



Universidade do Algarve

Faculdade de Engenharia de Recursos Naturais

Mestrado Integrado de Engenharia Biológica

**Caracterização de Perfis Químicos de Amostras
de Heroína**

Aluna: Joana Rodrigues Cunha

Orientadores: Professor Dr. Álvaro Teixeira Lopes

Professora Dra. Maria Clara Costa

Abril / 2009



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Esta Dissertação é o resultado de muitas horas de estudo, reflexão e trabalho durante as várias etapas que a constituem. É o culminar de toda uma longa etapa da minha vida académica que, não teria sido possível sem a ajuda de um número considerável de pessoas que me aconselharam, motivaram, orientaram e colaboraram ao longo da sua realização. A todos eles deixo aqui o meu mais sincero agradecimento, pois a todos, sinto que devo um pouco deste trabalho.

Ao Professor Álvaro Lopes, por me ter dado a hipótese de estagiar no Laboratório da Polícia Científica da Polícia Judiciária, por me ter acolhido com muita simpatia, pelo acompanhamento durante a realização deste trabalho e também pelos seus vastos conhecimentos que me foram transmitidos. Agradeço também o compromisso assumido pela orientação deste trabalho, pela sua extrema paciência e pela compreensão perante as minhas dificuldades.

À Professora Maria Clara Costa, agradeço o compromisso assumido pela orientação deste trabalho, pela ajuda que me deu a esclarecer todas as dúvidas referentes à Universidade e por se mostrar sempre disponível para esclarecer as minhas dúvidas.

A todos os funcionários do Departamento de Toxicologia, em especial ao Dr. João Rodrigues e à Dra. Maria João, pelo calor humano e apoio moral e técnico, pela ajuda que me deram e pela paciência que tiveram.

Agradeço também à minha família, em especial aos meus pais, e aos meus amigos por todo o apoio que me deram e por nunca me deixarem ficar para trás neste percurso!

Durante este longo percurso existiram várias pessoas que fizeram parte da minha vida, de uma forma bastante intensa e presente, mas que já não fazem mais... agradeço-vos de igual modo.

Obrigado a todos...



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Resumo

O presente trabalho experimental teve como objectivo geral a caracterização química de amostras de Heroína apreendidas em Portugal durante o ano de 2007, tendo sido realizados para o efeito três estudos distintos.

O primeiro estudo efectuado teve como finalidade a identificação de solventes residuais que podem estar presentes nas amostras de Heroína, devido ao seu processo de fabrico ou devido aos agentes de corte. Utilizaram-se métodos de *Headspace* e de microextracção em fase sólida (SPME) com análise por cromatografia de fase gasosa com detector de ionização de chama (DIC) e Espectrometria de massa, para detectar os possíveis solventes. Não se obtiveram resultados significativos.

Outro objectivo do trabalho foi o estudo comparativo das amostras de Heroína apreendidas no ano de 2007, pretendendo-se mapear apreensões pelos perfis químicos das mesmas. Através de tratamento estatístico adequado concluiu-se que a maioria das amostras apresenta uma composição semelhante, onde estão presentes o Paracetamol, a Cafeína, a Acetilcodeína, a Monoacetilmorfina (MAM) e a Heroína. Em algumas das amostras está também presente o Piracetam, um adulterante presente por vezes em grandes quantidades. A região onde este composto foi maioritariamente identificado foi a norte de Lisboa. Os estudos comparativos entre amostras foram efectuados através do coeficiente de Pearson, e através da função Coseno. Os resultados obtidos demonstram que as amostras que têm correlações elevadas entre si provêm de todas as zonas do País, levando a sugerir redes de tráfico de Heroína comuns, ao longo de todo o território.

Estudou-se também a degradação da Heroína através da exposição das amostras a várias condições de temperatura, expondo amostras ao calor, a 80°C, à temperatura ambiente e ao frio, a -15°C. Os resultados obtidos indicaram que as amostras não sofrem degradação quando expostas ao calor, mas quando expostas a temperaturas negativas se verifica um decréscimo na Heroína e um aumento da MAM.



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Abstract

The general aim of the present work was to chemical characterize samples of Heroine seized in Portugal during the year of 2007, by carrying out three distinct studies. The purpose of the first performed study was to identify residual solvents that can be present in the Heroin samples, due to its production process or to cut agents. Headspace and SPME methods were used, followed by analysis with GC with FID and MS detectors. No significant results were obtained.

Another goal of this work was the comparative study of the seized samples of Heroine in the year of 2007, in order to map seizures through chemical profiles. Statistical analysis, let us conclude that the majority of the samples present a similar composition, where Acetaminophen, Caffeine, Acetylcodeine, Monoacetylmorphine (MAM) and Heroine are present. In some of the samples, Piracetam is also present some times in considerable amounts. This composition was most identified in regions up north of Lisbon. The comparative study between samples was processed with the coefficient of Pearson, and with the Coseno function. The results demonstrate that the samples that have high correlations coming from all the zones of the Country, leading to the suggestion that the traffic of Heroine is executed all over the Country from common chains of distribution.

