

RENATA LUCI BUSCHINI

**PROCEDÊNCIA DA COCAÍNA E MACONHA DEFINIDA POR ISÓTOPOS
ESTÁVEIS**

Botucatu

2013

RENATA LUCI BUSCHINI

**PROCEDÊNCIA DA COCAÍNA E MACONHA DEFINIDA POR ISÓTOPOS
ESTÁVEIS**

Monografia apresentada ao
Instituto de Biociências da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho”, Campus de Botucatu, para
obtenção do título de Bacharel em Física
Médica.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Ducatti

Botucatu

2013

*“Sonho que se sonha só
É só um sonho que se sonha só
Mas sonho que se sonha junto é realidade”
Raul Seixas*

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Antonio e Marcia, os quais com muito
esforço e carinho, fizeram dos momentos
difíceis, os superáveis, e dos de alegria, os
inesquecíveis. Obrigada pelo esforço a cada
manhã para me enriquecer com a educação
que me ofereceram. Meu eterno
agradecimento pelo apoio, por me
encorajarem sempre e por me amarem
incondicionalmente. Amo cada um de vocês
mais que tudo e todos.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por iluminar meus caminhos a cada amanhecer.

À minha avó, Doroti, e à toda minha família que sempre trouxe-me momentos de alegria.

Ao meu namorado, Marcelo, por ser meu companheiro e amigo, por me ensinar tanto, por ser um dos principais responsáveis pelos momentos mais felizes da minha vida até hoje e por não cansar de me encorajar em todas as minhas decisões. Agradeço também a sua família pelo incentivo e torcida pelo meu sucesso.

Aos Professores Carlos Ducatti e Maria Márcia P. Sartori, por acreditarem em mim e tornarem este trabalho possível. Obrigada pela disciplina ao ensinar, que hoje em dia é tão rara. Agradeço pela confiança ao abraçarem uma batalha nada fácil mas que tornou possível a realização de um sonho: estudar nos EUA. Agradeço também especialmente a toda a equipe do CIE que contribuiu para a realização deste trabalho.

A todos os meus professores da graduação, que me trouxeram o conhecimento e me introduziram à Física Médica. Em especial, ao professor Paulo de A. Mancera, o qual demonstrou sempre acreditar no meu potencial e por não poupar esforços para me ensinar, por ser um exemplo em educar.

À professora Jacimaria Batista, da Universidade de Nevada, Las Vegas, que tão bem me acolheu e auxiliou durante meu intercâmbio nos EUA.

A todos os meus amigos, que fazem da minha vida mais completa a cada reencontro. Aqueles que eu trago desde antes da faculdade, aos que conquistei na UNESP, particularmente aos meus reais companheiros de estudo e diversão, e aos que vieram para tornar inesquecíveis os anos de 2012 e 2013 no programa Ciência Sem Fronteiras. Em especial, ao Fábio F. Mاتيoli (“Globeleza”), o qual foi o meu maior amigo e responsável pelo sucesso na realização de inúmeras tarefas quase que impossíveis. Ao amigo André L. Molan (“Cluster”), um exemplo de perseverança, humildade e o qual, com muita generosidade, nunca poupou esforços em me ajudar. Ao meu amigo Lucas M. C. Pinto (“Misto”), pela disponibilidade ao me auxiliar na aquisição dos dados deste trabalho. À amiga Natália M. Hanna (“Montana”) com quem pude compartilhar boa parte dos bons momentos da faculdade e que esteve pronta a me ajudar mesmo à distância. À amiga Ana Luísa M. Pavan (“Tarada”) por estar sempre presente em cada uma das fases do meu período em Botucatu. Não menos importante, mas também agradeço à amiga Marília Lisboa (“Txu”) e sua mãe Nilva por tão

bem me receberam em Botucatu num período tão difícil como o da adaptação, obrigada por serem parte da família que encontrei na UNESP.

Agradeço às minhas companheiras da república VaiDaNada, e às amigas Flávia R. B. Fernandes (“Cherry”) e Thaisa de Assis (“Ômega 3”), as quais foram as irmãs que não tive e que me ensinaram que a vida tem mais graça quando compartilhada.

Por fim, agradeço à Dise de Botucatu, por ceder as amostras deste trabalho e torná-lo executável.

Sumário

Resumo.....	3
Abstract	4
1. Introdução	5
<i>Análise Isotópica da Maconha e Cocaína</i>	7
2. Materiais e Métodos	10
a. Análise isotópica	10
Figura 1 - Moinho Criogênico Spex.....	11
Figura 2 - Balança de alta precisão Excellence Plus Balance XP6 – Mettler Toledo International Inc.....	11
Figura 3 - Espectrômetro de massa de razões isotópica Delta S – Finnigan MAT, Bremen, Alemanha do CIE.....	12
b. Análise dos resultados.....	12
3. Resultados e Discussão	13
a. Maconha.....	13
Figura 4 - Análise de componentes principais das amostras de maconha.....	13
Tabela 1: Representação dos isótopos de carbono-13 e nitrogênio-15 nas diferentes componentes para maconha.....	13
Figura 5 - Representação cartesiana dos dados de carbono-13 e nitrogênio-15 das amostras de maconha e grupos formados pela análise de componentes principais.....	14
Tabela 2: Valores de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ da Maconha.....	15
b. Cocaína.....	16
Figura 6 - Análise de componentes principais das amostras de cocaína.....	17
Tabela 3: Representação dos isótopos de carbono-13 e nitrogênio-15 nas diferentes componentes para a cocaína.....	17
Figura 7 - Representação cartesiana dos dados de carbono-13 e nitrogênio-15 das amostras de cocaína e grupos formados pela análise de componentes principais.....	18
Tabela 4: Valores de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ da Cocaína.....	16
4. Conclusão.....	19

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	19
ANEXO 1 – Aval do Juiz do Fórum de Botucatu para coleta das amostras de maconha e cocaína.	23

Resumo

Objetivos: o intuito deste trabalho foi definir o intervalo de valores possíveis para cada isótopo de carbono-13 e nitrogênio-15 da cocaína e maconha apreendidas em Botucatu-SP pretendendo-se distinguir a origem geográfica da droga.

Materiais e Métodos: amostras de maconha e de cocaína foram recolhidas, no momento de sua incineração. Em seguida, no Centro de Isótopos Estáveis (CIE) da Unesp de Botucatu, as amostras de maconha foram submetidas ao processo de secagem e subsequente moagem. As amostras de cocaína não necessitaram passar pelos processos de secagem e moagem por já apresentarem granulometria adequada. Posteriormente, as amostras de ambas as drogas foram pesadas de acordo com os padrões de pesagem para carbono-13 e nitrogênio-15. Por último, os gases CO₂ e N₂ das amostras foram obtidos no analisador elementar para serem analisados no espectrômetro de massa em prol da obtenção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ em ‰.

