

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Aplicação de ICP-MS e ICP OES no estudo do perfil
inorgânico de amostras de cocaína de rua**

Zanata Brandão Amorim

Dissertação de mestrado

Vitória-ES

2015

Zanata Brandão Amorim

**Aplicação de ICP-MS e ICP OES no estudo do perfil inorgânico
de amostras de cocaína de rua**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, com ênfase em Química analítica e forense.

Orientadora: Profa. Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde

**Vitória-ES
2015**

Aplicação de ICP-MS e ICP OES no estudo do perfil inorgânico de amostras de cocaína de rua

Zanata Brandão Amorim

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química com ênfase em Química analítica e forense.

Aprovado em 27/04/2015 por:

Profa. Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora

Profa. Dra. Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Wagner Fellipe Pacheco
Universidade Federal Fluminense

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Abril de 2015

Dedico este trabalho a minha amada família e à minha amada esposa
pela compreensão, paciência, apoio, incentivo e amor durante todo o
desenvolvimento deste trabalho.
Dedico-lhes esta conquista como gratidão. Essa conquista é nossa!

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente à Deus, pela força que só Ele me dá, pela sua graça infinita que se renova a cada manhã.

Aos meus pais, Apenino e Ziza, aos meus irmãos Elvira Brigida, Renata e Renato, a meus sobrinhos Teone e Brenda e a minha amada esposa, amiga e companheira Renata, por acreditarem em mim, pela compreensão e por todo carinho.

Aos primos da amada família Brandão, pela parceria, amor e carinho, em especial a Prima Heloisa e ao primo Menso gás.

Aos meus amigos de pós-graduação por estarem comigo, pela amizade durante todo o mestrado, especialmente a Lindamara pela ajuda na coleta das amostras.

Aos companheiros e amigos do Sinpro, pela compreensão, afeto e auxílio, em especial ao amigos e companheiros Jonas, Juliano, Marcia, Karina e Deuselio.

Aos amigos do Ifes por todo companheirismo dispensado durante este processo, em especial a turma da Picles.

À professora Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde, pela orientação, aprendizagem, companheirismo e pela paciência.

Aos amigos de laboratório, pelo companheirismo e pela ajuda nas análises, principalmente à Kamila, Rafael e Murilo.

A professora Dra. Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima e ao professor Dr. Wagner Fellipeco Pacheco pela participação na banca examinadora.

Ao Professor Dr. Paulo R. Filgueiras pela ajuda no tratamento quimiométrico.

As amigas e alunas de IC, Maiara e Laura, pela parceria em todo desenvolvimento do trabalho.

À Polícia Civil do Espírito Santo por ter disponibilizado as amostras de cocaína, em especial as peritas Bianca e Caline, por toda atenção dispendida.

Ao Instituto Federal do Espírito Santo pelo apoio.

Ao LEA - LabPetro/UFES, pela oportunidade de execução deste trabalho e apoio financeiro.

À Capes e à Fapes, pelas bolsas concedidas aos alunos de IC.

E a todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho, meus sinceros agradecimentos.

“Deus é o dono de tudo. Devo a Ele a oportunidade que tive de chegar aonde cheguei. Muitas pessoas têm essa capacidade, mas não têm essa oportunidade. Ele a deu para mim, não sei por quê. Sei que não posso desperdiçá-la.”

Ayrton Senna

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da cocaína.....	16
Figura 2. (a) Estrutura da cocaína (b) em equilíbrio ácido-base formando cloridrato de cocaína.....	21
Figura 3. Estruturas de adulterantes (a) Procaína (b) benzocaína (c) fenacetina (d) cafeína (e) lidocaína.....	23
Figura 4. Esquema da instrumentação de um espectrômetro de emissão óptica.....	27
Figura 5. Esquema de uma tocha utilizada no ICP OES.....	28
Figura 6. Representação dos processos que ocorrem com a solução da amostra no plasma.....	29
Figura 7. Esquema de um instrumento de ICP-MS e sistemas de introdução da amostra no plasma. As linhas pontilhadas representam a amostra introduzida na forma de vapor e a linha cheia na forma de aerossol.....	31
Figura 8. Distribuição das zonas de apreensão de cocaína de rua no Estado do Espírito Santo – Brasil.....	39
Figura 9. Resultado do teste de digestão via micro-ondas com amostra sintética de cocaína adulterada.....	43
Figura 10. Resultado do teste de digestão via micro-ondas com o <i>blend</i> das amostras de cocaína de rua apreendidas em 2012.....	44
Figura 11. Diagrama de Pareto das variáveis estudadas (taxa de aspiração, taxa de nebulização, potência e suas interações)	47
Figura 12. Superfície de resposta: taxa de nebulização x potência x resposta (intensidade normalizada).....	48
Figura 13. Superfície de resposta: taxa de aspiração x taxa de nebulização x resposta (intensidade normalizada).....	48
Figura 14. Superfície de resposta: taxa de aspiração x potência x resposta (intensidade normalizada).....	49
Figura 15. Boxplot dos elementos analisados em amostras de cocaína de rua.....	56
Figura 16. Dendograma de correlação entre as amostras de cocaína de rua apreendidas.....	57

Figura 17. Dendograma de similaridade entre os elementos analisados em cocaína de rua	61
Figura 18. Concentrações relativas dos elementos das amostras nas 3 regiões de apreensão.....	62
Figura 19. Concentrações relativas de Ca e P em amostras das 3 regiões de apreensão.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições de operação do espectrômetro de ICP OES	37
Tabela 2. Condições de operação do ICP-MS.....	38
Tabela 3. Condições de operação do forno de micro-ondas	39
Tabela 4. Condições básicas do ICP OES.....	40
Tabela 5. Resultado do teste de diluição da amostra de cocaína de rua	41
Tabela 6. Teste de recuperação de analito em amostras de cocaína de rua	42
Tabela 7. Intensidades para os elementos Co, Cu, Mo, Pb e Zn, utilizando diluição ou digestão da amostra, com acidez final de 2% ou 4% v/v de HNO ₃	45
Tabela 8. Variáveis e níveis estudados no Planejamento composto central para a otimização do procedimento de determinação de Co, Cu, Mo, Pb, Zn, Al, Ca, Fe, Mn, Mg, P por ICP OES	46
Tabela 9. Valores críticos obtidos pela otimização.....	49
Tabela 10. Valores de recuperação (%) obtidos por ICP OES - Adição de 100 ng.mL ⁻¹	50
Tabela 11. Valores de recuperação (%) obtidos por ICP-MS - Adição de 10 ng.mL ⁻¹	51
Tabela 12. Parâmetros da curva analítica de Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Mg e Zn por ICP OES e de Mo, Co, Pb e P por ICP-MS.....	51
Tabela 13. Limites de detecção e limites de quantificação obtidos do método e na amostra para Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Mg e Zn por ICP OES e para Mo, Co, Pb e P por ICP-MS.....	52
Tabela 14. Concentrações de Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Mg e Zn (ICP OES) e Mo, Co, Pb e P (ICP-MS) em amostras de cocaína de rua apreendidas.....	54
Tabela 15. Percentagem em massa dos elementos estudados em amostras de cocaína de rua	55
Tabela 16. Correlações de Pearson entre os elementos determinados em amostras de cocaína de rua.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ICP-MS – Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

ICP OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy)

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)

BEC – Concentração equivalente de fundo (Background Equivalent Concentration)

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

PI – Padrão interno

RF- Radiofrequência

SISNAD- Sistema Nacional de Políticas Públicas sobre Drogas

SNC – Sistema nervoso central

UNODC – Organização das Nações Unidas sobre Drogas e Crimes

HCA – Análise Hierárquica de Cluster (Hierarchical Cluster Analysis)

LISTA DE SÍMBOLOS

°C – Grau Celsius

K – Kelvin

L – Litro

µm – Micrômetro

min – Minuto

% – Porcentagem

v – Volume

L – Litro

mL– Mililitro

µL – Microlitro

cm – Centímetro

m – Massa

g – Grama

mg – Miligrama

µg – Micrograma

ng – Nanograma

V – Volts

W – Watts

RESUMO

O uso abusivo de drogas tornou-se um problema global que tem graves consequências, tanto para os usuários de drogas quanto para a sociedade. A determinação dos constituintes inorgânicos de drogas ilícitas pode ser usada para indicar a sua qualidade (pureza e concentração de outros componentes das drogas). Além disso, variações na composição e pureza da droga pode ser usada para formular hipóteses sobre a estrutura do mercado ilegal de drogas, principalmente em relação a sua distribuição. Foram analisados cinquenta e duas amostras de cocaína de rua que foram apreendidas em diferentes regiões do Estado do Espírito Santo – Brasil. O pré-tratamento das amostras consistiu em digerir 0,1 g da amostra com 6 mL de HNO₃ 5% v/v em um forno de micro-ondas com sistema fechado e posterior diluição da amostra para 15 mL. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) ou Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) foram então usadas para determinar as concentrações de Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Mg, Zn, Mo, Co, Pb e P nestas amostras. O procedimento foi verificado através de testes de recuperação em duas concentrações (50 e 100 µg L⁻¹). Os dados resultantes foram depois analisados estatisticamente. Usando a Análise Hierárquica de Cluster (HCA) foi possível obter uma diferenciação entre as regiões de apreensão. Correlações de Pearson permitiram correlacionar as concentrações dos elementos com os compostos químicos que são utilizados na produção e adulteração da cocaína. Boxplot confirmou a distinção entre as regiões de apreensão.

Palavras-chave: Elementos Inorgânicos, Cocaína, Química Forense, Quimiometria.

ABSTRACT

The abusive use of drugs has become a global problem that has serious consequences for both drug users and society. Determining the inorganic constituents of illicit drugs can be used to indicate the quality (the purity and concentration of other constituents of the drugs). Variations in drug purity can be used to formulate hypotheses about the structure of the illegal drug market in terms of differences in distribution and delivery. Fifty two street cocaine samples that were seized in different regions of the Espírito Santo State of Brazil were analysed. The sample pretreatment consisted of digesting 0.1 g of a sample with 6 mL 5% v/v HNO₃ in a microwave closed-vessel system after diluting the sample to a 15mL volume. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) or inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were then used to determine the concentrations of Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Mg, Zn, Mo, Co, Pb and P in these samples. The accuracy of the procedures was verified using recovery tests at two concentrations (50 and 100 µg L⁻¹). The resulting data were then statistically analysed. Using Hierarchical Cluster Analysis (HCA) was possible differentiation of the seizure Regions. Pearson correlations allowed to correlate the elemental concentrations with the chemicals compounds that are used in the production and adulteration of cocaine. Boxplot analysis confirmed the distinction of the seizure regions.

Keywords: Inorganic elements, Cocaine, Forensic Chemistry, Chemometrics

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 Química Forense.....	18
1.2 Drogas de abuso.....	18
1.2.1 Cocaína	20
1.2.1.1 Elementos Traço em Cocaína.....	23
1.2.1.2 Preparo de amostra e determinação de elementos em cocaína	24
1.3A técnica de ICP-OES	26
1.4A técnica de ICP-MS.....	30
1.5 Quimiometria.....	32
2. OBJETIVOS	35
2.1 Objetivo geral	35
2.2 Objetivos específicos	35
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
3.1 Materiais e reagentes.....	36
3.2 Instrumentação	36
3.3 Amostras	38
3.4 Procedimento de preparo das amostras	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Preparo das amostras.....	40
4.2 Otimização das condições de análise.....	46
4.3 Figuras analíticas de mérito	50
4.4 Determinação de de Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Mg e Zn por ICP OES e Mo, Co, Pb e P por ICP-MS em amostras de cocaína de rua apreendidas.....	52
4.5 Tratamento quimiométrico	56
4.5.1 Análise de Cluster	56
4.5.2 Correlação de Pearson	58
4.5.3 Boxplot	61
5. CONCLUSÃO	64
6. REFERÊNCIAS	66

1. INTRODUÇÃO

O abuso da utilização de drogas ilícitas tem sido um dos grandes desafios que a sociedade do século XXI tem que enfrentar [1]. Geralmente essas drogas são utilizadas com a intenção de obter efeitos prazerosos por parte do seu usuário, pois a maioria das drogas afeta o sistema nervoso central modificando o estado de consciência do usuário gerando alterações de humor e comportamentais. Essas alterações podem levar a euforia ou a depressão, entretanto, o uso de substâncias ilícitas gera impacto e consequências adversas, tanto na saúde do indivíduo, da família e da comunidade, assim como no desenvolvimento, estabilidade social e segurança [2], gerando um problema legal e significativo.

Segundo o relatório da Organização das Nações Unidas sobre Drogas e Crimes (UNODC) [3], a cocaína é a segunda droga mais consumida no mundo. O consumo na América do Sul vem aumentando, onde estimativas de 2011 da UNODC mostram que a América Latina, Caribe e a África são responsáveis por 36 % do total de usuários de cocaína. A ONUDC estima que cerca de 243 milhões de pessoas, ou 5% da população global entre 15 e 64 anos de idade, usaram drogas ilícitas em 2013 [3].

Por esse motivo a análise de drogas de abuso é uma das áreas que desperta grande interesse da comunidade científica no que tange à química forense, visto que o combate ao narcotráfico e o aumento de dependentes químicos são grandes desafios que a humanidade enfrenta diariamente [4].

Entre as drogas de origem vegetal, se encontram os alcaloides, de grande interesse para a investigação da química forense [5]. De forma geral, esses compostos nitrogenados farmacologicamente ativos são encontrados predominantemente nas angiospermas. Entre estes alcaloides ilícitos se destaca a cocaína (bezoilmetilecgonina), um alcalóide topânico (Figura 1), constituído pelo principal alcalóide contido na *erythroxylum coca Lamarck*, arbusto nativo em alguns países andinos, como Peru, Bolívia e Colômbia [5,6,7,8].

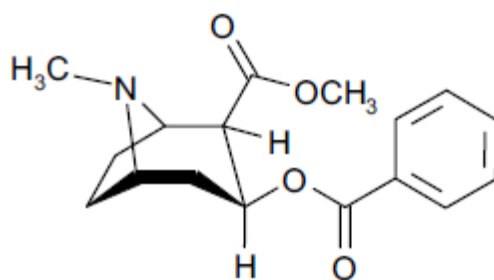


Figura 1. Estrutura da cocaína

A Cocaína tem como principal efeito a estimulação do sistema nervoso central (SNC), seguida de depressão. Tal efeito explica porquê viciados em cocaína buscam cada vez mais droga, na tentativa de restabelecer o estado eufórico [2].

Muitas técnicas analíticas vem sendo empregadas na determinação dos princípios ativos, adulterantes, diluentes e impurezas em amostras de drogas ilícitas. Destacam-se entre elas, os testes colorimétricos simples[7], cromatografia em camada delgada, cromatografia gasosa e cromatografia líquida[8]. As técnicas de espectrometria de absorção atômica por aquecimento eletrotérmico (ET AAS), espectrometria de absorção atômica por chama (F AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) tem sido amplamente reportada na literatura para análise de elementos traço, porém para quantificação em cocaína poucos trabalhos são encontrados [9-16].

Na manipulação das drogas para revenda muitos diluentes podem ser utilizados e, às vezes, diluentes inorgânicos (ex. silicatos, sulfatos e carbonatos, etc.) são mais utilizados do que diluentes orgânicos (ex. açúcar, amido e borato), enfatizando assim a importância de se estudar os constituintes inorgânicos [9,10].

Bermejo-Barrera *et. al.* [11-15] utilizou a técnica de preparo por diluição direta com solução aquosa (HNO_3 3,5% v/v final) para determinar vários constituintes inorgânicos em amostras de cocaína de alta pureza (em torno de 90%) por ET AAS, F AAS e F AES (espectrometria de emissão atômica por chama), enquanto que Violante *et al.* [16] utilizou a técnica ICP OES após preparo em HCl 1:1. Já Magalhães *et. al.* [9,10] determinou alguns constituintes

orgânicos e inorgânicos em amostras de cocaína de rua, após diluição das amostras com água purificada e diluição do sobrenadante com solução de HNO₃ 10% v/v final.

Considerando os trabalhos relacionados acima, Magalhães *et al.* [9,10] utilizaram técnica espectrométrica multielementar para a quantificação dos elementos inorgânicos em cocaína, porém trabalharam somente com a parte solúvel das amostras. Violante *et al.* [16] e Bermejo-Barrera *et al.* [11-15] obtiveram solubilização completa das cocaínas com a diluição, porém trabalharam com amostras com alto teor de cocaína, que é solúvel em meio aquoso. É importante ressaltar que quando se objetiva estudar a adulteração/produção da cocaína de rua é interessante realizar a abertura total da amostra, visto que, ao contrário da cocaína, muitos adulterantes ou diluentes são insolúveis em meio aquoso [17-19].

Devido grande quantidade de informações que pode ser obtida através da determinação dos compostos inorgânicos na cocaína de rua torna-se necessário utilizar ferramentas estatísticas para auxiliar na interpretação dos resultados [7].

A necessidade do uso de técnicas de tratamento de dados vem aumentando na química analítica devido à crescente sofisticação das técnicas instrumentais. Uma técnica que vem sendo muito aplicada é a análise multivariada, que foi introduzida há algumas décadas no tratamento de dados químicos e vem ganhando popularidade, dando origem a uma nova disciplina denominada quimiometria. Os métodos multivariados consideram a correlação entre variáveis analisadas concomitantemente, permitindo assim, a extração de uma grande quantidade de informações, muitas vezes impossível quando se analisa cada variável individualmente [20].

Três ferramentas da análise multivariada que podem auxiliar grandemente nas correlações dos componentes dos adulterantes, diluentes e amostra de cocaína de rua são a Análise Hierárquica de Cluster (HCA), o Coeficiente de Correlação de Pearson (r) e o BoxPlot [20-25].

Assim, este trabalho tem o objetivo de adequar e verificar procedimentos para a determinação de Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Mg e Zn por ICP OES e Mo, Co, Pb e P por ICP-MS, após a digestão ácida com radiação por micro-ondas. Com a utilização de técnicas quimiométricas buscou-se evidenciar características comuns e discrepantes entre as diferentes amostras, a partir de sua composição

inorgânica.

1.1 Química Forense

A química forense é o ramo das ciências forenses que utiliza e aplica os conhecimentos da ciência química para resolução dos problemas de natureza forense, sendo então, o ramo da química que se ocupa da investigação forense no campo da química especializada, a fim de atender aspectos de interesse judiciário [4].

Assim, a química forense está voltada para a produção de provas materiais para a justiça, através da análise de substâncias diversas em matrizes, tais como drogas lícitas e ilícitas, venenos, acelerantes e resíduos de incêndio, explosivos, resíduos de disparo de armas de fogo, combustíveis, tintas e fibras [5].

