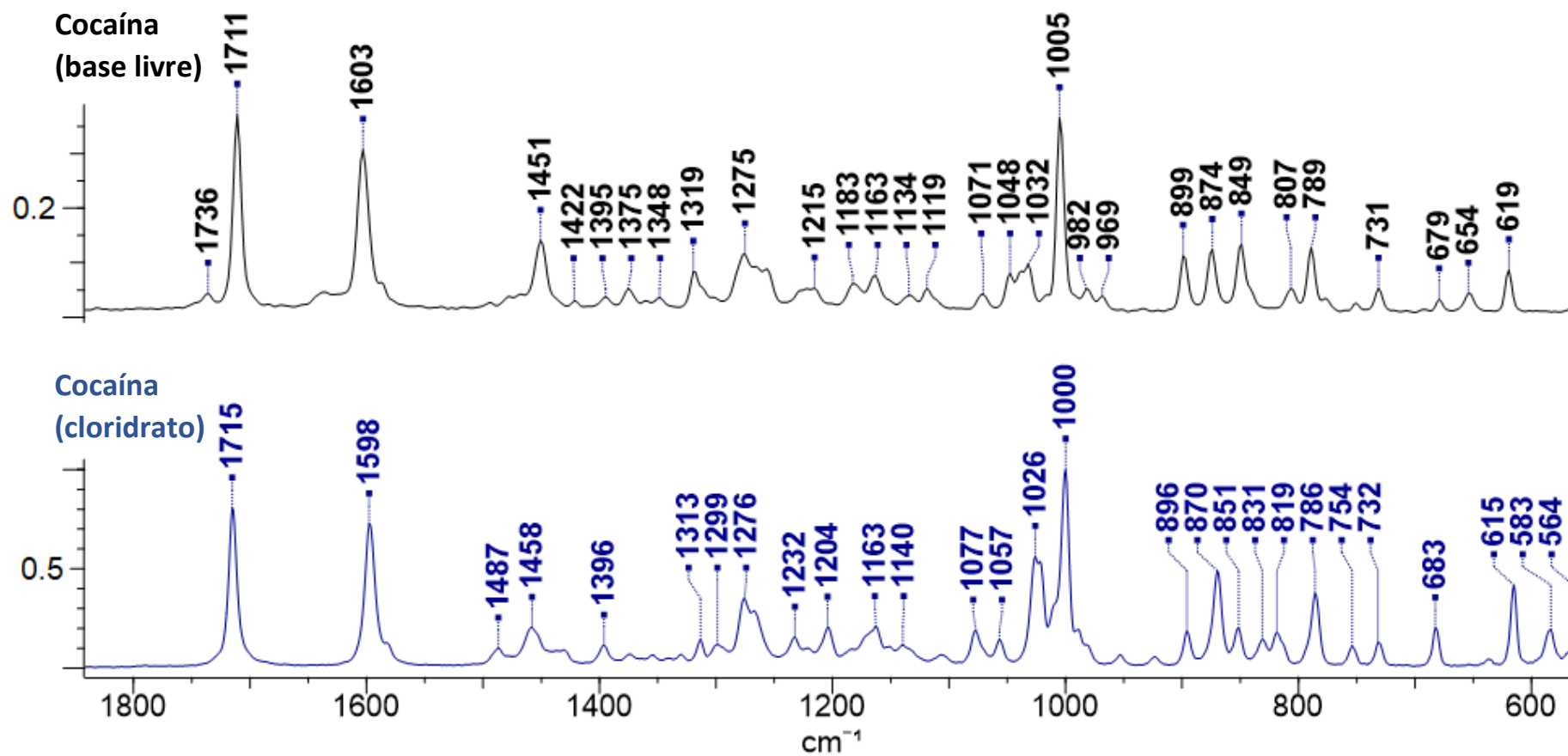
**Tabela 19.** Atribuições e intensidades das principais bandas de IV da cocaína (base livre e cloridrato).

Cocaína (base livre)			Cocaína (cloridrato)*		
cm <sup>-1</sup>	Int.	Atribuição	cm <sup>-1</sup>	Int.	Atribuição
2800-2977	F	$\nu$ C-H sp <sup>3</sup> e sp <sup>2</sup>	2900-3024	F	$\nu$ C-H sp <sup>3</sup> e sp <sup>2</sup>
-----	-----	-----	2300-2900	F	$\nu$ <sup>+</sup> N-H
1735	I	$\nu$ C=O	1728	I	$\nu$ C=O
1707	I	$\nu$ C=O	1711	I	$\nu$ C=O
1478, 1493, 1585, 1601	F	$\nu$ C=C anel aromático (bandas harmônicas)	1597, 1581	F	$\nu$ C=C anel aromático (bandas harmônicas)
-----	-----	-----	1487	F	$\tau/\omega$ <sup>+</sup> N-H
1451, 1436	F	$\nu$ C=C anel aromático	1429, 1452	F	$\delta$ CH <sub>3</sub> (grupo tropano)
-----	-----	-----	1363	F	$\tau/\omega$ <sup>+</sup> N-H
1273	I	$\nu$ C-O e C-N	1265	I	$\nu$ C-O e C-N
1228	M	$\nu$ C-O	1230	M	$\nu$ C-O
1179	M	<i>overtone</i> CH metila	-----	-----	-----
1148	M	<i>overtone</i> C-H aromático	-----	-----	-----
1108	I	$\nu$ C-O e $\nu$ C-N	1105	I	$\nu$ C-O e $\nu$ C-N
1036, 1070	M	$\nu$ anel aromático (monossubstituído)	1026, 1072	M	$\nu$ anel aromático (monossubstituído)
721, 712	I	$\tau/\omega$ C-H (deformações fora do plano - anel aromático)	729	I	$\tau/\omega$ C-H (deformações fora do plano - anel aromático)

**Legenda:** I: intenso, M: médio, F: fraco. \*Espectro da Cocaína HCl obtido através da biblioteca da SWGDRUG.



**Figura 71.** Espectro de TF-Raman ( $500$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$ ) da cocaína na forma de base livre e cloridrato. Espectro do cloridrato de cocaína obtido através da biblioteca Bio-Rad.



**Figura 72.** Ampliação entre 550 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de Raman da cocaína na forma de base livre e cloridrato. Espectro da cocaína na forma de cloridrato obtido através da biblioteca Bio-Rad.

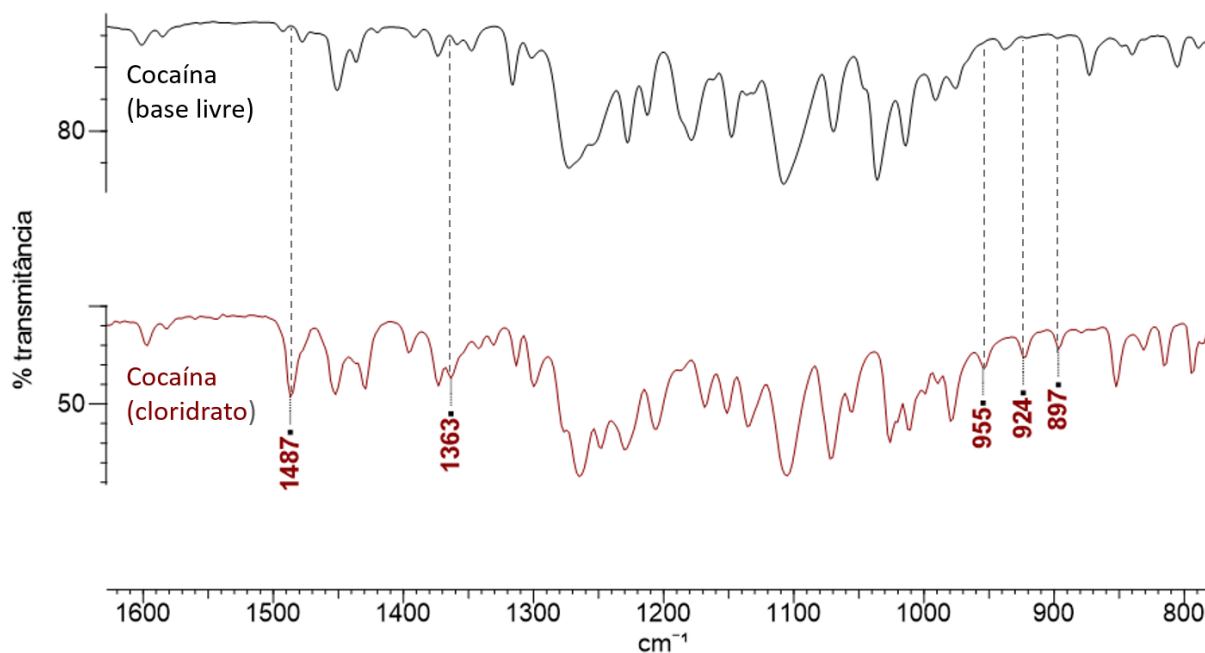
**Tabela 20.** Atribuições e intensidades das principais bandas de Raman da cocaína (base livre e cloridrato).

Cocaína (base livre)			Cocaína (cloridrato)*		
cm <sup>-1</sup>	Int.	Atribuição	cm <sup>-1</sup>	Int.	Atribuição
2800 a 3100	F/M	$\nu$ C-H	2800 a 3100	F/M	$\nu$ C-H
1711	I	$\nu_s$ C=O	1715	I	$\nu_s$ C=O
1735	F	$\nu_{as}$ C=O	----	----	-----
1603	I	$\nu$ C=C	1598	I	$\nu$ C=C
1451	M	$\nu$ CH <sub>3</sub>	1487, 1458 e 1429	F	$\nu$ CH <sub>3</sub>
1395	F	$\delta$ C-H, $\nu$ C-C	1396	F	$\delta$ C-H, $\nu$ C-C
1319	F	$\tau$ C-H	1313	F	$\tau$ C-H
1275	M	$\nu$ C-N	1276	M	$\nu$ C-N
1065 a 1250	F	$\nu$ C-N tropânico (1163 e 1134), $\nu$ C-N tropânico (1183)	1065 a 1250	F	$\nu_{as}$ anel aromático, $\nu$ C-N tropânico e $\delta$ C-O-C (1204)
1032	F	$\nu_{as}$ anel aromático	1026	M	$\nu_{as}$ anel aromático
1005	I	$\nu_s$ grupo benzoato	1003	I	$\nu_s$ grupo benzoato
850 a 900	F/M	$\nu$ C-C grupo tropano	850 a 900	F/M	$\nu$ C-C tropânico
----	----	-----	831 e 819	F	$\nu$ C-C
789	M	$\nu$ C-C anel piperidínico	786	M	$\nu$ C-C anel piperidínico
650 a 765	F	$\delta$ C-H	650 a 765	F	$\delta$ C-H
619	F	$\delta$ anel aromático	615	M	$\delta$ anel aromático

**Legenda:** I: intenso, M: médio, F: fraco. \*Espectro da Cocaína.HCl obtido pela biblioteca da Bio-Rad.

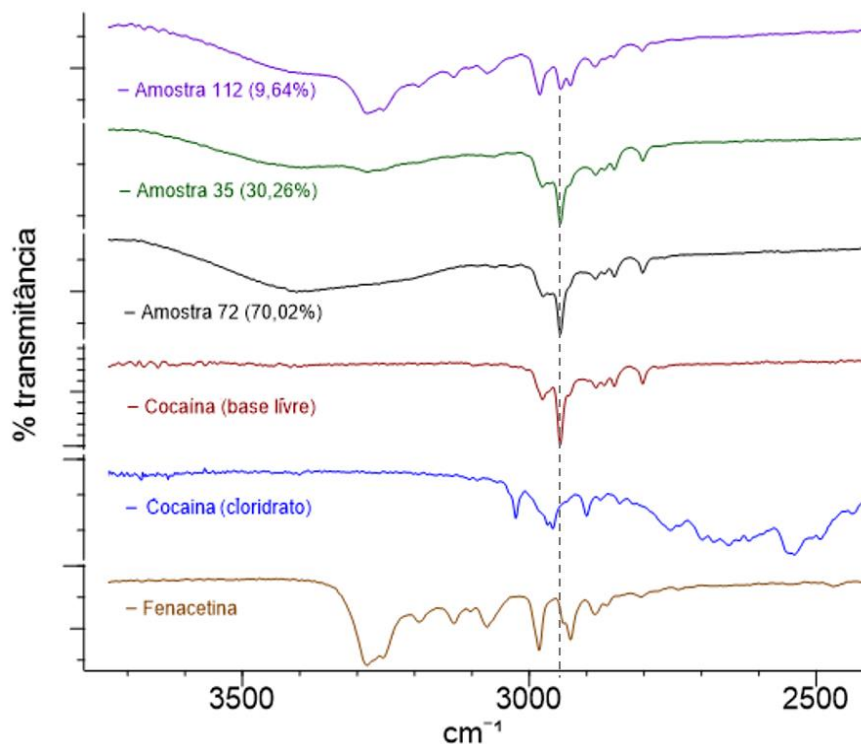
É possível observar, no espectro de Infravermelho do padrão de cloridrato de cocaína, deslocamentos químicos entre 2300 a 2900 cm<sup>-1</sup> referente aos modos de estiramentos da ligação <sup>+</sup>N-H, resultante da ligação covalente coordenada da cocaína com HCl. Também foi possível identificar bandas em 1487, 1363, 955, 924 e 897 cm<sup>-1</sup> referentes aos os modos de deformação angular do grupo <sup>+</sup>N-H (Figura 73). Tais modos não são observados no espectro da base livre, já que os nitrogênios não se encontram protonados (RODRIGUES *et al*, 2013; PENIDO *et al*, 2015; ROMANI & BRANDÁN, 2017). No entanto, como esses sinais de estiramentos e deformação angular de <sup>+</sup>N-H são de intensidade fraca, se encontram próximos a algumas bandas de adulterantes e como o percentual de cocaína nas amostras de pó foi baixo (percentual médio de 7,31% ± 3,39), não foi possível observar as referidas bandas em grande parte das amostras.

Na Espectroscopia Raman, esses sinais relativos aos estiramentos e deformações angulares de  $^+N-H$  do cloridrato de cocaína não são observados. Conforme relatado por ROMANI & BRANDÁN, 2017, apenas pode ser observada por Espectroscopia Raman a deformação angular assimétrica fora do plano (torção) da ligação  $^+N-H$ , através de uma banda em  $71\text{ cm}^{-1}$ , a qual encontra-se fora da faixa normalmente utilizada para análise de drogas.

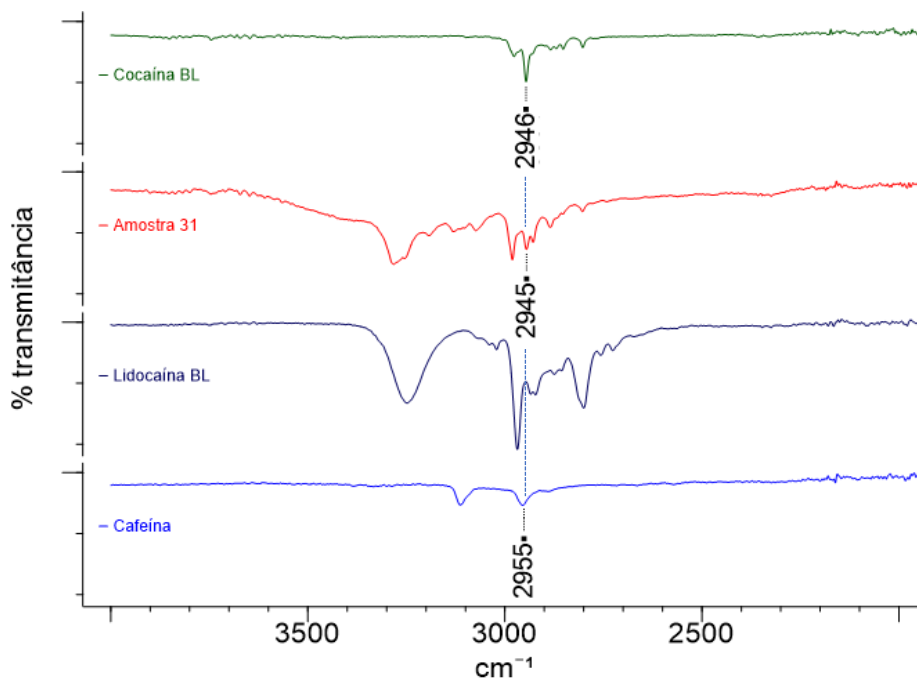


**Figura 73.** Indicação dos sinais relativos a deformações angulares de N-H da cocaína na forma de cloridrato, através da Espectroscopia de Infravermelho. Ausência dos referidos sinais no espectro da base livre.

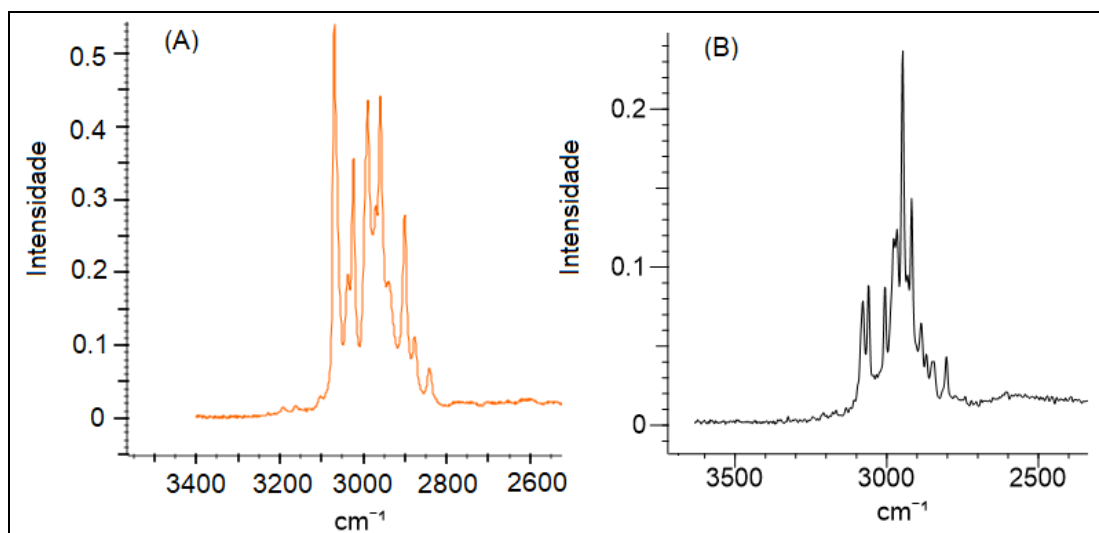
Foi possível observar por IV-TF, nas amostras de crack, a banda característica de estiramento C-H alifático em  $2946\text{ cm}^{-1}$ . A referida banda é característica das amostras na forma de base livre e pode ser diferenciada das bandas dos adulterantes, sendo, portanto, uma forma de auxiliar na identificação e diferenciação das duas formas da cocaína (base livre e cloridrato) através da Espectroscopia por Infravermelho (Figuras 74 e 75). Já na Espectroscopia Raman, tanto a cocaína na forma de base livre como na forma de cloridrato apresentam diversos sinais entre  $2800$  a  $3200\text{ cm}^{-1}$  (Figura 76). Embora estes sinais sejam mais intensos para o padrão de cocaína na forma de cloridrato, a coincidência da maior parte dos sinais e a baixa concentração de cocaína nas amostras de pó dificultaram a diferenciação das amostras de cloridrato e de base livre através dos estiramentos das ligações C-H por Espectroscopia Raman.



**Figura 74. Espectroscopia no Infravermelho:** indicação do sinal de  $\nu$  C-H em  $2946\text{ cm}^{-1}$  presente em amostras de crack em diferentes graus de pureza (amostras **112**: 9,64%, **35**: 30,26% e **72**: 70,02%), e no padrão de cocaína na forma de base livre. Ausência da referida banda no espectro da cocaína na forma de cloridrato e no padrão de fenacetina. Espectro do cloridrato de cocaína obtido através da biblioteca SWGDRUG.



**Figura 75. Espectroscopia no Infravermelho:** indicação da banda de  $\nu$  C-H em  $2946\text{ cm}^{-1}$  presente no padrão e amostras da cocaína na forma de base livre e diferenciação da referida sinal frente aos adulterantes lidocaina e cafeína. Espectro do cloridrato de cocaína obtido através da biblioteca SWGDRUG.

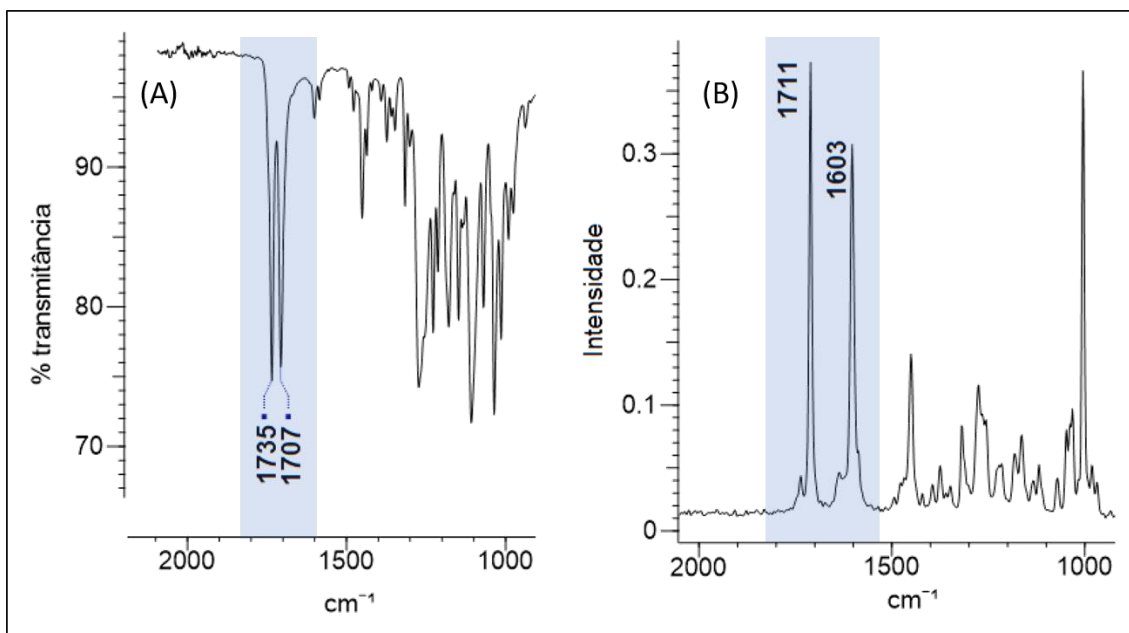


**Figura 76. Espectroscopia Raman:** sinais de  $\nu$  C-H da cocaína na forma de cloridrato (A) e base livre (B). Espectro do cloridrato de cocaína obtido através da biblioteca BioRad.

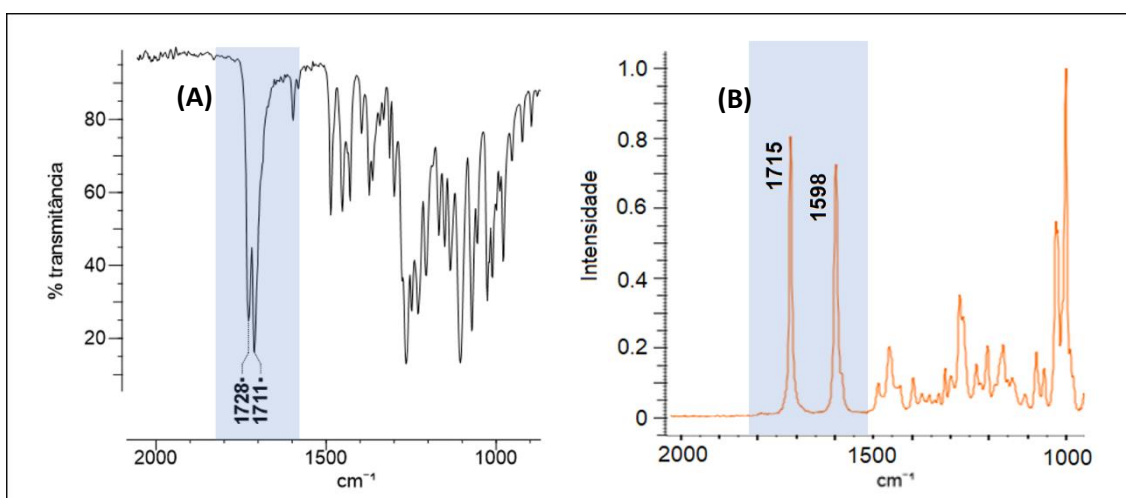
Na Espectroscopia por Infravermelho, ao invés de serem observados sinais distintos de estiramento das carbonilas em  $1707$  e  $1735\text{ cm}^{-1}$  para a cocaína na forma de base livre e em  $1711$  e  $1728\text{ cm}^{-1}$  para a cocaína na forma de cloridrato, conforme observado nos padrões, a maior parte das amostras apresentaram uma banda alargada entre  $1700$  a  $1740\text{ cm}^{-1}$ , por conta da sobreposição dos sinais. Embora os sinais de  $\nu$  C=O da cocaína apresentem maior deslocamento Raman do que a maioria dos adulterantes, por conta de diferenças nas funções orgânicas e conjugações, a cafeína, principal adulterante encontrado nas amostras, apresenta uma das bandas de  $\nu$  C=O em  $1693\text{ cm}^{-1}$ , próximo a banda de menor energia de estiramento da cocaína, o que contribui para o efeito de sobreposição e alargamento dos sinais.

Na Espectroscopia Raman observa-se, para a cocaína na forma de base livre, um sinal intenso em torno de  $1711\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=O do éster metílico) e outro sinal intenso em torno de  $1603\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=C). Para a cocaína na forma de cloridrato, observa-se os referidos sinais do padrão em  $1715$  e  $1598\text{ cm}^{-1}$ , conforme mostrado nas Figuras 77 e 78. O sinal de Raman entre  $1598$  e  $1603\text{ cm}^{-1}$  apresenta proximidade com o sinal da cafeína em  $1601\text{ cm}^{-1}$ , podendo ser sobreposto em amostras que contenham cafeína. No entanto, o sinal entre  $1711$  e  $1715\text{ cm}^{-1}$ , embora possa ser parcialmente sobreposto com o sinal da cafeína em  $1699\text{ cm}^{-1}$ , foi identificável em todas as amostras de *crack* e em 57% das amostras de pó, sendo a capacidade de identificação relacionada à concentração de cocaína (Figura 79).

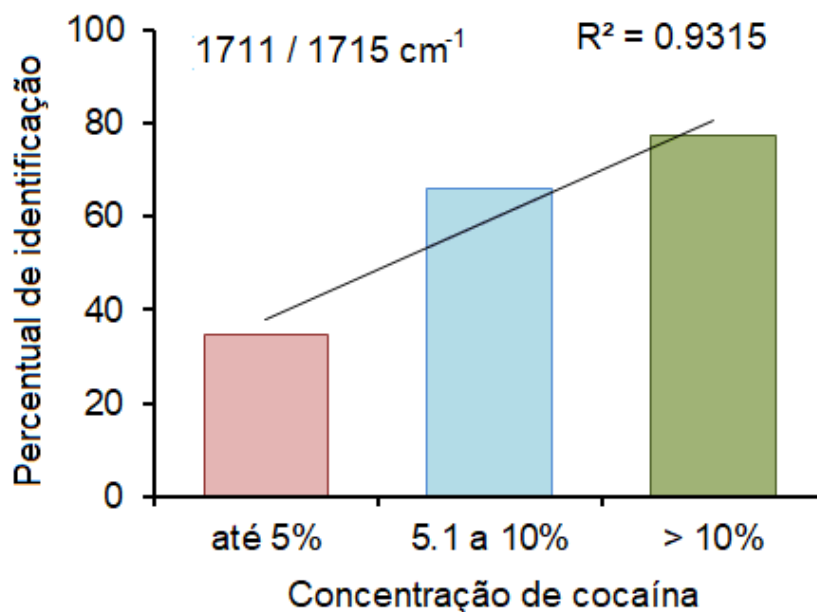




**Figura 77.** Indicação das bandas de  $\nu$  C=O da cocaína na forma de base livre, através da Espectroscopia no Infravermelho (A) e indicação dos sinais de  $\nu$  C=O ( $1711 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $\nu$  C=C ( $1603 \text{ cm}^{-1}$ ) através da Espectroscopia Raman (B).



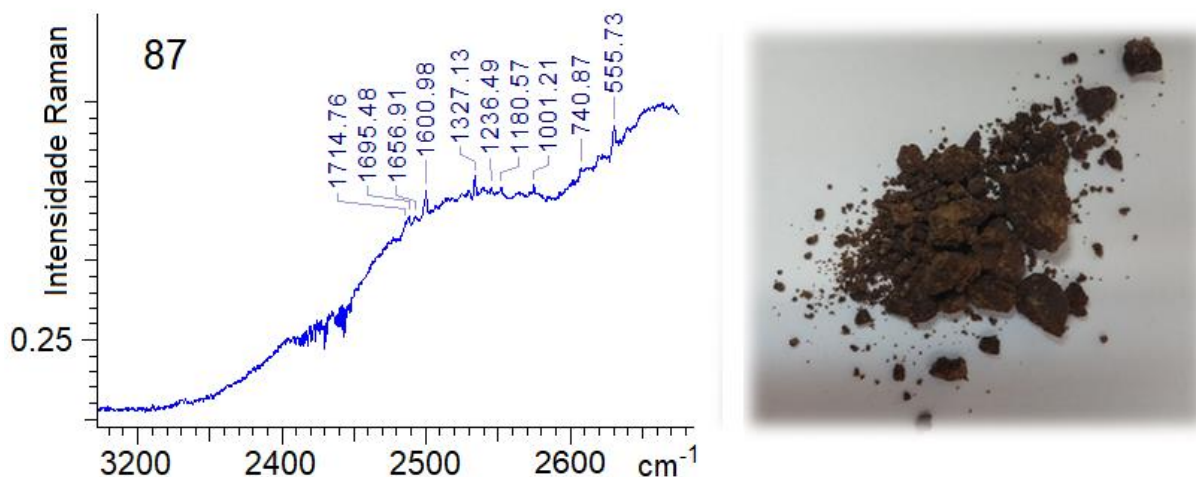
**Figura 78.** Indicação das bandas de  $\nu$  C=O da cocaína na forma de cloridrato através da Espectroscopia de Infravermelho (A) e indicação dos sinais de  $\nu$  C=O ( $1715 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $\nu$  C=C ( $1598 \text{ cm}^{-1}$ ) através da Espectroscopia Raman (B). Espectro no Infravermelho obtido pela biblioteca SWGDRUG e Espectro de Raman pela biblioteca Bio-Rad.



**Figura 79.** Capacidade de identificação do sinal entre 1711 e 1715  $\text{cm}^{-1}$  de acordo com a concentração de cocaína.

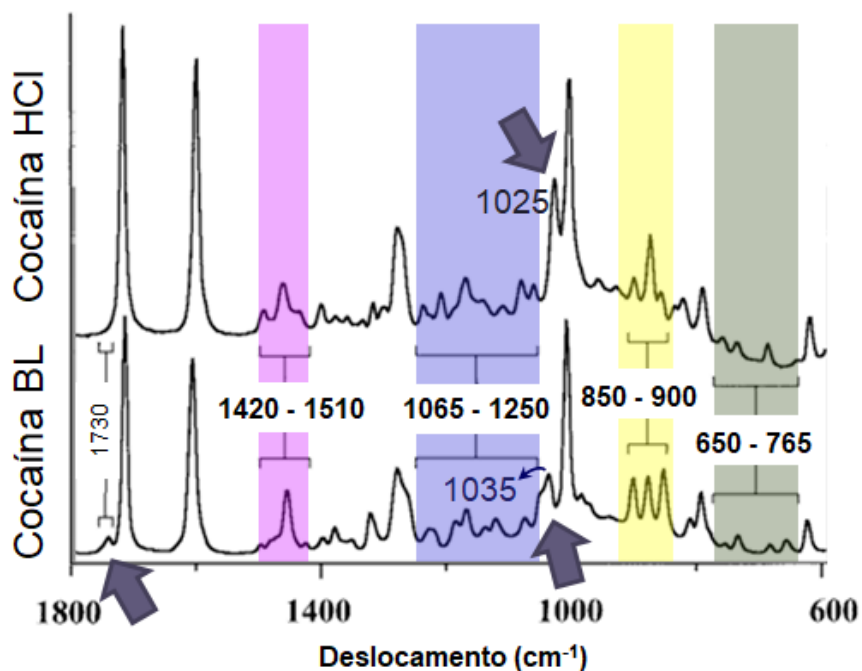
O sinal de  $\nu_s$  do anel aromático (benzoato) em 1003  $\text{cm}^{-1}$  para o cloridrato de cocaína e em 1005  $\text{cm}^{-1}$  para a cocaína na forma de base livre pode ser observado em todas as amostras que continham cocaína, exceto na amostra 87, a qual apresentou grande interferência de fluorescência no espectro (Figura 80). Tal interferência não ocorreu no espectro de IV-TF.

Considerando o aspecto esverdeado / marrom da amostra, considera-se a possibilidade de estar contaminada ou aderida a material vegetal. Sabe-se que um dos maiores problemas na análise de materiais vegetais por Espectroscopia Raman é o efeito da fluorescência causada pela forte autofluorescência de compostos fenólicos, que são excitados à luz visível (AGARWAL, 2014). Embora a utilização de lasers em 1064 nm, como o aplicado neste trabalho, reduza esse efeito, ainda pode ser forte o suficiente para atrapalhar a análise.

