

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO
QUÍMICO ANALÍTICO FORENSE PARA
ANÁLISE DE MERLA POR ANÁLISE
TÉRMICA E CROMATOGRÁFIA
GASOSA DE ALTA RESOLUÇÃO

Rodrigo Irani Medeiros

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Inês Gonçalves Leles

TESE DE DOUTORADO

Goiânia - 2011



UFG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO QUÍMICO ANALÍTICO FORENSE PARA ANÁLISE DE MERLA POR ANÁLISE TÉRMICA E CROMATOGRÁFIA GASOSA DE ALTA RESOLUÇÃO

Rodrigo Irani Medeiros

Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Federal de
Goiás para obtenção do título de
Doutor em Química (Área de
Concentração: Química Forense).

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Inês Gonçalves Leles

Goiânia - 2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

M488d Medeiros, Rodrigo Irani.
Desenvolvimento de método químico analítico forense
para análise de merla por Análise Térmica e Cromatografia
Gasosa de Alta Resolução / Rodrigo Irani Medeiros. - 2011.
92 f. : figs., tabs.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Inês Gonçalves Leles.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Goiás,
Instituto de Química, 2011.
Bibliografia.

1. Drogas ilícitas. 2. Cocaína. 3. Merla. I. Título.

CDU: 615.099:543

Dedico este trabalho a Deus que me deu
perseverança e força para não desistir em
nenhuma barreira das muitas que surgiram.

AGRADECIMENTOS

“Tudo posso naquele que me fortalece”.
(Filipenses 4:13)

Agradeço a Deus Pai, Filho e Espírito Santo por ter me abençoado com saúde, sabedoria e a tranquilidade de um lar cristão.

Agradeço à minha mãe, Míriam Inêz Diniz Irani Medeiros (*in memorian*), que durante a minha formação pôde educar-me preparando-me para as grandes batalhas da vida. Ao meu pai, Adir Medeiros (*in memorian*), por ter deixado, através de sua memória, um exemplo de retidão e honestidade para nossa família.

Agradeço à Karine de Oliveira da Silva pelo apoio, amor e insistência durante a conclusão desta tese, e à toda sua família integrada por Ir.: João Manuel, Iraídes, Vinícius, Aline, Robinson e João Gabriel.

Agradeço aos meus tios Mirthes Léa I. C. Barbosa e Marco Antônio C. Barbosa por terem me acolhido no momento que era criança e perdi minha mãe, permitindo fazer parte da família. Ao meu primo Otoniel, esposa Patrícia e vossa filha Brenda pelos momentos vividos no nosso Lar.

Agradeço à Fabiana Bettanin Costa, que me incentivou e me deu força, muito carinho e amor durante a execução deste trabalho. À família dela, Telma, Benedito, Flávia, Sílvio, Fernanda, Leandro, Gabriela, Urbano e Ernestina, pelo grande apreço e consideração.

Agradeço às minhas irmãs, Keila e Dora Ruth, e suas famílias, meus cunhados, Luís e Jaime, e sobrinhos, Priscila e esposo Pedro Henrique, Filipe, Patrícia, Lucas e Marcos Vinícius, por sempre me encorajarem a transpor as barreiras na vida e vencer os desafios.

Agradeço à Fernanda do Carmo Rodrigues Alves, minha amiga que tornou se neste período uma verdadeira irmã, natural e em Cristo, trazendo palavras de fé e amor que muito me fortaleceram.

Agradeço a Prof^a. Dr^a. Maria Inês Gonçalves Leles, orientadora, que abraçou junto comigo a realização deste sonho. Agradeço os conhecimentos de Análise Térmica que me permitiram executar este projeto científico.

Agradeço ao Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho pelas idéias que possibilitaram a construção deste trabalho e pelas contribuições à Análise Cromatográfica.

Agradeço aos amigos Pedro, Cinara, Gizelda, Isabel, Carolina, Raca, Affonso, Aline, Thaiza, Aysha, Mislene e Marcos do LAMES/UFG, os quais propiciaram um ambiente de ótima convivência e de respeito.

Agradeço aos integrantes do Laboratório Químico do Instituto de Criminalística da Polícia Técnico-Científica/SSP–GO, Brígida, Marisa, Marcos, Rafael, Patrícia, Flávia, Luciano, Nadir, Piera, Bianca, Carlos, Maria Augusta, Larissa, Keiti os quais desdobraram-se em vossos trabalhos, permitindo-me a execução deste projeto.

Agradeço à Perita Criminal Rejane da Silva Sena Barcelos que, compreendendo a luta, o esforço e o valor científico de um Curso de Doutorado, tanto se empenhou e apoiou este perito criminal na realização desta pesquisa, possibilitando a concretização deste sonho.

Agradeço à Secretaria da Segurança Pública do Estado de Goiás pela concessão em 2009 de licença parcial para conclusão do curso e pela compreensão sobre a importância do curso para a constante qualificação do corpo técnico da Polícia Científica do Estado de Goiás.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE QUADROS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS	viii
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Métodos analíticos e tratamentos estatísticos	7
1.1.1 Métodos Cromatográficos	7
1.1.2 Análise Térmica	10
1.1.3 Tratamento Estatístico de resultados químico-analíticos (Quimiometria)	12
2 OBJETIVOS	15
3 EXPERIMENTAL	17
3.1 Equipamentos	17
3.2 Solvente	18

3.3 Amostragem	18
3.4 Análise Térmica	21
3.4.1 Comportamento termogravimétrico das diferentes amostras de merla	21
3.4.2 Análise DSC das diferentes amostras de merla	21
3.5 Extração da cocaína e precipitação de sais de bário	21
3.5.1 Extração da cocaína	21
3.5.2 Extração da fase aquosa para avaliação do coeficiente de partição da cocaína entre as fases orgânica e aquosa e secagem do precipitado	22
3.5.3 Comportamento Térmico dos precipitados inorgânicos das diferentes amostras de merla	22
3.6 Análise cromatográfica	22
3.6.1 Análise da amostra bruta de merla por HRGC-MS	22
3.6.2 Avaliação do coeficiente de partição da cocaína	23
3.6.3 Desenvolvimento de método de análise <i>Fast GC</i>	23
3.6.4 Identificação dos compostos orgânicos por HRGC-MS-EI	24
3.7 Tratamento Estatístico de Dados Analíticos	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26

4.1 Análise Térmica	26
4.2 Análises Cromatográficas	43
4.2.1 Etapa de Extração das fases sólida e líquidas para análise cromatográfica das frações líquidas	46
4.2.2 Determinação do solvente da fase orgânica na Extração Líquido-Líquido	49
4.2.3 Avaliação do Coeficiente de Partição da cocaína	51
4.2.4 Desenvolvimento do Método <i>Fast GC</i> para análise de cocaína	53
4.2.5 Quantificação de cocaína nas amostras de merla por <i>Fast GC</i>	59
4.3 Tratamento Estatístico dos Resultados Analíticos	62
4.3.1 Construção da Matriz de Dados Analíticos para Tratamento Estatístico	63
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
6 CONCLUSÃO	83
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
8 <i>CURRICULUM VITAE</i>	90
8.1 Lista de Artigos Publicados e em confecção durante o curso	

de doutorado e Trabalhos apresentados em Congressos Internacional e Nacionais	90
8.1.1 Artigo publicado na língua inglesa em Revista Científica Internacional <i>Journal of Thermal Analysis and Calorimetry</i> (2009) 97:337–342 DOI 10.1007/s10973-009-0085-5	90
8.1.2 Trabalho apresentado no Congresso Internacional: 14th ICTAC (2008) International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry	91
8.1.3 Trabalho apresentado no Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão da Universidade Federal de Goiás (2008)	92
8.1.4 Trabalho apresentado no II Seminário Nacional de DNA e Laboratórios Forenses – Maceió-AL-Brasil promovido pela SENASP-MJ em 2008	92
8.1.5 Trabalho apresentado no Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - VII CBRATEC (2010), estando o mesmo em fase de adequação das Normas de Publicação para envio de artigo para a Revista Científica Internacional <i>Journal of Thermal Analysis and Calorimetry</i>	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular da cocaína	2
Figura 2. Folhas de <i>Erytroxylum coca</i>	3
Figura 3. Maceração das folhas de coca.	3
Figura 4. Obtenção da pasta base de coca	4
Figura 5. Reagentes adicionados à cocaína para fabricação da merla	6
Figura 6. Reagentes adicionados à cocaína para fabricação da merla	7
Figura 7. Fluxograma da parte experimental do desenvolvimento do método	17
Figura 8. Mapa de Região do Estado de Goiás denominada Entorno de Brasília	20
Figura 9. Curva TG da amostra AL-01 de merla	27
Figura 10. Curvas TG e DTG de mistura $\text{NaHCO}_3\text{:H}_2\text{O}$ na proporção 1:1	27
Figura 11. Curva TG/DTG da amostra de merla AL-01 (a) e da mistura NaHCO_3 e H_2O 1:1 (b)	28
Figura 12. Curva TG da amostra de merla CO-02 apresentando 4 perdas de massa finalizadas nas temperaturas de 110, 145, 380 e	

1220 °C	29
Figura 13. Curva TG da amostra de merla Fo-01 apresentando 5 perdas de massa finalizadas nas temperaturas de 110, 145, 315, 810 e 1220 °C	30
Figura 14. Curva TG da amostra de merla Go-02 apresentando 2 perdas de massa finalizadas nas temperaturas de 520 e 1220 °C	30
Figura 15. Curva TG da amostra de merla Lu-07 apresentando 5 perdas de massa finalizadas nas temperaturas de 145, 380, 620, 810 e 1220 °C	31
Figura 16. Curva TG da amostra de merla NG-01 apresentando 3 perdas de massa finalizadas nas temperaturas de 240, 315 e 1220 °C	31
Figura 17. Curva TG da amostra de merla Pla-05 apresentando 3 perdas de massa finalizadas nas temperaturas de 145, 315 e 1220 °C	32
Figura 18. Curva DSC da amostra de merla AL-01	37
Figura 19. Curvas TG e DTG do precipitado obtido da amostra de merla AL-01 com solução saturada de hidróxido de bário	39
Figura 20. Cromatograma TIC e MIC da amostra Go-02 obtido por HRGC-MS-CI	44
Figura 21. Equação de ionização química da cocaína e espectro de massas obtido no modo de ionização química (CI) apresentando íon quasimolecular 304 [Cocaína+H] ⁺	45

Figura 22. Equação de ionização química da xilocaína e espectro de massas obtido no modo de ionização química (CI) apresentando íon quasimolecular 235 [Xilocaína+H] ⁺	46
Figura 23. (a) Cromatograma da <u>fase orgânica</u> da amostra Go-02 obtido por HRGC-MS-EI análise com isoterma a 270 °C a 15 min. (b) Cromatograma apresentando pico da xilocaína na <u>fase aquosa</u>	47
Figura 24. Equação química representativa da: (a) desprotonação do cloridrato de cocaína; (b) ionização da lidocaína (xilocaína)	49
Figura 25. Cromatogramas dos solventes cicloexano (4,13 min) e acetato de etila (0,58 min)	50
Figura 26. Cromatogramas das fases: aquosa (em preto); e da fase orgânica (em vermelho)	51
Figura 27. Ampliação dos Cromatogramas das fases: aquosa (em preto); e da fase orgânica (em vermelho); para visualização do pico da cocaína em 6,75 min	52
Figura 28. Espectro de massas do pico cromatográfico em 6,75 min obtido por espectrômetro de massas no modo de impacto eletrônico (MS-EI)	52
Figura 29. Cromatograma da análise de amostra de merla AL-01 obtido por HRGC-MS-CI (método convencional), com coluna LM-05 de 30,0 m x 0,25 mm x 0,35 µm	54
Figura 30. Cromatograma da análise da fase orgânica da amostra de merla AL-01 obtido por <i>Fast-GC</i> (FID), com a programação de temperatura: 40°C (0 min) rampa de 8°C/min até 300 °C (2,5 min) e H ₂ a 40 cm/s. Coluna LM-05 de 3,0 m x 0,05 mm x 0,25 µm	

Tempo de análise de 35 min 54

Figura 31. Cromatograma da análise da fase orgânica da amostra de merla AL-01 obtido por *Fast-GC* (FID), com a programação de temperatura: 80°C (0 min) rampa de 15°C/min até 260 °C (5 min) e H₂ a 40 cm/s. Tempo de análise de 17 min 55

Figura 32. Cromatograma da análise da fase orgânica da amostra de merla AL-01 obtido por *Fast-GC* (FID), com a programação de temperatura: 100°C (0 min) rampa de 20°C/min até 260 °C (0 min) e H₂ a 40 cm/s. Tempo de análise de 8 min 55

Figura 33. Cromatograma da análise da fase orgânica da amostra de merla AL-01 obtido por *Fast-GC* (FID), com a programação de temperatura: 100°C (0 min) rampa de 20°C/min até 260 °C (0 min) e H₂ a 60 cm/s. Tempo de análise de 8 min 56

Figura 34. Cromatograma da análise da fase orgânica da amostra de merla AL-01 obtido por *Fast-GC* (FID), com a programação de temperatura: 130°C (0 min) rampa de 25°C/min até 260 °C (2 min) e H₂ a 60 cm/s. Tempo de análise de 7,2 min 56

Figura 35. Cromatograma da análise da fase orgânica da amostra de merla AL-01 obtido por *Fast-GC* (FID), com a programação de temperatura: 150°C (0 min) rampa de 25°C/min até 260 °C (1 min) e H₂ a 60 cm/s. Tempo de análise de 5,4 min 57

Figura 36. Cromatograma da análise da fase orgânica da amostra de merla AL-01 obtido por *Fast-GC* (FID), com a programação de temperatura: 200°C (0 min) rampa de 20°C/min até 260 °C (1 min) e H₂ a 60 cm/s. Tempo de análise de 4 min 57

Figura 37. (a) Cromatograma da análise da fase orgânica da

amostra de merla AL-01 obtido por <i>Fast-GC</i> (FID), com a programação de temperatura: 170°C (0 min) rampa de 20°C/min até 260 °C (1,0 min) e H ₂ a 60 cm/s. Tempo de análise de 4,5 min.	
(b) Cromatograma obtido por HRGC-MS-EI	58
Figura 38. Gráfico do percentual relativo de cocaína nas 51 amostras de merla por <i>Fast GC</i>	61
Figura 39. Dendograma de classificação e agrupamento de 51 amostras brutas de merla utilizando os percentuais de perda de massa das curvas TG (10 variáveis)	67
Figura 40. Dendograma de classificação e agrupamento de 51 amostras de precipitados inorgânicos da merla utilizando os percentuais de perda de massa das curvas TG (15 variáveis)	70
Figura 41. Dendograma de classificação e agrupamento de 51 amostras de merla utilizando os percentuais de perda de massa das amostras brutas e dos precipitados inorgânicos (25 variáveis)	73
Figura 42. Dendograma de classificação e agrupamento de 51 amostras de merla utilizando os percentuais de perda de massa das amostras brutas e dos precipitados inorgânicos, integração da energia de evento no DSC e percentual de cocaína na fase orgânica (27 variáveis).	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificações das amostras analisadas.	19
Tabela 2. Percentuais de perda de massa das amostras de merla.	34
Tabela 3. Integração do evento apresentado nas curvas DSC em 110 °C.	38
Tabela 4. Percentuais de perda de massa dos precipitados das amostras de merla.	41
Tabela 5. Área dos picos cromatográficos, Distribuição Percentual e Coeficiente de Partição da cocaína.	53
Tabela 6. Quantificação de cocaína nas 51 amostras de merla por <i>Fast GC</i> .	60
Tabela 7. Matriz de dados para Tratamento Estatístico e Classificação de 51 amostras de merla analisadas.	64

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Classificação das 51 amostras analisadas pelo Método de Ward (HCA) utilizando dados das curvas TG das amostras brutas.	69
Quadro 2. Classificação das 51 amostras utilizando dados das curvas TG das amostras de precipitados inorgânicos.	71
Quadro 3. Classificação das 51 amostras utilizando dados das curvas TG das amostras brutas e dos precipitados inorgânicos.	74
Quadro 4. Classificação das 51 amostras utilizando dados das curvas TG das amostras brutas, dos precipitados inorgânicos, da curva DSC e o % de cocaína.	76

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

EMIT	Técnica de ensaio imunoenzimático
HRGC-MS	High Resolution Gas Chromatography-Mass Spectrometry
TLC	Thin-Layer Chromatography
CCD	Cromatografia de Camada Delgada
CI	Chemical Ionization
EI	Electron Impact
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential Thermal Analysis
FID	Flame-Ionization Detector
UV-Vis	Ultraviolet-Visible Spectroscopy
IR	Infrared Spectroscopy
KBr	Brometo de potássio
GC	Gas Chromatography
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HRGC	High Resolution Gas Chromatography
MDMA	3,4-metilenodioximetanfetamina - Ecstasy
d.i.	Diâmetro interno
SPE	Solid Phase Extraction
m/z	Razão massa/carga
SIM	Single Ion Monitoring
MIC	Monitoring Ion Chromatogram
TIC	Total Ion Chromatogram

TG	Termogravimetria
K	Kelvin
PCA	Principal Components Analysis
HCA	Hierarchic Cluster Analysis
FA	Factors Analysis
d.e.	Distância Euclidiana
LAMES	Laboratório de Métodos de Extração e Separação
UFG	Universidade Federal de Goiás
AL	Águas Lindas
An	Anápolis
CO	Cidade Ocidental
Fo	Formosa
Go	Goiânia
Lu	Luziânia
NG	Novo Gama
Pla	Planaltina
SA	Santo Antônio do Descoberto
Va	Valparaíso
DENARC	Delegacia Estadual de Repressão a Narcóticos
GENARC	Grupo Especial de Repressão a Narcóticos
INC	Instituto Nacional de Criminalística
PF	Polícia Federal
MJ	Ministério da Justiça

RESUMO

Neste estudo realizou-se o desenvolvimento de um método químico analítico forense para a análise de uma droga ilícita a base de cocaína, a merla. As análises termogravimétricas permitiram conhecer o comportamento térmico das amostras e quantificar as etapas de perdas de massa, que juntamente com a quantificação de evento endotérmico em DSC, foram essenciais para a geração de resultados analíticos utilizados na construção da matriz de dados do tratamento estatístico. Foi estabelecido um processo eficiente para a precipitação das substâncias inorgânicas, que simultaneamente permitiu a extração de duas frações líquidas, orgânica e aquosa, sendo determinado um coeficiente de partição de 96,22 % para a cocaína, tendo como solvente acetato de etila, o qual apresentou menor tempo de eluição (0,58 min.) dentre os solventes avaliados. Foi desenvolvido um método *Fast GC* para análise de cocaína, diminuindo o tempo de análise de 14,5 min para cerca de 4,5 min, o qual permitiu analisar as amostras de merla e, pela normalização dos picos cromatográficos da cocaína, perceber a grande variação de sua concentração na merla. Observou-se o potencial do método envolvendo as técnicas termoanalíticas e cromatográficas para geração de resultados experimentais que tratados estatisticamente possibilitaram a classificação e o agrupamento das amostras pela distância euclidiana obtida por Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA), avaliando se amostras apreendidas com diferentes usuários foram manipuladas em um mesmo laboratório e se determinada cidade possui laboratórios distintos de preparo ilegal de tóxico-entorpecente.

Palavras-chave: cocaína; merla; *Fast GC*; Análise Térmica; HCA; Química Forense.

ABSTRACT

An analytical chemical method for the forensic analysis of an illicit drug merla, whose the main constituent is the cocaine was development. Thermogravimetric analysis admitted to understand the thermal behavior of samples and quantifying the stages of mass loss, which together with the quantification endothermic event in DSC, the results were essential for the generation of analytical answers used to construct the data matrix of the statistical analysis. An efficient process for the precipitation of inorganic substances was established, which simultaneously allowed the extraction of two liquid fractions, organic and aqueous, being determinate a partition coefficient of 96,22 % for cocaine, using ethyl acetate as solvent, which showed lower elution time (0.58 min.) among the solvents evaluated. A method by *Fast GC* for cocaine analysis was developed, reducing the analysis time of 14.5 to 4.5 min was developed, which allowed analyze merla sample and the normalization of the chromatographic peaks of cocaine, demonstrated the great variation of its concentration in merla. Noticed of the potential of the method involving the thermo-analytical and chromatographys techniques to generate experimental results obtained statistically enabled a classification and grouping of samples by Euclidean Distance by the Hierarchical Cluster Analysis (HCA), estimated whether seized samples with different users were manipulated in the same laboratory and if determined city has separate laboratories for illegal preparatiom of drug narcotic.

Keywords: cocaine; merla; *Fast GC*; thermal analysis and chromatographic; HCA; Forensic Chemistry.

1 INTRODUÇÃO

A cocaína ou benzoilmetilecgonina (Figura 1) é uma substância que ocorre naturalmente nas folhas de plantas provenientes de duas espécies do gênero *Erythroxylum*, vulgarmente denominado coca, originário da América do Sul, e integra um conjunto de alcalóides biossintetizados por essas folhas, dentre eles os isômeros cis e trans-cinnamoylcocaina. A *Erythroxylum novogranetense* (Lamarck) variedade *trujillo*, é cultivada legalmente no Peru e suas folhas, descocainizadas, podem ser utilizadas como flavorizantes de refrigerantes. *In natura* tais folhas são também comercializadas sob a forma de “ervas”, acondicionadas em embalagens individuais de cerca de 5 g, destinando-se à fabricação de chá, referido como estimulante (Camargo, 1983; Ellenhorn, 1988; Farrar, 1989). Cada porção dessas folhas contém aproximadamente 5 mg de cocaína, quantidade suficiente para produzir alteração do humor e aumento da frequência cardíaca. A espécie *Erythroxylum coca* (Lamarck) é composta por folhas pequenas com aproximadamente 5 cm de comprimento (Figura 2), contendo entre 0,5 e 2 % de cocaína (Ellenhorn, 1988; Jatlow, 1987) e constitui a principal fonte do tráfico ilícito. As folhas são maceradas (Figura 3), sendo o fluído e as fibras vegetais descartados, deixando uma pasta espessa marrom, pasta de coca (Figura 4), que contém cocaína em forma de base livre na proporção de 70 a 85 % (Camargo, 1983).

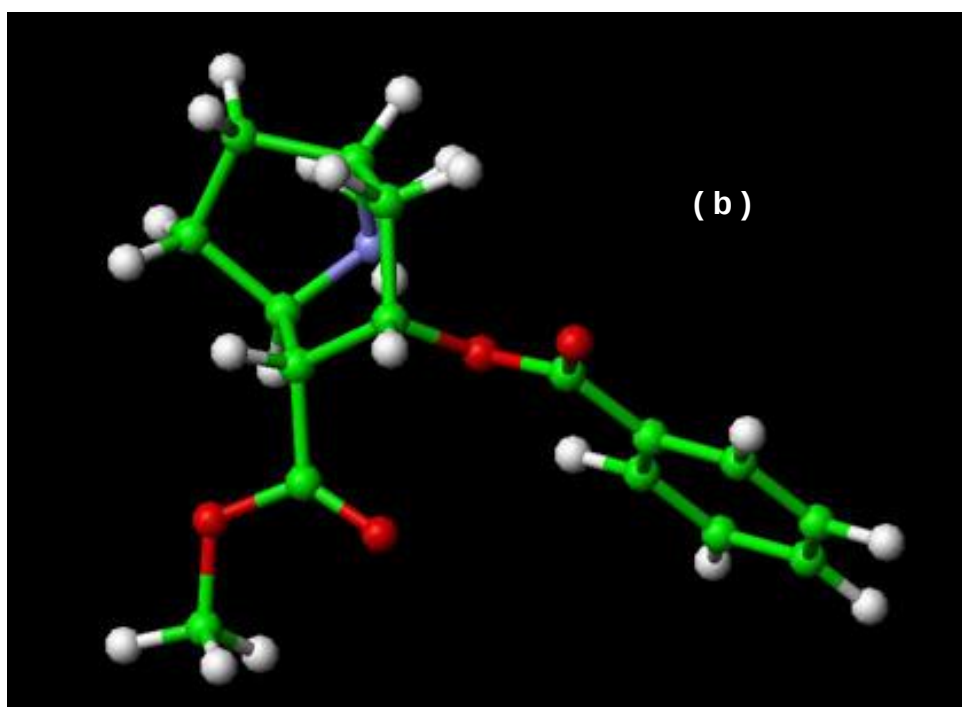
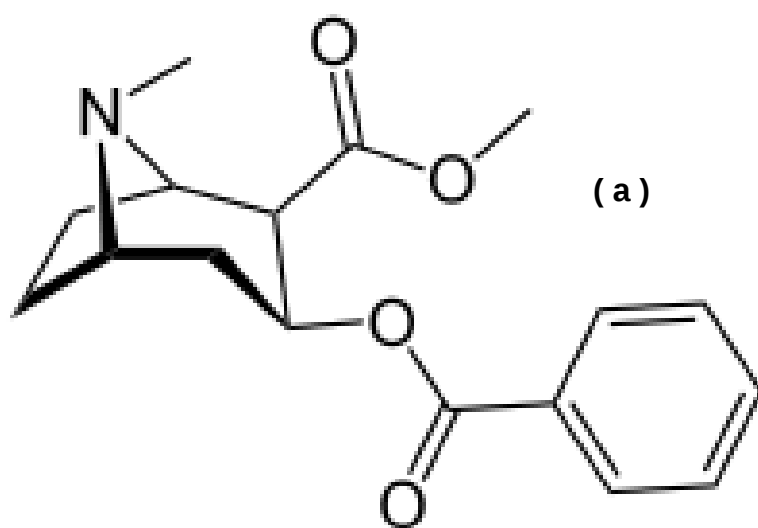


Figura 1. Estrutura molecular da cocaína: (a) – simplificada; (b) – espacial.



Figura 2. Folhas de *Erythroxylum coca*.



Figura 3. Maceração das folhas de coca.

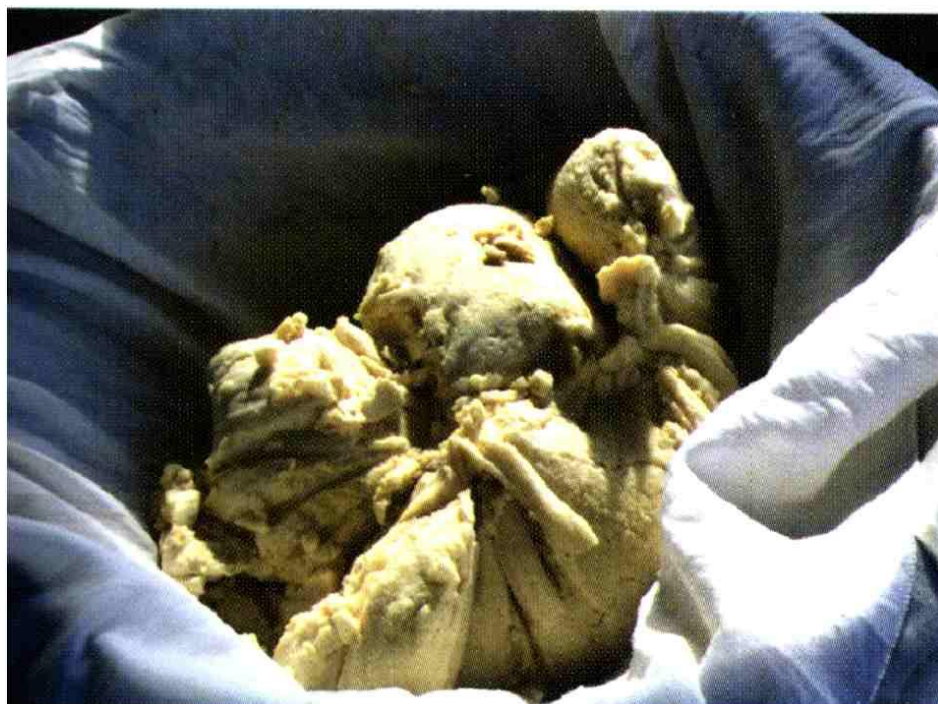


Figura 4. Obtenção da pasta base de coca.

O uso de drogas de abuso na população brasileira tem sido relativamente comum, tendo início na adolescência e prosseguindo, dependendo do grau de exposição, por toda a vida. Yonamine, M. e Silva, O. A. (2004) realizaram um estudo visando averiguar o uso das principais drogas de abuso (cocaína, maconha e anfetamina) entre os trabalhadores brasileiros. Para isso foram analisadas 12.700 amostras de urina provenientes das cinco regiões geográficas brasileiras, de modo a detectar a presença das principais drogas de abuso utilizadas no Brasil, como cocaína, maconha e anfetamina. A triagem foi realizada por técnica de ensaios imunoenzimáticos (EMIT) e a confirmação por análise cromatográfica em HRGC-MS. Foi observado resultado positivo em 1,8 % de todas as amostras e a frequência com que as diferentes drogas foram encontradas foi de 59,9 % para maconha, 17,7 % para cocaína, 14,6 % para anfetamina e 7,7 % para associações entre elas. De acordo com a região geográfica, observou-se a presença de maconha em todas as regiões; a cocaína esteve presente somente em amostras provenientes das regiões Centro-Oeste e Sudeste; e a anfetamina esteve presente em amostras das regiões Nordeste, Centro-Oeste e Sudeste. Então, foi possível observar o uso comum de drogas

estimulantes (cocaína e anfetaminas) na Região Centro-Oeste, que inclui o Estado de Goiás, do qual são originadas as amostras deste trabalho.

Uma pesquisa em vinte e quatro cidades com população superior a 200.000 habitantes no estado de São Paulo, apresentou que aproximadamente 2,1% das pessoas pesquisadas, as quais estavam na faixa etária de 12 a 65 anos, já fizeram uso de cocaína, mesmo assim tal índice é cerca de cinco vezes menor que a incidência nos Estados Unidos da América (Galduróz et al., 2003).

A cocaína utilizada na produção de derivados, normalmente é adulterada com três classes de substâncias:

- psicoativas como anfetaminas e outras substâncias que possam aumentar o poder estimulante do produto ou permitir diminuir a concentração da cocaína na mistura;
- anestésicos como xilocaína, tetracaína, entre outros, os quais não causam danos por aspiração nasal, mas podem ser nocivos em injeções intravenosas;
- inertes utilizados para o aumento da massa do produto derivado: orgânicos como açúcares e inorgânicos como carbonatos, os quais podem ser letais se injetados intravenosamente. São citados casos de amostras que não continham cocaína, mas tão somente anestésicos. (Zamponi, et al. 1989).