Stability studies of Heroine through the exposition of samples to some conditions of temperature was also performed, exposing the samples to the heat, 80°C, to room temperature and to cold, -15°C. The samples were analyzed through GC with FID detector. It was observed that the samples do not suffer degradation when exposed to the heat, but when exposed to negative temperatures a decrease was verified in the Heroine and an increase of MAM.



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Índice

1 - Parte I – Revisão Bibliográfica	1
1.1 - História da Heroína	1
1.2 – Papoila	3
1.3 - Ópio	5
1.4 - Morfina	6
1.5 - Heroína	7
1.5.1 - Síntese da Heroína	7
1.5.1.1 - Produtos Químicos Encontrados em Laboratórios Clandestinos de Heroína	8
1.5.2 - Mecanismo de acção	10
1.6 – Efeitos Farmacológicos	12
1.6.1 - Sistema Nervoso Central (SNC):	12
1.6.2 - Sistema cardiovascular	15
1.6.3 - Tracto gastrointestinal:	16
1.6.4 - Tracto biliar	17
1.6.5 - Outros músculos lisos	17
1.6.6 - Pele	18
1.7 - Efeitos Imunológicos	18
1.7.1 - Efeitos na Gravidez	19
1.8 – Caracterização da Droga e Profiling das Impurezas	21
1.8.1 - Conceitos, finalidade e estratégias	21
1.8.2 - <i>Implicações analíticas na fonte e manufactura da heroína</i>	23
1.9 - Estabelecimento de redes de tráfico e de distribuição	24



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

1.9.1.1 - Componentes principais	25
1.9.1.2 - Componentes de ligação.....	25
1.9.1.3 - Solventes residuais	26
1.10 - Métodos para o profiling de impurezas.....	27
1.10.1 - Hidrólise da Heroína	27
1.10.2 - Métodos para a determinação dos componentes principais	29
1.11 - Manipulação de Dados	29
1.12 - Cromatogramas de Referência e tabelas de identificação de picos.....	31
1.13 – Técnicas utilizadas frequentemente na análise de amostras de Heroína	35
1.13.1 - Testes Rápidos	35
1.13.2 - SPME	35
1.13.3 - Cromatografia Gasosa.....	37
1.13.3.1 - Cromatografia Gasosa com amostras em Headspace (HS-GC).....	38
1.13.3.2 - Cromatografia Gasosa-Espectrometria de massas (GC-MS).....	39
1.13.4 - Espectrometria de Massas	40
1.13.4.1 - Sistemas associados	41
1.14 - Análise qualitativa e quantitativa	41
1.15 - Solventes	42
1.16 - As rotas do Narcotráfico	43
1.16.1 - A plataforma turca.....	45
1.16.2 - A rota dos Balcãs	45
1.16.3 - Cultivos Ilegais de Ópio.....	46
1.17 - Tratamento Estatístico.....	48
1.18 - Função coseno	50



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

1.19 – Objectivo	51
1.20 – Fluxograma do trabalho desenvolvido	52
2 - Parte II – Métodos.....	53
2.1 – Condições dos aparelhos utilizados.....	53
2.2 – Resultados das Análises de solventes residuais de amostras de Heroína através de SPME.....	53
2.2.1 - 1ª experiência	53
2.2.1.1 – Preparação da amostra.....	53
2.2.1.2 – Análise de solventes residuais através de SPME.....	54
2.2.1.3 – Cromatografia Gasosa	54
2.2.2 - 2ª experiência	54
2.2.2.1 – Preparação da amostra.....	54
2.2.2.2 – Análise de solventes residuais através de SPME.....	54
2.2.2.3 – Cromatografia Gasosa	55
2.2.3 - 3ª experiência	55
2.2.3.1 – Preparação da amostra.....	55
2.2.3.2 – Análise de solventes residuais através de SPME.....	55
2.2.3.3 – Cromatografia Gasosa-Espectrómetro de Massa.....	55
2.3 - Análise de solventes residuais de amostras de Heroína em Headspace.....	56
2.3.1 - 4ª experiência	56
2.3.1.1 – Preparação da amostra.....	56
2.3.1.2 – Análise de solventes através Cromatografia Gasosa com amostras em Headspace.....	56
2.3.1.3 – Cromatografia Gasosa – Espectrometria de massas (GC-MS).....	56



