

## **A QUÍMICA FORENSE E AS TÉCNICAS ANALÍTICAS NA IDENTIFICAÇÃO DA COCAÍNA**

**Thayná Catarina Gonçalves dos Santos**

Bacharel em Química, graduado pela UNIFACP- Faculdade de Paulínia.

**Msc. Adriana da Silva Santos de Oliveira**

Bacharel em Química Tecnológica pela UNICAMP, mestre em Química (IQ/UNICAMP) e aluna de doutorado em Ciências Farmacêuticas (FCF/UNICAMP).  
Professora do Centro Universitário de Paulínia (UNIFACP)

**Resumo:** A química forense é a ciência que se baseia no estudo quantitativo e qualitativo de diversas substâncias, dentre elas as drogas ilícitas como a cocaína. Arelado a isto, este trabalho destina-se ao estudo de técnicas analíticas incorporadas na química forense para a identificação da cocaína, suas vantagens, desvantagens e como elas contribuem com informações cruciais para as áreas da criminologia e criminalística.

Palavras-chave: química forense, cocaína, técnicas analíticas, testes colorimétricos, cromatografia gasosa, GC-MS, HPLC, espectrometria de massa, EASI-MS.

### **1. INTRODUÇÃO**

Dado pelo contexto histórico, o homem vem desenvolvendo técnicas de identificação há milhões de anos, válido citar o 1º Papiro de Ebers (1500 a.C.), uma lista que continha 800 ingredientes ativos. Com o avanço da tecnologia através dos anos, as técnicas analíticas dentro da química forense também foram crescendo pelo conhecimento interdisciplinar em biologia, química, toxicologia e botânica. Desenvolveu-se então essas técnicas a fim de facilitar um resultado mais eficiente e preciso para a área forense no que se diz respeito às drogas de abuso como, por exemplo: a cromatografia, espectrometria de massas, espectroscopia e testes colorimétricos (MOTA; DI VITTA, 2014; FREITAS *et al.*, 2017).

A contribuição científica dos trabalhadores por trás da química forense, data-se desde a Grécia antiga com as primeiras aplicações químicas na resolução de crimes como o envenenamento, muito comum naquela época pelo contexto social e econômico vivenciado. Eventualmente a sociedade sentiu a necessidade de buscar conhecimento acerca das substâncias que eram responsáveis por tantos efeitos adversos e até mesmo a mortalidade. Um dos primeiros cientistas a desenvolver uma técnica de identificação foi o químico inglês James Marsh (1794 – 1846) e suas tentativas o levaram até a detecção do arsênio, semi-metal tóxico muito disseminado na Idade Média como veneno (MOTA; DI VITTA, 2014).

A cocaína é classificada como uma droga ilícita, estimulante do sistema nervoso central e natural devido sua extração ser feita a partir da folha da coca (*Erythroxylon coca*). Seu consumo tem um contexto histórico de quase cinco mil anos, onde populações indígenas da América do Sul utilizavam as folhas por questões religiosas, a fim de aumentar a capacidade no trabalho e minimizar a fome e a fadiga. E até mesmo Freud (1856 – 1939) administrou a cocaína como anestésico a partir de seus estudos, receitando-a para tratamentos contra a depressão, nervosismo, doenças digestivas e o alcoolismo. Entretanto, no período dos anos 50 a 70 ela passou a ser consumida com intuito “recreativo”, de forma impura e em quantidades desmedidas já que não havia informações disseminadas acerca de seus efeitos toxicológicos (DA CRUZ, 2013; BAHLS, 2002).

Surgiu-se então uma necessidade de técnicas analíticas para além do contexto científico, englobando questões sociais, econômicas e judiciais com a assistência pericial e dos químicos forenses, tornando-se um marcador essencial para a resolução de crimes, no combate ao tráfico, na identificação da droga, tal como os bairros de traficantes, dos usuários e apreensão de novas substâncias entorpecentes.

## 2. QUÍMICA FORENSE

A química forense compreende o estudo da análise de compostos orgânicos e inorgânicos, que através de técnicas vão identificar e quantificar

substâncias de origens variadas, tais como: drogas ilícitas, lícitas, venenos, documentos adulterados, tintas e fibras, agrotóxicos, bebidas alcoólicas, combustíveis e seus acelerantes, resíduos de tiros, alimentos fraudados, medicamentos controlados sem registro, explosivo e seus resíduos, análises ambientais, perfil químico de drogas e insumos para o refino das mesmas (ROMÃO *et al.*, 2011).

A análise quantitativa e qualitativa das drogas de abuso, são de extrema importância para o trabalho da polícia e para fins sociais no que diz respeito ao combate do tráfico. A química forense além de propiciar metodologias capazes de auxiliar processos judiciais na solução de crimes, também conta com a colaboração pericial na busca, apreensão e identificação de novas substâncias com potencial a tornarem-se drogas de abuso, estas denominadas de Novas Substâncias Psicoativas (NSP).

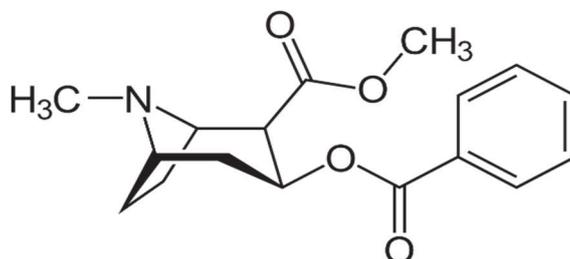
### **2.1. O perfil químico da cocaína**

O desenvolvimento do perfil químico de uma droga de abuso auxilia órgãos no que se diz respeito a sua origem, possíveis rotas de tráfico, o método aplicado em seu processo e as substâncias que estão sendo utilizadas para o seu refino, através de análises quantitativas e qualitativas de possíveis adulterantes ou diluentes (BOTELHO, 2011; FREITAS *et al.*, 2017).

Dentre as drogas de abuso catalogadas, a cocaína é uma das mais estudadas no mundo. As espécies do gênero *Erythroxylum* (*E. coca* e *E. novogranatense*) possuem alcaloides naturais como a ecgonina, metilecgonina, benzoilecgonina, cis e trans-cinamoilcocaína, que são os ativos analisados para a construção do perfil químico, embora o produto final da cocaína traficada tenha inúmeras impurezas adquiridas no processo do refino, transporte e distribuição.

Os exemplos mais frequentes são as aplicações de adulterantes, empregados com o intuito de diminuir o teor da droga, como a: lidocaína, cafeína, benzocaína, entre outros. E os diluentes são responsáveis por conferir volume à amostra sem, necessariamente, apresentar alguma atividade biológica como é o caso do sulfato de magnésio, bicarbonato de sódio e amido (FREITAS *et al.*,

2017). A Figura 1 apresenta a fórmula estrutural da cocaína (3-benzoiloxi-8-metil-8-azabicyclo. [3.2.1] octano-4-carboxílico).



**Figura 1** – Fórmula estrutural da cocaína.

A cocaína de fórmula molecular  $C_{17}H_{21}NO_4$ , ilustrada na Figura 1, possui grupos orgânicos de ésteres e aminas essenciais para a fase de toxicocinética. A massa molar da cocaína básica é de 303,36g/mol, tem ponto de fusão entre 96 a 98°C, volatiliza-se por volta dos 90°C, possui pKa de 8,6, é insolúvel em água e muito solúvel em álcool, éter e cetona. Sua absorção pode ser ministrada via oral, intranasal, intravenosa e pulmonar – sendo as duas últimas citadas, as mais eficientes, levando cerca de segundos para emergir seus efeitos. A cocaína age sobre o sistema nervoso central (SNC), ligando-se aos neurotransmissores como a dopamina, serotonina e a norepinefrina, alterando as transmissões sinápticas. Os principais efeitos anestésicos são causados pelo bloqueio dos canais de sódio e a inibição neuronal, que ocasiona também na sensação de prazer devido a quantidade de dopamina livre na fenda sináptica (FERIGOLO; SIGNOR, 2007).