A merla, também conhecida como “bazuko”, “nóia”, “mela”, era um coquetel de substâncias, tal qual uma “sobra” ou “lixo” do processo de produção da cocaína, que após a colheita e secagem das folhas eram adicionadas substâncias químicas como ácido sulfúrico, querosene e gasolina, obtendo-se uma substância de consistência pastosa. Nesse refino, a cocaína deixa como resíduo uma borra, a partir da qual era produzida a merla (<http://www.pcdf.df.gov.br/apcfolders.asp> , Agosto, 2007). Com base nas análises periciais de reagentes químicos e materiais apreendidos em laboratórios de preparo de merla (Figuras 05 e 06), observa-se que atualmente esta droga de abuso é produzida com a mistura da cocaína (pasta-base ou refinada) com substâncias orgânicos, sendo: estimulantes, como a cafeína; anestésicos, como a xilocaína (cloridrato de lidocaína); e substâncias inorgânicas no caso de carbonatos, ácido bórico, solução de

ácido sulfúrico (solução de bateria); os quais agem como carga para aumentar a massa e consequentemente o lucro (Ellenhorn, 1988; Farrar, 1989; Oderda, 1982; <http://www.pcdf.df.gov.br/apcfolders.asp> , Agosto, 2007).

Devido ao consumo de “merla”, modalidade de tóxico-entorpecente derivado da cocaína, por jovens de classe média-baixa nas grandes metrópoles brasileiras (<http://www.pcdf.df.gov.br/apcfolders.asp> , Agosto, 2007; Chasin, 1990), faz-se necessário desenvolver método químico-analítico que possibilite a correlação entre a composição da droga e sua origem, ou seja, permitindo determinar o grau de semelhança entre amostras apreendidas com usuários distintos ou entre estas e as amostras provenientes de laboratórios clandestinos de preparação.

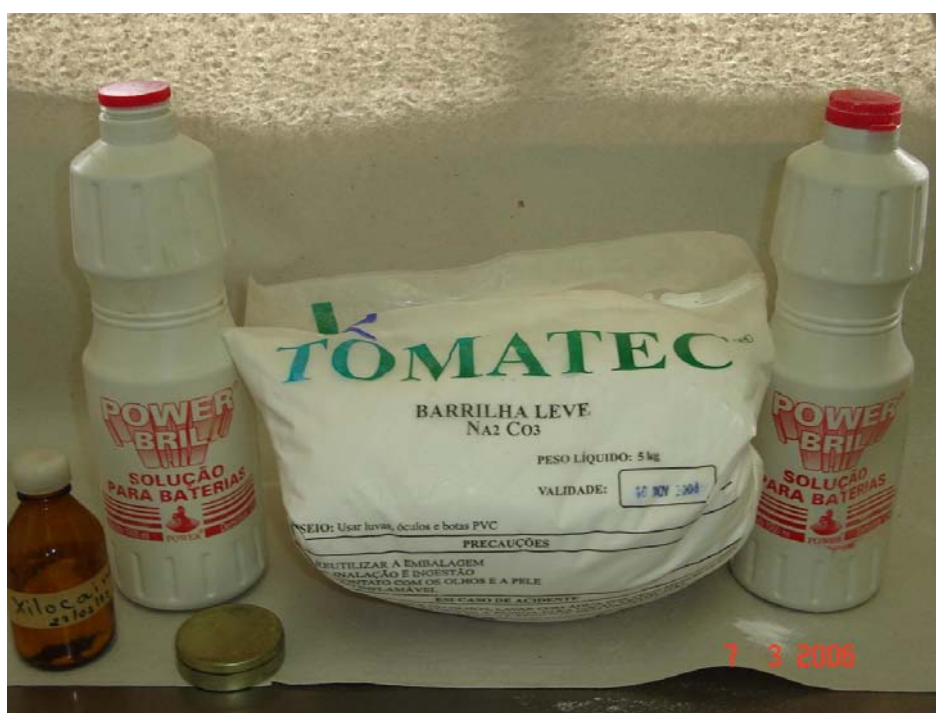


Figura 5. Reagentes adicionados à cocaína para fabricação da merla.



Figura 6. Reagentes adicionados à cocaína para fabricação da merla.

1.1 Métodos analíticos e tratamentos estatísticos

1.1.1 Métodos Cromatográficos

Os métodos clássicos de análise de cocaína são baseados na técnica de Cromatografia de Camada Delgada (TLC, em inglês e CCD em língua portuguesa), a qual pode realizar a triagem de vários fármacos e tóxico-entorpecentes simultaneamente em uma amostra, comparando os fatores de retenção da substância detectada com o fator de retenção de cada padrão aplicado na cromato-placa, sendo as substâncias separadas pelas diferentes afinidades das mesmas pelas fases móveis e estacionárias (Moffat, 1986). As vantagens da TLC estão no fato da análise simultânea de muitas amostras na mesma placa e o baixo custo (Crouch, 1998) e as desvantagens estão no fato de serem análises qualitativas e a TLC não apresentar boa sensibilidade para muitos fármacos e seus produtos de biotransformação, como no caso da benzoilecgonina, metabólito da cocaína (Jain et al., 1977).

Em amostras de merla é comum que os manipuladores adicionem várias substâncias, tais como: estimulantes, como a cafeína; anestésicos, como a xilocaína (cloridrato de lidocaína); substâncias inorgânicas como sais carbonatos, ácido bórico, solução de ácido sulfúrico (solução de bateria); os quais agem como carga para aumentar a massa e consequentemente o lucro. Isto dificulta a detecção por TLC de analitos em baixas concentrações como a cocaína, demandando a necessidade de aplicação de técnica de extração (<http://www.pcdf.df.gov.br/apcfolders.asp> , Agosto, 2007).

Muitas técnicas podem ser utilizadas na análise de cocaína como espectrofotometria UV-Vis, espectroscopia de infravermelho (FTIR), técnicas cromatográficas (TLC, HPLC, HRGC), espectrometria de massas (MS) e métodos imunoenzimáticos. Os métodos espectrofotométricos avaliam a intensidade de absorbância nos comprimentos de onda de 233, 275 ou 281 nm quando a cocaína está na forma iônica e 230, 274 ou 281 nm quando está na forma de base livre, todavia este métodos apresentam baixa sensibilidade e especificidade (Gunn, et al., 1975; Siek, et al., 1975; Steven, H. M. 1984).

A análise por infravermelho avalia os picos em 1106, 1275, 1700 e 1728 cm^{-1} da cocaína presentes na amostra preparada em pastilha de KBr (KBr pellets), porém podem ocorrer interferências de moléculas que possuam ligações semelhantes às da cocaína, como outros alcalóides presentes em amostras forenses (Zamponi et al., 1989).

A TLC é muito utilizada em laboratórios forenses para a separação e identificação da cocaína, mas não possibilita a sua quantificação (Jain, et al., 1975; Curry, 1972). Nas técnicas de HRGC e HPLC a cocaína pode ser analisada após etapa de extração dos inorgânicos (Moffat, et al., 1974; Koontz, et al., 1973; Trinler, et al., 1978; Noggle, et al., 1983; Jane, et al., 1981; Gill, et al., 1984; Lewin, et al., 1980), compostos presentes na maioria dos materiais apreendidos que contêm cocaína e que podem trazer informações sobre o processo de manipulação da droga.

Os métodos de análise por ensaios imunoenzimáticos envolvem testes rápidos preliminares para presença de cocaína em fluídos biológicos, mas podem apresentar resultados falso-positivos com moléculas que

apresentam sítios-ativos relativamente semelhantes, através de reações cruzadas. (Zamponi, et al., 1989).

Para determinação de cocaína e seus metabólitos em fluídos biológicos tais como urina, saliva e soro foi desenvolvido e validado um método utilizando HPLC com uma coluna Supelcolsil ABZ+ C₁₈ de 25 cm x 4,6 mm d.i., 5 µm de diâmetro das partículas e detector UV em 230 nm. Foram obtidos ótimos resultados para repetibilidade, reprodutibilidade e linearidade para os três fluídos biológicos, sendo maior a faixa de linearidade para urina, a qual ficou no intervalo de 25 a 2500 ng mL⁻¹, enquanto que para o soro e a saliva ficaram no intervalo de 250 a 2500 ng mL⁻¹ (Foulon, et al., 1999).

Em outro trabalho foi desenvolvido um método envolvendo técnica de extração em fase sólida automatizada (Zymark RapidTrace SPE robot-cartucho RP-8/cátion exchange) com análise cromatográfica em HRGC-MS equipado com coluna DB-5 (30 m x 0,25 mm d.i., 0,25 µm) para a determinação quantitativa de drogas de abuso com caráter básico, tais como cocaína e seus metabólitos, anfetaminas tais como o MDMA (ecstasy), morfina, entre outras, em amostras de soro. A vantagem do método destacada pelo autor, além dos ótimos fatores de recuperação da técnica de extração, que variaram entre 86,8 e 101,1 % para as drogas de abuso pesquisadas, foi o processo químico de derivatização em duas etapas, possibilitando a quantificação de drogas de caráter básico, bastante distintas estruturalmente, em apenas uma análise cromatográfica por HRGC-MS (Weinman, et al., 2000).

Um trabalho relacionado à área de Entomologia Forense, a qual estuda larvas de organismos relacionados à decomposição cadavérica, avaliou a correlação entre a concentração de drogas em larvas e nos tecidos humanos degradados pelas mesmas, concluindo sobre a indicação do alto potencial da prova entomológica para verificação da presença de entorpecentes, tais como cocaína e seus metabólitos, opiáceos, barbitúricos, entre outros. Nas análises cromatográficas foi utilizado um cromatógrafo GCMS HP 6890 acoplado a espectrômetro de massas GC-HP 5973 MS, utilizando uma coluna de 15 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm, fase móvel gás

hélio 1 mL min⁻¹, modo splitless com injeção de 1 µL. As condições de operação foram: injetor 270 °C; forno: 70 °C (2 min), razão de aquecimento de 40 °C min⁻¹ até 160 °C, 8 °C min⁻¹ até 295 °C por 1,5 min. Os cromatogramas foram avaliados no modo SIM (singular ion monitoring), analisando os cromatogramas obtidos pela presença de íons específicos das drogas pesquisadas (Campobasso, 2004).

Devido a preferência dos analíticos na utilização dos métodos cromatográficos em HRGC-MS na detecção de drogas e seus metabólitos em materiais biológicos, utilizando padrões internos, um estudo da *Central Police University* de Taiwan abordou a análise da cocaína e seus metabólitos (norcocaína, benzoilecgonina, cocaetileno, ecgonina, ecgonina metil éster, anidroecgonina metil éster), substâncias estas que foram derivatizadas com vários grupos de reagentes, como o anidrido tetrafluoro acético (anidrido-TFA) e até a substituição de átomos de hidrogênio por deutério. As quantificações foram realizadas por HRGC-MS no modo SIM. O trabalho foi realizado, como afirma Wang, porque “estes compostos são comumente encontradas em laboratórios clínicos e forenses” (Wang, et al., 2006).

Observa-se a existência de vários trabalhos envolvendo análises de drogas de abuso por HRGC, no entanto não encontrou-se método envolvendo análise especificamente de merla, que é um derivado da cocaína difundido em regiões metropolitanas brasileiras.

1.1.2 Análise Térmica

A Termogravimetria, baseada na medida de uma propriedade física de uma substância e ou de seus produtos de reação em função da temperatura, enquanto a mesma é submetida a uma programação controlada de temperatura (Ionashiro, et al., 1980), por exemplo, permite o fracionamento de misturas complexas, podendo ocorrer pela decomposição das substâncias (Haines, et al., 1995) e até mesmo a separação das mesmas pela volatilização sequencial dos compostos por aquecimento

controlado, permitindo, após a coleta, a análise da fração obtida por HRGC (Medeiros, et al., 2004; Medeiros, et al., 2008).

No caso da Termogravimetria (TG), interpretada com o auxílio matemático da derivada primeira da curva TG (DTG), pode se observar a variação da massa e a cinética da decomposição térmica da substância analisada, parâmetros esses que podem ser bastante úteis na análise de uma mistura complexa com compostos de diferentes massas molares e polaridades e conseqüentemente, diferentes volatilidades. A Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) são técnicas que possibilitam o acompanhamento cinético e termodinâmico das transições de fase ou reações químicas das substâncias ou misturas submetidas ao aquecimento, observando-se, respectivamente, a variação de temperatura e o calor liberado ou absorvido (Haines, 1995).

Utilizando técnicas termoanalíticas para análise direta de misturas contendo cocaína, foi desenvolvido na Itália um método rápido e sem necessidade de tratamento prévio da amostra, que permitiu a quantificação do tóxico-entorpecente com erro analítico de cerca de 4 %, fato este que pode dificultar a análise de amostras com baixas concentrações de cocaína. O artigo apresenta as análises realizadas por DSC em padrões de cocaína e possíveis adulterantes isoladamente e em misturas previamente preparadas, visando a avaliação do método sobre a determinação da droga na forma pura, quando é observado um pico de fusão abaixo de 470 K ou em mistura, quando se observam os picos de fusão das substâncias envolvidas, no entanto pôde-se perceber que as substâncias com menor temperatura do pico de fusão interferem mais substancialmente no pico de fusão da cocaína, como a mistura com 50 % de cocaína e 50 % de glucose, onde o pico de fusão da cocaína não é observado. Após o pico de fusão ocorre uma série de picos endotérmicos sobrepostos, atribuídos às reações de decomposição da cocaína em moléculas de metilecgonina e ácido benzóico. O método apresentou eficiência na análise termogravimétrica dos inorgânicos, pois foi obtido erro analítico em torno de 1 % (Zamponi, et al., 1989).

As técnicas termoanalíticas associadas às outras técnicas químico-analíticas podem ser utilizadas na identificação e caracterização de materiais

relacionados a casos forenses, civis e criminais. Riga (1998) expõe dois casos forenses relacionados a misturas de alcanos, mostrando como a Análise Térmica associada a tratamento estatístico pode ser uma ferramenta para área de trabalho científico-forense, possibilitando determinar composição e até geração de dados que permitam determinar a origem do material. As técnicas termoanalíticas consomem pequena quantidade de amostra e resultam em grandes informações técnicas, que podem correlacionar um material apreendido a materiais provenientes de um local específico (origem), como por exemplo uma cena de crime (Dyszel, 1993; 1996).

1.1.3 Tratamento Estatístico de resultados químico-analíticos (Quimiometria)

A análise multivariada é um conjunto de métodos estatísticos que pode analisar um grande número de resultados obtidos de uma amostra, submetida às técnicas analíticas distintas (Reche, et al., 2006). A utilização da análise multivariada com o objetivo de obter correlações entre resultados químico-analíticos e fatores externos, como origem geográfica, processos de produção) tem sido muito empregada e os métodos mais conhecidos são a Análise de Componentes Principais (PCA), Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA), Análise de Fatores (FA), Regressão Múltipla, Análise Discriminante e Análise Discriminante Canônica (Arvanitoyannis, et al., 1999; Malkavaara, 2000; Natera, et al., 2003).

A Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) é uma ferramenta de análise exploratória de dados que permite classificar diferentes objetos em grupos, de modo que o grau de associação entre dois objetos seja máximo se estes pertencerem ao mesmo grupo, ou mínimo se eles forem de grupos distintos. A análise de agrupamentos pode ser utilizada para explorar banco de dados e estruturar grupos, mas sem fornecer explicações quanto à razão do agrupamento (Lavine, et al., 2006), daí a necessidade do analista, o qual deve interpretar os dados obtidos na classificação quimiométrica associando aos resultados analíticos. O gráfico obtido é o dendograma que utiliza no

eixo X a similaridade ou a distância entre as amostras para a formação dos grupos, que pode ser baseada no cálculo da Distância Euclidiana que é a distância geométrica em um espaço multidimensional (Lavine, et al., 2000). Após a escolha do método de cálculo de distância, escolhe-se o método de ligação entre as amostras ou grupos, onde se destaca o Método de Ward, que utiliza a análise de variância para avaliar a distância entre os grupos, minimizando a soma dos quadrados de quaisquer dois grupos que possam ser formados em cada passo da análise (Hopke, 2003).

A Análise Discriminante é uma técnica apropriada quando se tem uma variável não numérica como o país de origem e se quer associar esta com variáveis numéricas obtidas em análises químicas realizadas, porém é necessário possuir um grande número de amostras (padrões) de origens conhecidas, sendo que seus resultados analíticos são utilizados como padrão de comparação para o agrupamento das demais amostras. Desta forma torna-se possível predizer o grupo que pertence uma amostra de origem desconhecida, através do cálculo da probabilidade da amostra ser membro do grupo. Estes cálculos envolvem a distância matemática da amostra a cada grupo e a variância, inter-grupo e intra-grupo. A Análise Discriminante Canônica pode reduzir as dimensões do conjunto de resultados gerando a visualização dos grupos plotados em diagrama de duas dimensões. Para isso gera a partir da combinação linear dos valores originais, uma função canônica que representa a variância dos dados. O número de funções canônicas geradas é bem menor que o número de variáveis e a maior parte das informações são concentradas na primeira, segunda ou terceira funções, por isso pode-se obter o agrupamento das amostras plotando-as em gráfico de duas dimensões (Dyszal, 1993).

Neste sentido, considerando que as amostras de merla normalmente possuem na sua constituição sais inorgânicos e substâncias orgânicas (tóxico-entorpecentes), e que não havia método padrão específico para a análise de merla, este trabalho utilizou a Análise Térmica como ferramenta de avaliação do comportamento térmico das amostras e a Cromatografia Gasosa de Alta Resolução associada aos detectores de Espectrometria de Massas e de Ionização em Chama como técnica de separação e

quantificação relativa da cocaína em cada amostra e, após isto, realizar o tratamento estatístico dos resultados para a classificação e agrupamento das amostras.

2 OBJETIVOS

Objetivo geral

Desenvolver método químico analítico forense para análise de merla por Análise Térmica e Cromatografia Gasosa de Alta Resolução e realizar o tratamento estatístico dos resultados analíticos para classificação das amostras

Objetivos específicos

Analisar o comportamento térmico de amostras de merla utilizando-se TG e DSC

Quantificar as energias dos eventos calorimétricos (DSC) e percentual de perda de massa (TG)

Desenvolver técnica de precipitação das substâncias inorgânicas com extração de fases aquosa e orgânica, para avaliar o comportamento termogravimétrico de amostras de precipitados inorgânicos da merla obtidos com adição de hidróxido de bário; e avaliar o método de extração da cocaína da merla através da medida do coeficiente de partição

Desenvolver método *Fast GC* para análise de cocaína

Analisar as fases orgânicas extraídas das amostras de merla por HRGC

Aplicar o Tratamento Quimiométrico dos resultados experimentais para classificação das amostras pelo Método de Ward / HCA - Análise Hierárquica de Agrupamentos

3 EXPERIMENTAL

As análises foram realizadas no Laboratório de Métodos de Extração e Separação do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (LAMES-IQ-UFG).

A parte experimental do desenvolvimento do método foi executada de acordo com o fluxograma da Figura 7.

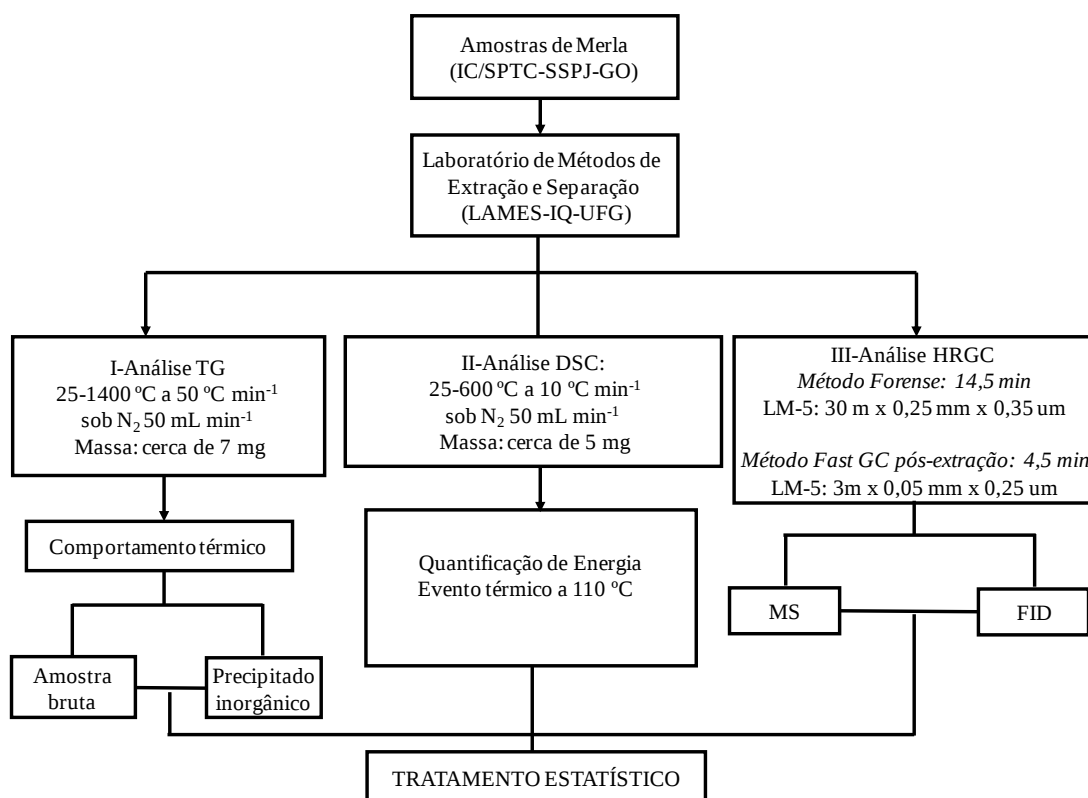


Figura 7. Fluxograma da parte experimental do desenvolvimento do método.

3.1 Equipamentos

Balança analítica AG285 da *Mettler Toledo*;

Termoanalizador TGA/SDTA 851^e da *Mettler Toledo* com gás N₂ 5.0 (99,999%);

DSC 822^e *Mettler Toledo* com gás N₂ 5.0 (99,999%);

Cromatógrafo a Gás GC17A acoplado a espectrômetro de massas QP-5050 da *Shimadzu*, com gás de arraste He 5.0 (99,999%) e módulo CI-50 para Ionização Química com CH₄ 4.0 (99,99%).

Cromatógrafo a Gás GC 6890 HP com detector de ionização em chama – FID, com gás de arraste H₂ 5.0 (99,999%), makeup N₂ 5.0 (99,999%) e para chama H₂ 4.5 (99,995%) e Ar Sintético 5.0 (99,999%).

3.2 Solvente

O solvente utilizado foi acetato de etila grau HPLC da *EM Science*.

3.3 Amostragem

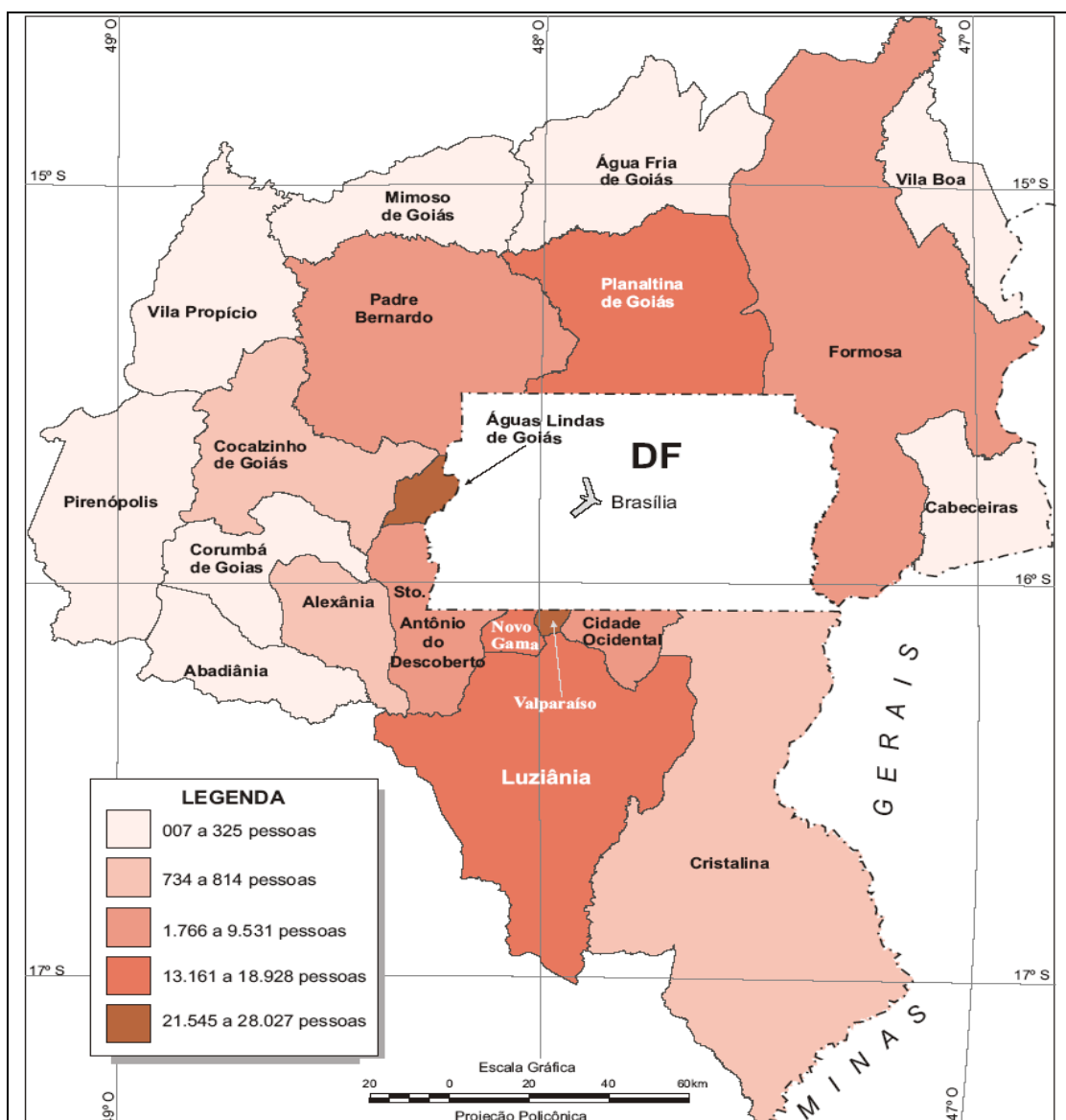
Foram analisadas cinquenta amostras de material pastoso conhecido vulgarmente como “merla” e uma amostra de tóxico-entorpecente em pó, as quais foram encaminhadas pelo Instituto de Criminalística “Leonardo Rodrigues” da Polícia Técnico-Científica de Goiás, Brasil, ao Laboratório de Métodos de Extração e Separação do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás para a análise e desenvolvimento do método. Para este trabalho as amostras foram identificadas com sigla baseada nas letras iniciais do município de apreensão e número de acordo com a quantidade de amostras do município, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Especificações das amostras analisadas.

Amostra	Cidade	Amostra	Cidade
AL-01	Águas Lindas	Lu-01	Luziânia
AL-02	Águas Lindas	Lu-02	Luziânia
An-01	Anápolis	Lu-03	Luziânia
CO-01	Cidade Ocidental	Lu-04	Luziânia
CO-02	Cidade Ocidental	Lu-05	Luziânia
CO-03	Cidade Ocidental	Lu-06	Luziânia
Fo-01	Formosa	Lu-07	Luziânia
Fo-02	Formosa	NG-01	Novo Gama
Fo-03	Formosa	NG-02	Novo Gama
Fo-04	Formosa	NG-03	Novo Gama
Fo-05	Formosa	NG-04	Novo Gama
Fo-06	Formosa	NG-05	Novo Gama
Fo-07	Formosa	NG-06	Novo Gama
Fo-08	Formosa	NG-07	Novo Gama
Fo-09	Formosa	Pla-01	Planaltina
Fo-10	Formosa	Pla-02	Planaltina
Fo-11	Formosa	Pla-03	Planaltina
Fo-12	Formosa	Pla-04	Planaltina
Fo-13	Formosa	Pla-05	Planaltina
Fo-14	Formosa	Pla-06	Planaltina
Fo-15	Formosa	Pla-07	Planaltina
Fo-16	Formosa	SA-01	Santo Antônio do Descoberto
Fo-17	Formosa	Va-01	Valparaíso
Go-01	Goiânia	Va-02	Valparaíso
Go-02	Goiânia	Va-03	Valparaíso
Go-03	Goiânia		

* Amostra de tóxico-entorpecente em pó. *Fonte:* Livros Internos de Registros de Perícias da Seção de Laboratório Químico e Toxicologia Forense do Instituto de Criminalística Leonardo Rodrigues/Polícia Científica de Goiás (Brasil) entre os anos de 2007 e 2009.

Das 51 amostras, 47 amostras foram apreendidas em 08 municípios, sendo eles Águas Lindas, Cidade Ocidental, Formosa, Luziânia, Novo Gama, Planaltina, Santo Antônio do Descoberto, Valparaíso, localizados na Região do Estado de Goiás denominada Entorno de Brasília, a qual é apresentada no mapa da Figura 8. Mais 03 amostras apreendidas na capital Goiânia e 01 amostra em Anápolis, situada em entre a capital e a Região do Entorno de Brasília.



Fonte: http://www.observatoriogeogoiias.com.br/observatoriogeogoiias/mapas_pdf/deslocamento_trabalho_2000.pdf, 21/11/2007, 11:00h.

Figura 8. Mapa de Região do Estado de Goiás denominada Entorno de Brasília.

3.4 Análise Térmica

3.4.1 Comportamento termogravimétrico das diferentes amostras de merla

Para avaliação do comportamento térmico e quantificação percentual das perdas de massa ocorridas no intervalo de 25 °C a 1400 °C, foi utilizado o aparelho Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA 851^e, massa de amostra de aproximadamente 7 mg em cadinho de alfa-alumina de 70 µL, com a razão de aquecimento de 50 °C min⁻¹, utilizando gás nitrogênio com vazão de 50 mL min⁻¹.

3.4.2 Análise DSC das diferentes amostras de merla

Para a obtenção das curvas DSC, foi utilizado o aparelho Mettler Toledo, modelo DSC 822^e, operando no intervalo de 25 °C a 600 °C, massa de amostra de aproximadamente 5 mg em cadinho de alumínio de 40 µL, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, utilizando gás nitrogênio com vazão de 50 mL min⁻¹.

3.5 Extração da cocaína e precipitação de sais de bário

3.5.1 Extração da cocaína

À amostra de cerca de 100 mg de material tóxico-entorpecente adicionou-se 1 mL de solução saturada de Ba(OH)₂ (água de barita) preparada de acordo com Morita (1986) e 1 mL de acetato de etila (grau HPLC). A mistura foi agitada em “Vortex” por 1 min e centrifugada a 3000 rpm durante 20 min. A mistura com duas fases líquidas e precipitado branco foi colocada em congelador para solidificação da fase aquosa e retirada completa da fase orgânica para utilização nas análises cromatográficas.

3.5.2 Extração da fase aquosa para avaliação do coeficiente de partição da cocaína entre as fases orgânica e aquosa e secagem do precipitado

Após isso, a fração aquosa foi descongelada e após centrifugação a 3000 rpm durante 20 minutos, foi retirada e armazenada para a análise cromatográfica com o objetivo de determinar o coeficiente de partição da cocaína entre as fases aquosa e orgânica. O precipitado obtido foi seco em estufa a 110 °C por 24h, os mesmos foram acondicionados em dessecador para posterior Análise Termogravimétrica.