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

2.3.2 - 5ª experiência	57
2.3.2.1 – Preparação da amostra	57
2.3.2.2 – Análise de solventes residuais de amostras de Heroína em Headspace	57
2.3.2.3– Cromatografia Gasosa	57
2.3.3 - 6ª experiência	58
2.3.3.1 – Preparação da amostra	58
2.3.3.2 – Análise de solventes através Cromatografia Gasosa com amostras em Headspace	58
2.3.3.3 – Cromatografia Gasosa	59
2.3.3.4 – Cromatografia Gasosa-Espectrometria de massa	59
2.4 – Injecção directa de solventes no GC-FID	59
2.4.1 - 7ª experiência	59
2.4.1.1 – Preparação da amostra	59
2.4.1.2 – Análise de solventes através de injecção directa no Cromatógrafo Gasoso... ..	60
2.4.1.3 – Cromatografia Gasosa	60
2.5 - Estudo comparativo das amostras de Heroína apreendidas no ano de 2007 com mais de 10 g	60
2.5.1.1 – Preparação da amostra	61
2.5.1.2 – Cromatografia Gasosa	61
2.6 - Estudo da degradação de amostras de Heroína preparadas em laboratório.	61
2.6.1 - 9ª experiência	61
2.6.1.1 – Preparação da amostra	61
2.6.1.2 – Análise da degradação de amostras de Heroína preparada em laboratório	61
2.6.1.3 – Cromatografia Gasosa	62



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

3 - Parte III – Resultados e Discussão	64
3.1 – Resultados das Análises de solventes residuais de amostras de.....	64
3.1.1 - 1ª experiência	64
3.1.2 – 2º experiência	65
3.1.3 – 3º experiência	66
3.2 - Resultados das análises de solventes residuais de amostras de Heroína em Headspace.....	71
3.2.1– 4º experiência	71
3.2.2 – 5º Experiência.....	74
3.2.3 – 6º experiência	78
3.3 – Injecção de solventes.....	80
3.3.1 - 7º experiência	80
3.4 – Resultados do estudo das amostras apreendidas no ano de 2007 superiores a 10g84	
3.4.1 - Análise dos cromatogramas das amostras em estudo.....	84
3.4.2 - Resultados Estatísticos das amostras apreendidas no ano de 2007 superiores a 10g.....	87
3.4.2.1 - Análise aos componentes de interesse da amostra: Piracetam, Paracetamol, Cafeína, Acetilcodeína, Monoacetilmorfina (MAM) e Heroína.	87
3.4.2.1.1 – Estatística Descritiva	87
3.4.3 - Análise das razões entre os componentes da amostra.....	107
3.4.3.1 – Estatística Descritiva	107
3.4.3.2 – Correlações	115
3.5 – Resultados e discussão do estudo da degradação das amostras de Heroína preparadas em laboratório e divididas em 4 lotes expostas a várias condições de temperatura.....	115



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

3.5.1 – Estatística Descritiva	118
4 - Parte IV – Conclusão	120
5 - Parte V – Referências Bibliográficas	123



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Papoila do ópio, espécie <i>Papaver somniferum</i>	4
Figura 1.2 - Estrutura química da Morfina.....	6
Figura 1.3 – Fotografia de uma amostra de Heroína.....	7
Figura 1.4 - Acetilação da Morfina com catalisador.....	8
Figura 1.5 – Heroína convertida em morfina-6-glucurónido e em morfina-3-glucurónido.....	11
Figura 1.6 – Cromatogramas de GC de amostras de Heroína.....	33
Figura 1.7 – Estudo comparativo de amostras “Profiling”.....	34
Figura 1.8 – Dispositivo da Fibra de SPME.....	36
Figura 3.1 – Cromatograma da matriz + tolueno.....	64
Figura 3.2 – Cromatograma do branco efectuado à fibra de SPME.....	65
Figura 3.3 – Cromatograma de uma amostra de Heroína	66
Figura 3.4 – Cromatograma de uma amostra de Heroína.....	68
Figura 3.5 – Base de dados Wiley275.L.....	69
Figura 3.6 – cromatograma de uma amostra de Heroína analisada por uma fibra de SPME.....	70
Figura 3.7 – Base de dados Wiley275.L.....	71
Figura 3.8 – Cromatograma de uma amostra de Heroína por Headspace.....	72
Figura 3.9 – Resultado da base de dados Wiley275.L.....	73
Figura 3.10 – Cromatograma referente ao branco efectuado com Pentanodiclorometano e Carvão Activado.....	75
Figura 3.11 – Cromatograma referente ao branco efectuado com Pentanodiclorometano.....	76
Figura 3.12 – Cromatograma referente à amostra de Acetato de Etilo + Cafeína + Paracetamol.....	77
Figura 3.13 – Cromatograma do Tolueno injectado directamente na coluna cromatográfica....	78