Assim sendo, além da importância da pesquisa sobre a utilização de drogas por indivíduos que fazem parte da sociedade, torna-se também importante, por parte da química forense, a pesquisa dos processos de refino e diluição das drogas, bem como a rota utilizada por traficantes. Esta pesquisa adentra como o ator preponderante capaz de gerar dados técnicos significativos para a determinação de vários fatores referentes à composição das drogas, técnicas de preparo, desde seu refino, diluição e até mesmo, de atuar como precursor na descoberta de novas drogas sintéticas [7].

1.2 Drogas de abuso

Segundo a ONU droga é toda substância química, natural ou sintética, que introduzida no organismo vivo pode modificar uma ou mais de suas funções [26].

O uso de substância de origem vegetal para a cura de doenças e para fins recreativos ou religiosos provavelmente é tão antigo quanto à própria humanidade [5].

Portanto a utilização de psicotrópicos, derivadas de plantas, ou mesmo de origem sintéticas, na busca de prazer e bem estar, nos remetem à origem da humanidade. Essas drogas atuam no SNC, alterando os estados de humor bem

como a consciência, sentimentos, sensações, o estado de vigília, dentre outros, contudo, o uso abusivo dessas substâncias é um fenômeno cada vez mais disseminado na sociedade contemporânea [1], causando danos ao convívio da sociedade de forma geral, como dissolução da família e aumento de homicídios, furtos e roubos.

Além disso, o processo de globalização, de forma direta ou indireta, facilita o comércio de drogas, assim como mecanismos de lavagem de dinheiro, facilitando assim o consumo de drogas em diferentes grupos populacionais.

A legislação brasileira começou a se preocupar com o problema das drogas a partir de 1890. Em seu artigo 159, o Código Penal desse ano considera como crime "expor à venda, ou ministrar, substâncias venenosas, sem legítima autorização e sem as formalidades prescritas nos regulamentos sanitários. Pena: de multa de 200 a 500 mil réis" (Código Penal de 1890, Art. 159). Desde então, o Brasil procurou adequar suas leis aos critérios internacionais e à realidade nacional [27,28].

Até o começo do século XX, o Brasil não possuía nenhum controle estatal sobre as drogas. Isso mudou em 1911, no qual o país se comprometeu a fortalecer o controle do uso não-medicinal de ópio e cocaína. Em 1921 foi criada a primeira lei que limitava a utilização de ópio, morfina, heroína e cocaína. A política instituída vai ganhando força, e as primeiras prisões por uso de drogas no país ocorreram por volta de 1933. A partir da década de 70, a criminalização e o combate às drogas no Brasil potencializaram-se, partindo de uma iniciativa de esforço conjunto internacional. Em 1976 foi promulgada a Lei de Entorpecentes que previa a prisão de seis meses a dois anos dos usuários e de três a quinze anos de traficantes [28]. Em 2002 houve uma tentativa de mudança na legislação com a aprovação da lei 10.409/2002. Ambíguo, a lei teve grande número de artigos vetados, dando origem à lei vigente de 2006.

A lei nº11.343, de 23/08/2006, diferentemente das anteriores, institui o Sistema Nacional de Políticas Públicas sobre Drogas - SISNAD; prescreve medidas para prevenção do uso indevido, atenção e reinserção social de usuários e dependentes de drogas; estabelece normas para repressão à produção não autorizada e ao tráfico ilícito de drogas; define crimes e dá outras providências. Por esta lei consideram-se como drogas as substâncias ou os produtos capazes de causar dependência, assim especificados em lei ou

relacionados em listas atualizadas periodicamente pelo Poder Executivo da União [29].

As substâncias químicas comumente utilizadas como drogas de abuso e que causam dependência psíquica e física são classificadas em três grandes classes, de acordo com a sua ação no SNC [1]:

- 1) Depressores do SNC: opiáceos/opioides, etanol e barbitúricos;
- 2) Estimulantes do SNC: cocaína ou crack, anfetaminas, metanfetaminas e anorexígenos;
- 3) Perturbadores do SNC: drogas alucinógenas, como LSD, psilocibina, mescalina e canabinoides.

Nessa classe de compostos, se encontra a maioria dos métodos desenvolvidos para identificação das drogas de abuso, onde técnicas de preparo de amostra, e um grande tempo de análise, podem ser necessários. Dessa forma, a descoberta de métodos alternativos, mais rápidos e mais eficientes que atendam a grande gama de classes de drogas, é essencial para o êxito da investigação forense.

Dentre as drogas de abuso destacamos a cocaína, matriz de interesse deste trabalho.

1.2.1 Cocaína

Da *Erythroxylum coca Lamarck*, arbusto nativo em alguns países andinos, principalmente Peru, Bolívia e Colômbia, é que se encontra o mais conhecido entre os alcalóides, a cocaína (benzoilmetilecgonina) [30]. É definida como um alcaloide tropânico por apresentar em sua estrutura o núcleo tropano.

Os alcaloides formam um grupo heterogêneo de substância orgânica, cuja similaridade molecular mais significativa é a presença de nitrogênio, geralmente na forma de uma função amina. Existem várias classes de alcalóides, e muitos apresentam alguma ação fisiológica, geralmente no SNC, o que tem sido utilizado para o benefício do homem na produção de medicamentos, como, por exemplo, a morfina, codeína, atropina, hiosciamina e também para o uso ilícito [7].

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry) a cocaína é um [1R-

(exo,exo)-3-(benzoiloxi)-8-metil-8-azabicyclo[3.2.1]octano-2-éster metílico de ácido carboxílico [6] (firura 1). A cocaína possui fórmula molecular $C_{17}H_{21}NO_4$ (303,4 g/mol). O ponto de fusão é na faixa de 96-98 °C e o pK_b de 5,4. É insolúvel em água, mas solúvel em metanol. O Cloridrato de cocaína é solúvel em ambos os solventes [6].

Para extrair a cocaína da planta, as folhas são maceradas com um solvente apropriado, obtendo-se uma substância pastosa (a pasta de coca bruta) que contém de 40 a 80% de cocaína na forma básica. Quando a pasta é tratada com ácido clorídrico obtém-se um pó branco, geralmente na forma de cloridrato de cocaína que é misturado com vários adulterantes/diluentes, constituindo-se assim a cocaína de rua. O cloridrato de cocaína é hidrossolúvel e é bem absorvido pela mucosa nasal e por injeção intravenosa. Já a base livre, o crack refere-se à cocaína que não foi neutralizada por um ácido para produzir o sal cloridrato. Por não ser solúvel em água, esta substância é geralmente fumada [9,10].

A Figura 2 mostra a fórmula estrutural da cocaína na forma de cloridrato e base livre, destacando-se o núcleo tropano.

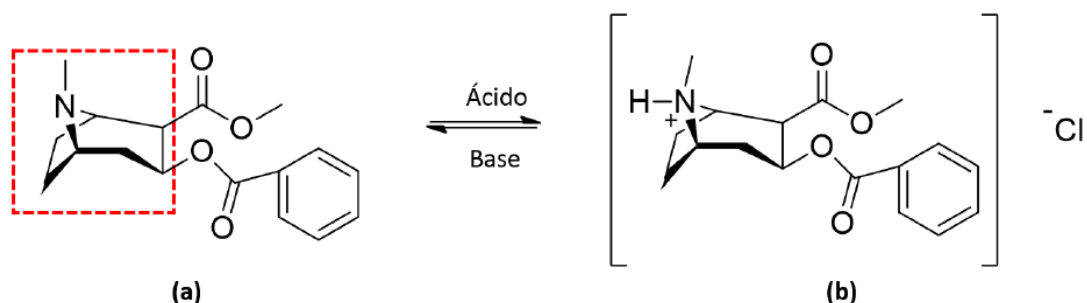


Figura 2. (a) Estrutura da cocaína (b) em equilíbrio ácido-base formando cloridrato de cocaína [31].

Outra forma de obtenção da cocaína é a partir da reação de Mannich. Contudo, neste processo há um grande número de etapas, alto custo, longo tempo de síntese, infraestrutura complexa e o rendimento é baixo, cerca de 10%. Assim, a cocaína é mais comente obtida a partir da extração pela folha do vegetal [31].

Cocaína em pó pode ser aspirada ou injetada nas veias após dissolução em água. A intensidade do efeito eufórico após seu uso depende de quão rápido a droga atinge o cérebro, dependendo também da dose e do método utilizado para o abuso. Quando injetada, a cocaína atinge o cérebro em segundos, resultando num rápido início dos efeitos, até atingir um estágio conhecido como “pico”. Por outro lado, a euforia causada pela droga inalada é menos intensa e não acontece rapidamente, devido ao lento acúmulo da droga no cérebro [30].

O mecanismo de ação da cocaína acontece pelo átomo de nitrogênio combinando com receptores da membrana celular e bloqueia a condução de íons de sódio e potássio, impedindo assim tanto a geração como a condução do impulso nervoso. Entre os efeitos estão sensação inicial de euforia e bem estar. Em altas dosagens podem ocorrer tremores e crises convulsivas. Outros efeitos também podem ocorrer alucinações, insuficiência respiratória, paranóia, ansiedade, comportamento estereotipado, alucinações visuais, auditivas e táteis [7,31].

De forma rara é encontrada no país uma cocaína com 100% de pureza, pois geralmente contaminantes derivados do refino e adulterantes estão presente, às vezes em alta concentração. No Brasil, a cocaína de rua geralmente é comercializada com pureza de 15 a 36%. Os diferentes componentes encontrados em amostras permitem caracterizar sua origem, sendo que as informações analíticas obtidas através da análise de uma amostra de cocaína apreendida se tornam muito importantes para a utilização em investigações por parte da inteligência policial, também como prova para fins jurídicos legais [7].

Estas substâncias presentes na cocaína podem ser classificadas em quatro grupos diferentes:

- 1- As impurezas, as quais são outros produtos naturais presentes na cocaína;
- 2- Os aditivos ou agentes de diluição, que são substâncias sem atividade farmacológica que são adicionados à cocaína para diluir o produto final;
- 3- Adulteradores, que são substâncias psicoativas, geralmente anestésicas, usadas para imitar ou aumentar o efeito da droga sob o indivíduo;
- 4- Os contaminantes, que são substâncias que se encontram presentes

em cocaína, como consequência de contaminação durante a preparação do produto final a partir de folhas de coca [12,18].

Na Figura 3, observamos a estrutura de alguns adulterantes presentes na cocaína.

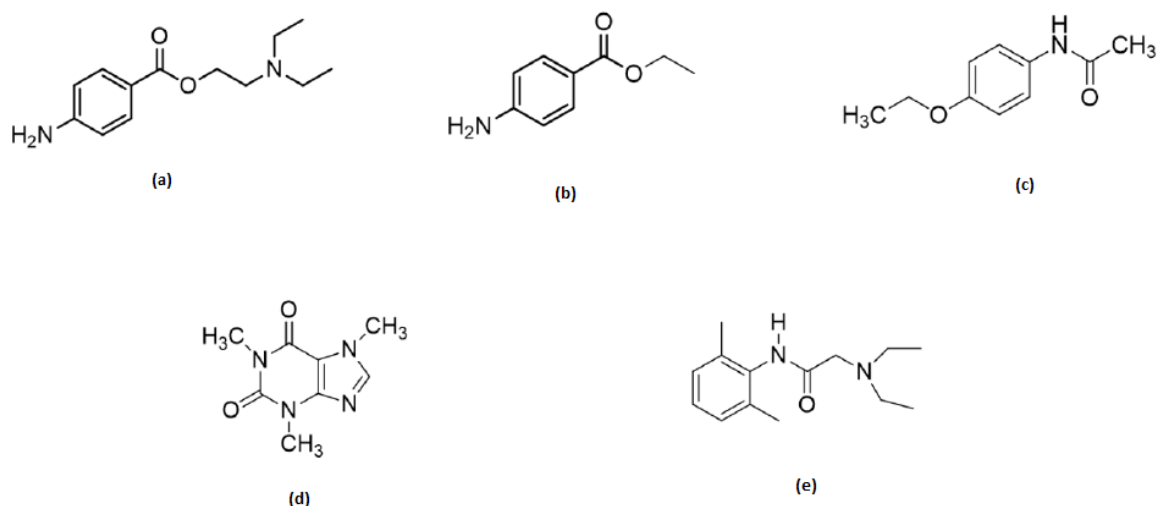


Figura 3. Estruturas de adulterantes (a) Procaína (b) benzocaína (c) fenacetina (d) cafeína (e) lidocaína [31].

Alguns destes adulterantes têm o efeito no SNC de anestésico como a procaína, benzocaína, fenacetina e a lidocaína. A cafeína tem o efeito de estimulante.

Alguns dos diluentes mais encontrados na cocaína são: amido (constituído por uma mistura de polissacarídeos: amilose e amilopectina), açúcares, carbonatos, bicarbonatos e talco [31].

1.2.1.1 Elementos Traço em Cocaína

O conhecimento da composição inorgânica da cocaína nos possibilita correlacionar com o seu refino e diluições realizadas. Neste contexto pode-se exemplificar que a presença dos íons cloreto e sulfato nas amostras de drogas de rua pode ser resultado do uso de ácidos, como ácido sulfúrico e ácido clorídrico, no processo de extração da cocaína a partir das folhas de coca [31]. Já as concentrações de cálcio podem ser relacionadas com a utilização de cal na extração das folhas de coca⁹ ou diluentes tais como gesso, calcário ou pó de mármore. A presença de P pode indicar o uso de fosfato como diluente. As

concentrações de Mg podem estar relacionadas ao uso de calcário ou talco em pó. Os cátions Fe, Mn e Na podem ser encontrados em pó de talco como contaminantes. A presença de manganês pode estar relacionada ao uso de permanganato de potássio durante a produção ilícita de pasta base de cocaína. Altas concentrações de Na podem estar relacionados ao uso de bicarbonato de sódio ou de sal. Além disso, o Bi pode servir para determinar de forma indireta a concentração de cocaína em amostras forense [9,10].

Assim, a determinação dos constituintes inorgânicos de cocaína é importante e pode ser usada para indicar a sua qualidade (pureza e concentração de outros componentes das drogas) e as variações na composição e pureza da droga pode ser usada para formular hipóteses sobre a estrutura do mercado ilegal de drogas, principalmente em relação a sua distribuição.

1.2.1.2 Preparo de amostra e determinação de elementos em cocaína

Um método analítico deve incluir as seguintes etapas: amostragem (amostra deve ser representativa do objeto de inquérito), preservação da amostra (amostra deve se manter estável até a análise ser concluída), preparo da amostra, análise da amostra e tratamento dos dados [32].

Os resultados de uma análise quantitativa somente poderão ter o valor que dela se espera na medida que a porção do material submetida ao processo analítico representar, com suficiente exatidão, a composição média do material em estudo. A quantidade para análise é relativamente pequena (em geral gramas a décimos de gramas), e terá que representar quantidades originais de materiais, que podem chegar a toneladas.

A primeira etapa de uma análise química consiste em submeter à amostra a um tratamento adequado visando a sua preparação para progredir nas etapas que formam uma análise química.

O preparo da amostra afeta quase todas as etapas do ensaio e é, portanto, fundamental para a identificação inequívoca, confirmação e quantificação dos analitos. A etapa de preparo da amostra pode ser demorada e consumir 80% do tempo total da análise [33].

As análises de elementos traço tem sido amplamente reportada na literatura utilizando as técnicas de espectrometria de absorção atômica por

aquecimento eletrotérmico (ET AAS) [12], espectrometria de absorção atômica por aquecimento em chama (F AAS) [13], espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) [10] e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) [32], porém para quantificação em cocaína é pouco encontrado [9-16]. Além disso, para que seja possível a aplicação dessas técnicas nas análises de cocaína é necessário que as amostras sejam previamente preparadas.

Bermejo-Barrera *et al.* [11-15] utiliza a técnica de preparo por diluição direta (20 vezes) com solução aquosa (HNO_3 3,5% v/v final) para determinar vários constituintes inorgânicos em amostras de cocaína de alta pureza (em torno de 90%) por ET AAS, F AAS e F AES (espectrometria de emissão atômica por chama).

Violante *et al.* [16] fez um estudo da determinação Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn em cocaína de alta pureza com a utilização da técnica ICP-OES, após diluição com HCl 1:1.

Magalhães *et al.* [9,10] determinou alguns constituintes orgânicos e inorgânicos em amostras de cocaína de rua. Para a análise dos componentes inorgânicos, foi realizada a diluição (100 vezes) das amostras com água purificada, e o sobrenadante foi diluído (2 vezes), com HNO_3 10% v/v final. Neste trabalho foram determinados adulterantes e diluentes na cocaína apreendida nos Estados Minas Gerais e Amazonas, através da quantificação de Ca, Mg, Na, P, Al, Fe, Mn e Zn utilizando a técnica de ICP OES.

Considerando os trabalhos relacionados acima, Magalhães *et al.* [9,10] utilizaram técnica espectrométrica multielementar para a quantificação dos elementos inorgânicos em cocaína, porém trabalharam somente com a parte solúvel das amostras. Violante *et al.* [16] e Bermejo-Barrera *et al.* [11-15] obtiveram solubilização completa das amostras com diluição aquosa, porém trabalharam com amostras com alto teor de cocaína, que é solúvel em meio aquoso.

É importante ressaltar que quando se objetiva estudar a adulteração/produção da cocaína de rua é interessante realizar a solubilização total da amostra, visto que, ao contrário da cocaína, muitos adulterantes ou diluentes são insolúveis em meio aquoso [17,18,19].

Assim, uma técnica de preparo de amostra que vem sendo muito usada

para digestão completa de diversas matrizes, inclusive de drogas ilícitas [34], é a digestão ácida utilizando radiação por micro-ondas em sistema fechado, devido à rapidez e eficiência na digestão.

Em geral, as vantagens preconizadas para digestões assistidas por micro-ondas em sistema fechado são semelhantes àquelas para os sistemas fechados de alta pressão com aquecimento convencional (blocos de digestão). Enquanto que, quando comparados com sistemas abertos, proporcionam maior eficiência na dissolução em altas temperaturas, menor risco de perdas de analitos por volatilização, menor risco de contaminação devido ao ambiente de trabalho e menor consumo de reagentes de alta pureza [35].

1.3 A técnica de ICP OES

A técnica de ICP OES, inicialmente descrita por Greenfield, tem sido extensivamente utilizada na determinação de elementos nas mais diversas matrizes. Entre 1975 e 1987, estima-se que o número de espectrômetros com plasma vendidos no mundo tenha superado seis mil unidades, com uma taxa de crescimento anual de 8% [36].

A técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) pode ser utilizada para determinação de baixas concentrações de metais, por possuir boa sensibilidade, fazer medições precisas e exatas, proporcionando baixos limites de detecção (LD). Essas características são essenciais para a obtenção de resultados satisfatória em determinação analítica [37].