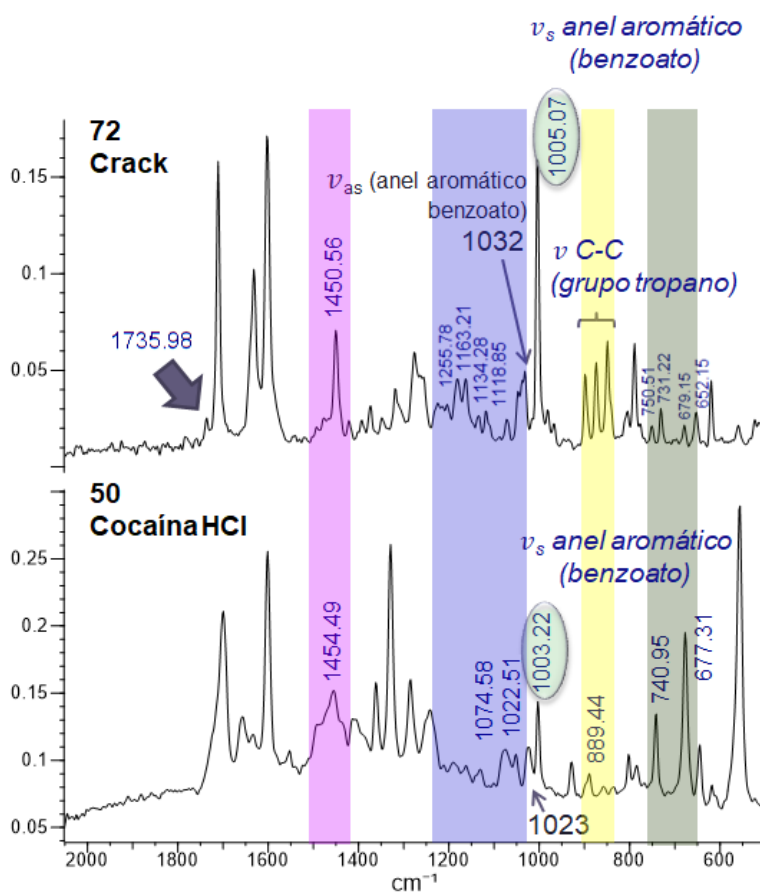


**Figura 80.** Efeito de fluorescência na amostra 87, dificultando a identificação dos sinais.

Carter e colaboradores (2000) analisaram as diferenças dos espectros de Raman da cocaína na forma de base livre e cloridrato, tendo observado diferenças nas faixas do espectro entre **1420 a 1510 cm<sup>-1</sup>**, **1065 a 1250 cm<sup>-1</sup>**, **850 a 900 cm<sup>-1</sup>** e **650 a 765 cm<sup>-1</sup>** (Figura 81). Além das faixas supracitadas, foi constatada a presença de um sinal de intensidade fraca em 1735 cm<sup>-1</sup> apenas para a cocaína na forma de base livre (referente ao estiramento assimétrico de C=O) e foi também constatada diferença no deslocamento químico relativo ao estiramento assimétrico do grupo benzoato, onde para a base livre é observada uma banda em **1035 cm<sup>-1</sup>** e para o cloridrato, uma banda de maior intensidade em **1025 cm<sup>-1</sup>**. Tais diferenças sinalizadas por Carter e colaboradores (2000) também puderam ser identificadas nas amostras analisadas neste trabalho, possibilitando determinar o tipo de cocaína presente (Figura 82).



**Figura 81.** Espectroscopia Raman: principais diferenças entre o espectro da cocaína na forma de cloridrato e base livre. Adaptado de Carter *et al.*, 2000.



**Figura 82.** Espectroscopia Raman: principais diferenças entre os espectros Raman de duas amostras analisadas neste trabalho: amostra 72 (base livre) e amostra 50 (cloridrato).

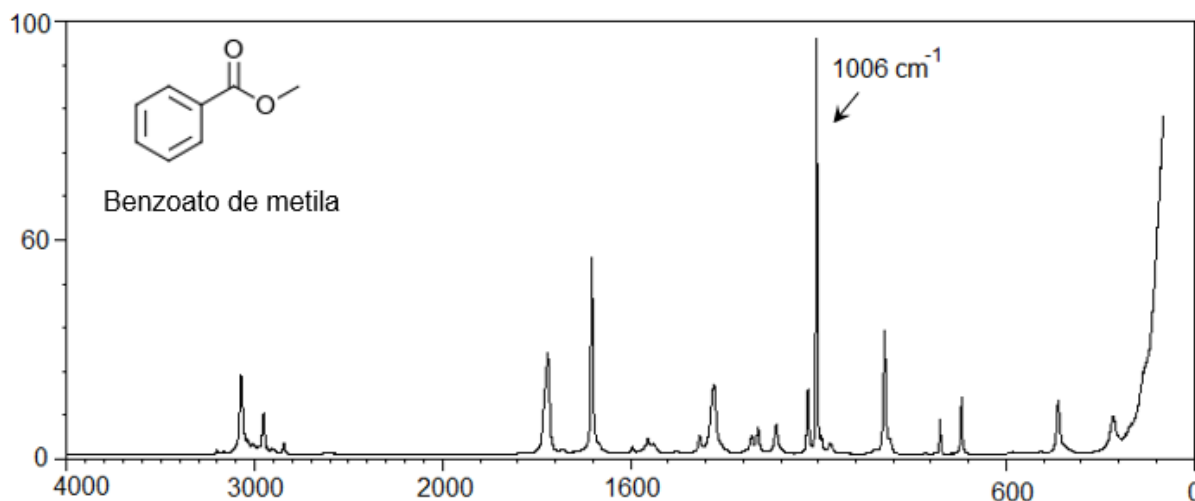
Na faixa entre **1420 a 1510 cm<sup>-1</sup>** é observado apenas um sinal no espectro Raman da base livre, por volta de 1451 cm<sup>-1</sup>, enquanto para o cloridrato de cocaína são observados três sinais próximos, sendo o central (em torno de 1458 cm<sup>-1</sup>) o de maior intensidade. Tais sinais são relativos a deformação angular assimétrica do grupo CH<sub>3</sub> do grupo tropano. O aumento do deslocamento químico está provavelmente relacionado a maior dificuldade na realização dos movimentos angulares por conta da presença do átomo de cloro nas proximidades da metila e/ou ao efeito indutivo retirante causado pelo átomo de cloro.

Na faixa entre **1065 a 1250 cm<sup>-1</sup>** são observados, para a cocaína na forma de base livre, dois sinais próximos e parcialmente sobrepostos em torno de 1163 cm<sup>-1</sup> e em torno de 1134 cm<sup>-1</sup>, enquanto o cloridrato de cocaína apresenta um perfil de sinais diferentes nessa região. A referida região do espectro encontra-se relacionada a estiramentos assimétricos do anel aromático e estiramento C-N do anel tropanico (PENIDO *et al*, 2016). Nessa região também é observado, apenas para o cloridrato de cocaína, um sinal por volta de 1204 cm<sup>-1</sup>, referente a deformação angular de C-O-C (FAGAN *et al*, 2017).

Na faixa entre **850 a 900 cm<sup>-1</sup>** são observados três sinais referentes ao  $\nu$  C-C do grupo tropano, de igual intensidade para a base livre e de intensidades diferentes para o cloridrato.

Na faixa entre **650 a 765 cm<sup>-1</sup>**, para a base livre, são observados dois sinais próximos um do outro em torno de 654 e 679 cm<sup>-1</sup> e outros dois sinais próximos um do outro em 731 e 750 cm<sup>-1</sup>, sendo os sinais em 679 e 750 cm<sup>-1</sup> os de maior intensidade. Já no cloridrato de cocaína são observados dois sinais próximos um do outro entre 730 e 760 cm<sup>-1</sup> e outro sinal, de maior intensidade, em 680 cm<sup>-1</sup>. As bandas situadas nessa faixa são características de deformações angulares de ligações C-H.

Também foi possível observar um sinal forte por volta de 1005 cm<sup>-1</sup> para as amostras de *crack* e por volta de 1003 cm<sup>-1</sup> para as amostras de pó, os quais não só facilitaram a identificação por Raman, visto que os adulterantes não apresentam sinais nessa faixa do espectro, mas também auxiliaram na diferenciação das formas de base livre e cloridrato. Esses sinais são relativos ao estiramento simétrico do grupo benzoato e puderam ser identificados em todas as amostras que tiveram a presença de cocaína confirmada por CG-EM. Na Figura 83 encontra-se o espectro de Raman do benzoato de metila, onde o sinal referente ao estiramento simétrico (1006 cm<sup>-1</sup>) é o de maior intensidade.



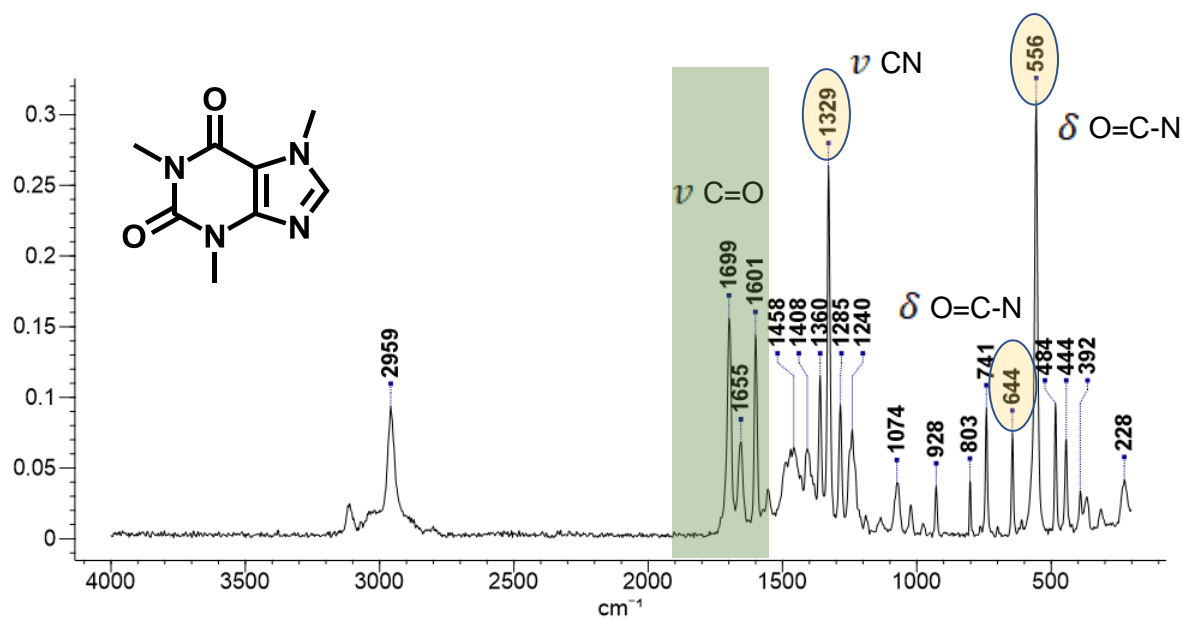
**Figura 83.** Espectro Raman do benzoato de metila e indicação do sinal em  $1006\text{ cm}^{-1}$  (estiramento simétrico do grupo benzoato). Espectro obtido através da biblioteca BioRad.

### 5.6.2. Identificação dos sinais dos adulterantes por Espectroscopia Raman e Infravermelho

Os espectros das amostras obtidos por Espectroscopia TF-Raman e Espectroscopia por IV-TF foram processados através do software ACD Spectrus Processor 2018 e/ou BioRad KnowItAll 2018, de modo a compará-los com os sinais dos espectros dos padrões de dos adulterantes, conforme descrito a seguir.

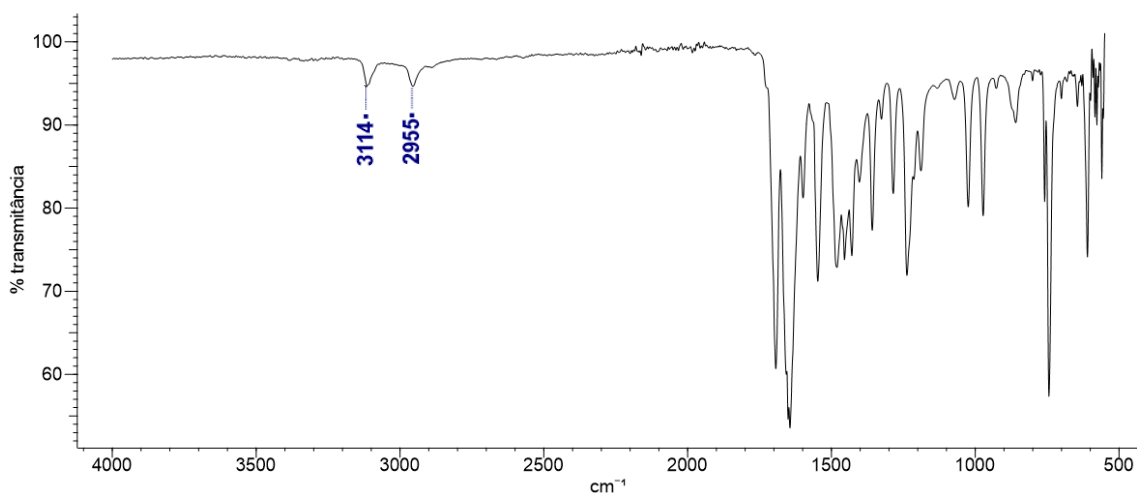
#### 5.6.2.1. Cafeína

Os principais sinais que permitiram a identificação da cafeína nas amostras por Espectroscopia Raman foram: os estiramentos C=O ( $1699$ ,  $1655$  e  $1601\text{ cm}^{-1}$ ), o estiramento C-N ( $1329\text{ cm}^{-1}$ ) e as deformações angulares de O=C-N ( $644$  e  $556\text{ cm}^{-1}$ ), conforme mostrado na Figura 84. O sinal em  $556\text{ cm}^{-1}$ , em virtude de sua intensidade e de ser facilmente distinguido dos sinais dos demais adulterantes e diluentes, pode ser observado em todas as amostras com concentração mínima de 0,89%, conforme quantificado por CG-EM, não podendo ser detectado apenas nas amostras 38 e 114, que apresentaram respectivamente 0,37% e 0,88% de cafeína.

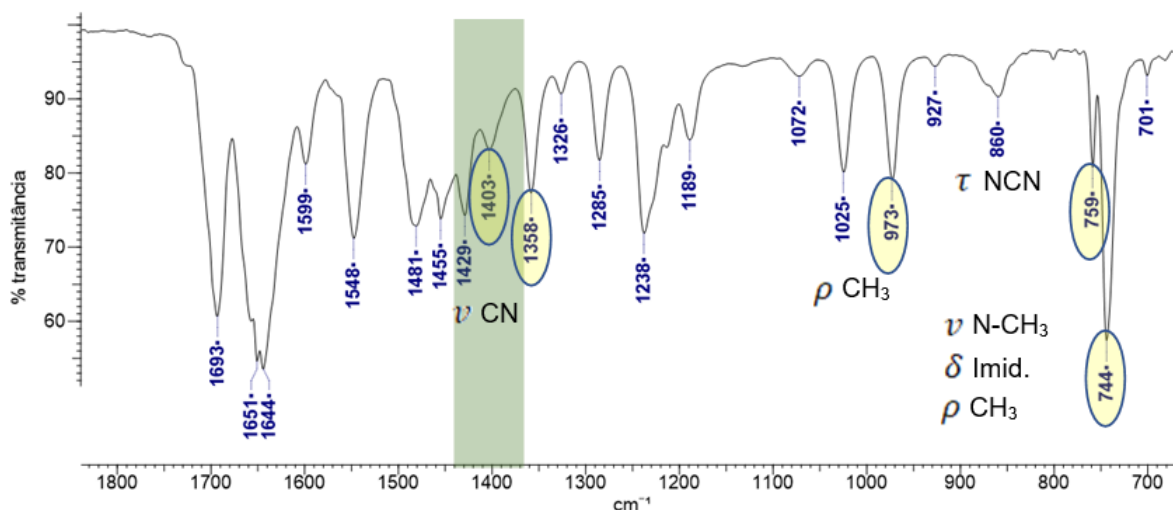


**Figura 84.** Espectro Raman do padrão de cafeína. Principais sinais utilizados na identificação da cafeína nas amostras encontram-se destacados (círculos e retângulo verde).

Na Espectroscopia de Infravermelho, a região entre  $1600$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$  não foi determinante na identificação da cafeína nem de outros adulterantes, por conta da proximidade dos deslocamentos químicos das carbonilas. Os principais sinais para a identificação da cafeína por IV-TF foram  $1403$  ( $\nu$  C-N),  $1358$  ( $\nu$  C-N),  $973$  ( $\rho$  CH<sub>3</sub>),  $759$  ( $\tau$  N-C-N) e  $744$  ( $\nu$  N-CH<sub>3</sub>,  $\delta$  anel imidazol e  $\rho$  CH<sub>3</sub>), sendo possível identificar todos os referidos sinais na maior parte das amostras de pó/crack que continham cafeína (Figuras 85 e 86).



**Figura 85.** Espectro de IV-TF do padrão de cafeína.

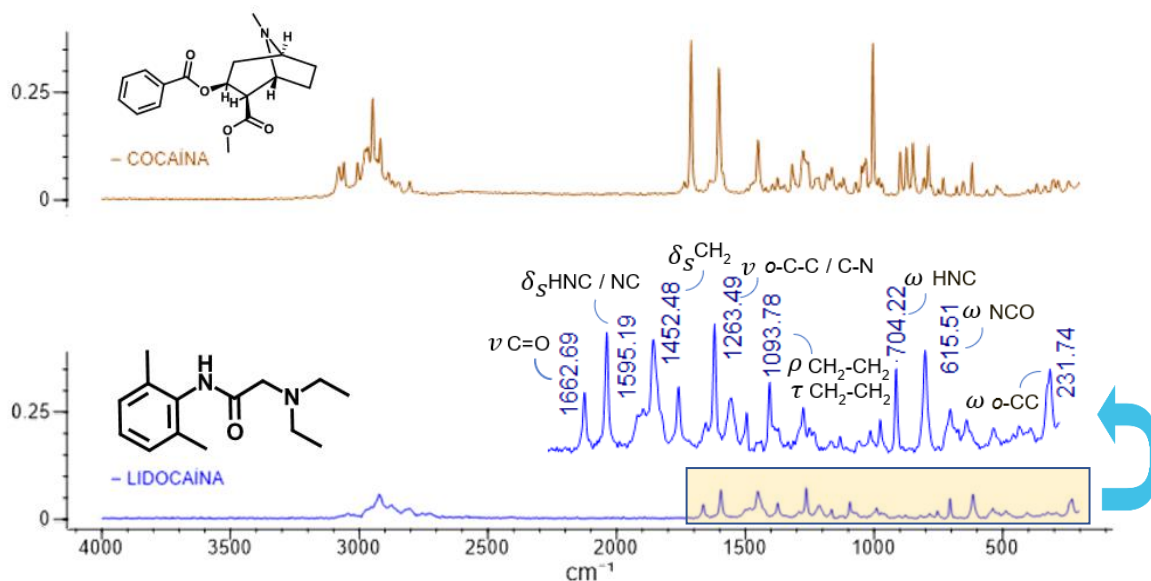


**Figura 86.** Ampliação da faixa entre 700 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de IV-TF do padrão de caféina. Principais sinais utilizados na identificação da caféina nas amostras encontram-se destacados.

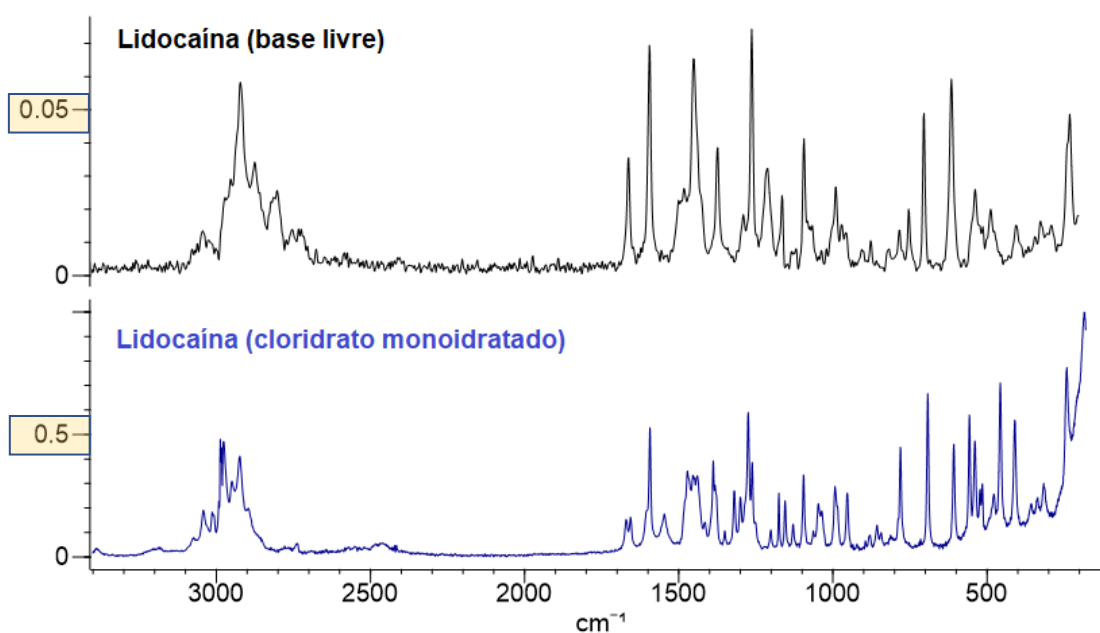
### 5.6.2.2. Lidocaína

Na Espectroscopia Raman, a intensidade dos sinais da lidocaína na forma de base livre foi muito inferior aos demais padrões, não permitindo sua verificação nas amostras (Figura 87). A lidocaína na forma de cloridrato apresenta sinais com maior intensidade do que a base livre, conforme espectro obtido pela biblioteca BioRad (Figura 88), provavelmente pelo aumento da polarizabilidade causado pela carga positiva do nitrogênio e a presença do átomo de cloro. No entanto, diversos sinais do cloridrato de lidocaína coincidem com os do cloridrato de cocaína, dificultando a identificação. Foi possível identificar sinais característicos da lidocaína nas amostras 6, 9, 14, 22 e 61, as quais apresentavam a lidocaína em maior concentração, variando entre 6,38 a 17,57%. Os principais sinais úteis na identificação do cloridrato de lidocaína foram  $3042 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$ ),  $2924 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$ ),  $1387 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu \text{CN}$ ),  $781 \text{ cm}^{-1}$  ( $\omega \text{ m-CH}$  e  $\omega \text{ p-CH}$ ),  $693 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  anel aromático,  $\nu_{\text{s}} \text{o-CC}$ ,  $\nu_{\text{s}} \text{NC}_2\text{H}$ ) e  $607 \text{ cm}^{-1}$  (deformação angular da molécula de água) (BADAWI *et al*, 2016). No entanto, como a fenacetina apresenta um sinal em  $608 \text{ cm}^{-1}$ , pode haver sobreposição do sinal em  $607 \text{ cm}^{-1}$  em amostras que também estejam adulteradas com fenacetina. Os demais sinais indicados não apresentaram interferência de outros adulterantes.





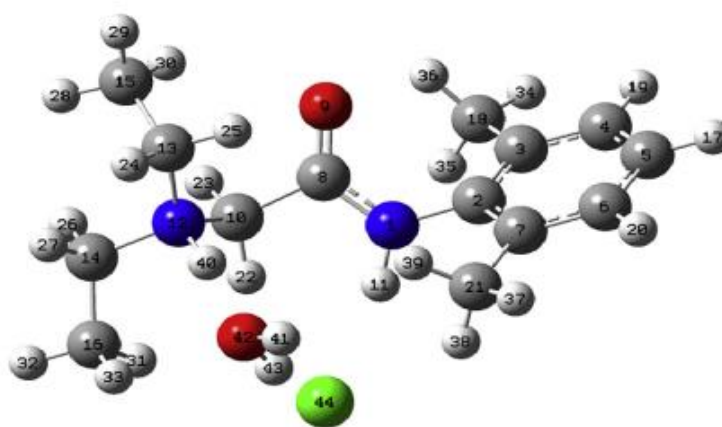
**Figura 87.** Comparação da ordem de grandeza da intensidade Raman da cocaína na forma de base livre e da lidocaína na forma de base livre e identificação dos principais sinais da lidocaína.



**Figura 88.** Comparação das ordens de grandeza da intensidade Raman para o espectro da lidocaína na forma de base livre e cloridrato.

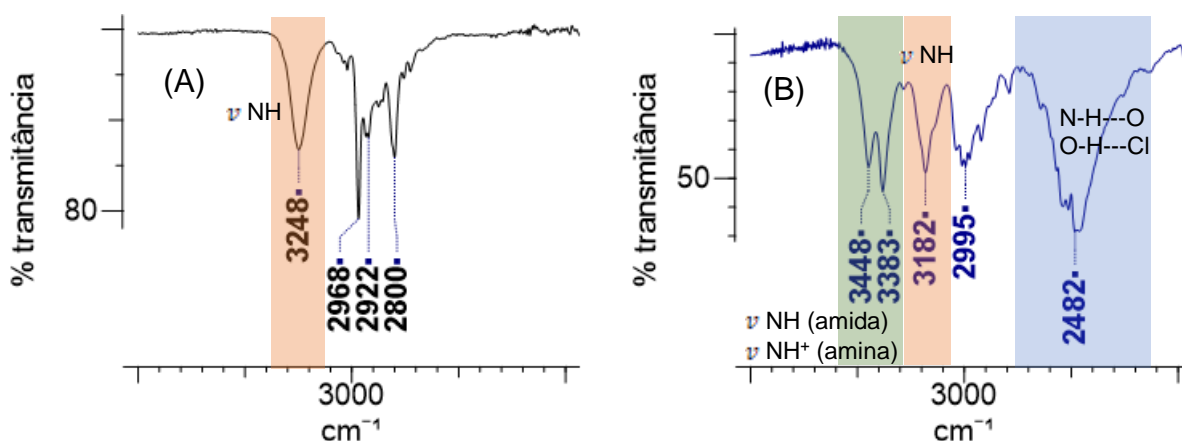
Já na Espectroscopia no Infravermelho, a lidocaína apresentou percentual de transmitância em ordem de grandeza similar à cocaína e parte dos demais adulterantes, viabilizando a possível observação dos sinais da lidocaína em amostras adulteradas, tanto na base livre como cloridrato.

A presença da molécula de água e do ânion volumoso (cloreto) altera consideravelmente vários ângulos de ligações da lidocaína. Ao contrário do que ocorre com o cloridrato de cocaína, o íon cloreto não se encontra próximo ao grupo  $\text{NH}^+$ , conforme demonstrado em estudo realizado por BADAWI *et al* (2016). Através dos sinais de IV-TF, pode-se observar a presença da molécula de água próximo ao grupo  $\text{NH}^+$  ao invés do íon cloreto (Figura 89). São observadas bandas intensas relativas à interação  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  e referente a interação  $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$ , resultando em uma banda larga por volta de  $2500\text{ cm}^{-1}$ , a qual não é observada na forma de base livre ou se o cloridrato de lidocaína não estiver hidratado.



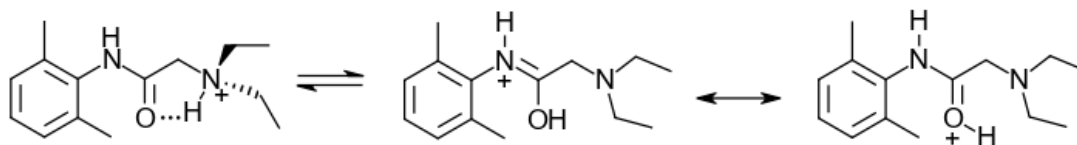
**Figura 89.** Estrutura otimizada do cloridrato de lidocaína monohidratado (BADAWI *et al*, 2016), mostrando a posição do íon cloreto (em verde) e da molécula de água no cloridrato de lidocaína.

As vibrações de estiramento  $\text{NH}$  e  $\text{CH}$  do cloridrato de lidocaína são observadas como bandas distintas, de intensidade moderada, na região acima de  $2900\text{ cm}^{-1}$ . A vibração de estiramento  $\text{NH}$  da lidocaína na forma de base livre foi observada em  $3248\text{ cm}^{-1}$  enquanto no espectro do cloridrato de lidocaína o referido estiramento encontrava-se em  $3182\text{ cm}^{-1}$ , estando de acordo com os resultados descritos por BADAWI *et al*, 2016. Também podem ser observados, no espectro do cloridrato de lidocaína, duas bandas próximas, de intensidade média, em  $3448$  e  $3383\text{ cm}^{-1}$ , relativas ao modo de estiramento  $\text{NH}$  do grupo amida e  $\text{NH}^+$  do grupo amina. As principais diferenças entre os espectros da lidocaína base livre e cloridrato, na faixa entre  $2000$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ , estão mostradas na Figura 90 (A e B).



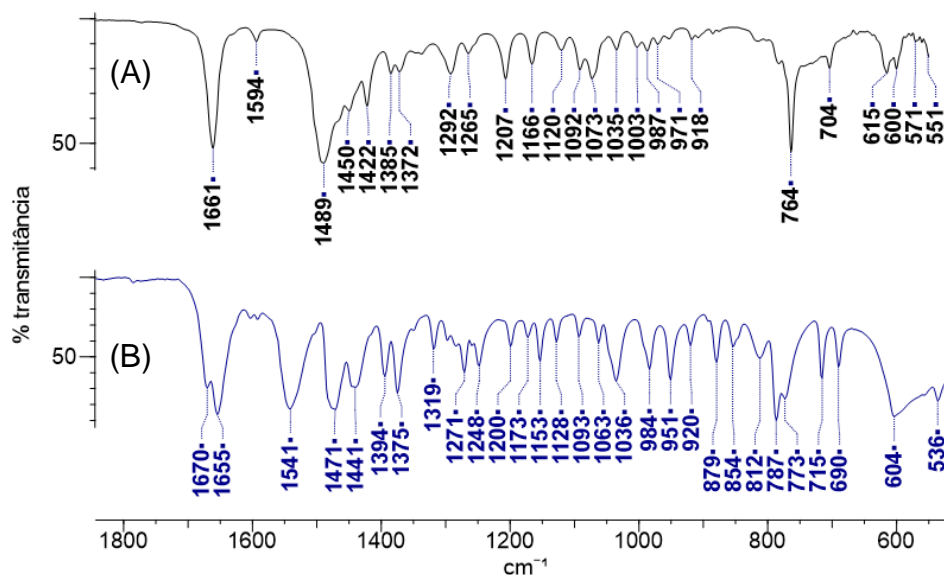
**Figura 90.** Faixa entre 4000 e 2000  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de IV-TF do padrão de lidocaína base livre (A) e cloridrato (B). Espectro do cloridrato de lidocaína obtido pela biblioteca SWGDRUG.

No espectro de IV-TF da lidocaína na forma de cloridrato foram observadas duas bandas próximas e intensas de estiramento C=O em 1670 e 1655  $\text{cm}^{-1}$ , referente as duas formas tautoméricas (Figura 91), enquanto na forma de base livre foi observada apenas uma banda em 1661  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 91.** Formas tautoméricas da lidocaína.

Na base livre foi observada uma banda larga e intensa em 1489  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$  CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>) e em 1471  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  anel aromático). Para a forma de cloridrato foram observadas bandas em 1541  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$  HNC) e 1471  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$  CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>). O deslocamento da banda de estiramento de CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> de 1489 para 1471  $\text{cm}^{-1}$  na forma de cloridrato está provavelmente relacionada com a proximidade desses grupos com a molécula de água e o íon cloreto, estando de acordo com o relatado por Badawi e colaboradores (2016). A banda presente em torno de 604  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do cloridrato de lidocaína é relativa às deformações da molécula de água, não estando presente no espectro da base livre (Figura 92).



**Figura 92.** Faixa entre 1800 e 550  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de IV-TF do padrão de lidocaína base livre (A) e cloridrato (B). Espectro do cloridrato de lidocaína obtido pela biblioteca SWGDRUG.

Os sinais da lidocaína acima de 2000  $\text{cm}^{-1}$ , que são de intensidade fraca, somente puderam ser identificados por IV-TF nas amostras que apresentavam lidocaína em maior concentração: amostra 22 (17,57%) e amostra 61 (12,95%).

Parte dos sinais da lidocaína entre 2000 e 550  $\text{cm}^{-1}$  se encontram em deslocamento químico próximo ao do cloridrato de cocaína e da cafeína, o que dificulta a sua identificação nas amostras.

O sinal de  $\nu \text{C}=\text{O}$  da lidocaína é útil para diferenciá-la da cocaína, já que se encontra em deslocamento químico diferente. No entanto, essa identificação é dificultada nas amostras que também apresentam cafeína na composição, pois a cafeína apresenta uma banda larga em 1644  $\text{cm}^{-1}$ , que pode mascarar a banda da lidocaína, já que esta encontra em 1661  $\text{cm}^{-1}$  na forma de base livre e 1655/1670  $\text{cm}^{-1}$  na forma de cloridrato. Como a maior parte das amostras são adulteradas com cafeína, este não foi um bom parâmetro para identificação.

O sinal em 1271  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  *o*-CC,  $\delta$  *m*-CH e  $\delta$  *p*-CH), característico da lidocaína na forma de cloridrato, foi facilmente identificado em 16 amostras. A cocaína e outras substâncias utilizadas como adulterantes, como cafeína e fenacetina, não apresentaram bandas próximas, facilitando a identificação do referido sinal. O sinal em 715  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$  NCO,  $\nu$   $\text{NC}_2\text{H}$  e  $\omega$  *m*-CH) também é característico da lidocaína na forma de cloridrato e foi útil para identificá-la nas amostras.