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Figura 3.14 – Cromatograma da matriz de Paracetamol + Cafeína com Tolueno.....	79
Figura 3.15 – Amostra falsa preparada em laboratório de uma matriz de paracetamol Cafeína com Tolueno e Acetona.....	80
Figura 3.16 – Cromatograma do Branco efectuado com Carvão activado e Pentanodictlorometano.....	81
Figura 3.17 – Cromatograma referente à injeção directa do tolueno na coluna cromatográfica.....	82
Figura 3.18 – Cromatograma referente à injeção directa do acetato de etilo na coluna cromatográfica.....	82
Figura 3.19 - Cromatograma referente à injeção directa da acetona na coluna cromatográfica.....	83
Figura 3.20 - Cromatograma referente à injeção directa da metiletilcetona na coluna cromatográfica.....	83
Figura 3.21 - Cromatograma referente à injeção directa do xileno na coluna cromatográfica.....	84
Figura 3.22 – Histograma do Piracetam para as 102 amostras executado no programa <i>statistica</i> ®.....	97
Figura 3.23 – Histograma do Paracetamol para as 102 amostras executado no programa <i>statistica</i> ®.....	98
Figura 3.24 – Histograma da Cafeína para as 102 amostras executado no programa <i>statistica</i> ®.....	99
Figura 3.25 – Histograma da Acetilcodeína para as 102 amostras executado no programa <i>statistica</i> ®.....	100
Figura 3.26 – Histograma da MAM para as 102 amostras executado no programa <i>statistica</i> ®.....	101
Figura 3.27 – Histograma da Heroína para as 102 amostras executado no programa <i>statistica</i> ®.....	102
Figura 3.28 – Histograma dos valores da Função coseno.....	103
Figura 3.29 – Histograma da razão MAM+Heroína.....	112



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Figura 3.30 – Histograma da razão Acetilcodeína/MAMH.....	113
Figura 3.31 – Histograma da razão MAM/Heroína.....	114
Figura 3.32 – Histograma da razão MAM/Acetilcodeína.....	115
Figura 3.33 – Histograma da razão Acetilcodeína/Heroína.....	116



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Variedades de Papaver Somniferum.....	4
Tabela 1.2 – Grupos de alcalóides opiáceos, com indicação da sua concentração média.....	5
Tabela 1.3 - Produtos Químicos encontrados em laboratórios clandestinos.....	9
Tabela 1.4 – Efeitos farmacológicos da Heroína a curto e longo prazo.....	12
Tabela 1.5 – Efeitos depressivos e estimulantes da Heroína.....	20
Tabela 1.6 - Impurezas na Heroína e nas suas fontes. Informação detalhada dos alcalóides primários da Heroína.....	27
Tabela 1.7 - Adulterantes presentes nas amostras de Heroína (agentes de corte não opiáceos com efeitos farmacológicos).....	30
Tabela 1.8 - Diluentes presentes na Heroína (agentes de corte para diluir a amostra).....	31
Tabela 1.9 – Fibras de SPME para cromatografia gasosa disponíveis no mercado.....	37
Tabela 1.10 - Solventes frequentemente encontrados em amostras ilícitas de Heroína HCl, apresentados por ordem decrescente de composição.....	43
Tabela 1.11 – Hectares ocupados pela produção de Ópio nos principais países.....	46
Tabela 3.1 – Tempos de retenção obtidos através dos cromatogramas dos solventes analisados.....	84
Tabela 3.2 – Tempos de Retenção dos compostos em estudo presentes nas amostras de Heroína.....	85
Tabela 3.3 – Áreas dos 6 compostos em estudo obtidas através dos cromatogramas das 102 amostras apreendidas no ano de 2007 com peso superior a 10 gramas.....	85
Tabela 3.4 – Análise estatística descritiva obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano de 2007.....	89



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Tabela 3.5 – Análise estatística descritiva obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano 2007, na zona de Lisboa.....	89
Tabela 3.6 – Análise estatística descritiva efectuada obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano 2007, na zona de Setúbal.....	90
Tabela 3.7 – Análise estatística descritiva obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano 2007, na zona do Funchal.....	90
Tabela 3.8 – Análise estatística descritiva obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano 2007, na zona do Faro.....	91
Tabela 3.9 – Análise estatística descritiva obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano 2007, na zona de Ponta Delgada.....	91
Tabela 3.10 – Análise estatística descritiva obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano 2007, na zona de Coimbra.....	92
Tabela 3.11 – Análise estatística descritiva obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano 2007, na zona de Santiago do Cacém.....	92
Tabela 3.12 – Análise estatística descritiva obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano 2007, na zona de Leiria.....	93
Tabela 3.13 – Análise estatística descritiva obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano 2007, na zona de Beja.....	93
Tabela 3.14 – Análise estatística descritiva obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano 2007, na zona de Caldas da Rainha.....	94
Tabela 3.15 – Estatística Descritiva para a zona de Lisboa	94
Tabela 3.16 – Estatística Descritiva para a zona a Norte de Lisboa.....	95
Tabela 3.17 – Estatística Descritiva para a zona a Sul de Lisboa	95