Esta técnica é baseada na medida da intensidade da radiação emitida, quando um átomo ou íon excitado pelo plasma volta a seu estado fundamental. Cada elemento emite luz em comprimentos de ondas característicos e estas linhas de emissão podem ser usadas para análise quantitativa depois de uma calibração [38].

A Figura 4 mostra os principais compartimentos do ICP OES, pode-se observar: gerador de radiofrequência (RF), sistema de introdução de amostras, sistema óptico e sistema de detecção.

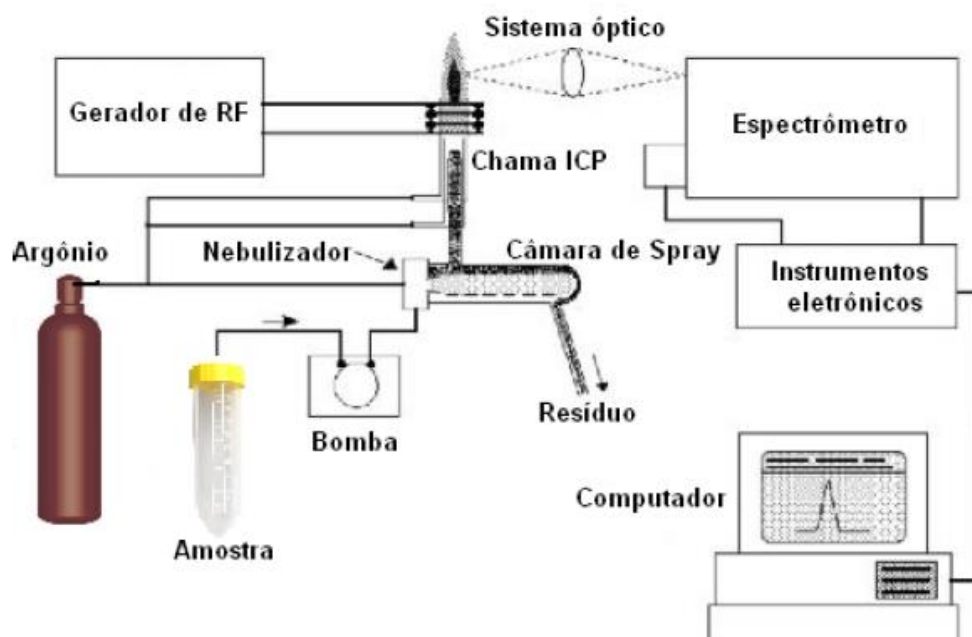


Figura 4. Esquema da instrumentação de um espectrômetro de emissão óptica [39].

O plasma é um gás parcialmente ionizado, produzindo a partir de uma descarga em uma corrente de gás inerte (argônio), mediante aquecimento por indução em uma tocha de quartzo localizada dentro de uma bobina de indução ligada a um gerador de radiofrequência, operando com frequência e potência apropriada [37,39].

Na Figura 5, é mostrado um esquema de uma tocha utilizada em ICP OES, que consiste em três tubos concêntricos de quartzo com entradas independentes por onde flui o gás empregado para geração do plasma e outras finalidades. Na parte externa da tocha, o argônio é introduzido tangencialmente às paredes do tubo que variam de 8 a 20 L.min⁻¹ com o objetivo de resfriar as paredes internas do tubo central e centralizar o plasma radialmente. Na seção intermediária é introduzido o gás auxiliar, com vazões entre 0,1 e 1,5 L.min⁻¹, que tem a função de evitar o processo de fusão da tocha. Na parte central da tocha o aerossol da amostra é transportado por arraste com o gás de nebulização, a uma vazão de aproximadamente 1,0 L.min⁻¹. Em torno da tocha encontra-se a bobina de indução. A temperatura do plasma pode chegar a 10000K, garantindo que a maioria dos elementos presentes seja atomizada e/ou ionizada completamente [37,38,39].

A Figura 5 mostra um esquema de uma tocha utilizada no ICP OES.

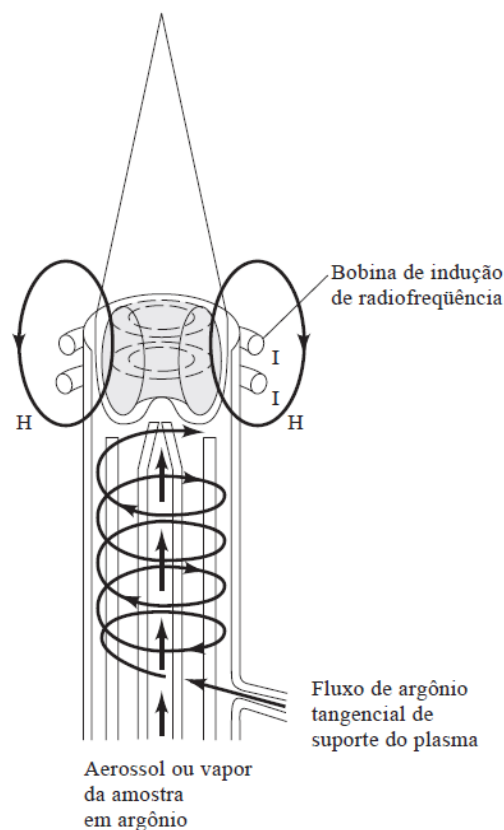


Figura 5. Esquema de uma tocha utilizada no ICP OES [38].

A etapa de introdução da amostra é uma das mais importantes na análise por ICP OES, pois determina a exatidão, a precisão e o limite de detecção (LD) das medidas, tendo em vista que deve ser transferida uma porção reprodutível e representativa da amostra para o plasma. O sistema mais comum de introdução de amostras líquidas no plasma é formado por uma bomba peristáltica, o nebulizador e a câmara de nebulização. O nebulizador converte a amostra líquida em pequenos aerossóis e separa as gotas transportando apenas as mais finas até o plasma, as gotículas com tamanho médio maior do que 10 a 20 μm são descartadas através do dreno. Geralmente somente uma pequena fração (da ordem de 2 a 5%) da amostra atinge o plasma [39].

As amostras são transportadas de forma contínua até o plasma por meio do gás de nebulização, através de um tubo central da tocha, elas são dissolvidas no plasma à alta temperatura, removendo o solvente da amostra, resultando em partículas de sais microscópicas. A vaporização das partículas sólidas após a dissolvidação é a próxima etapa envolvida no processo de emissão. A dissociação dos compostos em átomos livres dá-se em uma região do

plasma onde o elemento M, no estado fundamental, está apto para sofrer excitação ou ionização. Estes processos não são facilmente compreendidos, mas acredita-se que a maioria das excitações e ionizações no ICP resulta de colisões de átomos do analito com elétrons energéticos. No estágio final há a emissão de radiação, a qual é detectada pelo detector do instrumento.

Na Figura 6 mostra uma representação dos processos que ocorrem com a solução da amostra no plasma.

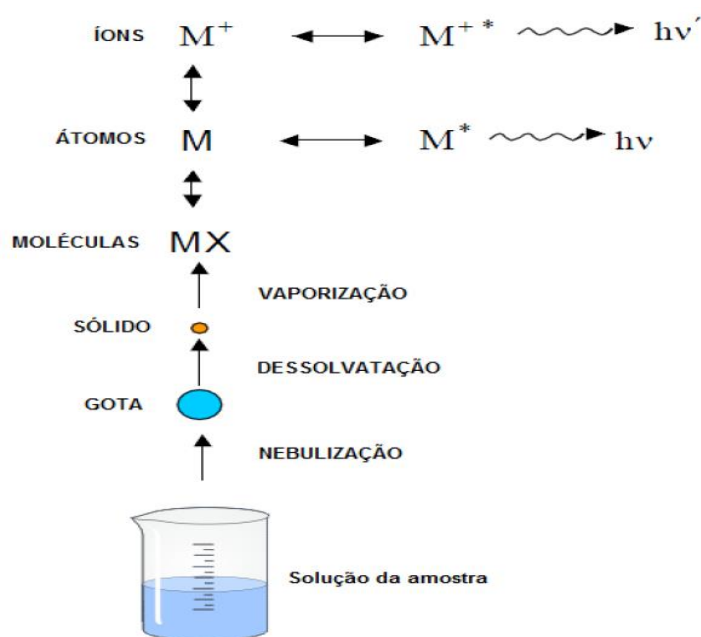


Figura 6. Representação dos processos que ocorrem com a solução da amostra no plasma [39].

As interferências em ICP OES podem ser espectrais e não espectrais. As interferências espectrais são uma das principais causas de erros nas medições por ICP OES, e estão diretamente relacionadas com o poder de resolução do monocromador do espectrômetro, tornando menores quanto melhor for à resolução do equipamento. Ocorre quando outras espécies presentes apresentam linhas espectrais próximas ou coincidentes com a do elemento a ser determinado. Uma das alternativas para a correção ou eliminação das interferências espectrais é a seleção de uma linha alternativa do analito de interesse que não sofra interferência [37].

As interferências não espectrais são aquelas que afetam o sinal da amostra diferentemente dos padrões de calibração, sendo originadas por meio de mudanças nas propriedades físicas da solução da amostra (viscosidade,

densidade e tensão superficial). Alterando a forma de transferência da amostra para o plasma, a temperatura, ou o número de elétrons no plasma. Estas interferências aumentando ou diminuindo o sinal do analito por supressão, alterações das condições de nebulização e de excitação. Sendo assim, podem ser classificadas como interferências de transporte de amostra, de supressão do sinal ou por ionização. O uso de padrão interno (PI), correção de matriz ou de calibração por adição de padrão podem ser alternativas para corrigir ou minimizar os efeitos das interferências não espectrais [37,39,40].

1.4 A técnica de ICP-MS

A técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) foi introduzida comercialmente em 1983, sendo adotada inicialmente nos laboratórios de análises geoquímicas devido a sua capacidade superior de detecção, especialmente para os elementos de terras raras. Esta técnica tem algumas vantagens em relação ao ICP OES, como a maior capacidade de detecção com o consumo similar da amostra [41].

Utiliza-se como fonte de ionização um plasma de argônio de energia alta (até 1,5 kW), e como detector, um espectrômetro de massa de alta ou baixa resolução (setores magnético e elétrico, ou quadrupolo). Podem ser determinados cerca de 90% dos elementos da tabela periódica, com limite de detecção na ordem de 0,001 a 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ [42,43].

Na Figura 7, podemos observar o esquema de funcionamento de um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado, o qual possui um grande número de compartimentos.

O sistema de introdução de amostra consiste de uma bomba peristáltica, um nebulizador e uma câmara de spray. Outro compartimento é a tocha de ICP que gera o plasma no qual ocorre a conversão das moléculas ou átomos em íons. A interface é a região onde os íons da amostra são extraídos do canal central de plasma e separados dos íons brutos por pratos de fenda cônica resfriados com fendas de 1/0.8 mm na interface de vácuo [44].

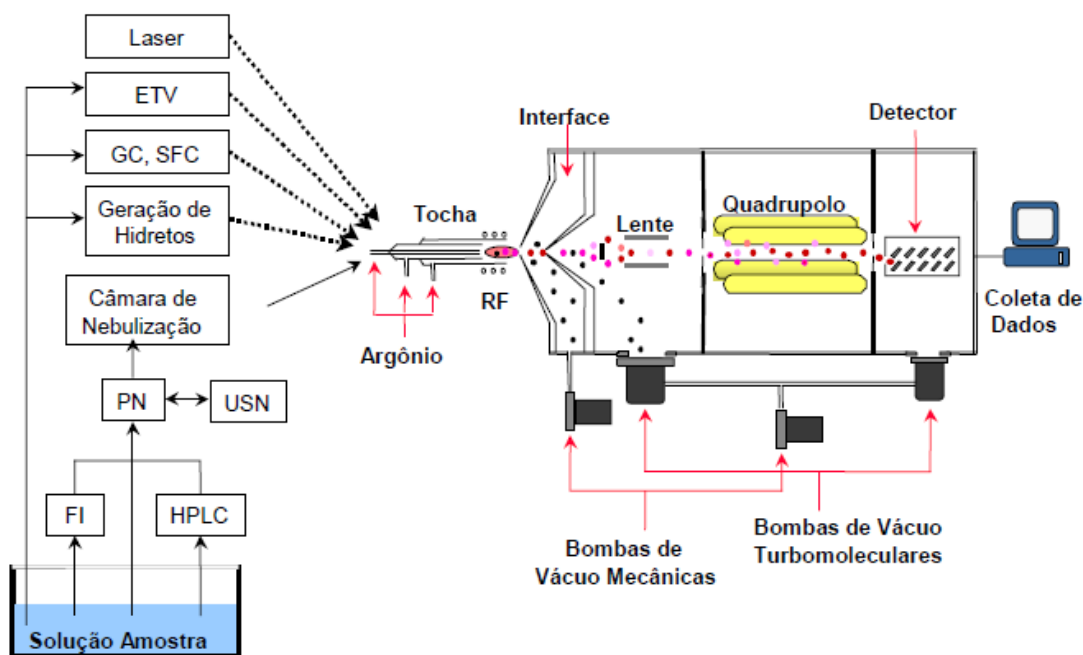


Figura 7. Esquema de um instrumento de ICP-MS e sistemas de introdução da amostra no plasma. As linhas pontilhadas representam a amostra introduzida na forma de vapor e a linha cheia na forma de aerossol.

Possui também um sistema de vácuo, um quadrupolo e um detector. O quadrupolo de alta frequência age como um filtro de massa para ordenar íons por seu raio “massa-carga” (m/e). Depois de passar o filtro de massa, os íons são detectados tanto pela medida direta no coletor de íons, quanto pela geração de elétrons secundários, a partir dos íons, que são propagadas no multiplicador. Juntos ambos os métodos cobrem uma faixa de intensidade de poucos íons/s a 10^{12} íons/s [41,42].

Outra vantagem do uso do ICP-MS é a velocidade de análise. O analisador de massa quadrupolo é capaz de escanear o espectro de massa rapidamente. Um espectro de massa dos dados utilizados pode ser adquirido em poucos segundos. A estabilidade da massa também é uma vantagem, pois como não existem campos magnéticos no ICP-MS quadrupolo, somente é capaz de mover de massa a massa com um grau de precisão muito alto [41,42,44].

Existem dois tipos de interferências em ICP-MS, os espectrais e os não espectrais. As não espectrais podem ser identificadas através de uma mudança na inclinação da curva analítica, pela presença da matriz. As interferências de transporte são as mais importantes, causadas por mudanças nas propriedades físico-químicas da amostra (mudança de viscosidade, densidade, tensão

superficial), devido à presença de sais dissolvidos ou reagentes que influenciam na taxa de introdução do analito no plasma [41-44]. Estes efeitos podem ser minimizados ou eliminados através de diferentes estratégias como: equiparação de matriz, onde prepara-se soluções padrão com composição mais similar possível a da matriz da amostra, para amostras com matriz constante ou semelhante. A diluição da amostra com altos teores de sólidos dissolvidos também é uma estratégia. O uso de padrões internos para a correção da supressão de flutuação de sinal, e a técnica de adição padrão do analito, onde efetua-se a adição de concentrações conhecidas dos elementos a serem determinados na solução da amostra [42].

As interferências espectrais são causadas por íons atômicos ou moleculares que apresentem a mesma massa nominal no analito, resultando em maiores contagens e um maior sinal para a razão m/z do analito de interesse [42].

1.5 Quimiometria

Devido as grandes quantidades de informações que podem ser obtidas através das análises dos compostos inorgânicos na cocaína de rua, torna-se necessário utilizar ferramentas estatísticas para auxiliar na interpretação dos resultados [20].

A necessidade do uso de técnicas complexas de tratamento de dados vem aumentando na química analítica devido a crescente sofisticação das técnicas instrumentais. Uma técnica que vem sendo muito aplicada é a análise multivariada, que foi introduzida há algumas décadas no tratamento de dados químicos e vem ganhando popularidade, dando origem a uma nova disciplina denominada quimiometria. Os métodos multivariados consideram a correlação entre variáveis analisadas concomitantemente, permitindo assim, a extração de uma grande quantidade de informações, muitas vezes impossível quando se analisa cada variável individualmente [20].

Três ferramentas da análise multivariada que podem auxiliar grandemente nas correlações dos componentes dos adulterantes, diluentes e amostra de cocaína de rua são a Análise Hierárquica de Cluster (HCA), o Coeficiente de Correlação de Pearson (r) e o Boxplot [20-25].

A HCA é um processo hierárquico, em que a cada passo a matriz hierárquica de dados é diminuída em uma dimensão, através de uma reunião de pares semelhantes, até a reunião de todos os pontos em um único grupo. A HCA tem como objetivo exibir os dados em um espaço bidimensional de maneira a enfatizar os seus grupamentos e padrões naturais. Os resultados são apresentados na forma de dendogramas, os quais agrupam amostras em função de sua similaridade. A distância euclidiana e a técnica de conexão baseada na distância do vizinho mais próximo são as metodologias mais utilizadas para o cálculo da similaridade [20,21].

O Coeficiente de Correlação de Pearson (r) ou coeficiente de correlação, mede o grau de correlação linear entre duas variáveis quantitativas. É um índice adimensional com valores situados entre $+1,0$ e $-1,0$, que reflete a intensidade de uma relação linear entre os dois conjuntos de dados. Os coeficientes positivos indicam uma correlação direta enquanto que os coeficientes negativos indicam uma correlação inversa [23]. Valores dos coeficientes próximos a $+1$ ou -1 indicam que existem fortes correlações entre os elementos. Portanto, o coeficiente de correlação de Pearson pode ser aplicado para avaliar a semelhanças entre as amostras [20].

A análise por Boxplot é utilizada para avaliar a existência de valores fora extremamente altos ou baixos (outliers). A existência de outliers pode tanto indicar dados incorretos como dados válidos que necessitam de uma atenção especial, dependendo da análise é possível que justamente os outliers sejam os pontos de interesse. Para se efetuar a construção de um Boxplot são necessários alguns poucos dados: Primeiro Quartil, Mediana (ou Segundo Quartil), o Terceiro Quartil e o Intervalo Interquartil. Os quartis são estatísticas que dividem os seus dados ordenados em quatro conjuntos com a mesma quantidade de dados [24]. Sendo assim gráfico de Boxplot pode ser interpretado da seguinte forma: a caixa (box) propriamente contém a metade 50% dos dados, o limite superior da caixa indica o percentil de 75% dos dados e o limite inferior da caixa indica o percentil de 25%; a distância entre esses dois quartis é conhecida como interquartil; a linha na caixa indica o valor de mediana dos dados, se esta linha mediana dentro da caixa não é equidistante dos extremos, podemos dizer então que os dados são assimétricos; os extremos do gráfico indicam os valores mínimo e máximo, a menos que valores outliers estejam

presentes, nesse caso o gráfico se estende ao máximo de 1.5 vezes da distância interquartil; por último os pontos fora do gráfico são então outliers ou suspeitos de serem outliers [24].