Resultados e Discussão: os resultados da maconha possibilitaram a comparação com regiões de Queensland, Austrália, de acordo com o intervalo de $\delta^{13}\text{C}$ entre -29.9‰ e -29.3‰ e o intervalo de $\delta^{15}\text{N}$, de 4.1‰ a 5.8‰. Os resultados encontrados também foram condizentes com aqueles do estado do Pará, em que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ foram $-30.3 \pm 0.7\text{‰}$ e $5.0 \pm 1.3\text{‰}$, respectivamente, e com aqueles oriundos do estado do Mato Grosso do Sul, nos qual os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variaram em $-28.7 \pm 1.3\text{‰}$, e os valores de $\delta^{15}\text{N}$ variaram em $6.6 \pm 1.1\text{‰}$, respectivamente. Em ambas as regiões, as amostras possivelmente provenientes do Pará e Mato Grosso do Sul exibiram uma sobreposição. Além disso, as amostras se encaixaram com os dados provenientes do estado do Maranhão, no qual os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, $-28.8 \pm 1.6\text{‰}$ e $2.9 \pm 2.5\text{‰}$. Já no caso da cocaína, o presente estudo não pôde ser relacionado com os resultados da literatura. Uma possível explicação pode estar relacionada com a não purificação da cocaína. Contudo, os dados do presente trabalho podem ser usados como padrão para estudos futuros da pasta base de cocaína originária de outros países.

Conclusão: este trabalho prova a eficiência da técnica IRMS como uma ferramenta importante no rastreamento das amostras de maconha apreendidas em Botucatu.

Palavras chave: carbono-13, nitrogênio-15, origem geográfica, espectrômetro de massa.

Abstract

Objectives: the aim of this work was to define the range of possible values for each isotope of carbon-13 and nitrogen-15 for cocaine and marijuana seized in Botucatu-SP, with the intention of distinguishing the geographical origin of the drug.

Materials and Methods: samples of marijuana and cocaine were collected at the time of incineration. Then, at the Stable Isotope Center from São Paulo State University in Botucatu, São Paulo, Brazil, samples of marijuana were subjected to the drying process and subsequent grinding. Samples of cocaine were not submitted to the processes of drying and grinding because they were already in adequate granulometry. Subsequently, the samples of both drugs were weighed in accordance with the standards for carbon-13 and nitrogen-15. Lastly, CO₂ and N₂ gases were obtained from the samples through the elemental analyzer. They were then analyzed in a mass spectrometer to obtain values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ in ‰.

Results and Discussion: the results of marijuana allowed for comparison with regions of Queensland, Australia, according to the range of $\delta^{13}\text{C}$ between -29.9 ‰ and -29.3 ‰ and $\delta^{15}\text{N}$ range from 4.1 ‰ to 5.8 ‰. The results were also consistent with those of the state of Pará, Brazil, where the values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ were -30.3 ± 0.7 ‰ and 5.0 ± 1.3 ‰, respectively. Also the results were in accordance with those from the state of Mato Grosso do Sul, Brazil, in which $\delta^{13}\text{C}$ values varied by -28.7 ± 1.3 ‰, and $\delta^{15}\text{N}$ values varied by 6.6 ± 1.1 ‰, respectively. In both regions, the samples identified as being from Pará and Mato Grosso do Sul showed an overlap. In addition, the results fitted with data from the state of Maranhão, in which the values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ were -28.8 ± 1.6 ‰ and 2.9 ± 2.5 ‰, respectively. In the case of cocaine, the present study could not be related to the results from the literature. One possible explanation may be related to the non-purification of cocaine. However, data from this study can be used as a standard for future studies of cocaine base paste seized in other countries.

Conclusion: this study proves the efficiency of the IRMS as an important tool in screening samples of marijuana seized in Botucatu.

Keywords: carbon-13, nitrogen-15, geographical origin, mass spectrometer.

1. Introdução

O tráfico de drogas que se mostra presente na maioria das cidades brasileiras e, mais especialmente, em suas periferias, reflete e reproduz práticas e ideologias da sociedade contemporânea e do sistema capitalista. Incontáveis são os interesses do Estado e das classes sociais que o regem na manutenção desta atividade, em particular, se a maior parte do tráfico de drogas perpetua-se ilícita e circunscrita às regiões periféricas das cidades (Morais, M. N., 2006).

Numa primeira instância, é preciso lembrar que várias regiões do país produzem as substâncias ilícitas mais consumidas entre a população (maconha e cocaína). Consequentemente, o tráfico de drogas nas grandes cidades está ligado a uma complexa rede de transporte atacadista de drogas produzidas em outros estados ou em outros países (De Moraes, M. N., 2006).

Quando se olha para além da identidade da droga pode-se afirmar que na cocaína, por exemplo, há centenas de moléculas, muitas das quais podem conter traços de sua procedência, tais como: em que país a folha de coca cresceu, como e onde foi transformada em pasta e finalmente em cloridrato de cocaína para exportação. O mesmo pode-se observar para outras drogas como a maconha e a heroína. Isto é possível porque as plantas adquirem características do solo e seu metabolismo é afetado por variáveis como clima, altura acima do nível do mar e distância da costa (Collins et. al., 2007).

Segundo Ehleringer et. al. (2001) cocaína ilícita refinada é produzida a partir da folha de coca nativa (*Erythroxylum coca* e *E. novogranatense*) em laboratórios rudimentares dentro das selvas da Bolívia, Peru e Colômbia. A extração ilegal de cocaína a partir de folhas de coca é um processo sofisticado, o qual envolve múltiplos passos de extração e precipitação. Estas técnicas de isolamento bruto não isolam totalmente a cocaína, por isso numerosos outros alcalóides menos abundantes são co-extraídos a partir da folha de coca, durante o processo de fabricação, e são carregados até o produto final. Cerca de 100 menores alcalóides foram caracterizados. Até então, os mais conhecidos alcalóides para rastreamento da cocaína são o *truxillines* e o *trimethoxycocaine*, que podem ser usados para diferenciar a origem das plantas de coca da Colômbia daquelas provindas da Bolívia ou Peru, mas por outro lado são de aplicação limitada quanto trata-se da cocaína como produto final.

Já segundo Silva Junior et. al. (2012) a extração de cocaína de folhas de coca (*Erythroxylum* principalmente *spp.*) geralmente emprega solventes orgânicos disponíveis, tais

como os combustíveis (querosene ou gasolina), bases inorgânicas [e.g. óxido de cálcio (cal viva) e carbonato de sódio] ou ácidos (ácidos clorídrico ou sulfúrico). Isto depende da disponibilidade destas as substâncias comuns, que podem ser substituídos por análogos químicos. O produto dessa primeira etapa de extração é internacionalmente conhecido como pasta de coca. Num segundo passo, que pode ocorrer imediatamente após a primeira, a pasta de coca é dissolvida em ácido sulfúrico diluído e tratada com uma solução oxidante contendo geralmente permanganato de potássio, resultando no produto final chamado de pasta base de cocaína. Isto é feito a fim de oxidar indesejáveis alcaloides ou impurezas como *cinnamoylcocaine*. O produto desta fase é denominado *coke base*, uma substância sólida refinada e de cor suave, mais valiosa do que a pasta de coca no mercado ilícito. No Brasil a substância é chamada de "base de cocaína".