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Tabela 3.18 – Estatística Descritiva para as Ilhas de Portugal, tendo amostras do Funchal, Ponta Delgada, Ribeira Grande e São Vicente.....	96
Tabela 3.19 – Matriz de correlação efectuado no programa statistica®, utilizando como variáveis as 36 amostras apreendidas na zona de Lisboa para uma significância de $p \leq 0,0500$	104
Tabela 3.20 – Matriz de correlação efectuado no programa statistica®, utilizando como variáveis as 11 amostras apreendidas na zona a norte de Lisboa para uma significância de $p \leq 0,0500$	106
Tabela 3.21 – Matriz de correlação para a zona a sul de Lisboa executado no programa statistica® utilizando como variáveis as 36 amostras apreendidas nestas zonas para uma significância de $p \leq 0,0500$	106
Tabela 3.22 – Matriz de correlação para as Ilhas executado no programa statistica® utilizando como variáveis as 19 amostras apreendidas nestas zonas para uma significância de $p \leq 0,0500$	108
Tabela 3.23 - Valor das razões calculadas através dos resultados apresentados na tabela 3.3.....	108
Tabela 3.24 – Estatística descritiva das razões dos componentes executado no programa statistica®.....	111
Tabela 3.25 – Áreas das picos relativos aos cromatogramas das amostras expostas a várias temperaturas.....	117
Tabela 3.26 – Estatística descritiva efectuada no programa statistica® referente às amostras do lote 1.....	119
Tabela 3.27 – Estatística descritiva efectuada no programa statistica® referente às amostras do lote 2.....	119
Tabela 3.28 – Estatística descritiva efectuada no programa statistica® referente às amostras do lote 3.....	120
Tabela 3.29 – Estatística descritiva efectuada no programa statistica® referente às amostras do lote 4.....	120



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Índice de Abreviaturas

SPME – Solid Phase Microextraction

DIC/FID – Detector de Ionização de Chama

MAM – Monoacetilmorfina

EMCDDA - European Monitoring Centre for Drugs and Drug Addiction

4-DMAP - 4-dimetilaminopiridina

SNC – Sistema Nervoso Central

O6MAM - O6-monoacetilmorfina

O3MAM - O3-monoacetilmorfina

GC – Cromatografia gasosa

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência

TLC – Cromatografia de camada fina

MS – Espectroscopia de massa

CE – Electroforese capilar

PDMS – Polidimetilsiloxano

PNUCID - Programa das Nações Unidas para o Controlo Internacional da Droga

RSD - Desvio Padrão Relativo



1 - Parte I – Revisão Bibliográfica

1.1 - História da Heroína

A Diacetilmorfina foi registada pela farmacêutica alemã Bayer, com o nome comercial Heroína oriundo da palavra alemã "heroisch" (heróico), sendo uma referência à sua estimulação e analgesia. Foi usada enquanto fármaco de 1898 até 1910, ironicamente (uma vez que é muito mais aditiva) como substituto não causador de dependência para a morfina e antitússico para crianças. O seu nome comercial foi cedido pela Alemanha aos Aliados em 1918 como reparação, devido à primeira guerra mundial.

A Heroína foi proibida nos países ocidentais no início do século XX, devido aos comportamentos violentos que estimulava nos seus consumidores.

Hoje em dia, a Heroína é ainda o indicador principal para o problema das drogas de abuso que, de acordo com o European Monitoring Centre for Drugs and Drug Addiction (EMCDDA), se define como uma droga que aumenta significativamente o risco de sérios problemas físicos, psicológicos e consequências sociais para o consumidor ^[1].

A Heroína, ou Diacetilmorfina, teve uma longa história desde que foi pela primeira vez sintetizada por Wright C.R.A. em 1874 numa reacção onde a Morfina contactou com um excesso de anidro acético. No trabalho original de Wright, a substância foi denominada de Tetracetilmorfina ^[2].

Este novo produto surgiu com o intuito de substituir a morfina, sendo esta um alcalóide natural do ópio que deprime o sistema nervoso central. Esta foi amplamente utilizada na guerra civil americana para tratar os feridos devido às suas propriedades analgésicas. No final do conflito, cerca de 45 mil veteranos encontravam-se viciados em morfina. No entanto, apesar da certeza que a droga era altamente perigosa e causadora de dependência, esta continuou a ser usada nos EUA (para o tratamento de diversas patologias) aumentando assim o número de viciados.

Na Alemanha surgiu o que se pensou ser, na época, o substituto ideal: a Diacetilmorfina, uma substância três vezes mais forte que a morfina, satisfazendo assim, a necessidade de procurar um substituto seguro para a morfina.



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Após a administração desta droga em dependentes da morfina comprovou-se que a droga aliviava os sintomas de abstinência dos toxicod dependentes. Durante cerca de doze anos acreditou-se que a Heroína poderia substituir, segura e eficazmente, a morfina.

A Heroína passou a ser utilizada como remédio para a cura do alcoolismo, além do seu uso nas doenças anteriormente "tratadas" pela morfina. Por ironia, ficou provado que a Heroína é ainda mais viciante do que a morfina, podendo criar dependência em apenas algumas semanas de uso.

Em 1912, os Estados Unidos assinaram um tratado internacional visando acabar com o comércio de ópio no mundo inteiro. Dois anos mais tarde, o Congresso norte-americano aprovou uma lei que restringiu o uso de opiáceos, e, na mesma década, criou mecanismos judiciais que tornavam a Heroína ilegal. Isso levou a uma situação peculiar: antes de 1914, muitas pessoas tornaram-se viciadas em Heroína, consumindo a droga como remédio. A partir desta data os dependentes foram transformados em marginais que, para obter a droga com o intuito de aliviar os sintomas de abstinência, tinham de recorrer ao mercado negro.