Podemos citar que as vantagens da análise por Boxplot é devido demonstrar graficamente a posição central dos dados (mediana) e a tendência, além de promover algum indicativo de simetria ou assimetria dos dados. Ao contrário de muitas outras formas de apresentar os dados, o Boxplot mostra os outliers e utilizando-se do Boxplot para cada variável categórica, lado a lado no mesmo gráfico, pode-se facilmente comparar os dados [24].

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Adequar e verificar procedimentos para avaliar a composição inorgânica de amostras de cocaína de rua apreendidas no estado do Espírito Santo utilizando a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), buscando evidenciar características comuns e discrepantes entre as diferentes amostras.

2.1.1 Objetivos específicos

- Otimizar um procedimento para determinação de Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Mg e Zn por ICP OES em amostras de cocaína de rua apreendidas.
- Verificar o procedimento para determinação de Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Mg e Zn por ICP OES em amostras de cocaína de rua apreendidas.
- Adequar um procedimento para determinação de Mo, Co, Pb e P por ICP-MS em amostras de cocaína de rua apreendidas.
- Verificar o procedimento para determinação de Mo, Co, Pb e P por ICP-MS em amostras de cocaína de rua apreendidas.
- Analisar amostras de cocaína de rua apreendidas em diferentes regiões do Estado do Espírito Santo.
- Agrupar os resultados obtidos por meio da Quimiometria.
- Buscar correlação da constituição inorgânica com o tipo do refino.
- Buscar correlação da constituição inorgânica com o tipo da diluição/adulteração.
- Buscar identificar as rotas de distribuição das drogas apreendidas no Estado do Espírito Santo.
- Gerar dados significativos que contribuam para as autoridades competentes no combate do tráfico e de produção das drogas.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Reagentes

O HNO₃ P.A. (Vetec, Brasil) utilizado na diluição das amostras, na preparação das curvas de calibração e nas fortificações foi destilado para purificação em um Subboiling Destillacid BSB-939-IR da Berghof. Para a preparação das amostras e soluções foi utilizada água ultrapura obtida por sistema PURELAB Ultra Mk 2 (ELGA, Reino Unido) que utiliza a troca de íons na purificação apresentando resistividade de 18 MΩ.cm a 25°C. As soluções de calibração foram preparadas por diluições apropriado de soluções padrões multielementar PlasmaCAL QC Standard 3 140-102-051 (SCP SCIENCE, Canadá) e padrões monoelementar de Al, Ir, Y e Sc (SCP SCIENCE, Canadá) e P (SpecSol, Brasil).

Todos os materiais utilizados no estudo passaram por lavagem com água e banho próprio para descontaminação por 48 horas utilizando Extran MA 02 Neutro (Merck, Darmstadt, Alemanha), processo padrão do Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA) do LabPetro. Depois desse procedimento o material foi lavado com água deionizada e colocado em banho ácido (HNO₃ 20% v/v) por no mínimo 24 horas. Após esse período os materiais foram lavados com água ultra pura, seco e armazenados em local isento de metal para evitar que haja contaminação, que será avaliada pelo controle do branco.

Foi usado Argônio (99,9992 %, Air Products, São Paulo, Brasil) como gás de plasma, gás de nebulização e gás auxiliar. Nitrogênio (99,99%, Air Products, São Paulo, Brasil) foi usado como shear gás e Nitrogênio (99,9992%, Air Products, São Paulo, Brasil) como gás de purga.

3.2 Instrumentação

Os procedimentos de pesagem foram realizados utilizando uma balança analítica ED224S (Tecnologia de pesagem Sartorius, Goettingen, Alemanha) com uma precisão de ± 0,0001g.

Para as etapas de preparo e pré-tratamento das amostras, foram usados

um banho ultrassônico (Ultracleaner 1400 A, Unique), um centrifugador (Microprocessado, Quimis) e um forno de Micro-ondas (Multiwave 3000, rotor 16MF100/HF100, Anton Paar, Austria).

As amostras foram analisadas por ICP OES Optima 7000 (Perkin Elmer, EUA) e por ICP-MS Nexion 300D (Perkin Elmer, EUA).

Em relação ao ICP OES as linhas de emissão utilizadas foram escolhidas com base em literatura [8] ou considerando a maior sensibilidade e a ausência de interferências: Cu(I), 327,393nm; Zn(II), 213,857nm, Al(I), 396,153nm; Ca(II), 422, 673nm; Fe(II), 259,939nm; Mn(II), 257,610nm; e Mg(II), 279,077. Os símbolos (I) e (II) indicam linha de emissão atômica e iônica respectivamente.

Na Tabela 1 estão listadas as condições utilizadas para análise das amostras por ICP OES.

Tabela 1. Condições de operação do ICP OES

Potência do plasma	1357 W
Fluxo do gás do plasma	15 L.min ⁻¹
Fluxo do gás auxiliar	0,2 L.min ⁻¹
Fluxo do gás de nebulização	0,55 mL.min ⁻¹
Purga do nitrogênio	1,5 mL.min ⁻¹
Nebulizador	Gemcone
Câmara de nebulização	Ciclônica
Replicadas	3
Injetor	0,8 mm
Tocha	1 slott
Taxa de aspiração	1,54 mL.min ⁻¹

Para as determinações por ICP-MS, os isótopos apresentados em literatura que apresentam maior abundância e a menor interferência foram selecionados: Co⁵⁹, Pb²⁰⁸, Mo⁹⁵ e P³¹. As análises foram realizadas com condições operacionais com base na literatura [45-48] (Tabela 2).

Tabela 2. Condições de operação do ICP-MS

Fluxo do gás nebulizador / L.min⁻¹	1,02
Argonio fluxo do gás auxiliar / L.min⁻¹	1,20
Argonio fluxo do gás do plasma / L.min⁻¹	16
Tensão Lens / V	6
Radiofrequência ICP / W	1550
Tensão fase Analog / V	- 1625
Tensão fase Pulso / V	950,00
Sampler cone	Ni
Skimmer cone	Ni
Nebulizador	Meinhard concentric
Taxa de aspiração	0,7 mL.min ⁻¹
Modo	Peak hopping

3.3 Amostras

Através do acordo de cooperação N^o 1007/2012 da UFES com a Polícia Civil do Estado do Espírito Santo, 52 amostras de cocaína de rua foram cedidas para este estudo. As amostras foram apreendidas entre março e agosto de 2014 em vinte municípios ao longo de três regiões geográficas do Estado do Espírito Santo.

O Estado do Espírito Santo se encontra localizado na região de maior desenvolvimento econômico do Brasil, a sudeste, junto a São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais. O Estado possui uma população estimada de 3,9 milhões de habitantes (IBGE, 2014) [49] distribuídos em 78 municípios, em uma área total de 46.077 km². Sua capital é Vitória.

As regiões geográficas foram divididas conforme observado na Figura 8. A região 1, denominada região Metropolitana, na qual se situa a capital Vitória, é a região mais populosa e desenvolvida do estado; 18 amostras utilizadas neste estudo foram apreendidas nessa região. A região 2, denominada região Norte, faz divisa com os Estados de Minas Gerais e Bahia, e se distingue por contar com um polo têxtil e grande desenvolvimento devido a investimentos da iniciativa privada (construção de estaleiros e montadoras de veículos); 16 amostras utilizadas neste estudo foram apreendidas nessa região. A região 3, denominada região Sul, é limítrofe aos Estados de Minas Gerais e Rio de Janeiro, se destacando pela exportação de mármore e granito, com grandes investimentos privados (instalação de portos) e também por ser de grande atração turística; 18

amostras utilizadas neste estudo foram apreendidas nessa região.

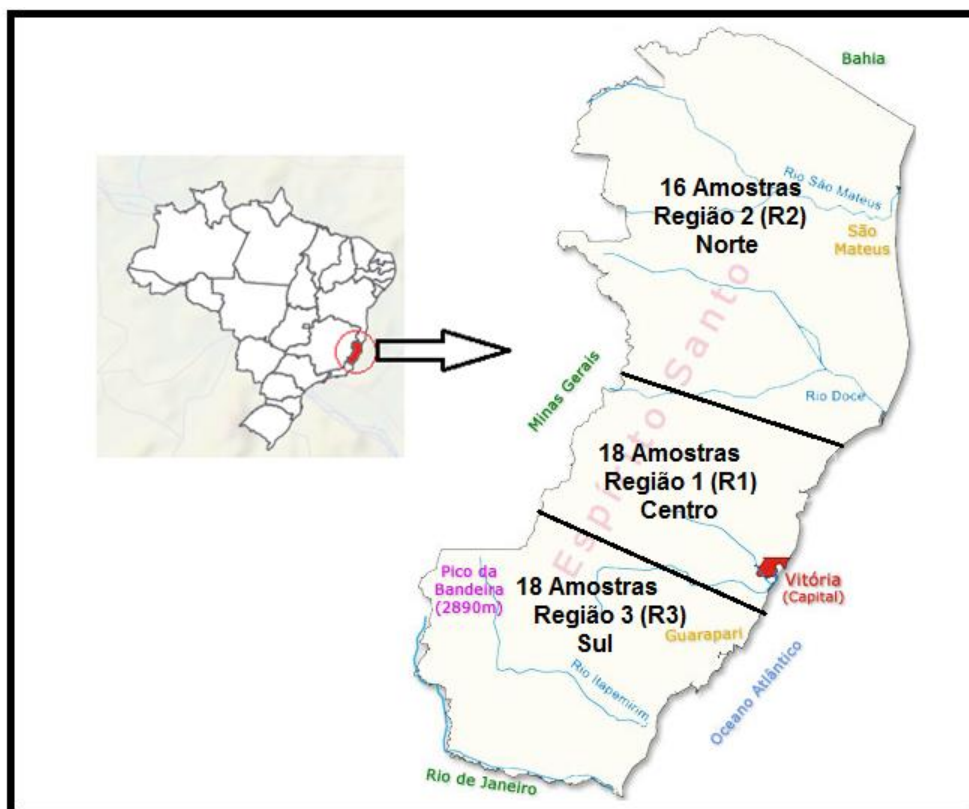


Figura 8. Distribuição das zonas de apreensão de cocaína de rua no Estado do Espírito Santo – Brasil . Adaptado [49,50].

3.4 Procedimento de preparo das amostras

As amostras de cocaína foram digeridas utilizando radiação por micro-ondas em sistema fechado com tubos de teflon PFA. Aproximadamente 0,100 g da amostra foi pesada no frasco, adicionando 6,0 mL ácido nítrico 5% v/v e submetendo ao programa de aquecimento (Tabela 3). Após digestão, a solução foi transferida para tubo de polipropileno e diluída para 15,0 mL com água ultrapura.

Tabela 3. Condições de operação do forno de micro-ondas

Parâmetros	Temperatura (°C)	Potência (w)	Tempo (min)	Rampa de aquecimento
Etapa 1	130	600	10	5
Etapa 2	180	600	10	5
Etapa 3		Resfriamento		

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparo das amostras

O estudo foi iniciado testando a diluição de uma amostra aleatória de cocaína em 200 vezes, pesando aproximadamente 0,500g da amostra e diluindo para 100,0 mL com ácido nítrico 10% v/v [9,10]. Observou-se solubilização completa desta amostra.

Após a diluição foram realizadas as determinações dos elementos em estudo no ICP OES utilizando as configurações básicas do equipamento (Tabela 4). Verificou-se que nestas condições de diluição, acidez e configuração instrumental a maioria dos elementos não foram detectados.

A Tabela 4 apresenta as condições básicas de operação do ICP OES.

Tabela 4. Condições básicas do ICP OES

Potência do plasma	1300 W
Fluxo do gás do plasma	15 L.min ⁻¹
Fluxo do gás auxiliar	0,2 L.min ⁻¹
Fluxo do gás de nebulização	0,80 mL.min ⁻¹
Purga do nitrogênio	1,5 mL.min ⁻¹
Nebulizador	Gemcone
Câmara de nebulização	Ciclônica
Replicadas	3
Injetor	0,8 mm
Tocha	1 Slott
Taxa de aspiração	1,0 mL.min ⁻¹

Com isso, buscou-se utilizar um ácido mais diluído, 2% v/v, e testou-se diferentes diluições: 20, 50 e 100X. Foi preparado também padrões multielementares de 50 e 500 ng.mL⁻¹ contendo os elementos em estudo que apresentaram menor concentração (Co, Cu, Mo, Pb e Zn) para poder relacionar as intensidades dos elementos e estimar a faixa de concentração de cada elemento na amostra. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Pode-se observar (Tabela 5) que não foi possível detectar o Mo mesmo utilizando a menor diluição da amostra (20 vezes). Para Co e Pb, as baixas intensidades nas diluições maiores sugere que, caso a quantidade de amostra permita, a diluição de 20 vezes seria a mais recomendada, abrangendo um número maior de elementos quantificáveis. Porém, devido restrição de massa,

foi escolhido se trabalhar com a diluição de 50 vezes.

Tabela 5. Resultado do teste de diluição da amostra de cocaína de rua

Elementos	Intensidade (cps)				
	Padrão 50 ng.mL ⁻¹	Padrão 500 ng.mL ⁻¹	Diluição coca 100X	Diluição coca 50X	Diluição coca 20X
Co	18738,7	173705,2	399,0	509,8	1182,0
Cu	23794,7	216097,1	11380,1	9608,6	16838,1
Mo	3946,3	37858,8	-116,2	-568,1	-1707,7
Pb	2244,4	20353,5	412,6	803,6	1478,4
Zn	28350,7	256061,2	3136,5	7564,1	19619,6

Desta forma, onze amostras apreendidas em diferentes regiões do Estado foram diluídas, pesando aproximadamente 0,200 g de amostra e adicionando ácido nítrico 2% v/v até 10,0 mL. Porém, foi observado que várias amostras de cocaína não sofreram solubilização completa. Por esse motivo, modificou-se o procedimento de diluição conforme Magalhães [9,10], para a determinação dos constituintes inorgânicos: 100,0 mg de cada amostra foram solubilizados em 10,00 mL de água e deixados em banho ultrassom por 5 min; 5,0 mL do sobrenadante foram acidificados com 1,0 mL de ácido nítrico concentrado e diluídos para 10,00 mL com água e encaminhados para a análise por ICP-OES.

Embora a solubilização tenha sido um pouco maior que a diluição direta com HNO₃ 2% v/v, observou-se que ainda não ocorreu a solubilização total de algumas amostras, precisando passar por uma centrifugação para a retirada do sobrenadante (8 minutos com rotação de 3000 rpm) e posterior análise por ICP OES. Vale ressaltar que para algumas amostras a retirada do sobrenadante tornou-se difícil devido à alta carga orgânica presente, deixando as soluções com um aspecto oleoso, indicando que este procedimento de preparo de amostra não é adequado para amostras com alto teor de orgânicos.

Com o intuito de verificar se este procedimento é adequado à análise dos elementos em interesse, as amostras foram pesadas em duplicata e cada replicata foi fortificada adicionando padrão multielementar, que contém os elementos em estudo, na concentração final 50 ng.mL⁻¹, para realizar teste de recuperação.

Conforme a Tabela 6, as amostras R3-J e R3-M foram as que

apresentaram piores valores de recuperação. Isso pode ser explicado devido à dificuldade da diluição no preparo da amostra, visto que estas amostras apresentaram o pior resultado de solubilização. Nenhuma amostra apresentou uma boa recuperação para os elementos Cu e Pb. Para Mo e Zn, os fatores de recuperação foram melhores, porém com vários valores fora da faixa aceitável (80-110%) [51]. Assim, em geral, as amostras não apresentaram boas recuperações, necessitando de uma nova metodologia de preparo de amostra ou uma otimização do procedimento de análise.

Tabela 6. Teste de recuperação de analito em amostras de cocaína de rua

Amostra	Recuperação %			
	Cu	Mo	Pb	Zn
R1-b	145,1	129,3	48,8	119,4
R1-e	130,4	104,0	130,1	105,0
R1-g	136,5	121,2	-7,9	93,5
R2-b	179,0	150,1	146,8	139,4
R2-c	128,8	113,4	40,7	104,5
R2-h	151,8	121,1	35,0	112,0
R2-k	124,0	98,0	174,8	103,5
R2-l	144,7	123,0	86,3	109,2
R3-d	152,6	125,7	146,7	118,0
R3-j	-117,5	-93,0	-150,9	-179,2
R3-m	339,8	376,9	358,0	376,5

Devido não se obter bons resultados de recuperação principalmente nas amostras que não se solubilizaram totalmente, novos testes de preparo de amostra foram realizados, variando a acidez da solução e a quantidade da amostra utilizada.

Assim, foi estudado procedimentos de diluição e digestão da amostra variando massa da amostra (0,050g, 0,100g, 0,200g e 0,500g) e concentração da solução de HNO₃ (5%, 10%, 30%, 40% e 50% v/v).

Visto que o volume mínimo indicado para a utilização da digestão com radiação por micro-ondas no equipamento utilizado é de 6 mL, este foi o volume da solução de HNO₃ inicial adotado para testar a diluição e digestão das diferentes massas das amostras, com posterior diluição para 15 mL com água purificada.

Para o preparo das amostras utilizando diluição direta verificou-se que para uma parte das amostras não houve solubilização completa, independente da concentração de ácido e da massa da amostra utilizada.

Assim, estudou-se o preparo das amostras através da digestão com a utilização da radiação por micro-ondas. Foram testadas diferentes amostras de cocaína, um *blend* com as amostras que não se solubilizaram totalmente no teste anterior e uma amostra sintética contendo cocaína padrão, fenacetina, cafeína anidra, benzocaína, procaína, lidocaína base e polvilho antisséptico.

Observou-se que para a amostra sintética de cocaína adulterada não foi obtida digestão total da amostra independente da concentração de ácido e da massa da amostra utilizada. Em alguns casos a amostra ficou com um aspecto oleoso apresentando um resíduo amarelado no fundo (Figura 9a e 9b) e em outros casos a solução escureceu apresentando um resíduo preto incrustado no frasco (Figura 9c). Este resultado pode ser explicado devido à alta carga orgânica presente na amostra causado pelos adulterantes orgânicos (fenacetina, cafeína anidra, benzocaína, procaína e lidocaína base) adicionados na cocaína padrão.