Os efeitos da cocaína dividem-se em agudos de ação imediata, entre eles: euforia, bem-estar, insônia, pensamentos acelerados, libido, agressividade e intensificação sensorial. Enquanto os crônicos que surgem a longo prazo, destaca-se: distúrbios de humor, alucinações, delírio, ansiedade, medo, abstinência, compulsão motora, queda da libido, anorexia, dependência e violência (FERIGOLO; SIGNOR, 2007).

Se consumida com álcool, tem-se a síntese do cocaetileno através de uma transesterificação (reação de obtenção de um éster a partir de outro éster e álcool). A mistura dos dois é muito mais fatal do que a administração da cocaína

sozinha, já que resulta em um aumento de absorção da droga devido a meia vida do cocaetileno ser três vezes maior (FERIGOLO; SIGNOR, 2007).

Por ser uma substância mais apolar que a cocaína e devido sua meia vida ser maior, o cocaetileno permanece por mais tempo no organismo, caracterizando-se por um marcador de uso da droga, facilitando no momento da identificação (CARVALHO, 2011 *apud* BRZEZINSKI *et al.*, 1994; CHASIN, 1996).

## 2.2. Técnicas analíticas mais aplicadas na identificação da cocaína

O grupo SWGDRUG (*Scientific Working Group for the Analysis of Seized Drugs*) designado a erudição de técnicas analíticas para qualificação e quantificação de drogas de abuso, segrega as técnicas em 3 categorias, a Tabela 1 representa suas configurações (SWGDRUG, 2022).

**Tabela 1.** Categorias das técnicas analíticas.

<b>Categoria A</b>	<b>Categoria B</b>	<b>Categoria C</b>
Espectroscopia de Infravermelho	Eletroforese capilar	Testes colorimétricos
Espectrometria de massas	Cromatografia gasosa	Espectroscopia fluorescente
Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	Espectrometria de mobilidade iônica	Imunoensaio
Espectroscopia de Raman	Cromatografia líquida	Ponto de fusão
Difração de raio-x	Teste microcristalino	Espectroscopia do UV/Vis
	Identificação farmacêutica	
	Cromatografia em camada delgada	
	Verificação micro e macroscópica (apenas para cannabis)	
	Cromatografia de fluido supercrítico	

(Fonte: SWGDRUG, 2006).

A Tabela 1 exemplifica categoricamente as possíveis técnicas aplicadas à química forense, construída sobre o fator: nível de seletividade, onde a categoria A compreende técnicas seletivas através da informação estrutural, a categoria B engloba as características físico-químicas e por fim, a categoria C enquadra informações gerais da droga. E no que se diz respeito a uma análise ideal, o grupo SWGDRUG instrui a aplicabilidade de uma técnica da categoria A, caso não seja possível, deve-se empregar 3 técnicas sendo duas delas da categoria B.

As técnicas cromatográficas são as mais aplicadas na química forense e para a identificação da cocaína, principalmente a cromatografia gasosa (GC), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e a cromatografia em camada delgada (TLC). A GC apresenta uma maior eficiência quando empregada para compostos voláteis sólidos, líquidos ou gasosos. Uma das vantagens é a identificação de várias substâncias em um analito, método que na química é denominado de alta sensibilidade. Muito aplicada com detectores como o espectrômetro de massas, ionização de chamas e captura de elétrons para determinar não somente a cocaína, mas também seus diluentes e adulterantes (GARCIA, 2015 *apud* RONSANI, 2010; FREITAS *et al.*, 2017 *apud* RENDLE, 2005).

Ademais as técnicas cromatográficas, têm-se o conhecimento através dos anos e da evolução da tecnologia, o uso de testes colorimétricos – conhecidos como *testes rápidos*, baratos e simples. Para conseguinte, a aplicabilidade de técnicas de confirmação e quantificação mais atuais e sensíveis, tais como: espectrometria de massa (MS), espectroscopia de infravermelho (IR), espectroscopia de Raman (RS) e a Easy Ambient Sonicspray Ionization (EASI) (ROMÃO *et al.*, 2011).

### 3. TESTES COLORIMÉTRICOS

A constatação de uma substância ilícita assim que apreendida deve ser rápida e de fácil acesso a fim de dar andamento nas investigações criminais com mais precisão, por isso os testes colorimétricos são os escolhidos como principal

técnica analítica pelos laboratórios. Suas reações químicas combinadas com a simplicidade e resultados instantâneos a olho nu, proporcionam facilidade para a detecção de drogas de abuso como a maconha, cocaína e ecstasy. A ação dos testes se resume à mudança de cor da substância apreendida de acordo com um reagente químico definido como, por exemplo, o Teste de Scott que utiliza o tiocianato de cobalto (coloração rosada) para a identificação da cocaína, que terá uma mudança para a coloração azul caso dê positivo (PINTO *et al.*, 2015 *apud* VELHO *et al.*, 2013; CHASIN, 2001).

### 3.1. Teste de Scott para identificação da cocaína

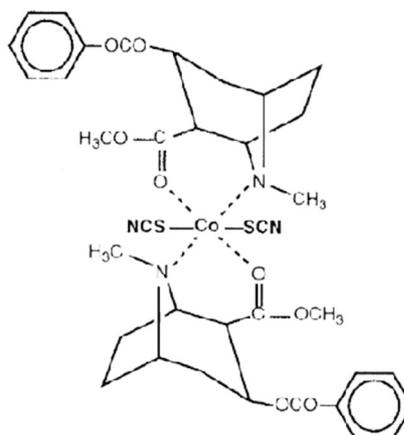
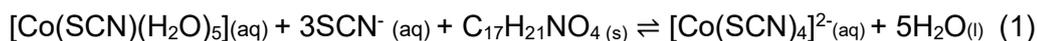
Apesar das análises definitivas para a detecção da cocaína, também se aplica testes colorimétricos conjecturados, como o Teste de Scott. Seu reagente é o tiocianato de cobalto  $[\text{Co}(\text{SCN})_2]$  de coloração rosada, no qual produz um complexo de cobalto azul se houver a presença de cocaína. O teste se dá através de 03 etapas básicas:

- Separa-se uma pequena quantidade do analito em um tubo de ensaio e em seguida adiciona-se 05 gotas do tiocianato de cobalto. Agita-se até ver a formação de um precipitado (ppt) azul em uma solução igualmente azulada;
- Adiciona-se 01 gota de ácido clorídrico (HCl). A coloração deve retornar à rosa;
- Adiciona-se 05 gotas de clorofórmio e agita-se. O resultado deve ser uma fase inferior na cor azul e a superior na cor rosa.

O resultado vai ser positivo para cocaína caso as 03 etapas ocorram como descritas. De acordo com Costa e Brito (2020):

Na solução reagente, o íon cobalto (II) está formando um complexo octaédrico com moléculas de água e íons tiocianato. Atribui-se a cor rosa do reagente às moléculas de água que ocupam sítios de coordenação desse íon. Logo, não existindo cocaína na amostra questionada, a água permanecerá em sítios de coordenação ao redor do íon cobalto (II) (equilíbrio deslocado para a esquerda), mantendo a cor rosa do complexo, segundo o seguinte equilíbrio sugerido por (COSTA *et al.*, 2020, p.107 *apud* McGill *et al.*, 2008, p. 26-35).