3.5.3 Comportamento Térmico dos precipitados inorgânicos das diferentes amostras de merla

Para avaliação do comportamento térmico e quantificação percentual das perdas de massa ocorridas na Análise Termogravimétrica realizada nas mesmas condições experimentais descritas no item 3.4.1.

3.6 Análise cromatográfica

3.6.1 Análise da amostra bruta de merla por HRGC-MS

À amostra de cerca de 50 mg de merla foi adicionado 1 mL de metanol (grau HPLC) e, após agitação, a fase líquida foi analisada por HRGC-MS utilizando um Cromatógrafo a Gás GC17A acoplado ao espectrômetro de massas QP-5050 da Shimadzu, com gás de arraste hélio 5.0 à velocidade linear de 25 cm s⁻¹ e com módulo para ionização química CI-50 operando com metano 4.0. O injetor foi utilizado no modo split, à razão de split de 1:20 e temperatura de 280 °C. A temperatura da interface do espectrômetro de massas foi de 280 °C. A coluna utilizada foi uma LM-5 de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,35 µm de espessura de fase estacionária. O forno operou sob temperatura inicial de 100 °C, sendo aquecido à 30 °C min⁻¹ até 200 °C, sendo novamente aquecido à 80

$^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 300°C e mantido nesta temperatura por 9 min., perfazendo o tempo de análise de 13,58 min.

3.6.2 Avaliação do coeficiente de partição da cocaína

As fases aquosa e orgânica com o solvente acetato de etila foram analisadas por HRGC-MS utilizando um Cromatógrafo a Gás GC17A acoplado a espectrômetro de massas QP-5050 da Shimadzu, com gás de arraste hélio 5.0 à velocidade linear de 25 cm s^{-1} , modo de impacto eletrônico com razão massa/carga (m/z) de 30 a 500. O injetor foi utilizado no modo split, à razão de split de 1:20 e temperatura de 280°C . A temperatura da interface do espectrômetro de massas foi de 280°C . A coluna utilizada foi uma DB-1 de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e $0,25\text{ }\mu\text{m}$ de espessura de fase estacionária. O forno operou sob temperatura inicial de 170°C , sendo aquecido à $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 280°C e mantido nesta temperatura por 7 minutos. Quantificou-se a área do pico de cocaína em 6,75 min em ambos os cromatogramas para determinação da razão coeficiente de partição pela equação:

$$\text{Coeficiente de partição} = \frac{\text{área da cocaína na fase orgânica}}{\text{área da cocaína na fase aquosa}}$$

Determinou-se também a Distribuição Percentual de cocaína através da equação:

$$\text{Distribuição \% cocaína} = \frac{\text{área da cocaína na fase (aquosa ou orgânica)} \times 100}{\sum (\text{área da cocaína nas fases aquosa e orgânica})}$$

3.6.3 Desenvolvimento de método de análise *Fast GC*

Este desenvolvimento foi realizado utilizando um Cromatógrafo a Gás GC 6890 HP com Detector de Ionização em Chama, com gás de arraste H_2 5.0, makeup N_2 5.0 e para chama H_2 4.5 e Ar Sintético 4.7. O injetor foi

utilizado no modo split, à razão de split de 1:100 e temperatura de 280 °C. A coluna utilizada foi uma *Fast GC LM-05* de 3,0 m de comprimento, 0,05 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de fase estacionária. Realizou-se variações na velocidade linear do gás de arraste e na programação de temperatura do forno para obtenção de método com eficiente separação e em menor intervalo de tempo relativo aos métodos tradicionais.

3.6.4 Identificação dos compostos orgânicos por HRGC-MS-EI

Após extração, a fase orgânica das amostras, contendo os compostos orgânicos de caráter básico, foi analisada por HRGC-MS utilizando um Cromatógrafo a Gás GC17A acoplado a espectrômetro de massas QP-5050 da Shimadzu, com gás de arraste hélio 5.0 à velocidade linear de 25 cm s⁻¹ no modo de impacto eletrônico (EI). O injetor foi utilizado no modo split, à razão de split de 1:50 e temperatura de 280 °C. A temperatura da interface do espectrômetro de massas foi de 280 °C. A coluna utilizada foi uma LM-5 de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,35 µm de espessura de fase estacionária. O forno operou em isoterma de 270 °C por 15,0 min.

3.7 Tratamento Estatístico de Dados Analíticos

Foi aplicada a Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) através do software *Statistica 8*, fundamentado no Método de Ward, para a classificação das amostras.

Primeiramente foram tratados os resultados correspondentes aos dez intervalos de temperatura de decomposição das curvas TG obtidas na avaliação do comportamento térmico das 51 amostras de merla (Matriz 51 x 10).

Após isso, foi realizado o tratamento dos dados referentes aos quinze intervalos de temperatura de decomposição obtidos na avaliação do comportamento térmico das 51 amostras de precipitados inorgânicos da merla (Matriz 51 x 15).

Realizou-se conjuntamente o tratamento estatístico das vinte e cinco variáveis citadas anteriormente: 10 intervalos distintos de temperatura das amostras brutas; 15 intervalos distintos de temperatura dos precipitados inorgânicos de cada uma das amostras (Matriz: 51 x 25).

E visando ainda uma análise estatística completa com os resultados experimentais, foi realizado o tratamento estatístico dos resultados obtidos pelas técnicas analíticas TG, DSC e HRGC durante as análises das amostras de merla e dos precipitados inorgânicos.

Para isso foi construída uma matriz de dados 51 x 27, correspondentes aos 10 intervalos de temperatura de decomposição das amostras brutas, aos 15 intervalos de temperatura de decomposição das amostras de precipitados inorgânicos de cada uma das amostras, à energia integração do evento endotérmico por DSC e ao percentual relativo de cocaína na fase orgânica obtido por análise HRGC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Térmica

A Figura 9 apresenta a curva TG para a amostra AL-01 de merla com os percentuais de perda de massa. Foi estabelecido como critério para avaliação de cada etapa (início e final da perda de massa) a curva DTG (derivada primeira da curva TG), sendo observadas cinco etapas de perda de massas, relacionadas à decomposição e volatilização dos compostos orgânicos e inorgânicos presentes, sendo estabelecida uma proposta de identificação de inorgânicos com base na curva TG (Figura 10) da análise de uma mistura de hidrogenocarbonato de sódio e água na proporção 1:1, que apresentou comportamento térmico semelhante à merla e que seus componentes normalmente fazem parte da composição de drogas de abuso contendo cocaína (Zamponi, *et al.*, 1989).

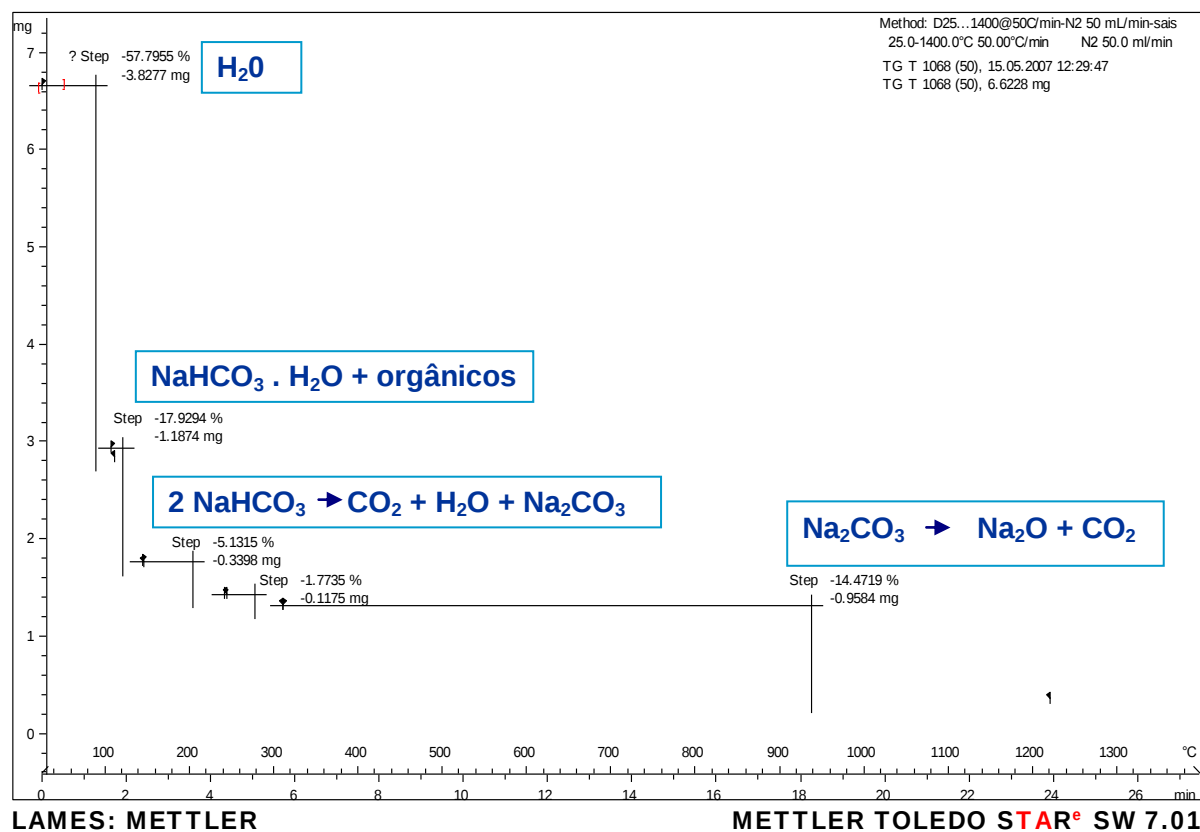
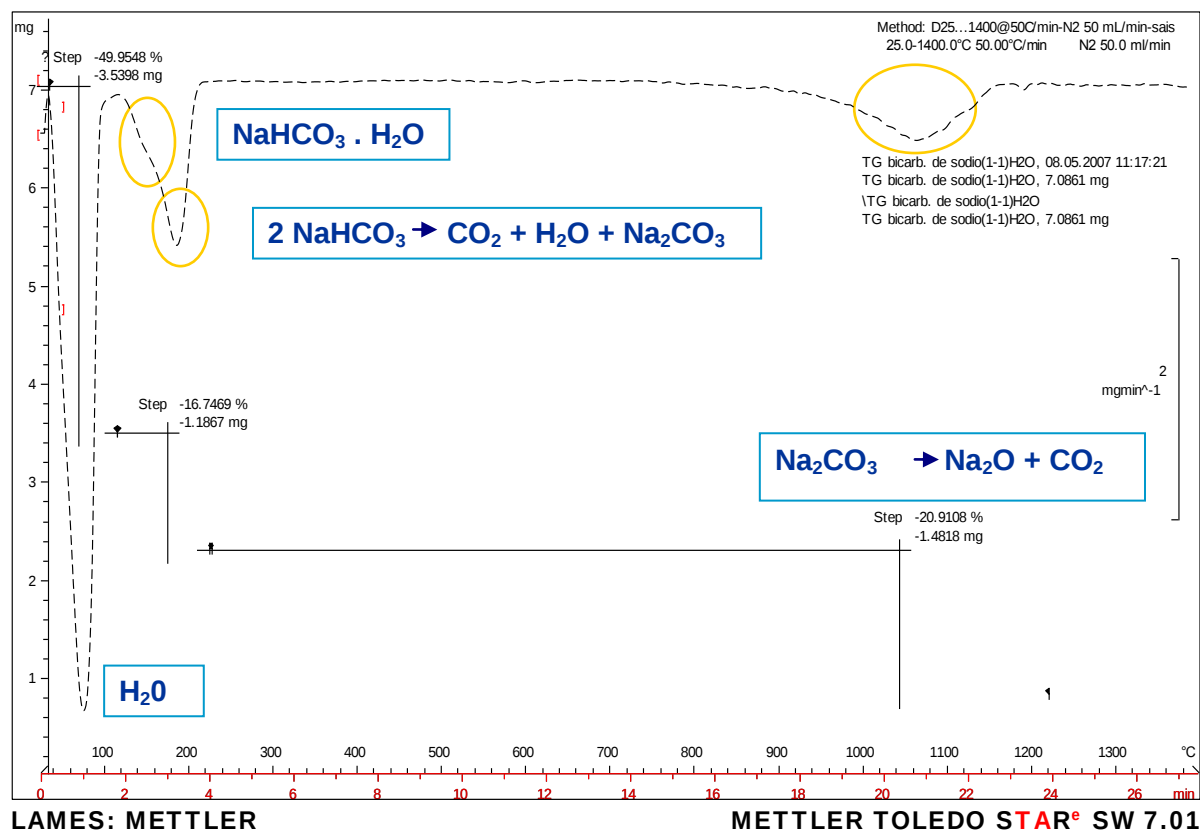


Figura 9. Curva TG da amostra AL-01 de merla.

Figura 10. Curvas TG e DTG de mistura NaHCO₃:H₂O na proporção 1:1.

Para estabelecer a proposta de identificação dos compostos inorgânicos citados na Figura 9, foi realizada a comparação (Figura 11) dos comportamentos térmicos da amostra AL-01 e a mistura $\text{NaHCO}_3\text{:H}_2\text{O}$ 1:1. Foi proposto que a primeira etapa de perda de massa concluída em 110 °C foi atribuída à desidratação. A segunda etapa de perda de massa concluída em 145 °C foi atribuída à perda de água de coordenação juntamente com a volatilização de compostos orgânicos identificados posteriormente nas análises cromatográficas. Em comparação com a mistura $\text{NaHCO}_3\text{:H}_2\text{O}$ 1:1, foi atribuída à terceira etapa de perda de massa a liberação de CO_2 e H_2O durante a decomposição de NaHCO_3 em Na_2CO_3 . A quarta etapa de perda de massa finalizada a 315 °C foi atribuída à possíveis adulterantes e a quinta etapa de perda de massa concluída em 1220 °C foi atribuída à decomposição térmica de Na_2CO_3 em Na_2O e CO_2 .

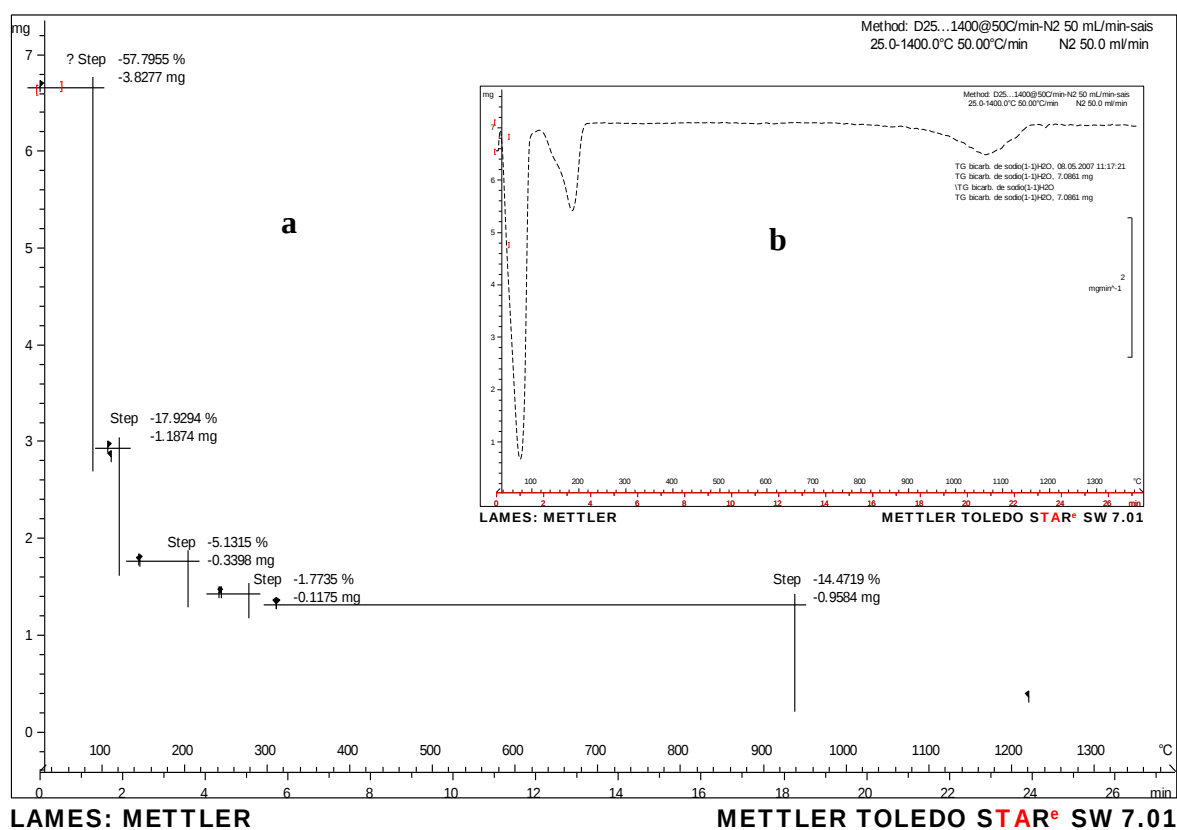


Figura 11. Curva TG/DTG da amostra de merla AL-01 (a) e da mistura NaHCO_3 e H_2O 1:1 (b).

Foram avaliadas as curvas TG de cada amostra e observou-se diferença no perfil do comportamento térmico de cada amostra. Para ilustrar esta diferença foram expostas de forma representativa, além da curva TG da amostra AL-01 (Figura 09), as curvas TG das amostras CO-02, Fo-01, Go-02, Lu-07, NG-01 e Pla-05 (Figuras 12 a 17).

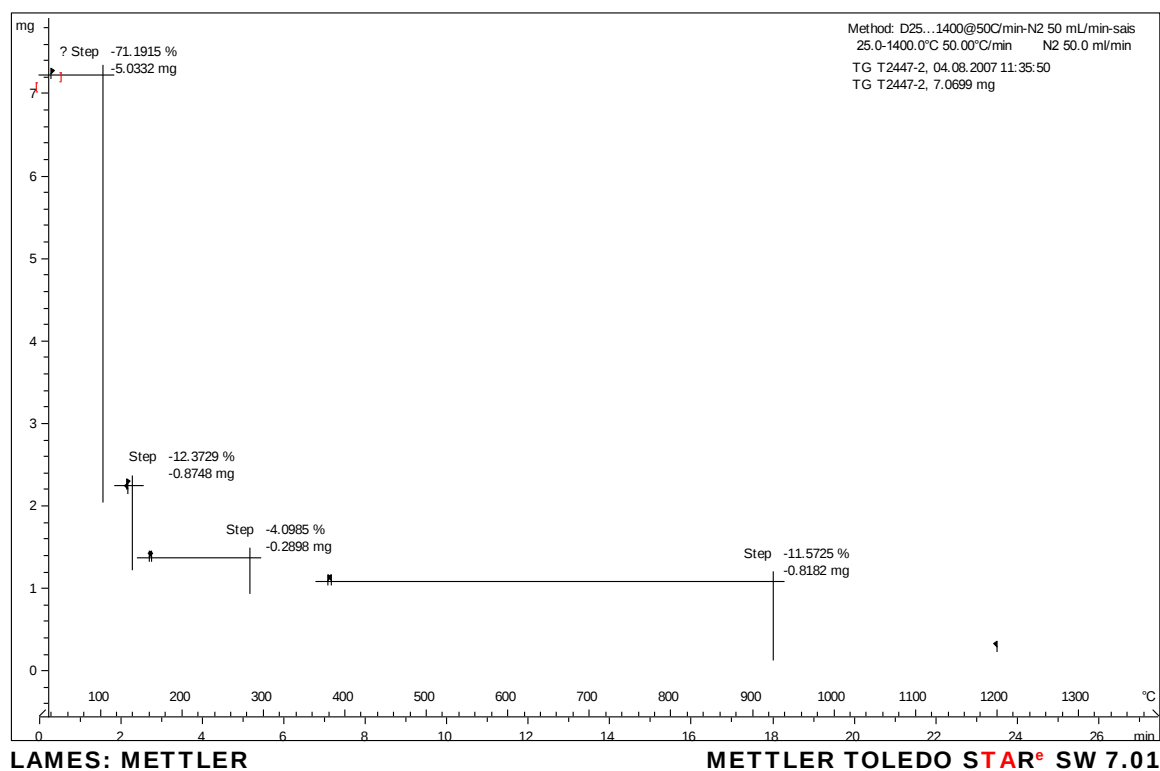


Figura 12. Curva TG da amostra de merla CO-02 apresentando 4 perdas de massa finalizadas nas temperaturas de 110, 145, 380 e 1220 °C.

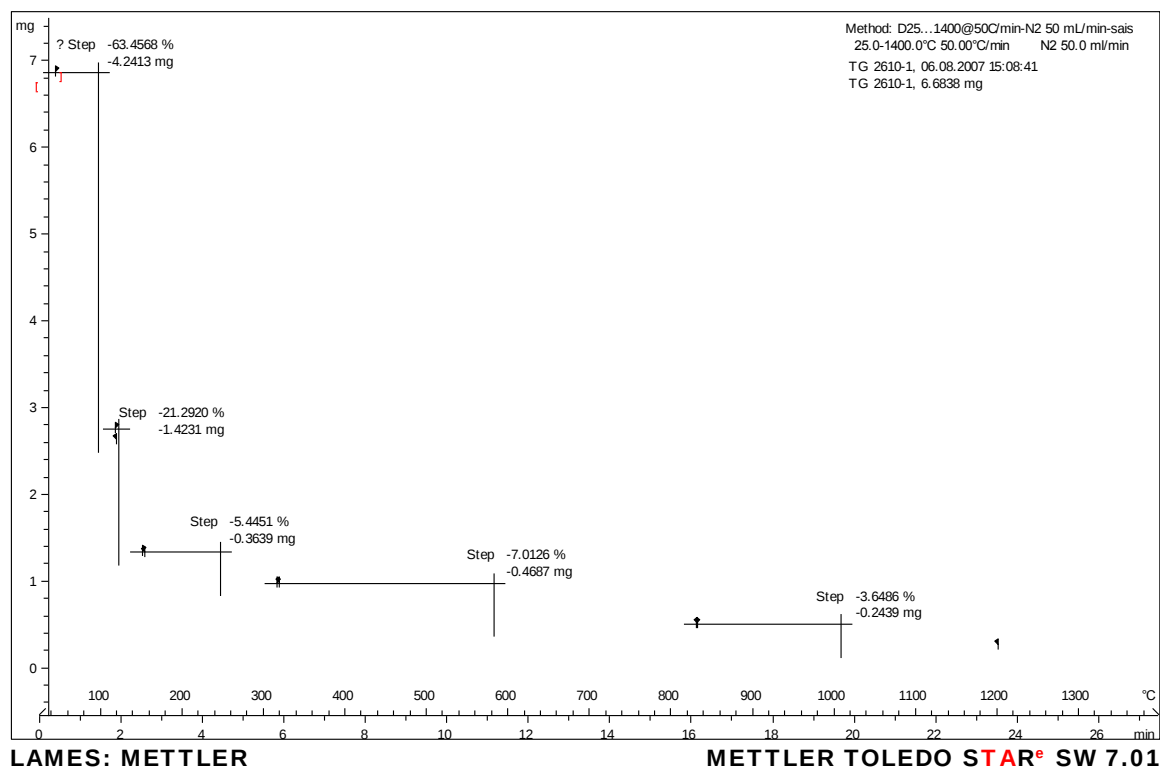


Figura 13. Curva TG da amostra de merla Fo-01 apresentando 5 perdas de massa finalizadas nas temperaturas de 110, 145, 315, 810 e 1220 °C.

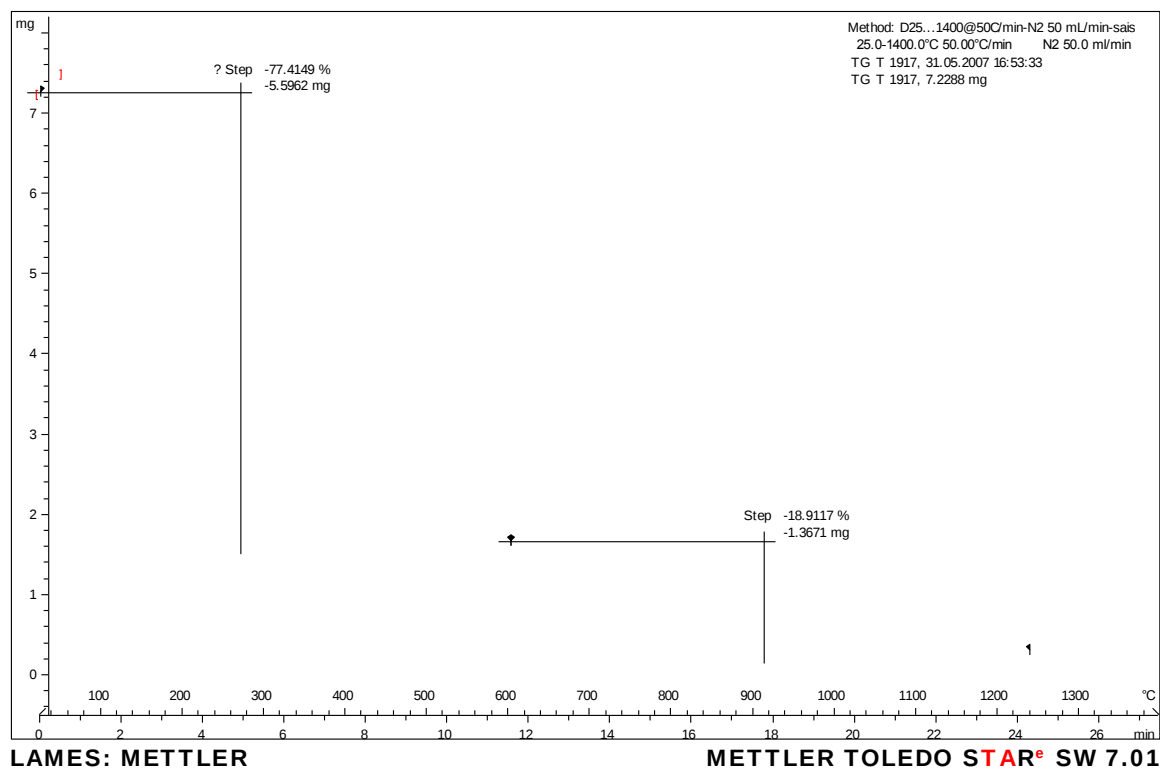


Figura 14. Curva TG da amostra de merla Go-02 apresentando 2 perdas de massa finalizadas nas temperaturas de 520 e 1220 °C.

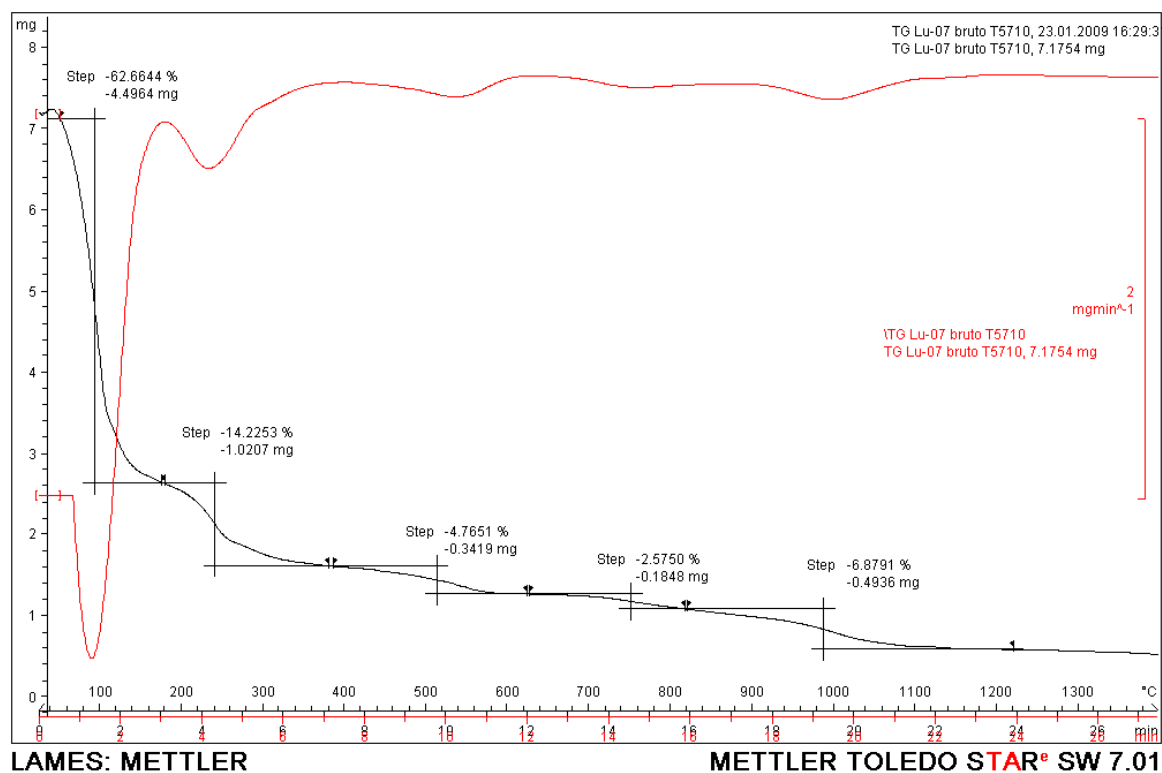


Figura 15. Curva TG da amostra de merla Lu-07 apresentando 5 perdas de massa finalizadas nas temperaturas de 145, 380, 620, 810 e 1220 °C.

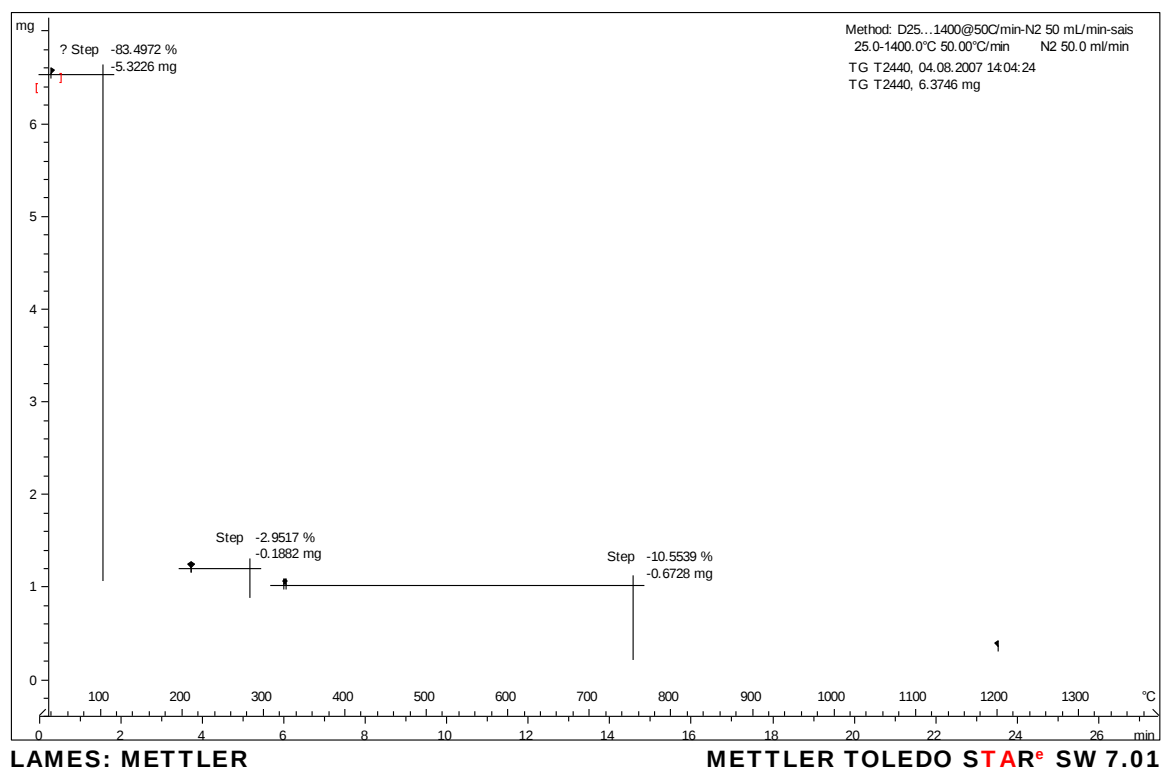


Figura 16. Curva TG da amostra de merla NG-01 apresentando 3 perdas de massa finalizadas nas temperaturas de 240, 315 e 1220 °C.