Uma maneira de se identificar geograficamente a origem da droga é pela análise de isótopos estáveis. Os isótopos são átomos do mesmo elemento químico (mesmo número de prótons), mas que diferem em número de nêutrons, apresentando diferentes massas atômicas. Já a expressão estável significa que estes elementos não emitem radiação. Pode-se dizer que os isótopos estáveis apresentam as mesmas propriedades químicas e diferentes propriedades físicas (pontos de fusão e ebulição, a calor específico, a solubilidade, etc), permitindo serem utilizados como traçadores naturais em pesquisas.

Cada elemento químico apresenta um isótopo estável leve dominante: carbono-12 (^{12}C), hidrogênio-1 (^1H), oxigênio-16 (^{16}O) e nitrogênio-14 (^{14}N), e um ou dois isótopos *pesados*: carbono-13 (^{13}C), hidrogênio-2 (^2H), oxigênio-17 (^{17}O), oxigênio-18 (^{18}O) e nitrogênio-15 (^{15}N), com abundância ou concentração natural expressa em átomos % (DUCATTI, 2007).

A medida da relação entre os isótopos de uma amostra é realizada por espectrômetro de massa, que mede a concentração dos diferentes isótopos do elemento, admitido no sistema sob a forma gasosa (ex.: H_2 , CO_2 , N_2).

A mensuração do enriquecimento isotópico relativo entre a amostra e o padrão, expressa em delta (δ), é calculada através da expressão adimensional:

$$\delta(\text{amostra, padrão}) = [(R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}}) - 1] \times 10^3$$

Sendo: δ (amostra, padrão) = enriquecimento isotópico da amostra em relação ao padrão internacional, expresso em per mil (‰); r = razão entre o isótopo pesado sobre o isótopo leve (ex.: $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$; $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) da amostra e do padrão, respectivamente (adimensional). (NOGUEIRA, 2008).

Resultados positivos indicam que a amostra apresenta mais isótopo pesado (^{13}C ou ^{15}N) que o padrão e resultados negativos indicam que a amostra apresenta menos isótopo pesado (NOGUEIRA, 2008).

Análise Isotópica da Maconha e Cocaína

Uma das chaves para o estabelecimento de um efetivo programa de combate ao narcotráfico é o conhecimento preciso dos locais de produção e rotas de distribuição das drogas pelo país (Shibuya, 2005).

A Polícia Federal do Brasil vem utilizando análises químicas para determinar as rotas usadas pelos traficantes de cocaína para entrar com a droga no País. Essa técnica, no entanto, não é capaz de revelar a origem geográfica da droga, portanto ela não possibilita saber se, por exemplo, a cocaína foi produzida no Paraguai ou se foi apenas transportada através de novas rotas que passam pelo país. A identificação geográfica depende da obtenção de um banco de dados global na América do Sul para comparar as "assinaturas" químicas das drogas apreendidas com amostras de origem conhecida.

A determinação das proporções de isótopos estáveis do carbono-13 e do nitrogênio-15 é uma tarefa complexa, mas fornece uma grande quantidade de dados importantes sobre a origem (Ehleringer et. al., 1999 e 2000).

Casale et. al. (2005) afirmam que a cocaína e morfina são produtos naturais derivados da coca e plantas de papoula, respectivamente. A incorporação de isótopos leves ou pesados pode seguir vários caminhos em sistemas biológicos, que podem incluir a tanto a produção de celulose quanto a biossíntese de alcaloide. Tanto a planta de coca como a papoula é conhecida por serem plantas C_3 , seus valores de $\delta^{13}\text{C}$ da folha estão na faixa de -33 ‰ a -23 ‰. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ para os seus alcaloides também estão neste intervalo, porém eles tendem a ser isotopicamente mais leves. Já os valores de $\delta^{15}\text{N}$, tanto para as plantas como para seu alcaloides naturais, são dependentes tanto das condições do solo como dos mecanismos biossintéticos. Estes valores variam de +3‰ até -16‰ para cocaína e heroína.

Diferentes combinações dos isótopos de carbono-13 e nitrogênio-15 permitiram determinar o país de origem das principais regiões produtoras de coca ao longo da Cordilheira dos Andes, para três países em questão (Peru, Bolívia e Colômbia). As razões isotópicas das folhas de coca variaram de -32,4‰ a -25,3‰ para o $\delta^{13}\text{C}$ e de 0,1‰ a 13,0‰ para $\delta^{15}\text{N}$ (Ehleringer et. al., 2000).

Ehleringer et. al. (2000) descrevem a necessidade de análise de no mínimo dois isótopos para distinguir com maior precisão a origem geográfica uma vez que as regiões de Putumayo

e Caqueta da Colômbia, e Vales Huallaga e Ucayali do Vale do Apurímac no Peru foram distinguíveis pelo isótopo de carbono-13, mas as regiões da Bolívia só podem ser distinguidas das demais pelo isótopo de nitrogênio-15. Segundo Sartori et. al. (2012) quanto maior o número de isótopos avaliados mais robusto é o resultado, o que torna necessária uma análise conjunta dos dados.

As distintas combinações de razão isotópica permitiram a identificação de heroína e morfina originária do Sudoeste da Ásia, Sudeste da Ásia e América do Sul (Ehleringer et. al., 2001).

West et. al. (2009) analisaram valores de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{15}\text{N}$ de amostras domésticas de maconha de 508 municípios dos EUA, das quais 31 amostras foram apreendidas a partir de um único local, 5 foram produzidas no México e na Colômbia, e 10 foram apreendidas na fronteira noroeste dos EUA. As inflorescências e folhas foram analisados separadamente. Estes dados revelaram inflorescências com valores ligeiramente mais elevados de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{15}\text{N}$ em relação às folhas. Por outro lado, as amostras que cresceram em ambientes cobertos tiveram os valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais negativo. Já os valores de $\delta^{15}\text{N}$ indicaram uma ampla gama de fertilizantes em todo o conjunto de dados. As amostras apreendidas num único local sugeriram várias fontes. Em contrapartida, aquelas provenientes da fronteira noroeste apresentaram valores de $\delta^{13}\text{C}$ que sugeriram o crescimento em ambiente coberto, enquanto que as amostras de mexicanos e colombianos indicaram crescimento ao ar livre.

Sewenig et. al. (2007) avaliaram se os isótopos de carbono e nitrogênio apresentavam diferenças entre os logotipos usados para marcar os tijolos de cocaína. Observaram que das 132 amostras coletadas em uma apreensão na Alemanha não foi possível detectar diferença isotópica, a qual pode ser atribuída à possibilidade da cocaína ser originária da mesma região, e, portanto os logotipos não são usados para essa demarcação.