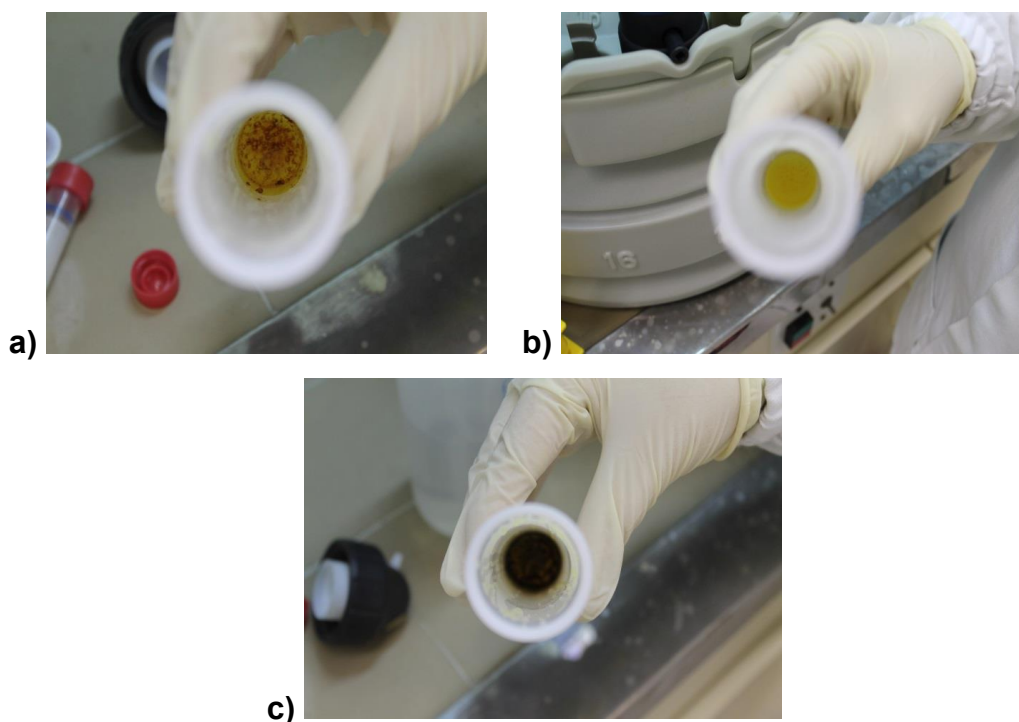


Figura 9. Resultado do teste de digestão via micro-ondas com amostra sintética de cocaína adulterada

Observou-se para o *blend* das amostras de cocaína que o teste utilizando

massas até 0,100 g resultou em digestão total com todas as concentrações de HNO_3 (Figura 10). Porém, para a massa de 0,200g obteve-se digestão completa somente em alta acidez (HNO_3 40 e 50% v/v) e para 500 g de amostra não foi obtida digestão completa.



Figura 10. Resultado do teste de digestão via micro-ondas com o *blend* das amostras de cocaína de rua apreendidas em 2012

Com isso, pode-se sugerir que a adulteração realizada na cocaína sintética não é semelhante à adulteração realizada nas amostras de cocaína apreendidas no Espírito Santo. Como já dito anteriormente a adulteração realizada no laboratório foi feita adicionando grande quantidade de adulterantes orgânicos como a fenacetina, cafeína anidra, benzocaína, procaína e lidocaína base. Já na cocaína apreendida, provavelmente, são utilizados diluentes mais barato e de mais fácil acesso, como talco, aumentando o volume da cocaína com menor custo e, conseqüentemente, aumentando o lucro do traficante.

Para as diferentes amostras, foi verificado que a utilização de 6 mL de HNO_3 5% v/v já se mostrou eficiente para a digestão total, independente da massa utilizada. Logo, esta concentração foi adotada e não houve a necessidade de utilizar uma acidez maior, o que poderia acarretar em interferências durante a quantificação dos elementos por ICP OES.

Devido à quantidade limitada da amostra decidiu-se trabalhar com uma massa de 0,1 g, visto que a diluição ou digestão de 0,05g de cocaína nos fornecerá uma solução muito diluída com baixas concentrações de alguns analitos em estudo.

Com o intuito de verificar se os diferentes procedimentos de preparo de amostra e a acidez final interferem na quantificação dos analitos estudados,

realizou-se análises por ICP OES de uma amostra de alta pureza preparada por diluição direta e digestão. A Tabela 7 apresenta o resultado do teste das intensidades para os elementos Co, Cu, Mo, Pb e Zn, com acidez final de HNO₃ 2% ou 4% v/v.

Tabela 7. Intensidades para os elementos Co, Cu, Mo, Pb e Zn, utilizando diluição ou digestão da amostra, com acidez final de 2% ou 4% v/v de HNO₃

Elemento	Intensidade (cps)			
	Diluição – 2% HNO ₃	Digestão – 2% HNO ₃	Diluição – 4% HNO ₃	Digestão – 4% HNO ₃
Co	1457,9	1511,3	745,9	-662,5
Cu	7103,8	6818,0	5533,2	5748,9
Mo	168,2	232,4	392,8	165,8
Pb	686,9	836,4	542,0	492,5
Zn	79060,5	85116,0	62596,9	81491,5

Pode-se observar (Tabela 7) que as amostras preparadas por diluição direta ou digeridas por micro-ondas, com acidez final de HNO₃ 2% v/v, apresentaram valores de intensidade bem próximos para os elementos analisados, indicando que os tipos de preparo de amostra estudados (diluição ou digestão) não apresentaram interferências significativas na análise por ICP OES. Porém Verificou-se que a acidez maior (4% v/v) causou uma diminuição dos valores de intensidade em relação a menor acidez e uma diferença entre os dois tipos de preparo de amostra.

Visto que, a maioria das amostras em estudo não apresentaram comportamento semelhante ao da amostra de alta pureza, não sendo completamente solubilizadas pela diluição direta, o procedimento de digestão por radiação de micro-ondas com sistema fechado mostrou-se mais adequado, garantindo a completa solubilização da maioria das amostras, sendo este adotado.

Assim, o preparo de amostra escolhido consistiu em digerir 0,1g de amostra com 6 mL de HNO₃ 5% v/v utilizando radiação por micro-ondas. Todas as soluções foram posteriormente avolumadas para 15,00 mL, resultando uma acidez final de 2 % v/v.

4.2 Otimização das condições de análise

Visto que os testes de recuperação anteriores não apresentaram valores dentro da faixa aceitável, foi realizado, após a escolha do procedimento de preparo da amostra, um planejamento experimental multivariado com o intuito de encontrar uma condição ótima de análise para todos ou para a maioria dos elementos analisados.

Desta forma as condições de análise foram otimizadas por meio de um planejamento composto central, utilizando as seguintes variáveis: taxa de nebulização, taxa de aspiração e potência. A Tabela 8 apresenta os níveis e variáveis estudadas.

O ponto central foi realizado em triplicata para estimar o erro experimental. Para se evitar erros de tendência os experimentos foram realizados de forma aleatória. Então, foram realizados 17 experimentos de forma aleatória.

A tabela 8 apresenta as variáveis e níveis estudados no planejamento composto central para a otimização do procedimento de determinação de Co, Cu, Mo, Pb, Zn, Al, Ca, Fe, Mn, Mg e P.

Tabela 8. Variáveis e níveis estudados no Planejamento composto central para a otimização do procedimento de determinação de Co, Cu, Mo, Pb, Zn, Al, Ca, Fe, Mn, Mg e P por ICP OES

Variável	Níveis				
	-1,68	-1	0	1	1,68
Taxa de nebulização(mL.min ⁻¹)	0,40	0,48	0,60	0,72	0,80
Taxa de aspiração (mL.min ⁻¹)	0,60	0,76	1	1,24	1,4
Potência (W)	1000	1080	1200	1320	1400

Primeiramente os valores de intensidade dos analitos, descontados dos respectivos brancos, foram normalizados devido à discrepância entre cada elemento. Nesse sentido, o maior valor de intensidade obtido para um analito recebeu o valor unitário e às demais intensidades receberam valores proporcionais a esse. Por fim, a variável resposta de cada experimento usado na otimização foi dada pelo somatório de todos os valores previamente normalizados [52]. Após normalização, os dados obtidos na otimização foram tratados com o programa Statistic 10.

Através das respostas obtidas pelo planejamento fatorial foram calculados todos os efeitos e seus erros experimentais. Os efeitos significativos foram analisados com 95% de confiança por meio do erro experimental e o teste-t de Student com 7 graus de liberdade. A Figura 11 apresenta o Diagrama de Pareto com os efeitos significativos das variáveis estudadas. A partir da análise deste gráfico pode-se observar que a taxa de aspiração com comportamento linear foi a única variável significativa. A taxa de nebulização com comportamento quadrático apesar de não se mostrar estatisticamente significativa apresentou um alto efeito.

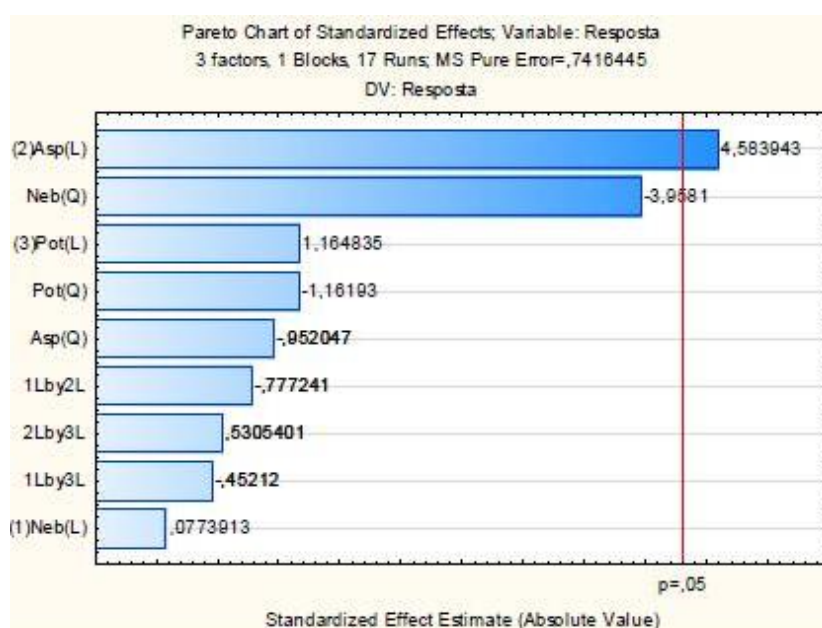


Figura 11. Diagrama de Pareto das variáveis estudadas (taxa de aspiração, taxa de nebulização, potência e suas interações)

Foram construídas curvas de superfície de resposta correlacionando as variáveis com as respostas de intensidade normalizada, que auxiliaram na obtenção dos pontos ótimos de trabalho.

As Figuras 12,13 e 14 apresentam as superfícies de respostas obtidas relacionando a potência e a taxa de nebulização, potência e a taxa de aspiração e, finalmente, a taxa de aspiração e a taxa de nebulização respectivamente. Pode-se perceber que a variação da potência pouco influencia no valor da resposta (Figuras 12 e 14) enquanto que a variação da taxa de aspiração e da nebulização influenciam significativamente no valor da resposta (Figuras 12,13 e 14, ressaltando o que foi observado no Gráfico de Pareto (Figura 11).

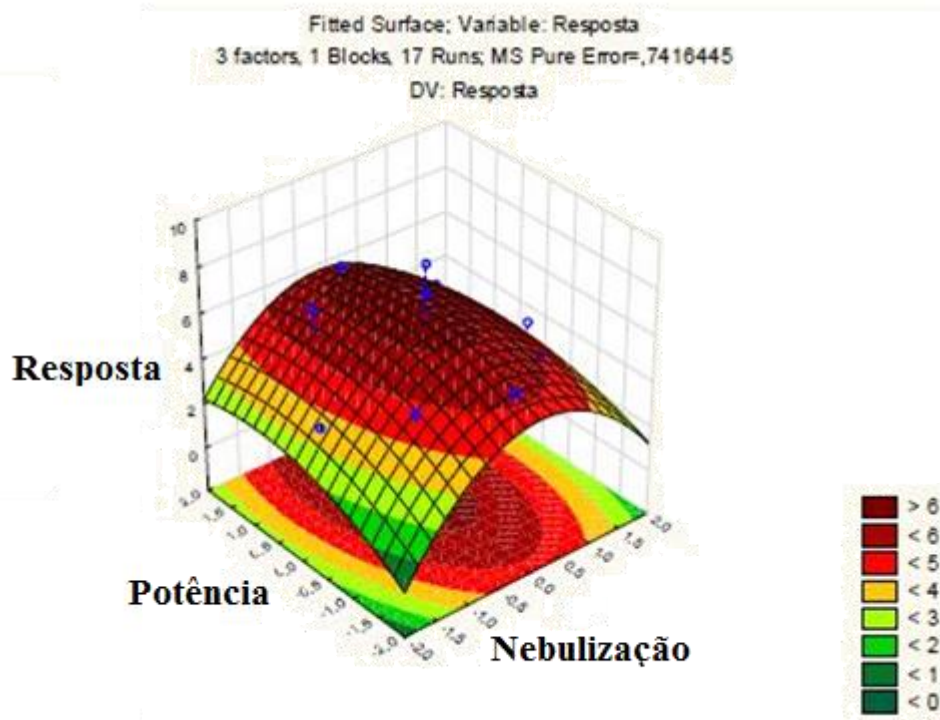


Figura 12. Superfície de resposta: taxa de nebulização x potência x resposta (intensidade normalizada)

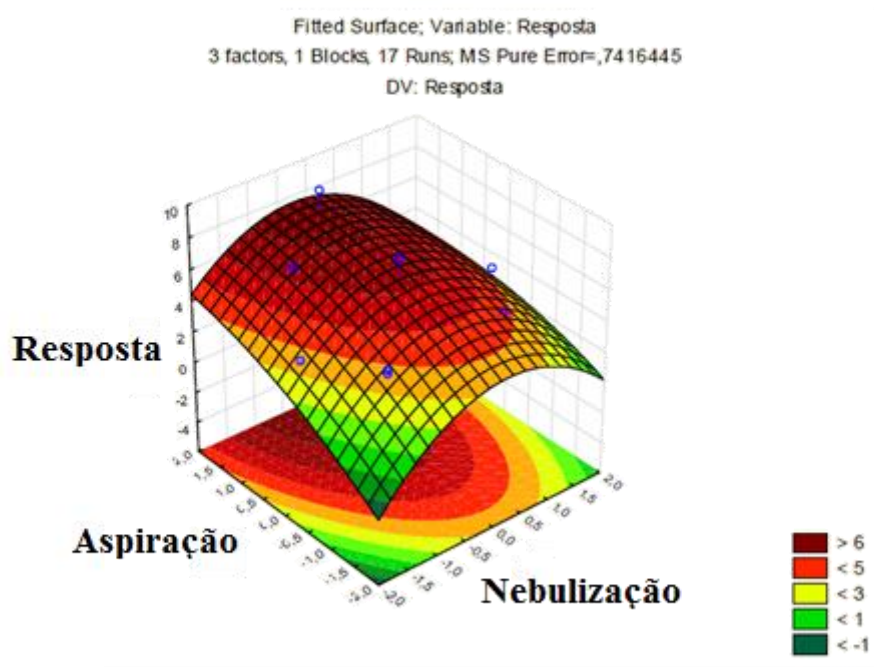


Figura 13. Superfície de resposta: taxa de aspiração x taxa de nebulização x resposta (intensidade normalizada)

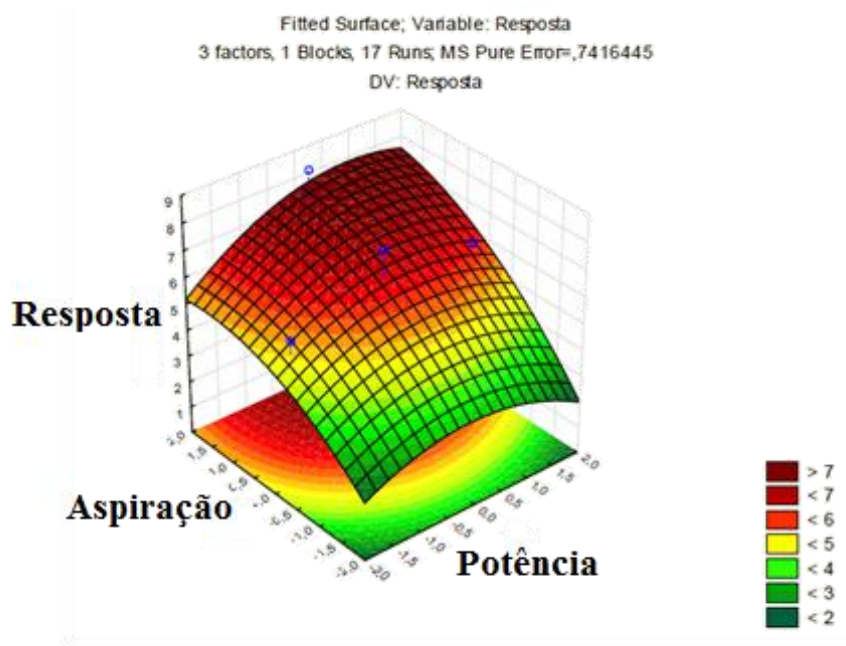


Figura 14. Superfície de resposta: taxa de aspiração x potência x resposta (intensidade normalizada)

Desta forma, foram obtidos o valor ótimo codificado para cada variável e a descodificação foi realizada segundo a equação [43,52]:

$$Xi = \frac{Zi - Z}{\frac{\Delta Z}{2}}$$

onde :

xi = valor codificado

Z = ponto médio

Δz = variação +1/-1

Zi = valor real

obtendo-se então os valores críticos apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores críticos obtidos pela otimização

Valores críticos		
Potência (W)	Taxa de aspiração (mL.min ⁻¹)	Fluxo do gás de nebulização (L.min ⁻¹)
1357	1,54	0,55

4.3 Figuras analíticas de mérito

Com o intuito de verificar se o procedimento otimizado está adequado para realizar as determinações de Al, Ca, Co, Cu, Fe, Mn, Mg, Mo, Pb, P e Zn em amostras de cocaína por ICP OES, foi realizado testes de recuperação, através da adição 100 ng.mL^{-1} dos analitos em 4 amostras de cocaína de rua. Os valores de recuperação obtidos (Tabela 10) ficaram próximos a 100% para a maioria dos elementos estudados com exceção do Ca, sendo que para este elemento somente duas amostras apresentaram teor de recuperação dentro da faixa aceitável (80-110) [49]. Esse resultado pode ser devido aos altos teores de Ca nas amostras, chegando os valores de intensidade próximo a saturação. O alto teor de Ca pode estar relacionado a utilização de óxido de cálcio (cal) na extração das folhas de coca ou de diluentes, tais como gesso, calcário ou pó de mármore [9,10].

A Tabela 10 apresenta os valores de recuperação em porcentagem, obtidos por ICP OES.