A Figura 2 apresenta o produto formado da reação (1) a seguir, enquanto a Figura 3 ilustra a mudança de cor conforme a reação:



**Figura 2** – Complexo formado de cocaína tiossianato de cobalto. Fonte: COSTA, *et al.*, (2020).

Conforme Figura 3, é possível observar a mudança colorimétrica após a reação realizada em poucos segundos.



**Figura 3:** Ilustração do Teste de Scott. Fonte: ABPC-DF (2021).

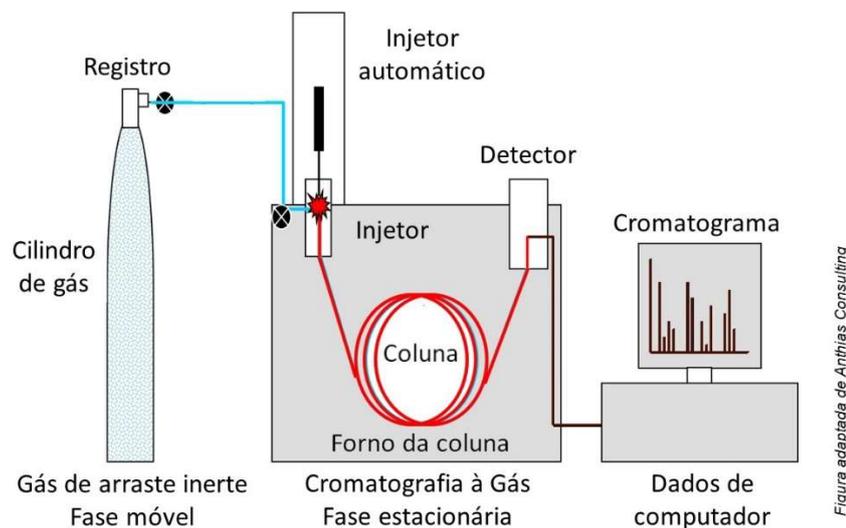
#### 4. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A cromatografia gasosa (GC), segundo a IUPAC, define-se por um processo físico-químico de separação da fase móvel – um gás – da estacionária – sólido ou líquido. (NASCIMENTO; LIMA; BARBOSA; SILVA, 2018). A possibilidade do acoplamento do espectrômetro de massas com um cromatógrafo combinou um aumento de seletividade, eficiência na separação e obtenção de informações estruturais dos compostos, facilitando análises de substâncias em baixas concentrações não somente na área forense, como

também na farmacologia, alimentícia e na toxicologia (DOS SANTOS *et al.*, 2016).

O espectro de massas vai conferir a determinação dos íons existentes da substância analisada através da fragmentação dos compostos para cada pico cromatográfico, possibilitando no final da análise resultados mais precisos já que não existe um mesmo espectro para dois compostos diferentes (CAMARGOS, 2018; SUDO, 2020). A GC-MS (Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas) é uma das técnicas analíticas mais utilizadas para identificações qualitativas e quantitativas dentro da criminalística, misturando a competência de ambas as análises – cromatográficas e espectrométricas – em um único conjunto que vai conferir maior resolução, seletividade e sensibilidade nos resultados (SANTOS, 2018 *apud* LEITE, 2017).

A GC-MS, conforme Figura 4, dentre todas as técnicas analíticas, é a que possui maior exatidão para aferir resultados positivos para drogas de abuso – compostos orgânicos – como a cocaína, seus adulterantes e diluentes, isto porque, é um método assertivo que vai possibilitar a continuidade da investigação.



**Figura 4:** Esquema de um GC-MS. Fonte: Technology Networks Analysis & Separations, (2022).

Figura adaptada de Anthias Consulting

Conforme Figura 4, é possível observar o cromatógrafo a gás utilizado para a separação das substâncias presentes – parte qualitativa – acoplado ao espectrômetro de massas utilizado como detector, um dos mais sensíveis e com poder qualitativo e quantitativo, o que proporciona a confirmação da droga.

Entretanto, o detector MS não é o único a ser aplicado e acoplado a GC para a identificação de drogas ilícitas como a cocaína. Silva (2016), desenvolveu uma metodologia analítica com a GC acoplada ao detector de Ionização de Chama (FID), seu trabalho apresentou boa precisão, exatidão, linearidade e seletividade dos principais metabólitos e adulterantes da cocaína. Ainda permitiu concluir que a técnica GC-FID pode ser executada para tal feito já que atendeu aos critérios de qualidade do laboratório de química forense do INC/PF (Instituto Nacional de Criminalística da Polícia Federal). (SILVA, 2016).

Outro acoplamento comum à GC é com o Detector Nitrogênio Fósforo (NPD), isto porque este possibilita a análise de compostos que justamente contém átomos de nitrogênio – como é o caso da cocaína – e fósforo. A técnica GC-NPD é manuseada para a identificação da droga e seu principal metabólito – a benzoilecgonina – na urina. Apesar do FID ser um dos detectores mais empregados, o NPD tem uma vantagem quista por sua maior seletividade, viabilizando na redução dos riscos à possíveis interferentes (YONAMINE, 2000 *apud* VEREBEY; DEPACE, 1989).

#### **4.1. A derivatização para a análise de cocaína**

Segundo Lanças (2017), “derivatização é uma reação de transformação de uma espécie química em outra cujo objetivo é obter uma análise mais rápida, exata ou conveniente”. As vantagens se dão através de uma maior facilidade do analito ser cromatografado, maior sensibilidade e sem a ação de possíveis interferentes. A derivatização, de fato, ajuda a dissipar as limitações que a GC possui como, por exemplo, compostos com alta polaridade, baixa volatilidade e/ou estabilidade térmica de compostos orgânicos (LANÇAS, 2017).

Para a análise de drogas de abuso como a cocaína, são utilizados dois tipos de reagentes de derivatização: a trimetilsililação (TMS) e a acetilação com o reagente anidro acético. A TMS é a mais aplicada para a GC-MS (CHRIST,

2016 *apud* SCHUMMER *et al.*, 2009; SEGURA *et al.*, 1998; REGIS, 2008; BAIROS, 2014; ENSSLIN *et al.*, 1996).

A TMS vai conferir a substituição de prótons lábeis – átomo ou grupo de átomos que se destacam na substância – por grupos trimetilsil [-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Portanto, vários compostos que possuem grupos polares e não amenos, podem e devem ser derivatizados, como é o caso dos metabólitos da cocaína, a benzoilecgonina (BE), por exemplo, só é identificada após o processo de derivatização, já que sua volatilidade é baixa. Na Figura 5 é possível observar a reação de derivatização da BE através do TMS.



**Figura 5:** Reação de derivatização da benzoilecgonina por trimetilsilação. Fonte: Autor, (2022).

De acordo com a Figura 5, constata-se a substituições de prótons H<sup>+</sup> pelo grupo trimetilsil na molécula, tornando-a mais volátil e menos polar para prosseguir a análise através da GC para a separação de fases e conseguinte ao detector (MS) para sua identificação.