Vários pesquisadores têm utilizado análise de isótopos estáveis na tentativa de determinar a origem geográfica da maconha. Estes concluíram que os resultados são úteis para um contexto forense ([Denton et. al., 2001], [Galimov et. al., 2005], [Liu et. al., 1979], [Shibuya et. al., 2006] e [Shibuya et. al., 2007]).

Shibuya, et. al. (2006) verificaram que fatores tais como o clima e à disponibilidade de água têm impacto sobre o fracionamento de isótopos dos elementos carbono e nitrogênio nas plantas de maconha. A partir de amostras dos três locais brasileiros: Pernambuco e Bahia (Nordeste do país conhecida como Polígono da Maconha), Pará (região Norte) e Mato Grosso do Sul (Centro-Oeste) pode-se diferenciar as amostras das regiões secas (Polígono da Maconha) daquelas de Mato Grosso do Sul e Pará, que apresentam chuvas mais pesadas,

demonstrando a potencialidade da técnica IRMS como uma ferramenta importante no rastreamento da origem de amostras de maconha apreendidas em diferentes regiões brasileiras. Como esperado, devido à proximidade geográfica, observou-se uma grande sobreposição entre as amostras de Pernambuco e Bahia. A sobreposição de algumas amostras do Pará e Mato Grosso do Sul pode estar relacionada com a semelhança climática destas regiões. Em ambos os casos, o uso de técnicas analíticas complementares pode ser usado para obter informações adicionais. O resultado demonstra que as amostras apreendidas podem ser usadas para identificar assinaturas isotópicas de maconha das principais regiões produtoras no Brasil.

Shibuya et. al. (2007) desenvolveram uma pesquisa para verificar as diferenças existentes na composição elementar de amostras de maconha, apreendidas em diferentes regiões produtoras do país. As amostras foram previamente separadas através da análise de isótopos estáveis de carbono e nitrogênio, e classificadas de acordo com sua origem geográfica por técnicas multivariadas tais como análise de agrupamentos (*hierarchical cluster analysis*) e discriminante linear. Os resultados indicam que amostras provenientes de regiões diferentes apresentam perfis químicos diferentes e estes por sua vez parecem estar relacionados com as características geológicas das regiões consideradas. Este trabalho demonstrou a possibilidade de se utilizar amostras apreendidas nas ruas para a criação de um banco de dados para o monitoramento da maconha consumida no país.

Hurley, et. al. (2010) descreve modelos de isótopos estáveis com base no uso de hidrogênio e carbono para prever o ambiente da região de origem e crescimento geográfico de maconha, com a intenção de aplicar estes modelos para análises de tráfico de maconha nos EUA. Os modelos foram desenvolvidos com base em amostras de erradicação e espécimes de fronteira apreendidos em todo o EUA. Testou-se a confiabilidade da região geográfica de origem e os modelos do ambiente de crescimento com um conjunto "cego" de 60 espécimes de erradicação da maconha obtido a partir de municípios em todo o EUA. As duas previsões de modelo de região geográfica de origem foram 60-67% confiável e previsões de modelo de cultivo de ambiente foram precisos para 86% dos espécimes. Pode-se concluir que a análise de isótopos estáveis da maconha apreendida pode melhorar significativamente a compreensão das redes de distribuição de maconha.

Tendo em vista os resultados acima apresentados, o principal objetivo deste trabalho foi definir o intervalo de valores possíveis para cada isótopo de carbono-13 e nitrogênio-15 de cocaína e maconha, através da técnica de espectrometria de massas de isótopos estáveis (IRMS),

e, desta forma, distinguir a origem da droga apreendida na região de Botucatu- SP, comparando com os resultados encontrados na literatura.

Como a quantidade de cocaína e maconha apreendida pela polícia federal teve aumento significativo nos últimos anos, a determinação da origem da droga pode não só beneficiar estratégias de combate e apreensão do tráfico da cocaína e da maconha como também definir se o tráfico é nacional ou internacional.

2. Materiais e Métodos

As amostras de maconha e cocaína foram cedidas pela **Dise** (Delegacia de Entorpecentes de Botucatu) com o aval do Juíz responsável pelo setor (anexo 1).

a. Análise isotópica

As amostras de maconha e cocaínas, após autorização judicial, foram coletadas na presença da Polícia Civil de Botucatu, no momento de sua incineração. Duas gramas de maconha e de cocaína foram recolhidas de cada material apreendido, no segundo semestre de 2012, totalizando 7 amostras de cocaína e 24 de maconha, as quais foram encaminhadas para o Centro de Isótopos Estáveis (CIE) da UNESP de Botucatu.

Em seguida, as 24 amostras de maconha recolhidas e cuidadosamente separadas foram submetidas ao processo de secagem a uma temperatura aproximada de 60°C durante 48 horas na estufa de ventilação forçada (Marconi – MA 035, Piracicaba, Brasil).

As amostras secas foram submetidas ao processo de moagem, o qual constou de 3 etapas:

- I. Deposição das amostras em potes plásticos, contendo pequenas esferas de chumbo, e tampadas.
- II. Resfriamento das amostras inseridas nos potes, os quais foram parcialmente imersos no nitrogênio líquido a uma temperatura média de -196°C.
- III. Pulverização das amostras no moinho criogênico (Figura 1) através do impacto entre a amostra e as esferas de aço submetidos a uma frequência de 870 rpm durante 6 minutos, passando por esse processo até que adquirir a granulometria ideal.



Figura 1 - Moinho Criogênico Spex.

Logo após, foi realizada a verificação das amostras moídas objetivando-se conferir se elas estavam homogêneas e com granulometria adequada, para cumprir com a exigência da análise isotópica.

As amostras de cocaína não necessitaram passar pelos processos de secagem e moagem por já apresentarem granulometria adequada.

Posteriormente, com o auxílio de uma balança de alta precisão (Figura 2) as amostras de maconha moídas e as de cocaína já com granulometria adequada foram pesadas uma a uma em cápsulas de estanho, perfazendo um total de 124 amostras, pois foram realizadas em duplicata. O processo foi realizado nas seguintes etapas:

- 31 amostras com 2 repetições com peso médio de 60 μ g para análise do sinal isotópico de carbono;
- 31 amostras com 2 repetições com peso médio de 1100 μ g para análise isotópica de nitrogênio.



Figura 2 - Balança de alta precisão Excellence Plus Balance XP6 – Mettler Toledo International Inc.

As cápsulas foram colocadas, por meio de amostrador automático, no analisador elementar (EA 1108 – CHN – Fisons Instruments, Rodano, Itália), onde a amostra sofreu combustão para a obtenção de CO₂ e N₂. Os gases resultantes foram separados em coluna cromatográfica gasosa e direcionados ao espectrômetro de massa de razões isotópica (Figura 3) para leitura de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$.



Figura 3 - Espectrômetro de massa de razões isotópica Delta S – Finnigan MAT, Bremen, Alemanha do CIE.