Tabela 10. Valores de recuperação (%) obtidos por ICP OES – Adição de 100 ng.mL^{-1}

Analito	Recuperação (%)			
	R2-k	R2-l	R2-j	R3-g
Al	117,44	90,86	95,00	117,19
Ca	95,86	84,86	111,14	185,57
Cu	104,95	93,32	103,56	107,59
Fe	91,41	88,08	99,32	107,32
Mn	94,02	82,68	96,70	103,30
Mg	93,32	71,27	95,84	105,75
Zn	94,92	86,16	94,51	106,11
Co	96,39	83,33	96,81	103,39
Mo	95,49	83,79	90,00	102,91
Pb	95,37	82,24	94,24	105,84
P	91,86	87,38	104,13	108,10

Assim, com base nos valores de recuperação, pode-se afirmar que os procedimentos de preparo de amostra e as condições otimizadas de análise dos elementos em estudo estão adequados para as determinações. Porém, quando algumas amostras foram analisadas foi verificado que os elementos P, Co, Pb e Mo não conseguiram ser quantificados, ficando abaixo do limite de detecção do método.

Desta forma, iniciou-se um estudo utilizando o ICP-MS para as análises, visto que este possui geralmente uma maior sensibilidade. Realizou-se assim um teste de recuperação para os elementos P, Co, Pb e Mo e bons resultados foram obtidos. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Valores de recuperação (%) obtidos por ICP-MS – Adição de 10 ng.mL⁻¹

Analito	Recuperação (%)			
	R2-k	R2-l	R2-j	R3-g
P	91,86	87,38	104,12	108,09
Co	87,85	103,52	108,18	-
Pb	79,41	105,16	108,04	-
Mo	97,22	119,66	103,74	-

Então, adotou-se a determinação de Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Mg e Zn por ICP OES e de Mo, Co, Pb e P por ICP-MS.

Utilizando o procedimento com as condições otimizadas, foram construídas curvas de calibração de Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Mg e Zn por ICP OES e de Mo, Co, Pb e P por ICP-MS. Boa sensibilidade e com ótimos coeficientes de correlação ($R^2 > 0,9992$) foram obtidos (Tabela 12).

Tabela 12. Parâmetros das curvas analíticas de Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Mg e Zn por ICP OES e de Mo, Co, Pb e P por ICP-MS

Analito	Equação da reta	R ²
Al	Y= 97,80X + 391,69	0,9994
Ca	Y= 1084,99X – 1970,90	0,9997
Cu	Y = 564,51X – 1112,80	0,9999
Fe	Y= 438,73X +149,66	0,9996
Mn	Y= 2296,10X -1834,90	1,0000
Mg	Y= 38,10X + 428,17	0,9992
Zn	Y= 250,73X + 321,49	0,9998
Co	Y=11288X-739,07	0,9999
Mo	Y=2357,9X-340,99	0,9997
Pb	Y=10194X-1527,80	0,9996
P	Y=232,84X+1092,40	0,9996

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) do procedimento proposto foram calculados utilizando o BEC (Background Equivalent Concentration) [54,55], e estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Limites de detecção e limites de quantificação obtidos do método e na amostra para Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Mg e Zn por ICP OES e para Mo, Co, Pb e P por ICP-MS

Analito	Método		Amostra	
	LD (ng.mL ⁻¹)	LQ (ng.mL ⁻¹)	LD (ng.g ⁻¹)	LQ (ng.g ⁻¹)
Al	0,18	0,62	27,7	92,4
Ca	5,3	17,6	794,3	2647,6
Cu	0,25	0,84	37,6	125,5
Fe	0,87	2,9	130,3	434,5
Mn	0,21	0,71	32,1	106,9
Mg	3,4	11,4	512,6	1708,5
Zn	1,7	5,8	260,9	869,7
Co	0,0016	0,0054	0,24	0,80
Mo	0,12	0,40	17,9	59,6
Pb	0,050	0,17	7,6	25,2
P	0,42	1,4	62,8	209,3

Assim, os parâmetros das curvas analíticas e os limites de detecção e quantificação se mostraram satisfatórios para a determinação dos constituintes inorgânicos em amostras de cocaína de rua do Estado do Espírito Santo. Foi verificado que os limites de detecção e quantificação obtidos ficaram inferiores ao da literatura [9,10].

4.4 Determinação de Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Mg e Zn por ICP OES e Mo, Co, Pb e P por ICP-MS em amostras de cocaína de rua apreendidas

Utilizando os procedimentos propostos, 52 amostras de cocaína de rua apreendidas no Estado do Espírito Santo foram analisadas. Os resultados das concentrações estão apresentados na Tabela 14. Foram observadas grandes variações nas concentrações dos elementos estudados, especialmente para os elementos Ca, Al, Fe, Mg e P.

As concentrações de Al, Ca, Fe e Mg se mostraram bastante elevadas em relação aos outros elementos analisados (Tabela 14), indicando um alto uso de diluentes como gesso, pó de mármore, calcário, cimento branco e giz para aumento de volume da droga [9,10,19], para gerar uma maior lucratividade para o mercado ilícito.

As concentrações de Al variaram de 0,45 µg.g⁻¹ a 3934,3 µg.g⁻¹ (Tabela 14), sendo que 14 amostras apresentaram concentrações muito elevadas deste elemento. Isto pode estar relacionado a diluentes como gesso, pó de mármore,

calcário, cimento branco e giz.

As concentrações de Ca variaram de 19,9 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ até a saturação, e apresentou as maiores concentrações dentre os elementos analisados. As concentrações de Fe variaram de abaixo do limite de detecção a 308,9 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Os elementos Ca e Fe podem ser encontrados em pó de talco, carbonatos e fosfatos, usados como adulterantes. A presença do Ca também se explica pela utilização de cal no processo de refino da droga.

As concentrações de Mg variaram abaixo do limite de detecção a 45,9 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, e sua presença é justificada por ser constituinte do pó de talco (fórmula $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), utilizado como diluente de cocaína.

As concentrações de P variaram abaixo do limite de detecção a 105,2 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Foi verificado que amostras com alta concentração de P também apresentaram alta concentração de Ca, sugerindo a utilização de fosfato de cálcio como diluente.

As concentrações de Mn variaram de abaixo do limite de detecção a 318,6 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, e sua presença pode estar relacionada ao uso de permanganato de potássio durante o processo de produção ilícita da pasta base de cocaína.

As concentrações de Zn e Cu variaram de abaixo do limite de detecção a 21,7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para o Zn e de abaixo do limite de detecção a 236,7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para o Cu. De forma geral, as amostras analisadas apresentaram baixas concentrações dos elementos Zn e Cu, sendo que estes elementos podem ser encontrados somente como impurezas de produtos químicos utilizados na produção ou diluição da droga.

O elemento Mo apresentou as menores concentrações encontradas nas amostras analisadas, sua concentração variou de abaixo do limite de detecção a 12,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. As baixas concentrações de Mo pode ser explicada pelo fato deste elemento não está relacionado com a adulteração e sim com a pureza da droga. O Mo é um oligoelemento, portanto sua concentração pode estar relacionada com o nível de adulteração da droga numa relação inversamente proporcional, ou seja, quanto maior a concentração do elemento, menor a adulteração da amostra [19,56].

Tabela 14. Concentrações de Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Mg e Zn (ICP OES) e Mo, Co, Pb e P (ICP-MS) em amostras de cocaína de rua apreendidas

Amostras	Concentração (ng.g ⁻¹) e desvio padrão relativo (RSD)																						
	Al	RSD	Ca	RSD	Co	RSD	Cu	RSD	Fe	RSD	Mn	RSD	Mg	RSD	Mo	RSD	Pb	RSD	P	RSD	Zn	RSD	
		(%)		(%)		(%)		(%)		(%)		(%)		(%)		(%)		(%)		(%)		(%)	
R1-a	6357	6	48519	2	< 0,24	-	802	4	8933	3	1787	1	12770	1	< 17,9	-	< 7,6	-	852	6,0	844	5	
R1-b	6097	1	347266	3	< 0,24	-	1062	1	7109	2	2458	1	61955	1	< 17,9	-	81,20	2,6	3307	17,3	310	11	
R1-c	5822	3	92312	1	20,33	1,8	913	3	2324	1	1743	1	< 512,6	-	24,93	17,3	116,52	0,5	2032	1,6	< 260,9	-	
R1-d	12630	1	1495202	3	16,25	1,0	711	3	4423	1	1833	1	36616	1	< 17,9	-	51,97	9,5	200450	0,5	< 260,9	1	
R1-e	14509	1	77067	1	20,87	0,7	525	3	8771	1	3157	1	196780	1	< 17,9	5,1	72,93	2,4	10031	2,5	< 260,9	6	
R1-f	23476	2	10528892	1	115,50	16,9	2406	1	20155	1	58814	1	27692070	1	< 17,9	-	413,58	0,7	4302	1,0	6787	1	
R1-g	215147	1	*	1	110,14	1,5	< 37,6	-	97544	1	10280	1	1645834	1	203,38	3,6	101,36	0,4	17192979	0,3	1431	1	
R1-h	2944	3	489988	1	43,77	2,1	601	3	3692	1	3383	1	59243	1	110,54	7,1	196,40	2,0	5413	2,9	< 260,9	8	
R1-i	237456	6	69818	1	293,44	1,2	1773	11	18520	1	20558	7	< 512,6	-	< 17,9	-	< 7,6	-	13343	3,0	< 260,9	-	
R1-j	78806	2	*	1	176,59	17,8	< 37,6	-	47848	1	13301	1	668214	1	255,01	0,4	185,43	0,4	15162	1,0	1800	1	
R1-k	237456	6	69818	1	293,44	2,7	1773	11	18520	1	20558	7	< 512,6	-	< 17,9	-	< 7,6	-	13343	3,0	< 260,9	-	
R1-l	2199	1	23110	1	10,46	1,9	922	12	2613	1	455	1	12273	1	< 17,9	0,5	150,09	0,1	102	0,1	508	1	
R1-m	15488	1	73521	1	16,37	2,7	1115	7	16177	1	914	1	13351	1	47,82	0,1	1083,38	0,1	499	0,1	1595	2	
R1-n	6148	1	204599	1	102,02	1,6	544	13	33044	1	1695	1	256501	1	42,79	0,1	256,33	0,1	1669	0,1	796	1	
R1-o	7301	1	61636	1	16,26	2,1	558	8	8935	1	805	1	511676	1	28,93	0,1	281,37	0,4	2687	0,1	1315	1	
R1-p	82611	1	*	1	203,42	0,1	587	10	46236	1	5699	1	536176	2	170,60	0,1	156,06	0,1	2427075	0,1	1105	1	
R1-q	24305	2	*	1	8,44	0,1	823	4	11281	1	3370	1	72588	1	< 17,9	-	< 7,6	-	2595	0,1	11256	1	
R1-r	181187	1	115360	1	14,03	0,1	594	2	14516	3	921	1	152450	1	< 17,9	0,1	228,81	0,1	8663	0,1	2182	1	
R2-a	80273	1	*	1	< 0,24	-	< 37,6	-	26034	2	3221	1	274051	1	65,34	4,3	8,11	0,5	2674606	0,8	2784	2	
R2-b	28903	3	99627	2	< 0,24	-	628	18	28875	1	1858	1	106272	1	18,70	1,7	285,05	5,0	< 62,8	-	680	3	
R2-c	27984	3	106460	1	< 0,24	-	733	4	5949	1	2021	1	5678	2	21,45	7,2	70,21	0,7	349	6,5	< 260,9	9	
R2-d	65915	1	143569	1	29,28	23,2	689	2	93067	2	2893	1	14648	2	< 17,9	0,8	350,05	2,2	2088	9,4	877	6	
R2-e	24299	1	208654	1	18,16	15,0	1614	8	10600	1	4848	1	39233	1	< 17,9	1,2	79,47	8,0	669	1,9	7490	2	
R2-f	5516	3	36785	1	5,25	69,1	521	5	4335	2	4335	1	94000	1	< 17,9	6,8	137,97	1,4	11053	1,2	< 260,9	15	
R2-g	33954	1	284160	1	34,07	3,3	1333	1	14411	1	15215	1	15739	1	173,21	2,6	182,51	0,4	492	8,1	2243	1	
R2-h	14948	2	30727	1	162,67	56,4	703	4	3633	1	1708	1	2903	2	31,14	3,0	154,41	22,6	15715	5,6	< 260,9	-	
R2-i	764985	10	8643348	9	163,48	0,4	< 37,6	-	< 130,3	-	< 32,1	-	< 512,6	-	< 17,9	-	< 7,6	-	< 62,8	-	< 260,9	-	
R2-j	2332	91	460677	1	48,41	0,1	1383	7	21308	1	1536	1	124818	1	< 17,9	0,1	160,49	0,1	32704	0,1	738	1	
R2-k	2494	2	308019	2	17,11	0,1	488	10	4017	3	1132	1	20458	1	18,65	0,1	238,39	0,1	4340	0,1	1551	2	
R2-l	4037	2	30898	2	11,79	0,1	618	8	3198	1	695	1	17722	1	19,65	0,1	264,69	0,1	1305	0,1	543	1	
R2-m	62764	1	44603	1	13,09	0,1	954	7	20274	1	774	1	612101	1	24,19	0,0	408,73	0,1	6022	0,1	1452	1	
R2-n	185541	7	*	1	108,33	0,1	< 37,6	7	92465	2	7758	1	1141523	2	244,39	0,0	139,28	0,1	12702215	0,1	1936	2	
R2-o	454	101	31381	1	17356,62	88,4	933	1	3645	1	1771	1	5994	1	65,35	6,7	3713,27	0,6	279	1,8	< 260,9	-	
R2-p	186851	5	67740	1	5,82	5,8	3670	47	7782	2	< 32,1	3	< 512,6	2	175,15	13,7	86,70	1,7	1122	6,5	< 260,9	-	
R3-a	80127	1	*	1	271,80	70,4	372	6	28295	1	3996	1	289403	1	12058,82	8,1	377,25	11,4	3265483	0,9	4089	1	
R3-b	375063	1	*	1	162,84	17,2	< 37,6	0	172023	1	13868	2	2950428	1	355,25	5,5	225,58	5,7	105165837	1,7	3081	1	
R3-c	53828	1	*	1	96,62	4,0	21	4	10619	1	2086	1	319974	1	37,35	2,0	356,47	4,4	3364933	1,5	21724	1	
R3-d	9818	1	163318	1	18,15	1,0	< 37,6	2	5580	1	2222	1	9624	1	< 17,9	-	163,81	1,0	3735	5,9	< 260,9	-	
R3-e	5753	8	95571	1	46,83	90,1	745	1	5327	1	1685	1	1645	4	87,38	2,5	150,87	3,1	< 62,8	-	< 260,9	-	
R3-f	177301	11	114703	2	651,05	21,4	4671	3	11928	1	2669	15	< 512,6	-	< 17,9	-	< 7,6	-	< 62,8	-	< 260,9	-	
R3-g	3258456	2	54057025	1	550,12	18,0	4783	4	40809	1	2873	3	< 512,6	-	< 17,9	-	< 7,6	-	< 62,8	-	< 260,9	-	
R3-h	1321	4	91171	2	360,46	0,1	357	1	750	1	74672	1	45869846	1	< 17,9	0,1	123,08	0,1	217	0,1	710	1	
R3-i	306271	3	*	0	10,07	0,1	637	12	60095	1	4897	1	645293	1	< 17,9	-	< 7,6	-	5240911	0,1	7771	3	
R3-j	23851	2	101861	0	110,15	0,1	548	8	92364	1	128059	1	42175899	1	18,44	0,1	170,86	0,1	1121	0,1	1151	2	
R3-k	8522	5	29352	1	41,39	0,2	681	13	14850	1	904	1	85692	2	42,84	0,1	172,78	0,1	326	0,1	630	1	
R3-l	1911	4	21378	1	9,61	0,1	605	5	2242	1	473	1	4791	1	< 17,9	-	161,71	0,1	< 62,8	-	576	1	
R3-m	1685	1	19873	1	12,02	0,1	310	10	3532	1	425	1	522338	1	< 17,9	-	181,41	0,1	1916	0,1	598	1	
R3-n	57920	1	42673	0	83,84	1,2	2907	7	126917	1	11471	1	175698	1	29,83	0,1	403,92	0,1	1926	0,1	4323	0	
R3-o	157363	11	24320	1	23,86	0,1	471	24	9593	1	635	1	469720	1	< 17,9	0,1	191,54	0,1	7014	0,1	1375	1	
R3-p	16701	1	21549	3	19,17	0,1	596	10	6687	1	583	1	111942	1	< 17,9	-	180,88	0,1	765	0,1	590	1	
R3-q	3934289	1	1452649	1	< 0,24	-	23666	3	308884	1	318614	1	< 512,6	-	< 17,9	-	< 7,6	-	18666	1,6	< 260,9	-	
R3-r	383852	7	96701	1	20,70	1,0	1286	132	21901	1	24109	14	< 512,6	-	< 17,9	-	< 7,6	-	431783	0,9	< 260,9	-	

Utilizando os dados obtidos (Tabela 14), calculou-se os teores em massa dos elementos quantificados nas amostras de cocaína de rua (Tabela 15). Verificou-se uma diferenciação no teor dos elementos em relação as regiões de apreensão. As amostras provenientes da região 3 apresentaram um maior teor em massa dos elementos estudados, inferindo que a droga comercializada nesta região sofre uma maior adulteração em relação as outras. Contudo, uma boa parte das amostras da região 1 também apresentaram um alto teor dos elementos, indicando que estas também sofreram grande adulteração. As amostras provenientes da região 2 apresentaram menor teor em porcentagem dos elementos analisados, indicando que nesta região a adulteração é menor em relação as outras regiões estudadas.

O fato das amostras da região 3 apresentarem uma maior adulteração que as amostras da região 2 pode ser explicada pelo fato da região 3 fazer fronteira com o estado do Rio de Janeiro, estado com grande estatística de tráfico de drogas. Sugere-se então que a droga desta região é proveniente do Rio de Janeiro e já adentra o estado do Espírito Santo adulterada. Por outro lado, a região 2 faz fronteira com os estados da Bahia e Minas Gerais, e pode ser abastecida com drogas provenientes, talvez, da Bolívia e Paraguai através de rotas que passam pelos estados de Mato Grosso, Tocantins e Goiás.

Posteriormente, a diferenciação da adulteração das amostras de cocaína de rua em relação às regiões de apreensão foi evidenciada através do Boxplot (Figura 19).