Da mesma forma que se procurou um substituto para a morfina, começou-se a pesquisar substâncias para resolver o problema do vício da Heroína. Uma das substâncias encontradas foi a metadona.

Hoje em dia a Heroína não é utilizada com fim farmacêutico, com algumas exceções, isto é, os programas de prescrição de Heroína para dependentes em que a Suíça foi pioneira.

Em todo o caso, a nível global, devido à alta produção ilícita, é uma das drogas mais significativas em termos de procura do tratamento, hospitalização, overdose, mortalidade relacionada com droga, envolvimento do crime organizado e violência relacionada com droga. Assim, não é surpreendente que esta droga continue a ser muito importante na área Forense e na área de Toxicologia ^[2].

Datas importantes na história dos Opiáceos:

1803 – A morfina foi isolada do ópio por Frederick Serturmer.



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

- 1832 – A Codeína foi extraída do ópio.
- 1853 – Foi descoberta a injeção hipodérmica.
- 1874 – A Primeira vez em que a Heroína foi produzida a partir da morfina.
- 1898 – A Bayer Company introduz a Heroína como substituto da morfina.
- 1906 – Passou a ser obrigatório a rotulagem das substâncias contidas nos medicamentos
- 1914 – Foi introduzida uma taxa para a distribuição de opiáceos.
- 1922 – Foi restringida a importação do ópio excepto para uso medicinal.
- 1924 – O fabrico e posse de Heroína tornou-se ilegal.
- 1930 – Federal Bureau of Narcotics foi criada.
- 1970 – Divisão das drogas em categorias, regulamentos e penalizações para os narcóticos^[3].
- 1993 – Decreto-Lei nº15/93 de 22 de Janeiro (Legislação portuguesa sobre drogas)

1.2 – Papoila

A papoila, ou papoula, é uma flor da família das Papaveraceae, abundante no Hemisfério Norte, cultivada para ornamento, para produção de ópio ou comida. O género *Papaver* contém cerca de 110 espécies com uma grande variedade de formas, a maior parte delas originárias da Europa Central e Meridional e da Ásia Temperada. A espécie *Papaver rhoeas* é a papoila vermelha comum, que se encontra frequentemente nos campos e não produz Ópio. A espécie *Papaver somniferum*, vulgarmente designada papoila do Oriente ou papoila dormideira é cultivada na Turquia, Irão, Índia, China, Líbano, Grécia, Jugoslávia, Bulgária e sudoeste da Ásia, onde se localiza o famoso Triângulo Dourado. Esta é a espécie mais importante para este trabalho pois produz Ópio, existindo dentro da mesma muitas variedades representadas na Tabela 1.1.^[4]

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Tabela 1.1 – Variedades de *Papaver Somniferum* ^[5]

Variedades de <i>Papaver somniferum</i>	Descrição
<i>nigrum</i>	Papoila do Ópio no estado selvagem com flores de cor Vermelha púrpura, cápsulas alongadas e arredondadas, com poros que se abrem sob estigmas e sementes de cor cinzenta, sem brilho.
<i>album</i>	Igualmente uma forma selvagem com flores de cor branca, cápsulas redondas ligeiramente alongadas, sem poros. Sementes de cor branca.
<i>abnormale</i>	Variedade comum em campos abandonados, com flores de pequena dimensão, estriadas de cor púrpura e vermelha e pétalas de aspecto plissado.

Estas variedades produzem pouco ópio no seu estado natural, correspondendo as culturas mais produtivas a espécies melhoradas ^[5]. Na figura seguinte está representada a papoila do ópio.



Figura 1.1 – Papoila do ópio, espécie *Papaver somniferum* ^[6]

1.3 - Ópio

O ópio (do grego *ópion*, “suco de papoila”) é o suco obtido da papoila *Papaver somniferum*. Este extrai-se realizando uma incisão numa cápsula debaixo das pétalas da planta. Estes cortes deixam escapar um alcalóide com aspecto leitoso, que coagula rapidamente e adquire um tom acastanhado em contacto com o ar. O suco leitoso é seco e pulverizado de forma a obter um pó, correspondendo os alcalóides a 25% do seu peso, dos quais apenas alguns (morfina, codeína, papaverina) têm utilidade clínica⁹. Cada uma das cápsulas contém quantidades baixas de ópio e calcula-se que são necessárias cerca de três mil plantas para obter um quilo e meio desta droga. A extracção legal é praticada de forma mecânica, produzindo a "palha de ópio", que depois é quimicamente processada pelas máquinas que fazem a colheita^[8].

Os principais constituintes do ópio correspondem a uma mistura complexa que inclui fragmentos de plantas, resinas, gorduras, ceras, mucilagens, pectinas, glúcidos, albuminóides, matérias corantes e odoríferas, sais minerais (sulfatos, fosfatos alcalinos e alcalino-terrosos), ácidos orgânicos (acético, pirúvico, fumárico, L- e D-láctico, succínico, málico, cítrico, oxalacético, α -cetoglutárico, tartárico, vanílico e mecónico), meconina, ciclolaudenol, cicloartenol e mais de trinta alcalóides^[5].