#### 4.2. Estudo de caso

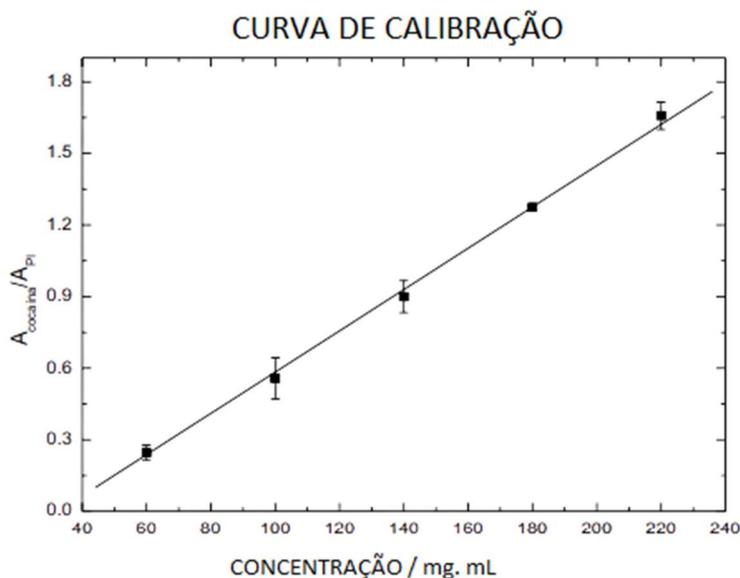
A polícia civil de Porto Velho apreendeu 120 amostras de cocaína que foram levadas até Rondônia, especificamente até o Instituto Laboratorial Criminal, onde foram aplicadas análises referentes à determinação analítica da cocaína, em seguida foram transferidas até o Departamento de Narcóticos da Polícia Civil do Estado de Rondônia. Inicialmente, aplicou-se o teste com tiocianato de cobalto por cromatografia de camada delgada para a confirmação da droga (NEVES, 2013).

Foi pesado cerca de 20 mg de cada amostra, dissolveu-as em metanol de volume final 10 mL, transferiu 1 mL da solução para um balão volumétrico de 10 mL, avolumando-o. Posteriormente, incluiu-se os padrões e fez-se a injeção no GC-MS.

O cromatógrafo encontrava-se com temperatura do injetor a 180°C, fluxo constante, com compensação de vácuo e com o fluxo do gás de arraste a 20 mL/min enquanto o espectrômetro de massas estava no modo de ionização por impacto de elétrons (técnica onde elétrons são liberados por um filamento aquecido e ao entrarem em contato com as moléculas, produzem íons), tempo de início da análise após a injeção no GC de 3 minutos e tempo de leitura espectral 0,2 segundos.

Nos resultados obtidos, encontrou-se diferentes aspectos morfológicos, tais como: amostras amareladas em forma de pó e grânulos, branco em forma de pó e bege em forma de grânulos e pedras. Quimicamente, foi possível identificar que a cocaína traficada em Porto Velho, possui diluentes originários de sais inorgânicos como: sódio, magnésio, amido, sulfatos, alumínio, cálcio, açúcares e bicarbonato. A análise ainda permitiu a identificação de adulterantes, tais como: aminopirina, lidocaína e tetracosano.

Através da curva de calibração, conforme Figura 6, foi possível identificar o coeficiente de correlação de 0,9964 e o teor de cocaína analisado na faixa de 41 a 80% (m/m). (NEVES, 2013).



**Figura 6:** Curva de calibração da cocaína através da GC-MS. Fonte: Neves, (2013).

Conforme a curva analítica da Figura 6, foi possível analisar a linearidade, um dos parâmetros básicos relacionados à confiabilidade dos resultados através da área do pico da cocaína ( $A_{\text{cocaína}}$ ), da área do pico do padrão interno ( $A_{\text{PI}}$ ) e da concentração. O resultado mostrou-se confiável devido a análises em quadruplicada, formação de uma reta e da obtenção de um coeficiente de correlação próximo a 1,0000 (NEVES, 2013).

Outros parâmetros importantes foram destacados no método como o Limite de Detecção (LD) que foi de  $2,0 \mu\text{g. mL}^{-1}$ , enquanto o Limite de Quantificação (LQ) ficou em torno de  $6,70 \mu\text{g. mL}^{-1}$  (NEVES, 2013).

## 5. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

A cromatografia líquida de alta eficiência ou HPLC é massivamente manuseada para análises em substâncias iônicas e macromoléculas, permitindo uma separação mais adaptável, sensível e de espécies não voláteis e termicamente instáveis. Os detectores mais aplicados a técnica são UV-visível, fluorescência, infravermelho e espectrometria de massas. A escolha vai ser baseada através das propriedades físico-químicas do composto a ser analisado. (GARCIA, 2015 *apud* GOURLART *et al.*, 2012; TONHI *et al.*, 2002; FLORIANI, 2012 *apud* CASS *et al.*, 2001).

A HPLC vem se destacando ao longo da literatura como uma técnica cromatográfica eficiente e precisa para a química forense devido sua seletividade, sensibilidade, tempo de análise aprimorado e boa resolução, com níveis de detecção na ordem de  $\text{ng. mL}^{-1}$ . Sua aplicabilidade possibilita análises em variados ramos como, por exemplo, fluidos biológicos, cédulas de dinheiro e até mesmo no cabelo de usuários de cocaína (OLIVEIRA *et al.*, 2009 *apud* FERNANDEZ *et al.*, 2006; BUJAN *et al.*, 2001; DONATO *et al.*, 2007).

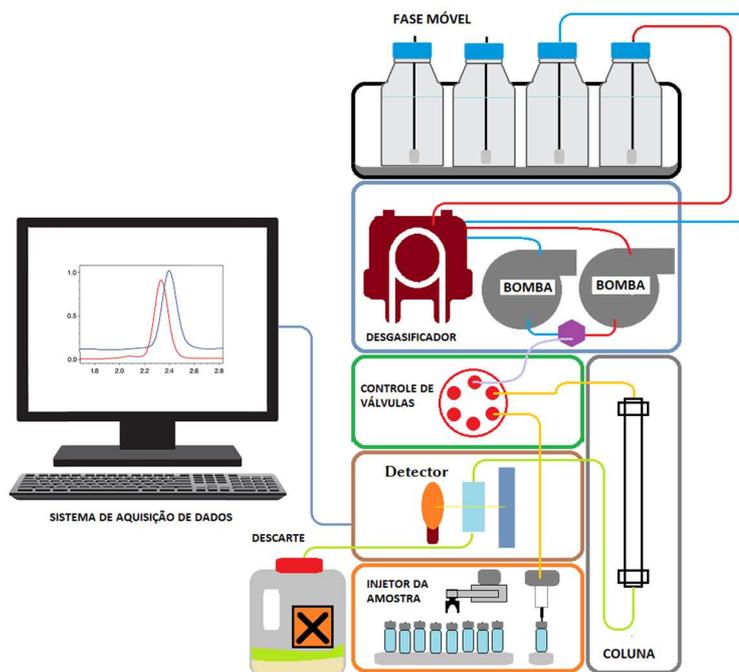
Os fluidos mais comumente utilizados para identificação da cocaína são a urina ( $0,5 \text{ mg/L}$ ) e o sangue, onde, eleva-se o pH da amostra com soluções de carbonato de sódio ou hidróxido de sódio para que ela possa ser mais facilmente extraída. Um estudo de caracterização da cocaína em sangue, resultou em um LQ de  $0,25 \mu\text{g. mL}^{-1}$  e LD de  $0,10 \mu\text{g. mL}^{-1}$  (CARVALHO, 2011). A cocaína pode ser retirada com solventes orgânicos como, por exemplo: clorofórmio, hexano ou

éter dietílico, onde a fase móvel pode ser composta por metanol-acetonitrila-acetato de sódio ou acetonitrila-tampão fosfato. A fase orgânica irá evaporar enquanto que a fase móvel junto do resíduo, são dissolvidos e posteriormente injetados no cromatógrafo (MENEZES *et al.*, 2000 *apud* NAKAHARA, 1999., HOLD *et al.*, 1998, MOELLER *et al.*, 1998, MA *et al.*, 1997; Schwartz & David, 1985).