Os resultados foram expressos em notação $\delta^{13}\text{C}$, em ‰, em relação ao padrão Pee Dee Belemnite (PDB) e $\delta^{15}\text{N}$ relativo ao nitrogênio atmosférico, para ^{15}N , com erro de análise da ordem de 0,2‰ de acordo com a equação geral:

$$\delta(\text{amostra, padrão}) = [(R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}}) - 1] \times 10^3$$

Sendo: δ (amostra, padrão) = enriquecimento isotópico da amostra em relação ao padrão internacional, expresso em per mil (‰); r = razão entre o isótopo pesado sobre o isótopo leve (ex.: $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$; $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) da amostra e do padrão, respectivamente

b. Análise dos resultados

Os dados de Carbono-13 e de Nitrogênio-15, foram plotados no plano cartesiano para verificar a formação de grupos de resposta, os quais foram confrontados com resultados obtidos na literatura, possibilitando assim estimar possíveis região de origem.

Em seguida, realizou-se a análise multivariada de componentes principais, comprovando estatisticamente a diferença entre os grupos de resposta formados anteriormente.

3. Resultados e Discussão

a. Maconha

Podemos observar pelo menos cinco diferentes grupos de resposta, encontrados pela análise de componentes principais (figura 4). A primeira componente responde por 90% da variação, sendo o nitrogênio-15 o maior responsável por essa variação. A segunda componente responde por apenas 10% da variação sendo o carbono-13 o maior responsável (Tabela 1).

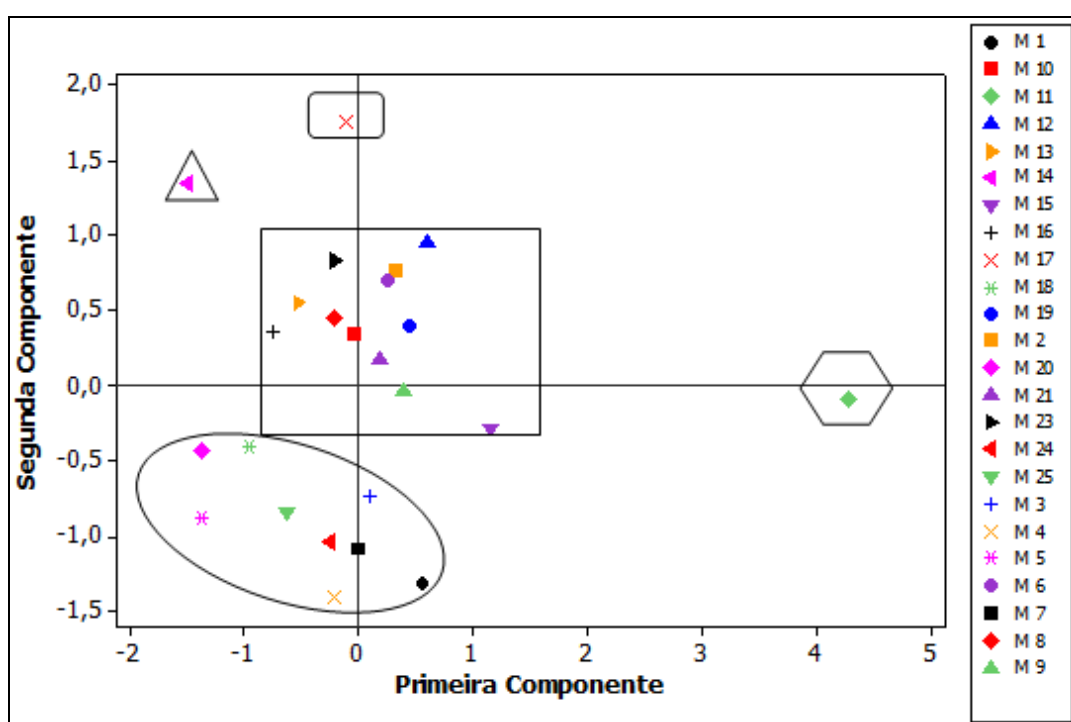


Figura 4 - Análise de componentes principais das amostras de maconha.

Tabela 1: Representação dos isótopos de carbono-13 e nitrogênio-15 nas diferentes componentes para maconha.

Variável	Primeira Componente	Segunda Componente
Carbono-13	0.104	0.995
Nitrogênio-15	0.995	-0.104
Variância (%)	0.90	0.10

Os dados de carbono-13 e nitrogênio-15 e os grupos formados pela análise de componentes principais, das amostras de maconha, estão representados na figura 5.

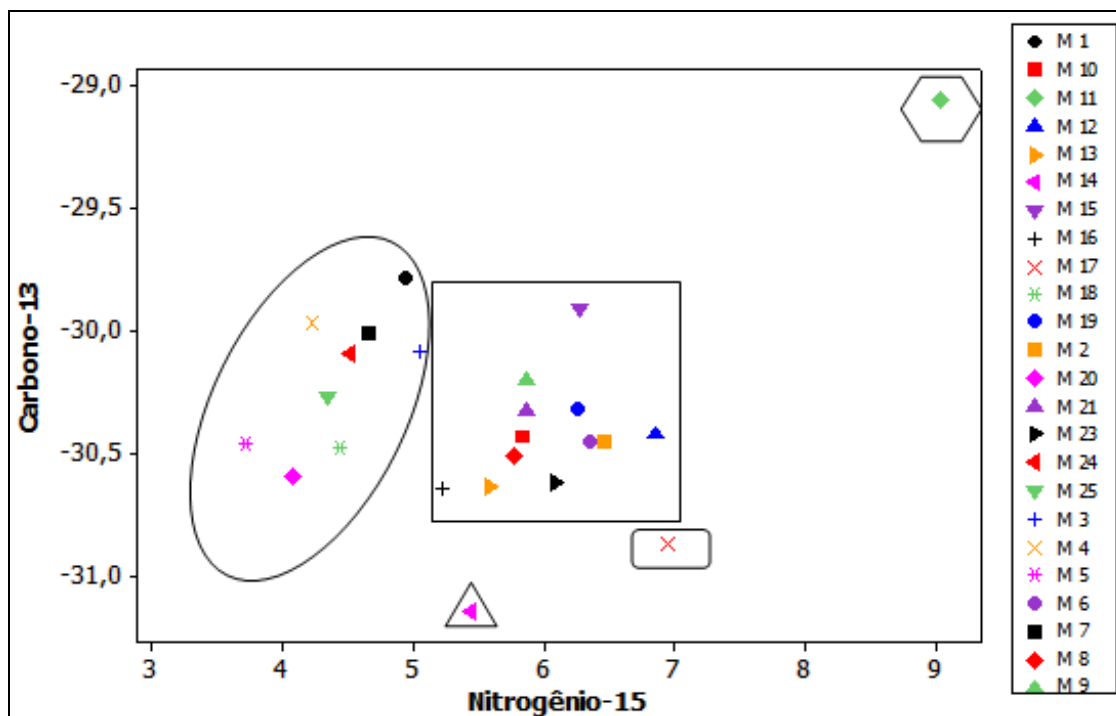


Figura 5 - Representação cartesiana dos dados de carbono-13 e nitrogênio-15 das amostras de maconha e grupos formados pela análise de componentes principais.