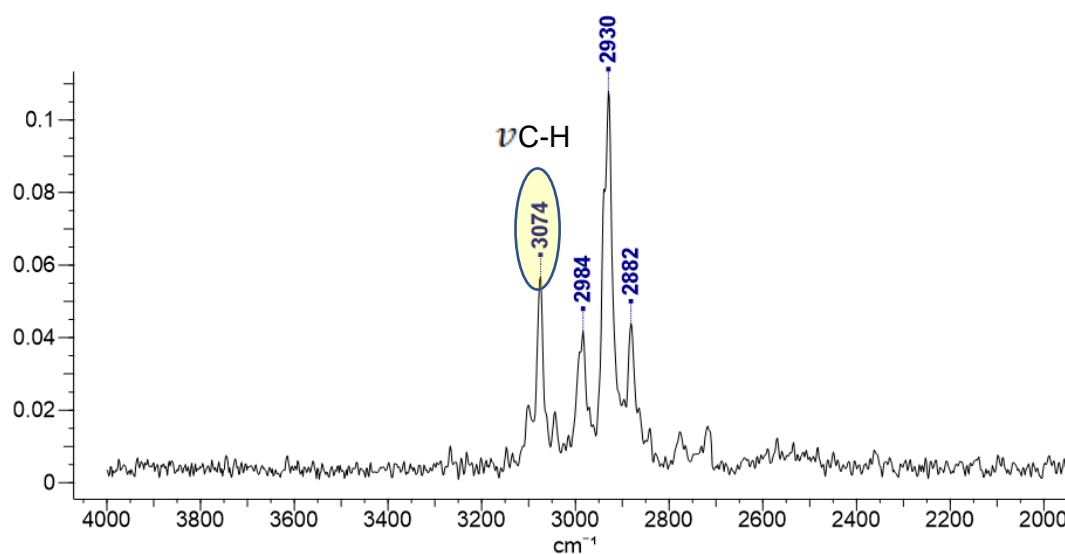
Das 19 amostras, foi possível observar a presença da lidocaína na forma de cloridrato em 16 amostras, não sendo possível identificar o tipo de lidocaína presente

apenas nas amostras 12, 52 e 56, provavelmente pela baixa concentração de lidocaína nessas amostras (1,03%, 0,97% e 1,68%). A maior frequência de adulteração com a lidocaína na forma de cloridrato era esperada devido a maior disponibilidade da lidocaína na forma de sal monohidratado. A maior disponibilidade da lidocaína na forma de cloridrato pode também estar correlacionada a não identificação da lidocaína nas amostras de *crack*, uma vez que, na forma de cloridrato, a lidocaína não pode ser volatilizada.

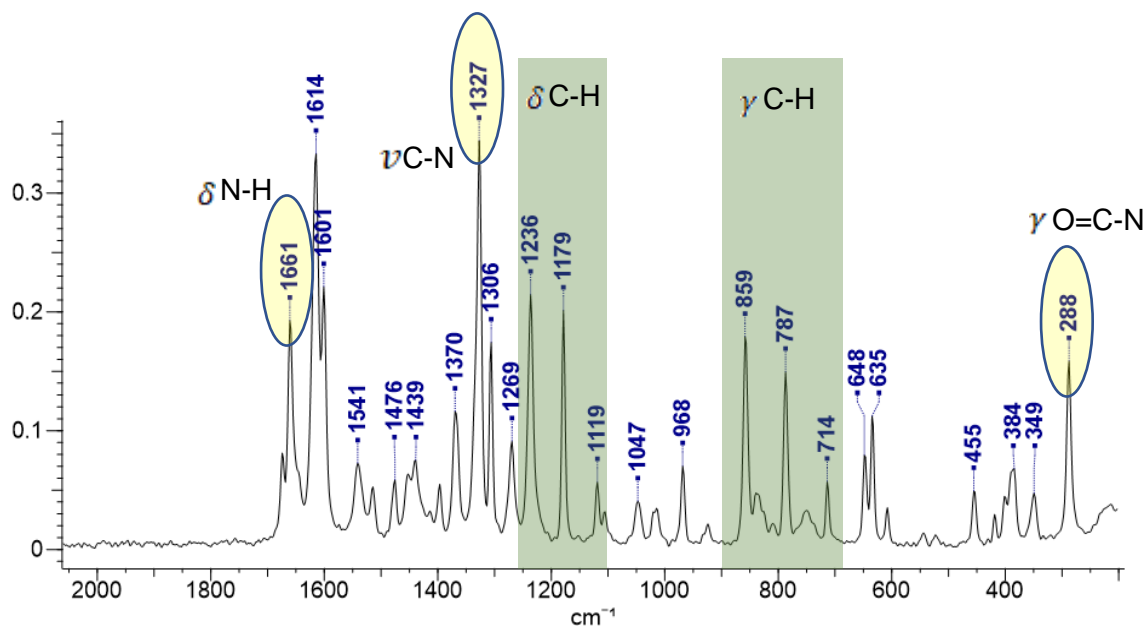
### 5.6.2.3. Fenacetina

Na Espectroscopia Raman, o sinal de  $\nu$  CH de maior intensidade ( $3074\text{ cm}^{-1}$ , Figura 93) pode ser identificado em todas as amostras com concentração a partir de 9,95%, não sendo possível identificá-lo em oito amostras, cujas concentrações variaram entre 3,15 a 5,82%.

Outros sinais importantes na identificação da fenacetina por Espectroscopia Raman foi o sinal de  $\delta$  NH da fenacetina em  $1661\text{ cm}^{-1}$ , observado na maior parte das amostras, o sinal de  $\nu$  CN em  $1327\text{ cm}^{-1}$ , os sinais de  $\delta$  CH em  $1237$ ,  $1179$  e  $1119\text{ cm}^{-1}$  e os sinais de  $\gamma$  CH em  $859$ ,  $787$  e  $714\text{ cm}^{-1}$ . Os sinais de  $\gamma$  CH, embora coincidam na faixa do estiramento do íon carbonato, devido a sua intensidade puderam ser observados na maior parte das amostras, principalmente nas amostras de *crack*, as quais não se encontravam diluídas com carbonato de cálcio. O sinal de  $\gamma$  O=C-N em  $288\text{ cm}^{-1}$  também pode ser observado na maior parte das amostras (Figura 94).



**Figura 93.** Faixa entre  $4000$  e  $2000\text{ cm}^{-1}$  do espectro de Raman do padrão de fenacetina, com indicação do sinal mais observado nas amostras.

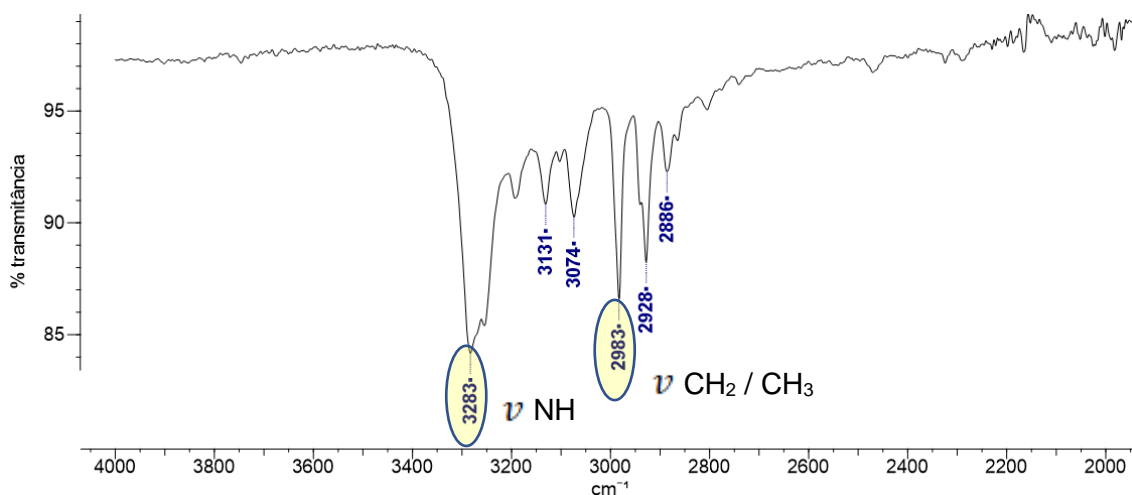


**Figura 94.** Faixa entre 2000 e 200  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de Raman do padrão de fenacetina, com indicação dos sinais mais observados nas amostras (círculo e retângulo verde).

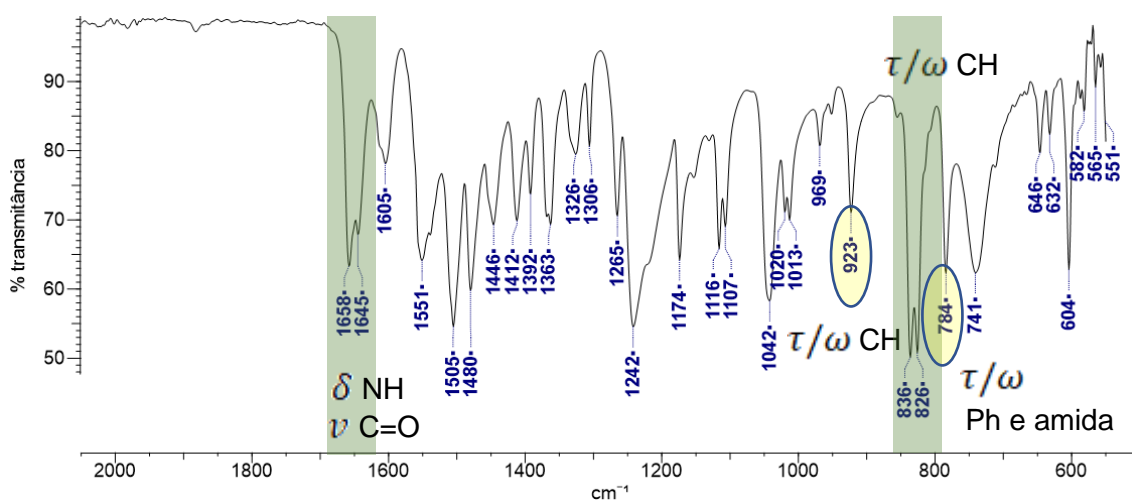
Na região entre 4000 e 2000  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de Infravermelho da fenacetina (Figura 95) foi possível observar o sinal de  $\nu$  NH em 3283  $\text{cm}^{-1}$  nas treze amostras com concentração de fenacetina superior a 12% e o sinal de  $\nu$  CH<sub>2</sub> e  $\nu$  CH<sub>3</sub> em 2983  $\text{cm}^{-1}$  nas oito amostras com concentração de fenacetina superior a 17%.

Os sinais de  $\delta$  NH em 1658 e  $\nu$  C=O em 1645  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, puderam ser observado nas amostras que apresentavam concentração mínima de 12,90% de fenacetina. No entanto, como se encontram em deslocamentos próximos aos dos sinais da cafeína (1651 e 1644  $\text{cm}^{-1}$ ) não foi possível discriminar esses sinais nas doze amostras que, além da fenacetina, também continham cafeína.

A banda de  $\tau/\omega$  (deformações fora do plano) de CH (aromático) em 923  $\text{cm}^{-1}$  também pode ser facilmente observada nas amostras de crack adulteradas com fenacetina, no entanto, como o cloridrato de cocaína apresenta sinal em 924  $\text{cm}^{-1}$ , é difícil a identificação da referida banda nas amostras de pó. Já as bandas intensas em 836 e 826  $\text{cm}^{-1}$ , também relativas a  $\tau/\omega$  CH (aromático), e a banda em 784  $\text{cm}^{-1}$ , relativa a deformação de tesoura do anel aromático e do grupo amida, foram facilmente observadas e não coincidem com bandas de outros adulterantes (Figura 96).



**Figura 95.** Faixa entre 2000 e 200  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de IV-TF do padrão de fenacetina, com indicação dos sinais mais observados nas amostras.



**Figura 96.** Faixa entre 2000 e 200  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de IV-TF do padrão de fenacetina, com indicação dos sinais mais observados nas amostras.

#### 5.6.2.4. Benzocaína

A benzocaína foi apenas identificada por CG-EM nas amostras 67 e 76, encontrando-se, respectivamente, nas concentrações de 0,67% e 0,88%. Possivelmente em virtude da baixa concentração, não foi possível identificar com precisão os sinais relativos à benzocaína nessas duas amostras, tanto por Espectroscopia Raman como por IV-TF. Os principais sinais de Raman e IV-TF encontram-se descritos nas Figuras 97 e 98 e na Tabela 21.

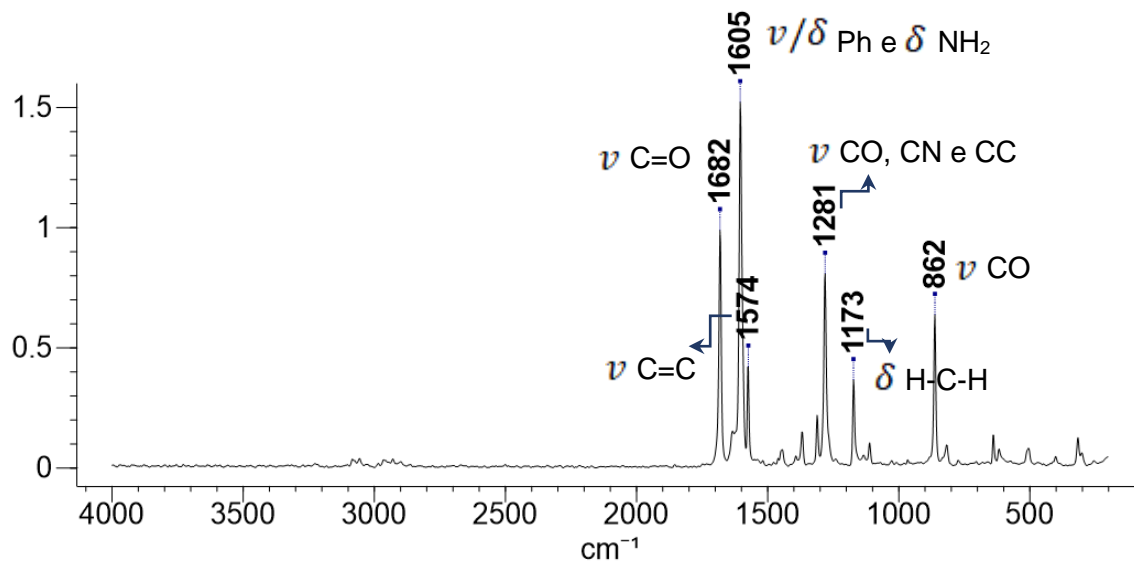


Figura 97. Espectro de Raman do padrão de benzocaína.

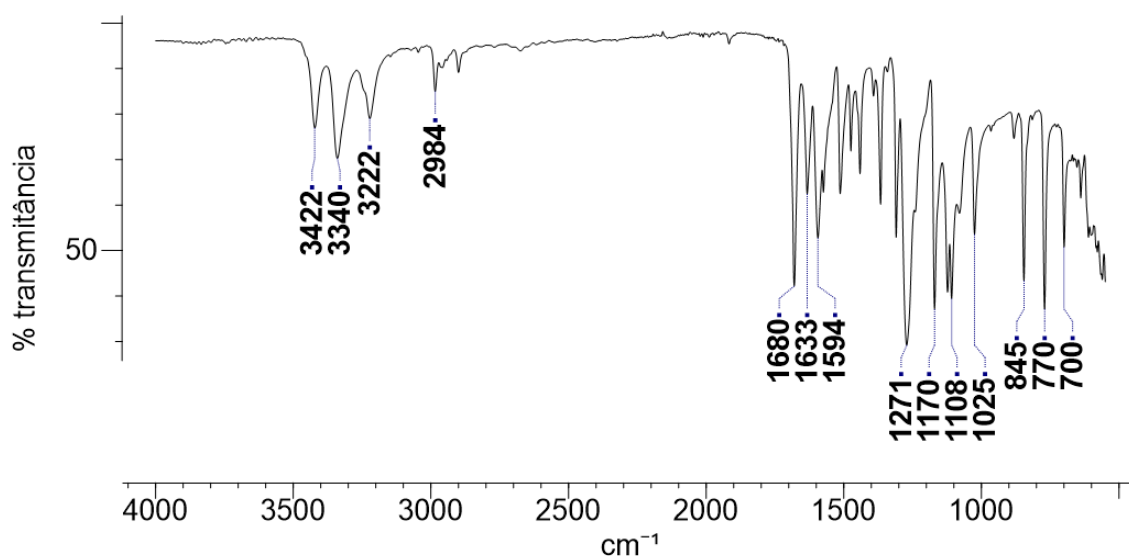


Figura 98. Espectro de IV-TF do padrão de benzocaína.

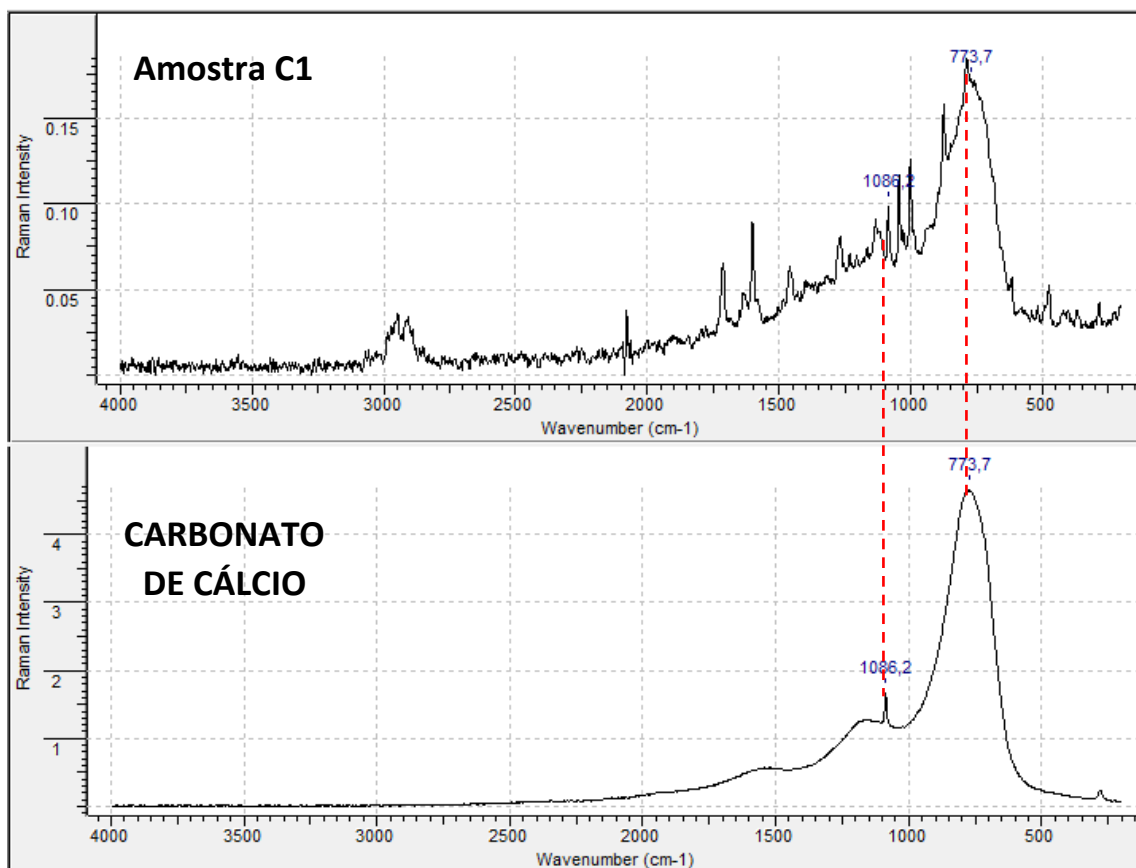
Tabela 21. Atribuições dos deslocamentos de IV-TF da benzocaína (DEVI & GAYATHRI, 2010; PACZKOWSKA *et al*, 2018).

Deslocamento	Atribuição	Deslocamento	Atribuição
3422	$\nu_s$ NH <sub>2</sub>	1271	$\nu$ C-O, $\nu$ C-C, $\omega$ C-H
3340	$\nu_{as}$ NH <sub>2</sub>	1170	$\delta$ C-H
3222	$\nu$ CH (aromático)	1108	$\nu$ C-O, $\rho$ C-H
2850-2984	$\nu$ CH (alifático)	1025	$\nu$ C-N
1680	$\nu$ C=O	845	$\omega$ C-H, $\nu$ C-O
1633	$\delta$ N-H, $\rho$ N-H	770	$\tau/\omega$ O-C=O, $\omega$ C-H
1594	$\nu$ C-N, $\nu$ C-C, $\nu$ C=C, $\delta$ N-H	700	$\tau/\omega$ O-C=O, $\omega$ C-H



## 5.7. Identificação dos diluentes

Os espectros obtidos por Espectroscopia Raman e Espectroscopia por IV-TF das amostras foram processados através do software ACD Spectrus Processor 2018 e/ou BioRad KnowItAll 2018, de modo a compará-los com os sinais dos espectros dos padrões de carbonato de cálcio, bicarbonato de sódio, sulfato de alumínio, carbonato de sódio, amido, sacarose, glicose, lactose e manitol. Quando necessário, foram realizadas subtrações dos sinais com os padrões após a identificação dos mesmos, de modo a facilitar a identificação dos demais sinais, conforme exemplificado nas Figuras 99 a 102.



**Figura 99.** Identificação de  $\text{CaCO}_3$  na amostra 1 por Espectroscopia Raman.

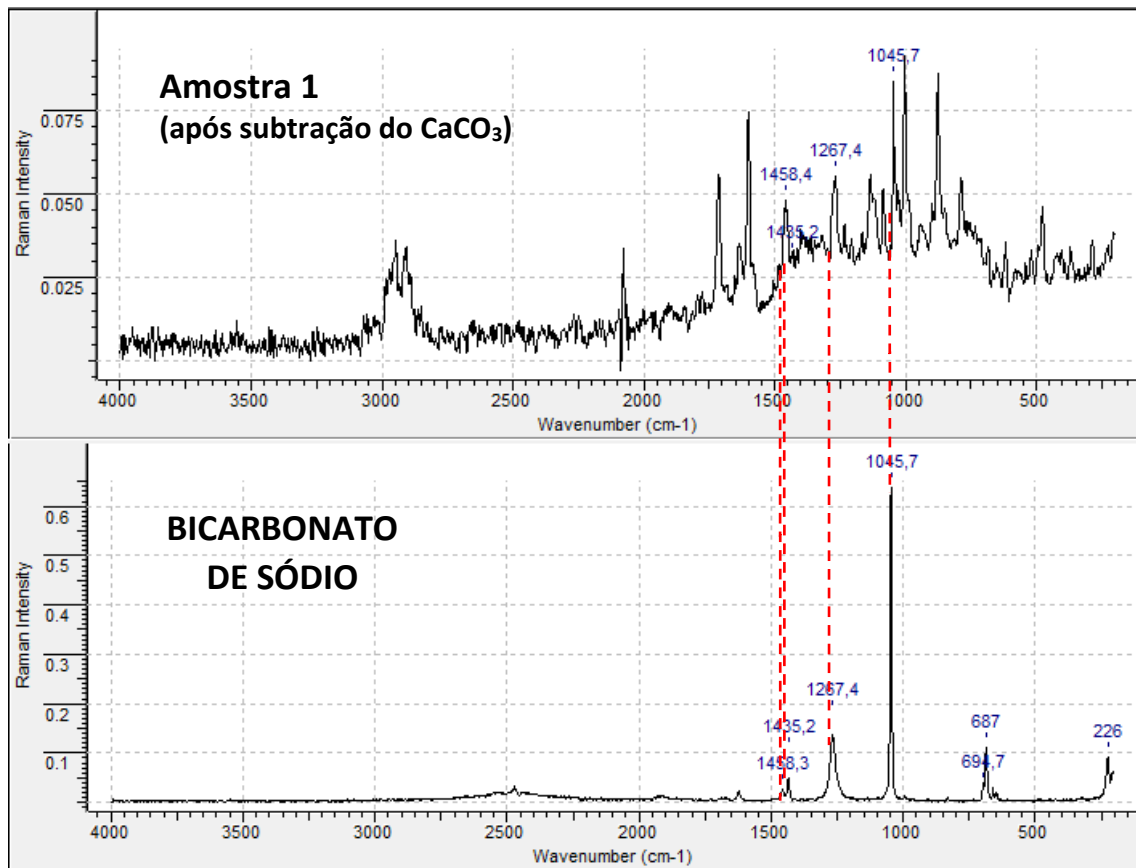


Figura 100. Identificação do  $\text{NaHCO}_3$  na amostra 1 por Espectroscopia Raman.

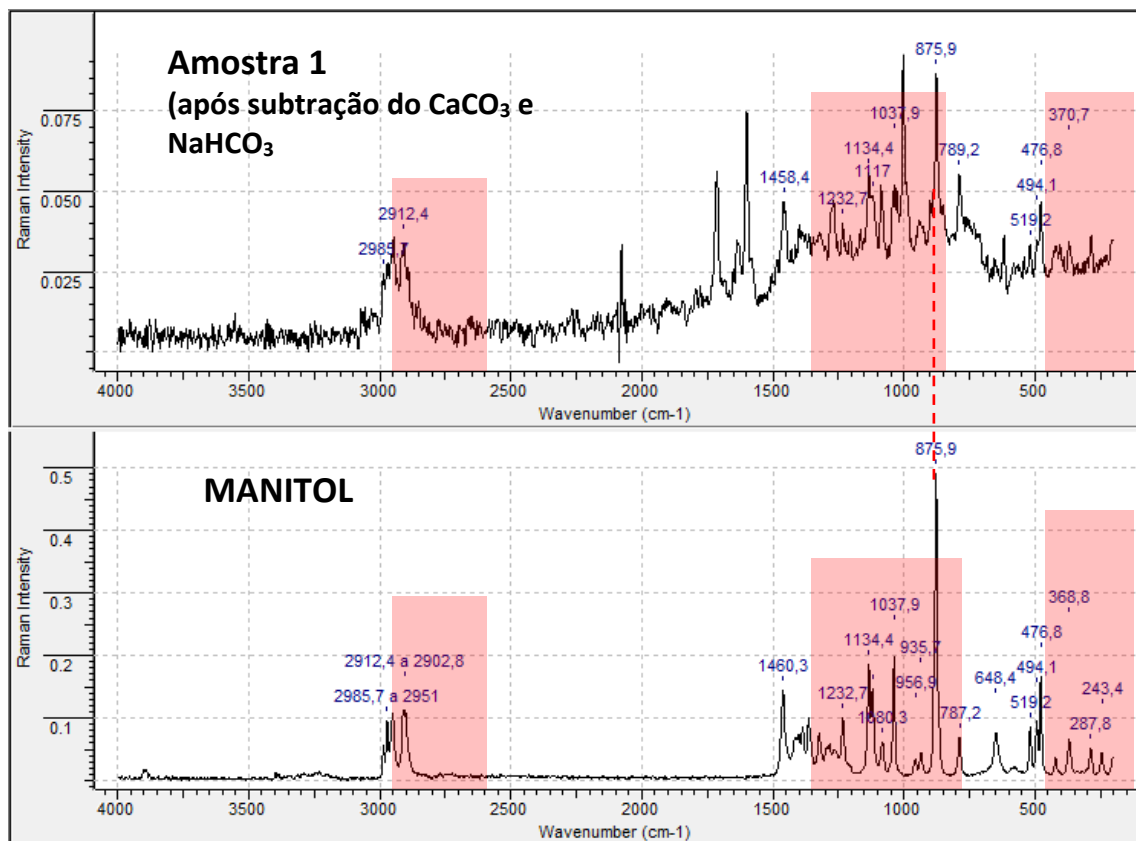
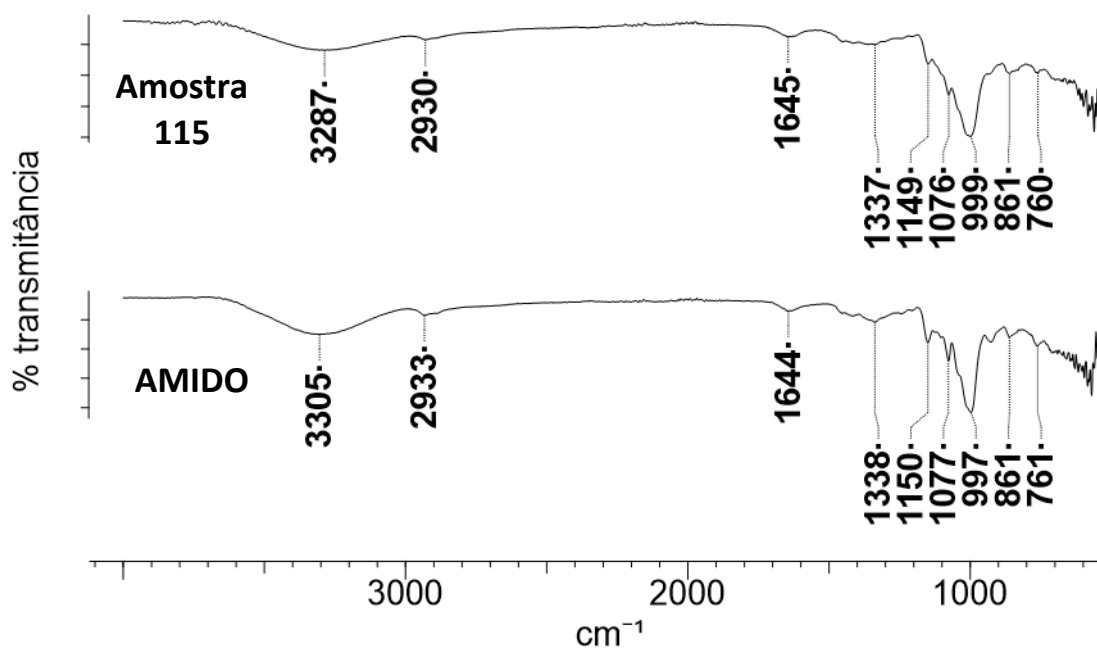


Figura 101. Identificação de manitol na amostra 1 por Espectroscopia Raman.



**Figura 102.** Identificação de amido na amostra 115 por IV-TF.

Os diluentes encontrados em cada amostra estão descritos na Tabela 22. Na Tabela 23 e Figura 103 encontram-se a quantidade e o percentual de amostras que apresentavam os diluentes analisados.