O tempo de detecção no sangue vai variar de acordo com a dosagem, por exemplo, se for utilizado 20 mg o tempo vai variar de 4 a 6 horas, maior ou igual a 100 mg aumenta para 12 horas e se o usuário for crônico, a cocaína permanece por 5 a 10 dias. Já na urina, o metabólito benzoilecgonina pode ser detectado de 1 a 2 dias se a absorção for intravenosa, uso crônico ela perdura por no máximo 22 dias (FERIGOLO; SIGNOIR, 2007).

O detector mais aplicado ao HPLC é o UV-Vis já que se trata de uma análise de substâncias orgânicas que justamente absorvem nesta região do espectro eletromagnético. A técnica condiciona exatidão e sensibilidade tanto para análises da cocaína quanto o “crack”, a forma base da cocaína misturada com bicarbonato de sódio. A HPLC-UV contrapõe vantagens sobre outras técnicas de identificação devido sua propriedade em quantificar o analito, eliminar possíveis falsos-positivos que podem ocorrer em outros tipos de análises (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

A Figura 7 representa o equipamento de HPLC já empregado a um detector.



HPLC (High Performance Liquid Chromatography)

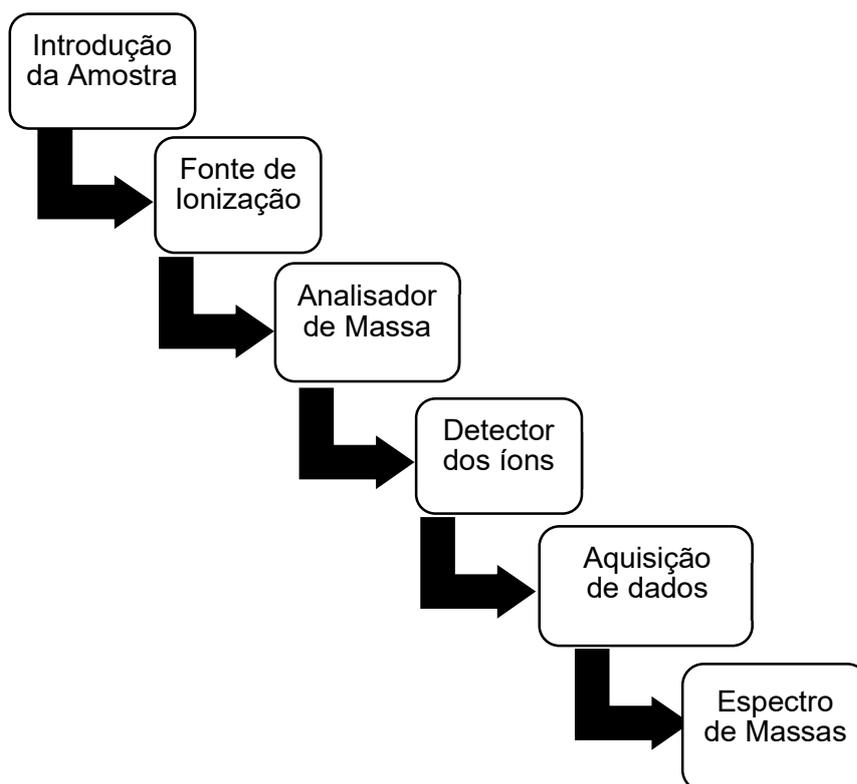
**Figura 7:** Cromatógrafo líquido de alta eficiência. Fonte: Tech-publish, (2022).

Conforme a Figura 7, observa-se de cima para baixo os recipientes da fase móvel, em seguida o degasificador para a remoção dos gases, válvulas de controle dos solventes, o sistema de injeção da amostra, a coluna onde vai ocorrer a separação dos componentes, o detector que vai fornecer as informações ao computador – projetando o cromatograma – e por fim, o descarte.

## 6. ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A Espectrometria de Massas é uma técnica analítica de cunho qualitativo e quantitativo, aplicada para verificação da massa de átomos, moléculas ou fragmentos de moléculas carregadas, desse modo sua unidade é concedida por massa/carga ( $m/z$ ). (LORDEIRO, 2011).

A Figura 8 a seguir representa a esquematização simplificada dos processos de funcionamento de um espectrômetro de massas:



**Figura 8:** Esquemática de um espectrômetro de massas

Fonte: Autor (2022).

Conforme Figura 8, os processos comuns de toda análise que envolva um espectrômetro de massas, iniciam-se pela injeção da amostra, – onde a técnica possibilita de forma direta sem a necessidade de acoplamento – geração e separação dos íons pela ionização e o analisador consecutivamente, sua detecção em proporções diretas a abundância daquele íon e por fim, o levantamento de dados que gera o espectro de massas (LORDEIRO, 2011).

São diversas as técnicas de ionização a fim de transformar as moléculas do analito em partículas carregadas (íons) para prosseguirem a análise. Uma das fontes mais simples é a ionização por Elétrons (EI), onde a molécula é submetida a um feixe de elétrons com alta energia a uma temperatura elevada, levando a colisões que vão arrancar as cargas negativas do analito, convertendo-as em cátions. Para moléculas pouco estáveis e não voláteis, aplica-se a ionização por Eletrospray (ESI) (PAVIA *et al.*, 2010).

Após o processo de ionização, o analito passa para o analisador de massa que vai separar os íons de acordo com sua  $m/z$  e assim como a ionização, também existem variados tipos de analisadores como: de setor magnético, foco duplo, por tempo de voo (TOF), mas o mais utilizado e com melhores resultados é o quadrupolar por sua maior sensibilidade, com uma varredura de valores altos e baixos de  $m/z$ . Atualmente alguns equipamentos já possuem o analisador hexapolar (PAVIA *et al.*, 2010).

Dentro da espectrometria de massas a escolha da fonte de ionização e analisador é a mais importante do processo, pois com uma boa fragmentação e varredura de íons, maior será a resolução e eficiência da análise. A escolha vai depender do analito a ser analisado, por exemplo, para a determinação da maconha é um excelente método para usuários com teor maior que 0,07ng/mg. Já para drogas ilícitas como cocaína, vem-se notando a operação da técnica EASI acoplada à MS com a vantagem de ser um processo simples e não destrutivo do analito. (GARCIA, 2015 *apud* OLIVEIRA, 2009; ROMÃO *et al.*, 2011).

### 6.1. Easy Ambient Sonic-spray Ionization Mass Spectrometry

A técnica implantou-se em 1994 através de Hirabayashi e colaboradores, baseada na ionização por *spray* supersônico (SSI), onde os íons não necessitam da aplicabilidade de uma radiação, diferença de potencial elétrico ou aquecimento já que as gotas do *spray* composto por metanol acidificado, com cargas positivas e negativas aplicadas a uma velocidade supersônica são suficientes para a ionização. O benefício encontra-se na agilidade da técnica em retirar e ionizar o analito a partir de condições ambientais. (LORDEIRO, 2011 *apud* HIRABAYASHI *et al.*, 1994; HIRABAYASHI *et al.*, 1996; HADDAD *et al.*, 2006; HADDAD *et al.*, 2008).

Estudos realizados em busca da dessorção e ionização de fármacos, Eberlin e colaboradores, utilizaram a técnica EASI-MS e obtiveram resultados idôneos, levantando uma comparação com a DESI (*Desorption electrospray ionization*) técnica com a aplicação de partículas carregadas. A EASI-MS apresentou maior sinal analítico, devido a DESI fornecer uma densa camada de

gotículas carregadas dos íons do solvente, diminuindo o potencial ionizante do analito. (LORDEIRO, 2011 *apud* HADDAD *et al.*, 2008).