Os dados representados na figura 5 permitem avaliar que parte das amostras do grupo indicado pela elipse está de acordo com os resultados da análise de *Cannabis* para a região central de Queensland, Austrália (Denton, et. al., 2001). Nesse caso, o intervalo de $\delta^{13}\text{C}$ foi de -29,9‰ a -29,3‰ e o intervalo de $\delta^{15}\text{N}$, de 4,1‰ a 5,8‰ indicam coincidência da amostra M1 com a região de Byfield.

Estes resultados são condizentes também com os vindos do estado do Pará, em que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, $-30,3 \pm 0,7\text{‰}$ e $5,0 \pm 1,3\text{‰}$, respectivamente, coincidem com as amostras M 5, M 20, M 17, M 25, M 18, M 24, M 7, M 1, M 3 e M 16 (Shibuya, 2005). Em paralelo, ao se comparar os resultados da figura 5 com aqueles apresentados por Shibuya (2005), pode-se afirmar que os dados da amostra M 15 possui semelhança com aqueles oriundos do estado do Mato Grosso do Sul, nos qual os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variaram em $-28,7 \pm 1,3\text{‰}$, e os valores de $\delta^{15}\text{N}$ variaram em $6,6 \pm 1,1\text{‰}$. Similarmente, as amostras M 17, M 25,

M 24, M 7, M 1 e M 3 se encaixam com os dados provenientes do estado do Maranhão, no qual os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, $-28.8 \pm 1.6\text{‰}$ e $2.9 \pm 2.5\text{‰}$, respectivamente.

As médias e desvio padrão das amostras de maconha estão representados na tabela 2.

Tabela 2: Valores de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ da Maconha.

$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$
-29,78±0,03	4,94±0,98
-30,45±0,00	6,47±0,11
-30,08±0,52	5,05±0,07
-29,97±0,25	4,24±0,15
-30,46±0,06	3,72±0,39
-30,45±0,07	6,36±0,01
-30,01±0,02	4,67±0,17
-30,51±0,01	5,77±0,13
-30,20±0,21	5,86±0,01
-30,43±0,01	5,83±0,03
-29,06±0,04	9,03±0,16
-30,42±0,03	6,86±0,16
-30,63±0,03	5,59±0,54
-31,14±0,06	5,45±0,06
-29,91±0,08	6,29±0,28
-30,64±0,01	5,24±0,12
-30,86±0,12	6,94±0,06
-30,48±0,04	4,45±0,14
-30,31±0,03	6,26±0,18
-30,59±0,00	4,08±0,07
-30,32±0,07	5,86±0,30
-30,62±0,11	6,09±0,03
-30,09±0,07	4,52±0,11
-30,26±0,00	4,36±0,11

Assim como em Shibuya (2005), as amostras possivelmente provenientes do Pará e Mato Grosso do Sul exibiram uma sobreposição. A dispersão dos resultados de $\delta^{15}\text{N}$ foi

menor, indicando grupos mais homogêneos. Por outro lado, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ apresentaram uma grande variabilidade principalmente para as amostras do Mato Grosso do Sul, possivelmente devido ao maior índice pluviométrico nesta região. Similarmente, a discrepância entre o estado do Maranhão, e os estados do Mato Grosso do Sul e Pará em relação ao $\delta^{15}\text{N}$ pode ser justificada pelo fato de parte do estado do Maranhão estar localizada ao lado do Pará, apresentando em sua porção oeste clima equatorial úmido (com alto índice pluviométrico), enquanto que o restante situa-se no semiárido nordestino, região muito seca. Por isso, o intervalo de $\delta^{15}\text{N}$ no Maranhão se exibiu como o de uma região úmida, embora o estado estivesse localizado na porção seca do país.

b. Cocaína

As médias e desvio padrão das amostras de maconha estão representados na tabela 3. Neste caso, podemos observar pelo menos cinco diferentes grupos de resposta, encontrados pela análise de componentes principais (Figura 6). A primeira componente responde por 64% da variação, sendo o nitrogênio-15 o maior responsável por essa variação. A segunda componente responde por apenas 36% da variação sendo o carbono-13 o maior responsável (Tabela 4).

Tabela 3: Valores de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ da Cocaína.

$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$
-9,30±0,30	-32,93 ± 1,01
-6,64±0,06	-33,21±0,04
-10,07±0,08	-35,98±0,10
-0,45±0,19	-33,64±0,30
-9,74±0,28	-37,13±0,26
-6,39±0,18	-35,16±0,26
-8,71±0,02	-23,46±0,19

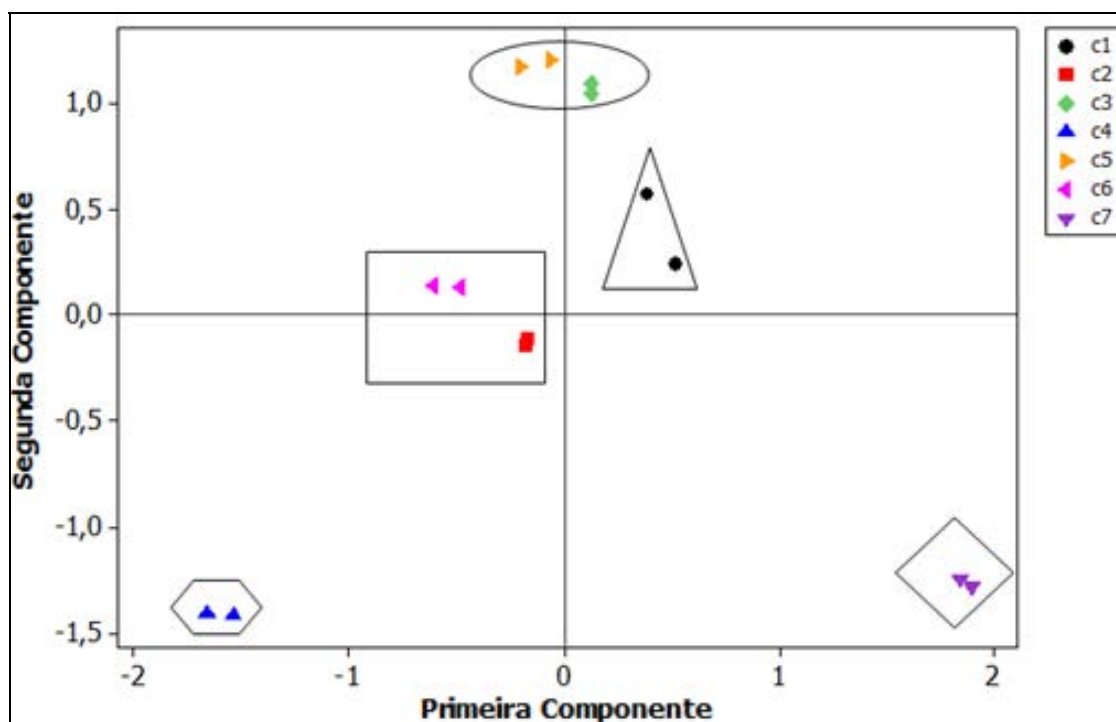


Figura 6 - Análise de componentes principais das amostras de cocaína.