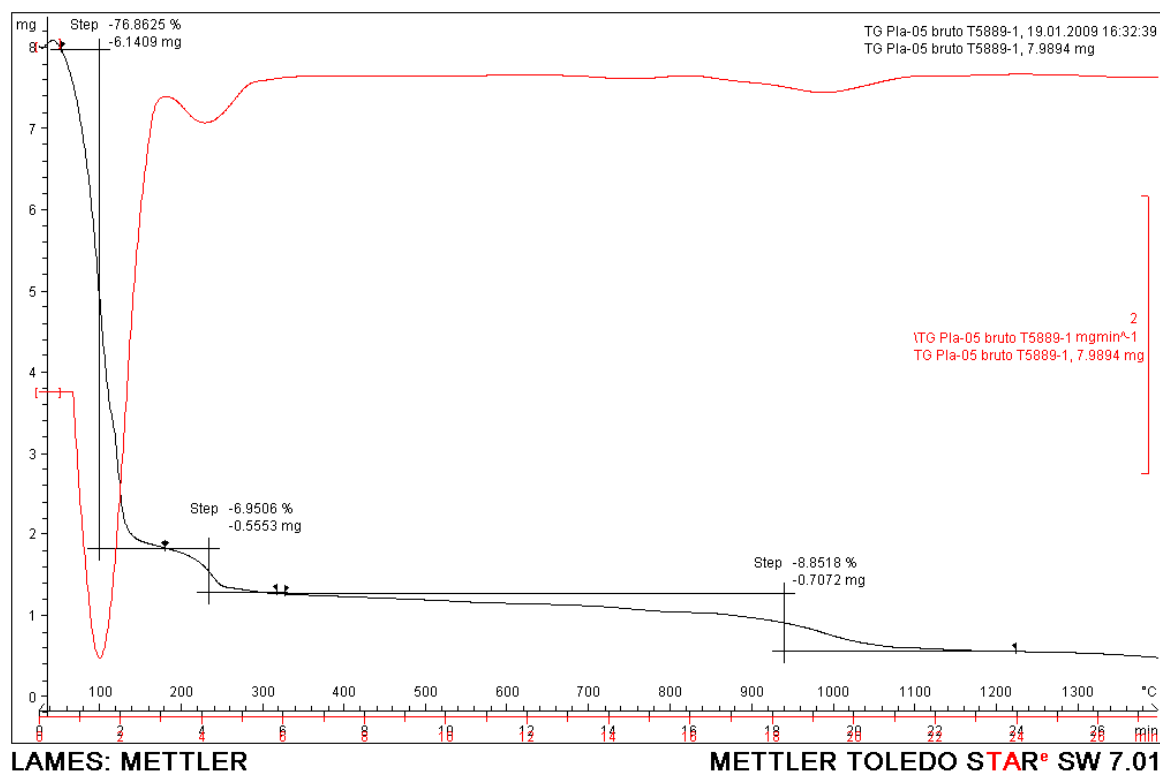


Figura 17. Curva TG da amostra de merla Pla-05 apresentando 3 perdas de massa finalizadas nas temperaturas de 145, 315 e 1220 °C.

Observa-se nas sete curvas TG entre as figuras 11 e 17, ilustrando representativamente as 51 amostras, que as 50 amostras de merla e uma em pó (Go-02) perderam massas em temperaturas bastante distintas. Para efeito comparativo, observa-se que a amostra AL-01 perdeu massa em cinco etapas (110, 145, 240, 315 e 1220 °C), enquanto que a amostra NG-01 perdeu massa em três etapas (240, 315 e 1220 °C) e Go-02 perdeu em duas etapas (520 e 1220 °C).

Considerando que as temperaturas de decomposição obtidas das análises termogravimétricas das amostras são dados analíticos qualitativos e os percentuais de perda de massa são dados analíticos quantitativos, preencheu-se a Tabela 2 correlacionando o número da perda de massa com a temperatura final de decomposição térmica.

Foi realizada esta adequação para a construção da Tabela 2, pois a quantidade de etapas de perda de massa era diferente nas curvas TG das amostras, como se observa para a amostra Go-02, que somente conclui sua primeira etapa de perda de massa a 520 °C, diferente da amostra AL-01, que

conclui sua primeira etapa a 110 °C, evidenciando que estão relacionadas à decomposição térmica ou volatilização de substâncias diferentes.

Tabela 2. Percentuais de perda de massa das amostras de merla.

Amostra	Perda de massa, %									
	1ª Etapa 110 °C*	2ª Etapa 145 °C	3ª Etapa 240 °C	4ª Etapa 315 °C	5ª Etapa 380 °C	6ª Etapa 520 °C	7ª Etapa 560 °C	8ª Etapa 620 °C	9ª Etapa 810 °C	10ª Etapa 1220 °C
AL-01	57,7955	17,9294	5,1315	1,7735	-	-	-	-	-	14,4719
AL-02	-	75,2835	-	-	4,4734	-	-	5,4364	2,9973	3,7822
An-01	46,8091	26,8182	-	11,1799	-	-	-	-	-	14,6902
CO-01	42,7642	21,7407	-	20,3604	-	-	-	-	-	16,1049
CO-02	71,1915	12,3729	-	-	4,0985	-	-	-	-	11,5725
CO-03	-	78,4032	-	3,8631	-	-	-	-	-	13,8640
Fo-01	63,4568	21,2920	-	5,4451	-	-	-	-	7,0126	3,6486
Fo-02	-	82,0786	-	5,2845	-	-	-	-	6,9616	3,6669
Fo-03	-	86,2142	-	2,7159	-	-	-	-	-	8,1034
Fo-04	-	87,7977	-	2,4663	-	-	-	-	-	6,9016
Fo-05	-	88,8011	-	2,1564	-	-	-	-	-	6,9999
Fo-06	-	86,0029	-	2,8025	-	-	-	-	-	7,8978
Fo-07	-	81,1981	-	4,2295	-	-	-	-	-	11,2200
Fo-08	-	89,0312	-	4,7957	-	-	-	-	-	7,3985
Fo-09	45,3739	36,4015	-	7,2584	-	-	-	-	11,5819	26,0362

Fo-10	-	64,6388	-	11,3888	-	-	-	-	-	11,9931
Fo-11	-	64,5023	-	11,4932	-	-	-	-	-	12,6651
Fo-12	-	64,8948	-	11,1891	-	-	-	-	-	14,6870
Fo-13	-	67,9051	-	8,7139	-	-	-	-	-	11,3374
Fo-14	-	66,6376	-	9,7520	-	-	-	-	-	11,5353
Fo-15	-	73,6238	-	8,8004	-	-	-	-	-	9,1281
Fo-16	-	73,1431	-	6,8353	-	-	-	-	-	10,5543
Fo-17	-	74,2135	-	9,8330	-	-	-	-	-	10,2876
Go-01	45,9031	30,1583	-	8,4793	-	-	-	-	-	11,1058
Go-02	-	-	-	-	-	77,4149	-	-	-	18,9117
Go-03	46,6168	18,6175	-	14,1450	-	-	-	-	4,7349	9,8918
Lu-01	-	78,7663	-	7,5682	-	-	-	-	-	9,6385
Lu-02	-	83,2847	-	2,6180	-	-	-	-	-	9,6485
Lu-03	-	78,2430	-	9,4954	-	-	-	-	-	9,6145
Lu-04	67,5296	15,4545	5,3227	2,4062	-	-	-	-	-	8,3162
Lu-05	-	75,5842	1,8248	-	1,4454	-	-	-	-	8,5969
Lu-06	-	76,0939	3,4928	1,9676	-	-	-	-	-	10,7780
Lu-07	-	62,6644	-	-	14,2353	-	-	4,7651	2,5750	6,8791
NG-01	-	-	83,4972	2,9517	-	-	-	-	-	10,5539
NG-02	-	67,7808	-	-	13,9511	-	-	3,7549	3,2470	4,7561
NG-03	-	73,5662	3,2384	-	3,6818	-	-	2,8730	3,0127	4,8942
NG-04	-	65,1476	-	-	13,9310	-	-	3,9507	3,0110	5,6499

NG-05	-	52,2334	-	-	21,1342	-	-	6,2515	-	9,2836
NG-06	-	55,3668	-	-	17,5009	-	-	5,0018	-	8,7639
NG-07	-	66,5213	-	-	15,6554	-	-	-	-	10,2276
Pla-01	39,1281	35,8515	-	12,7169	-	-	-	-	4,4197	6,3099
Pla-02	21,1662	39,4127	-	17,9631	-	-	-	-	-	17,9898
Pla-03	-	76,2636	7,2768	-	-	-	-	-	-	13,6806
Pla-04	-	76,2139	7,4055	-	-	-	-	-	-	12,8033
Pla-05	-	76,8625	-	6,9506	-	-	-	-	-	8,8518
Pla-06	-	76,3568	-	-	8,7476	-	1,4012	-	-	9,7184
Pla-07	-	70,1450	-	9,5627	-	-	-	-	-	10,7093
SA-01	-	75,1867	-	4,2032	-	-	-	-	-	15,2573
Va-01	43,8883	23,2573	-	12,4774	-	-	-	-	-	14,8818
Va-02	-	72,3944	-	9,7402	-	-	-	-	-	12,6566
Va-03	38,9749	27,8140	-	16,6723	-	-	-	-	-	16,8039

A Figura 18 apresenta a curva DSC para a amostra AL-01 de merla. A Tabela 3 foi construída após integração da energia de evento apresentado na temperatura de 110 °C nas curvas DSC. Os valores descritos nesta Tabela correspondem aos eventos endotérmicos das curvas DSC das amostras de merla, quantificados para estabelecer um parâmetro energético de cada amostra e para serem utilizados no tratamento estatístico dos resultados, visando a classificação e o agrupamento das amostras.

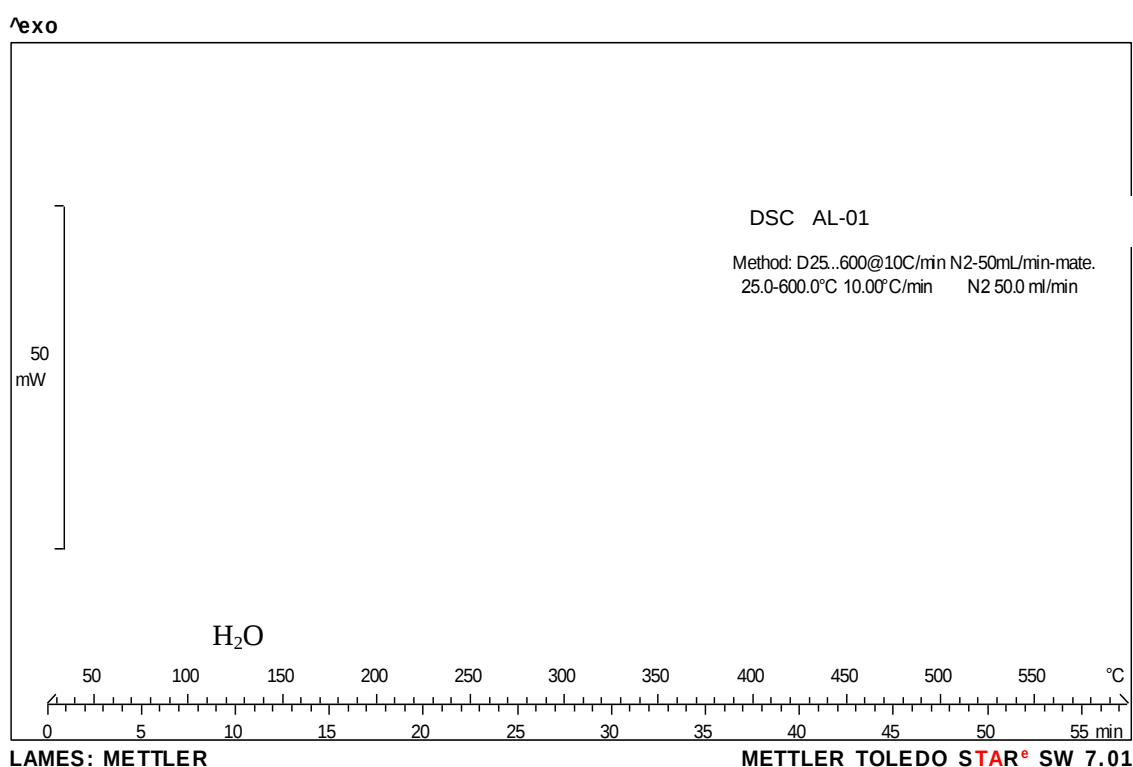


Figura 18. Curva DSC da amostra de merla AL-01.

Tabela 3. Integração do evento apresentado nas curvas DSC em 110 °C.

Amostra	Energia (mJ/g)	Amostra	Energia (mJ/g)
AL-01	- 8.485,89	Lu-01	- 7.658,28
AL-02	-8.004,72	Lu-02	- 5.105,16
An-01	- 7.026,72	Lu-03	- 7.126,12
CO-01	- 6.189,12	Lu-04	- 4.721,48
CO-02	- 7.730,06	Lu-05	-5.191,87
CO-03	- 7.047,44	Lu-06	-3.895,25
Fo-01	- 7.702,51	Lu-07	-7.606,41
Fo-02	- 7.470,15	NG-01	- 10.010,00
Fo-03	- 6.604,53	NG-02	-8.330,66
Fo-04	- 9.018,61	NG-03	-7.624,47
Fo-05	- 10.010,00	NG-04	-7.347,93
Fo-06	-9.977,90	NG-05	-6.934,24
Fo-07	- 11.820,00	NG-06	-6.345,83
Fo-08	- 10.140,00	NG-07	-7.224,69
Fo-09	- 9.816,49	Pla-01	- 6.731,64
Fo-10	-3.589,57	Pla-02	- 5.359,49
Fo-11	-3.985,06	Pla-03	- 7.854,63
Fo-12	-4.510,28	Pla-04	- 5.653,91
Fo-13	-4.473,42	Pla-05	-3.906,87
Fo-14	-3.635,77	Pla-06	-5.172,45
Fo-15	-4.468,13	Pla-07	-4.743,60
Fo-16	-5.551,34	SA-01	- 8.069,64
Fo-17	-5.154,15	Va-01	- 5.869,68
Go-01	- 4.791,83	Va-02	- 5.498,53
Go-02	- 227,16	Va-03	- 6.637,23
Go-03	- 7.280,31		

Para obtenção da fração orgânica contendo cocaína, foi realizado processo de precipitação das substâncias inorgânicas com solução saturada de hidróxido de bário, transformados em sais de bário. Após retirada e

secagem dos precipitados das amostras de merla, estes foram submetidos a Análise Termogravimétrica, como apresentado na Figura 19 com as curvas TG e DTG do precipitado da amostra AL-01.

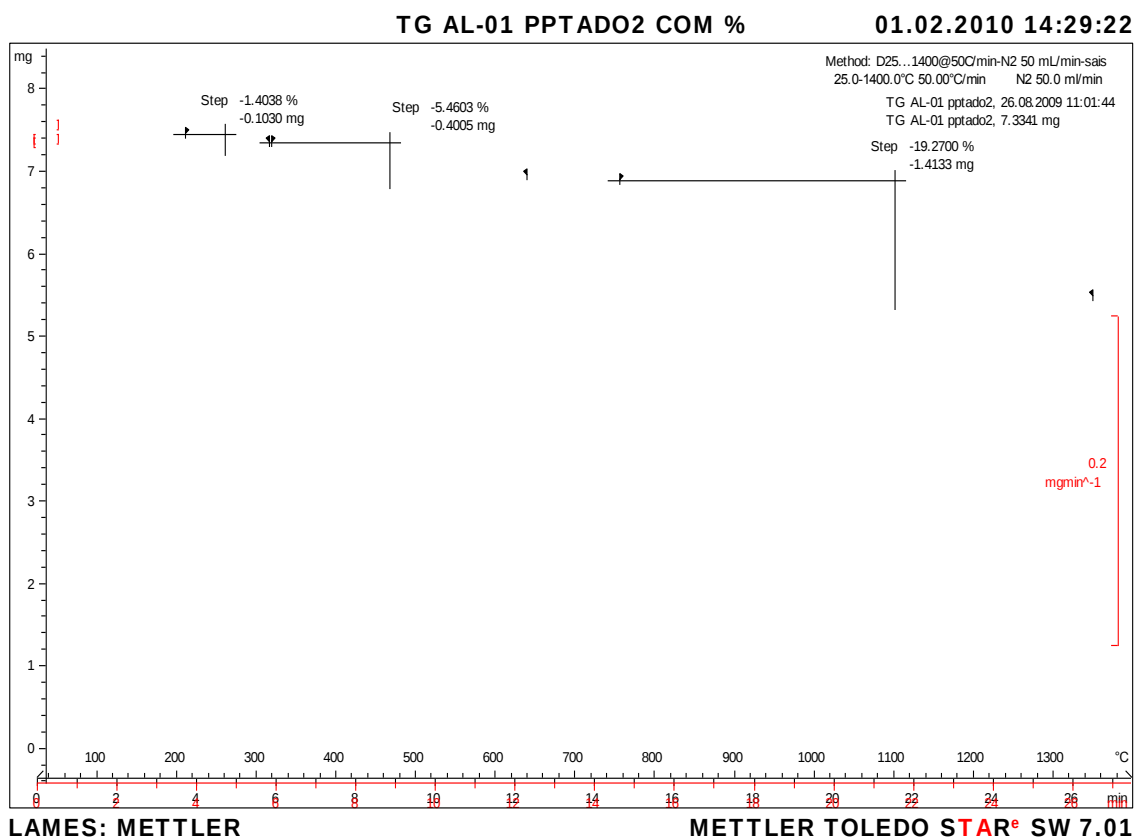


Figura 19. Curvas TG e DTG do precipitado obtido da amostra de merla AL-01 com solução saturada de hidróxido de bário.

Os processos de decomposição dos precipitados das amostras de merla ocorreram em quinze faixas de temperatura de decomposição delimitadas pela curva DTG. Para este trabalho a geração do percentual de perda de massa com a respectiva faixa de temperatura de decomposição, mesmo sem a identificação completa das substâncias eliminadas, possibilitou obter resultados analíticos numéricos suficientes para a classificação das amostras por métodos estatísticos.

Para isso, após a avaliação das curvas TG de cada precipitado das amostras de merla, quantificou-se os percentuais de perdas de massas de cada etapa, os quais foram apresentados na Tabela 4. As faixas de temperatura apresentadas foram estabelecidas com o auxílio da derivada

primeira da curva TG (DTG), que permitiu obter um intervalo de temperatura de ± 40 °C, onde a velocidade do processo de decomposição foi máxima.

Tabela 4. Percentuais de perda de massa dos precipitados das amostras de merla.

Amostras	% de perda de massa														
	80 a 120 °C*	140 a 180 °C	220 a 260 °C	260 a 300 °C	420 a 460 °C	470 a 530 °C	600 a 640 °C	700 a 740 °C	750 a 790 °C	840 a 880 °C	940 a 980 °C	1060 a 1100 °C	1130 a 1170 °C	1280 a 1320 °C	1320 a 1360 °C
AL-01	-	-	-	1,4038	-	5,4603	-	-	-	-	-	-	19,2700	-	-
AL-02	0,5968	-	-	1,6574	-	2,238	-	1,7007	-	-	-	-	19,4668	-	-
As-01	-	-	-	1,9546	-	4,1078	-	1,9157	-	-	-	-	20,0235	-	-
CO-01	-	-	-	3,3719	-	3,986	-	3,1206	-	-	-	-	19,8775	-	-
CO-02	-	-	-	1,3028	-	1,9647	-	1,0678	-	-	-	-	20,2081	-	-
CO-03	-	-	-	1,5211	-	2,8318	-	1,7907	-	-	-	-	20,3498	-	-
Fo-01	0,5722	-	-	1,3873	-	2,5134	-	1,911	-	-	-	-	17,6732	-	-
Fo-02	-	-	-	1,1605	-	2,6092	-	1,5866	-	-	-	-	17,5482	-	-
Fo-03	-	-	-	-	-	3,5805	-	0,6657	-	-	-	-	17,3089	1,5034	-
Fo-04	-	-	-	1,3494	-	-	-	0,2829	-	-	-	-	16,6231	2,1244	-
Fo-05	-	-	-	-	-	4,6395	-	0,8767	-	-	-	-	19,0203	-	-
Fo-06	-	-	-	1,1667	-	3,0832	-	0,9936	-	-	-	-	19,7776	-	-
Fo-07	-	-	-	1,1894	-	4,4925	-	2,0357	-	-	-	-	17,731	-	-
Fo-08	-	0,9808	-	1,1622	4,8387	-	-	-	-	-	-	-	18,3378	-	-
Fo-09	-	-	-	1,1433	-	4,7484	-	1,1864	-	-	-	-	13,9917	-	-
Fo-10	0,2429	-	-	-	-	2,9082	-	0,8888	-	-	-	-	19,368	1,6033	-
Fo-11	0,1974	-	-	1,1939	-	2,9754	-	0,9663	-	-	-	-	20,6496	-	-
Fo-12	0,8695	-	-	-	-	2,735	-	0,525	-	-	-	-	19,1934	2,1288	-
Fo-13	0,1649	-	-	0,7318	-	2,6703	-	0,5952	-	-	-	-	19,0858	2,0095	-
Fo-14	-	1,8131	-	-	3,4382	-	-	0,41	-	-	-	-	20,4136	1,9691	-
Fo-15	0,5159	-	-	1,1787	-	2,0937	-	0,6854	-	-	-	-	19,7166	1,1418	-
Fo-16	-	1,0586	-	0,6887	1,9806	-	-	-	-	-	-	-	21,7393	-	-
Fo-17	0,3129	-	-	0,7503	-	2,1404	-	0,6613	-	-	-	-	20,3892	0,8883	-
Go-01	0,6226	-	-	2,384	-	3,7773	-	1,467	-	-	-	-	21,4586	-	-
Go-02	0,7192	-	-	16,556	-	7,3273	-	16,8308	-	-	-	-	-	2,3313	-
Go-03	-	-	-	1,3742	-	2,6498	-	1,924	-	-	-	-	16,1947	1,5459	-

Lu-01	-	-	-	1,1237	2,4945	-	-	0,5988	-	-	-	-	17,432	2,0898	-
Lu-02	-	-	-	0,8854	-	2,4036	-	0,7065	-	-	-	-	21,572	-	-
Lu-03	-	-	-	3,7899	6,518	-	-	-	-	-	-	-	20,852	-	-
Lu-04	-	-	-	1,564	2,3794	0,8153	-	0,5128	-	-	-	-	17,7214	2,6086	-
Lu-05	0,3256	-	-	1,0903	-	2,2977	-	1,0799	-	-	-	-	19,7427	-	-
Lu-06	0,7821	-	-	1,1818	-	2,0605	-	1,2263	-	-	-	-	18,0359	1,5281	-
Lu-07	0,8512	-	-	2,2165	-	2,9425	-	1,9671	-	-	-	-	19,488	-	-
NG-01	-	-	-	1,609	-	4,1346	-	3,746	-	-	-	-	12,1765	-	-
NG-02	0,6007	-	-	2,4914	-	3,8901	-	2,0717	-	-	-	-	19,0183	-	-
NG-03	0,5026	-	-	1,3569	-	2,0564	-	1,3924	-	-	-	-	17,6044	2,096	-
NG-04	0,57	-	1,8015	-	1,8015	-	-	1,9921	-	-	-	-	19,7896	-	-
NG-05	0,2528	-	3,1003	-	-	2,9366	-	4,0652	-	-	1,7589	-	15,1477	-	-
NG-06	0,3077	-	-	2,1619	-	2,1629	-	-	6,7717	-	-	9,0585	3,3823	-	-
NG-07	0,3484	-	-	1,4302	-	3,5273	-	1,5315	-	-	-	-	18,6269	-	-
Pla-01	-	-	-	0,7286	-	1,8276	-	1,1062	-	-	-	-	16,8141	2,6209	-
Pla-02	-	-	1,1902	-	-	8,7918	-	1,1555	-	-	-	-	19,1364	-	-
Pla-03	-	-	-	1,0326	-	3,7884	-	1,1545	-	-	-	-	20,4616	-	-
Pla-04	-	-	-	2,4508	-	2,7304	-	1,0514	-	-	-	-	20,0574	-	-
Pla-05	0,6285	-	-	1,1327	-	2,3489	-	1,2398	-	-	-	-	20,0037	-	-
Pla-06	-	-	-	1,169	-	1,9898	-	1,5139	-	-	-	-	19,5304	-	0,7129
Pla-07	0,5508	-	-	0,9686	-	1,9959	-	0,7695	-	-	-	-	19,2597	0,8844	-
AS-01	-	0,3782	-	1,1071	-	3,0174	-	1,2928	-	0,4096	-	-	16,8096	2,4735	-
Va-01	-	2,8325	-	-	-	10,9959	2,0815	-	-	-	-	-	19,3286	-	-
Va-02	-	-	-	1,6462	-	2,9283	-	1,6425	-	-	-	-	19,959	-	-
Va-03	-	-	-	1,0991	-	2,0515	-	0,7076	-	-	-	-	20,6839	-	-

* Faixa de temperatura de cada etapa de decomposição determinada pela DTG.

4.2 Análises Cromatográficas

As análises cromatográficas iniciais foram realizadas com condições cromatográficas utilizadas durante as análises químicas de materiais tóxico-entorpecentes encaminhados no ano de 2006 pelo Instituto de Criminalística “Leonardo Rodrigues” da Polícia Científica de Goiás ao Instituto Nacional de Criminalística da Polícia Federal, pois esta instituição possibilita auxílio técnico às instituições periciais estaduais, quando solicitado. O método analisou a amostra contendo tóxico-entorpecente injetando-se a fase líquida obtida pela simples adição de metanol à amostra bruta, seguida de agitação e posterior precipitação do sólido em suspensão. Tal solvente solubiliza a cocaína na forma de base livre e também o cloridrato de cocaína. Isto acarreta que a mistura introduzida no sistema cromatográfico seja composta também de traços de substâncias não voláteis, tais como sais, que constituem substâncias inadequadas para serem submetidas a análise por cromatografia gasosa.

O método empregado pelo INC/PF/MJ/Brasil gera cromatogramas que apresentam picos de formato inadequado, sendo que algumas substâncias apresentam baixa resolução, como observado na Figura 13, que apresenta a análise da amostra Go-02 por HRGC-MS-CI.

No cromatograma da Figura 20 identificou-se os íons quasimoleculares da cocaína e da xilocaína, respectivamente, com razão massa/carga 304 e 235, destacados pelos cromatogramas MIC 304, 303 (íon molecular da cocaína) e 235. Porém no modo de ionização química (CI) não é possível o uso do banco de espectros de massas do “software” do equipamento para a avaliação dos demais picos cromatográficos, pois o banco de dados fundamenta-se em análise comparativa entre espectros padrões obtidos a partir da fragmentação no modo de ionização por impacto eletrônico (EI).

Inicialmente a identificação foi baseada nos cromatogramas MIC 304 e 235, que monitoram os íons quasimoleculares das substâncias cocaína e xilocaína, respectivamente, as quais são moléculas com caráter básico. Durante o impacto as moléculas são protonadas, formando o íon $(M+H)^{+1}$, ou

seja, $(M+1)^{+1}$, na reação com íons provenientes do gás metano - $(CH_4)^{+}$ - utilizado para ionização química, como observado nas equações das Figuras 21 e 22, sendo tais íons quasimoleculares aqueles formados com maior intensidade no espectrômetro de massas no modo de ionização química (MS-CI).

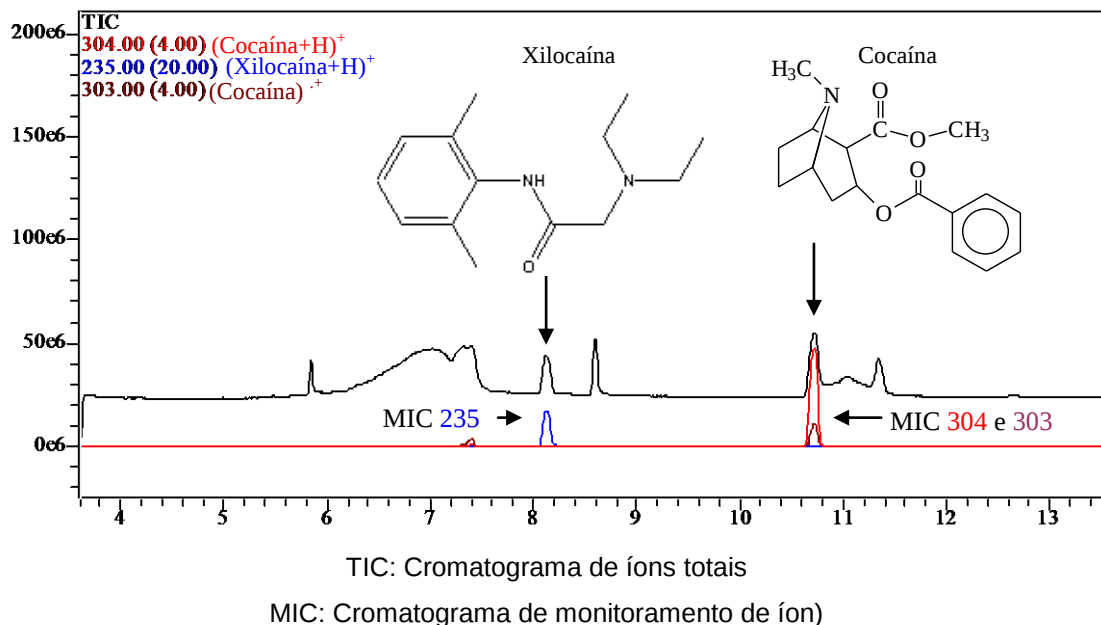


Figura 20. Cromatograma TIC e MIC da amostra Go-02 obtido por HRGC-MS-CI.