Os alcalóides do ópio pertencem a dois grupos distintos e estão representados na Tabela 1.2. Os fenantrénicos, que possuem o núcleo do fenantreno e têm propriedades sedativas e narcóticas, e os benzilisoquinoleicos, que possuem o núcleo da isoquinoleína e manifestam propriedades excitantes e convulsivas^[5,7].

Tabela 1.2 – Grupos de alcalóides opiáceos, com indicação da sua concentração média^[7].

Fenantrénicos	Morfina	10%
	Codeína	1%
	Tebaína	0,5%
Benzilquinoleicos	Papaverina	1%

1.4 - Morfina

Em 1803, a morfina foi isolada pela primeira vez por um alemão, assistente de farmacêutico, Friedrich Wilhelm Adam Sertürner (1783-1841), sendo um alcalóide natural extraído da planta *Papaver somniferum*.

A morfina constitui 10% do ópio e pode ser extraída de diversas maneiras. Uma delas consiste em dissolver o pó em água e adicionar hidróxido de cálcio, de forma a converter os alcalóides à sua forma ionizada. A morfina é solúvel nesta suspensão alcalina, que é filtrada, adicionando-se posteriormente um sal de amónio ao filtrado, o que provoca a precipitação da mesma devido ao abaixamento do pH. Este precipitado é então dissolvido em ácido sulfúrico ou clorídrico, filtrado, e alcalinizado com hidróxido de amónio, o que leva à re-precipitação da morfina (que é purificada mediante tratamento com solventes e cristalizada em condições adequadas).

A morfina pode depois ser usada para produzir outras drogas, nomeadamente a Codeína (O-metilação) e a Heroína (diacetilação) [9].

A estrutura química da Morfina está representada na Figura 1.2.

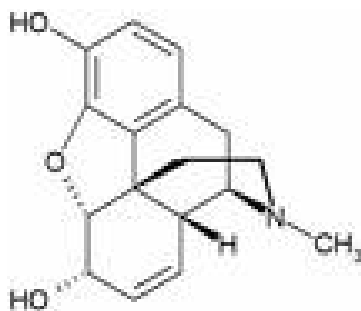


Figura 1.2 - Estrutura química da Morfina [7].

1.5 - Heroína

A Heroína, ou Diacetilmorfina, é uma droga opióide semi-sintética, obtida a partir da acetilação dos grupos fenólicos da morfina nas posições 3 e 6, levando à formação da 3,6 – diacetilmorfina (ou (5 α ,6 α)-7,8-didehidro-4,5-epoxi-17-metilmorfinamo-3,6-diol diacetato (éster))^[1]. Na figura 1.3 está representada uma amostra de Heroína.



Figura 1.3 – Fotografia de uma amostra de Heroína^[10]

1.5.1 - Síntese da Heroína

A produção de Heroína constitui um processo químico relativamente simples, no qual a pureza da Heroína formada é determinada por vários factores, tais como a pureza do ópio, o método utilizado para o isolamento da morfina e o processo de acetilação, nomeadamente o tempo de reacção e a temperatura^[5].

A síntese da Heroína não mudou muito num século. Algumas formas gerais de síntese da Heroína que se encontrou na literatura são acetilações da morfina a temperaturas elevadas, com um excesso de anidrido acético ou com o anidrido acético em combinação com o acetato de piridina, de benzeno ou de sódio. Relatou-se que o tempo necessário para que a acetilação esteja terminada é de diversas horas a alguns dias.

Mais recentemente foi descrito um método de síntese rápida da Heroína, onde o 4-dimetilaminopiridina (4-DMAP) foi usado como catalizador. O 4-DMAP, que já tem sido aplicado em algumas investigações forenses, foi descrito como um catalisador excelente para a acetilação dos grupos hidroxil alcoólicos e fenólicos^[2].

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Num laboratório clandestino, as únicas variáveis presentes no processo correspondem à composição do recipiente onde é executada a reacção, a temperatura e o tempo da reacção e a forma do sal de morfina que se utiliza, implicando à partida, na maioria dos casos, uma grande variedade de rendimentos de síntese e consequentemente um produto final com múltiplas impurezas ^[5].

Após a acetilação, extraem-se as impurezas fazendo passar o alcalóide para a fase orgânica (éter, clorofórmio), juntando-se posteriormente carbonato de sódio de forma a precipitar a Heroína. O precipitado é filtrado obtendo-se um produto com 15-45% de diacetilmorfina, que é chamado de “Brown Sugar” (produto de pouca qualidade). Continua-se a dissolver o produto em álcool e adiciona-se éter e ácido clorídrico a quente. Depois de várias filtrações e desidratações por evaporação obtém-se a Heroína com uma percentagem de Diacetilmorfina muito elevada (cerce de 60 a 95%) ^[9]. Na Figura 1.4 está representada a acetilação da Morfina.