Tabela 4: Representação dos isótopos de carbono-13 e nitrogênio-15 nas diferentes componentes para a cocaína.

Variável	Primeira Componente	Segunda Componente
Carbono-13	-0.999	-0.032
Nitrogênio-15	0.032	-0.999
Variância (%)	0.64	0.36

Os dados de carbono-13 e nitrogênio-15 e os grupos formados pela análise de componentes principais, das amostras de maconha, estão representados na figura 7.

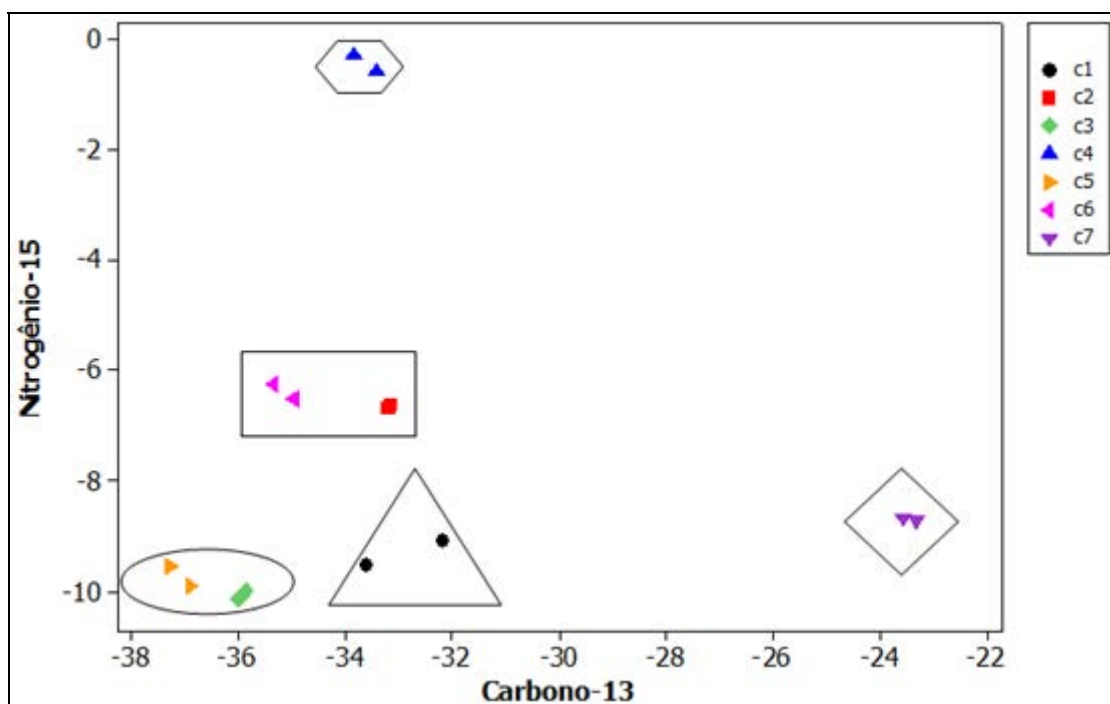


Figura 7 - Representação cartesiana dos dados de carbono-13 e nitrogênio-15 das amostras de cocaína e grupos formados pela análise de componentes principais.

Segundo Carter, J. F. e Meier-Augestein, W. (2012), pesquisas realizadas em folhas de coca (*Erythroxylum coca*) e cocaína concluíram que as assinaturas de isótopos estáveis podem render informações sobre a procedência da droga.

Em um estudo anterior Ehleringer et. al. (2000) mostrou a composição isotópica das folhas de coca, amostradas em diferentes localizações geográficas na América do Sul, de acordo com o perfil alcalóides *trimethoxycocaine* e *truxilline*. No mesmo caminho, Ehleringer et. al (1999), analisou as razões isotópicas de carbono e nitrogênio das amostras de cocaína provenientes das principais regiões produtoras da América do Sul: Bolívia, Peru, Equador e Colômbia, mas desta vez sem a comparação dos perfis alcaloides. Similarmente, Casale et. al. (2005) pôde analisar resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ a partir da cocaína antes e após processamento ilícito, transformando-a em cocaína-HCL.

Galimov et. al. (2005) também apresentou resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ para amostras de cocaína pura originárias de diferentes regiões da Bolívia.

No entanto, o presente estudo não pôde ser relacionado com os resultados da literatura. Uma possível justificativa pode estar relacionada com a não purificação da cocaína. Segundo os estudos apresentados por Silva Junior et. al. (2012), no estado do Acre, a pasta de coca pode ser dissolvida em ácido sulfúrico diluído e tratada com uma solução oxidante contendo

geralmente permanganato de potássio, resultando na formação da chamada pasta base de cocaína. Como consequência, a não purificação da droga impossibilita a análise da cocaína e seus alcaloides separadamente. Isto ocasiona resultados influenciados pelas substâncias utilizadas para a formação da pasta base de cocaína.

Uma futura purificação das amostras seguida pela extração da cocaína pode permitir a identificação adequada da origem delas. No entanto, os dados do presente trabalho podem servir como padrão para estudos futuros da pasta base de cocaína originária de outros países.

4. Conclusão

Este trabalho prova a eficiência da técnica IRMS como uma ferramenta importante no rastreamento das amostras de maconha apreendidas em Botucatu. Os resultados isotópicos de carbono-13 e nitrogênio-15 provaram equivalência com aqueles da região de Queensland, na Austrália, e com aqueles dos estados do Maranhão, Mato Grosso do Sul e Pará. Devido ao clima úmido do Pará e Mato Grosso do Sul, pôde-se observar grande sobreposição entre as amostras destas regiões.

Com relação à cocaína, ficou comprovada a necessidade de sua purificação e extração para que a avaliação isotópica dela separadamente ou de seus alcaloides seja possível. Com isso, os resultados poderão ser comparados com aqueles presentes na literatura.

Como alternativa, o estudo da análise isotópica das plantas de coca cultivadas em diversos estados do Brasil poderia ser realizado, em prol da criação de um banco de dados, o qual seria uma ferramenta crucial na qualificação do tráfico como nacional ou internacional, bem como no seu combate.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MORAIS, M. N. Uma Análise Da Relação Entre o Estado e o Tráfico de Drogas: o Mito do “Poder Paralelo”. **Ciências Sociais em Perspectiva**. v. 8, n. 5 : p. 117-136, 2006.