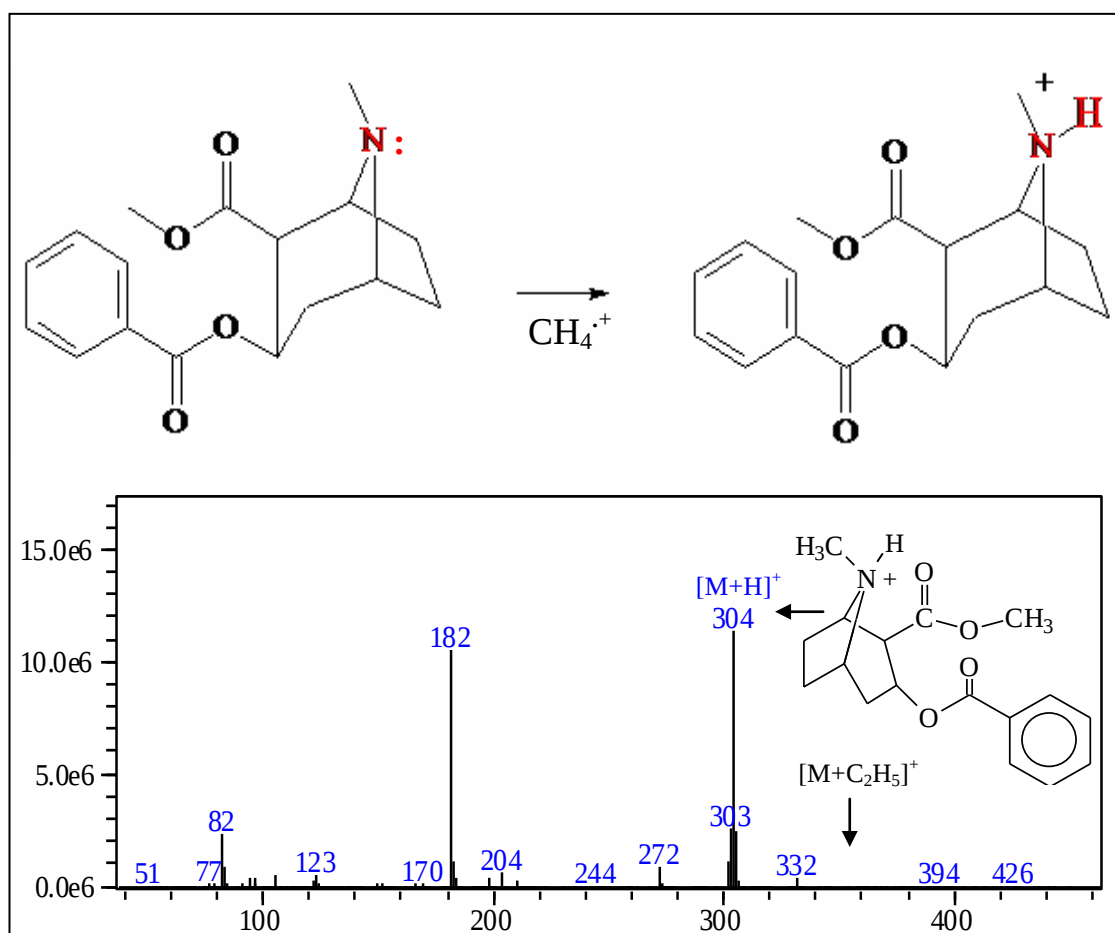


Figura 21. Equação de ionização química da cocaína e espectro de massas obtido no modo de ionização química (CI) apresentando íon quasimolecular 304 $[\text{Cocaína}+\text{H}]^+$.

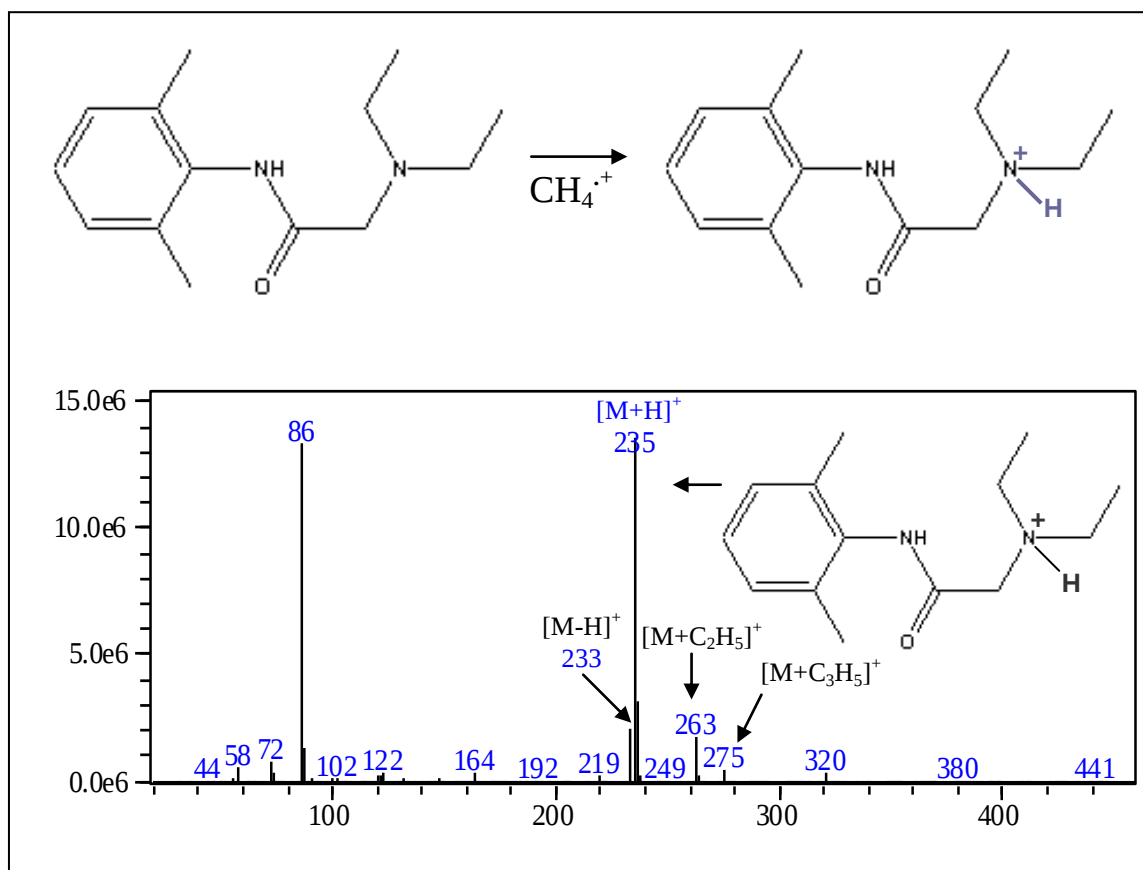


Figura 22. Equação de protonação da xilocaína e espectro de massas obtido no modo de ionização química (CI) apresentando íon quasimolecular 235 $[\text{Xilocaína}+\text{H}]^+$.

4.2.1 Etapa de Extração das fases sólida e líquidas para análise cromatográfica das frações líquidas

Após a etapa de extração da fase orgânica, contendo os compostos de caráter básico, o método cromatográfico utilizado em laboratório forense foi avaliado, realizando-se adequações nas condições cromatográficas, tais como a alteração da temperatura do forno para uma isoterma a 270 °C durante 15 min.

O cromatograma da Figura 23 **(a)** apresenta a análise cromatográfica da fase orgânica da amostra Go-02, agora restrita aos compostos orgânicos de caráter básico, dentre os quais se inclui a substância tóxico-entorpecente de interesse, no caso a cocaína. Observa-se uma melhora significativa na

eficiência de separação do método, com aumento da resolução entre os picos cromatográficos em comparação com o cromatograma da Figura 20 (com amostra bruta), o que possibilitou estabelecer uma proposta de identificação de cinco dos sete picos cromatográficos por HRGC-MS-EI, sendo: 1 = acetamida; 2 = cafeína; 3 = espectro não identificado com confiabilidade no MS; 4 = cocaína; 5 = espectro não identificado com confiabilidade no MS; 6 e 7 = estereoisômeros cis e trans-cinamoilcocaína, não sendo possível com a coluna cromatográfica utilizada diferenciar entre os dois picos cromatográficos a posição dos estereoisômeros cis e trans, atualmente denominados pela IUPAC pelas letras Z (cis) e E (trans). Observa-se que nesta análise da fração orgânica da amostra Go-02 a xilocaína não foi identificada, enquanto que no cromatograma da amostra bruta (Figura 20) esta substância havia sido detectada. Realizou-se então o mesmo procedimento de extração líquido-líquido para amostra apreendida de xilocaína, visando avaliar sua solubilidade e partição no sistema água-acetato de etila. Procedendo-se as análises cromatográficas das fases orgânica e aquosa após a extração líquido-líquido com a xilocaína, observou-se que esta foi detectada com pico de intensidade de sinal $4,7 \times 10^7$ somente na fase aquosa, como observado na Figura 23 (b).

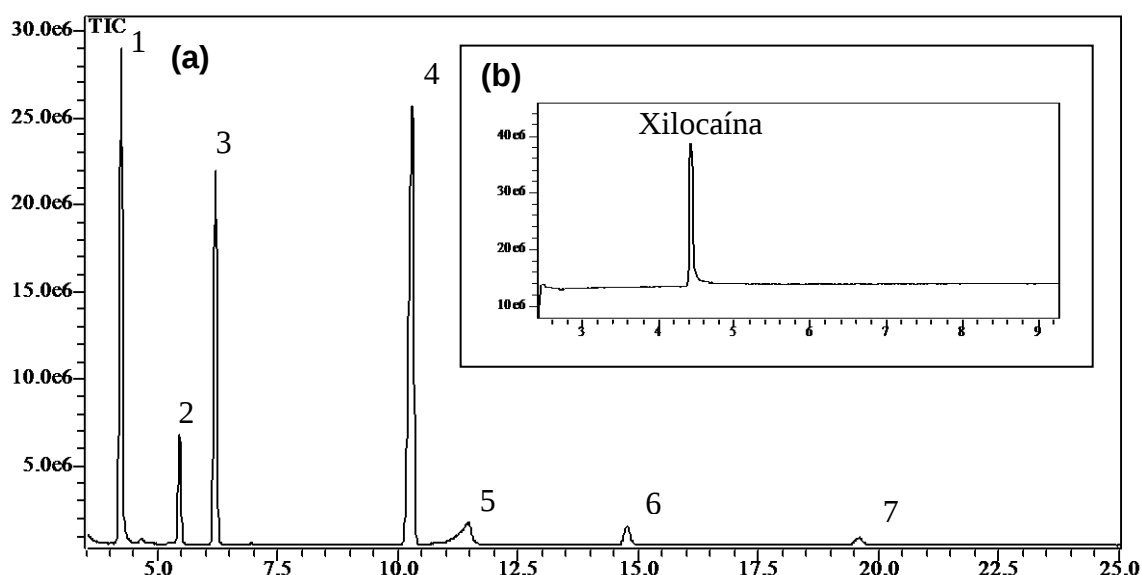
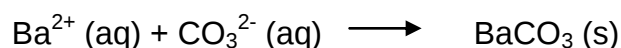
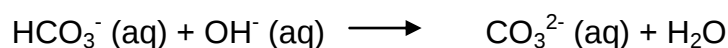


Figura 23. (a) Cromatograma da fase orgânica da amostra Go-02 obtido por HRGC-MS-EI análise com isoterma a 270 °C a 15 min. (b) Cromatograma apresentando pico da xilocaína na fase aquosa.

Uma melhor resolução obtida no método cromatográfico ocorreu principalmente devido a realização do processo de extração, o qual se fez necessário para impedir a introdução de substância não volátil no sistema cromatográfico. Como é conhecido que estão presentes sais inorgânicos na merla, tais como hidrogenocarbonatos, carbonatos, sulfatos e boratos, utilizou-se como agente precipitante uma solução saturada de hidróxido de bário recém preparada. Na presença de bário, estes ânions formaram sais insolúveis, até mesmo o ânion hidrogenocarbonato, que necessita de meio básico para sua conversão em carbonato e conseqüente precipitação do carbonato de bário:



Com a precipitação dos sais e em meio básico, as substâncias de caráter básico, como a cocaína, que poderiam estar na forma iônica de cloridrato ou sulfato de cocaína, ou seja, um sal, são desprotonadas pelos ânions hidroxila OH^- , os quais agem como Base de Brønsted capturando o próton (H^+) e liberando as bases livres (forma molecular) como na equação química da Figura 24 **(a)**. A desprotonação do cloridrato de lidocaína (xilocaína) pela Base de Brønsted também permitiria que a base livre lidocaína fosse extraída na fase orgânica, como a cocaína, mas o fato observado na Figura 23 **(b)**, que detectou a xilocaína apenas na fase aquosa, pode ser atribuído à ionização da lidocaína, provocada pela saída de próton do grupo amida, que a torna solúvel apenas em solventes muito polares, como a água. Normalmente prótons de grupos amida tem baixa acidez relativa, porém, neste caso, os efeitos indutivos simultâneos dos grupos aromático e carbonila diminuem a densidade eletrônica do nitrogênio, que, conseqüentemente, diminui a densidade eletrônica da ligação N-H, facilitando a ionização da molécula e saída de próton H^+ , retirado pela Base

de Brönsted OH^- , como ilustrado na Figura 24 (b).

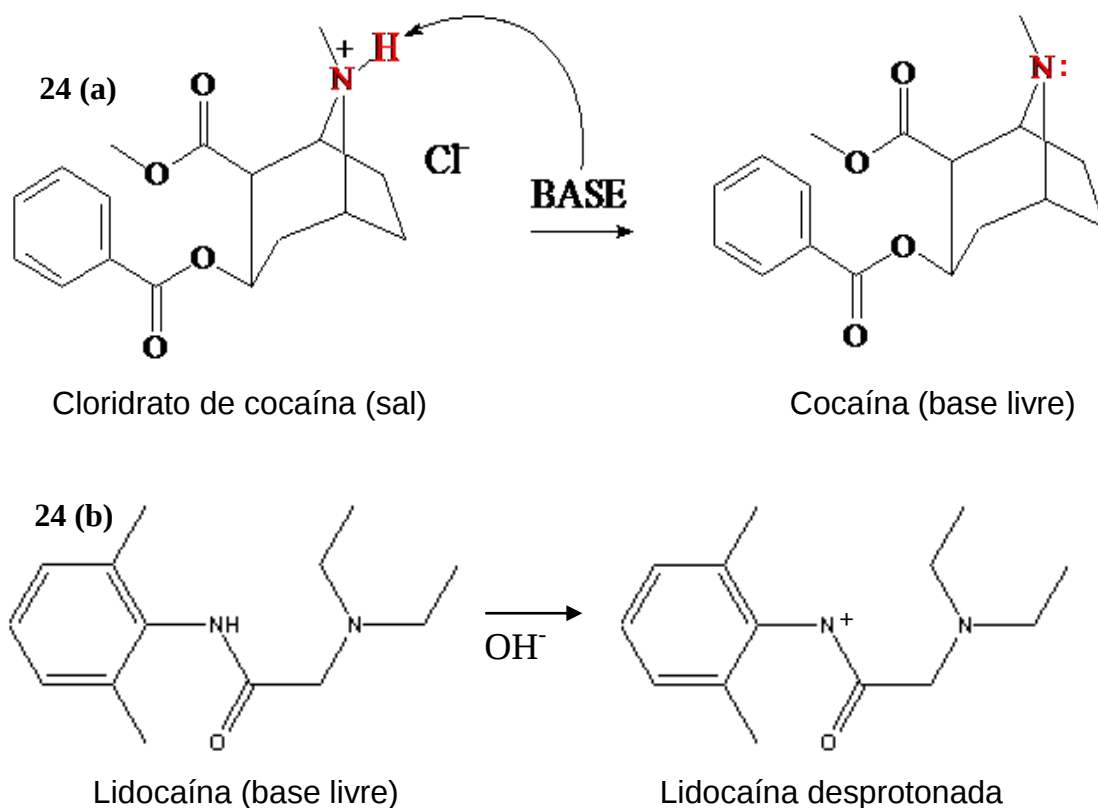


Figura 24. Equação química representativa de: **(a)** desprotonação do cloridrato de cocaína; **(b)** ionização da lidocaína (xilocaína).

4.2.2 Determinação do solvente da fase orgânica na Extração Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido foi utilizada para isolamento de compostos orgânicos presentes nas amostras de merla e principalmente pela necessidade de quantificação do analito de interesse, a cocaína, que na forma molecular denominada base livre é praticamente insolúvel em água e solúvel em solventes orgânicos, como cicloexano, acetato de etila, éter etílico, acetona. A baixa polaridade da molécula-analito na forma de base livre permite destacar os solventes menos polares citados, cicloexano e o acetato de etila, para constituírem a fase orgânica, enquanto que a água constituiu o solvente da fase inorgânica.

Avaliando as análises cromatográficas apresentadas nos cromatogramas da Figura 25, observa-se que o solvente acetato de etila apresentou tempo de eluição de 0,58 min., o qual foi consideravelmente menor que o tempo de 4,13 min. apresentado pelo ciclohexano. Além disso, o pico de acetato de etila possui formato delgado, o que diminui as chances de ocorrer co-eluição do pico de solvente com os componentes da amostra.

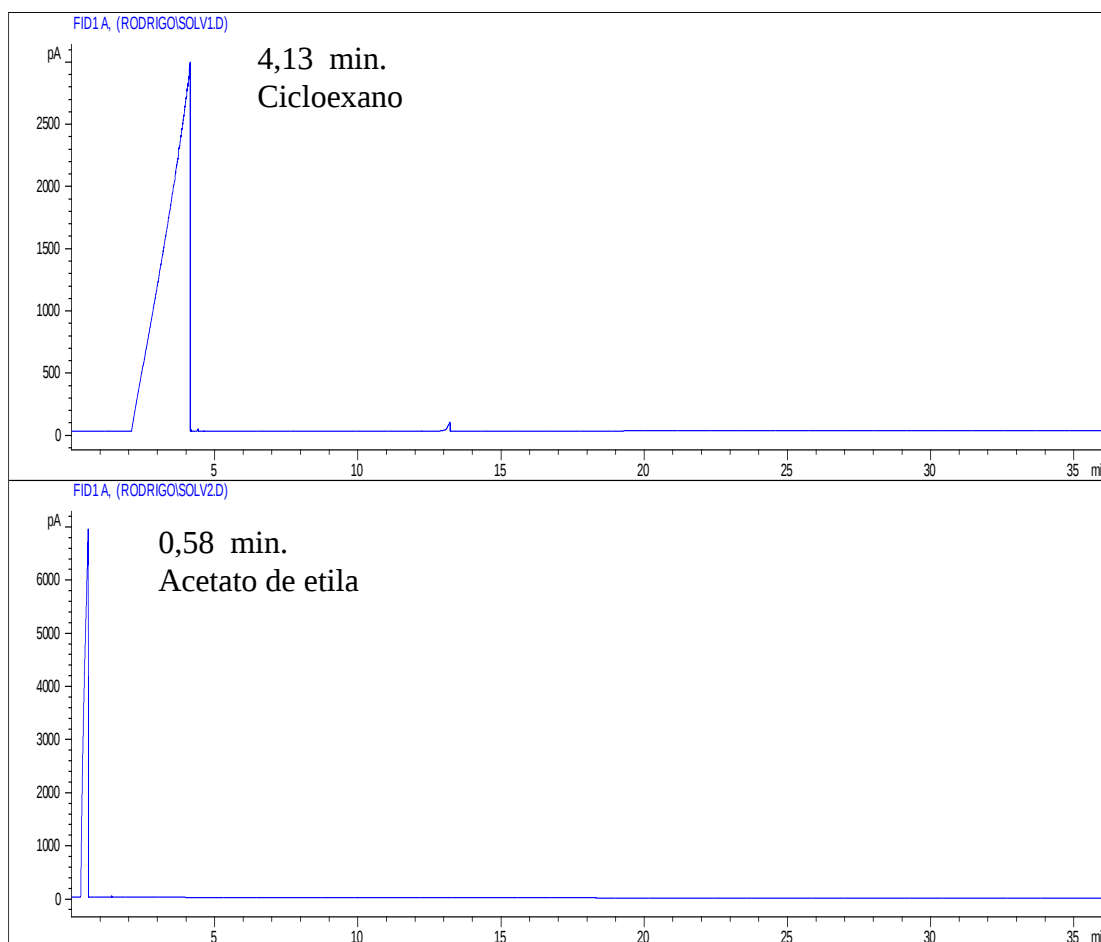


Figura 25. Cromatogramas dos solventes ciclohexano (4,13 min.) e acetato de etila (0,58 min).

Com o objetivo de desenvolver um método rápido para análise cromatográfica (*Fast GC*), optou-se pelo solvente com menor tempo de eluição possível e que apresentou alto poder de extração durante a avaliação do coeficiente de partição para a cocaína neste sistema de fases imiscíveis (água-acetato de etila).

4.2.3 Avaliação do Coeficiente de Partição da cocaína

Após a obtenção das duas fases líquidas extraídas da merla, determinou-se o coeficiente de partição da cocaína no sistema acetato de etila-água. Para isso procedeu-se a análise cromatográfica das amostras, obtendo os cromatogramas apresentados na Figura 26, correspondentes às fases aquosa (em preto) e orgânica (em vermelho).

Foi realizada a ampliação do cromatograma no intervalo de 5,7 a 7,65 min. (Figura 27), para visualização do pico em 6,75 min. O espectro de massas da substância obtida neste tempo de eluição está apresentado na Figura 28 e é semelhante ao espectro padrão de cocaína do Software *Wiley Library*.

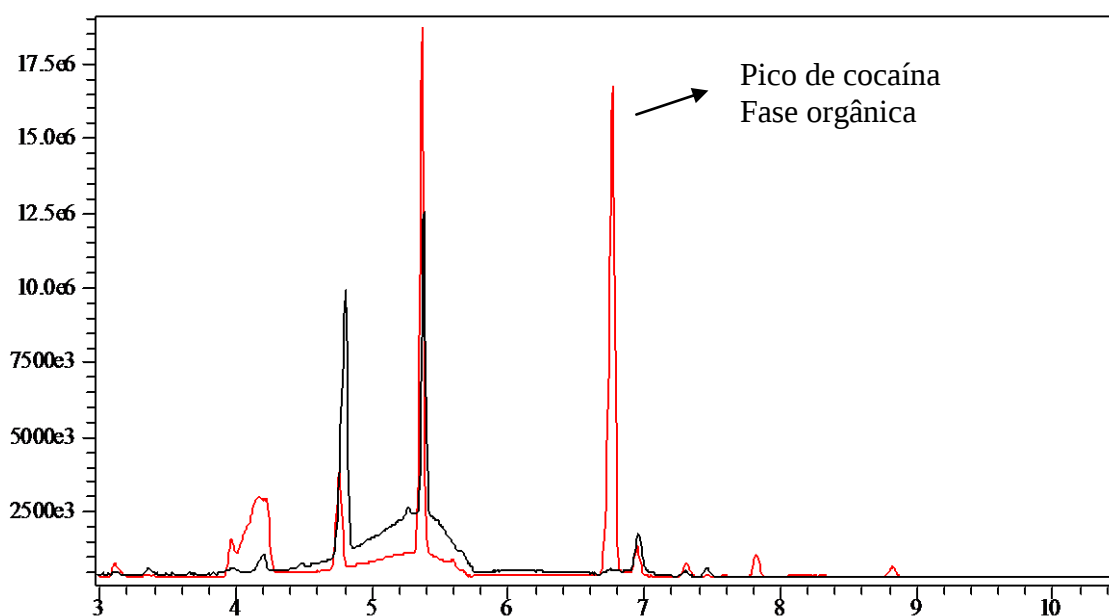


Figura 26. Cromatogramas das fases: aquosa (em preto); e da fase orgânica (em vermelho).

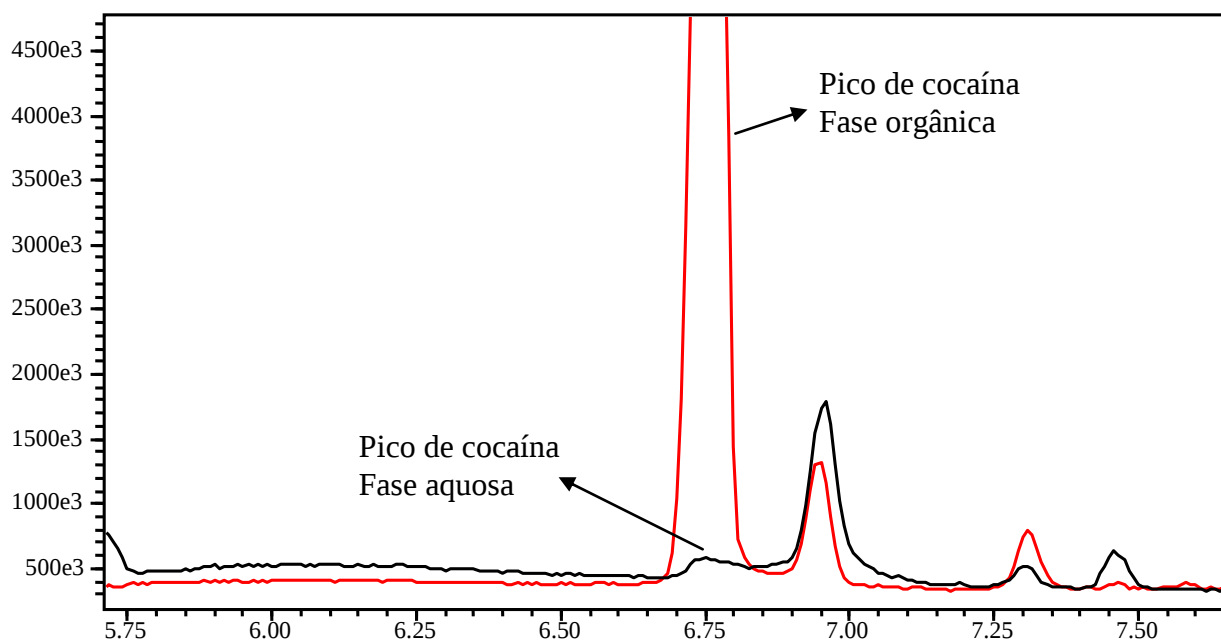


Figura 27. Ampliação dos Cromatogramas das fases: aquosa (em preto); e da fase orgânica (em vermelho); para visualização do pico da cocaína em 6,75 min.

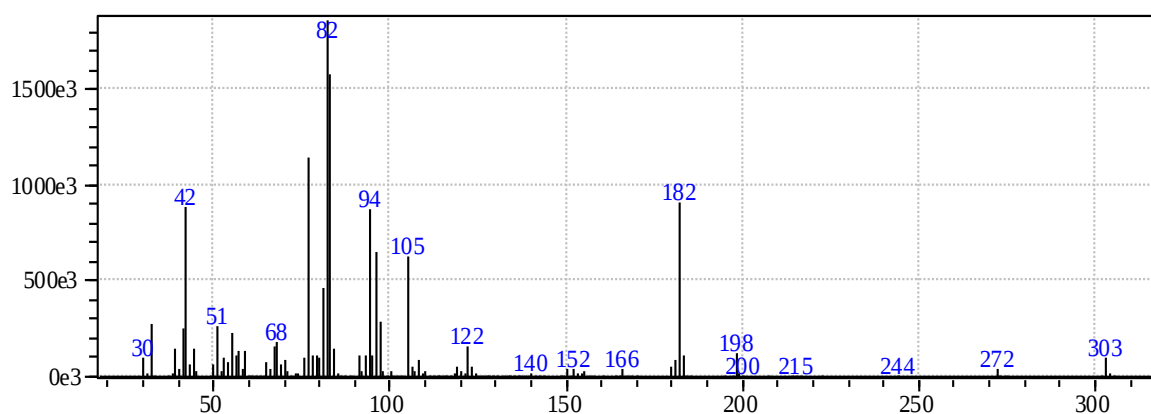


Figura 28. Espectro de massas do pico cromatográfico em 6,75 min obtido por espectrômetro de massas no modo de impacto eletrônico (MS-EI).

A Tabela 5 apresenta a área dos picos cromatográficos com tempo de eluição em 6,75 min, identificado como cocaína, nas fases aquosa e orgânica, juntamente com a Distribuição Percentual e o Coeficiente de Partição da cocaína no sistema água-acetato de etila.

Tabela 5. Área dos picos cromatográficos, distribuição percentual e coeficiente de partição da cocaína.

Amostra	Área do pico	Distribuição Percentual de Cocaína (% em relação a área total)	Coeficiente de partição
Fase aquosa	509500	1,03 %	96,22
Fase orgânica	49025030	98,97 %	

Observa-se na Tabela 5 o elevado valor do coeficiente de partição da cocaína no sistema acetato de etila-água, o qual corresponde à razão da área do pico de cocaína no cromatograma da fase orgânica, pela área do pico de cocaína no cromatograma da fase aquosa. Este estudo da determinação do Coeficiente de Partição da cocaína no sistema avaliado comprova a alta distribuição de cocaína na fase orgânica, o que demonstrou a elevada capacidade de extração da cocaína na forma de base livre pelo solvente utilizado.

4.2.4 Desenvolvimento do Método *Fast GC* para análise de cocaína

Após a realização da etapa de extração da fase orgânica das amostras, procedeu-se o desenvolvimento do método *Fast GC*.

Inicialmente a coluna cromatográfica de 30 m foi trocado por uma de 3 m de comprimento, visando diminuir bruscamente o tempo total de eluição. Com esta troca, o diâmetro interno foi diminuído de 0,25 para 0,05 mm, aumentando o poder de interação entre substância e fase estacionária e, conseqüentemente, a eficiência de separação. Para iniciar o desenvolvimento foi utilizado como método cromatográfico de partida o método descrito no item 3.6.1.

As Figuras 29 e 30 apresentam os resultados obtidos para a análise cromatográfica da amostra AL-01. Analisando a amostra na forma bruta, ou seja, sem ser submetida ao processo de extração, utilizando o método cromatográfico de partida, foi obtido o cromatograma da Figura 29. Já a

análise da fase orgânica desta amostra, obtida pelo processo de extração, permitiu a obtenção do cromatograma da Figura 30 via *Fast-GC*.

As condições cromatográficas utilizadas na obtenção do cromatograma da Figura 30 permitiram avaliar que a distribuição dos picos cromatográficos, separados com alta resolução, possibilitava ampliar a rampa de aquecimento e alterar outras condições cromatográficas que permitiriam diminuir drasticamente o tempo de análise cromatográfica, como observado no desenvolvimento do método apresentado nas Figuras 31 a 37.