Tabela 15. Percentagem em massa dos elementos estudados nas amostras de cocaína de rua

Samples	R1-a	R1-b	R1-c	R1-d	R1-e	R1-f	R1-g	R1-h	R1-i	R1-j	R1-k	R1-l	R1-m
% mass	0,08	0,43	0,11	1,75	0,31	38,34	19,16	0,57	0,36	0,83	0,36	0,04	0,12
Samples	R1-n	R1-o	R1-p	R1-q	R1-r	R2-a	R2-b	R2-c	R2-d	R2-e	R2-f	R2-g	R2-h
% mass	0,51	0,60	3,10	0,13	0,48	3,06	0,27	0,15	0,32	0,30	0,16	0,37	0,07
Samples	R2-i	R2-j	R2-k	R2-l	R2-m	R2-n	R2-o	R2-p	R3-a	R3-b	R3-c	R3-d	R3-e
% mass	9,41	0,65	0,34	0,06	0,75	14,13	0,07	0,27	3,68	108,68	3,77	0,19	0,11
Samples	R3-f	R3-g	R3-h	R3-i	R3-j	R3-k	R3-l	R3-m	R3-n	R3-o	R3-p	R3-q	R3-r
% mass	0,31	57,36	46,04	6,27	42,53	0,14	0,03	0,55	0,42	0,67	0,16	6,06	0,96

4.5 Tratamento quimiométrico

4.5.1 Análise de Cluster

A fim de se obter uma separação das amostras de cocaína de rua apreendidas, com base na composição química inorgânica, a análise de Cluster (agrupamento) foi executada.

O diagrama de Cluster foi obtido utilizando as concentrações dos elementos de 47, das 52, amostras analisadas (Tabela 14) após a normalização (o maior valor de concentração obtido para um analito recebeu o valor unitário e às demais concentrações receberam valores proporcionais a esse). Cinco amostras foram retiradas do estudo por meio de análise Boxplot (Figura 15), pois apresentavam um comportamento outlier, prejudicando assim o resultado da análise. Nesta análise, as amostras foram agrupadas de acordo com suas semelhanças.

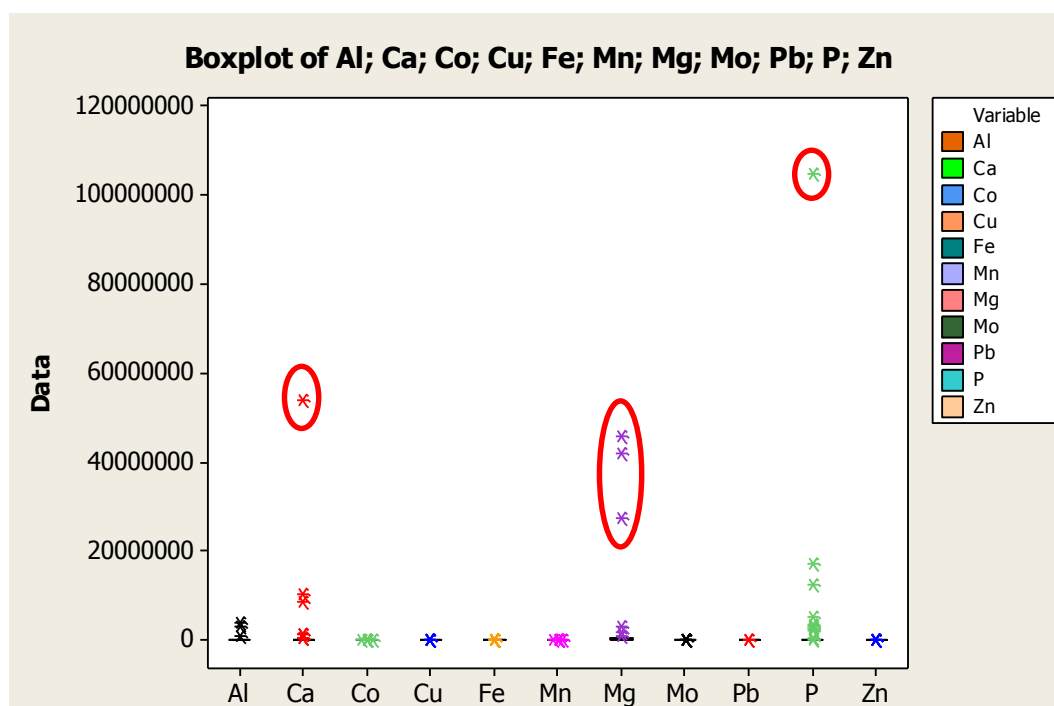


Figura 15. Boxplot dos elementos analisados em amostras de cocaína de rua

Pelo diagrama de Cluster dois grupos principais foram obtidos, A e B (Figura 16). O grupo A contém a maior parte das quarenta e sete amostras

analisadas, trinta e quatro no total; sendo que estas se dividem nos subgrupos A.1 e A.2, grupos estes que apresentam características distintas em relação a região de apreensão.

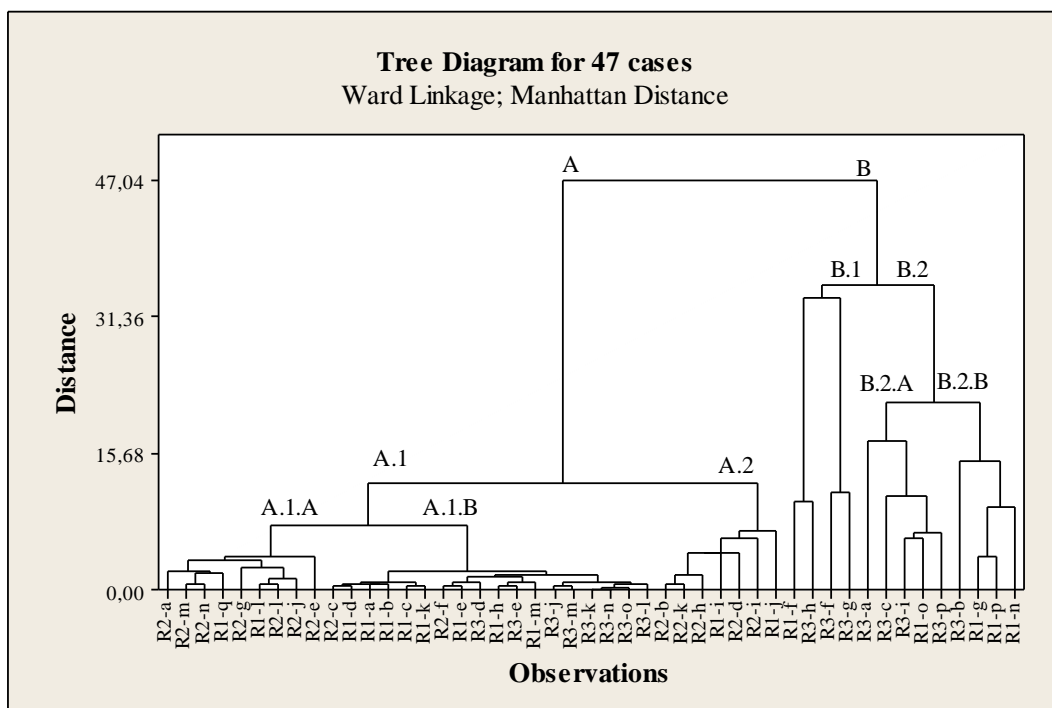


Figura 16. Dendrograma de correlação entre as amostras de cocaína de rua apreendidas

O subgrupo A.1 foi dividido em A.1.A e A.1.B, grupos com características distintas em relação a concentração dos elementos analisados. No subgrupo A.1.A das nove amostras estudadas sete pertencem a região 2 e duas a região 1, mostrando que estas amostras de forma geral se mostram agrupadas pelo fato de apresentarem menor concentração dos elementos de estudo nas amostras de cocaína de rua. O subgrupo A.1.B apresenta um total de 18 amostras com alta similaridade; este grupo contém 8 amostras da região 1, duas amostras da região 2 e oito amostras da região 3, apresentando em geral um baixo teor em massa dos elementos analisados, com exceção das amostras R1-d e R1-J, que apresentam maior teor em relação as demais.

O grupo B apresentou um total de treze amostras, que na sua maioria são provenientes da região 3, mostrando uma alta seletividade deste grupamento em relação à região de apreensão da cocaína de rua. As amostras ainda foram divididas nos subgrupos B.1 e B.2 (Figura 16). O subgrupo B.1 com um total de

quatro amostras, uma da região 1 e três da região 3 se caracteriza por altas concentrações dos elementos Al, Ca, Mn e Fe e concentrações baixas de Mg. Estas amostras também apresentaram um valor alto de porcentagem em massa (Tabela 15) dos elementos analisados, evidenciando assim uma maior adulteração da droga nesta região. O subgrupo B.2 foi dividido em B.1.A e B.2.B. O subgrupo B.2.A apresentou um total de cinco amostras sendo uma da região 1 e quatro da região 3, caracterizadas por apresentarem concentrações semelhantes e altas dos elementos Ca, Al, Mg e P. O Subgrupo B.2.B apresentou quatro amostras sendo três provenientes da região 1 e uma proveniente da região 3, observando-se, assim, um pequeno agrupamento seletivo de amostras provenientes da região 1 que se caracterizam por apresentarem concentrações elevadas dos elementos Al, Ca, Mg e Fe e baixas concentrações do elemento Cu.

4.5.2 Correlação De Pearson

Por meio da correlação de Pearson (r) as concentrações dos onze elementos (Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Mg, Mo, Pb, P e Zn) determinados nas cinquenta e duas amostras de cocaína de rua apreendidas no estado do Espírito Santo (Tabela 14) foram correlacionadas entre si. As correlações obtidas (Tabela 16) foram utilizadas para sugerir relações entre os elementos e os produtos utilizados na produção/adulteração da droga.

Este tratamento estático já foi utilizado com sucesso em estudos forenses para se obter informações sobre a origem de substâncias controladas utilizadas na produção/adulteração e de outras evidências forenses [20-23].

A presença de um elemento pode por vezes indicar a existência de outro do par, isto é representado por um valor alto de r positivo, visto que valores dos coeficientes próximos a +1 ou -1 indicam a existência de fortes correlações entre os elementos. Portanto, o coeficiente de correlação de Pearson pode ser aplicado para avaliar a semelhanças entre as amostras [20]. Como muitos valores de r obtidos (Tabela 16) são próximos de zero, os elementos dos pares, de forma geral, não estão associados uns com os outros [23]. Portanto os elementos escolhidos no presente estudo na sua maioria não estão

correlacionados, conseqüentemente, a utilização destes 11 elementos é ideal para a análise de Cluster, pois quando existe uma alta correlação das variáveis ($r > 0,9$), o estudo de um elemento pode ser excluído pois sua variação pode ser representada pelo outro elemento do par [23]. Isto é preferencialmente realizado quando muitas variáveis estão envolvidas para análise estatística. Então, para este estudo, não há nenhuma evidência forte para excluir qualquer um dos elementos, pois a maioria dos pares apresentou valores de r inferiores a 0,9.

Visto que somente os pares Co-Pb e Mn-Mg apresentaram alta correlação ($r > 0,90$), e pelo fato destes elementos exibirem de forma geral uma baixa correlação de Pearson em relação aos outros elementos analisados, eles não foram excluídos do estudo.

Verificou-se que quinze pares de elementos mostraram correlações de Pearson interessantes sendo que, dez pares (Al-Cu, Co-Cu, Co-Pb, Cu-Fe, Cu-Mn, Cu-P, Fe-Mn, Fe-P, Mn-Mg, Mo-P), apresentaram $r > 0,700$, indicando que estes apresentam uma alta correlação e tendem a existir de forma linear, ou seja, geralmente a presença de um elemento indica a presença do outro do par. Também foi observado que a maioria dos pares (28) apresentaram correlações negativas e próximos a zero, indicando que os elementos dos pares não estão associados uns com os outros.

Tabela 16. Correlações de Pearson entre os elementos determinados em amostras de cocaína de rua

	Al	Ca	Co	Cu	Fe	Mn	Mg	Mo	Pb	P	Zn
Al	1										
Ca	0,629	1									
Co	-0,028	-0,041	1								
Cu	0,822	-0,008	0,763	1							
Fe	0,693	0,125	-0,072	0,864	1						
Mn	0,659	-0,057	-0,039	0,854	0,858	1					
Mg	-0,073	-0,047	-0,025	-0,044	0,058	0,967	1				
Mo	-0,031	0,039	-0,007	-0,050	0,007	-0,036	-0,037	1			
Pb	-0,125	-0,113	0,947	-0,074	-0,079	-0,019	-0,019	0,038	1		
P	0,029	0,096	-0,023	0,799	0,745	-0,002	-0,002	0,799	-0,019	1	
Zn	0,509	0,297	-0,081	-0,102	0,004	0,0031	0,031	0,082	-0,020	0,411	1

Como já abordado, uma alta correlação positiva ($r = 0,947$) foi observada para Co-Pb, contudo verificou-se as amostras estudadas apresentaram baixos

de teores de Co e Pb. Mediante isto, podemos sugerir que de forma geral nas substâncias utilizadas como diluentes (silicatos, sulfatos, carbonatos e boratos) [19,56] não é comum encontrarmos estes elementos como contaminantes e inferir que esta alta correlação se deve a origem da droga, pois os elementos Co e Pb são oligoelementos encontrados nas folhas de coca.

A alta correlação Mn-Mg ($r = 0,967$) pode ser explicada pelo fato desses elementos serem encontrados como componentes ou contaminantes de diluentes, como pó de talco. O Mn, cuja presença pode também estar relacionada com a utilização de permanganato de potássio durante a produção de pasta base de cocaína [20], também apresentou correlações interessantes com Al ($r = 0,659$), Cu ($r = 0,854$) e Fe ($r = 0,858$). Além disso, Fe também apresentou uma correlação significativa com P ($r = 0,745$). Todos esses elementos são encontrados como componente ou impureza dos adulterantes, como calcário, talco, gesso e fosfato [19,56].

Podemos destacar que o elemento Mo apresentou apenas uma correlação significativa com o P ($r = 0,799$) e esta correlação pode ser justificada pelo fato do elemento P, como já citado, ser um componente natural da folha de coca, da mesma forma que o Mo. Assim, pode-se inferir que essa correlação está relacionada a origem da droga.

Um dendograma de similaridade (Figura 17) foi construído para verificar o resultado obtido através das correlações de Pearson (Tabela 16). Verificou-se através da análise dos agrupamentos obtidos no dendograma que, assim como observado pelas correlações de Pearson, ocorreu alta similaridade entre os elementos Al-Cu, Cu-Mn, Fe-Mn, Fe-Cu e Co-Pb.

A análise das correlações de Pearson nos apresentaram baixa correlação entre os elementos Ca-Mg e Mo-Zn, fato este que pode também ser verificado através da análise do dendograma de similaridade.

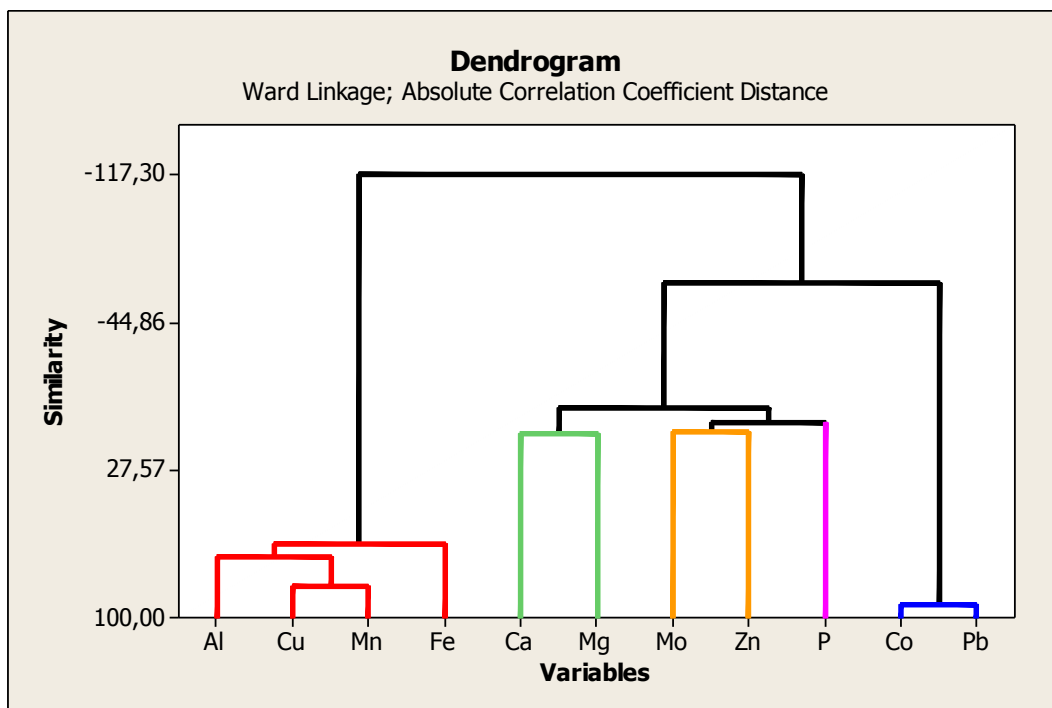


Figura 17. Dendrograma de similaridade entre os elementos analisados em cocaína de rua

4.5.3 Boxplot

Um Boxplot das concentrações dos elementos (Figura 18) foi construído em relação às áreas de apreensão das amostras a fim de verificar se há uma distinção destas regiões através das concentrações elementares. Verificou-se que somente os elementos Ca e P apresentaram uma boa distinção entre as regiões de apreensão, provavelmente porque Ca e P são elementos presentes nas principais substâncias utilizadas na produção ou adulteração de cocaína (cal, calcário, gesso e fosfatos).