CARTER, J. F.; MEIER-AUGESTEIN, W. Stable Isotope Analysis: Drugs. **Wiley Encyclopedia of Forensic Science**. 2012.

CASALE, J.; EHLENGER, J.; MORELLO, D.; LOTT, M. Isotopic fractionation of carbon and nitrogen from the illicit processing of cocaine and heroin produced in South America. **J Forensic Sci.** v. 50, n. 6, p. 1315-1321, 2005.

COLLINS, M.; HUTTUNEN, J.; EVANS, I.; ROBERTSON, J. Illicit drug profiling: the Australian experience. **Australian Journal of Forensic Sciences.** v. 39, n. 1, p. 25-32, 2007.

DENTON, T. M.; SCHMIDT, S.; CROTCHETY C.; STEWART, G. R. Natural abundance of stable carbon and nitrogen isotopes in *Cannabis sativa* reflects growth conditions. **Australian Journal of Plant Physiology.** v. 28, n. 10, p. 1005-1012, 2001.

DUCATTI, C. Aplicação dos isótopos estáveis em aquicultura. **Revista Brasileira de Zootecnia.** v. 36, p. 1-10. 2007.

EHLENGER, J. R.; CASALE, J.; COOPER, D. A.; LOTT, M. J. Sourcing drugs with stable isotopes. **ONDCP Symposium**, 2001.

EHLENGER, J. R.; CASALE, J. F.; LOTT, M. J.; FORD, V. L. Tracing the geographical origin of cocaine. **Nature.** v. 408, p. 311-312, 2000.

EHLENGER, J. R.; COOPER, D. A.; LOTT, M. J.; COOK, C. S. Geo-location of heroin and cocaine by stable isotope ratios. **Forensic Sci Int.** v. 106, n. 1, p. 27-35, 1999.

GALIMOV, E. M.; SEVASTYANOV, V. S.; KULBACHEVSKAYA, E. V.; GOLYAVIN, A. A. Isotope ratio mass spectrometry: $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ analysis for tracing the origin of illicit drugs. **Rapid Communications in Mass Spectrometry.** v. 19, n. 10, p. 1213-1216. 2005.

HURLEY, J. M.; WEST, J. B.; EHLENGER, J. R. Stable isotope models to predict geographic origin and cultivation conditions of marijuana. **Science & Justice.** v. 5, n. 2, p. 86-93, 2010.

LIU, J. H.; LIN, W. F.; FITZGERALD, M. P.; SAXENA, S. C.; SHIEH, Y. N. Possible characterization of samples of *Cannabis sativa* L. by their carbon isotopic distributions. **Journal of Forensic Science**. v. **24**, n. 4, p. 814-816, 1979.

NOGUEIRA, A. M. P. *Análise Isotópica da Variabilidade Natural do Carbono-13 e Avaliação Energética em Néctares de Pêssego – Prunus Persica (L.) Batsch*. 2008. 77 f. Tese de Mestrado. Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu, Universidade Estadual Paulista. Botucatu – São Paulo.

SARTORI, MMP; DENADAI, JC; DUCATTI, C. Multivariate analysis of stable isotopes data in the traceability process for birds. **Acta Scientiarum, Animal Sciences**. v. 34, n. 4, p. 437-442, 2012.

SILVA JUNIOR, R. C.; GOMES, C. S.; GOULART JÚNIOR, S. S. et. al. Demystifying “oxi” cocaine: Chemical profiling analysis of a “new Brazilian drug” from Acre State. **Forensic Sci Int**. v. 221, p. 113-119, 2012.

SHIBUYA, E. K. *Rastreamento da origem geográfica de amostras de maconha apreendidas nas ruas de São Paulo, por meio de assinaturas químicas*. 2005. 221f . Tese de doutorado. IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.

SHIBUYA, E. K.; SARKIS, J. E. S.; NEGRINI-NETO, O.; MOREIRA, M. Z.; VICTORIA, R. L. Sourcing Brazilian marijuana by applying IRMS analysis to seized samples. **Forensic Science International**. v. 160, n. 1, p. 35-43, 2006.

SHIBUYA, E. K.; SARKIS, J. E. S.; NEGRINI-NETO, O.; OMETTO, J. P. H. B. Multivariate Classification Based on Chemical and Stable Isotopic Profiles in Sourcing the Origin of Marijuana Samples Seized in Brazil, **J. Braz. Chem. Soc**. v. 18, n. 1, p. 205-214, 2007.

SEWENIG, S.; FICHTNER, S.; HOLDERMANN, T.; FRITSCHI, G.; NEUMANN, H. Determination of $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}}$ values of cocaine from a big seizure in Germany by stable isotope ratio mass spectrometry. **Isotopes Environ Health Stud**, v. 43, n. 4, p. 275-280, 2007.

WEST, J. B.; HURLEY, J. M.; EHLERINGER, J. R. Stable isotope ratios of marijuana. I. Carbon and nitrogen stable isotopes describe growth conditions. **Journal of forensic sciences**. v. 54, n. 1, p. 84-89, 2009.

ANEXO 1 – Aval do Juiz do Fórum de Botucatu para coleta das amostras de maconha e cocaína.



PODER JUDICIÁRIO
SÃO PAULO

FÓRUM DE BOTUCATU
Juízo de Direito da 2ª Vara Criminal
Comarca de Botucatu
R GENERAL TELLES, 1144, -
CENTRO - Botucatu/SP - CEP 13600-030
Fone: (14) 3892-9970

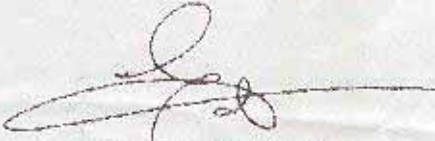
Comarca de Botucatu/SP
2ª Vara Criminal
Cartório do 2º Ofício Criminal
Ofício nº 349/2º Cr/2011

Em 28 de outubro de 2011

Senhor Delegado,

Pelo presente, expedido nos autos de Pedido de Fornecimento de Amostras de Entorpecentes nº 19/11 - Corregedoria - e em atendimento ao solicitado através do ofício 944/2011, informo Vossa Senhoria que ante aos esclarecimentos feitos pelo Supervisor do Centro de Isótopos Estáveis da Unesp, Dr Carlos Ducatti, e do parecer favorável do Ministério Público, AUTORIZO o envio de 2 mg de amostras de cada droga, através dessa Delegacia de Investigações Sobre Entorpecentes, ao centro de estudos, devendo ser apresentadas as conclusões a este Juízo, bem como destruídas ou devolvidas as substâncias que não tenham sido utilizadas.

Aproveito a oportunidade para renovar a Vossa Senhoria protestos de elevada estima e consideração.


EDSON LOPES FILHO
Juiz Substituto



Ilmº. Sr. Dr.
PAULO FÁBIO BUCHIGNANI
Delegado de Polícia da DISE
NESTA