**Tabela 22.** Identificação de diluentes inorgânicos e açúcares nas amostras.

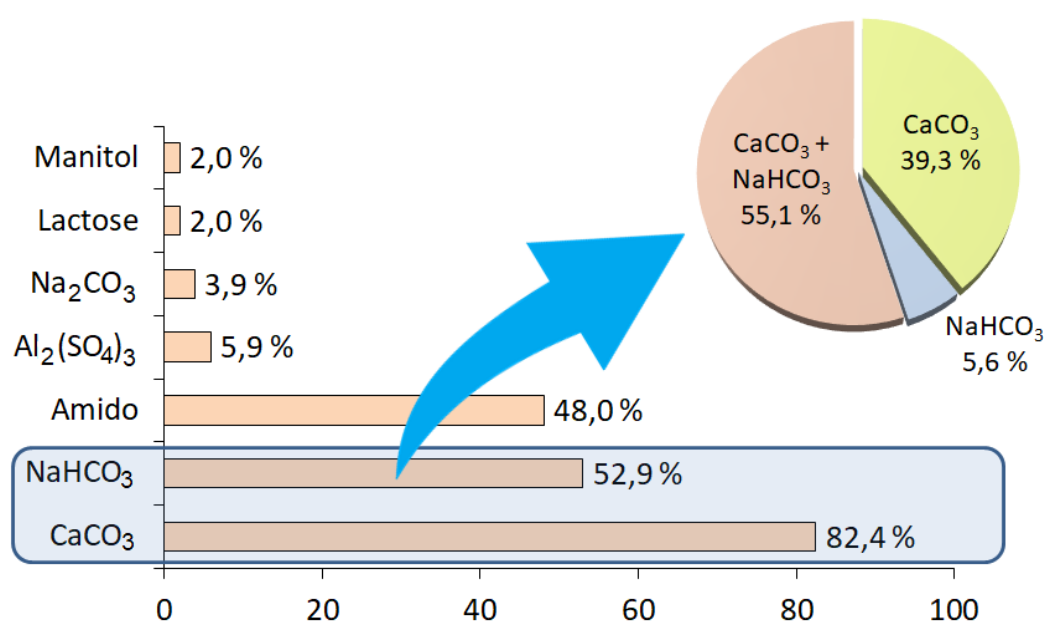
<b>Código</b>	<b>Tipo</b>	<b>Facção</b>	<b>Diluentes identificados</b>
<b>01</b>	Pó	n/i	manitol, $\text{CaCO}_3$ , $\text{NaHCO}_3$
<b>02</b>	Pó	n/i	manitol, $\text{CaCO}_3$ , $\text{NaHCO}_3$ , amido
<b>03</b>	Pó	n/i	$\text{CaCO}_3$ , amido
<b>04</b>	Pó	n/i	$\text{CaCO}_3$ , $\text{NaHCO}_3$ , amido
<b>05</b>	Pó	B	$\text{CaCO}_3$ , $\text{NaHCO}_3$ , amido
<b>06</b>	Pó	A	$\text{CaCO}_3$ , $\text{NaHCO}_3$ , amido
<b>07</b>	Pó	n/i	$\text{CaCO}_3$ , $\text{NaHCO}_3$ , amido
<b>08</b>	Pó	A	$\text{CaCO}_3$ , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
<b>09</b>	Pó	A	$\text{CaCO}_3$ , $\text{NaHCO}_3$ , amido
<b>10</b>	Crack	n/i	-----
<b>11</b>	Pó	n/i	$\text{CaCO}_3$
<b>12</b>	Pó	n/i	$\text{CaCO}_3$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$
<b>13</b>	Crack	C	-----
<b>14</b>	Pó	n/i	$\text{CaCO}_3$
<b>15</b>	Pó	B	$\text{CaCO}_3$ , $\text{NaHCO}_3$ , lactose, amido
<b>16</b>	Pó	n/i	$\text{CaCO}_3$ , $\text{NaHCO}_3$
<b>17</b>	Crack	C	-----
<b>18</b>	Pó	C	$\text{CaCO}_3$ , $\text{NaHCO}_3$ , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
<b>19</b>	Pó	A	$\text{CaCO}_3$ , $\text{NaHCO}_3$ , amido

<b>Código</b>	<b>Tipo</b>	<b>Facção</b>	<b>Diluentes identificados</b>
20	Pó	n/i	NaHCO <sub>3</sub>
21	Pó	C	CaCO <sub>3</sub>
22	Pó	n/i	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
23	Pó	n/i	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
24	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
25	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
26	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub>
27	Pó	B	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub>
28	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub>
29	Crack	A	-----
30	Pó	A	CaCO <sub>3</sub>
31	Crack	n/i	-----
32	Crack	B	-----
33	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
34	Pó	B	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
35	Crack	B	NaHCO <sub>3</sub>
36	Pó	B	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub>
37	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
38	Pó	A	-----
39	Pó	n/i	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
40	Pó	B	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub>
41	Pó	B	CaCO <sub>3</sub>
42	Crack	B	-----
43	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , amido
44	Pó	B	NaHCO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , amido
45	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
46	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
47	Pó	C	NaHCO <sub>3</sub>
48	Pó	B	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
49	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
50	Pó	B	-----
51	Pó	B	CaCO <sub>3</sub>
52	Pó	B	CaCO <sub>3</sub>
53	Pó	B	CaCO <sub>3</sub>
54	Pó	C	CaCO <sub>3</sub> , amido
55	Crack	C	-----
56	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub>
57	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub>
58	Pó	C	-----
59	Pó	C	-----
60	Pó	n/i	CaCO <sub>3</sub> , amido
61	Pó	n/i	CaCO <sub>3</sub>
62	Pó	C	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub>
63	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
64	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub>
65	Crack	A	-----
66	Pó	A	CaCO <sub>3</sub>
67	Pó	B	CaCO <sub>3</sub> , amido

<b>Código</b>	<b>Tipo</b>	<b>Facção</b>	<b>Diluentes identificados</b>
68	Pó	A	amido
69	Pó	n/i	CaCO <sub>3</sub> , amido
70	Pó	n/i	CaCO <sub>3</sub>
71	Pó	A	NaHCO <sub>3</sub> , amido
72	Crack	B	-----
73	Pó	B	amido
74	Pó	C	CaCO <sub>3</sub>
75	Pó	n/i	CaCO <sub>3</sub>
76	Pó	n/i	CaCO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , amido
77	Pó	n/i	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
78	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
79	Pó	n/i	CaCO <sub>3</sub> , amido
80	Pó	A	CaCO <sub>3</sub>
81	Pó	A	-----
82	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
83	Pó	A	NaHCO <sub>3</sub> , amido
84	Pó	A	-----
85	Pó	B	CaCO <sub>3</sub>
86	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , amido
87	Pó	n/i	-----
88	Pó	C	CaCO <sub>3</sub> , amido
89	Pó	B	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
90	Pó	C	CaCO <sub>3</sub>
91	Pó	C	-----
92	Crack	C	-----
93	Pó	C	-----
94	Pó	B	CaCO <sub>3</sub>
95	Pó	B	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub>
96	Pó	n/i	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
97	Pó	B	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub>
98	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , amido
99	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , amido
100	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
101	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
102	Pó	A	-----
103	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
104	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub>
105	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
106	Pó	n/i	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
107	Pó	B	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
108	Pó	A	CaCO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , amido
109	Pó	n/i	CaCO <sub>3</sub>
110	Pó	n/i	-----
111	Pó	B	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido
112	Crack	A	-----
113	Pó	B	CaCO <sub>3</sub> , amido
114	Pó	n/i	CaCO <sub>3</sub>
115	Pó	B	CaCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , amido

**Tabela 23.** Número e percentual de amostras que apresentavam cada diluente.

Diluente	Número de amostras		Percentual de amostras com o diluente	
	Pó	Crack	Pó (%)	Crack (%)
CaCO <sub>3</sub>	84	-----	82,4	-----
NaHCO <sub>3</sub>	54	1	52,9	7,7
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	6	-----	5,9	-----
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	-----	3,9	-----
Amido	49	-----	48,0	-----
Lactose	2	-----	2,0	-----
Manitol	2	-----	2,0	-----
Glicose	-----	-----	-----	-----
Sacarose	-----	-----	-----	-----

**Figura 103.** Frequência da presença de diluentes nas amostras de cocaína (pó).

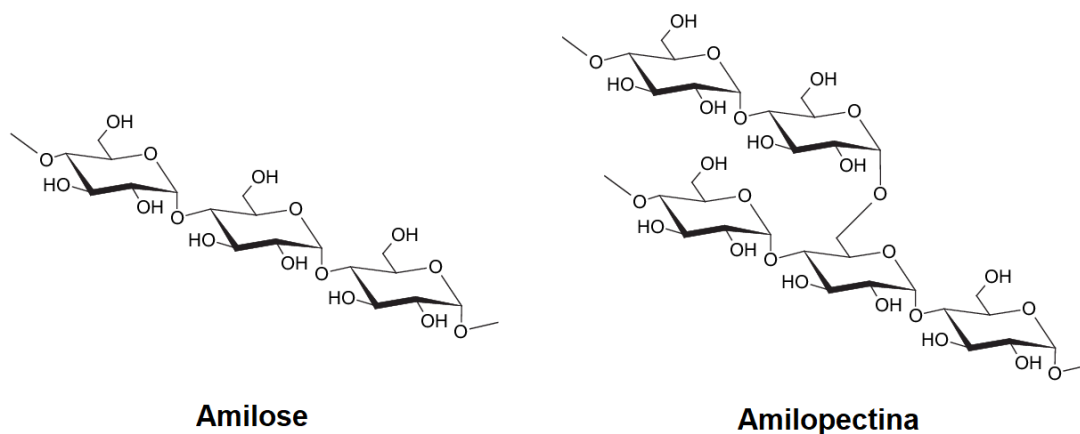
A maior parte das amostras de pó apresentaram carbonato de cálcio e bicarbonato de sódio na composição, representando 82,4% e 52,9% das amostras, respectivamente. Esses diluentes foram mais frequentemente observados de forma associada, onde 55,1% dessas amostras apresentavam ambos os adulterantes.

O carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) é uma substância branca, insolúvel em água, cuja principal utilização é como giz. Também é utilizado como suplemento de cálcio contra osteoporose, como regulador de acidez do solo na agricultura, na fabricação de cimentos e cal para argamassa e como ingrediente em fermentos químicos.

O bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>), presente em 52,9% das amostras de cocaína (pó), apresenta cor branca e é solúvel em água. Suas principais utilizações são como

antiácido e como fermento químico para uso culinário. Foi observado em uma das amostras de *crack*, possivelmente em virtude do bicarbonato de sódio ser uma das substâncias utilizadas durante a produção do *crack*.

O terceiro adulterante mais observado foi o amido, presente em 48% das amostras. A presença de amido em grande parte das amostras era esperado já que o amido de milho é um dos principais constituintes de fermentos químicos comerciais, os quais são amplamente utilizados como diluente. Além de presente na composição do fermento químico, também é vendido separadamente como produto culinário. Sua cor branca e aspecto pulverulento favorece seu uso como diluente na cocaína. Além do amido e do bicarbonato de sódio, em diversas marcas de fermento em pó também é utilizado o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) na composição. Das 49 amostras nas quais o amido pode ser identificado, 31 amostras (63,3%) apresentavam associação com carbonato de cálcio e bicarbonato de sódio, indicando possível adulteração com fermento químico comercial. O amido é composto por 23% de amilose e 73% de amilopectina (Figura 104). Devido a sua característica de gelatinização com o aquecimento, o amido favorece a formação da estrutura de bolos e biscoitos (RESENDE, 2007).



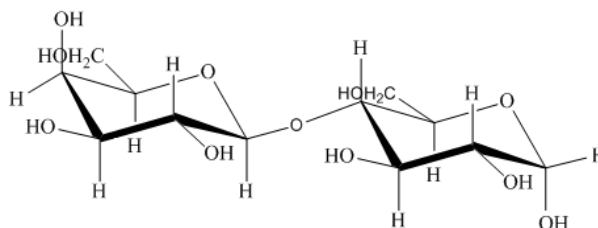
**Figura 104.** Constituintes do amido: estrutura da amilose e amilopectina.

O carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), popularmente conhecido como “barrilha”, esteve presente como adulterante em 3,5 % das amostras, sendo um pó branco utilizado na fabricação de vidro, em produtos de limpeza e no tratamento de água.

O sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), encontrado em seis amostras (5,2 % das amostras de pó), apresenta aspecto branco e é solúvel em água, sendo utilizado no tratamento de água como agente decantador e na fabricação de papéis, na formação da

massa de celulose (SRINIVASAN *et al*, 1999; BARANSKI, 2002), sendo facilmente obtido no mercado, não estando sujeito a qualquer forma de controle no comércio.

A alfa-D-lactose, presente em uma amostra de pó (amostra 15), é o açúcar presente em maior quantidade no leite, correspondendo a aproximadamente 5% da composição do leite (BUCKOVA *et al*, 2016; LUIZ, 2019), podendo servir como um indicativo de adulteração da cocaína com leite em pó. Trata-se de um dissacarídeo composto de uma unidade de glicose e uma unidade de galactose (Figura 105).

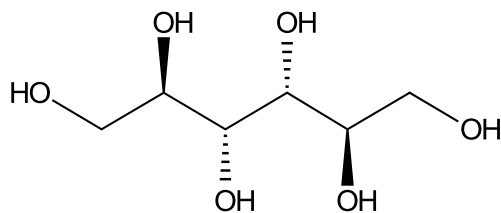


**Figura 105.** Estrutura química da alfa-*D*-lactose.

O *D*-manitol (Figura 106) foi encontrado em apenas duas amostras de pó. O manitol é um poliálcool encontrado naturalmente em diversas espécies vegetais, algas marinhas e cogumelos. Apresenta aspecto de pó branco, inodoro, doce e cristalino, utilizado como aditivo alimentar por sua propriedade adoçante e em diversos medicamentos pela sua propriedade diurética. Também apresenta aplicações contra edema cerebral, hipertensão intraocular, hipertensão intracraniana e insuficiência renal aguda (ANVISA, 2013; MOORTHI *et al*, 2015), sendo também utilizado em colonoscopia. Possui funções farmacotécnicas de agente de revestimento e diluente para comprimidos e cápsulas, sendo usado na indústria farmacêutica na formulação de produtos utilizados por via oral e em comprimidos pelo fato de não ser higroscópico, podendo ser usado com ingredientes ativos sensíveis a umidade (FERNANDES & AGUIAR, 2007).

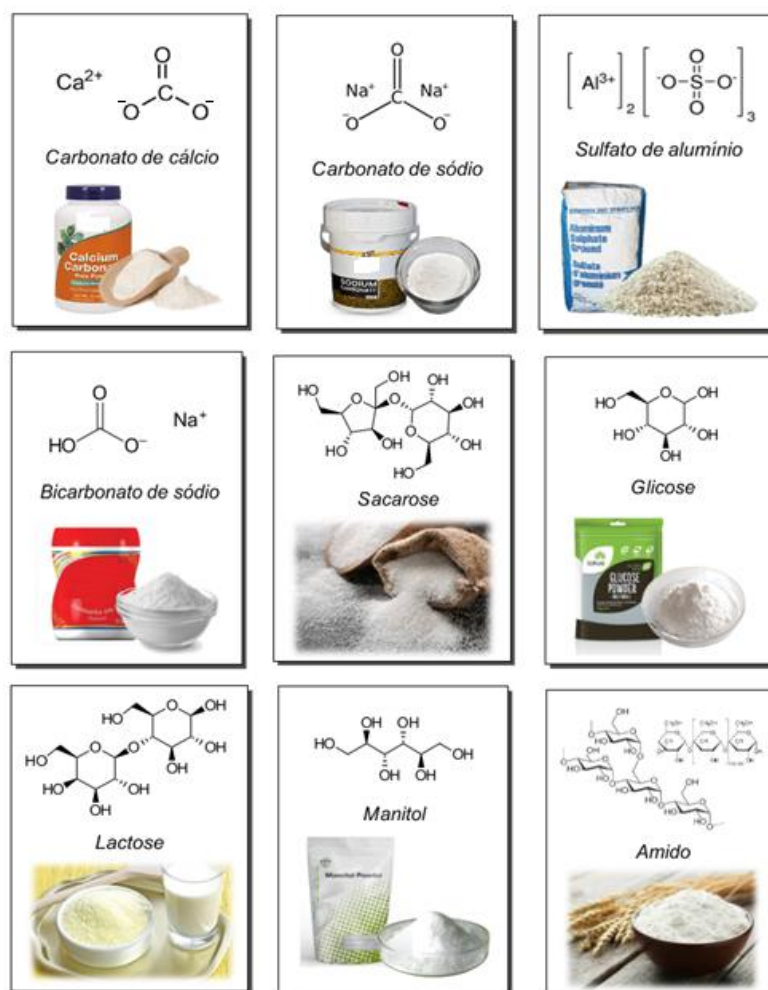
O manitol encontra-se relacionado no Anexo 1, Lista II da Portaria 1274/03 do Departamento de Polícia Federal (lista de produtos químicos controlados), estando sujeito a controle e fiscalização quando em grau técnico de pureza ou quando presente em soluções específicas e misturas (Anexo 1 da Portaria 1274/03 DPF).





**Figura 106.** Estrutura química do *D*-manitol.

Não foi observada a presença de glicose e sacarose nas amostras. Tal fato pode estar relacionado a maior dificuldade no acesso a glicose em sua forma de pó e na alta hidrosopicidade da glicose e da sacarose, podendo acelerar a degradação da cocaína em benzoilecgonina e acarretar em mudanças no aspecto da droga. A adulteração com açúcar comercial (sacarose) também poderia causar ataques por insetos. Na figura abaixo (Figura 107) encontram-se o aspecto e a fórmula molecular de cada padrão cuja presença na cocaína foi verificada por Espectroscopia Raman e Infravermelho.



**Figura 107.** Fórmula e aspecto dos diluentes presentes nas amostras de cocaína.

Poucos estudos atualmente disponíveis relatam a identificação de diluentes em amostras apreendidas no Brasil, sendo a maior parte realizada através de reações químicas (testes qualitativos de bancada).

Bernardo e colaboradores (2003) analisaram 186 amostras de cocaína (pó) apreendidas em dois municípios de Minas Gerais, no ano de 2001, sendo observada a presença de amido em 51,2% das amostras, carbonatos/bicarbonatos em 41,2% e açúcares em 9,6%. As análises foram realizadas através de testes qualitativos.

Carvalho & Mídio (2003) analisaram, através de testes qualitativos de bancada, 389 amostras de cocaína (pó) apreendidas no estado de São Paulo, no ano de 1997. Foi observada a presença de carbonatos/bicarbonatos em 19,3% das amostras, silicatos em 13,9%, açúcares (glicose, lactose ou sacarose) em 9,6%, amido em 5,6%, borato em 3,1% e sulfatos em 2,8%.

Em um trabalho realizado por Neves (2013) foram estudadas 120 amostras de cocaína apreendidas entre 2011 a 2012 no estado de Rondônia. Através de testes qualitativos de bancada foi constatada a presença de sódio em 97,5% das amostras, carbonato/bicarbonatos em 53,3%, sulfatos em 21,6%, borato em 11,7% e magnésio em 10%. Não houve identificação de quais amostras tratam-se de pó ou *crack*.

Penido e colaboradores (2015) analisaram por IV-TF e por Espectroscopia Raman amostras de cocaína (base livre e cloridrato) apreendidas no Amapá, tendo observado melhores resultados na análise de adulterantes por Espectroscopia Raman. Foram identificadas diluições em algumas amostras de *crack* com adulterantes, principalmente carbonato de sódio (identificação do sinal de Raman de  $\nu$  CO em 1069  $\text{cm}^{-1}$ ) e sulfato de alumínio (identificação do sinal de Raman de  $\nu$  SO<sub>4</sub> em 993  $\text{cm}^{-1}$ ).

Conforme pode-se observar, houve variação no tipo de diluente empregado comparando este trabalho com trabalhos realizados em outros estados do Brasil (Tabela 24). Como os diluentes não são adicionados à cocaína para simular os efeitos da droga e sim para aumentar o rendimento, a maior frequência na utilização de um diluente em determinada região pode estar associada à disponibilidade ou preço no mercado local.

**Tabela 24.** Percentual de diluentes encontrados em trabalhos publicados com amostras de cocaína apreendidas em diferentes regiões do país e no presente trabalho.

Referência	Tipo	Estado (apreensão)	Época da apreensão	Diluentes encontrados	% amostras diluídas
BERNARDO <i>et al</i> , 2003	Pó	Minas Gerais	2001	Amido	51,2
				Carbonatos / bicarbonatos	41,2
				Açúcares	9,6
CARVALHO & MÍDIO, 2003	Pó	São Paulo	1999	Carbonatos / bicarbonatos	19,3
				Silicatos	13,9
				Açúcares (glicose, lactose ou sacarose)	9,6
				Amido	5,6
				Borato	3,1
				Sulfatos	2,8
NEVES, 2013	<i>n/i</i> *	Rondônia	2011 a 2012	Sódio	97,5
				Carbonatos / bicarbonatos	53,3
				Sulfatos	21,6
				Borato	11,7
				Magnésio	10
Este trabalho	Pó	Rio de Janeiro	2016 a 2017	Carbonato de cálcio	82,4
				Bicarbonato de sódio	52,9
				Amido	48,0
				Sulfato de alumínio	5,9
				Carbonato de sódio	3,9
				Lactose	2,0
				Manitol	2,0

\* *n/i*: não identificado

Em um estudo realizado por Boséus e colaboradores (2015), com amostras de cocaína (pó) apreendidas na Suíça entre 2006 a 2014, foram realizados testes qualitativos de bancada identificando lactose em 73% das amostras, glicose em 48% e manitol em 46%.

López-Artígues e colaboradores (1995) analisaram por IV-TF amostras de cocaína (pó) apreendidas na Espanha, tendo identificado os diluentes glicose, sacarose, lactose, manitol e amido através da análise das bandas presentes na faixa entre 860 a 960  $\text{cm}^{-1}$ , sendo a identificação dos diluentes possível à concentração mínima de 5%.

Neste trabalho, a Espectroscopia Raman mostrou-se mais útil na identificação de substâncias inorgânicas na cocaína comparada a Espectroscopia de Infravermelho, em virtude dos sinais mais resolvidos e maiores valores de transmitância dessas substâncias nos espectros de Raman. Os sinais de amido, no entanto, foram melhor observados na Espectroscopia de Infravermelho. A Tabela 25 mostra os percentuais de amostras onde cada diluente foi identificado por Espectroscopia Raman e Infravermelho, bem como as principais bandas observadas.

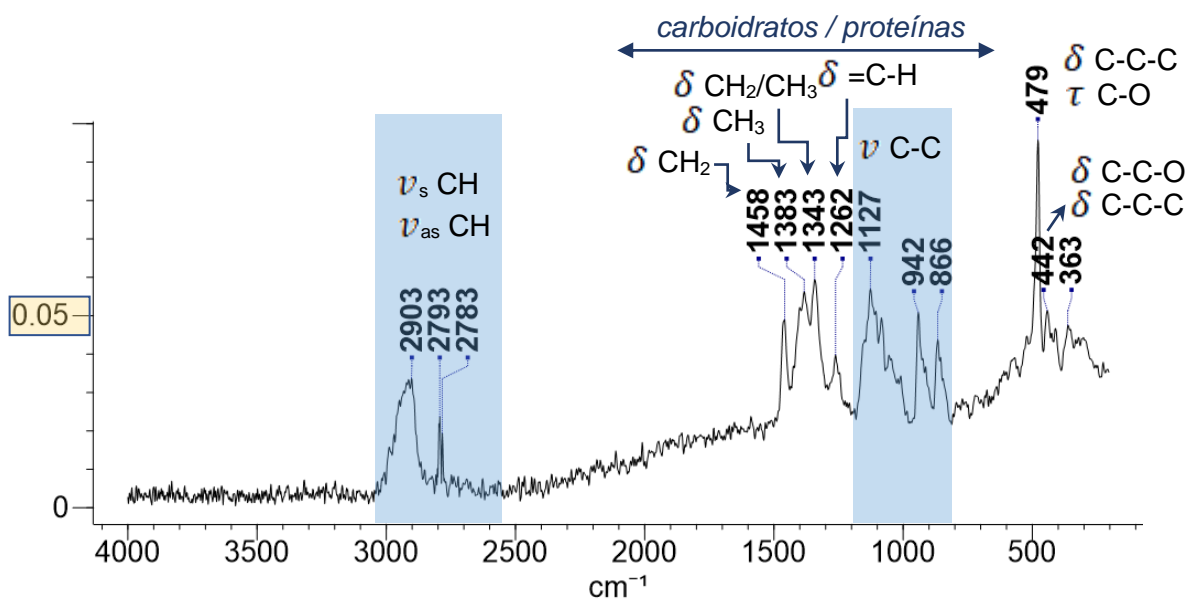
**Tabela 25.** Percentuais de amostras onde cada diluente foi identificado por Espectroscopia Raman e Infravermelho e principais bandas observadas.

Diluyente	Espectroscopia Raman		Espectroscopia de Infravermelho	
	% amostras	Principais sinais	% amostras	Principais sinais
Amido	2,0 %	2783, 2793, 2903 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ CH) 866, 942, 1127 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ CC)	48,0 %	997 e 1150 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ CO) 3030 e 3600 ( $\nu$ OH) 3030 e 3600 $\text{cm}^{-1}$
CaCO <sub>3</sub>	82,4 %	774 $\text{cm}^{-1}$ ( $\delta$ CO <sub>3</sub> ) 1086 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_s$ CO <sub>3</sub> )	----	----
NaHCO <sub>3</sub>	52,9 %	1046 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ CO) 1267 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_s$ OCO)	----	----
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3,9 %	1071 e 1080 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ CO)	----	----
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	5,9 %	994 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_s$ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	----	----
Lactose	2,0 %	1053 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ CO) 1086 $\text{cm}^{-1}$ ( $\delta$ COH) 1348 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ CO e $\delta$ CH) 1454 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ CH <sub>2</sub> ) 2887 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ CH)	2,0 %	554 $\text{cm}^{-1}$ ( $\delta$ OCO) 760 $\text{cm}^{-1}$ ( $\tau$ CO, $\tau$ COHO) 1019 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ CO) 1115 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ CO, $\nu$ CC e $\nu$ COC)
Manitol	2,0 %	876 e 1134 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ CCO) 477, 494 e 519 $\text{cm}^{-1}$ ( $\delta$ CCO) 1233 $\text{cm}^{-1}$ ( $\delta$ HOC e $\tau$ HCCC) 1460 $\text{cm}^{-1}$ ( $\delta$ CH <sub>2</sub> )	2,0 %	576 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ CO e $\delta$ OCC) 929 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ CH overtone) 1017 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ CO)

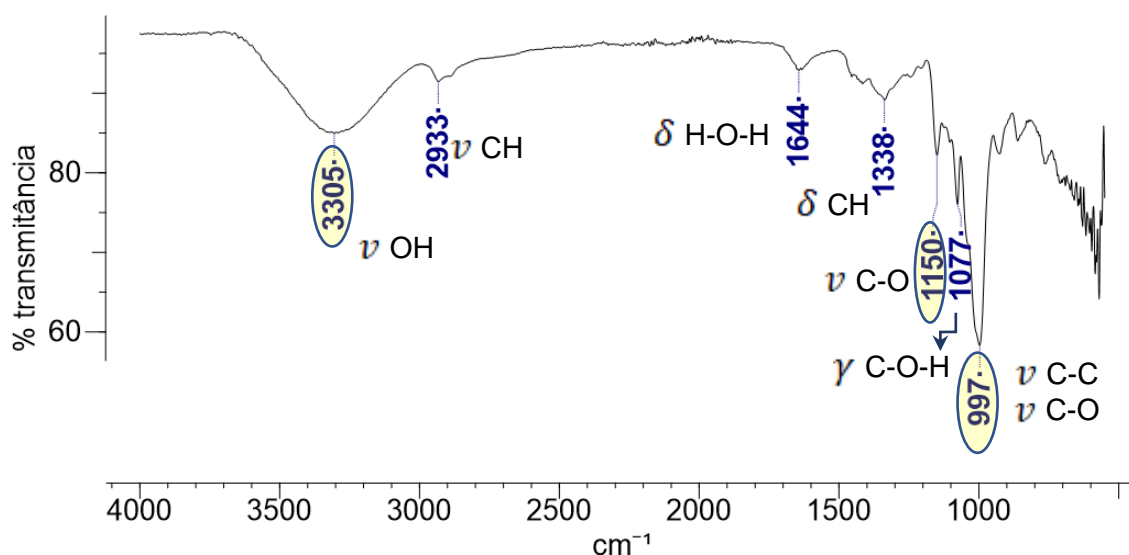
A seguir encontram-se os espectros e as atribuições dos principais sinais de Raman e Infravermelho dos diluentes que foram identificados nas amostras.

### 5.7.1. Amido

O amido apresentou sinais de baixa intensidade na Espectroscopia Raman (Figura 108), dificultando sua identificação nas amostras. O amido pode ser identificado com facilidade por IV-TF em 49 amostras (48% das amostras das amostras de pó) através de suas principais bandas (Figura 109), principalmente através de sua banda de maior intensidade em 997  $\text{cm}^{-1}$ , relativa aos estiramentos acoplados das ligações C-C e C-O, da banda em 1150  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-O) e da banda alargada entre 3030 e 3600  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  OH). Os diversos sinais de IV e Raman em comprimentos de onda abaixo de 800  $\text{cm}^{-1}$  são referentes às vibrações dos esqueletos de glicose/piranoose.



**Figura 108.** Espectro de Raman do padrão de amido.

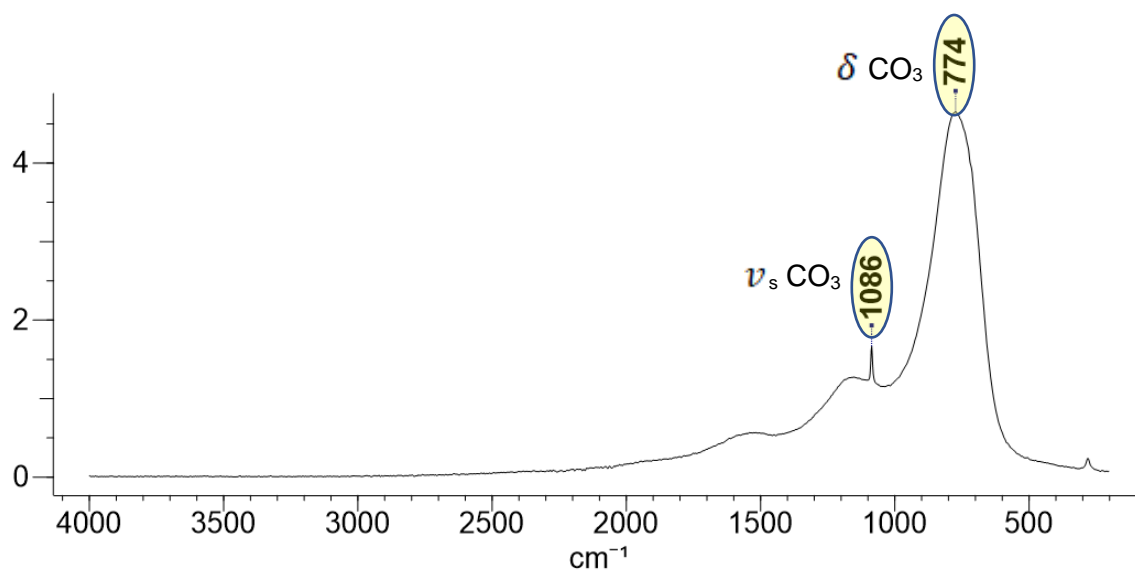


**Figura 109.** Espectro de IV-TF do padrão de amido, com identificação das bandas mais observadas nas amostras (elipses).

### 5.7.2. Carbonato de cálcio

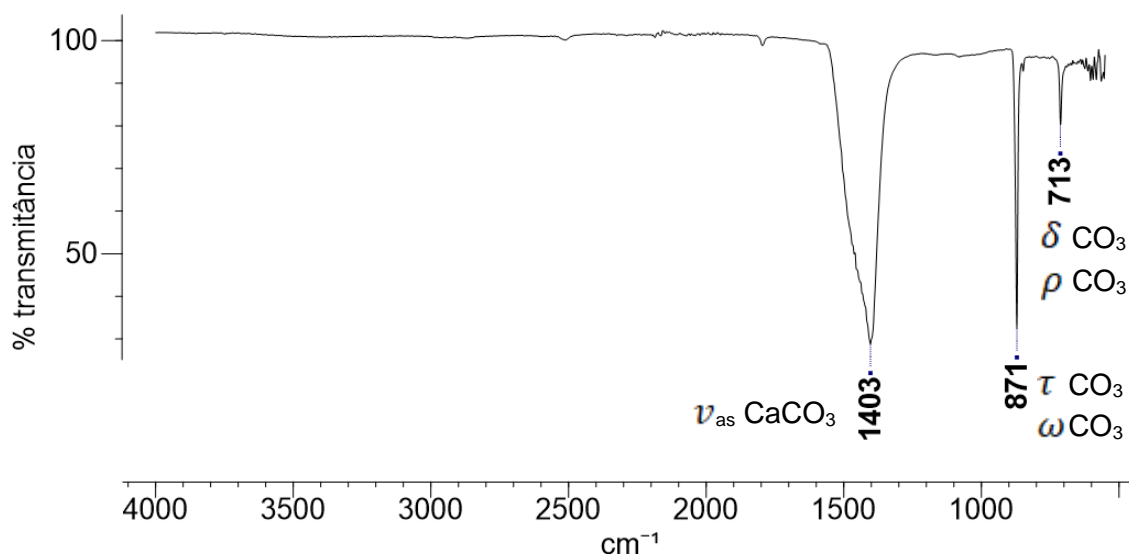
O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) foi identificado nas amostras através da Espectroscopia Raman em virtude da forte intensidade dos sinais de Raman (Figura 110). O sinal em  $774 \text{ cm}^{-1}$  apresenta intensidade máxima de 4,7 e o sinal em  $1086 \text{ cm}^{-1}$  apresenta intensidade máxima de 1,7, sendo os referidos sinais relativos a deformação angular no plano do carbonato e ao modo de estiramento simétrico do carbonato,

respectivamente (TLILI *et al*, 2002, VANDENABEELE *et al*, 2001; AGARWAL & BERGLUND, 2003; ZAKARIA *et al*, 2008).



**Figura 110.** Espectro de Raman do padrão de carbonato de cálcio e sinalização dos sinais utilizados para identificação nas amostras (elipses).

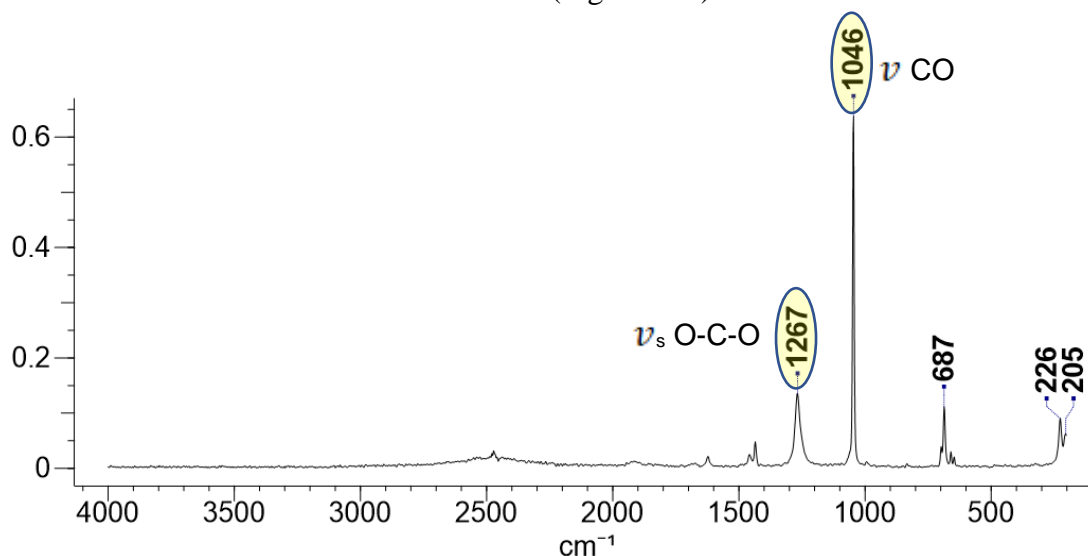
No espectro de Infravermelho do padrão de carbonato de cálcio (Figura 111) foi observada a banda em  $713 \text{ cm}^{-1}$ , relativa às deformações angulares no plano das unidades de  $\text{CO}_3^{2-}$ , a banda em  $871 \text{ cm}^{-1}$ , referente às deformações angulares fora do plano das unidades de  $\text{CO}_3^{2-}$  e a banda em  $1403 \text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento assimétrico do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  e íons  $\text{Ca}^{2+}$  (TATZBER *et al*, 2006).



**Figura 111.** Espectro de IV-TF do padrão de carbonato de cálcio.

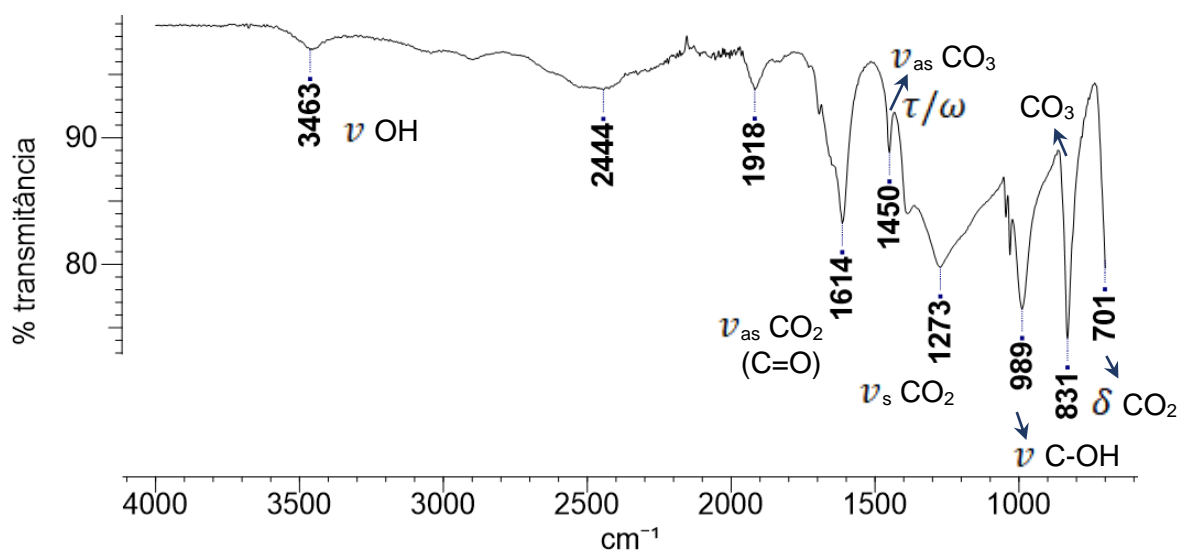
### 5.7.3. Bicarbonato de sódio

A identificação do bicarbonato de sódio nas amostras foi realizada através da Espectroscopia Raman, em virtude da facilidade de observação dos dois principais sinais: o sinal em  $1046\text{ cm}^{-1}$ , relativo ao estiramento C-O e o sinal em  $1267\text{ cm}^{-1}$ , relativo ao estiramento simétrico de O-C-O (Figura 112).