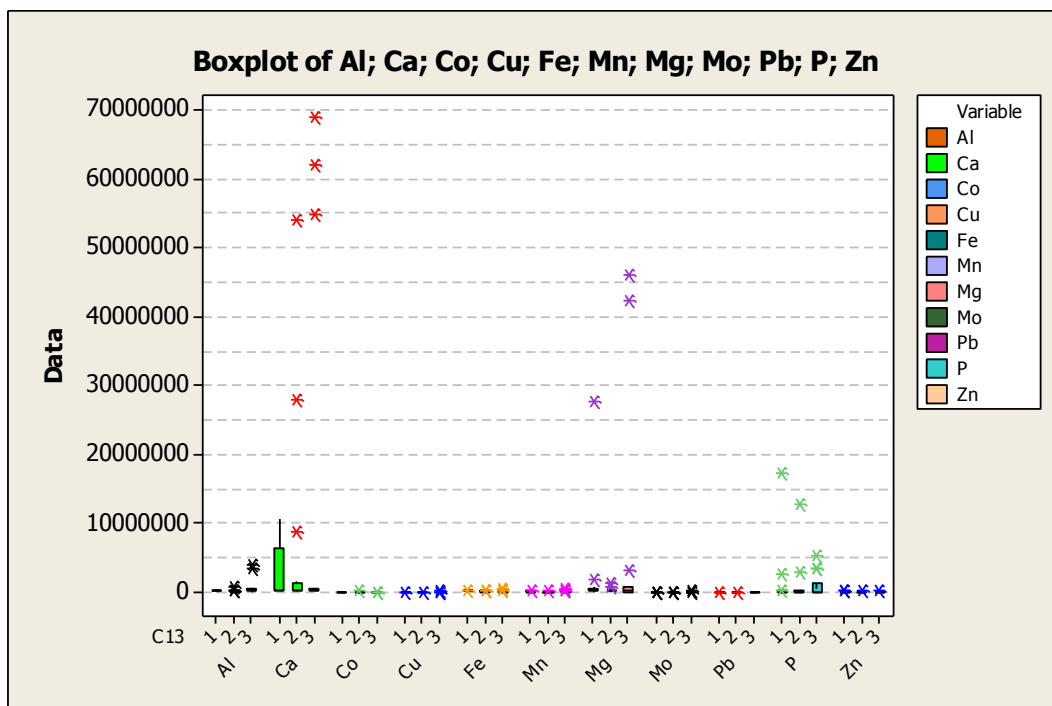


Figura 18. Concentrações relativas dos elementos das amostras nas 3 regiões de apreensão

Para facilitar a visualização da distinção entre as regiões de apreensão, foi construído um Boxplot somente dos elementos Ca e P (Figura 19). Pode-se verificar claramente uma maior adulteração da droga proveniente da região 3, e que a droga da região 2 se mostra com menor teor de adulteração em relação inclusive a droga proveniente da região 1. A alta concentração de Ca pode ser proveniente da adulteração da droga com giz, calcário e cal, enquanto a alta concentração de P pode estar relacionada com a utilização de fosfatos como diluente ou durante o processo de produção.

Visto que não foi verificado anteriormente uma correlação de Pearson (Tabela 16) significativa entre Ca e P ($r = 0,096$) pode-se descartar a utilização de Fosfato de Cálcio como diluente para estas amostras.

Como sugerido anteriormente, o fato da maior adulteração ser da droga proveniente da região 3 pode estar relacionada com a proximidade desta região com o estado do Rio de Janeiro, estado com um alto índice de tráfico.

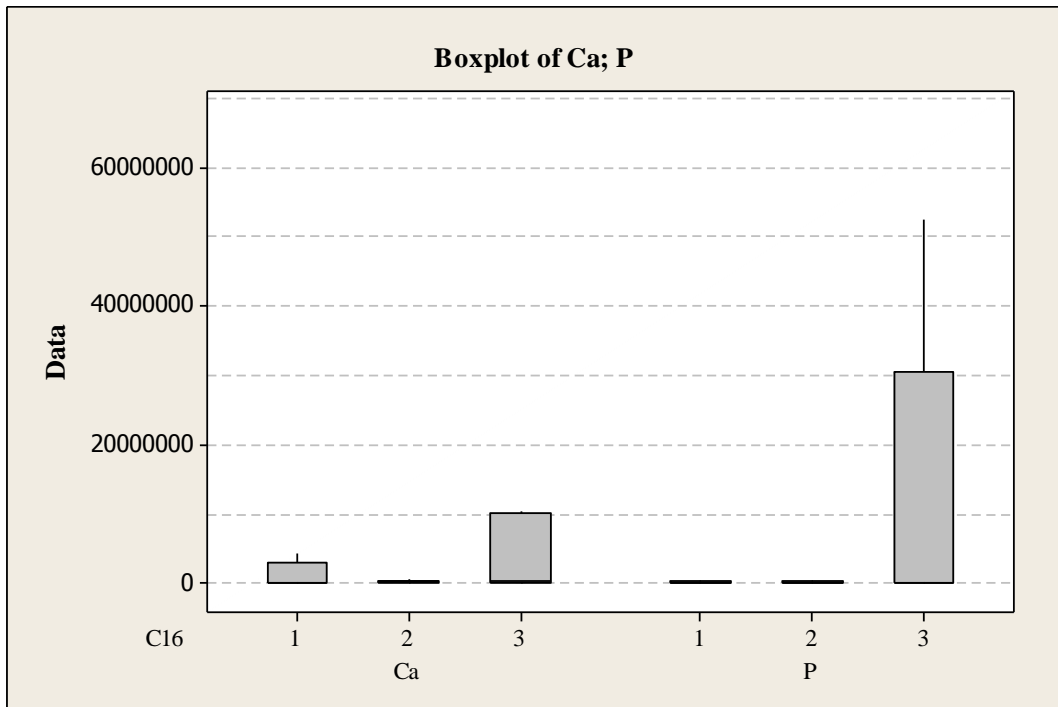


Figura 19. Concentrações relativas de Ca e P em amostras das 3 regiões de apreensão

5. CONCLUSÕES

Os procedimentos utilizados para a determinação de Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Mg e Zn por ICP OES e Mo, Co, Pb e P por ICP-MS, após a digestão ácida com radiação por micro-ondas em sistema fechado, foram verificados através de teste de recuperação, cujos valores obtidos se encontraram dentro da faixa aceitável, indicando que os procedimentos aplicados são adequados.

Cinquenta e duas amostras de cocaína de rua apreendidas em diferentes municípios do Estado do Espírito Santo foram analisadas e os dados obtidos foram utilizados no estudo do perfil inorgânico da droga, através da aplicação de tratamentos quimiométricos.

Algumas amostras apresentaram altas concentrações dos elementos analisados, indicando um alto nível de adulteração, com destaque para as amostras da região 3.

O tratamento quimiométrico das amostras utilizando técnicas multivariadas permitiu correlacionar os elementos estudados e propor/sugerir o tipo de adulteração e a região de origem da droga.

Não houve diferenciação explícita das drogas da região 1, porque a maioria foi agrupada com as drogas das regiões 2 e 3. Este resultado era esperado uma vez que o Espírito Santo não é um produtor de drogas, sendo as drogas apreendidas na região 1, central, advindas, provavelmente, das regiões 2 e 3 e do Estado de Minas Gerais (Figura 1). É interessante ressaltar que foi obtido uma boa diferenciação entre as amostras oriundas da região 2 e região 3, o que nos permitiu propor, que as drogas advêm de diferentes locais e passam por diferentes processos de produção/adulteração. Drogas apreendidas na região 3, provavelmente adentram o Estado do Espírito Santo pelo Rio de Janeiro, e nestas foi verificada um maior grau de adulteração. Drogas apreendidas na região 2, provavelmente, são oriundas dos Estados da Bahia e Minas Gerais, e apresentaram menor adulteração.

O estudo da adulteração da cocaína de rua por meio quantificação da concentração dos elementos inorgânicos utilizados nas adulterações também pode ser utilizado com o intuito de gerar dados que possam ser utilizados em políticas públicas de prevenção ao tráfico, com o intuito de esclarecer a rota da

droga dentro do Estado, desde sua origem até o usuário final, passando pelos processos de adulteração. Além disso, pode auxiliar no tratamento aos usuários da droga, pois vários elementos quantificados no estudo são nocivos à saúde.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] M. Montangne, Descriptive epidemiology international cocaine trafficking. In S. Schober & Ch. Schade (eds.), *The Epidemiology of Cocaine Use and Abuse*, National Institute on Drug Abuse, Research Monograph 110, DHHS publication number (ADM), Rockville, Marylande, 1991, 91-1787, 275-296.

[2] M.G.M. Wright, L. Gliksman, A. Khenti, A.R.F. Furegato, A pesquisa sobre o fenômeno das drogas na perspectiva dos estudos multicêntricos na América Latina e Caribe. *Revista Latino-am Enfermagem*, 2009, **17**, 751-753.

[3]. World Drug Report, 2011, disponível em: http://www.unodc.org/documents/dataandanalysis/WDR2011/World_Drug_Report_2011_ebook.pdf, acessado em junho de 2014.

[4]. R. Farias, *Introdução à Química Forense*. 2.ed. São Paulo: Editora Átomo, 2008, 140 p.

[5]. W. Romão, N.V. Schwab, M.I.M.S. Bueno, R. Sparrapan, M.N. Eberlin, A. Martiny, D. Sabino, A.O. Maldaner, Química forense: perspectiva sobre novos métodos analíticos aplicados à documentoscopia, balística e drogas de abuso, *Química Nova*, 2011, **34** (10), 1717-1728.

[6]. Sección de laboratorio y asuntos científicos, oficina de las naciones unidas contra la droga y el delito, Viena, *Métodos recomendados para la identificación y el análisis de cocaína em materiales incautados*, manual para uso de los laboratorios nacionales de análisis de estupefacientes, Naciones Unidas, 2012, Nueva York.

[7]. R. A. Costa, *Determinação do grau de pureza de amostras de crack apreendidas no Estado da Paraíba por RMNq-¹H e CLAE-DAD*, Dissertação, Universidade Federal da Paraíba. 2012. 120 p

[8]. J.F. Casale, R.F.X. Klein, Illicit production of cocaine, *Forensic Science Review*, 1993, **5**, 95-107.

[9]. E.J. Magalhães, C.C. Nascentes, L.S.A. Pereira, M.L.O. Guedes, R.A. Lordeiro, L.M.L.A. Auler, R. Augusti, M.E.L.R. de Queiroz, Evaluation of the composition of street cocaine seized in two regions of Brazil, *Science and Justice*, 2013, **53**, 425-432.

[10]. E.J. Magalhães, *Desenvolvimento de métodos para quantificação de*

drogas em matrizes de interesse forense, Tese, Universidade Federal de Minas Gerais. 2012. 112 p.

[11]. P. Bermejo-Barrera, A. Moreda-Piñeiro, J. Moreda-Piñeiro, A. Bermejo-Barrera, Determination of traces of chromium in cocaine and heroin by flameless atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 1996, **43**, 77-87.

[11]. P. Bermejo-Barrera, A. Moreda-Piñeiro, J. Moreda-Piñeiro, A. Bermejo-Barrera, A.M. Bermejo-Barrera, A Study of Illicit Cocaine Seizure Classification by Pattern Recognition Techniques Applied to Metal Data, *J Forensic Sci*, 1999, **44**, 270-275.

[13]. P. Bermejo-Barrera, A. Moreda-Piñeiro, J. Moreda-Piñeiro, A. Bermejo-Barrera, Effectiveness of palladium as a chemical modifier for direct silver and manganese determination in cocaine and heroin by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 1996, **43**, 1783-1792.

[14]. P. Bermejo-Barrera, A. Moreda-Piñeiro, J. Moreda-Piñeiro, A. Bermejo-Barrera, Direct of Nickel in Heroin and Cocaine by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Deuterium Arc Background Correction Combined With Chemical Modification, *JAAS*, 1995, **10**, 1011-1017.

[15]. P. Bermejo-Barrera, A. Moreda-Piñeiro, J. Moreda-Piñeiro, A. Bermejo-Barrera, Determination of lead in illicit drugs by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium as chemical modifier, *Analytica Chimica Acta*, 1995, **310**, 355-367.

[16]. N. VIOLANTE, M. G. QUAGLIA A. LOPEZ, S. CAROLI, Characterization of Cocaine and Heroin Samples as a Function of Their Trace Element Content: An Analytical Pilot Study, *Microchemical Journal*, 1992, **45**, 79-89.

[17]. S. Schneider, F. Meys, Analysis of illicit cocaine and heroin samples seized in Luxembourg from 2005–2010. *Forensic Science International*, 2011, **212**, 242-246.

[18]. I. Evrard, S. Legleye, A. CAdet-Tairou, Composition, purity and perceived quality of street cocaine in France, *International Journal of Drug Policy*, 2010, **21**, 399-406.

[19]. N. Fucci, Unusual adulterants in cocaine seized on Italian clandestine market. *Forensic Science International*, 2007, **172**, 35.

[20]. J.A. Nascimento, A.G.G. Dionísio, G.C.L. do Nascimento, S.K.B. Freitas, M.C.V. de Araújo, Análise Screente de Vinhos empregando um analisador fluxo-batelada, espectroscopia UV-VIS e quimiometria, *Química Nova*, 2010, **33** (2), 351-357.

[21]. M. Chudzinska, D. Baralkiewicz, Application of ICP-MS method of determination of 15 elements in honey whith chemometric approach for the verification of their authenticity, *Food and Chemical toxicology*, 2011, **49**, 2741-2749.

[22]. C.E. Ferreira, S.H.B.G. Rodrigues, M.M.C. Ferreira, J.A. Nóbrega, A.R.A. Nogueira, Analise exploratória dos constituintes inorgânicos em sucos e refrigerantes de uva, *Eclética Química*, 2002, **27** n^o special.

[23]. M.M.J. Neto, C.G. Moita, Uma introdução a análise exploratória de dados multivariados, *Química Nova*, 1998, **21** (4), 467-469.

[24]. M. F. Triola, Introdução à Estatística, 10a. edição. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2008.

[25]. W. O. Bussab, e P. A. Morettin, Estatística Básica, 6^a. edição. São Paulo: Editora Saraiva, 2009.

[26]. World Drug Report,2014. Disponível em: <http://www.unodc.org/lpo-brazil/es/frontpage/2014/06/26-world-drug-report-2014.html>, acessada em Junho 2014.

[27]. Disponível em: <http://www.un.org/en>, Acessado em: julho de 2014.

[28]. As políticas de drogas do Brasil e da Holanda. Disponível em: <http://www.egov.ufsc.br/portal/conteudo/pol%C3%ADticas-de-drogas-do-brasil-e-da-holanda>, Acessado em: julho de 2014.

[29]. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2006/lei/l11343.htm, Acessado em: julho de 2014.

[30]. L. Mota, D. Vitta, P. Busko, Química forence: Utilizando métodos analítico sem favor do poder judiciário. *Revista acadêmica Oswaldo Cruz*. **1**. 2013.

[31]. L. M De souza, Fingerprinting de cocaína: Um estudo do perfil químico no estado do Espírito Santo. Dissertação. Universidade Federal do Espírito Santo. 2014. 65p.

[32]. J Hernandez-Borges, T. M. Borges-Miquel, M. A. Rodriguez-Delgado, A. Cifuentes, Sample treatments prior to capillary electrophoresis-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1153**, 214–226, 2007.

[33]. L. Nováková, H. A. Vlcková, review of current trends and advances in modern bioanalytical methods: Chromatography and sample preparation. *Analytica Chimica Acta*, 2009, **656**, 8-35.

[34]. B. Budic, S. Klemenc, Determination of trace elements in heroin by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using ultrasonic atomic emission spectrometry using ultrasonic nebulization. *Spectrochimica Acta part B*, 2000, **55**, p. 681-688.

[35]. F. J. Krug, Métodos de preparo de amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Ed CENA/USP, Piracicaba, 2008, 1ª edição, 340f

[36]. I. Evrard, S. Legleye, A. Cadet-Taïrou, Composition, purity and perceived quality of street cocaine in France. *International Journal of Drug Policy*, 2010, **21**, 399-406.

[37]. L. R. Bizaio, Efeitos matriciais na determinação de elementos-traços em fluido biológico por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido com visão axial. *Revista analítica*. 2004, **11**, 34-39.

[38]. C. F. PETRY, Determinação de elementos traço em amostra ambientais por ICP OES. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2005. 73p.

[39]. D. A. Skoog, et al., Fundamentos de Química Analítica. Brasil: Pioneira Thomson Learning Ltda. 2006. 999 p.

[40]. G. Vanini, Análise de resíduos de disparos de armas de fogo usando ICP OES: Desenvolvimento de uma nova metodologia analítica, Dissertação. Universidade Federal do Espírito Sano. 2014. 94p.

[41]. R. S. Houk, Elemental and isotopic analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Acc. Chem*, 1994, **27**, 333-339,.

[42]. K. E. Jarvis, A. L. Gray, R. S. Houk, Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Blackie*, 1992, New York, USA.

[43]. D. A. Skoog, et al. Princípios de Análise Instrumental, 2009, Boockman, 6ª edição, Porto Alegre, p. 295-312.

[44]. T. D. Saint'Pierre, Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de metais traço em álcool combustível e gasolina por espectrometrias de absorção atômica e de massa com plasma indutivamente acoplado, Dissertação, outubro de 2004, Florianópolis.

[45]. J. Nicácio, P.C.P. Lara, J.C.J. Silva, V. Ciminelli, J.B.B. Silva, Determination of As, Bi, Cd, Co, Cr, Ga, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl, and V in antypertensive drugs by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Atomic Spectroscopy*, 2007, **28**, 1-7.

[46]. K.W. Chan, G.H. Tan, R.C. Wong, Investigation of trace inorganic elements in street doses of heroin, *Science & Justice*, 2013, **53**, 73-80.

[47]. R. L. Watters, Jr., K. R. Eberhardt, E. S. Beary, and J. D. Fassett, Protocol for isotope dilution using inductively coupled plasma- mass spectrometry (icp-ms) for the determination of inorganic elements. *Metrologia*, 1997, **34**, 87-96.

[48]. K.W. Chan, G.H. Tan, R.C. Wong, Determination of trace Cr, Mo, Pd, Cd, Pt and Pb in drug tablets by ultrasonic sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of analytical atomic spectrometry*, 2011, **26**, 1813-1818.

[49]. Mapa do Espírito Santo. Disponível em: ftp://geofp.ibge.gov.br/mapas_tematicos/mapas_escolares/ensino_medio/mapas_estaduais/pdf/espírito_santo.pdf, acessado em janeiro de 2015.

[50]. Mapa do Espírito Santo. Disponível em: <http://www.brasilturismo.com/espíritosanto/geografia>, acessado em janeiro de 2015.

[51]. Aoac official methods of analysis (2012), guidelines for standard method performance requirements, Appendix F, p. 17.

[52]. PORTUGAL, L. A.; FERREIRA, H. S.; DOS SANTOS, W. N. L.; FERREIRA, S. L. C. Simultaneous pre-concentration procedure for the determination of cadmium and lead in drinking water employing sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 2007, **87**, 77-80.

[53]. D.G. Carvalho, A.F. Mídio, Quality of cocaine seized in 1997 in the street-drug Market of São Paulo City, *Brazilian Journal of Pharmaceutical*

Sciences, 2003, **39**, 71-75.

[54]. V. THOMSEN, G. ROBERTS, K. BURGESS, The concept of Background Equivalent Concentration in Spectrochemistry, *Spectroscopy*, 2000, **15(1)**, 33-36.

[55]. V. THOMSEN, D. SCHATZLEIN, D. MERCURO, Limits of detection in Spectroscopy, *Spectroscopy*, 2003, **18(12)**, 112-114.

[56]. L. DUJOUROY, F. BESACIER, Headspace profiling of cocaine samples for intelligence purposes. *Forensic Science International*, 2008, **179** (2-3), 111-122.