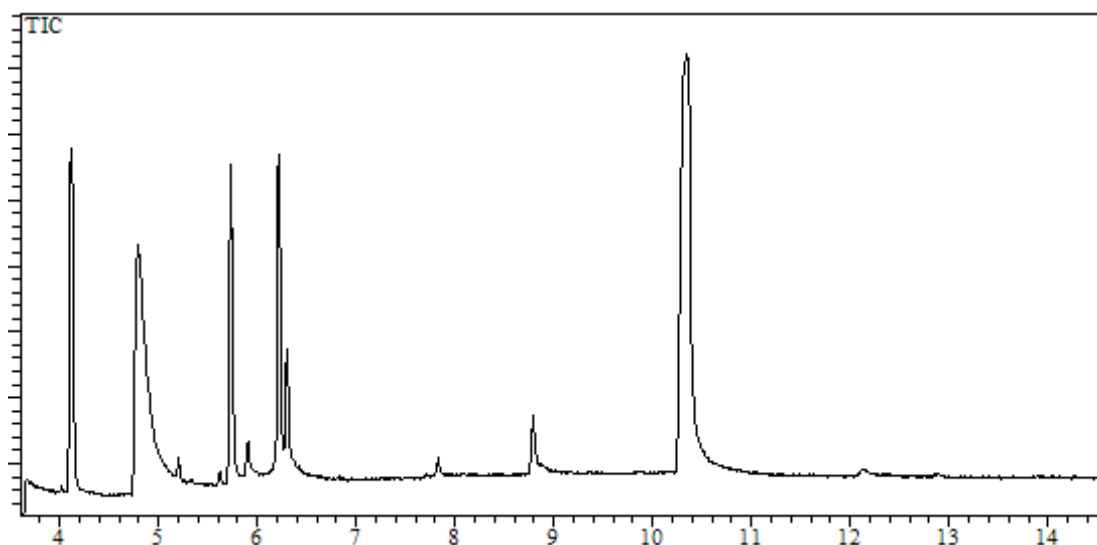


Figura 29. Cromatograma da análise de amostra de merla AL-01 obtido por HRGC-MS-Cl (método convencional), com coluna LM-05 de 30,0 m x 0,25 mm x 0,35 μ m.

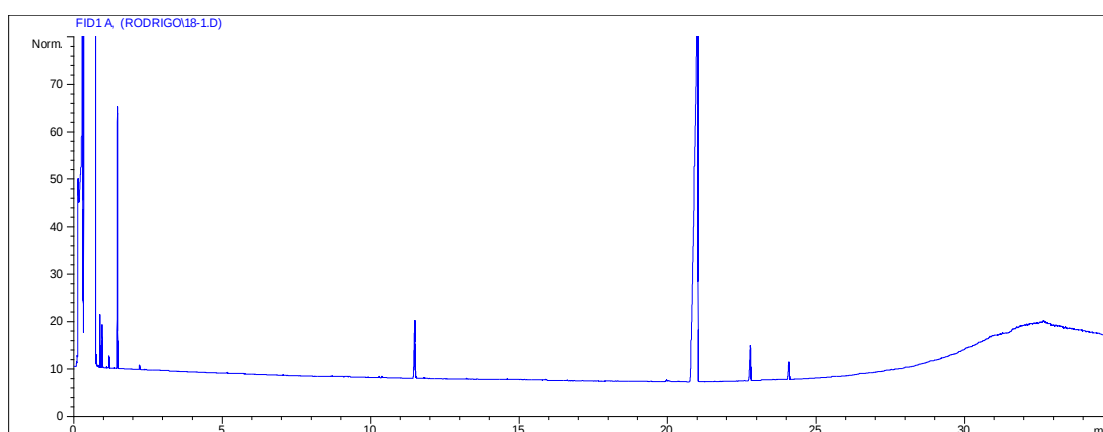


Figura 30. Cromatograma da análise da fase orgânica da amostra de merla AL-01 obtido por *Fast-GC* (FID), com a programação de temperatura: 40°C (0 min) rampa de 8°C/min até 300 °C (2,5 min) e H₂ a 40 cm/s. Coluna LM-05 de 3,0 m x 0,05 mm x 0,25 μ m. Tempo de análise de 35 min.

Observa-se na comparação dos cromatogramas das Figuras 29 e 30 que o processo de extração realizou um “clean up”, ou seja, uma limpeza na amostra, permitindo obter um cromatograma com melhor resolução, atribuída à menor quantidade de substâncias extraídas, o que facilitou a separação cromatográfica.

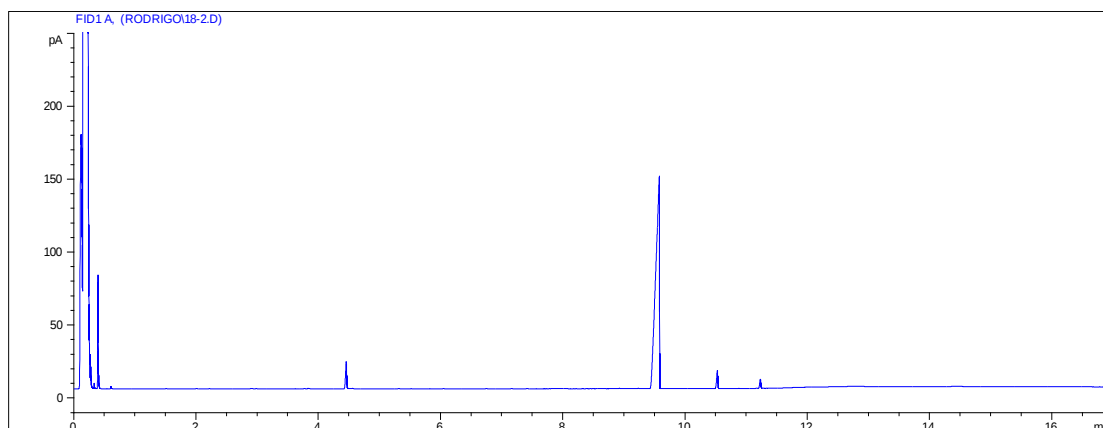


Figura 31. Cromatograma da análise da fase orgânica da amostra de merla AL-01 obtido por *Fast-GC* (FID), com a programação de temperatura: 80°C (0 min) rampa de 15°C/min até 260 °C (5 min) e H₂ a 40 cm/s. Tempo de análise de 17 min.

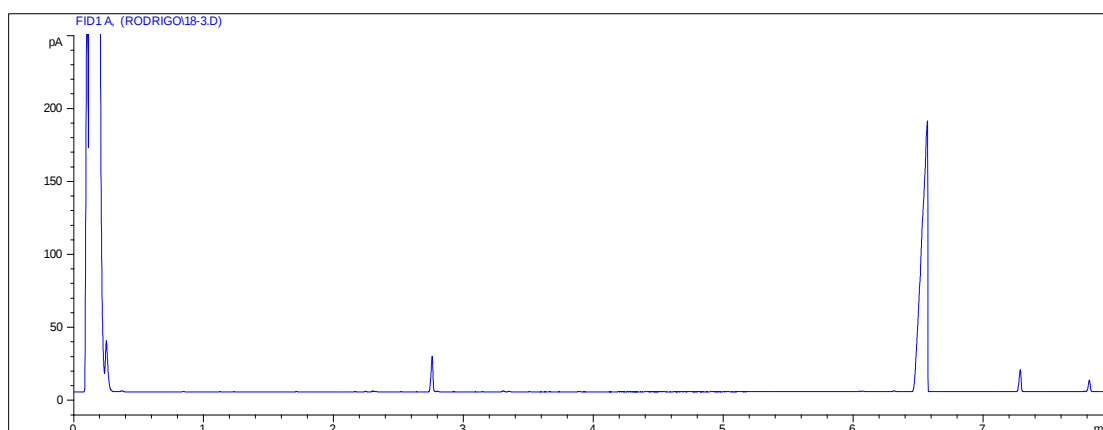


Figura 32. Cromatograma da análise da fase orgânica da amostra de merla AL-01 obtido por *Fast-GC* (FID), com a programação de temperatura: 100°C (0 min) rampa de 20°C/min até 260 °C (0 min) e H₂ a 40 cm/s. Tempo de análise de 8 min.

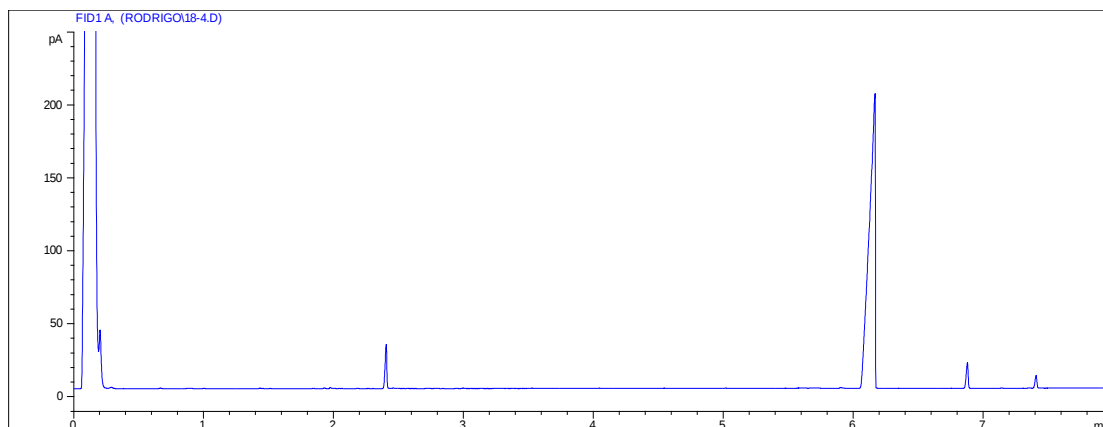


Figura 33. Cromatograma da análise da fase orgânica da amostra de merla AL-01 obtido por *Fast-GC* (FID), com a programação de temperatura: 100°C (0 min) rampa de 20°C/min até 260 °C (0 min) e H₂ a 60 cm/s. Tempo de análise de 8 min.

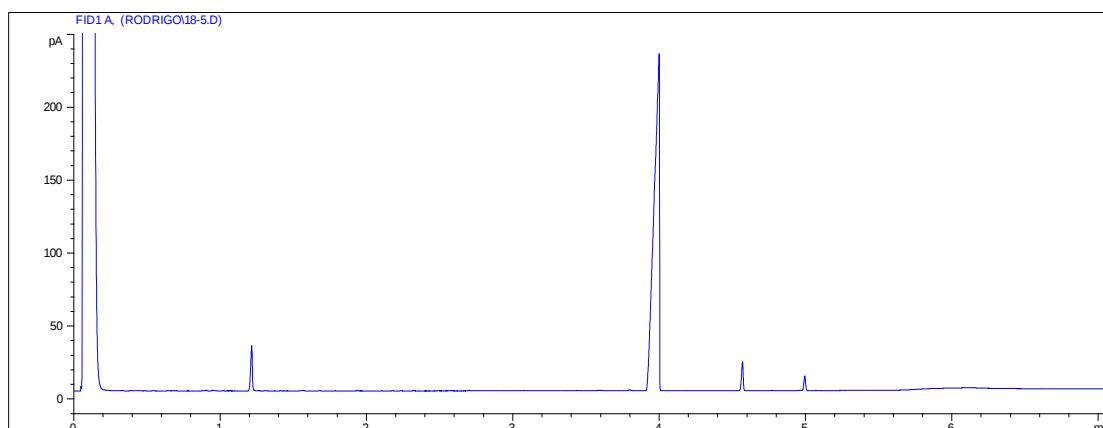


Figura 34. Cromatograma da análise da fase orgânica da amostra de merla AL-01 obtido por *Fast-GC* (FID), com a programação de temperatura: 130°C (0 min) rampa de 25°C/min até 260 °C (2 min) e H₂ a 60 cm/s. Tempo de análise de 7,2 min.

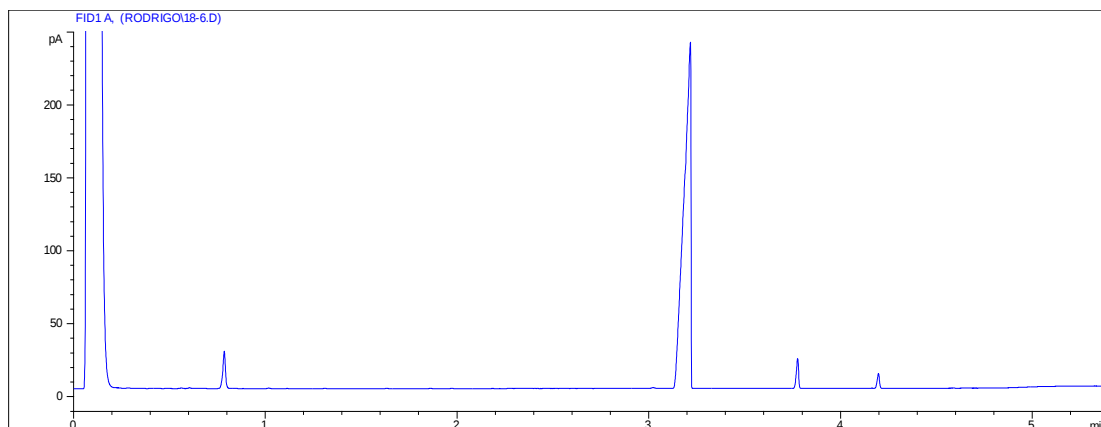


Figura 35. Cromatograma da análise da fase orgânica da amostra de merla AL-01 obtido por *Fast-GC* (FID), com a programação de temperatura: 150°C (0 min) rampa de 25°C/min até 260 °C (1 min) e H₂ a 60 cm/s. Tempo de análise de 5,4 min.

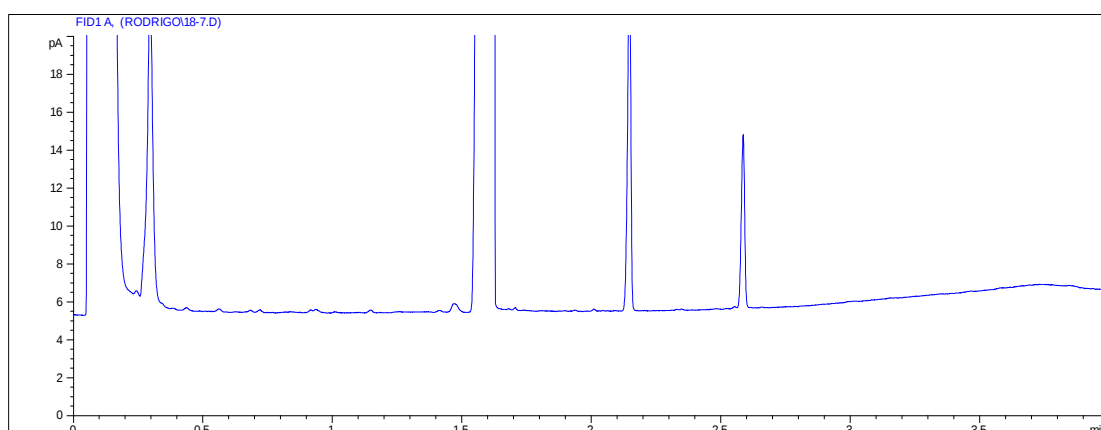


Figura 36. Cromatograma da análise da fase orgânica da amostra de merla AL-01 obtido por *Fast-GC* (FID), com a programação de temperatura: 200°C (0 min) rampa de 20°C/min até 260 °C (1 min) e H₂ a 60 cm/s. Tempo de análise de 4 min.

Observa-se no cromatograma da Figura 36 que o primeiro pico está eluindo antes da saída completa do solvente, por isso optou-se iniciar a programação em temperatura intermediária entre 150 °C e 200 °C, escolhendo o valor inicial de 170 °C, obtendo o cromatograma da Figura 37 para a amostra AL-01.

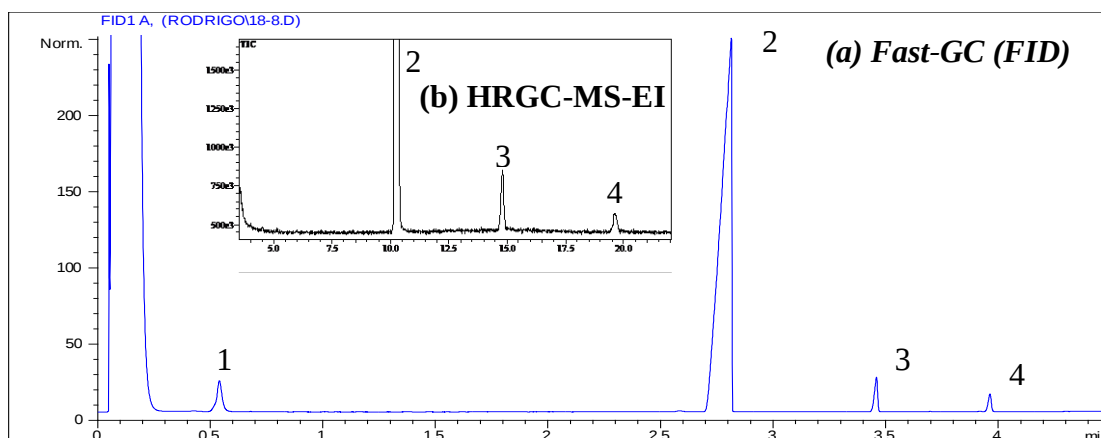


Figura 37. **(a)** Cromatograma da análise da fase orgânica da amostra de merla AL-01 obtido por *Fast-GC* (FID), com a programação de temperatura: 170°C (0 min) rampa de 20°C/min até 260 °C e H₂ a 60 cm/s. Tempo de análise de 4,5 min. **(b)** Cromatograma obtido por HRGC-MS-EI.

A análise da fase orgânica da amostra AL-01 por HRGC-MS-EI permitiu estabelecer uma proposta de identificação para as substâncias relacionadas aos picos cromatográficos 2, 3 e 4, enquanto que o pico 1 não foi detectado por espectrometria de massas (MS) (Figura 37-(b)). As substâncias identificadas foram: cocaína no pico cromatográfico 2; cis e trans-cinamoilcocaína nos picos cromatográficos 3 e 4, ressaltando a não possibilidade de estabelecer com a coluna cromatográfica utilizada, a posição dos estereoisômeros (Z-cis ou E-trans) nos picos 3 e 4.

Avaliando o desenvolvimento do método cromatográfico, observa-se a significativa diminuição do tempo total de análise. Enquanto a análise via HRGC convencional demandava 14,5 min (Figura 30), a análise obtida pelo método *Fast-GC* desenvolvido nesta pesquisa demanda apenas 4,5 min, ou seja, um tempo total de análise inferior a um terço do método anterior, destacando aqui a importância da realização da pesquisa científica para o melhoramento das normas técnicas utilizadas nos procedimentos operacionais padrões de qualquer laboratório.

4.2.5 Quantificação de cocaína nas amostras de merla por *Fast GC*

Após a análise da fase orgânica extraída das amostras de merla e a identificação do pico cromatográfico relacionado à substância cocaína, procedeu-se a quantificação da mesma. Este processo foi realizado através da normalização da área dos picos cromatográficos da cocaína em relação à maior área obtida para o pico de cocaína em todas as amostras (razão da área do pico específico de cocaína em cada amostra pela maior área do mesmo pico avaliando todas as 51 amostras). Porém, não foram expostos os percentuais dos estereoisômeros Z (cis) e E (trans)-cinamoilcocaína, pois as áreas dos picos correspondentes a eles mantinham uma proporção praticamente constante com o pico de cocaína, o que não contribuiria estatisticamente no processo de classificação e agrupamento das amostras.

A Tabela 6 e o gráfico da Figura 38 apresentam a quantificação de cocaína nas 51 amostras por *Fast GC*.

Tabela 6. Quantificação de cocaína nas 51 amostras de merla por *Fast GC*.

Amostra	% Área Normalizada (cocaína)	Amostra	% Área Normalizada (cocaína)
AL-01	39,16	Lu-01	0
AL-02	0,19	Lu-02	0,04
An-01	18,27	Lu-03	0,20
CO-01	15,57	Lu-04	0,26
CO-02	0	Lu-05	7,11
CO-03	0,02	Lu-06	4,23
Fo-01	0	Lu-07	17,18
Fo-02	0,01	NG-01	0
Fo-03	0,33	NG-02	16,67
Fo-04	0,12	NG-03	2,61
Fo-05	0,26	NG-04	17,93
Fo-06	2,06	NG-05	33,36
Fo-07	0,96	NG-06	43,36
Fo-08	0,02	NG-07	9,06
Fo-09	0,36	Pla-01	1,35
Fo-10	29,29	Pla-02	12,21
Fo-11	2,78	Pla-03	9,66
Fo-12	25,91	Pla-04	9,46
Fo-13	18,07	Pla-05	19,56
Fo-14	100	Pla-06	22,34
Fo-15	19,61	Pla-07	16,93
Fo-16	58,16	SA-01	0
Fo-17	15,83	Va-01	45,50
Go-01	15,65	Va-02	7,48
Go-02	7,24	Va-03	9,43
Go-03	5,29		

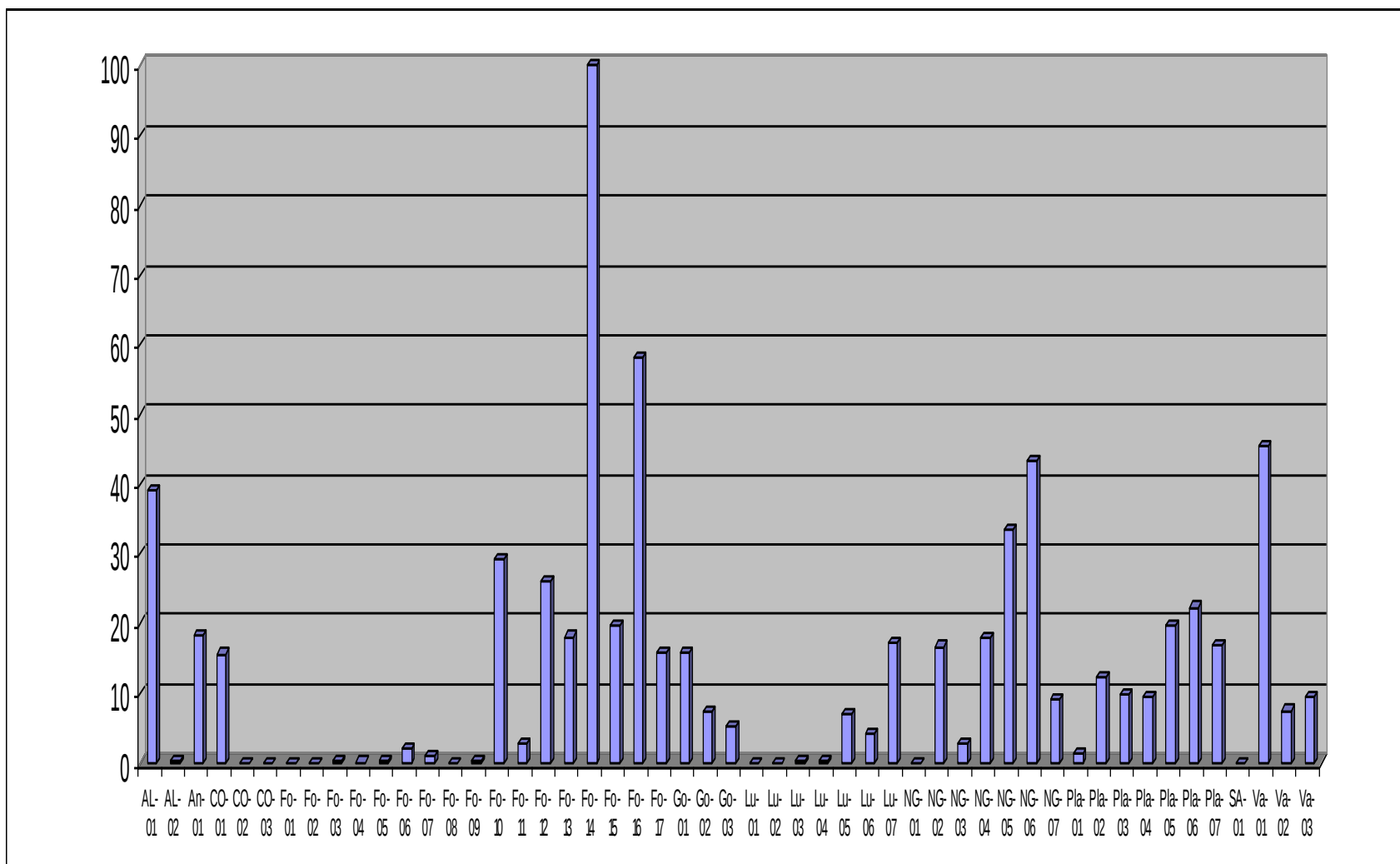


Figura 38. Gráfico do percentual relativo de cocaína nas 51 amostras de merla por *Fast GC*.

Observa-se na avaliação do gráfico da Figura 38 a variação da concentração de cocaína nas 51 amostras de merla, sendo que em somente 02 amostras obtiveram percentual superior a 50 %; em 21 amostras o resultado ficou acima de 10 %; em 15 amostras a proporção relativa de cocaína ficou menor que 1%; e em 05 amostras não se detectou cocaína. Fundamentado nestes resultados, verifica-se que amostras do tóxico-entorpecente merla podem possuir uma ampla variação nos valores da concentração de cocaína.

4.3 Tratamento Estatístico dos Resultados Analíticos

A etapa analítica do trabalho gerou uma grande quantidade numérica de dados, o que proporcionou a realização de tratamento estatístico para uma melhor interpretação dos resultados experimentais.

Torna-se importante, como exposto a seguir, descrever de forma seqüencial os resultados e as interpretações isoladas de cada técnica analítica, para compreender a real e necessária intervenção do tratamento estatístico para uma avaliação multivariada dos resultados experimentais.

Com tais resultados foi construída uma matriz 51 x 27 (cinquenta e uma amostras de merla e vinte e sete variáveis de resultados experimentais), sendo que a avaliação isolada destas variáveis:

- permitiu conhecer o comportamento térmico de cada uma das 51 amostras brutas de merla por Análise Termogravimétrica e obter os percentuais de perda de massa nos 10 intervalos de temperatura de decomposição;
- possibilitou quantificar o evento endotérmico na análise das amostras de merla por DSC;
- avaliou o comportamento térmico de cada um dos 51 precipitados obtidos das amostras de merla, resultando assim os percentuais de perda de massa em cada um dos 15 intervalos de temperatura de decomposição;
- quantificou a área dos picos cromatográficos correspondentes à concentração de cocaína nas fases orgânicas extraídas das 51 amostras de

merla, obtendo-se o percentual relativo de tóxico-entorpecente nas amostras.

Nota-se a complexidade para a avaliação simultânea dos resultados termogravimétricos, calorimétricos e cromatográficos obtidos nas análises das 51 amostras. Foi necessário então utilizar o tratamento estatístico em *software* aplicado à Quimiometria.

4.3.1 Construção da Matriz de Dados Analíticos para Tratamento Estatístico

A matriz de dados de 51 x 27 (Tabela 7) utilizada no tratamento estatístico e classificação das amostras no *software Statistica 8* foi construída com as tabelas que apresentaram os dados de percentual de perda de massa das curvas TG da merla (Tabela 2); percentual de perda de massa das curvas TG das amostras de precipitados (Tabela 4); energia de evento endotérmico quantificada em DSC (Tabela 3); e o percentual relativo de área do pico de cocaína nos cromatogramas das amostras (Tabela 6).

Tabela 7. Matriz de dados para Tratamento Estatístico e Classificação de 51 amostras de merla analisadas.