**Figura 112.** Espectro de Raman do padrão de bicarbonato de sódio e sinalização dos sinais utilizados para identificação nas amostras (elipses).

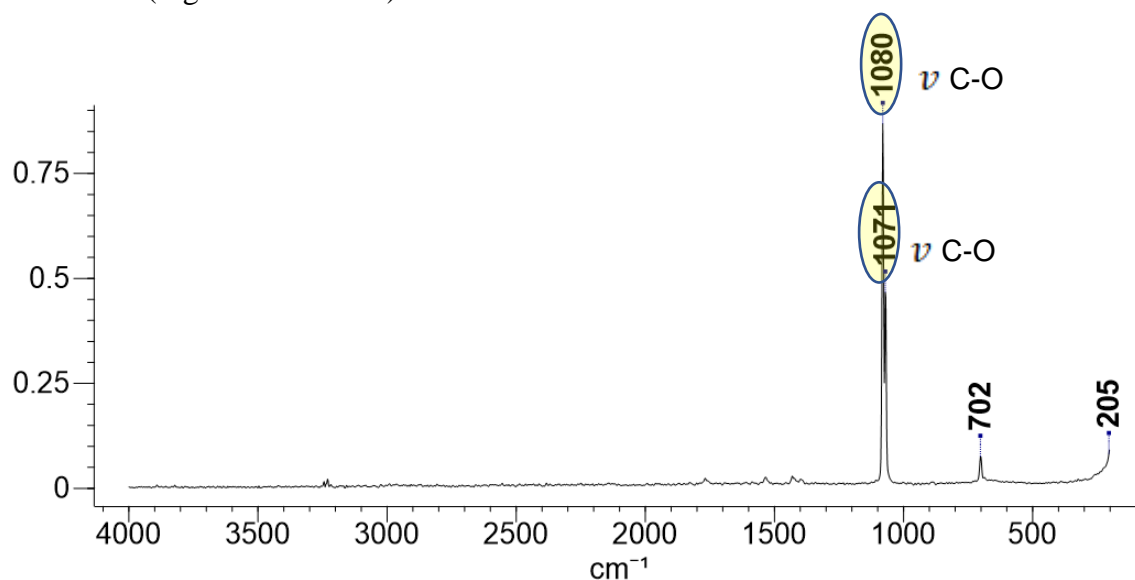
O padrão de bicarbonato de sódio apresentou espectro mais complexo, com maior quantidade de bandas no espectro de IV-FT, sendo parte das bandas alargadas. As principais bandas observadas foram:  $1614\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as CO}_2^-}$ ),  $1273\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s CO}_2^-}$ ),  $989\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ C-OH}$ ),  $831\text{ cm}^{-1}$  ( $\tau/\omega\text{ CO}_3^{2-}$ ) e  $701\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{ CO}_2^-$ ), conforme mostrado na Figura 113 (JOSHI *et al*, 2013; PENIDO *et al*, 2015).



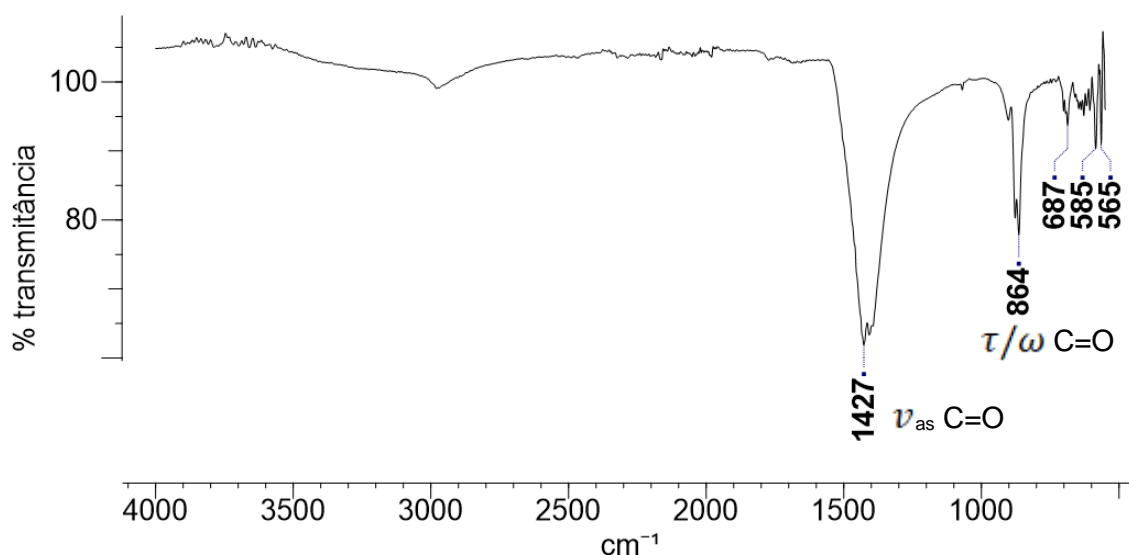
**Figura 113.** Espectro de IV-FT do padrão de bicarbonato de sódio.

### 5.7.4. Carbonato de sódio

Em virtude dos sinais melhor definidos, de intensidade razoável, a identificação do carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) foi feita através da Espectroscopia Raman por meio dos sinais de maior intensidade, relativos aos estiramentos da ligação C-O, em  $1080$  e  $1071 \text{ cm}^{-1}$  (Figuras 114 e 115).



**Figura 114.** Espectro de Raman do padrão de carbonato de sódio, com sinalização das principais bandas utilizadas na identificação nas amostras (elipses).

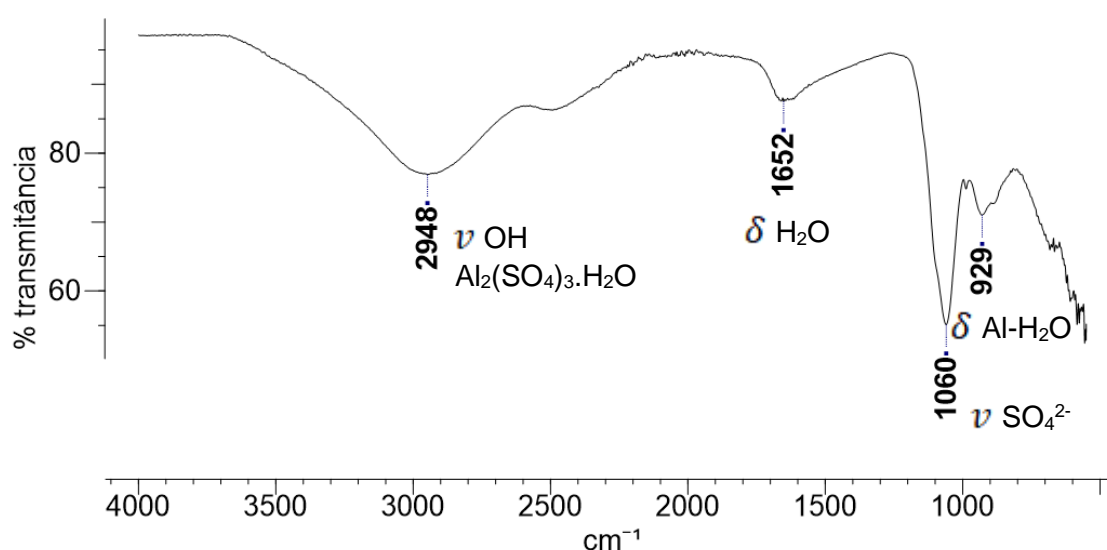


**Figura 115.** Espectro de IV-TF do padrão de carbonato de sódio.

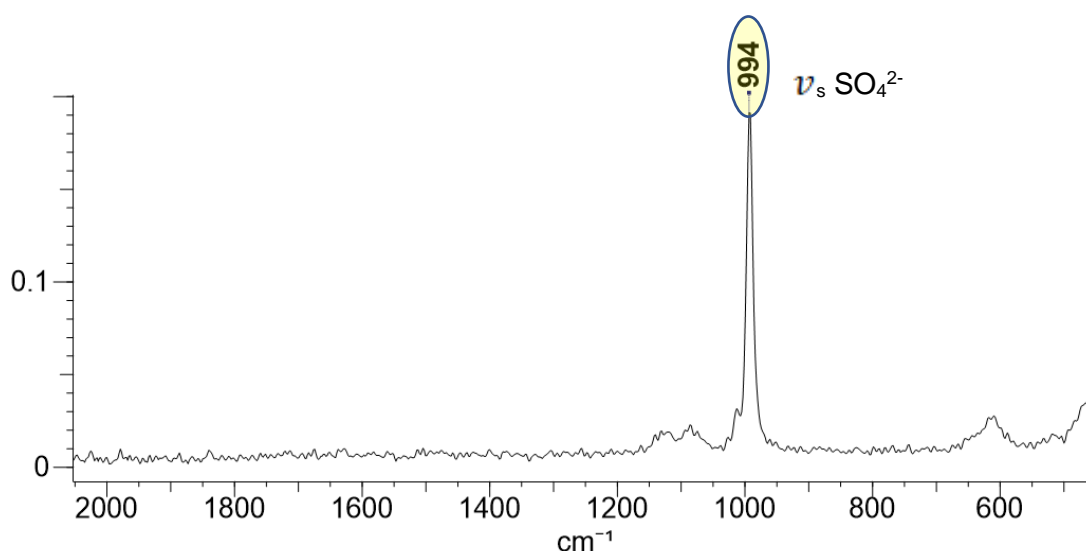


### 5.7.5. Sulfato de alumínio

O sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) apresenta sinais de IV-TF largos, de difícil identificação nas amostras, cujas atribuições encontram-se descritas na Figura 116. Dessa forma, foi utilizada a Espectroscopia Raman para identificação do principal sinal do sulfato de alumínio, em  $994\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento simétrico do grupo  $\text{SO}_4^{2-}$  quando na presença dos contraíons de alumínio (Figura 117). O sulfato de alumínio pode ser diferenciado por espectroscopia Raman de outros sulfatos, onde observam-se diferentes deslocamentos químicos deste modo de estiramento (PERIASAMY *et al*, 2009; FROST *et al*, 2013).



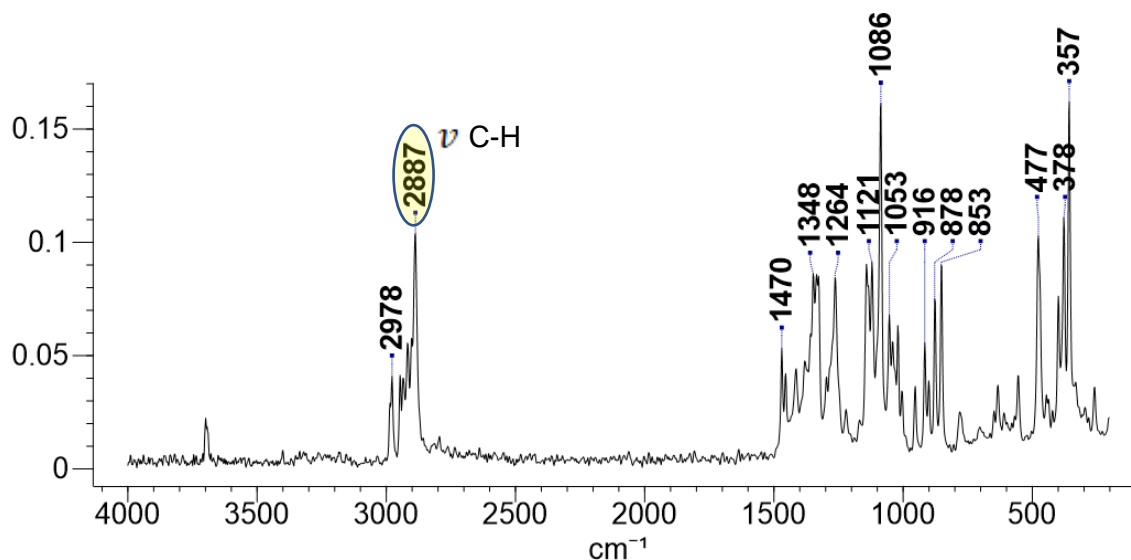
**Figura 116.** Espectro de IV-TF do padrão de sulfato de alumínio.



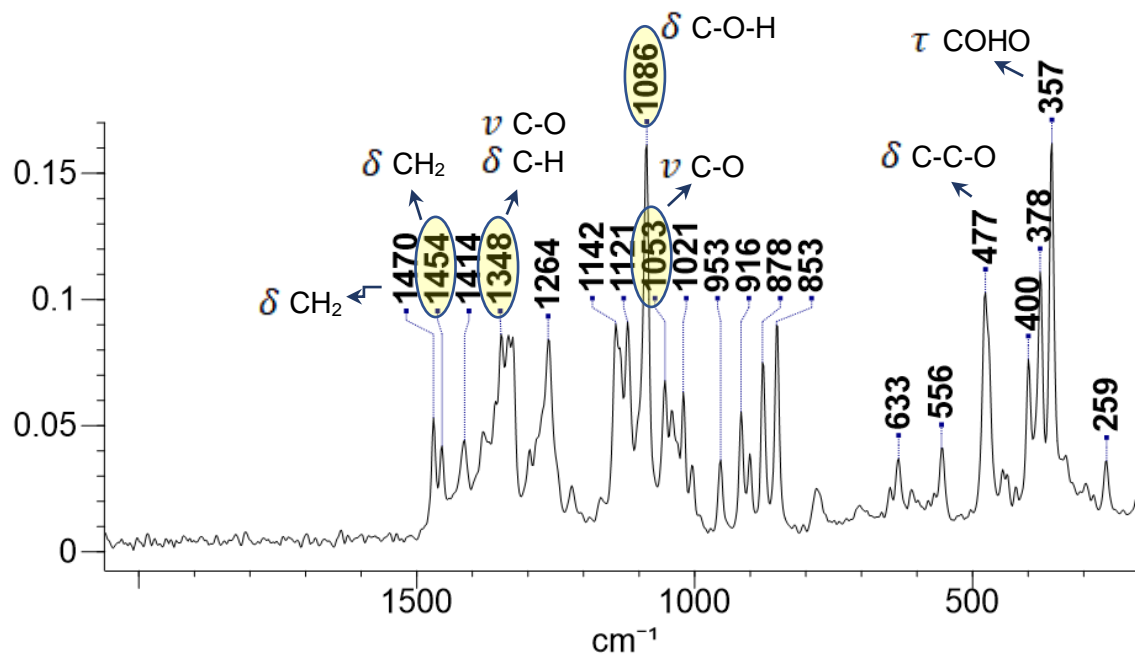
**Figura 117.** Espectro de Raman do padrão de sulfato de alumínio, com sinalização do sinal utilizado na identificação nas amostras (elipse).

### 5.7.6. Lactose

Os sinais de Raman do padrão de alfa-D-lactose mostraram-se mais resolvidos, permitindo a identificação dos sinais de maior intensidade, conforme sinalizado nas Figuras 118 e 119. Assim como o amido, a lactose apresenta grande quantidade de sinais característicos de carboidratos na região entre 800 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Na região entre 700 a 950  $\text{cm}^{-1}$  são observados os sinais das deformações angulares de COH, CCH e OCH, enquanto a região entre 950 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  trata-se principalmente de estiramentos C-O, com contribuição de estiramentos C-C. O sinal relativo à deformação angular simétrica no plano (tesoura) em 1086  $\text{cm}^{-1}$  é o mais relatado para a identificação ou diferenciação da lactose frente a outros açúcares, sendo utilizado em quantificações por conta de sua forte intensidade relativa (BUCKOVA *et al*, 2016, VASKOVA & BUCKOVA, 2016).

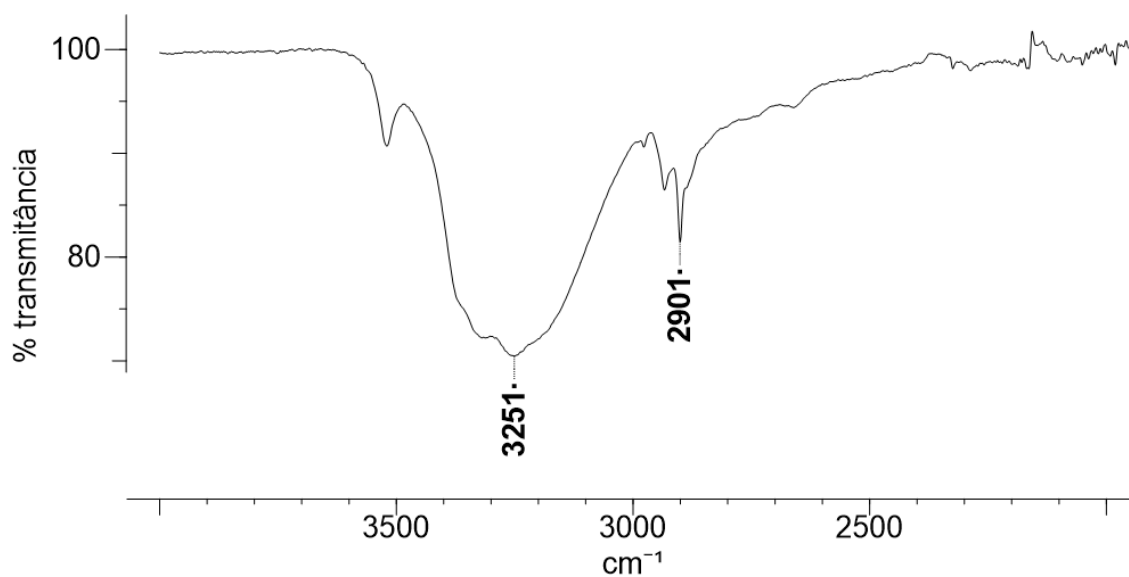


**Figura 118.** Espectro de Raman do padrão de lactose, com sinalização da banda identificada (elipse) entre 2000 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

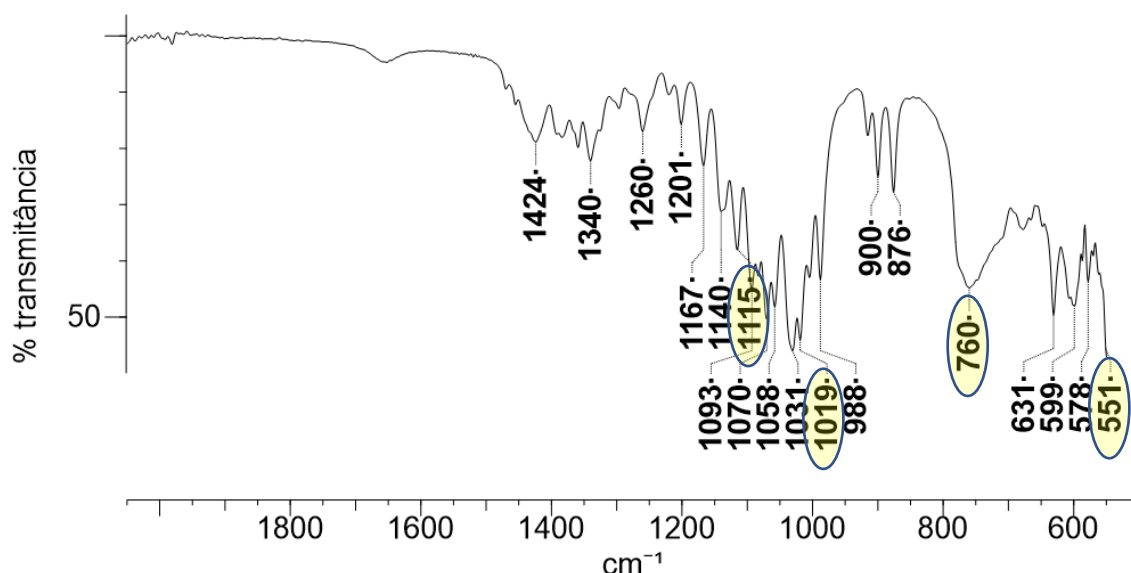


**Figura 119.** Ampliação do espectro de entre 200 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ , com sinalização das bandas identificadas (elipses).

No espectro de IV-TF (Figuras 120 e 121 e Tabela 26), a faixa entre 600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  foi a que apresentou sinais melhores observados, sendo possível identificar o sinal em 1115  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  CO,  $\nu$  CC e  $\nu$  COC), 1019  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  CO da unidade glicose), 760  $\text{cm}^{-1}$  ( $\tau$  CO,  $\tau$  COHO) e 551  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$  OCO).



**Figura 120.** Ampliação entre 2000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de IV-TF da lactose.



**Figura 121.** Ampliação entre 550 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de IV-TF da lactose, com sinalização das bandas identificadas (elipses).

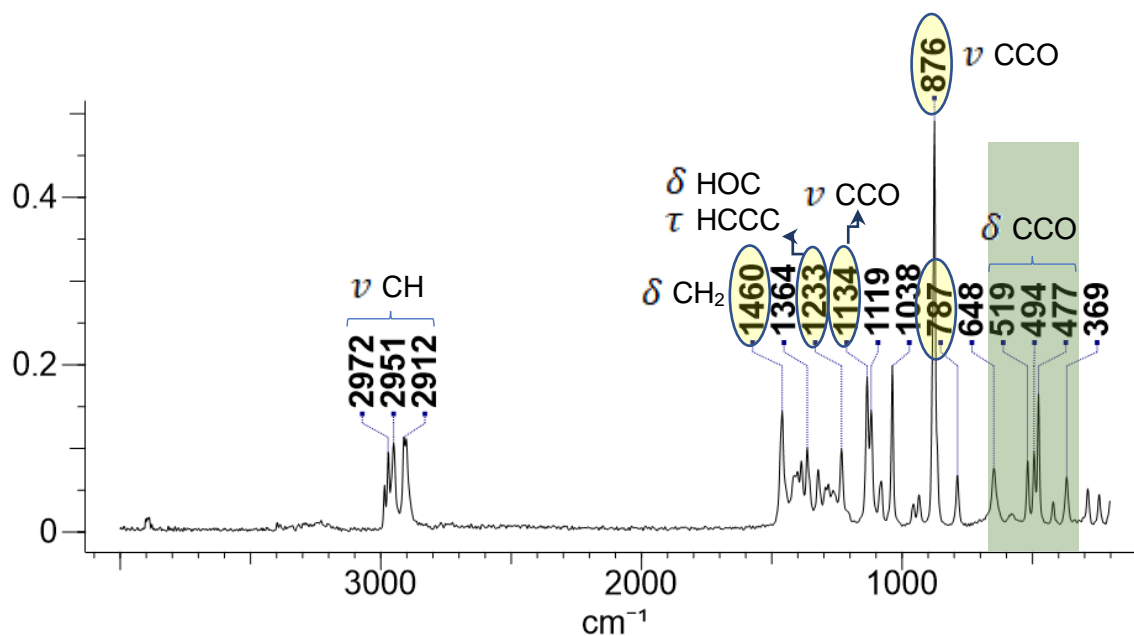
**Tabela 26.** Atribuições dos deslocamentos de IV-TF da lactose (WIERCIGROCH *et al*, 2017).

Deslocamento ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Deslocamento ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3520	$\nu$ OH	1115	$\nu$ CO, $\nu$ CC, $\nu$ COC
3400 - 3100	$\nu$ OH	1093	$\nu$ CO
2933, 2899	$\nu$ CH	1070, 1030	$\nu$ CC
1423	$\omega$ CH <sub>2</sub>	1018	$\nu$ CO
1340	$\rho$ CH <sub>2</sub> , $\delta$ CH <sub>2</sub> , $\delta$ CH	987, 899	$\nu$ CC
1259	$\rho$ CH, $\rho$ OH	876	$\delta$ CCO
1201	$\delta$ OH, $\rho$ CH <sub>2</sub>	758	$\tau$ CO, $\tau$ COHO
1167	$\nu$ CO	631	$\delta$ COC
1140	$\delta$ OH, $\nu$ CO	602, 552	$\delta$ OCO

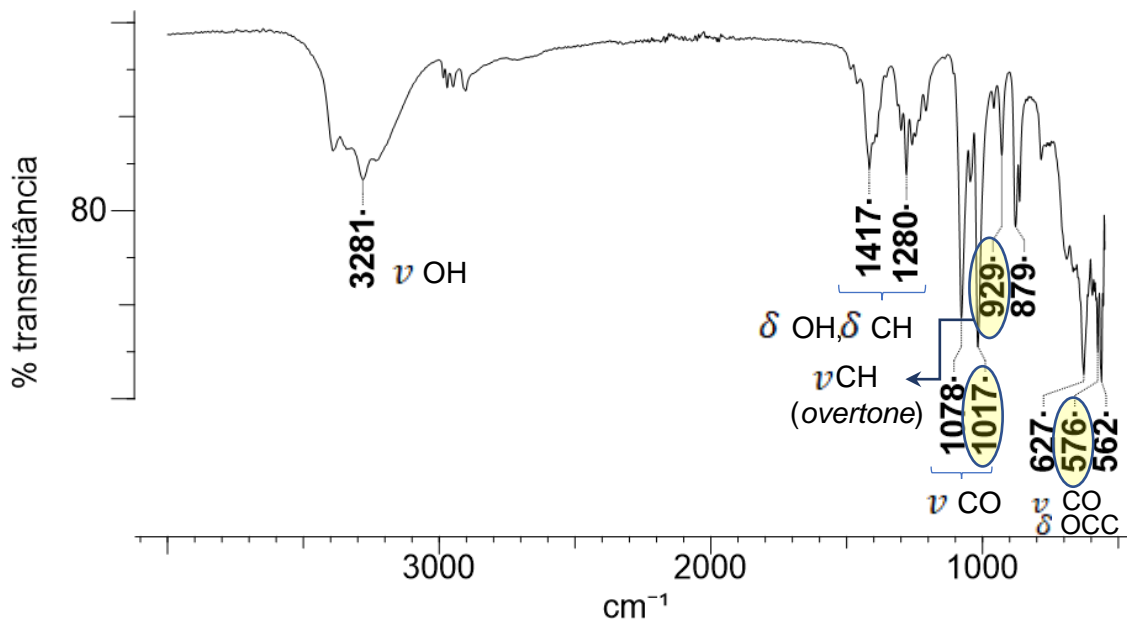
### 5.7.7. Manitol

Por apresentar sinais intensos no espectro de Raman (Figura 122), a identificação do manitol foi facilitada por essa técnica, principalmente com relação ao sinal de maior intensidade ( $876 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  CCO). Como as vibrações de estiramento CCO aumentam de acordo com o tamanho da cadeia e o número de hidroxilas presentes, este é um sinal importante para diferenciar o manitol de outros poliólcoois como o propilenoglicol ( $838 \text{ cm}^{-1}$ ), xilitol ( $851 \text{ cm}^{-1}$ ), e sorbitol ( $878 \text{ cm}^{-1}$ ). O manitol também é diferenciável pelos sinais em triplete referente ao modo de deformação angular ( $\delta$  CCO) em 477, 494 e  $519 \text{ cm}^{-1}$  e a outro modo de estiramento ( $\nu$  CCO) em  $1134 \text{ cm}^{-1}$  (DE VEIJ *et al*, 2009).

Já no espectro de IV-TF foi possível identificar apenas as bandas em  $1017\text{ cm}^{-1}$ ,  $929\text{ cm}^{-1}$  e  $576\text{ cm}^{-1}$ , cujas atribuições encontram-se descritas na Figura 123.



**Figura 122.** Espectro Raman do padrão de manitol, com sinalização das bandas identificadas (elipses e retângulo verde).

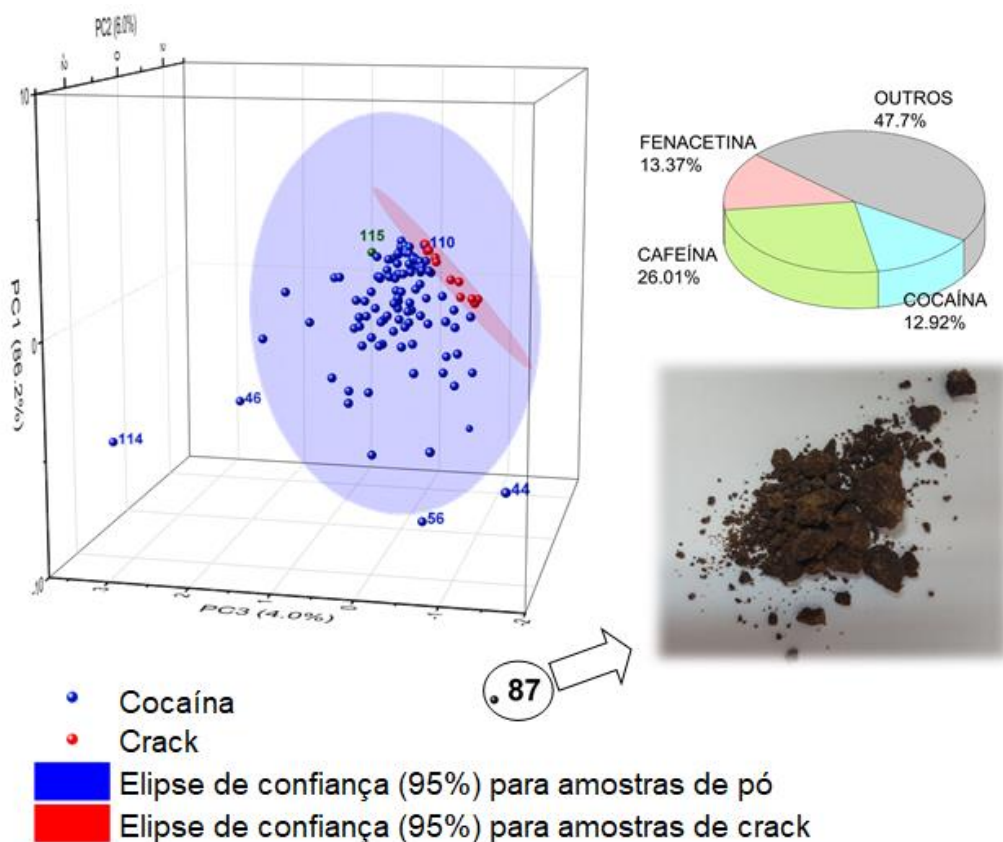


**Figura 123.** Espectro de IV-TF do padrão de manitol, com sinalização das bandas identificadas (elipses).

## 5.8. Análise multivariada aplicada aos resultados dos sinais de Raman e Infravermelho

Os dados de deslocamento e intensidade dos espectros de Raman e IV-TF foram extraídos dos cromatogramas pelo *software* OriginPro 2019, de modo a possibilitar a análise multivariada a partir de um perfil geral das amostras, onde estejam incluídas informações da cocaína, adulterantes e diluentes, inclusive os possivelmente não identificados nesse trabalho.

O gráfico de *scores* da ACP, realizado com as intensidades dos sinais de Raman (Figura 124), mostrou agrupamento da maior parte das amostras de acordo com o tipo (pó ou *crack*). A amostra 87, que não havia se diferenciado das demais amostras de pó na ACP realizado com as concentrações de cocaína e adulterantes, mostrou-se um *outlier* no ACP realizado com os sinais de Raman, se diferenciando tanto das amostras de pó como de *crack*. O espectro de Raman da amostra 87 apresentou sinal de fluorescência elevado, provável motivo pelo resultado discrepante na ACP dos sinais de Raman.

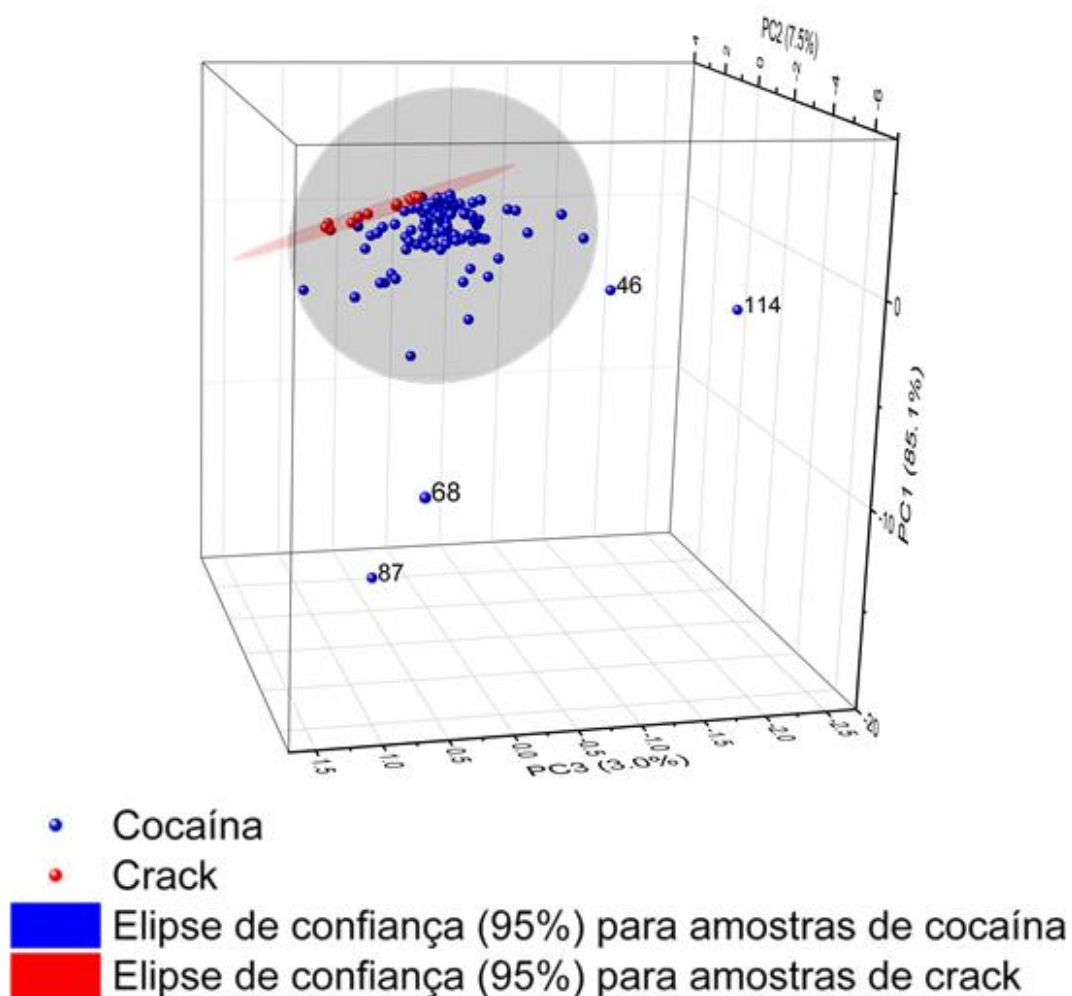


**Figura 124.** Gráfico de *scores* da ACP realizada com as intensidades dos sinais de Raman, com identificação das amostras por tipo (pó e crack). Indicação do aspecto e composição da amostra 87 (*outlier*).