Atualmente, a EASI-MS vem sendo empregada pelo Laboratório Thomson do Instituto de Química da Unicamp como uma técnica denominada de *screening* ou rastreamento para a identificação de variadas classes de drogas de abuso, em maior concentração para a cocaína, LSD e *ecstasy*. E também para traçar os perfis químicos de amostras apreendidas, analisando não somente o teor da cocaína, mas também seus adulterantes e diluentes. Maldaner e colaboradores, (2016) realizaram estudos acerca dos adulterantes mais encontrados em amostras de cocaína de diferentes regiões do Brasil e concluíram que existe uma faixa decrescente de acordo com a permanência da substância no organismo, por isso os mais utilizados são a cafeína, fenacetina, lidocaína e benzocaína (ROMÃO *et al.*, 2011; FERREIRA, 2019).

Amostras de cocaína apreendidas pela Polícia Civil do Estado do Rio de Janeiro (PCERJ), foram submetidas à EASI-MS que além de ter identificado o princípio ativo (cocaína), detectou também adulterantes como a lidocaína, benzocaína, cafeína e algumas vezes a cetamina. Seu acoplamento a um sistema cromatográfico de camada delgada – método vantajoso por sua versatilidade e baixo custo – auxiliou em análises da identificação de adulterantes da cocaína citados acima, com o diferencial da possibilidade de verificação dos *spots* – que elucida o princípio ativo, excluindo assim, a probabilidade de falsos-positivos. (ROMÃO *et al.*, 2011 *apud* SABINO *et al.*, 2010).

Outro trabalho realizado por Lordeiro (2011), com amostras apreendidas pela Polícia Civil do Estado de Minas Gerais (PCEMG), possibilitou através do emprego da EASI-MS a identificação da cocaína, – com diferentes diluentes adicionados – cafeína e da lidocaína. Ressalta-se que as análises foram feitas a uma quantidade de amostra equivalente a 0,02g e a concentração da cocaína em cada amostra era de 20µg, ou seja, quantidades baixas que não são detectadas, por exemplo, com o Teste de Scott. (LORDEIRO, 2011).

Conclui-se, portanto, o nível de sensibilidade da técnica como uma vantagem para sua aplicação na Química Forense, além de não necessitar do uso de solventes e produção de resíduos químicos, conta com uma excelente eficiência já que para a análise de 10 amostras foram gastos apenas 22 minutos e a exclusão de resultados falso-positivo. (LORDEIRO, 2011).

## 7. DISCUSSÃO

Como apresentado anteriormente, existem variadas técnicas para identificação e quantificação de drogas de abuso, dentre elas a cocaína – destaque deste trabalho. Através desta revisão foi possível classificar que as análises cromatográficas, como a Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS) é uma das técnicas confirmatórias mais aplicadas atualmente, devido a combinação da alta seletividade, poder de separação da cromatografia e a análise qualitativa da espectrometria de massas, com o desenvolvimento de espectros com a informação estrutural, massa molar e seletividade do analito. A técnica é caracterizada como eficiente por sua rapidez, seletividade e sensibilidade, além de proporcionar a identificação de adulterantes e diluentes, no caso do analito apresentar tais substâncias.

A Figura 9 apresenta o espectro de massas da cocaína a partir de um sistema cromatográfico acoplado ao espectrômetro de massas, a Figura 10 o espectro de amostras de cocaína adulteradas, identificadas através da EASI-MS (PASSAGLI, 2013) e por fim, a Figura 11 representando o espectro de infravermelho da cocaína, obtido por meio da Espectroscopia Infravermelho de Refletância Total Atenuada (ATR-FTIR).

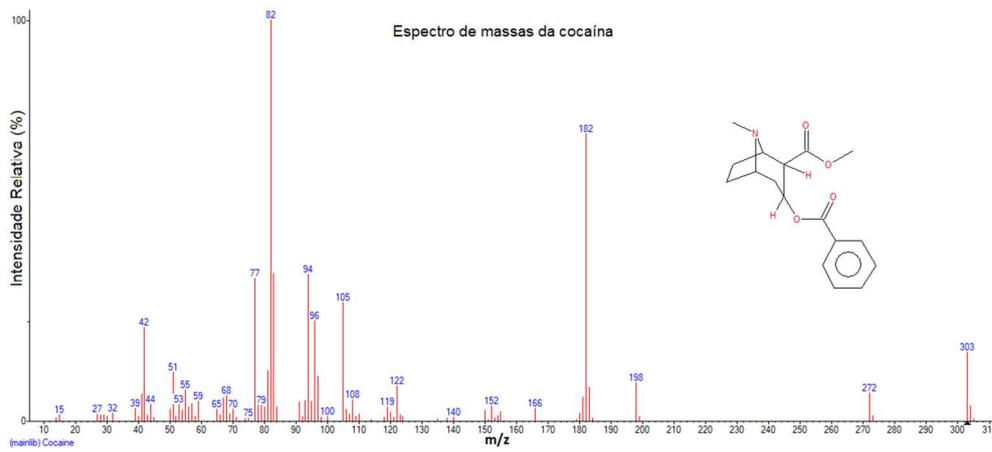


Figura 9: Espectro de massas da cocaína

Fonte: Biblioteca NIST (2022).

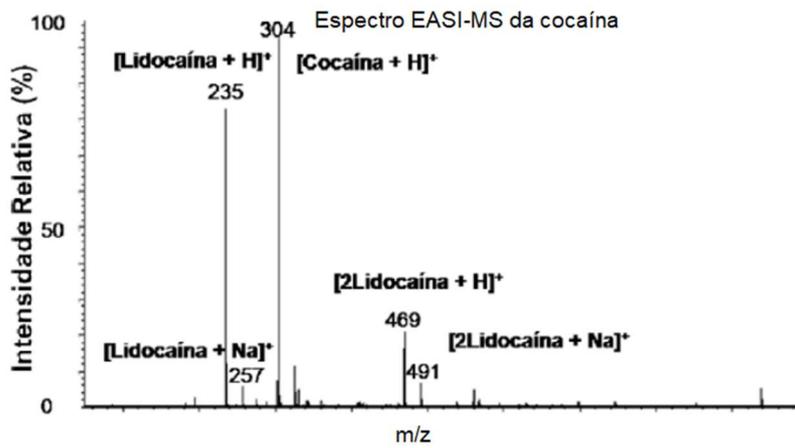
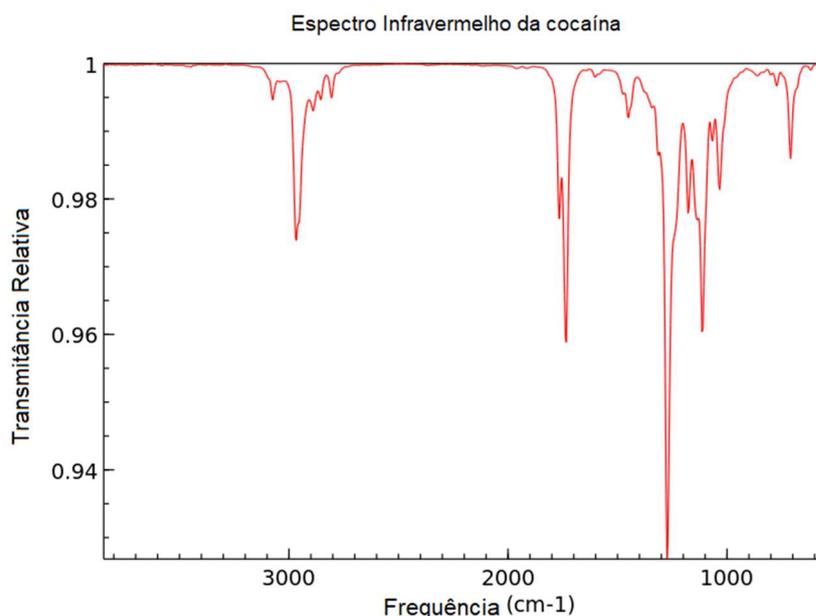


Figura 10: Espectro EASI-MS da amostra de cocaína. Fonte: Romão *et al.*, (2011).



NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Figura 11: Espectro de infravermelho da cocaína. Fonte: Biblioteca NIST (2022).

Como dito anteriormente, a espectrometria de massas auxilia na elaboração dos espectros com informações que permitem a identificação do analito por meio de linhas espectrais como nas Figuras 9 e 10 ou estiramentos vibracionais em forma de bandas como na Figura 11, onde é possível a caracterização das carbonilas dos ésteres na faixa aproximada dos 1700 – 1730  $\text{cm}^{-1}$ .

Entretanto, a técnica que ainda se mostra mais acessível, simples e barata para a identificação da cocaína é o teste colorimétrico de Scott. A primeira instância esta é importante para a apreensão não somente da droga, mas do indivíduo que a porta. Apesar de sua confiabilidade apresentar percentual baixo se comparada às técnicas cromatográficas e espectrométricas, realiza a reação em segundos e impede que o ciclo do tráfico seja concluído, caso o resultado seja positivo, já que a demanda da Polícia Federal Brasileira é muito alta. Por isso, o Teste de Scott é uma técnica de caráter C de acordo com a SWGDRUG, sendo necessário a aplicação posterior de uma análise espectrométrica, por exemplo, já que fornece resultados falso-positivos para adulterantes.

Na Figura 12, apresenta-se os espectros UV-VIS de amostras que positivaram para cocaína no Teste de Scott (CONCEIÇÃO *et al.*, 2014).

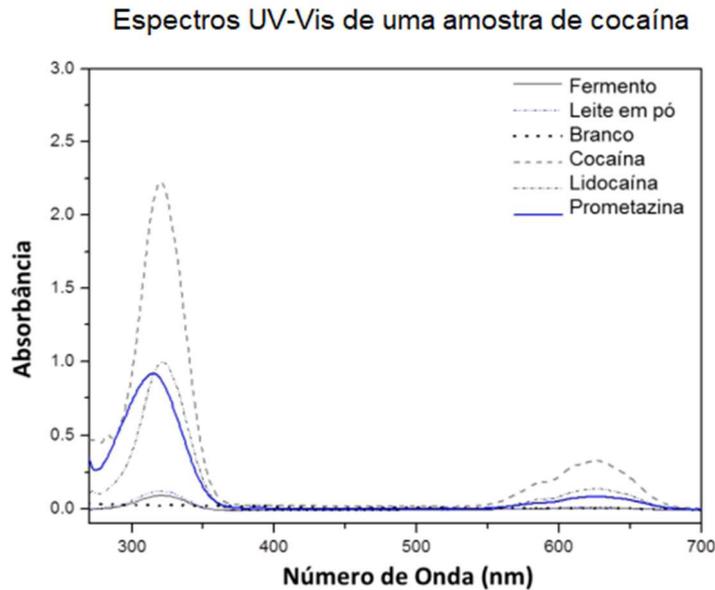


Figura 12: Espectros UV-VIS das amostras obtidas do Teste de Scott. Fonte: Conceição *et al.*, (2014).

Portanto, é viável a aplicação do Teste de Scott por questões financeiras e de otimização de tempo, entretanto se faz necessário a execução de outra técnica para eliminar os falso-positivos, como ilustrado na Figura 12.

No que se diz respeito a sua comercialização, no Brasil a maioria das amostras são impuras, seja por adulterantes ou diluentes. Como citado neste trabalho, os adulterantes são usufruídos para disfarçar ou potencializar os efeitos da cocaína, porém os fabricantes não têm conhecimento toxicológico dos efeitos adversos que essas substâncias podem vir a causar ao organismo. Por isso, em 2006 teve-se a criação do Projeto PeQui (Perfil Químico das Drogas) pela Polícia Federal, com intuito de identificar o país de origem daquela amostra através de análises de sua composição química, como a quantidade e as classes dos adulterantes e diluentes (KRUSCHINSKI, 2019 *apud* ZACCA *et al.*, 2014).

Os adulterantes mais utilizados na cocaína são a cafeína e a lidocaína, válido citar que dentre seus efeitos adversos, os mais comuns estão correlacionados ao sistema nervoso central, ocasionando na inibição do fluxo iônico necessário durante a condução dos impulsos nervosos, além de distúrbios cardiovasculares, mudanças de humor, dependência química e o aumento da toxicidade da cocaína (KRUSCHINSKI, 2019 *apud* COX *et al.*, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2010; COLE *et al.*, 2010).

## 8. CONCLUSÃO

Nesta presente revisão literária, foram abordadas as técnicas analíticas e suas metodologias aplicadas à química forense e principalmente a identificação e quantificação da cocaína. Enfatizando suas particularidades, as explicações de suas aplicabilidades e como o surgimento destas técnicas traz até hoje benefícios sociais, econômicos e sobretudo judiciais com o auxílio dos peritos e químicos forenses na criminologia e criminalística.

Permitiu ainda o levantamento de estudos de caso utilizando a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas, atualmente a técnica mais executada dentro da química forense.

EASI-MS vem ganhando espaço com suas especificações, pois detalha a composição química da cocaína, fornecendo assim dados importantes para o rastreamento da fonte do produto, o que agiliza muito o processo. Portanto é muito importante a aplicabilidade dessas metodologias na ciência, para os futuros profissionais e estudos na área, a fim de dar continuidade na busca de melhorias e até mesmo novas técnicas mais sensíveis, eficientes e acessíveis.

Além disso, concluiu-se que a aplicabilidade das técnicas analíticas, proporcionam a interceptação do tráfico de drogas, da descoberta das rotas utilizadas por traficantes e o país de origem, combatendo o ciclo traficante-usuário com intuito de eliminar o fornecedor.

**REFERÊNCIAS**

MOTA, Leandro; DI VITTA, Patrícia Busko. Química forense: utilizando métodos analíticos em favor do poder judiciário. Rev. Acad. Oswaldo Cruz, v. 1, p. 1-11, 2014.

FREITAS, I. S.; SILVA, C. N. M.; BARBOSA, A. P. Abordagens metodológicas que auxiliam na identificação química da cocaína apreendida no Brasil. Revista Brasileira de Criminalística, v. 6, n. 3, p. 23-29, 2017.

DA CRUZ, Regina Alves; GUEDES, Maria do Carmo Santos. Cocaína: Aspectos Toxicológico E Analítico. Revista Eletrônica FACCP, n. 4, 2013.

BAHLS, Flávia Campos; BAHLS, Saint-Clair. Cocaína: origens, passado e presente. Interação em Psicologia, v. 6, n. 2, 2002.

ROMÃO, Wanderson et al. Química forense: perspectivas sobre novos métodos analíticos aplicados à documentoscopia, balística e drogas de abuso. Química nova, v. 34, p. 1717-1728, 2011.

CURSO ONLINE DO CRQ-IV EM PARCERIA COM SINQUISP, 2022, Paulínia. Química Forense. Paulínia: CRQ-IV., Sinquisp, 2022. Disponível em: <<https://www.sympla.com.br/>>. Acesso em: 19 agosto. 2022.