Amostra	% de perda de massa (TG) Amostras de Merla										% de perda de massa (TG) Precipitados															DSC mJ	% de COC	
	Etapa 01	Etapa 02	Etapa 03	Etapa 04	Etapa 05	Etapa 06	Etapa 07	Etapa 08	Etapa 09	Etapa 10	Etapa 01	Etapa 02	Etapa 03	Etapa 04	Etapa 05	Etapa 06	Etapa 07	Etapa 08	Etapa 09	Etapa 10	Etapa 11	Etapa 12	Etapa 13	Etapa 14	Etapa 15			
	110 °C	145 °C	240 °C	315 °C	380 °C	520 °C	560 °C	620 °C	810 °C	1220 °C	80 a 120 °C	140 a 180 °C	220 a 260 °C	260 a 300 °C	420 a 460 °C	470 a 530 °C	600 a 640 °C	700 a 740 °C	750 a 790 °C	840 a 880 °C	940 a 980 °C	1060a 1100 °C	1130a 1170 °C	1280a 1320 °C	1320a 1360 °C	(110°C)		
AL01	57,7955	17,9294	5,1315	1,7735	0	0	0	0	0	14,4719	0	0	0	1,4038	0	5,4603	0	0	0	0	0	0	0	19,2700	0	0	8.485,89	39,16
AL02	0	75,2835	0	0	4,4734	0	0	5,4364	2,9973	3,7822	0,5968	0	0	1,6574	0	2,2380	0	1,7007	0	0	0	0	19,4668	0	0	8004,72	0,19	
An01	46,8091	26,8182	0	11,1799	0	0	0	0	0	14,6902	0	0	0	1,9546	0	4,1078	0	1,9157	0	0	0	0	20,0235	0	0	7.026,72	18,27	
CO01	42,7642	21,7407	0	20,3604	0	0	0	0	0	16,1049	0	0	0	3,3719	0	3,986	0	3,1206	0	0	0	0	19,8775	0	0	6.189,12	15,57	
CO02	71,1915	12,3729	0	0	4,0985	0	0	0	0	11,5725	0	0	0	1,3028	0	1,9647	0	1,0678	0	0	0	0	20,2081	0	0	7.730,06	0	
CO03	0	78,4032	0	3,8631	0	0	0	0	0	13,8640	0	0	0	1,5211	0	2,8318	0	1,7907	0	0	0	0	20,3498	0	0	7.047,44	0,02	
Fo01	63,4568	21,2920	0	5,4451	0	0	0	0	7,0126	3,6486	0,5722	0	0	1,3873	0	2,5134	0	1,9110	0	0	0	0	17,6732	0	0	7.702,51	0	
Fo02	0	82,0786	0	5,2845	0	0	0	0	6,9616	3,6669	0	0	0	1,1605	0	2,6092	0	1,5866	0	0	0	0	17,5482	0	0	7.470,15	0,01	
Fo03	0	86,2142	0	2,7159	0	0	0	0	0	8,1034	0	0	0	0	0	3,5805	0	0,6657	0	0	0	0	17,3089	1,5034	0	6.604,53	0,33	
Fo04	0	87,7977	0	2,4663	0	0	0	0	0	6,9016	0	0	0	1,3494	0	0	0	0,2829	0	0	0	0	16,6231	2,1244	0	9.018,61	0,12	
Fo05	0	88,8011	0	2,1564	0	0	0	0	0	6,9999	0	0	0	0	0	4,6395	0	0,8767	0	0	0	0	19,0203	0	0	10.010,00	0,26	
Fo06	0	86,0029	0	2,8025	0	0	0	0	0	7,8978	0	0	0	1,1667	0	3,0832	0	0,9936	0	0	0	0	19,7776	0	0	9.977,90	2,06	
Fo07	0	81,1981	0	4,2295	0	0	0	0	0	11,2200	0	0	0	1,1894	0	4,4925	0	2,0357	0	0	0	0	17,7310	0	0	11.820,00	0,96	
Fo08	0	89,0312	0	4,7957	0	0	0	0	0	7,3985	0	0,9808	0	1,1622	4,8387	0	0	0	0	0	0	0	18,3378	0	0	10.140,00	0,02	
Fo09	45,3739	36,4015	0	7,32584	0	0	0	0	11,5819	26,0362	0	0	0	1,1433	0	4,7484	0	1,1864	0	0	0	0	13,9917	0	0	9.816,49	0,36	
Fo10	0	64,6388	0	11,3888	0	0	0	0	0	11,9931	0,2429	0	0	0	0	2,9082	0	0,8888	0	0	0	0	19,3680	1,6033	0	3589,57	2929	
Fo11	0	64,5023	0	11,4932	0	0	0	0	0	12,6651	0,1974	0	0	1,1939	0	2,9754	0	0,9663	0	0	0	0	20,6496	0	0	3985,06	2,78	
Fo12	0	64,8948	0	11,1891	0	0	0	0	0	14,6870	0,8695	0	0	0	0	2,7350	0	0,5250	0	0	0	0	19,1934	2,1288	0	4510,28	25,91	
Fo13	0	67,9051	0	8,7139	0	0	0	0	0	11,3374	0,1649	0	0	0,7318	0	2,6703	0	0,5952	0	0	0	0	19,0858	2,0095	0	4473,42	18,07	
Fo14	0	66,6376	0	9,7520	0	0	0	0	0	11,5353	0	1,8131	0	0	3,4382	0	0	0,4100	0	0	0	0	20,4136	1,9691	0	3635,77	100	
Fo15	0	73,6238	0	8,8004	0	0	0	0	0	9,1281	0,5159	0	0	1,1787	0	2,0937	0	0,6854	0	0	0	0	19,7166	1,1418	0	4468,13	19,61	
Fo16	0	73,1431	0	6,8353	0	0	0	0	0	10,5543	0	1,0586	0	0,6887	1,9806	0	0	0	0	0	0	0	21,7393	0	0	5551,34	58,16	
Fo17	0	74,2135	0	9,8330	0	0	0	0	0	10,2876	0,3129	0	0	0,7503	0	2,1404	0	0,6613	0	0	0	0	20,3892	0,8883	0	5154,15	15,83	
Go01	45,9031	30,1583	0	8,4793	0	0	0	0	0	11,1058	0,6226	0	0	2,3840	0	3,7773	0	1,4670	0	0	0	0	21,4586	0	0	4.791,83	15,65	

Go02	0	0	0	0	0	77,4149	0	0	0	18,9117	0,7192	0	0	16,5560	0	7,3273	0	16,8308	0	0	0	0	0	2,3313	0	227,16	7,24
Go03	46,6168	18,6175	0	14,1450	0	0	0	0	4,7349	9,8918	0	0	0	1,3742	0	2,6498	0	1,9240	0	0	0	0	16,1947	1,5459	0	7.280,31	5,29
Lu01	0	78,7663	0	7,5682	0	0	0	0	0	9,6385	0	0	0	1,1237	2,4945	0	0	0,5988	0	0	0	0	17,4320	2,0898	0	7.658,28	0
Lu02	0	83,2847	0	2,6180	0	0	0	0	0	9,6485	0	0	0	0,8854	0	2,4036	0	0,7065	0	0	0	0	21,5720	0	0	5.105,16	0,04
Lu03	0	78,2430	0	9,4954	0	0	0	0	0	9,6145	0	0	0	3,7899	6,5180	0	0	0	0	0	0	20,8520	0	0	7.126,12	0,20	
Lu04	67,5296	15,4545	5,3227	2,4062	0	0	0	0	0	8,3162	0	0	0	1,5640	2,3794	0,8153	0	0,5128	0	0	0	0	17,7214	2,6086	0	4.721,48	0,26
Lu05	0	75,5842	1,8248	0	1,4474	0	0	0	0	8,5969	0,3256	0	0	1,0903	0	2,2977	0	1,0799	0	0	0	0	19,7427	0	0	5191,87	7,11
Lu06	0	76,0939	3,4928	1,9676	0	0	0	0	0	10,7780	0,7821	0	0	1,1818	0	2,0605	0	1,2263	0	0	0	0	18,0359	1,5281	0	3895,25	4,23
Lu07	0	62,6644	0	0	14,2353	0	0	4,7651	2,5760	6,8791	0,8512	0	0	2,2165	0	2,9425	0	1,9671	0	0	0	0	19,4880	0	0	7606,41	17,18
NG01	0	0	83,4972	2,9517	0	0	0	0	0	10,5539	0	0	0	1,6090	0	4,1346	0	3,7460	0	0	0	0	12,1765	0	0	10.010,00	0
NG02	0	67,7808	0	0	13,9511	0	0	3,7549	3,2470	4,7561	0,6007	0	0	2,4914	0	3,8901	0	2,0717	0	0	0	0	19,0183	0	0	8330,66	16,67
NG03	0	73,5662	3,2384	0	3,6818	0	0	2,8730	3,0127	4,8942	0,5026	0	0	1,3569	0	2,0564	0	1,3924	0	0	0	0	17,6044	2,0960	0	7624,47	2,61
NG04	0	65,1476	0	0	13,9310	0	0	3,9507	3,0110	5,6499	0,5700	0	1,8015	0	1,8015	0	0	1,9921	0	0	0	0	19,7896	0	0	7347,93	17,93
NG05	0	52,2234	0	0	21,1342	0	0	6,2515	0	9,2836	0,2528	0	3,1003	0	0	2,9366	0	4,0652	0	0	1,7589	0	15,1477	0	0	6934,24	33,36
NG06	0	55,3668	0	0	17,5009	0	0	5,0018	0	8,7639	0,3077	0	0	2,1619	0	2,1629	0	0	6,7717	0	0	9,0585	3,3823	0	0	6345,83	43,36
NG07	0	66,5213	0	0	15,6554	0	0	0	0	10,2276	0,3484	0	0	1,4302	0	3,5273	0	1,5315	0	0	0	0	18,6269	0	0	7224,69	9,06
Pla01	39,1281	35,8515	0	12,7169	0	0	0	0	4,4197	6,3099	0	0	0	0,7286	0	1,8276	0	1,1062	0	0	0	0	16,8141	2,6209	0	6.731,64	1,35
Pla02	21,1662	39,4127	0	17,9631	0	0	0	0	0	17,9898	0	0	1,1902	0	0	8,7918	0	1,1555	0	0	0	0	19,1364	0	0	5.359,49	12,21
Pla03	0	76,2636	7,2768	0	0	0	0	0	0	13,6806	0	0	0	1,0326	0	3,7884	0	1,1545	0	0	0	0	20,4616	0	0	7.854,63	9,66
Pla04	0	76,2139	7,4055	0	0	0	0	0	0	12,8033	0	0	0	2,4508	0	2,7304	0	1,0514	0	0	0	0	20,0574	0	0	5.653,91	9,46
Pla05	0	76,8625	0	6,9506	0	0	0	0	0	8,8518	0,6285	0	0	1,1327	0	2,3489	0	1,2398	0	0	0	0	20,0037	0	0	3906,87	19,56
Pla06	0	76,3568	0	0	8,7476	0	1,4012	0	0	9,7184	0	0	0	1,1690	0	1,9898	0	1,5139	0	0	0	0	19,5304	0	0,7129	5172,45	22,34
Pla07	0	70,1450	0	9,5627	0	0	0	0	0	10,7093	0,5508	0	0	0,9686	0	1,9959	0	0,7695	0	0	0	0	19,2597	0,8844	0	4743,6	16,93
SA01	0	75,1867	0	4,2032	0	0	0	0	0	15,2573	0	0,3782	0	1,1071	0	3,0174	0	1,2928	0	0,4096	0	0	16,8096	2,4735	0	8.069,64	0
Va01	43,8883	23,2576	0	12,4774	0	0	0	0	0	14,8818	0	2,8325	0	0	0	10,9959	2,0815	0	0	0	0	0	19,3286	0	0	5.869,68	45,50
Va02	0	72,3944	0	9,7402	0	0	0	0	0	12,6566	0	0	0	1,6462	0	2,9283	0	1,6425	0	0	0	0	19,9590	0	0	5.498,53	7,48
Va03	38,9749	27,8140	0	16,6723	0	0	0	0	0	16,8039	0	0	0	1,0991	0	2,0515	0	0,7076	0	0	0	0	20,6839	0	0	6.637,23	9,43

Com a Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA), através do Método de Ward, foi realizado o tratamento estatístico dos resultados analíticos no *software Statistica 8* e foram obtidos os dendogramas dos tratamentos dos dados correspondentes:

- às dez variáveis relacionadas aos intervalos de temperatura de decomposição obtidos na avaliação das curvas TG de 51 amostras de merla (Matriz: 51 X 10), apresentado na Figura 39;

- às quinze variáveis relacionadas aos intervalos de temperatura de decomposição obtidos na avaliação das curvas TG de 51 amostras de precipitados inorgânicos da merla (Matriz: 51 X 15), apresentado na Figura 40;

- às vinte e cinco variáveis relacionadas aos intervalos de temperatura de decomposição das amostras: brutas (10 intervalos distintos de temperatura); e, também, dos precipitados inorgânicos de cada uma das amostras (15 intervalos distintos de temperatura), obtidos após processo químico de separação das substâncias inorgânicas, precipitadas como sais de bário após adição de solução saturada de hidróxido de bário (Matriz: 51 X 25), apresentado na Figura 41;

- às vinte e sete variáveis das 51 amostras analisadas (Matriz 51 X 27), apresentado na Figura 42, correspondentes:

- aos 10 intervalos distintos de temperatura de decomposição das amostras brutas;
- aos 15 intervalos de temperatura de decomposição das amostras de precipitados inorgânicos de cada uma das amostras;
- à integração da energia de evento por DSC;
- ao percentual de cocaína na fase orgânica.

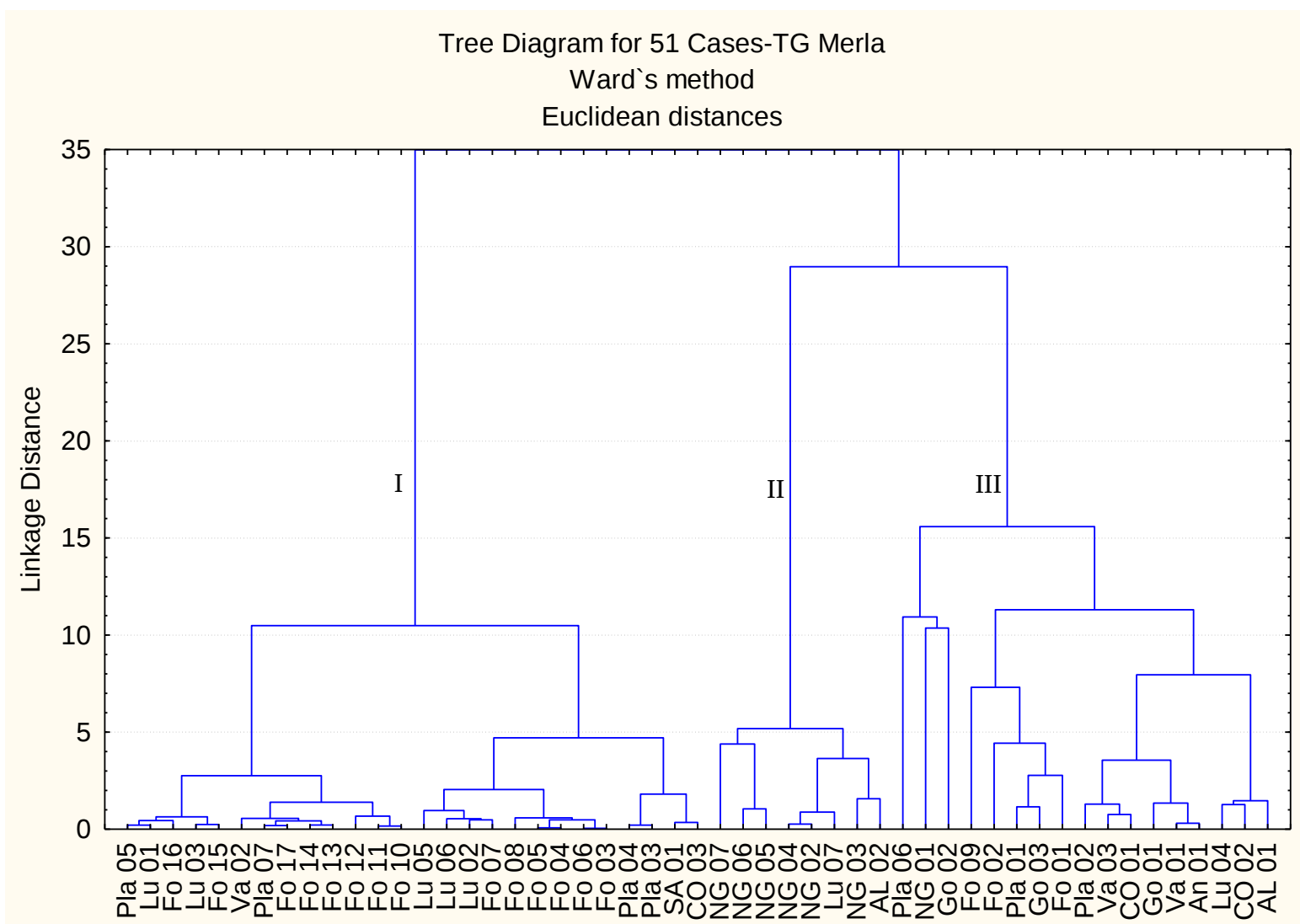


Figura 39. Dendrograma de classificação e agrupamento de 51 amostras brutas de merla utilizando os percentuais de perda de massa das curvas TG (10 variáveis).

No dendograma da Figura 39, construído com dados das curvas TG das amostras brutas de merla, tais amostras foram classificadas em três grupos distintos (I, II e III), estando os grupos II e III afastados por 29 unidades de distância euclidiana (d.e.) e ambos distantes por 35 unidades d.e. do grupo I. Observa-se que o tratamento dos dados obtidos somente nas curvas TG já possibilitaram obter informações analíticas capazes de agrupar as amostras em grupos distintos. Esta grande distância euclidiana de separação entre os grupos, mostra que se comparadas duas amostras apreendidas em uma mesma cidade, pode ser feita a afirmação de que elas não tiveram origem no mesmo laboratório de preparação da droga de abuso. Ao utilizar o método desenvolvido para verificar se as amostras apreendidas, por exemplo, em Formosa (Goiás, Brasil) Fo-1 e Fo-3 foram preparadas no mesmo laboratório de preparo de tóxico entorpecente, observou-se pela classificação estatística apresentada no dendograma da Figura 39, que tais amostras estão separadas por 35 unidades de distância euclidiana, podendo afirmar então que foram preparadas por laboratórios distintos, sendo possível a presença de dois diferentes laboratórios em uma mesma cidade.

Para melhor visualização de cada grupo após a classificação, as amostras dos três grupos foram separadas em três colunas em um quadro, sendo que em cada coluna do quadro, elas foram expostas de acordo com a sigla da cidade de apreensão. O Quadro 1 apresenta a classificação obtida no dendograma da Figura 39.

Quadro 1. Classificação das 51 amostras analisadas pelo Método de Ward (HCA) utilizando dados das curvas TG das amostras brutas.

Amostras Brutas																	
Grupo I						Grupo II			Grupo III								
CO	Fo	Lu	Pla	SA	Va	AL	Lu	NG	AL	An	CO	Fo	Go	Lu	NG	Pla	Va
3	3	1	3	1	2	2	7	2	1	1	1	1	1	4	1	1	1
	4	2	4					3			2	2	2			2	3
	5	3	5					4				9	3			6	
	6	5	7					5									
	7	6						6									
	8							7									
	10																
	11																
	12																
	13																
	14																
	15																
	16																
	17																

Esperava-se que a amostra Go-02 em pó, distinta das demais 50 amostras pastosas de merla, fosse classificada em grupo distinto, porém o que se observa é que ela está junto a mais 16 amostras no grupo III, determinando que não foram suficientes os dados analíticos das curvas TG das amostras para a classificação, necessitando o tratamento estatístico de mais resultados experimentais.

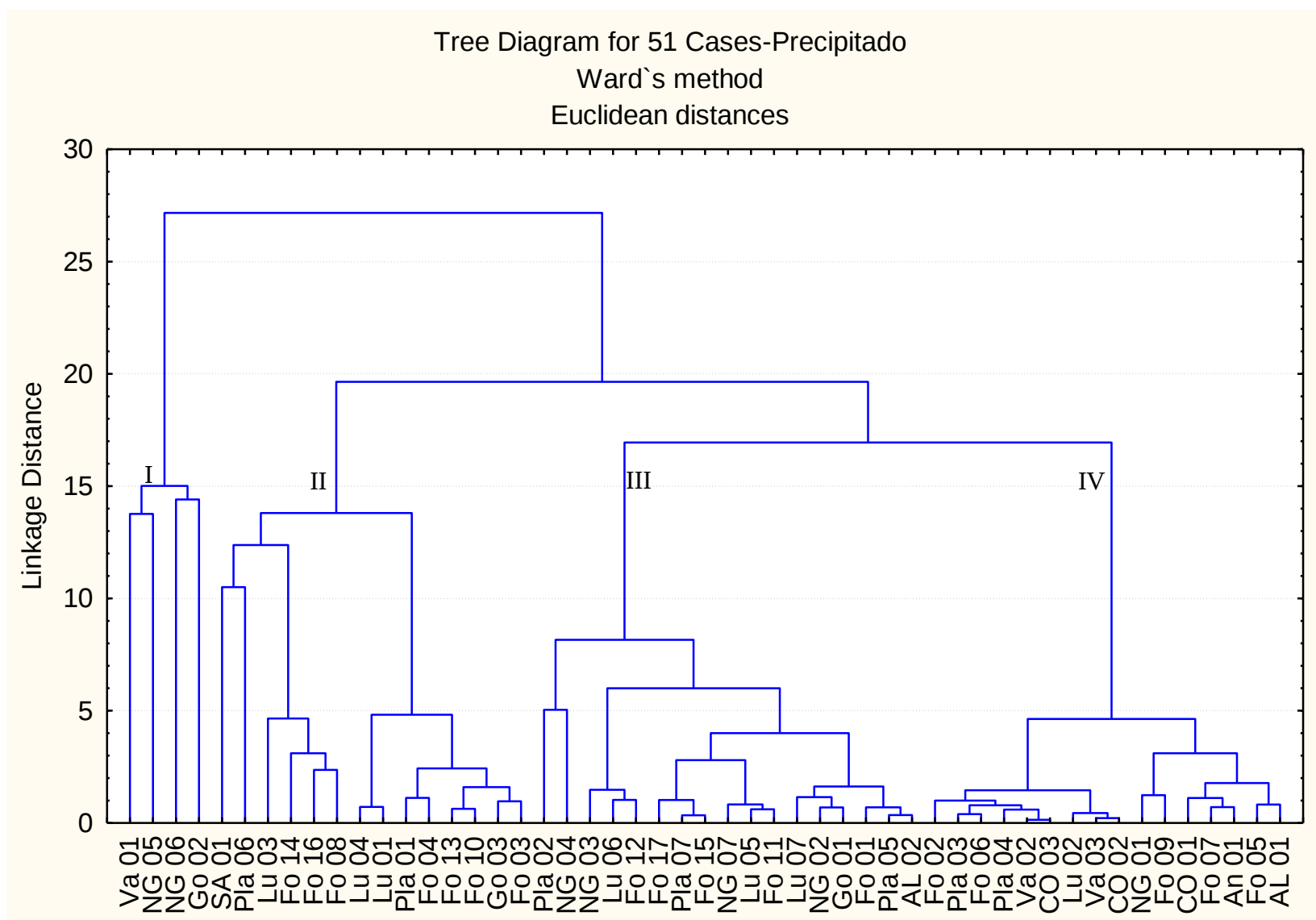


Figura 40. Dendrograma de classificação e agrupamento de 51 amostras de precipitados inorgânicos da merla utilizando os percentuais de perda de massa das curvas TG (15 variáveis).

No dendograma da Figura 40 as amostras de precipitados obtidas da merla e da amostra em pó foram classificadas em quatro grupos distintos (I, II, III e IV), estando os grupos mais próximos, III e IV, afastados por 17 unidades de distância euclidiana.

Observa-se no Quadro 2 a classificação obtida no dendograma da Figura 40.

Quadro 2. Classificação das 51 amostras utilizando dados das curvas TG das amostras de precipitados inorgânicos.

Precipitados inorgânicos																					
Grupo I			Grupo II					Grupo III					Grupo IV								
Go	NG	Va	Fo	Go	Lu	Pla	SA	AL	Fo	Go	Lu	NG	Pla	AL	An	CO	Fo	Lu	NG	Pla	Va
2	5	1	3	3	1	1	1	2	1	1	5	2	2	1	1	1	2	2	1	3	2
	6		4		3	6			11		6	3	5			2	5			4	3
			8		4				12		7	4	7			3	6				
			10						15			7					7				
			13						17								9				
			14																		
			16																		

Os dois tratamentos estatísticos expostos, primeiro na Figura 39 (TG das amostras brutas de merla) e segundo na Figura 40 (TG das amostras de precipitados inorgânicos da merla) não separaram em grupo isolado a amostra Go-02, distinta das demais por ser uma amostra em pó, modalidade de tóxico entorpecente utilizada por aspiração, enquanto que as demais 50 amostras eram da modalidade pastosa denominada merla.

O tratamento estatístico dos percentuais de perda de massa dos precipitados determinou a classificação das amostras em quatro grupos (I ao IV), afastado por elevada distância euclidiana.

Pôde-se observar após a classificação se duas ou mais amostras, apreendidas em locais diferentes, tiveram como origem o mesmo laboratório de manipulação. Por exemplo: 1º caso: amostras CO-03 e Va-02; 2º caso: amostras CO-02 e Va-03; que registraram distância euclidiana praticamente nula entre as amostras, o que possibilita concluir que, mesmo tendo sido apreendidas em cidades diferentes, elas podem ter sido preparadas em um

mesmo lote de preparação da droga, visto que os precipitados possuem composição de inorgânicos praticamente idêntica.

As amostras:

- Lu-01 e Lu-04; Fo-10 e Fo-13; no grupo II;
- Fo-15 e Pla-07; Fo-11 e Lu-05; AL-02 e Pla-05; no grupo III;
- Fo-06 e Pla-03; An-01 e Fo-07; no grupo IV;

- apresentaram pequena distância euclidiana diferenciando seus comportamentos térmicos e possivelmente foram preparadas pelo mesmo manipulador em lotes diferentes de produção. As amostras apreendidas na mesma cidade, que foram classificadas em grupos distintos (I ao IV), devido à elevada distância euclidiana de separação (igual ou maior que 17 unidades de distância entre os grupos), apresentaram a possibilidade de uma cidade possuir mais de um laboratório de manipulação do tóxico entorpecente.

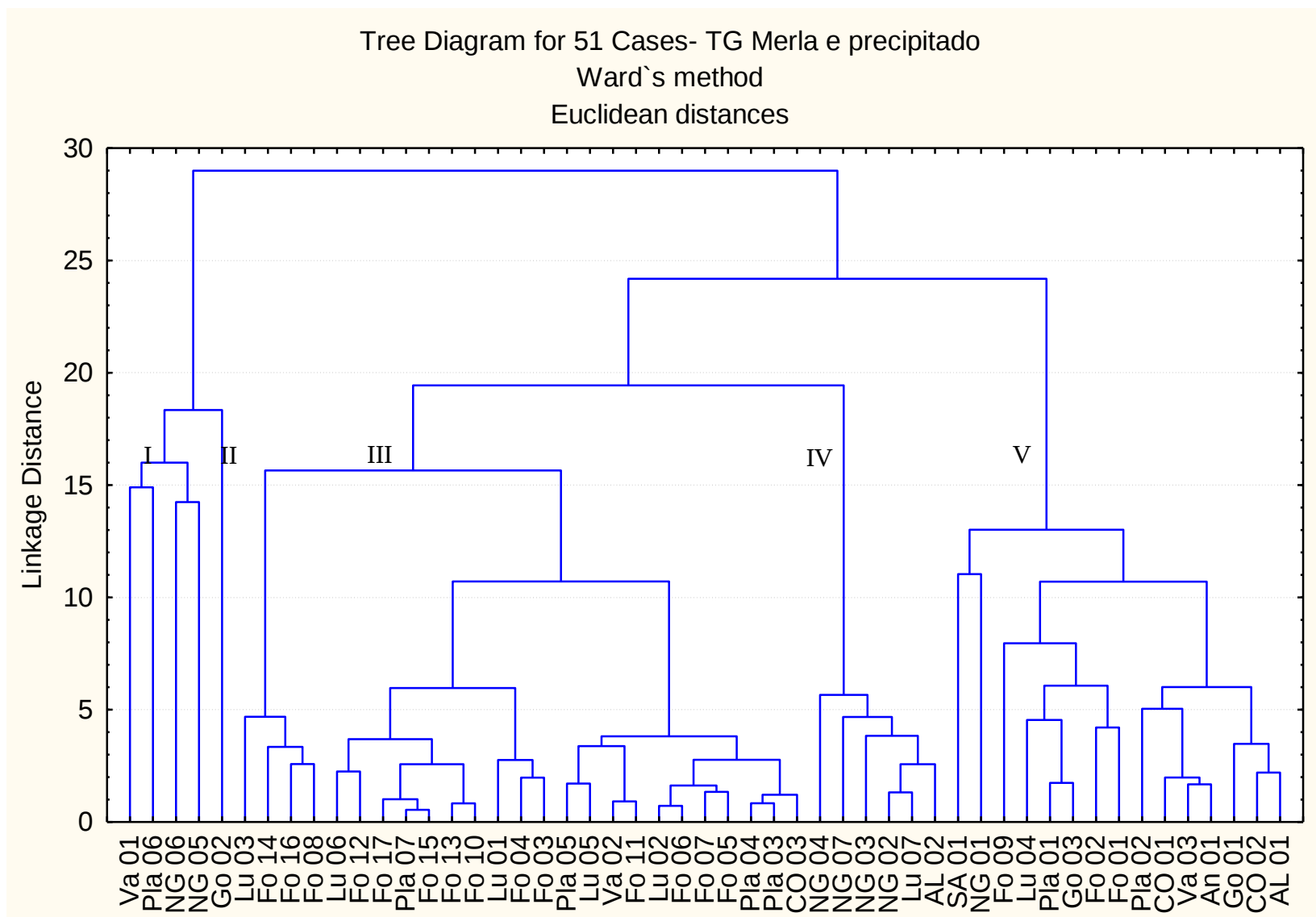


Figura 41. Dendrograma de classificação e agrupamento de 51 amostras de merla utilizando os percentuais de perda de massa das amostras brutas e dos precipitados inorgânicos (25 variáveis).

No dendograma da Figura 41, baseado no tratamento dos dados das curvas TG das amostras brutas em conjunto com os dados das curvas TG dos precipitados, as amostras foram classificadas em cinco grupos distintos (I, II, III, IV e V), estando os grupos mais próximos, I e II, afastados por 18 unidades de distância euclidiana.

Observa-se no Quadro 3 a classificação obtida no dendograma da Figura 41.

Quadro 3. Classificação das 51 amostras utilizando dados das curvas TG das amostras brutas e dos precipitados inorgânicos.

Amostras																							
Grupo I			II	Grupo III					Grupo IV			Grupo V											
NG	Pla	Va	Go	CO	Fo	Lu	Pla	Va	AL	NG	Lu	AL	An	CO	Fo	Go	Lu	NG	Pla	SA	Va		
5	6	1	2	3	3	1	3	2	2	2	7	1	1	1	1	1	4	1	1	1	3		
6					4	2	4			3				2	2	3			2				
					5	3	5			4					9								
					6	5	7			7													
					7	6																	
					8																		
					10																		
					11																		
					12																		
					13																		
					14																		
					15																		
					16																		
					17																		

Nesta classificação, tratando os dados de forma conjunta, pode ser notado a formação de um grupo com a amostra Go-2 isolada das demais, pois trata-se de amostra em pó, distinta das demais amostras de merla.

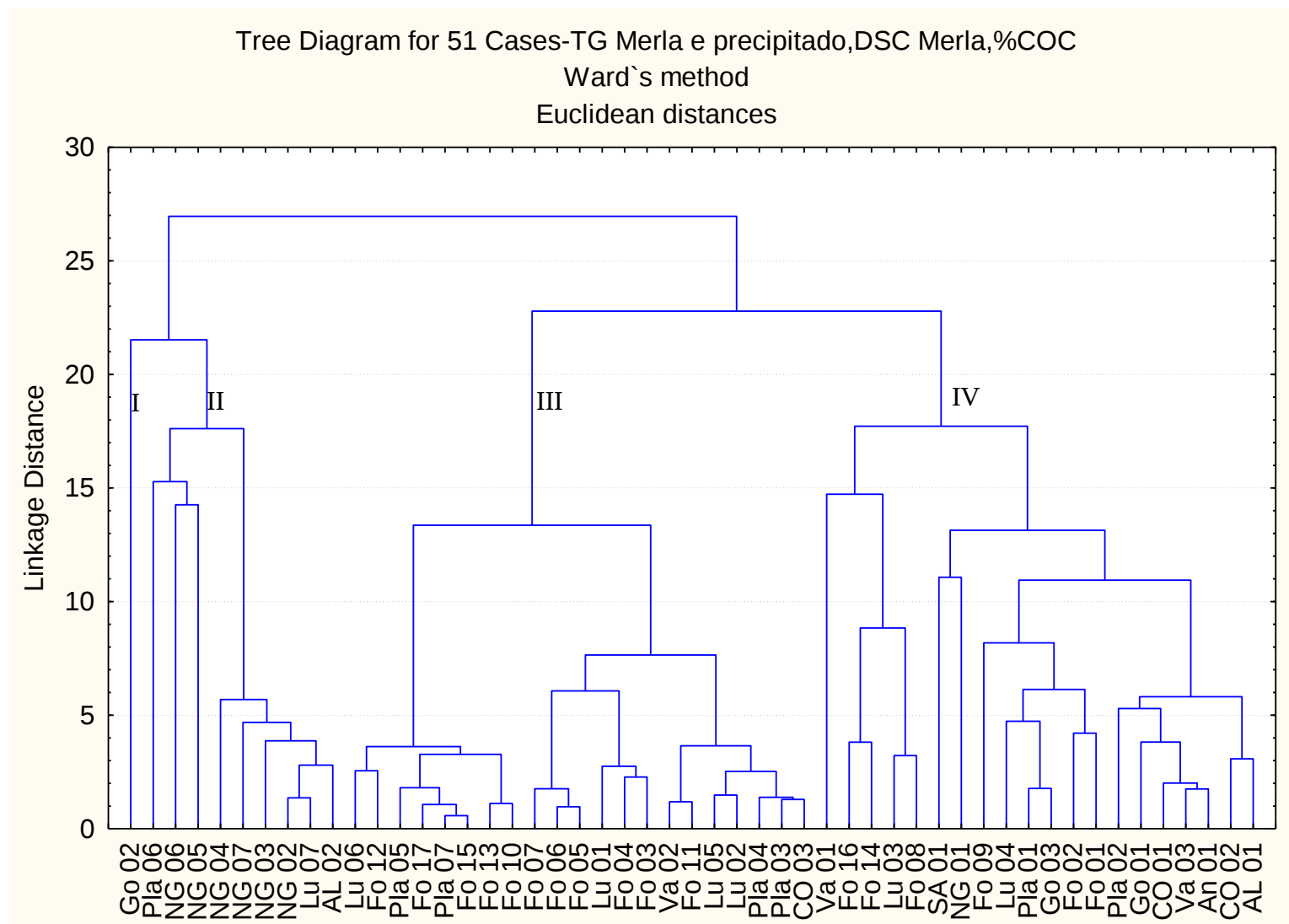


Figura 42. Dendrograma de classificação e agrupamento de 51 amostras de merla utilizando os percentuais de perda de massa das amostras brutas e dos precipitados inorgânicos, integração da energia de evento no DSC e percentual de cocaína na fase orgânica (27 variáveis).