Conforme relatado no subítem 5.5.2 (*Identificação dos sinais de cocaína por Espectroscopia Raman e Infravermelho*) e também citado por Carter *et al*, 2000, há faixas no espectro de Raman que diferem a cocaína na forma de base livre e cloridrato. De modo a verificar se essas faixas foram as responsáveis pelo agrupamento observado na ACP, foi realizada a exclusão das referidas faixas, relatadas na Tabela 27, nos espectros das amostras. O gráfico de ACP resultante (Figura 125) continuou mostrando agrupamento das amostras por tipo, portanto, pressupõe-se que outros constituintes estão sendo diferenciais para esse agrupamento.

**Tabela 27.** Relação das faixas excluídas dos espectros de Raman das amostras.

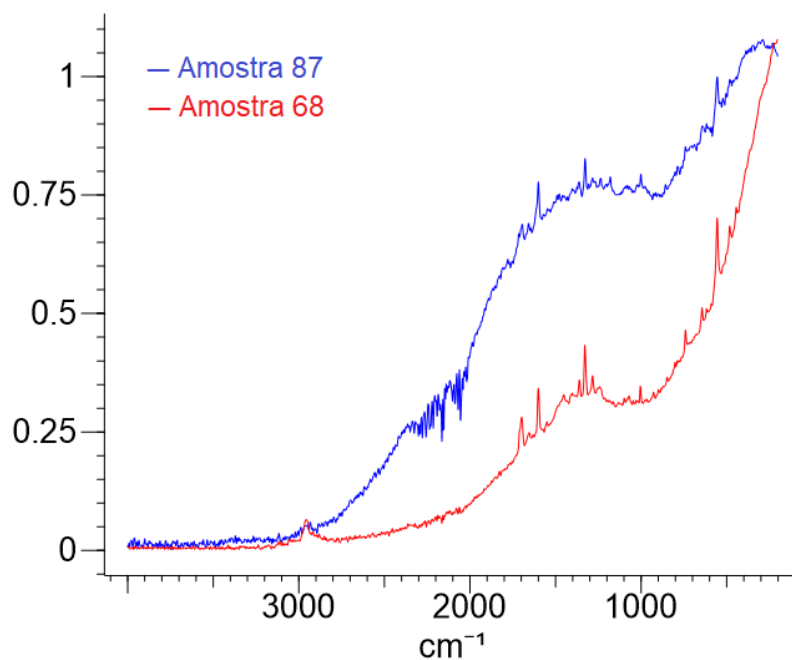
<b>Faixa</b>	<b>Atribuições</b>
650 a 765 cm <sup>-1</sup>	Deformações angulares de ligações C-H
840 a 900 cm <sup>-1</sup>	Estiramento C-C (grupo tropano)
1003 a 1006 cm <sup>-1</sup>	Estiramento simétrico do grupo benzoato
1020 a 1036 cm <sup>-1</sup>	Estiramento assimétrico do grupo benzoato
1065 a 1250 cm <sup>-1</sup>	Estiramentos assimétricos do anel aromático,
1420 a 1510 cm <sup>-1</sup>	Deformação angular assimétrica de CH <sub>3</sub> (grupo tropano)
1725 a 1738 cm <sup>-1</sup>	Estiramento C=O



**Figura 125.** Gráfico de *scores* da ACP realizada com as intensidades dos sinais de Raman, com identificação das amostras por tipo (pó e crack), excluindo as faixas relacionadas na Tabela 26.

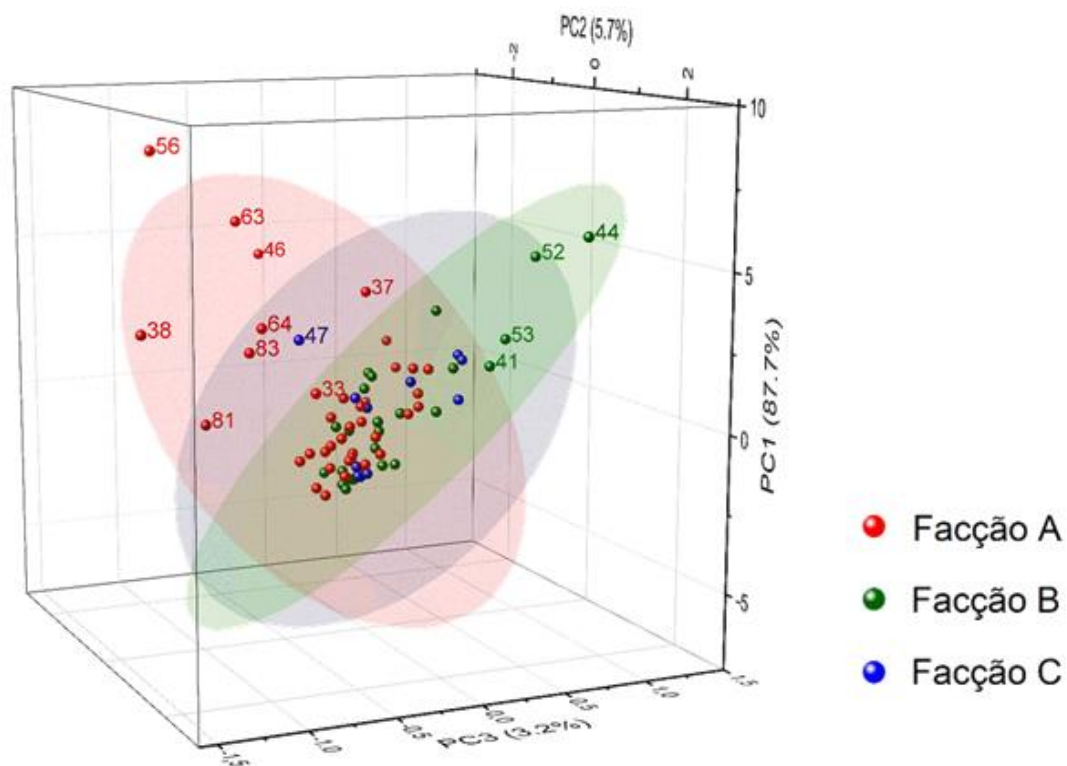
As amostras de pó foram classificadas quanto ao rótulo de facção criminosa a fim de verificar possível agrupamento por ACP. A amostra 68 foi um *outlier* promovendo um deslocamento do gráfico, portanto foi excluída da análise. Assim como a amostra 87, esta amostra também apresentou efeito de fluorescência, porém em menor grau, conforme mostrado na Figura 126. A amostra 87 não foi incluída na análise por não apresentar facção criminosa conhecida.





**Figura 126.** Comparação dos efeitos de fluorescência observados nos espectros de Raman para as amostras 87 e 68.

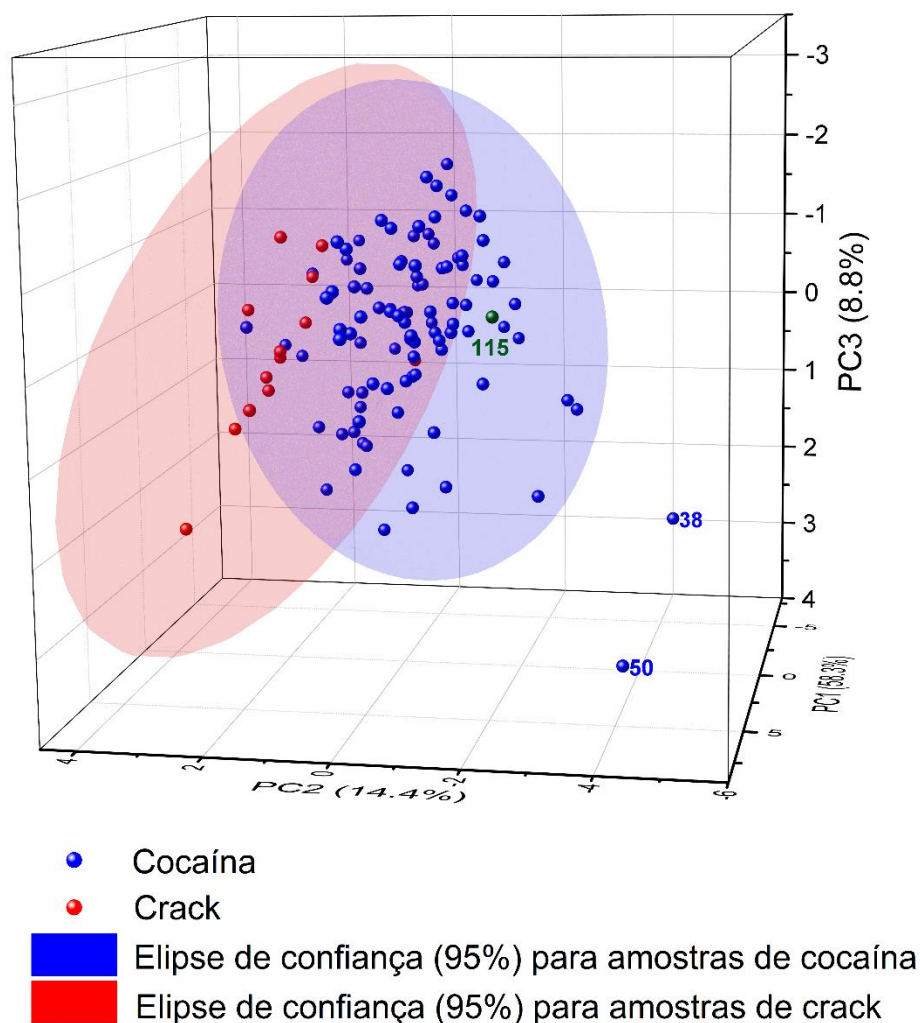
Pode-se verificar no gráfico de *scores* (Figura 127) que a elipse de confiança (95%) para as amostras da facção A (em vermelho) apresentou perfil diferente da elipse de confiança (95%) da facção B (em verde), enquanto as amostras da Facção C em geral não se diferenciaram das demais.



**Figura 127.** Gráfico de *scores* da ACP realizada com as intensidades dos sinais de Raman das amostras de pó, com identificação das amostras por facção criminosa.

Não foi possível observar agrupamentos consideráveis por facção criminosa para as amostras de *crack*, possivelmente em virtude do baixo número de amostras.

A ACP realizada com as intensidades dos sinais de Infravermelho das amostras de pó (Figura 128) também mostrou agrupamento da maior parte das amostras de acordo com o tipo (pó ou *crack*). No entanto, não foi possível observar agrupamentos de acordo com as facções criminosas através dos sinais de Infravermelho, tanto para as amostras de pó como para as amostras de *crack*.



**Figura 128.** Gráfico de scores da ACP realizada com as intensidades dos sinais de IV-TF das amostras de pó, com identificação das amostras por tipo (pó e *crack*).

## 6. Conclusões

Neste trabalho foram analisadas 115 amostras suspeitas de conter cocaína, sendo 102 amostras na forma de pó e 15 na forma de *crack*, que foram apreendidas pela Polícia Civil do Estado do Rio de Janeiro entre 2016 e 2017 nas regiões da cidade do Rio de Janeiro, Baixada Fluminense e Costa Verde. As amostras foram analisadas por três diferentes técnicas analíticas (Cromatografia Gasosa, Espectroscopia Raman e Infravermelho) a fim de verificar o perfil químico das amostras e comparar as técnicas empregadas.

Através dos resultados de CG-EM e CG-DIC, pode-se verificar que a pureza das amostras de cocaína na forma de *crack* foi em geral superior as amostras de cocaína na

forma de pó (cloridrato), apresentando respectivas médias de  $29,77 \% \pm 14,54$  e  $7,31 \% \pm 3,39$ . Tal resultado está possivelmente relacionado à forma física das amostras de *crack* (pequenas pedras), sendo necessária a adulteração durante o processo de refino. Outro motivo relacionado à maior pureza das amostras de *crack* é a necessidade de adulteração com substâncias que possam ser volatilizadas junto com a cocaína. As amostras apreendidas no estado do Rio de Janeiro apesar de manterem um padrão químico semelhante a de outras regiões do país, em geral, apresentam um grau de pureza inferior.

A fenacetina foi o principal adulterante utilizado nas amostras de *crack*, estando presente em 92% das amostras (concentração média de  $25,70 \pm 17,94$ ), enquanto a cafeína foi o principal adulterante utilizado nas amostras de pó, presente em 98% das amostras (concentração média de  $13,27 \% \pm 7,62$ ). Esses resultados mostraram-se de acordo com o observado em amostras apreendidas em outros estados, onde estes também foram, em geral, os adulterantes mais observados. Mediante essa observação, é provável que a fenacetina seja adicionada ao *crack* por geralmente se encontrar na forma de base livre, podendo ser volatilizada junto com a cocaína. Já a cafeína é relatada desde 1989 como potencializadora dos efeitos da cocaína, provável motivo desta ser o principal adulterante encontrado nas amostras de pó.

Quanto a presença de diluentes inorgânicos, apenas uma amostra de *crack* apresentou um dos diluentes analisados (bicarbonato de sódio), cuja presença pode estar relacionada a utilização deste sal durante o processo de refino para a conversão do cloridrato de cocaína em base livre. Já as amostras de pó foram frequentemente adulteradas, onde 82,4% das amostras apresentaram carbonato de cálcio, 52,9% apresentaram bicarbonato de sódio e 48,0% apresentaram amido na composição. Ao comparar com outros resultados obtidos na literatura, o perfil de diluentes mostrou-se mais variável do que o perfil de adulterantes, o que era esperado uma vez que os diluentes são adicionados apenas para aumentar o rendimento e não para simular os efeitos da droga. Dessa forma, acredita-se que sejam utilizados os materiais mais acessíveis em termos de disponibilidade e preço em cada região.

Quanto às técnicas analíticas empregadas, a CG-EM mostrou-se uma técnica confiável e sensível para identificação da cocaína e dos adulterantes. A espectroscopia Raman mostrou-se mais adequada para a identificação dos diluentes inorgânicos e adulterantes, apresentando sinais mais resolvidos e maior amplitude na observação dos deslocamentos químicos, sendo possível avaliar deslocamentos a partir de  $200 \text{ cm}^{-1}$ .

enquanto a espectroscopia no Infravermelho mostrou-se a mais adequada para identificação do amido.

Foi possível observar, através de análise multivariada, agrupamento das amostras de cocaína de acordo com o tipo (cloridrato e base livre), tanto utilizando as quantificações obtidas por CG-DIC como através dos sinais de Raman e Infravermelho.

Através dos resultados de CG-DIC, associados à testes estatísticos, foi possível verificar diferença significativa entre as amostras de pó das facções A e C. Também foi possível observar, utilizando os sinais de Raman, diferença na elipse de confiança entre as amostras das referidas facções.

Embora em menor grau, possivelmente em virtude do curto espaço de tempo de apreensão (2016 a 2017), pode ser observado maior agrupamento das amostras da facção A apreendidas em 2017 na região do gráfico de menor influência das variáveis (cocaína e adulterantes), indicando possível aumento recente do teor de diluição das amostras dessa facção. As amostras da facção C, no entanto, apresentaram em geral maior quantidade de cocaína e adulterantes independente da época de apreensão. Faz-se necessários outros estudos ampliando a faixa de tempo de apreensão, de modo a confirmar se há uma tendência no aumento da diluição das amostras da facção A de acordo com a época.

Quanto aos testes preliminares, concluiu-se que estes apenas apresentam boa confiabilidade quando utilizados em conjunto, principalmente com o teste de hidrólise ácida.

O teste de Scott apresentou resultado falso-positivo com a lidocaína, que esteve presente em 19% das amostras. O teste de precipitação com  $\text{AgNO}_3$  não apresentou boa seletividade para a cocaína, já que foi capaz de formar o precipitado de cloreto de prata com outras substâncias na forma de cloridrato. O teste também foi frequentemente mascarado pela formação do precipitado amarelo de carbonato de prata, principalmente nas amostras de pó, que apresentaram alta frequência de diluição com bicarbonato de sódio (52,9%). Já o teste de Wagner apresentou resultado inconclusivo com a lidocaína, através da formação de um precipitado marrom claro, e com o amido, através da formação de um precipitado esverdeado.

O teste de hidrólise ácida mostrou-se diferencial na identificação da cocaína, já que detecta especificamente a presença do grupo benzoato. No entanto, sua desvantagem reside na detecção por meio organoléptico, o qual depende das condições fisiológicas do analista.

Concluiu-se, por fim, que diversos adulterantes e diluentes são adicionados à cocaína sem que haja qualquer informação aos usuários. Os adulterantes empregados podem causar interações medicamentosas e reações adversas e, por serem consumidos de forma indiscriminada, podem acarretar riscos adicionais ao consumidor.

As amostras de *crack* apresentaram menor frequência de apreensão do que as amostras de pó, portanto este trabalho apresentou baixo número de amostras de *crack* analisadas (13 amostras). Para que seja viável proceder a análises multivariadas mais completas com amostras de *crack*, faz-se necessário ampliar o número de amostras. Como perspectiva desse trabalho, além do aumento do número de amostras de *crack* a serem analisadas, também é importante ampliar o período (ano) e os locais de apreensão tanto de amostras de pó como de *crack* a fim de verificar possíveis diferenças temporais e regionais.

Também é necessária a análise de maior quantidade de amostras provenientes de diferentes presídios para possibilitar as análises multivariadas. Dessa forma poderiam ser comparadas com amostras apreendidas fora de presídios e entre presídios de diferentes regiões do estado. A comparação dos adulterantes e diluentes encontrados nas amostras apreendidas em presídios com medicamentos e outras substâncias que os presidiários têm acesso frequente poderia indicar se parte da adulteração está realmente sendo feita após o ingresso da droga nos presídios.

Outros padrões de substâncias inorgânicas também podem ser incluídos nas análises espectroscópicas na tentativa de identificá-los nas amostras, usando como base a identificação prévia dessas substâncias como diluente em outros estudos, de preferência em regiões próximas ao estado do Rio de Janeiro. A quantificação das substâncias inorgânicas e açúcares presentes nas amostras, através da construção de curvas analíticas por Espectroscopia Raman e Infravermelho, também pode contribuir significativamente para o mapeamento do perfil químico das amostras apreendidas no estado.

## 7. Referências bibliográficas

AGARWAL, P.; BERGLUND, K. A. In Situ Monitoring of Calcium Carbonate Polymorphs during Batch Crystallization in the Presence of Polymeric Additives Using Raman Spectroscopy. **Crystal Growth & Design**, v. 3, n. 6, p. 941-946, 2003.

AGARWAL, U. P. 1064 nm FT-Raman spectroscopy for investigations of plant cell walls and other biomass materials. **Frontiers in Plant Science**, v. 5, p. 1-12, 2014.

ANVISA. Bula do medicamento manitol 20%, solução injetável. [s.l.] <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33836/2951567/sol+de+manitol.pdf/0a3b4aa9-3676-4e24-adf6-a458c557907b>, 2013.

ARAUJO, D. R. D.; PAULA, E. D.; FRACETO, L. F. Anestésicos locais: interação com membranas biológicas e com o canal de sódio voltagem-dependente. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1775-1783, 2008.

ARAUJO, J. Narcotráfico transnacional no Brasil: análise da droga cocaína e as políticas públicas brasileiras de controle. *Monografia - Relações Internacionais*-[s.l.] Centro Universitário Internacional (UNINTER), 18 p.; 2018.

BADAWI, H. M.; FÖRNER, W.; ALI, S. A. The molecular structure and vibrational, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of lidocaine hydrochloride monohydrate. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 152, p. 92-100, 2016.

BALIEIRO, L. F. D. V. D.; NASCIMENTO, I. R. Tríplice fronteira Brasil, Peru e Colômbia e as implicações com o narcotráfico. **Textos e Debates**, v. 2, n. 26, 2015.

BARAŃSKI, A. Ageing Kinetics of Cellulose and Paper. **Restaurator**, v. 23, n. 2, p. 77-88, 2002.

BARAT, S. A. AND ABDEL-RAHMAN, M. S. Cocaine and lidocaine in combination are synergistic convulsants. **Brain Research**, v. 742, n. 1-2, p. 157-162, 1996.

BARRON, A. B.; MALESZKA, R.; HELLIWELL, P. G.; ROBINSON, G. E. Effects of cocaine on honey bee dance behaviour. **Journal of Experimental Biology**, v. 212, n. 2, p. 163-168, 2008.

BERNARDO, N. P.; SIQUEIRA, M. E. P. B.; DE PAIVA, M. J. N.; MAIA, P. P. Caffeine and other adulterants in seizures of street cocaine in Brazil. **International Journal of Drug Policy**, v. 14, n. 4, p. 331-334, 2003.

BERTONI, N.; BASTOS, F. N. Quem são os usuários de crack e/ou similares do Brasil? Perfil sociodemográfico e comportamental destes usuários: resultados de uma pesquisa de abrangência nacional. Rio de Janeiro: Editora ICICT/FIOCRUZ, **2014**, v. 4, 224 p.

BIONDICH, A. S.; JOSLIN, J. D. Coca: The History and Medical Significance of an Ancient Andean Tradition. **Emergency Medicine International**, v. 2016, p. 1-5, 2016.

BROSÉUS, J.; GENTILE, N.; BONADIO PONT, F.; GARCIA GONGORA, J. M.; GASTÉ, L.; ESSEIVA, P. Qualitative, quantitative and temporal study of cutting agents for cocaine and heroin over 9 years. **Forensic Science International**, v. 257, p. 307-313, 2015.

BRUNI, A. T.; VELHO, J. A.; OLIVEIRA, M. F. Fundamentos de Química Forense: uma análise prática da química que soluciona crimes, 1. ed. Campinas: Editora Millenium, **2012**.

BRUNT, T. M.; RIGTER, S.; HOEK, J.; VOGELS, N.; VAN DIJK, P.; NIESINK, R. J. M. An analysis of cocaine powder in the Netherlands: content and health hazards due to adulterants. **Addiction**, v. 104, n. 5, p. 798-805, 2009.

BUCHANAN, J. A.; OYER, R. J.; PATEL, N. R.; JACQUET, G. A.; BORNIKOVA, L.; THIENELT, C.; SHRIVER, D. A.; SHOCKLEY, L. W.; WILSON, M. L.; HURLBUT, K. M.; LAVONAS, E. J. A Confirmed Case of Agranulocytosis after Use of Cocaine Contaminated with Levamisole. **Journal of Medical Toxicology**, v. 6, n. 2, p. 160-164, 2010.

BUCKOVA, M.; VASKOVA, H.; BUBELOVA, Z. Raman spectroscopy as a modern tool for lactose determination. **WSEAS Transactions on Biology and Biomedicine**, v. 13, p. 108-113, 2016.



CALDWELL, K. B., GRAHAM, O. Z. AND ARNOLD, J. J. Agranulocytosis from Levamisole-Adulterated Cocaine. **The Journal of the American Board of Family Medicine**, v. 25, n. 4, p. 528-530, 2012.

CARTER, J. C.; BREWER, W. E.; ANGEL, S. M. Raman Spectroscopy for the in Situ Identification of Cocaine and Selected Adulterants. **Applied Spectroscopy**, v. 54, n. 12, p. 1876-1881, 2000.

CARVALHO, D. G. D.; MÍDIO, A. F. Quality of cocaine seized in 1997 in the street-drug market of São Paulo city, Brazil. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 39, n. 1, p. 71-75, 2003.

CARVALHO, V. M.; CHASIN, A. A. D. M.; CARVALHO, D. G. D. A study on the stability of anhydroecgonine methyl ester (crack biomarker), benzoylecgonine, and cocaine in human urine. **Archives of Clinical Psychiatry (São Paulo)**, v. 35, p. 17-20, 2008.

CASTRO NETO, A. G. Avaliação da distribuição geográfica e composição química de inalantes e crack apreendidos no estado de Pernambuco. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 214 p.; **2016**.

CHAKLADAR, A., WILLERS, J. W., PERESKOKOVA, E., BEAUMONT, P. O., & UNCLES, D. R. White powder, blue patient: Methaemoglobinaemia associated with benzocaine-adulterated cocaine. **Resuscitation**, v. 81, n. 1, p. 138-139, 2010.

CHEN, X.; ZHENG, X.; ZHAN, M.; ZHOU, Z.; ZHAN, C.; ZHENG, F. Metabolic Enzymes of Cocaine Metabolite Benzoylecgonine. **ACS Chemical Biology**, v. 11, n. 8, p. 2186-2194, 2016.

CICAD - COMISSÃO INTERAMERICANA DE CONTROLE DO ABUSO DE DROGAS. Cocaine base paste consumption in South America: a review of epidemiological and medical-toxicological aspects. [s.l.] OAS Cataloging-in-Publication Data, **2014**.

CICAD - COMISSÃO INTERAMERICANA DE CONTROLE DO ABUSO DE DROGAS. Analysis of the chemical composition of smokable cocaine substances. [s.l.] OAS Cataloging-in-Publication Data, **2016**.

COLUMB, M. O.; CEGIELSKI, D.; HALEY, D. Local anaesthetic agents. **Anaesthesia & Intensive Care Medicine**, v. 18, n. 3, p. 150-154, 2017.

COSTA, G.; MORELLI, M.; SIMOLA, N. Methylxanthines and Drug Dependence. **Neuropathology of Drug Addictions and Substance Misuse**, p. 912-923, 2016.

CRUZ, M.; BERTONI, N.; BASTOS, F. I.; BURNETT, C.; GOOCH, J.; FISCHER, B. Comparing key characteristics of young adult crack users in and out-of-treatment in Rio de Janeiro, Brazil. **Substance Abuse Treatment, Prevention, and Policy**, v. 9, n. 1, p. 1-7, 2014.

CRUZ, V. D.; HARTER, J.; OLIVEIRA, M. M.; GONZALES, R. I. C.; ALVES, P. F. Consumo de crack e a tuberculose: uma revisão integrativa, **Revista eletrônica saúde mental álcool e drogas**, v. 9, n. 1, p. 48-55, 2013.

DE JONG, M.; FLOREA, A.; ELIAERTS, J.; VAN DURME, F.; SAMYN, N.; DE WAEL, K. Tackling Poor Specificity of Cocaine Color Tests by Electrochemical Strategies. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 11, p. 6811-6819, 2018.

DEGENHARDT, L.; SINGLETON, J.; CALABRIA, B.; MCLAREN, J.; KERR, T.; MEHTA, S.; KIRK, G.; HALL, W. D. Mortality among cocaine users: A systematic review of cohort studies. **Drug and Alcohol Dependence**, v. 113, p. 88-95, 2011.

DE VEIJ, M.; VANDENABEELE, P.; DE BEER, T.; REMON, J. P.; MOENS, L. Reference database of Raman spectra of pharmaceutical excipients. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 40, n. 3, p. 297-307, 2009.

DEPARTAMENTO DE POLÍCIA FEDERAL. **Portaria 1274/03 - Anexo 1**. Brasília: D.O.U. Edição extra, Seção 1, de 26 de Agosto de 2003.

DERLET, R. W., ALBERTSON, T. E., & STEVEN THARRATT, R. Lidocaine potentiation of cocaine toxicity. **Annals of Emergency Medicine**, v. 20, n. 2, p. 135–138, 1991.

DERLET, R. W.; TSENG, J. C.; ALBERTSON, T. E. Potentiation of cocaine and d-amphetamine toxicity with caffeine. **The American Journal of Emergency Medicine**, v. 10, n. 3, p. 211-216, 1992.

DEVI, T. S. R.; GAYATHRI, S. FTIR and FT-RAMAN spectral analysis of paclitaxel drugs. **International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research**, v. 2, n. 2, p. 106-110, 2010.

DINIS-OLIVEIRA, R. J. Metabolomics of cocaine: implications in toxicity. **Toxicology Mechanisms and Methods**, v. 25, n. 6, p. 494-500, 2015.

DOCIMO, T.; REICHEL, M.; SCHNEIDER, B.; KAI, M.; KUNERT, G.; GERSHENZON, J.; D'AURIA, J. C. The first step in the biosynthesis of cocaine in *Erythroxylum coca*: the characterization of arginine and ornithine decarboxylases. **Plant Molecular Biology**, v. 78, n. 6, p. 599-615, 2012.

DOS SANTOS, M.; CAHILL, E. N.; BO, G. D.; VANHOUTTE, P.; CABOCHE, J.; GIROS, B.; HECK, N. Cocaine increases dopaminergic connectivity in the nucleus accumbens. **Brain Structure and Function**, v. 223, n. 2, p. 913-923, 2017.

EDGCOMBE, H.; HOCKING, G. Farmacologia dos anestésicos locais. **Sociedade Brasileira de Anestesiologia**, p. 1-6, 2013.

ELZAGHEID, M. I. Laboratory Activities to Introduce Carbohydrates Qualitative Analysis to College Students. **World Journal of Chemical Education**, v. 6, n. 2, p. 82-86, 2018.

ENRICOUVA, V. **Drugs: Simple Solutions Won't Cut It**. Disponível em: <<https://uvachemistry.com/2015/10/13/drugs-simple-solutions-wont-cut-it/>>. Acesso em: 1 ago. 2019.

ESCHE, K. D.; JONES, P. S.; WILLIAMS, G. B.; ROBBINS, T. W.; BULLMORE, E. T. Cocaine dependence: a fast-track for brain ageing? **Molecular Psychiatry**, v. 18, n. 2, p. 134–135, 2012.

ESCOBAR, M.; SCHERER, J. N.; SOARES, C. M.; GUIMARÃES, L. S. P.; HAGEN, M. E.; VON DIEMEN, L.; PECHANSKY, F. Active Brazilian crack cocaine users: nutritional, anthropometric, and drug use profiles. **Revista Brasileira de Psiquiatria**, v. 40, n. 4, p. 354–360, 2018.

FAGAN, P.; KOCOURKOVÁ, L.; TATARKOVIČ, M.; KRÁLÍK, F.; KUCHAR, M.; SETNIČKA, V.; BOUŘ, P. Cocaine Hydrochloride Structure in Solution Revealed by Three Chiroptical Methods. **ChemPhysChem**, v. 18, n. 16, p. 2258-2265, 2017.

FERNANDES, A.; AGUIAR, T. C. D. A. L. Um Estudo sobre o Uso do Manitol como Insumo Inerte Homeopático. **Cultura Homeopática**, v. 19, p. 12-15, 2007.

FERREIRA, P. E. M.; MARTINI, R. K. Cocaína: lendas, história e abuso. **Revista Brasileira de Psiquiatria**, v. 23, n. 2, p. 96-99, 2001.

FIOCRUZ (2013) **Perfil dos usuários de crack e/ou similares no Brasil**. Disponível em: <[http://www.icict.fiocruz.br/sites/www.icict.fiocruz.br/files/livreto\\_epidemiologico\\_17set.pdf](http://www.icict.fiocruz.br/sites/www.icict.fiocruz.br/files/livreto_epidemiologico_17set.pdf)>. Acesso em 2 ago. 2019.

FLORIANI, G. Desenvolvimento e validação de método por CLAE para análise de cocaína, seus produtos de degradação e adulterantes. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 80 p.; **2012**.

FROST, R. L.; XI, Y.; SCHOLZ, R.; LÓPEZ, A.; GRANJA, A. Infrared and Raman spectroscopic characterisation of the sulphate mineral creedite –  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{F},\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – and in comparison with the alums. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 109, p. 201-205, 2013.

GAMBELUNGHE, C.; ROSSI, R.; ARONI, K.; GILI, A.; BACCI, M.; PASCALI, V.; FUCCI, N. Norcocaine and cocaethylene distribution patterns in hair samples from

light, moderate, and heavy cocaine users. **Drug Testing and Analysis**, v. 9, n. 2, p. 161-167, 2015.

GARCIA, R. C. T.; TORRES, L. H.; BALESTRIN, N. T.; ANDRIOLI, T. C.; FLÓRIO, J. C.; DE OLIVEIRA, C. D. R.; DA COSTA, J. L.; YONAMINE, M.; SANDOVAL, M. R. L.; CAMARINI, R.; MARCOURAKIS, T. Anhydroecgonine methyl ester, a cocaine pyrolysis product, may contribute to cocaine behavioral sensitization. **Toxicology**, v. 376, p. 44-50, 2017.

GAUVIN, D. V.; CRIADO, J. R.; MOORE, K. R.; HOLLOWAY, F. A. Potentiation of cocaine's discriminative effects by caffeine: A time-effect analysis. **Pharmacology Biochemistry and Behavior**, v. 36, n. 1, p. 195-197, 1990.

GOLDSTEIN, R. A.; DESLAURIERS, C.; BURDA, A.; JOHNSON-ARBOR, K. Cocaine: history, social implications, and toxicity: a review. **Seminars in Diagnostic Pathology**, v. 26, n. 1, p. 10-17, 2009.

GROBÉRIO, T. S. Desenvolvimento de uma metodologia para comparação de amostras de sal de cocaína pela determinação de solventes residuais e análise quimiométrica. *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasília, 112 p.; **2012**.

GROEBEN, H.; GROSSWENDT, T.; SILVANUS, M.; BESTE, M.; PETERS, J. Lidocaine inhalation for local anaesthesia and attenuation of bronchial hyper-reactivity with least airway irritation. Effect of three different dose regimens. **European Journal of Anaesthesiology**, v. 17, n. 11, p. 672-679, 2000.

HADDOUB, R.; FERRY, D.; MARSAL, P.; SIRI, O. Cobalt thiocyanate reagent revisited for cocaine identification on TLC. **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 7, p. 1351, 2011.