BOTELHO, Élvio Dias. Desenvolvimento de uma nova metodologia analítica para identificação e quantificação de truxilinas em amostras de cocaína baseada em cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (CLAE-EM). 2011.

FREITAS, I. S.; SILVA, C. N. M.; BARBOSA, A. P. Abordagens metodológicas que auxiliam na identificação química da cocaína apreendida no Brasil. Revista Brasileira de Criminalística, v. 6, n. 3, p. 23-29, 2017.

FERIGOLO, M.; SIGNOIR, L. Cocaína. Centro de Assistência Toxicológica. Universidade Estadual Paulista. 2007.

CARVALHO, Virgínia Martins. Redistribuição da cocaína e sua influência na neuroquímica post mortem. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

Swgdrug: < <https://swgdrug.org/> > Acesso em: 19 agosto. 2022.

CURSO ONLINE DO CRQ-IV EM PARCERIA COM SINQUISP, 2022, Paulínia. Química Forense. Paulínia: CRQ-IV., Sinquisp, 2022. Disponível em: <<https://www.sympla.com.br/>>. Acesso em: 19 agosto. 2022.

GARCIA, MATHEUS DOS SANTOS. Química Forense: Metodologias Analíticas na Investigação de Crimes. Monografia (Graduação em Química) -Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis. Assis, SP, 2015.

FREITAS, I. S.; SILVA, C. N. M.; BARBOSA, A. P. Abordagens metodológicas que auxiliam na identificação química da cocaína apreendida no Brasil. Revista Brasileira de Criminalística, v. 6, n. 3, p. 23-29, 2017.

ROMÃO, Wanderson et al. Química forense: perspectivas sobre novos métodos analíticos aplicados à documentoscopia, balística e drogas de abuso. Quimica nova, v. 34, p. 1717-1728, 2011.

PINTO, G. A. T. et al. Avaliação da técnica de imunocromatografia para análise de drogas de abuso no contexto da química forense.

Chasin AAM. Parâmetros de confiança analítica e irrefutabilidade do laudo pericial em toxicologia forense. Revista Brasileira de Toxicologia, v. 14, n. 1, p. 40-46, 2001.

COSTA, M. A. F.; BRITO, N. M. Requisições de rotina e testes colorimétricos empregados em Química Forense: do preparo das soluções à descrição dos fenômenos químicos. laboratório, v. 3, p. 4, 2020.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos. 2018.

DOS SANTOS, Michael Torres et al. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de massas (CG-EM) e suas diversas aplicações.

DA FONSECA CAMARGOS, Antonielle Cristina. Química Forense: análises de substâncias apreendidas.

SUDO, João Tomizo Cardoso et al. Determinação de cocaína e seus adulterantes empregando Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS). 2020.

DOS SANTOS, Nayara Araújo. Análises de Padrões Isoméricos de Canabinóides e Produtos de Cannabis por GC-MS, GCxGC-qMS e UPLC Acoplado a Espectrometria de Massas de Mobilidade Iônica (TWIM-MS).

SILVA, Dina Raquel da. Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para identificação e quantificação de alcaloides minoritários em amostras de cocaína por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC). 2016.

YONAMINE, Maurício. Derivação de benzoilecgonina urinária com diazometano para verificação da exposição à cocaína por técnicas cromatográficas. 2000. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

LANÇAS, Fernando M. Fundamentos da Cromatografia Gasosa. 1ª ed. Cidade. Átomo, 2017.

CHRIST, Thaís Spohr. Padronização e implantação de método analítico para detecção de cocaína e metabólitos, em amostras de urina, utilizando cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). 2016.

NEVES, Gustavo de Oliveira. Caracterização de amostras de cocaína apreendida pela polícia civil do estado de Rondônia. 2013.

GARCIA, MATHEUS DOS SANTOS. Química Forense: Metodologias Analíticas na Investigação de Crimes. Monografia (Graduação em Química)-Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis. Assis, SP, 2015.

FLORIANI, Gisele. Desenvolvimento e validação de método por CLAE para análise de cocaína, seus produtos de degradação e adulterantes. 2012.

OLIVEIRA, Marcelo Firmino de et al. Análise do teor de cocaína em amostra apreendida pela polícia usando-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV-Vis. Eclética Química, v. 34, p. 77-83, 2009.

BUJÁN, L. et al. Comparação de dois métodos cromatográficos para a determinação de cocaína e seus metabólitos no sangue e na urina. *Cartas analíticas*, v. 34, n. 13, pág. 2263-2275, 2001.

CARVALHO, Virgínia Martins. Redistribuição da cocaína e sua influência na neuroquímica post mortem. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

DE MENEZES, Manoel Lima et al. Determinação por injeção direta no HPLC de cocaína em amostras de urina e em amostras de papéletes de cocaína e crack. *CEP*, v. 18618, p. 000, 2000.

FERIGOLO, M.; SIGNOIR, L. Cocaína. Centro de Assistência Toxicológica. Universidade Estadual Paulista. 2007.

OLIVEIRA, Marcelo Firmino de et al. Análise do teor de cocaína em amostra apreendida pela polícia usando-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV-Vis. *Eclética Química*, v. 34, p. 77-83, 2009.

Lordeiro, Rogério Araújo. de uma fonte EASI-MS (Easy Construction Ambient Sonic-spray Ionization) para análise direta de superfícies e sua aplicação em amostra de interesse forense. 2011.

PAVIA, Donald L., LAMPMAN, Gary M., KRIZ, George S., VYVYAN, James R. *Introdução à Espectroscopia*. 4ª ed. Washington. Cengage Learning, 2010.

GARCIA, MATHEUS DOS SANTOS. *Química Forense: Metodologias Analíticas na Investigação de Crimes*. Monografia (Graduação em Química) -Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis. Assis, SP, 2015.

Lordeiro, Rogério Araújo. de uma fonte EASI-MS (Easy Construction Ambient Sonic-spray Ionization) para análise direta de superfícies e sua aplicação em amostra de interesse forense. 2011.

ROMÃO, Wanderson et al. Química forense: perspectivas sobre novos métodos analíticos aplicados à documentoscopia, balística e drogas de abuso. *Química nova*, v. 34, p. 1717-1728, 2011.

FERREIRA, Natália Giancotti et al. Investigação de adulterantes em amostras de cocaína apreendidas na região de Araçatuba no período de 2014 a 2015. Revista Brasileira de Criminalística, v. 8, n. 1, p. 45-61, 2019.

Lordeiro, Rogério Araújo. de uma fonte EASI-MS (Easy Construction Ambient Sonic-spray Ionization) para análise direta de superfícies e sua aplicação em amostra de interesse forense. 2011.

PASSAGLI, M. F. Toxicologia Forense: Teoria e Prática. 4. ed. Campinas: Millennium, 515 p., 2013.

ROMÃO, W.; EBERLIN, M. N.; EBERLIN, L. S.; MALDANER, A. O. Química forense: perspectivas sobre novos métodos analíticos aplicados à documentoscopia, balística e drogas de abuso. Quim. Nova, v. 34, n. 10, p. 1717-1728, 2011.

CONCEIÇÃO, Vitor N. et al. ESTUDO DO TESTE DE SCOTT VIA TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS: UM MÉTODO ALTERNATIVO PARA DIFERENCIAR CLORIDRATO DE COCAÍNA E SEUS ADULTERANTES. Quim. Nova, v. 37, n. 9, p. 1538-1544, 2014.

KRUSCHINSKI, Taíze et al. Levantamento dos principais adulterantes encontrados em amostras de cocaína: uma revisão de escopo. 2019.