Para obtenção de um processo de classificação com maior confiabilidade, procedeu-se o tratamento completo dos dados, realizando a classificação através dos resultados termogravimétricos, calorimétricos e cromatográficos, como se observa no Quadro 4 a classificação obtida no dendograma da Figura 42, sendo as amostras classificadas em quatro grupos distintos (I, II, III e IV), sendo o grupo I formado apenas pela amostra Go-2 e situado a mais de 21 unidades de distância euclidiana do grupo II.

Quadro 4. Classificação das 51 amostras utilizando dados das curvas TG das amostras brutas, dos precipitados inorgânicos, da curva DSC e o % de cocaína.

Amostras																			
I	Grupo II				Grupo III					Grupo IV									
Go	AL	Lu	NG	Pla	CO	Fo	Lu	Pla	Va	AL	An	CO	Fo	Go	Lu	NG	Pla	SA	Va
2	2	7	2	6	3	3	1	3	2	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1
			3			4	2	4				2	2	3	4		2		3
			4			5	5	5					8						
			5			6	6	7					9						
			6			7							14						
			7			10							16						
						11													
						12													
						13													
						15													
						17													

Observa-se que o grupo II desta classificação, obtida com a totalidade de resultados analíticos, é praticamente idêntico ao grupo II da classificação obtida com tão somente os dados das curvas TG das amostras brutas (Figura 39, Quadro 1), o que reafirma que a avaliação do comportamento térmico das amostras de merla realizados por Termogravimetria pode gerar resultados analíticos que possibilitem a classificação e agrupamento das amostras, todavia é óbvio ressaltar a maior confiabilidade que se obtém com o aumento quantitativo dos resultados analíticos tratados estatisticamente, que neste caso são 27 dados numéricos distintos de cada amostra, o que

consequentemente aumenta o número de variáveis e gera localização mais precisa dos objetos no espaço amostral.

Avaliando os Quadros 1 ao 4, observa-se os municípios que apresentaram o maior quantitativo de amostras em cada grupo isolado, os quais foram as cidades de Formosa, Novo Gama, Luziânia e Planaltina (Goiás, Brasil).

No Quadro 4, observa-se que foram classificadas no grupo IV as amostras An-1, Go-1 e Go-3, apreendidas respectivamente em Anápolis e Goiânia (Goiás, Brasil). Tais amostras possivelmente foram distribuídas a partir da produção de laboratórios de drogas de abuso localizados nos municípios do Entorno de Brasília, como por exemplo de Formosa (Goiás, Brasil), já que as amostras Fo-1 e Fo-2 estão separadas de Go-3 por cerca de 6 unidades de distância euclidiana no dendograma da Figura 42.

Nota-se ainda no Quadro 4, baseado no dendograma da Figura 42, que as amostras de Formosa (Goiás, Brasil) foram classificadas em dois grupos distintos, separados por cerca de 23 unidades de distância euclidiana.

No grupo III, avaliando somente as amostras do referido município, foram agrupadas as amostras:

- Fo-3, Fo-4, Fo-5, Fo-6, Fo-7, Fo-10, Fo-11, Fo-12, Fo-13, Fo-15 e Fo-17.

No grupo IV foram agrupadas as amostras:

- Fo-1, Fo-2, Fo-8, Fo-9, Fo-14 e Fo-16.

A elevada distância euclidiana que separa as amostras de Formosa nos grupos III e IV determina a ocorrência de laboratórios distintos de preparação de merla em uma mesma cidade, o que auxiliaria as autoridades policiais na investigação não somente de um laboratório de preparo, mas dos vários que possam estar atuando em cada município.

A classificação estabelecida no dendograma da Figura 42, mostra que o método pode agrupar amostras preparadas pelo mesmo manipulador, quando são mantidas as técnicas de preparo do tóxico-entorpecente. Um exemplo disso é observado quando se compara as amostras Fo-1, Fo-2, Fo-8, Fo-9, Fo-14 e Fo-16 no grupo IV (Quadro 04) classificadas em um mesmo

grupo, apesar de terem sido apreendidas na mesma cidade em épocas distintas, ressaltando que as amostras Fo-1 até Fo-09 foram apreendidas em 2007 e as amostras Fo-10 até Fo-17 em 2009 (*Fonte: Livros Internos de Registros de Perícias da Seção de Laboratório Químico e Toxicologia Forense do Instituto de Criminalística Leonardo Rodrigues/Polícia Científica de Goiás, Brasil*).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considera-se uma das grandes vantagens do método químico-analítico-forense desenvolvido a necessidade de pequena quantidade de amostra de merla para a análise, permitindo que o método seja aplicado em praticamente todas as apreensões, pois são consumidos cerca de 120 mg para aplicação das técnicas analíticas envolvidas no método.

As curvas TG/DTG possibilitaram conhecer o comportamento térmico das amostras de merla, além de determinar os percentuais de perda de massa das amostras brutas, gerando dez variáveis analíticas.

As curvas DSC auxiliaram na avaliação do comportamento térmico das amostras e permitiram quantificar a energia de evento endotérmico ocorrido em 110 °C.

O processo de precipitação das substâncias inorgânicas com a solução saturada de hidróxido de bário foi eficaz na precipitação dos compostos inorgânicos. As curvas TG das 51 amostras de precipitados permitiram conhecer o comportamento térmico dos componentes inorgânicos da merla, possibilitando a obtenção de dados analíticos, neste caso 15 variáveis, estritamente relacionadas às substâncias inorgânicas utilizadas no processo de preparo do tóxico-entorpecente.

Uma importante vantagem deste método foi o fato do processo de precipitação proposto permitir obter simultaneamente das amostras o precipitado inorgânico e as frações líquidas orgânica e aquosa. Isto possibilitou o isolamento dos compostos orgânicos e inorgânicos, permitindo analisar as substâncias orgânicas por HRGC, sem introduzir no cromatógrafo gasoso substâncias não voláteis (compostos inorgânicos e com alto ponto de ebulição) e não analisáveis por tal técnica.

Ficou claro que o solvente orgânico escolhido para Extração Líquido-Líquido (água - acetato de etila), além de ter apresentado baixíssimo tempo de eluição por HRGC (0,58 min.), ainda apresentou alto poder de extração de cocaína nas amostras, pois na determinação do coeficiente de partição para a cocaína no sistema água - acetato de etila por HRGC foi obtido o percentual de 96,22 %. Foi apresentado também a Distribuição Percentual de Cocaína que foi de 98,97 % na fase orgânica (acetato de etila) e apenas 1,03 % de cocaína na fase aquosa.

No desenvolvimento do método *Fast GC* utilizou-se como inovação uma coluna capilar de apenas 3,0 metros de comprimento com diâmetro de 0,05 mm, fatores que somados às condições cromatográficas testadas, permitiram diminuir o tempo de análise das amostras de 14,5 min. para 4,5 min. e com tempo de eluição para a cocaína em torno de 2,8 min. O método *Fast GC* desenvolvido pode ser importante para os laboratórios forenses em todo o mundo, pois o quantitativo de apreensões de drogas de abuso contendo cocaína ou outros, aumenta muito mais acelerado que o quantitativo de recursos humanos qualificados para as análises realizadas em um laboratório químico analítico forense e com curto tempo de análise, pode ser aumentada a produtividade analítica de cada profissional capacitado.

As análises cromatográficas permitiram identificar a presença e quantificar o percentual relativo da substância cocaína, possibilitando perceber a grande variação da concentração de cocaína nas amostras, como o fato de apenas 2 das 51 amostras apresentarem percentual relativo acima de 50 %, além das 14 amostras com percentual inferior a 1 % e as 5 amostras nas quais a cocaína não foi detectada.

O tratamento estatístico utilizando HCA-Análise Hierárquica de Agrupamentos, através do método de Ward, avaliou os resultados analíticos e permitiu obter a classificação e agrupamento das amostras, baseadas na distância euclidiana.

A interpretação dos dendogramas obtidos apresentou que a classificação com maior confiabilidade foi aquela que utilizou as 27 variáveis

da matriz de dados, resultando em 4 grupos distintos, separados por elevada distância euclidiana.

O método verificou através da separação dos grupos por elevada distância euclidiana que as amostras apreendidas em Formosa, por exemplo, classificadas nos grupos III e IV, foram preparadas em laboratórios distintos, o que leva à conclusão sobre a possível ocorrência de laboratórios distintos de preparação da merla em uma mesma cidade.

Apoiado nesta consideração, propõe-se que o método tornaria-se útil para analisar uma situação inédita:

- avaliar as atividades de determinado traficante, que após cumprir pena privativa de liberdade, devido condenação judicial por manipulação de tóxico-entorpecente, retorne, o que tem sido comum, às atividades ilícitas produzindo drogas de abuso e distribuindo aos usuários dependentes químicos. A proposta desta avaliação poderia ser da seguinte forma:
 - amostras apreendidas com tais usuários poderiam ser analisadas através das técnicas analíticas descritas no presente trabalho e os resultados analíticos tratados estatisticamente, para comparação com o banco de dados/resultados analíticos. O fato de uma amostra de determinado usuário ser classificada, com pequena distância euclidiana de separação, em um mesmo grupo de amostras de produzidas por um manipulador em época anterior ao cumprimento de sua pena privativa de liberdade, pode levantar, com alta probabilidade estipulada pela distância euclidiana, o fato deste manipulador ter retornado às atividades ilícitas ou estar orientando a produção da droga, o que representa o crime de Associação ao Tráfico;
 - de posse desta informação a Autoridade Policial poderá realizar investigações para comprovação desta situação.

Pode ser considerado também que o método seja utilizado para verificar a possível origem de preparação de amostras apreendidas em grandes centros consumidores. O método químico analítico forense poderia

ser utilizado para analisar amostras apreendidas em cidades com alta densidade demográfica e com alto consumo de drogas de abuso, como por exemplo Goiânia, Brasília, São Paulo, dentre outras, e os resultados analíticos poderiam ser comparados estatisticamente com os das amostras apreendidas em cidades menores vizinhas aos grandes centros. Neste trabalho foram estatisticamente classificadas em mesmo grupo (grupo IV do Quadro 4) as amostras An-1, Go-1 e Go-3, apreendidas respectivamente em Anápolis e Goiânia (Goiás, Brasil), as quais podem ter sido distribuídas por produtores de laboratórios de drogas de abuso presentes em municípios do Entorno de Brasília, como de Formosa (Goiás, Brasil), uma vez que as amostras Fo-1 e Fo-2 estão separadas de Go-3 por aproximadamente 6 unidades de distância euclidiana. É importante salientar que Goiânia, capital e maior cidade do estado (Goiás, Brasil) possui a DENARC (Delegacia Estadual de Repressão a Narcóticos) e Anápolis, cidade com a terceira maior população estadual, possuiu o primeiro Grupo Especial de Repressão a Narcóticos-GENARC do interior do estado, com maior quantitativo policial e ainda, capacitado exclusivamente para investigação relacionadas a tóxico-entorpecentes, o que torna mais difícil a estruturação de laboratórios de preparação da droga de abuso merla nestes municípios.

Vale ressaltar que o método desenvolvido permitiu analisar a merla que é uma droga de abuso manipulada, ou seja, preparada com a mistura de cocaína com substâncias orgânicas e inorgânicas. Logo propõe-se a aplicação deste método na análise e avaliação pericial de outras modalidades de drogas manipuladas que utilizem como componente ativo a cocaína, como as drogas de abuso em pó e na forma petrificada, como se apresenta a droga de abuso vulgarmente conhecida como “crack” (Leite, *et al.*, 1999; NIDA, 2010), que atualmente tem seu uso bastante difundido pelo país.

6 CONCLUSÃO

Conclui-se que as técnicas TG e DSC se apresentaram eficientes para a análise de amostras brutas da merla, possibilitando conhecer o comportamento térmico das amostras brutas, além de gerar 11 variáveis analíticas relacionadas aos processos térmicos individuais de cada amostra.

O método desenvolvido demanda pequena quantidade de amostra para as análises térmica (12 mg) e cromatográfica (100 mg).

O processo de precipitação de inorgânicos com solução saturada de Ba(OH)_2 foi eficaz, gerando 51 amostras de precipitados que foram analisados por TG. Com isso, conheceu-se o comportamento térmico dos precipitados inorgânicos, gerando 15 variáveis dos componentes inorgânicos da merla.

O solvente para extração líquido-líquido foi eficaz na extração, pois na análise das fases orgânica e aquosa por HRGC, a cocaína estava com 98,97 % na fase orgânica e apenas 1,03 % na fase aquosa.

O método *Fast GC* diminuiu o tempo de análise de 14 min para 4,5 min, com ótima separação cromatográfica, o que possibilita maior número análises por dia de trabalho analítico.

Além disso, com este método ficou evidenciada a grande variação da concentração de cocaína nas 51 amostras de merla, pois somente 2 amostras apresentaram percentual maior que 50 %, em 14 amostras o percentual foi menor que 1 % e em 05 amostras a cocaína não foi detectada.

Concluiu-se com a execução deste trabalho que a associação das técnicas TG, DSC e HRGC, permite obter dados que não seriam possíveis utilizando as técnicas de forma isolada, porém nesta associação gera-se uma grande quantidade de resultados experimentais, o que implica na necessidade de um Tratamento Estatístico.

O tratamento estatístico escolhido por HCA-Análise Hierárquica de Agrupamentos- utilizando o Método de Ward, mostrou-se simples e eficiente para o trabalho proposto.

A classificação das amostras com maior confiabilidade foi obtida com a matriz de dados 51 x 27, envolvendo 27 resultados experimentais das técnicas TG, DSC e HRGC, classificando as 51 amostras em 4 grupos distintos.

Com tal classificação, além das outras situações expostas nas considerações finais, pôde-se concluir, por exemplo, que as amostras apreendidas na cidade de Formosa (Goiás, Brasil), porém classificadas em grupos distintos (III e IV) foram preparadas em laboratórios distintos, pois ficaram separadas por elevada distância euclidiana, aproximadamente 23 unidades.

Esta conclusão químico-analítico-pericial tornará-se-á importante para os trabalhos de investigação policial, possibilitando averiguar a possível ocorrência de laboratórios distintos de preparação de drogas de abuso em uma mesma cidade.

Conclui-se que o método desenvolvido neste trabalho trouxe de forma inovadora uma ferramenta analítica importante para as autoridades policiais nos trabalhos de investigação sobre os possíveis locais de preparação de amostras de drogas de abuso apreendidas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arvanitoyannis, I. S.; Katsota, M. N.; Psarra, E. P.; Soufleros, E. H.; Kallithraka, S. Application of quality control methods for assessing wine authenticity: use of multivariate analysis (chemometrics). *Trends in Food Science & Technology*, v. 10, p. 321, 1999.
- Camargo, M. M. A. Cocaína: aspectos toxicológicos e analíticos. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências Farmacêuticas-USP, São Paulo, Brasil, 1983.
- Campobasso, C. P.; Gherardi, M.; Caligara, M.; Sironi, L.; Introna, F. Drug analysis in blowfly larvae and in human tissues: a comparative study. *Int. J. Legal Med.*, v.118, pp. 210-4, 2004.
- Chasin, A. A. M.; Mídio, A. F. Diagnóstico Laboratorial da intoxicação aguda por cocaína: Aspecto Forense. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências Farmacêuticas-USP, São Paulo, Brasil, 1990.
- Crouch, D. Alternative drugs, specimens, and approaches for non-regulated drug testing. In: KARCH, S.B., ed. *Drug abuse handbook*. Boca Raton: CRC Press, p.776-793, 1998.
- Curry, A. S. *Advances in Forensic and Clinical Toxicology*, CRC Press, Cleveland, 1972.
- Dyszal, S. M. Characterization of peanuts by DSC for country of origin. *Thermochimica Acta*, v. 226, p. 265, 1993.
- Dyszal, S. M. Country of origin of peanuts: a comparison of statistical software for discriminant analysis of DSC results. *Thermochimica Acta*, v. 284, p. 103, 1996.
- Ellenhorn, M. J.; Barceloux, D. G. *Medical Toxicology*. New York, Elsevier, 1988, p. 644-61.

- Farrar, H. C.; Kearns, G. L. Cocaine: clinical pharmacology and toxicology. *J. Pediatr.*, 115, p. 665-75, 1989.
- Foulon, C.; Menet, M. C.; Manuel, N.; Pham-Huy, C.; Galons, H.; Claude, J. R.; Guyon, F. Rapid analysis of bezoylecgonine, cocaine and cocaethylene in urine, serum and saliva by isocratic High-Performance Liquid Chromatography with Diode-Array Detection. *Chromatographia*, v.50, n. 11/12, pp. 721-7, 1999.
- Galduróz, J. C. F.; Noto, A. R.; Nappo, S. A.; Carlini, E. L. A. First household survey on drug abuse in São Paulo, Brazil, 1999: principal findings. *São Paulo Medical Journal*, v.121, n. 6, pp. 231-7, 2003.
- Gill, R.; Abbott, R. W.; Moffat, A. C. High-performance liquid chromatography systems for the separation of local anaesthetic drugs with applicability to the analysis of illicit cocaine samples. *Journal of Chromatography A*, v. 301, pp. 155-63, 1984.
- Gunn, J. W.; Sobol, S. P.; Moore, R. A. *Analytical Manual*, Bureau of Narcotics and Dangerous Drugs, Washington D. C., 1975.
- Haines, P. J. Thermal methods of analysis. Principles, applications and problems. 1th Ed., Blackie Academic and Professional, Glasgow, pp. 48-176, 1995.
- Hopke, P. K. The evolution of chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, v. 500, n. 1, pp. 365-77, 2003.
- <http://www.pcdf.df.gov.br/apcfolders.asp>, acesso em 08/08/2007.
- <http://www.wiley.com>, acesso em 05/05/2010.
- Ionashiro, M.; Giolito, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. *CERÂMICA*, v.121, pp. 17-24, 1980.
- Jain, N. C., Chinn, D. M., Budd, R. D., Sneath, T. S., Leung, W. J. Simultaneous determination of cocaine and benzoylecgonine in urine by gas chromatography with on-column alkilation. *Journal of Forensic Science*, v.22, p.7-16, 1977.
- Jain, N. C.; Leung, W. J.; Budd, R. D.; Sneath, T. C. Thin-layer chromatographic screening and confirmation of basic drugs of abuse in urine. *Journal of Chromatography A*, v. 115, pp. 519-26, 1975.

- Jane, I.; Scott, A.; Sharpe, R. W. L.; White, P. C. Quantitation of cocaine in a variety of matrices by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 214, n. 2, pp. 243-8, 1981.
- Jatlow, P. I. Drug of abuse profile: cocaine. *Clin. Chem.*, Winston-Salem, v. 33, n. 11B, pp. 66-71B, 1987.
- Koontz, S.; Besemer, D.; Mackey, N.; Phillips, R. Detection of benzoylecgonine (cocaine metabolite) in urine by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 85, n. 1, pp. 75-9, 1973.
- Lavine, B.; Workman, J. Chemometrics. *Analytical Chemistry*, v. 72, pp. 91R-97R, 2000.
- Lavine, B.; Workman, J. Chemometrics. *Analytical Chemistry*, v. 78, n. 12, pp. 4137-45, 2006.
- Leite, M.C.; Andrade, A.C. Cocaína e crack: dos fundamentos ao tratamento. Editora Artes Médicas Sul, Porto Alegre, Brasil, p.101, 1999.
- Lewin, A. H.; Parker, S. R.; Carroll, F. I. Positive identification and quantitation of isomeric cocaines by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 193, pp. 371-80, 1980.
- Malkavaara, P.; Alén, R.; Kolehmainen, E. Chemometrics: An important tool for the modern chemist, an example from wood-processing chemistry. *Journal of Chemical Information and Modeling*, v. 40, p. 438-41, 2000.
- Medeiros, R. I.; Antoniosi Filho, N. R. Isolamento Termogravimétrico e Caracterização Cromatográfica de Fração Volátil de Petróleo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química-UFG, Goiânia, Brasil, 2004.
- Medeiros, R. I.; Leles, M. I. G.; Dias, F. C.; Kunert, R.; Antoniosi Filho, N. R. Thermogravimetric isolation and chromatographic characterization of volatile fractions of petroleum. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 91, p. 225-229, 2008.
- Moffat, A. C. Clarke's isolation and identification of drugs. 2.ed. London: Pharmaceutical Press, 1986. p.489-490.

- Moffat, A. C.; Stead, A. H.; Salldon, K. W. Optimum use of paper, thin-layer and gas-liquid chromatography for the identification of basic drugs. 3. Gas-liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 90, p. 19-33, 1974.
- Morita, T. Manual de soluções, reagentes e solventes – Padronização – Preparação – Purificação. Editora Edgard Blücher Ltda. 2ª ed., 4ª re-impressão, São Paulo, Brasil, p. 71, 1986.
- Natera, R.; Castro, R.; García-Moreno, M. V.; Hernández, M. J.; García-Barroso, C. Chemometric studies of vinager from diferent raw materials and processes of production. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 51, p. 3345, 2003.
- NIDA InfoFacts: Science-Based Facts on Drug Abuse and Addiction – National Institute on Drug Abuse. Cocaine. Research Report, p. 1-5. *In* <http://www.drugabuse.gov/pdf/infofacts/Cocaine10.pdf>, acesso em 09/07/2010.
- Noggle, F. T. Jr.; Clark, C. R. Liquid chromatographic analysis of samples containing cocaine, local anesthetics, and other amines. *Journal of Association of Official Analytical Chemists*, v. 66, p. 151, 1983.
- Oderda, G. M.; Klein, S. W. Cocaine *In*: SKOUTAKIS, V.A., ed. *Clinical toxicology of drugs*. Philadelphia, Lea & Febiger, 1982, p. 201-15.
- Reche, R. V.; Franco, D. W. Aspectos da tipificação da aguardente. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química-USP, São Carlos, Brasil, 2006.
- Riga, A. Thermal analysis as an aid to forensics: Alkane melting and oxidative stability of wool. *Thermochimica Acta*, v. 324, p. 151, 1998.
- Siek, T. J.; Osiewicz, R. J. Identification of Drugs and Other Toxic Compounds from Their Ultraviolet Spectra. Part II: Ultraviolet Absorption Properties of Thirteen Structural Groups. *Journal of Forensic Sciences*, v. 20, n. 1, p. 20, 1975.
- Steven, H. M. Use of colour reactions for benzyl alcohol when screening cocaine and other benzoyl compounds following their reduction with

- lithium aluminium hydride. *Journal of Forensic Sciences Society*, v. 24, p. 121, 1984.
- Trinler, W. A.; Reuland, D. J. Unequivocal determination of cocaine in simulated street drugs by a combination of high performance liquid chromatography and infrared spectrophotometry. *Journal of forensic sciences*, v. 23, n. 1, pp. 37-43, 1978.
- Wang, S. M.; Wu, M. Y.; Liu, R. H.; Lewis, R. J.; Canfield, D. V. Evaluation of isotopically labeled internal standards and methods of derivatization for quantitative determination of cocaine and related compounds. *Forensic Toxicol.*, 24: 23-35, 2006.
- Weinmann, W.; Renz, M.; Vogt, S.; Pollak, S. Automated solid-phase extraction and two-step derivatisation for simultaneous analysis of basic illicit drugs in serum by GC/MS. *Int. J. Legal Med.*, v.113, pp. 229-35, 2000.
- Yonamine, M.; Silva, O. A. Drug abuse among workers in Brazilian regions. *Rev. Saúde Pública*, v.38, n. 4, pp. 552-6, 2004.
- Zamponi, S.; Curini, R.; D'ascenzo, F.; Curtis, S. D. A.; Marino, A. Thermal analytical techniques applied to the narcotic field: cocaine analysis. *Thermochimica Acta*, v. 153, p. 11-26, 1989.

8 CURRICULUM VITAE

Rodrigo Irani Medeiros, nascido em 24/01/1975, na cidade de Olímpia, SP, é bacharel em Química pela Universidade Federal de Goiás, tendo iniciado a Graduação em 1998 e obtido o título ao final do ano letivo de 2001.

Durante a graduação, entre os anos de 1999 à 2001, foi bolsista PIBIC-CNPQ, sendo orientado pelo Prof. Dr. Luciano Moraes Lião, no Laboratório de Bioatividade Molecular do Instituto de Química/UFG, apresentando trabalhos em eventos científicos.

Cursou Mestrado em Química no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás no período de 2002 a 2004, sob a orientação do Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho, e foi aprovado em Defesa da Dissertação de Mestrado *“Isolamento Termogravimétrico e Caracterização Cromatográfica de Fração Volátil de Petróleo”*.

Desde de 15 de julho de 2004 é Perito Criminal da Polícia Científica do Estado de Goiás, atuando como perito químico-forense no Laboratório Químico do Instituto de Criminalística Leonardo Rodrigues da Superintendência de Polícia Técnico-Científica, órgão da Secretaria da Segurança Pública do Estado de Goiás, Brasil.

No ano de 2006, foi admitido no Curso de Doutorado em Química do Programa Multiinstitucional de Doutorado – UFG/UFU/UFMS, tendo sido submetido ao Exame Geral de Qualificação após 18 meses de curso.

Durante o Curso de Doutorado foram confeccionados, enviados e publicados artigos, além de apresentações de trabalhos em Congressos, apresentados à frente.

8.1 Lista de Artigos Publicados e em confecção durante o curso de doutorado e Trabalhos apresentados em Congressos Internacional e Nacionais

8.1.1 Artigo publicado na língua inglesa em Revista Científica Internacional Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2009) 97:337–342 DOI 10.1007/s10973-009-0085-5:

Título: Development of forensic analytical chemistry method for examination of Merla by thermal analysis and high resolution gas chromatography

Autores:

R. I. Medeiros; N. R. A. Filho; M. I. G. Leles. Laboratório de Métodos de Extração e Separação-LAMES, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, Caixa Postal 131, Goiânia, GO CEP 74001-970, Brazil

e-mail: roquimic@gmail.com

R. I. Medeiros. Instituto de Criminalística Leonardo Rodrigues-Polícia Científica/Secretaria da Segurança Pública de Goiás, Av. Atílio Correia Lima, nº 1.223, Goiânia, GO CEP 74425-030, Brazil

8.1.2 Trabalho apresentado no Congresso Internacional: 14th ICTAC (2008)
International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry:

Título: Development of Forensic Analytical Chemistry Method for examination of Merla by Thermal Analysis and High Resolution Chromatography

Autores:

Rodrigo Irani Medeiros (PG)*, **, Maria Inês Gonçalves Leles (PQ)*

* Laboratório de Métodos de Extração e Separação-LAMES. – Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, CEP 74001-970, Caixa Postal 131, Goiânia, Goiás, Brasil

**Perito Criminal do Instituto de Criminalística Leonardo Rodrigues – Polícia Técnico-Científica/Secretaria da Segurança Pública de Goiás, Av. Atílio Correia Lima, nº 1.223, CEP 74425-030, Goiânia, Goiás, Brasil.

E-mail: roquimic@gmail.com and leles@quimica.ufg.br

8.1.3 Trabalho apresentado no Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão da Universidade Federal de Goiás (2008):

Título: Desenvolvimento de Método de Análise de Merla por *Ultra Fast GC*

Autores:

MEDEIROS, Rodrigo Irani (PG)^{1,2}; ANTONIOSI FILHO, Nelson Roberto (PQ)¹, LELES, Maria Inês Gonçalves (PQ)¹

1 – Laboratório de Métodos de Extração e Separação-LAMES. – Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, CEP 74001-970, Caixa Postal 131, Goiânia, Goiás, Brasil

2 – Instituto de Criminalística Leonardo Rodrigues – Polícia Técnico-Científica/Secretaria da Segurança Pública de Goiás, Av. Atílio Correia Lima, nº 1.223, CEP 74425-030, Goiânia, Goiás, Brasil.

8.1.4 Trabalho apresentado no II Seminário Nacional de DNA e Laboratórios Forenses – Maceió-AL-Brasil promovido pela SENASP-MJ em 2008:

Título: Desenvolvimento de método químico-analítico-forense para exame pericial de merla por Análise Térmica e Cromatografia Gasosa de Alta Resolução

Autores:

RODRIGO IRANI MEDEIROS (PG)^{1,2}; NELSON ROBERTO ANTONIOSI FILHO (PQ)¹ MARIA INÊS GONÇALVES LELES(PQ)¹

1 – Laboratório de Métodos de Extração e Separação - LAMES. – Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, CEP 74001-970, Caixa Postal 131, Goiânia, Goiás, Brasil

2 – Perito Criminal do Instituto de Criminalística Leonardo Rodrigues –

Polícia Técnico-Científica/Secretaria da Segurança Pública de Goiás, Av. Atílio Correia Lima, nº 1.223, CEP 74425-030, Goiânia, Goiás, Brasil.

8.1.5 Trabalho apresentado no Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - VII CBRATEC (2010), estando o mesmo em fase de adequação das Normas de Publicação para envio de artigo para a Revista Científica Internacional *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*:

Título: Thermal behavior of the inorganic precipitates obtained of the narcotic merla

Autores:

RODRIGO IRANI MEDEIROS (PG)^{1,2}; PEDRO IVO BRANDÃO MELO FRANCO(PG)²; NELSON ROBERTO ANTONIOSI FILHO¹ (PQ); MARIA INÊS GONÇALVES LELES (PQ)¹

1 – Laboratório de Métodos de Extração e Separação - LAMES – Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, CEP 74001-970, Caixa Postal 131, Goiânia, Goiás, Brasil

2 – Instituto de Criminalística Leonardo Rodrigues – Polícia Científica/Secretaria da Segurança Pública de Goiás, Av. Atílio Correia Lima, nº 1.223, CEP 74425-030, Goiânia, Goiás, Brasil.

Author - e-mail: roquimic@gmail.com