HAGEL, J. M.; KRIZEVSKI, R.; KILPATRICK, K.; SITRIT, Y.; MARSOLAIS, F.; LEWINSOHN, E.; FACCHINI, P. J. Expressed sequence tag analysis of khat (*Catha edulis*) provides a putative molecular biochemical basis for the biosynthesis of phenylpropylamino alkaloids. **Genetics and Molecular Biology**, v. 34, n. 4, p. 640-646, 2011.

HANLON, E. B.; MANOHARAN, R.; KOO, T.; SHAFER, K. E.; MOTZ, J. T.; FITZMAURICE, M.; KRAMER, J. R.; ITZKAN, I.; DASARI, R. R.; FELD, M. S. Prospects for in vivo Raman spectroscopy. **Physics in Medicine and Biology**, v. 45, n. 2, p. R1-R59, 2000.

HARLAND, R. D.; GAUVIN, D. V.; MICHAELIS, R. C.; CARNEY, J. M.; SEALE, T. W.; HOLLOWAY, F. A. Behavioral interaction between cocaine and caffeine: A drug discrimination analysis in rats. **Pharmacology Biochemistry and Behavior**, v. 32, n. 4, p. 1017-1023, 1989.

HAYNES, W. M. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition. Hoboken: CRC Press, **2014**. p. 4-89

INPAD - Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia para Políticas Públicas do Álcool e Outras Drogas. Levantamento Nacional de Álcool e Drogas (LENAD): O Uso de Cocaína e Crack no Brasil. São Paulo: UNIFESP, **2013**.

IOWA HEAD AND NECK PROTOCOLS. **Maximum Recommended Doses and Duration of Local Anesthetics**, Iowa Head and Neck Protocols. Disponível em: <<https://medicine.uiowa.edu/iowaprotocols/maximum-recommended-doses-and-duration-local-anesthetics>>. Acesso em: 1 ago. 2019.

JATLOW, P. Cocaine: pharmacologic activity and clinical significance. **Therapeutic Drug Monitoring**, v. 15, n. 6, p. 533-536, 1993.

JOHANSON, C. E. Behavioral Studies of the Reinforcing Properties of Cocaine. In: Mechanisms of Cocaine Abuse and Toxicity. Rockville: National Institute on Drug Abuse Research - Monograph Series, **2019**.

JOSHI, S.; KALYANASUNDARAM, S.; BALASUBRAMANIAN, V. Quantitative Analysis of Sodium Carbonate and Sodium Bicarbonate in Solid Mixtures Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). **Applied Spectroscopy**, v. 67, n. 8, p. 841-845, 2013.

KATUMBA, G.; MWAKIKUNGA, B. W.; MOTHIBINYANE, T. R. FTIR and Raman Spectroscopy of Carbon Nanoparticles in SiO<sub>2</sub>, ZnO and NiO Matrices. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, n. 11, p. 421-426, 2008.

KERRIGAN, S.; LINDSEY, T. Fatal caffeine overdose: Two case reports. **Forensic Science International**, v. 153, n. 1, p. 67-69, 2005.

KOHNEN-JOHANNSEN, K.; KAYSER, O. Tropane Alkaloids: Chemistry, Pharmacology, Biosynthesis and Production. **Molecules**, v. 24, n. 4, p. 796, 2019.

KOOB, G. F., ARENDS, M. A. AND LE MOAL, M. Psychostimulants. In: *Drugs, Addiction, and the Brain*, Elsevier, Waltham, p. 93-132, **2014**.

KUSCH, P. Introductory Chapter: Gas Chromatography - The Most Versatile Analytical Technique. In: *Gas Chromatography - Derivatization, Sample Preparation, Application*. Rheinbach, **2018**, p. 1-4.

LAIZURE, S. C.; MANDRELL, T.; GADES, N. M.; PARKER, R. B. Cocaethylene Metabolism and Interaction with Cocaine and Ethanol: Role of Carboxylesterases. **Drug Metabolism and Disposition**, v. 31, n. 1, p. 16-20, 2003.

LANDRY, M. J. An Overview of Cocaethylene, An Alcohol-Derived, Psychoactive, Cocaine Metabolite. **Journal of Psychoactive Drugs**, v. 24, n. 3, p. 273-276, 2012.

LAPACHINSKE, S. F.; OKAI, G. G.; DOS SANTOS, A.; DE BAIROS, A. V.; YONAMINE, M. Analysis of cocaine and its adulterants in drugs for international trafficking seized by the Brazilian Federal Police. **Forensic Science International**, v. 247, p. 48-53, 2015.

LÓPEZ-ARTÍGUEZ, M.; CAMEÁN, A.; REPETTO, M. Unequivocal Identification of Several Common Adulterants and Diluents in Street Samples of Cocaine by Infrared Spectroscopy. **Journal of Forensic Sciences**, v. 40, n. 4, p. 13834J, 1995.

LUIZ, L. C. Espectroscopia óptica para detecção de resíduos de antibióticos em leite. *Tese de doutorado*, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 96 p., **2019**.

MAGALHÃES, E. J.; NASCENTES, C. C.; PEREIRA, L. S.; GUEDES, M. L.; LORDEIRO, R. A.; AULER, L. M.; AUGUSTI, R.; DE QUEIROZ, M. E. L. Evaluation of the composition of street cocaine seized in two regions of Brazil. **Science & Justice**, v. 53, n. 4, p. 425-432, 2013.

MAINALI, D.; SEELNBINDER, J. Automated Fast Screening Method for Cocaine Identification in Seized Drug Samples Using a Portable Fourier Transform Infrared (FT-IR) Instrument. **Applied Spectroscopy**, v. 70, n. 5, p. 916-922, 2016.

MALDANER, A. O.; BOTELHO, É. D.; ZACCA, J. J.; MELO, R. C. A.; COSTA, J. L.; ZANCANARO, I.; OLIVEIRA, C. S. L.; KASAKOFF, L. B.; PAIXÃO, T. R. L. C. Chemical Profiling of Street Cocaine from Different Brazilian Regions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 4, p. 719-726, 2015.

MARCELO, M.; MARIOTTI, K.; FERRÃO, M.; ORTIZ, R. Profiling cocaine by ATR-FTIR. **Forensic Science International**, v. 246, p. 65-71, 2015.

MCKINNEY, C. D.; POSTIGLIONE, K. F.; HEROLD, D. A. Benzocaine-adulterated street cocaine in association with methemoglobinemia. **Clinical Chemistry**, v. 38, n. 4, p. 596-597, 1992.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria nº 344, de 12 de maio de 1998**. Brasília: Secretaria de Vigilância em Saúde, 1998.

MIRANDA, C. H.; PAZIN-FILHO, A. Crack cocaine-induced cardiac conduction abnormalities are reversed by sodium bicarbonate infusion. **Case Reports in Medicine**, v. 2013, p. 1-4, 2013.

MOORTHI, P.; GUNASEKARAN, S.; SWAMINATHAN, S.; RAMKUMAAR, G. Quantum chemical density functional theory studies on the molecular structure and vibrational spectra of mannitol. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 137, p. 412-422, 2015.

MORISHIMA, H. O.; WHITTINGTON, R. A.; ISO, A.; COOPER, T. B. The Comparative Toxicity of Cocaine and Its Metabolites in Conscious Rats. **Anesthesiology**, v. 90, n. 6, p. 1684-1690, 1999.

MYERS, A. L.; WILLIAMS, H. E.; KRANER, J. C.; CALLERY, P. S. Identification of Anhydroecgonine Ethyl Ester in the Urine of a Drug Overdose Victim. **Journal of Forensic Sciences**, v. 50, n. 6, p. 1-5, 2005.



NARVAEZ, J. C. M., JANSEN, K., PINHEIRO, R. T., KAPCZINSKI, F., SILVA, R. A., PECHANSKY, F., & MAGALHÃES, P. V. S. Violent and sexual behaviors and lifetime use of crack cocaine: a population-based study in Brazil. **Social Psychiatry and Psychiatric Epidemiology**, v. 49, n. 8, p. 1249–1255, 2014.

NEVES, G. D. O. Caracterização de amostras de cocaína apreendidas pela polícia civil do estado de Rondônia. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Rondônia, Rondônia, 87 p.; **2013**.

NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards (NPG) - CDC. Disponível em: <<https://www.cdc.gov/niosh/npg/default.html>>. Acesso em: 1 ago. 2019.

OGURI, K.; WADA, S.; ETO, S.; YAMADA, H. Specificity and Mechanism of the Color Reaction of Cocaine with Cobaltous Thiocyanate. **Eisei Kagaku**, v. 41, n. 4, p. 274-279, 1995.

PACZKOWSKA, M.; WIERGOWSKA, G.; MIKLASZEWSKI, A.; KRAUSE, A.; MROCZKOWKA, M.; ZALEWSKI, P.; CIELECKA-PIONTEK, J. The Analysis of the Physicochemical Properties of Benzocaine Polymorphs. **Molecules**, v. 23, n. 7, p. 1737, 2018.

PENDERGRAFT, W. F., HERLITZ, L. C., THORNLEY-BROWN, D., ROSNER, M. AND NILES, J. L. Nephrotoxic effects of common and emerging drugs of abuse. **Clinical journal of the american society of nephrology**, v. 9, n. 11, p. 1996-2005, 2014.

PENIDO, C. A. F. D. O. Estudo preliminar sobre a identificação e quantificação de cocaína e substâncias utilizadas em sua adulteração por meio da Espectroscopia Raman dispersiva e correlação com a espectroscopia de absorção no Infravermelho (FT-IR). *Dissertação de Mestrado*, Universidade Camilo Castelo Branco, São Paulo, 104 p., **2011**.

PENIDO, C. A. F. O.; PACHECO, M. T. T.; ZÂNGARO, R. A.; SILVEIRA, L. Identification of Different Forms of Cocaine and Substances Used in Adulteration Using Near-infrared Raman Spectroscopy and Infrared Absorption Spectroscopy. **Journal of Forensic Sciences**, v. 60, n. 1, p. 171-178, 2015.

PENIDO, C. A. F. O.; PACHECO, M. T. T.; LEDNEV, I. K.; SILVEIRA, L. Raman spectroscopy in forensic analysis: identification of cocaine and other illegal drugs of abuse. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 47, n. 1, p. 28-38, 2016.

PERKINS, W. D. Fourier transform-infrared spectroscopy: Part 1. Instrumentation. **Journal of Chemical Education**, v. 63, n. 1, p. A5, 1986.

PETERSEN, R. C.; STILLMAN, R. C. Cocaine: 1977. Rockville, Md: Department of Health, Education, and Welfare Public Health Service, p. 40-41, 1977.

PLOWMAN, T. Botanical Perspectives on Coca. **Journal of Psychedelic Drugs**, v. 11, n. 1-2, p. 103-117, 1979.

PRAVALLIKA, S. Gas Chromatography: a Mini Review. **Journal of Pharmaceutical Analysis**, v. 5, n. 2, p. 55-62, 2016.

PROCÓPIO FILHO, A.; VAZ, A. C. O Brasil no contexto do narcotráfico internacional. **Revista Brasileira de Política Internacional**, v. 40, n. 1, p. 75-122, 1997.

RESENDE, G. C. Formulação e avaliação de fermentos químicos para pré-mistura de bolo. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 105 p.; 2007.

RIBEIRO, M., TREVIZOL, A. P., FRAJZINGER, R., RIBEIRO, A., SPEIERL, H., PIRES, L., ANDRAUS, M., TSANACLIS, L., ALONSO, A. L. S., CORDEIRO, Q. AND LARANJEIRA, R. Adulterants in crack cocaine in Brazil. **Trends in Psychiatry and Psychotherapy**, v. 41, n. 2, p. 186-190, 2019.

ROBYT, J. F. Essentials of carbohydrate chemistry. 1. ed. New York: Springer, 1998. p. 161-164

RODRIGUES, N. V. S.; CARDOSO, E. M.; ANDRADE, M. V. O.; DONNICI, C. L.; SENA, M. M. Analysis of Seized Cocaine Samples by using Chemometric Methods and FTIR Spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 3, p. 507-517, 2013.

ROMANI, D.; BRANDÁN, S. A. Vibrational analyses of alkaloid cocaine as free base, cationic and hydrochloride species based on their internal coordinates and force fields. **Indian Journal of Research**, v. 6, n. 9, p. 587-602, 2017.

RUDYK, R.; BRANDÁN, S. A. Force field, internal coordinates and vibrational study of alkaloid tropane hydrochloride by using their infrared spectrum and DFT calculations. **Indian Journal of Research**, v. 6, n. 8, p. 616-620, 2019.

RUETSCH, Y.; BONI, T.; BORGEAT, A. From Cocaine to Ropivacaine: The History of Local Anesthetic Drugs. **Current Topics in Medicinal Chemistry**, v. 1, n. 3, p. 175-182, 2001.

SCHEIDWEILER, K. B.; PLESSINGER, M. A.; SHOJAIE, J.; WOOD, R. W.; KWONG, T. C. Pharmacokinetics and Pharmacodynamics of Methylecgonidine, a Crack Cocaine Pyrolyzate. **Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics**, v. 307, n. 3, p. 1179-1187, 2003.

SCHMIDT, G. W.; JIRSCHITZKA, J.; PORTA, T.; REICHELT, M.; LUCK, K.; TORRE, J. C. P.; DOLKE, F.; VARESIO, E.; HOPFGARTNER, G.; GERSHENZON, J.; D'AURIA, J. C. The Last Step in Cocaine Biosynthesis Is Catalyzed by a BAHD Acyltransferase. **Plant Physiology**, v. 167, n. 1, p. 89-101, 2015.

SENAD - SECRETARIA NACIONAL DE POLÍTICAS SOBRE DROGAS. Relatório Brasileiro sobre Drogas. Brasília, **2009**, p. 283-292.

SENASP - SECRETARIA NACIONAL DE SEGURANÇA PÚBLICA. Fronteiras, Armas e Drogas. Brasília: Ministério da Justiça, ano 4, n. 8, **2014**, p. 135-136.

SHANNON, M. Clinical toxicity of cocaine adulterants. **Annals of Emergency Medicine**, v. 17, n. 11, p. 1243-1247, 1988.

SHEHAB, M. Z. Designing an educational intervention for crack users depending on pharmaceutical analysis results. *Tese de Doutorado*. University of Bath, Inglaterra, **2014**, 145 p.

SHIPMAN, R.; CONTI, T.; TIGHE, T.; BUEL, E. Forensic Drug Identification by Gas Chromatography – Infrared Spectroscopy, U.S. Department of Justice, **2013**, p. 7-8.

SILVA, J. C. P. Atuação da inteligência no enfrentamento ao tráfico internacional de drogas no porto de Santos. *Monografia - Pós-Graduação Lato Sensu em Inteligência de Segurança*—[s.l.] Universidade do Sul de Santa Catarina, 45 p.; **2018**.

SILVA, D. R.; MUÑOZ-TORRICO, M.; DUARTE, R.; GALVÃO, T.; BONINI, E. H.; ARBEX, F. F.; AUGUSTO, V. M.; RABAHI, M. F.; MELLO, F. C. de Q. Risk factors for tuberculosis: diabetes, smoking, alcohol use, and the use of other drugs. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, 44, n. 2, p. 145-152, 2018.

SOUZA, K. A. F. D.; NEVES, V. A. **Caracterização de carboidratos: teste de Molisch**. Disponível em: <[http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/praticas\\_ch/molisch.htm](http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/praticas_ch/molisch.htm)>. Acesso em: 1 ago. 2019.

SOUSA, V. C. Estudo do perfil químico de drogas ilícitas comercializadas no estado do Rio de Janeiro. *Monografia – Bacharelado em Farmácia*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 39 p., **2018**.

SOUZA, L. M. Fingerprinting de Cocaína: Um Estudo do Perfil Químico no Estado do Espírito Santo. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 99 p.; **2014**.

SRINIVASAN, P. T.; VIRARAGHAVAN, T.; SUBRAMANIAN, K. S. Aluminium in drinking water: An overview. **Water SA**, v. 25, n. 1, p. 47-55, 1999.

SUCHARD, J.; RUDKIN, S. Poison Control Center: Management of Benzocaine Exposures. **The California Journal of Emergency Medicine**, v. 3, p. 55-59, 2004.

SWGDRUG - Scientific Working Group for the Analysis of Seized Drugs, Preparing Validation Plans, *Quality Assurance/Validation of Analytical Methods*, Supplemental Document SD-2, **2016**

TABRIZI, L.; MCARDLE, P.; ERXLEBEN, A.; CHINIFOROSHAN, H. Nickel(II) and cobalt(II) complexes of lidocaine: Synthesis, structure and comparative in vitro

evaluations of biological perspectives. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 103, p. 516-529, 2015.

TABRIZI, L.; DAO, D. Q.; VU, T. A. Experimental and theoretical evaluation on the antioxidant activity of a copper(ii) complex based on lidocaine and ibuprofen amide-phenanthroline agents. **RSC Advances**, v. 9, n. 6, p. 3320-3335, 2019.

TATZBER, M.; STEMMER, M.; SPIEGEL, H.; KATZLBERGER, C.; HABERHAUER, G.; GERZABEK, M. H. An alternative method to measure carbonate in soils by FT-IR spectroscopy. **Environmental Chemistry Letters**, v. 5, n. 1, p. 9-12, 2006.

TIKU, A. R. Antimicrobial Compounds and Their Role in Plant Defense. **Molecular Aspects of Plant-Pathogen Interaction**, p. 283-307, 2018.

TLILI, M. M.; AMOR, M. B.; GABRIELLI, C.; JOIRET, S.; MAURIN, G.; ROUSSEAU, P. Characterization of CaCO<sub>3</sub> hydrates by micro-Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 33, n. 1, p. 10-16, 2002.

UNODC, Escritório das Nações Unidas Sobre Drogas e Crimes (*United Nations Office on Drugs and Crime*). Rapid testing methods of drugs of abuse: manual for use by national law enforcement and narcotics laboratory personnel, New York, **1994**.

UNODC, Escritório das Nações Unidas Sobre Drogas e Crimes (*United Nations Office on Drugs and Crime*). Terminology and Information on Drugs, 3<sup>a</sup> ed., New York, **2003**.

UNODC, Escritório das Nações Unidas Sobre Drogas e Crimes (*United Nations Office on Drugs and Crime*). World Drug Report, New York, **2008**.

UNODC, Escritório das Nações Unidas Sobre Drogas e Crimes (*United Nations Office on Drugs and Crime*). Recommended methods for the Identification and Analysis of Cocaine in Seized Materials, New York, **2012**.

UNODC (a), Escritório das Nações Unidas Sobre Drogas e Crimes (*United Nations Office on Drugs and Crime*). Terminology and Information on Drugs, terceira edição, New York, **2016**, p. 26.

UNODC, Escritório das Nações Unidas Sobre Drogas e Crimes (*United Nations Office on Drugs and Crime*). World Drug Report, New York, **2018**

UNODC, Escritório das Nações Unidas Sobre Drogas e Crimes (*United Nations Office on Drugs and Crime*). World Drug Report, New York, **2019**.

VANDENABEELE, P.; VERPOORT, F.; MOENS, L. Non-destructive analysis of paintings using Fourier transform Raman spectroscopy with fibre optics. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 32, n. 4, p. 263-269, 2001.

VASKOVA, H.; BUCKOVA, M. Measuring the lactose content in milk. **MATEC Web of Conferences**, v. 76, p. 1-4, 2016.

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 of Chemistry**, v. 2, n. 4, p. 981-989, 2009.

WIERCIGROCH, E.; SZAFRANIEC, E.; CZAMARA, K.; PACIA, M. Z.; MAJZNER, K.; KOCHAN, K.; KACZOR, A.; BARANSKA, M.; MALEK, K. Raman and infrared spectroscopy of carbohydrates: A review. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 185, p. 317-335, 2017.

WITMER, C. M.; SNYDER, R. R.; JOLLOW, D. J.; KALF, G. F.; KOCSIS, J. J.; SIPES, I. G. Biological Reactive Intermediates IV: Molecular and Cellular Effects and Their Impact on Human Health, 1. ed. New York: Plenum Press, **1991**. p. 866.

WOLF, M. E. Synaptic mechanisms underlying persistent cocaine craving. **Nature Reviews Neuroscience**, v. 17, n. 6, p. 351-365, 2016.

YEN, M.; EWALD, M. B. Toxicity of Weight Loss Agents. **Journal of Medical Toxicology**, v. 8, n. 2, p. 145-152, 2012.

YOSHIOKA, E.; KOHTANI, S.; HASHIMOTO, T.; TAKEBE, T.; MIYABE, H. Photo-Induced Atom-Transfer Radical Reactions Using Charge-Transfer Complex between Iodine and Tertiary Amine. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 65, n. 1, p. 33-35, 2017.

ZACCA, J. J.; BOTELHO, É. D.; VIEIRA, M. L.; ALMEIDA, F. L.; FERREIRA, L. S.; MALDANER, A. O. Brazilian Federal Police drug chemical profiling — The PeQui Project. **Science & Justice**, v. 54, n. 4, p. 300-306, 2014.

ZAKARIA, F. Z.; MIHÁLY, J.; SAJÓ, I.; KATONA, R.; HAJBA, L.; AZIZ, F. A.; MINK, J. FT-Raman and FTIR spectroscopic characterization of biogenic carbonates from Philippine venus seashell and *Porites sp.* coral. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, n. 9, p. 1204-1209, 2008.

ZHOU, P. Choosing the most suitable laser wavelength for your Raman application. Newark: B & W Tek Inc.; **2015**. Disponível em: <<http://bwtek.com/appnotes/choosing-the-most-suitable-laser-wavelength-for-your-raman-application/>>. Acesso em: 1 ago. 2019.

## ANEXOS

Anexo A. Exemplos de espectros de IV-TF (Figuras 129 a 134).

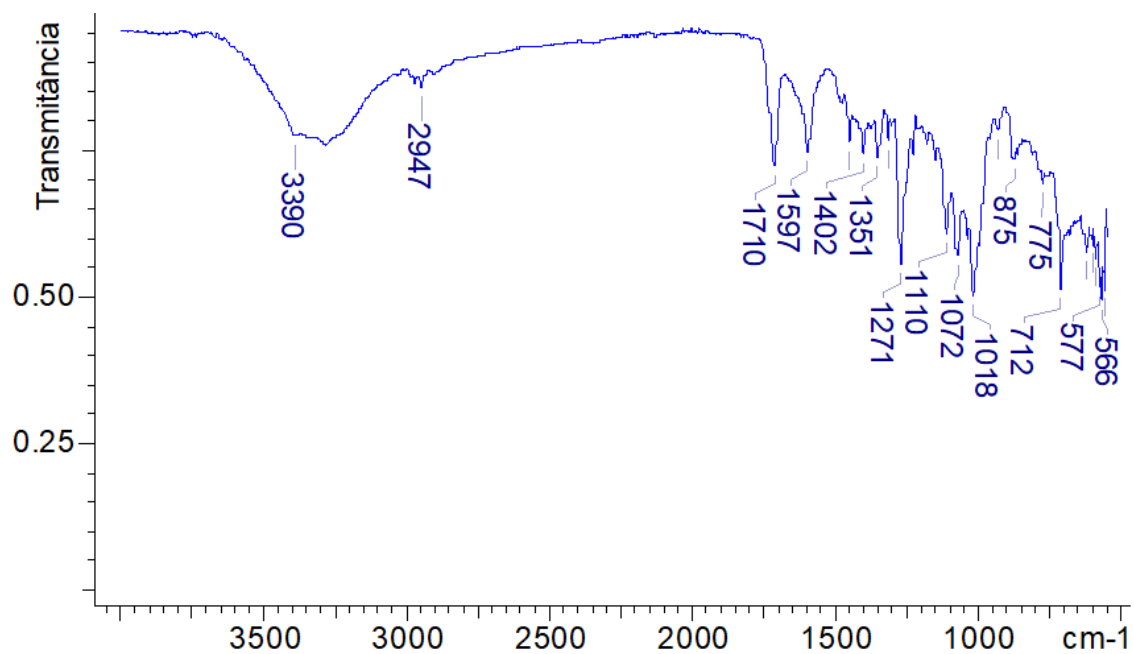


Figura 129. Espectro de IV-TF da amostra 1 (pó)

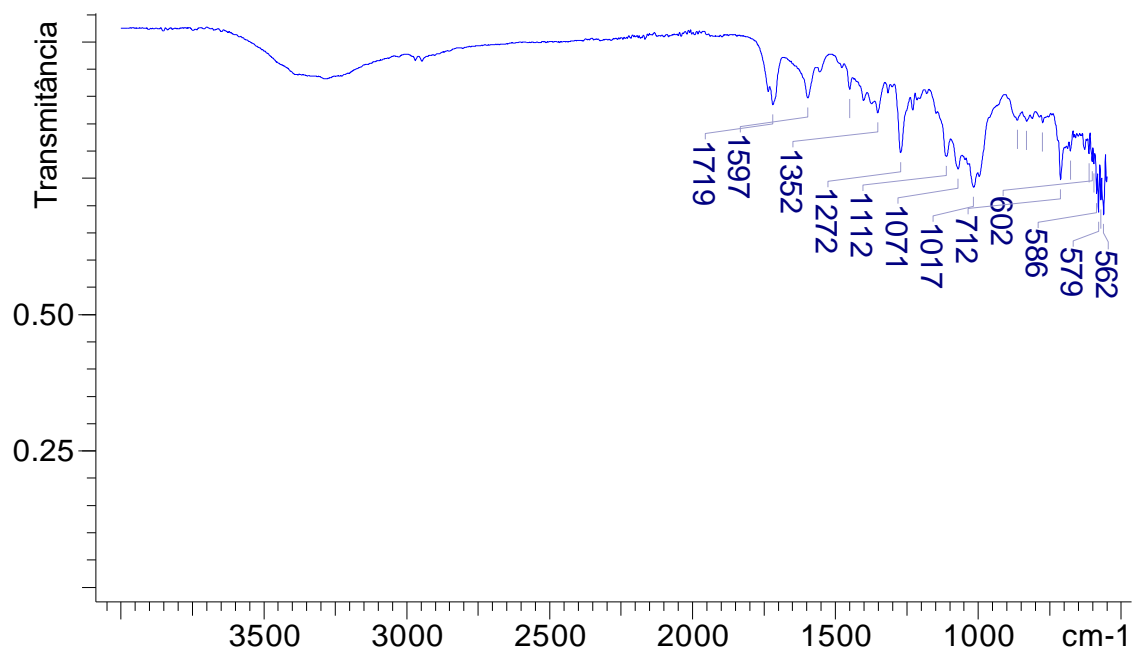
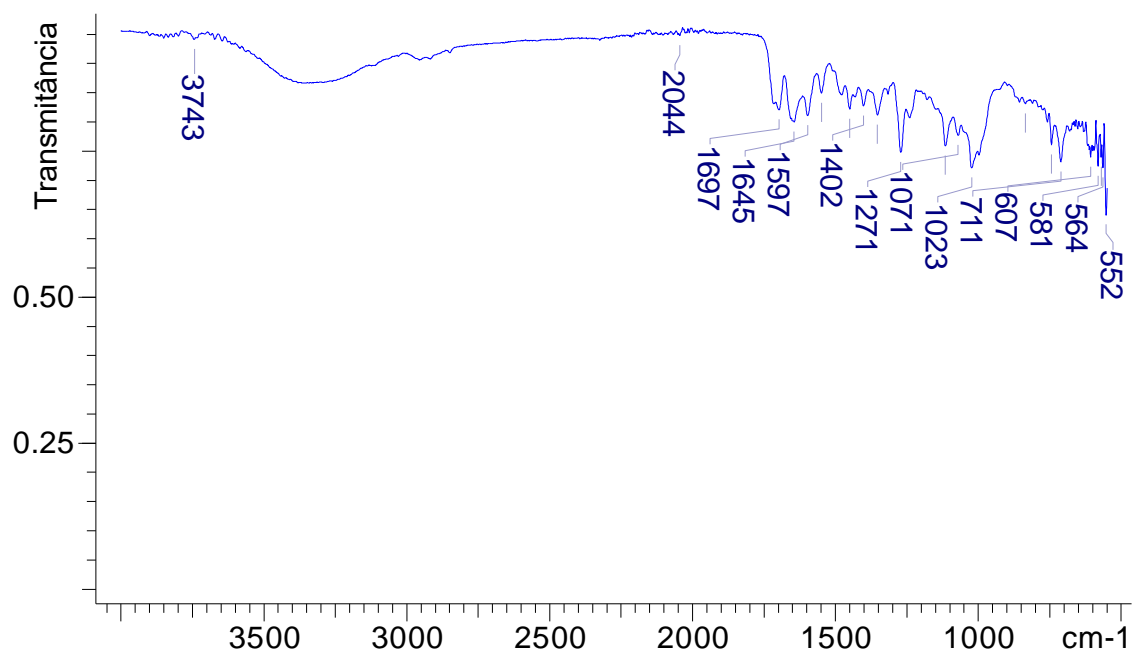
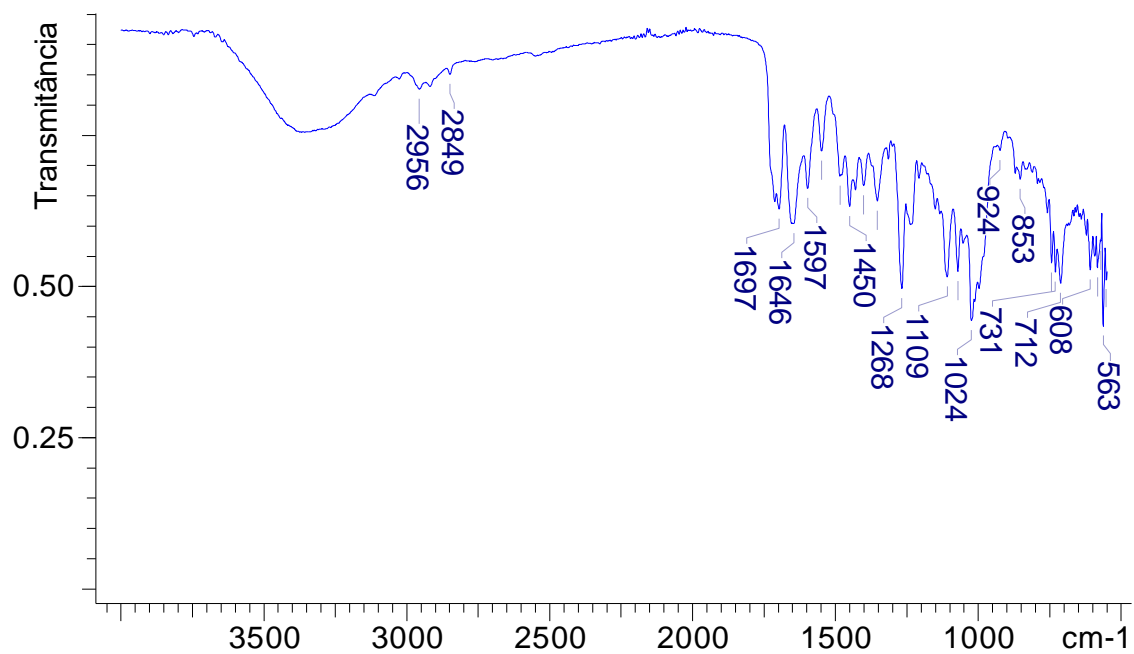


Figura 130. Espectro de IV-TF da amostra 2 (pó)

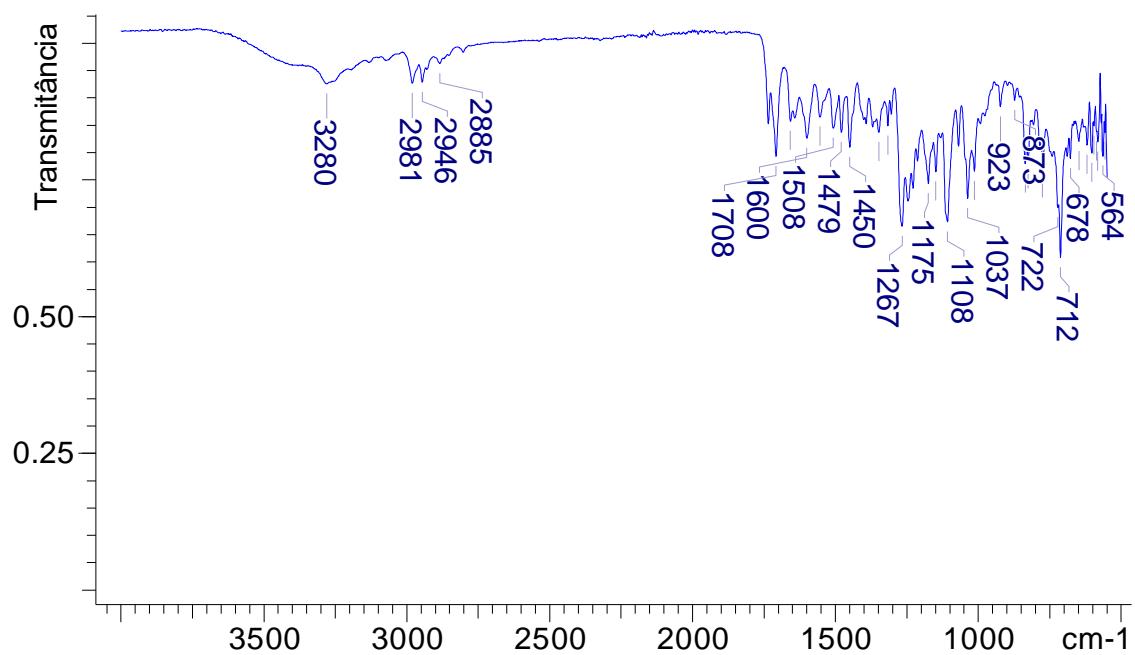




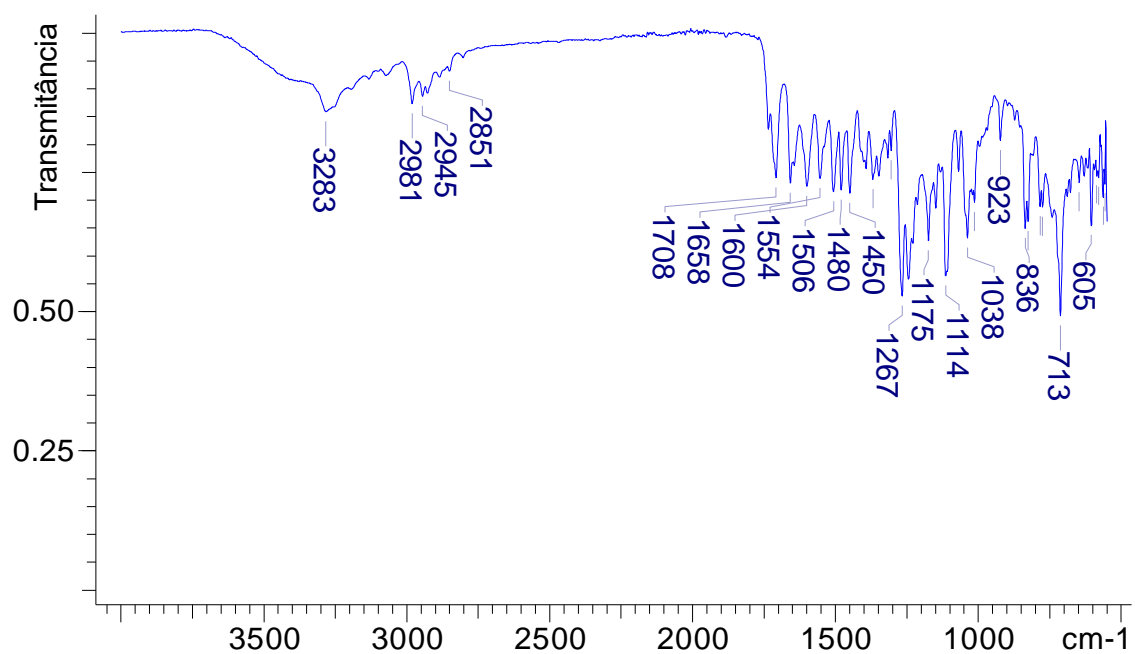
**Figura 131.** Espectro de IV-TF da amostra 3 (pó)



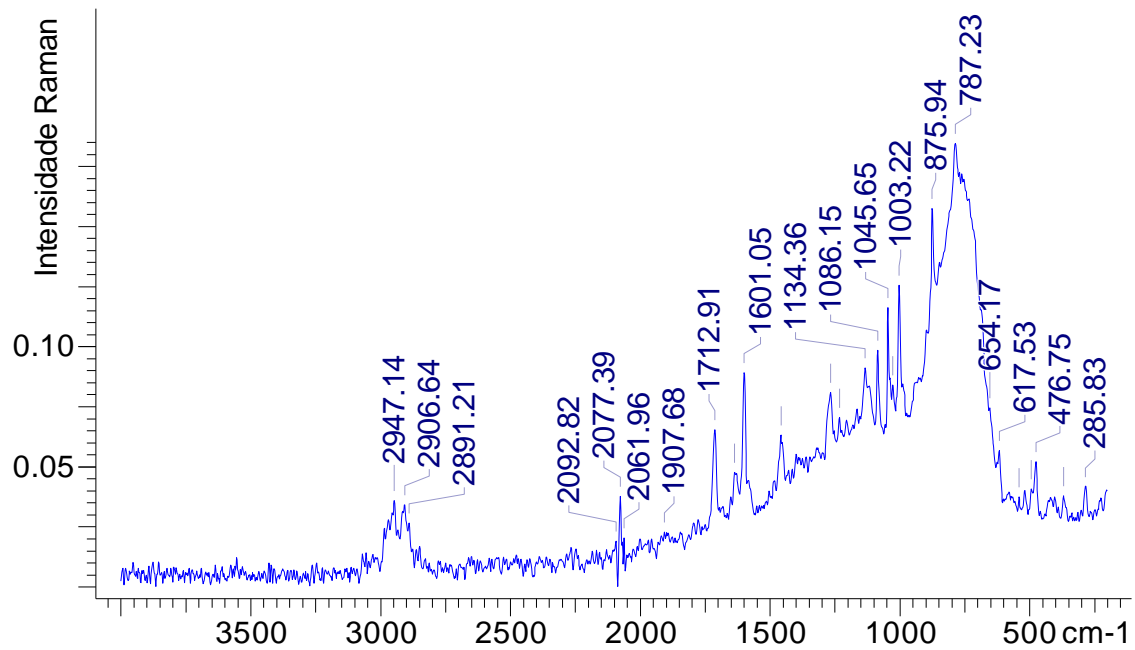
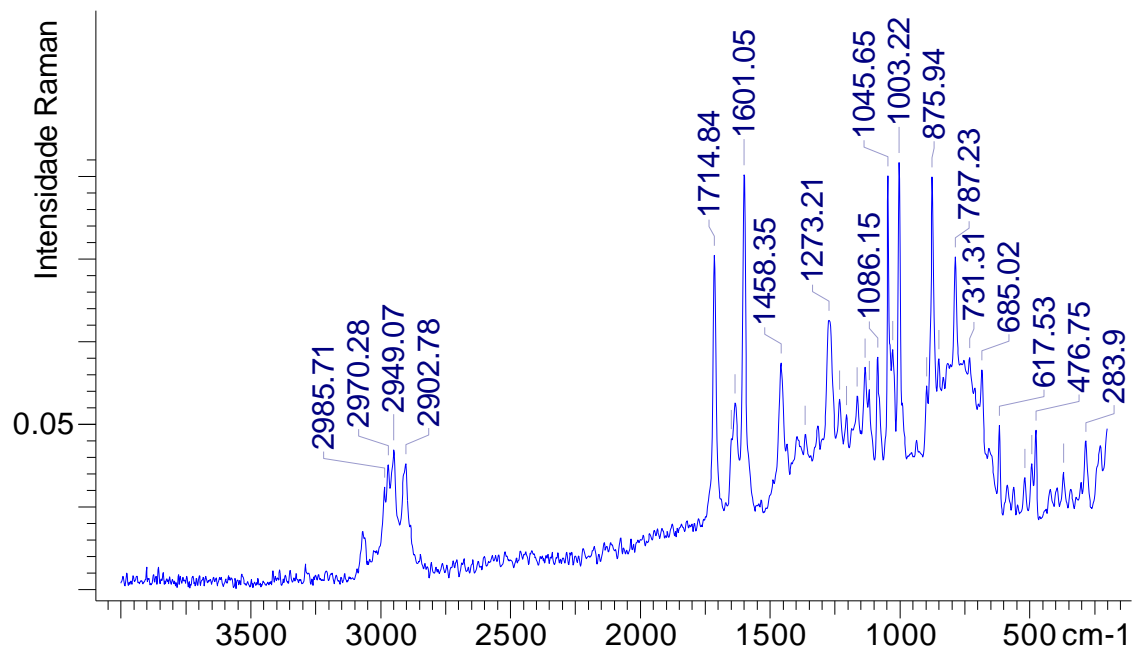
**Figura 132.** Espectro de IV-TF da amostra 4 (pó)

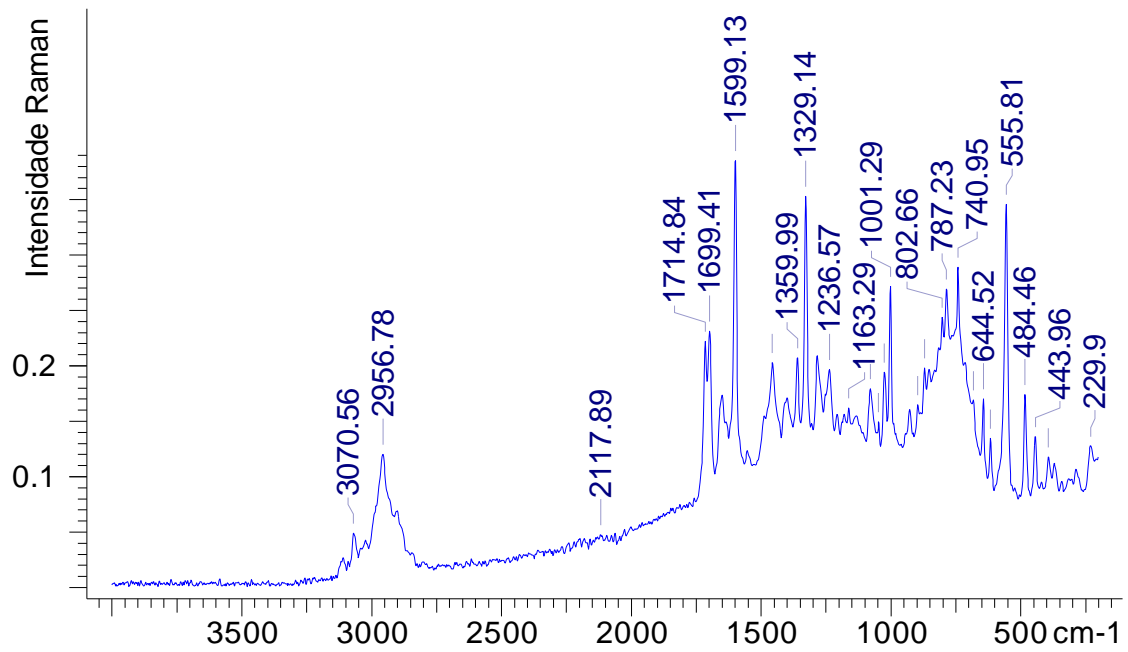


**Figura 133.** Espectro de IV-TF da amostra 10 (*crack*)

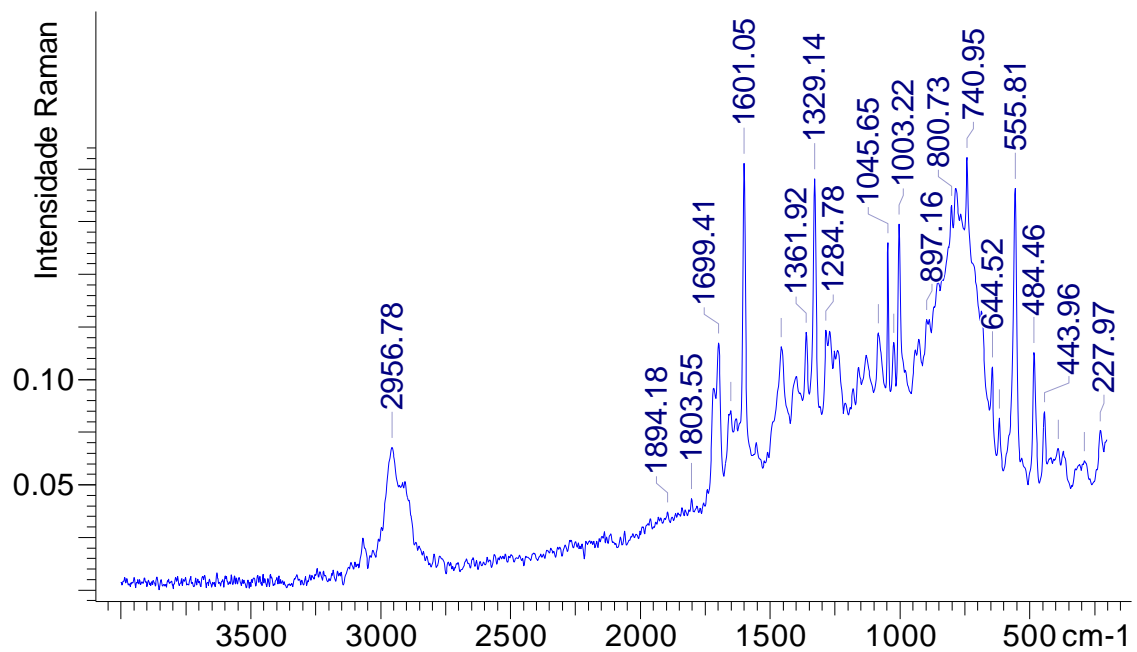


**Figura 134.** Espectro de IV-TF da amostra 13 (*crack*)

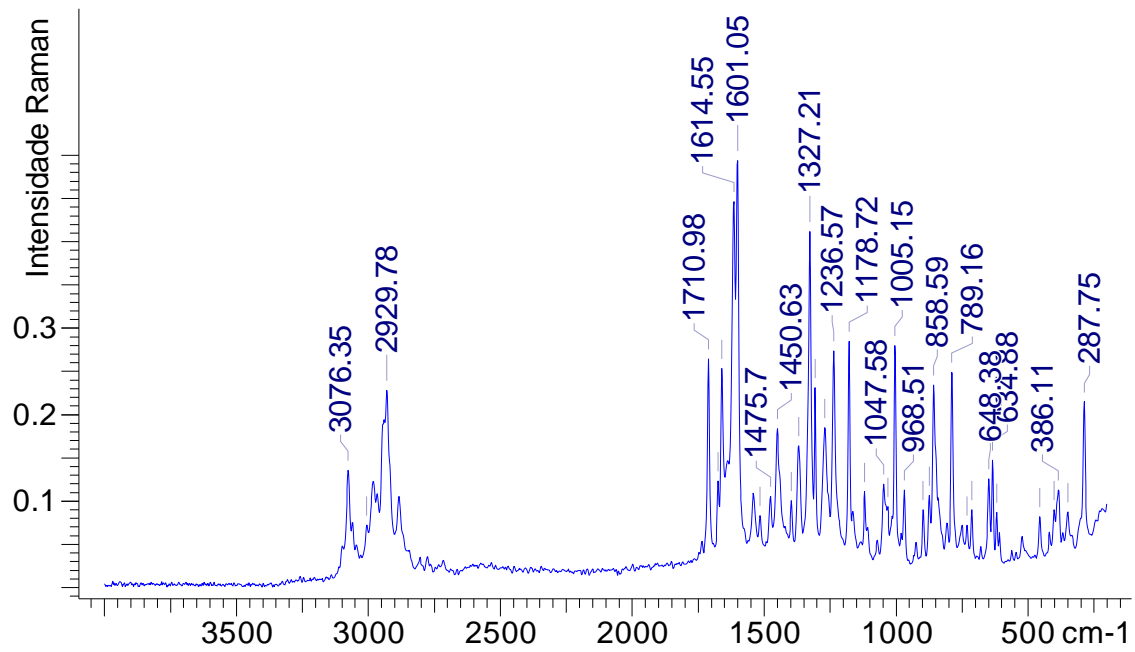
**Anexo B.** Exemplos de espectros de Raman-TF (Figuras 135 a 140).**Figura 135.** Espectro de Raman-TF da amostra 1 (pó)**Figura 136.** Espectro de Raman-TF da amostra 2 (pó)



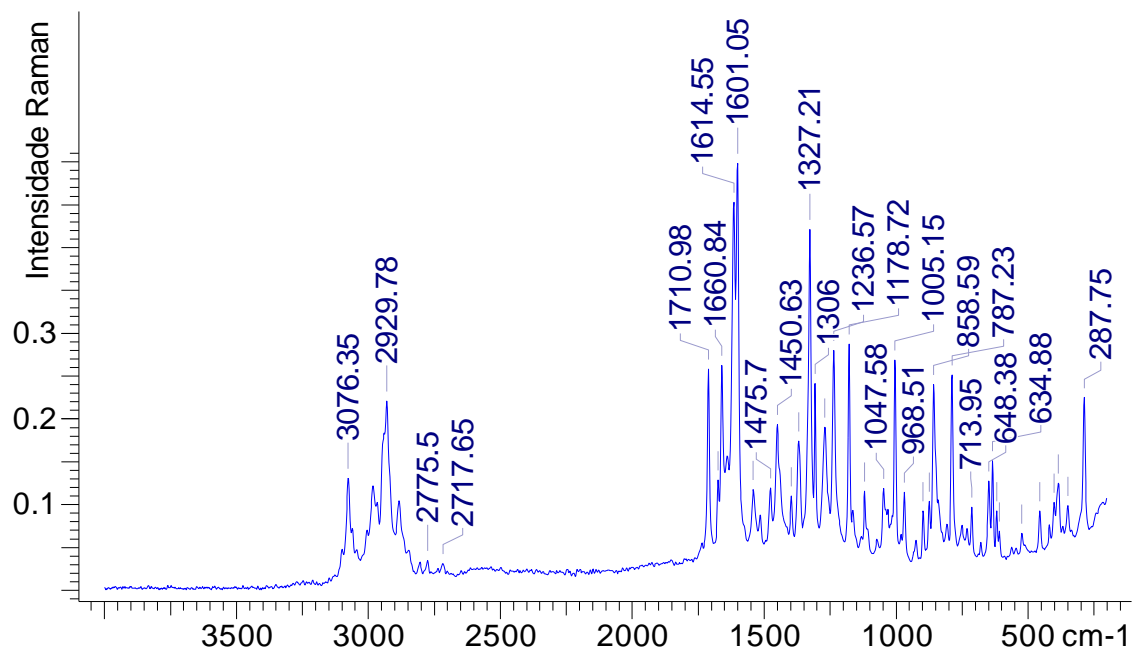
**Figura 137.** Espectro de Raman-TR da amostra 3 (pó)



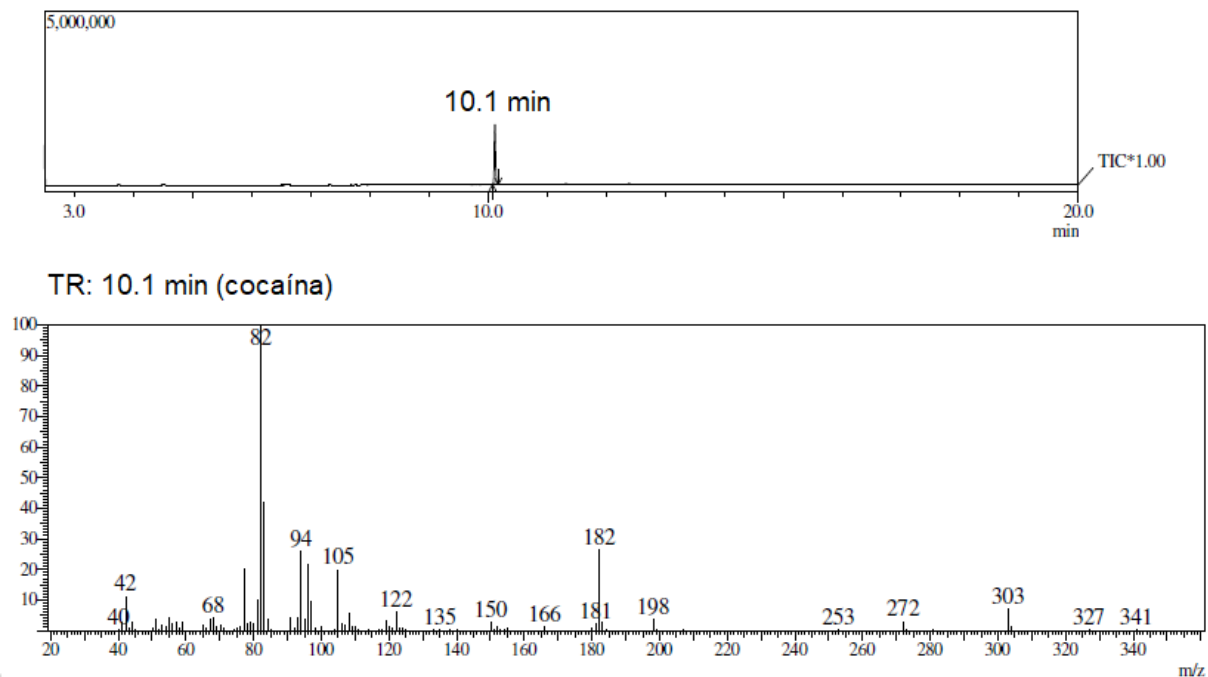
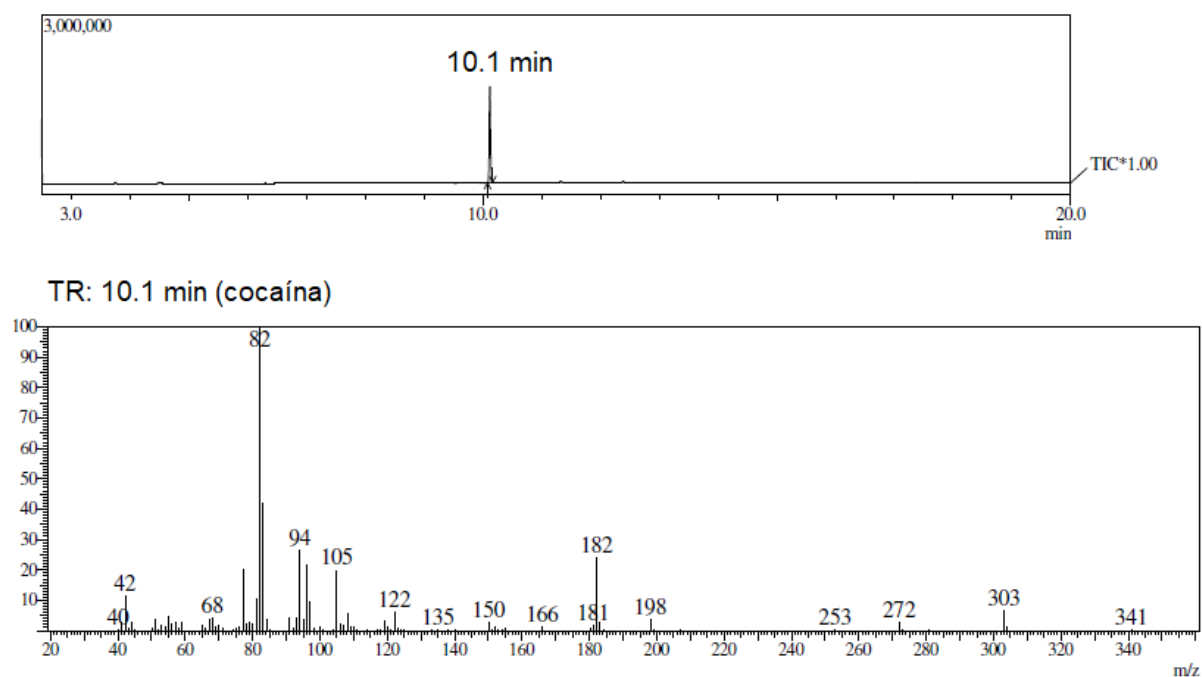
**Figura 138.** Espectro de Raman-TR da amostra 4 (pó)

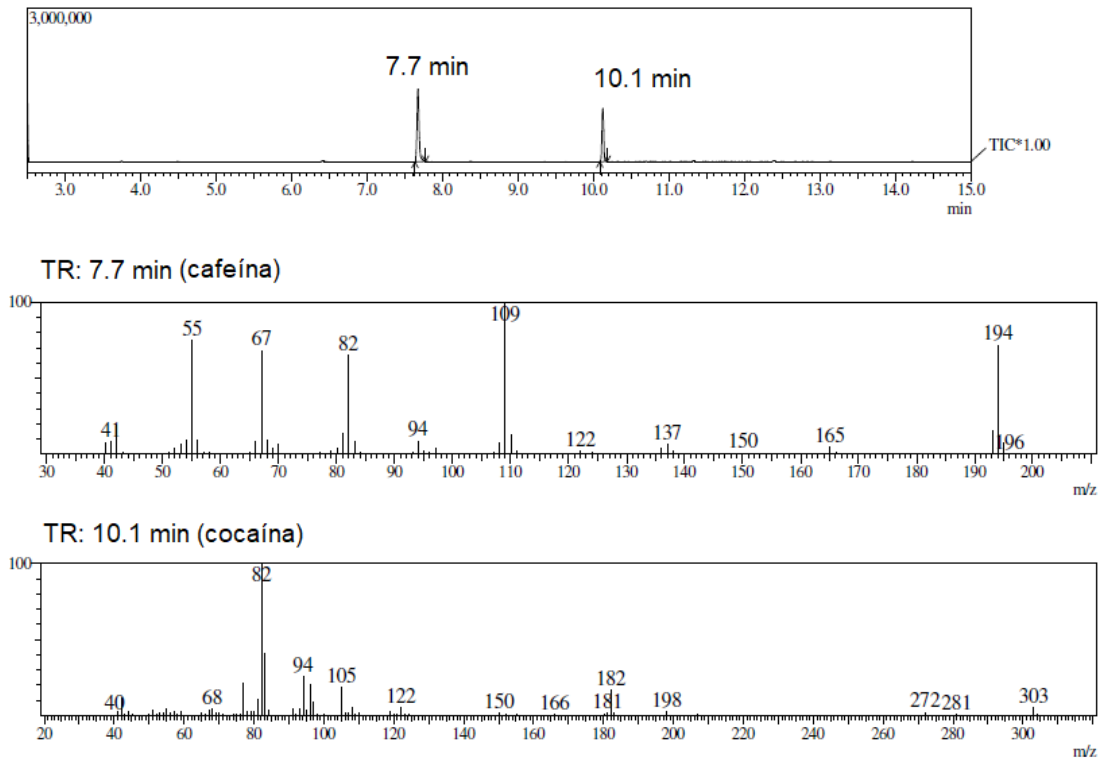


**Figura 139.** Espectro de Raman-TF da amostra 10 (*crack*)

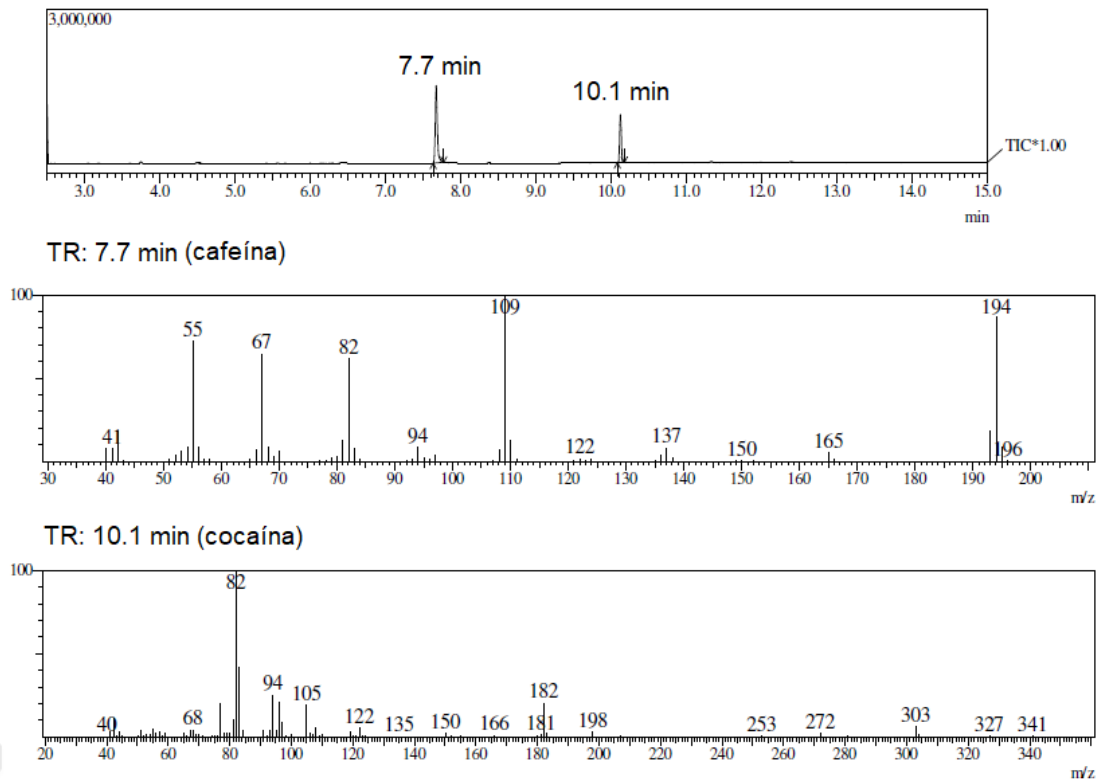


**Figura 140.** Espectro de Raman-TF da amostra 13 (*crack*)

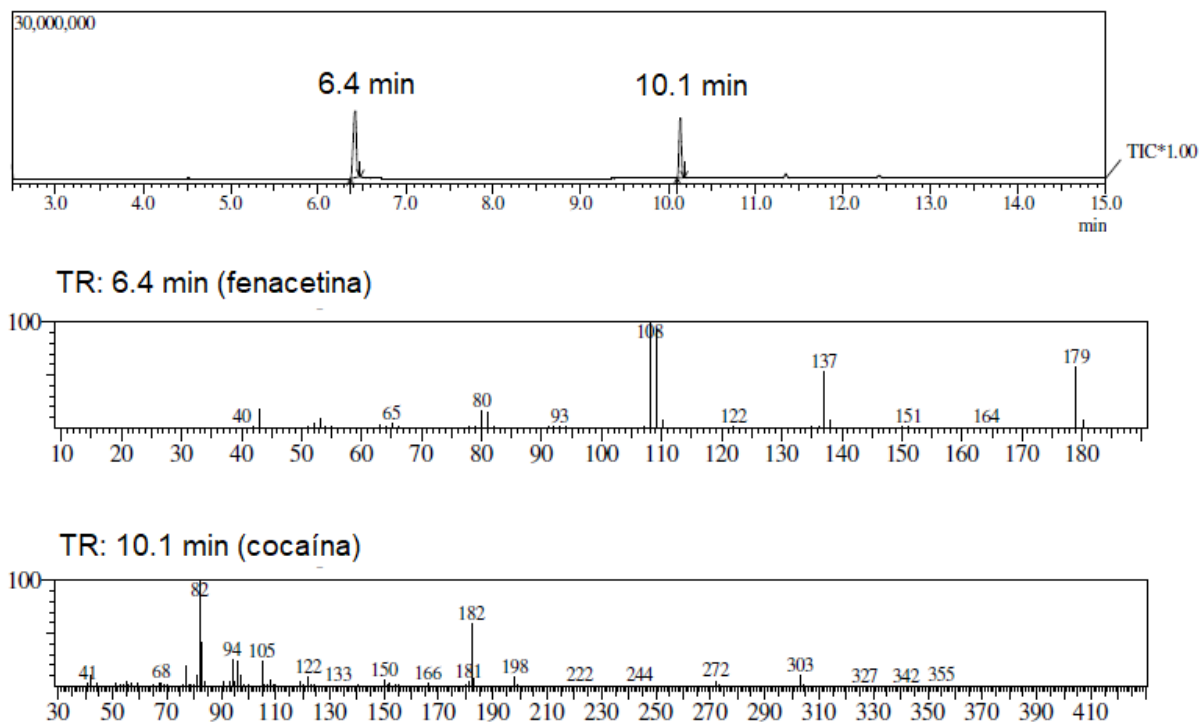
**Anexo C.** Exemplos de cromatogramas (CG-EM, Figuras 141 a 146).**Figura 141.** Cromatograma (CG-EM) da amostra 1 (pó)**Figura 142.** Cromatograma (CG-EM) da amostra 2 (pó)



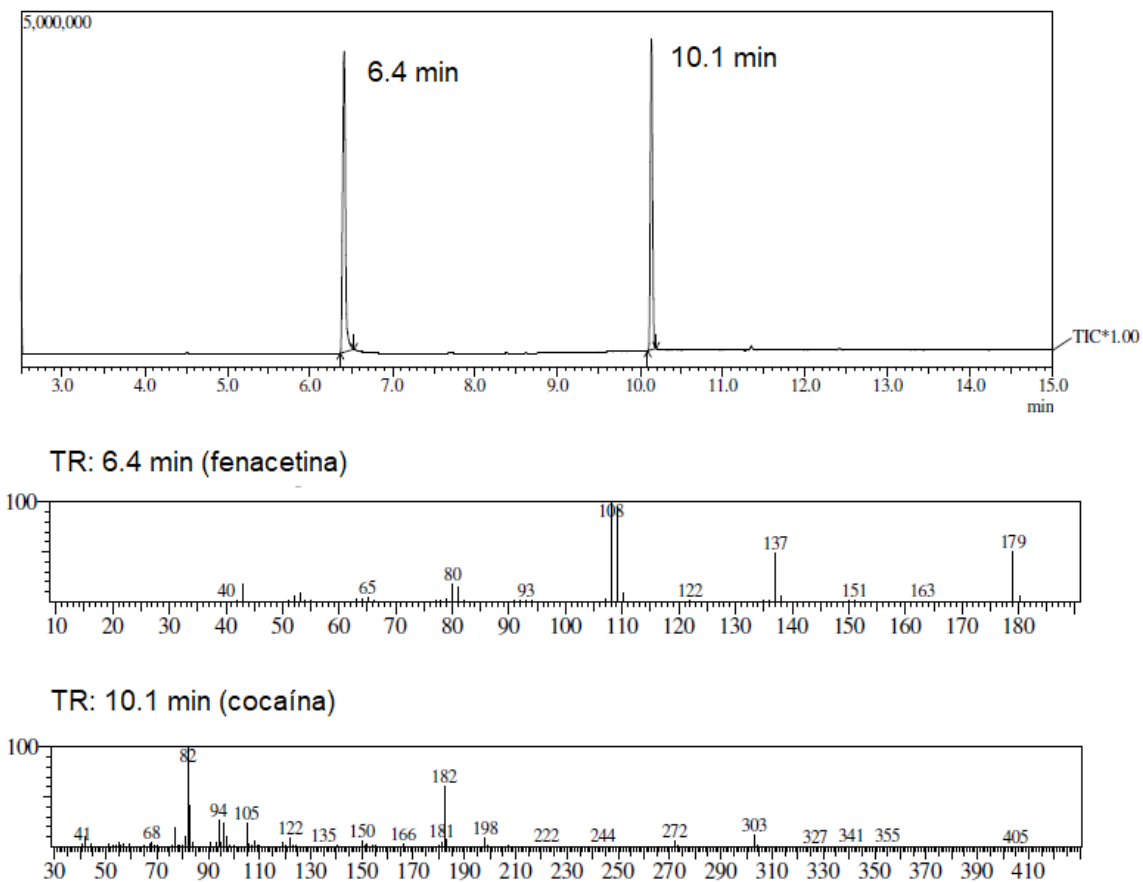
**Figura 143.** Cromatograma (CG-EM) da amostra 3 (pó)



**Figura 144.** Cromatograma (CG-EM) da amostra 4 (pó)



**Figura 145.** Cromatograma (CG-EM) da amostra 10 (*crack*)



**Figura 146.** Cromatograma (CG-EM) da amostra 13 (*crack*)