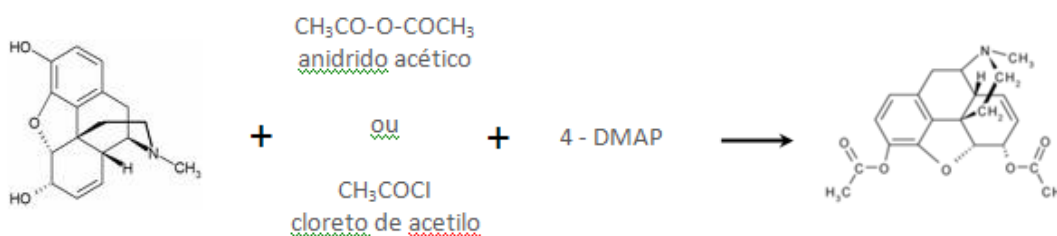


Figura 1.4 - Acetilação da Morfina com catalisador ^[2]

1.5.1.1 - Produtos Químicos Encontrados em Laboratórios Clandestinos de Heroína

A quantidade e a variedade de compostos químicos que já foram encontrados em laboratórios clandestinos de preparação de Heroína, representados na tabela 1.3 é extremamente vasta e revela-se importante, uma vez que constituem potenciais

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

impurezas presentes nas amostras utilizadas por toxicodependentes e podem eventualmente modificar a toxicidade destas ^[5].

Tabela 1.3 - Produtos Químicos encontrados em laboratórios clandestinos ^[5].

Acetato de sódio	Anidrido ftálico	Clorofórmio	Óxido de cálcio
Acetona	Benzeno	Diacetato de etilideno	Permanganato de K
Ácido acético	Bicarbonato de sódio	Éter etílico	Piridina
Ácido azótico	Bissulfito de sódio	Fenolftaleína	Silica gel
Ácido bórico	Borato de sódio	Formamida	Sulfato de amónio
Ácido cítrico	Carbonato de amónio	Fosfato de potássio	Sulfato de sódio
Ácido clorídrico	Carbonato de sódio	Fosfato de sódio	Tiosulfato de sódio
Ácido fenilacético	Carvão activado	Hidróxido de amónio	Tribrometo de boro
Ácido pirogálico	Cloreto de acetilo	Hidróxido de cálcio	Trióxido de crómio
Ácido sulfúrico	Cloreto de amónio	Hidróxido de sódio	Verde de bromocresol
Ácido tartárico	Cloreto de cálcio	Iodeto de potássio	Vermelho de metilo
Alaranjado de metilo	Cloreto de mercúrio	Iodomercuratode K	Vermelho do congo
Álcool etílico	Cloreto de sódio	Metanol	
Alginato de sódio	Cloreto estânico	Metil-etil-cetona	
Anidrido acético	Cloreto férrico	Oxalato de amónio	

A Diacilmorfina nunca constitui o único componente das amostras ilícitas de Heroína. O percurso químico desde a recolha das cápsulas de *Papaver somniferum* até ao produto final colocado no mercado clandestino é muito extenso e contém muitos patamares de manipulação química, relacionados com os processos de extracção, síntese, purificação e adulteração.

1.5.2 - Mecanismo de acção

O mecanismo pelo qual os opióides causam os seus efeitos é ainda incerto. Os receptores saturáveis estereoespecíficos para agonistas e antagonistas opióides têm sido estudados em tecidos neuronais de vertebrados por vários investigadores^[3].

A afinidade da Heroína para os receptores opióides não é muito grande, sendo muito provável que os efeitos analgésicos sejam mediados pela morfina e pela 6-acetilmorfina. Tanto a Heroína, como a morfina, como a 6-acetilmorfina são analgésicos opióides que interagem primariamente com receptores μ .

A distribuição dos receptores opióides pelo sistema nervoso não está correlacionada precisamente com a distribuição de nenhum neurotransmissor específico, nem com nenhum subsistema neuronal reconhecido, embora o sistema límbico e a matéria cinzenta periaquedutal, áreas de papel importante na analgesia opióide, sejam particularmente ricas.

Os opióides interagem com vários tipos de neurotransmissores, quer directamente, quer indirectamente, levando a uma redução da libertação de acetilcolina (Ach) de alguns neurónios periféricos e centrais e as suas concentrações cerebrais aumentam. Os opióides parecem ainda inibir a libertação de catecolaminas de certos neurónios periféricos, aumentando a sua libertação, síntese e “turnover” destas no sistema nervoso central (SNC). É possível que um neurotransmissor possa ter um papel mais preponderante num determinado efeito do que noutro. Por exemplo, a analgesia e euforia induzidas por opióides num Homem é potenciada pela administração conjunta de anfetaminas, sugerindo pelo menos um papel aditivo para a dopamina e noradrenalina, ou seja, provas indicam que mecanismos noradrenérgicos centrais produzem analgesia e euforia que é aditiva aos efeitos dos opióides. Alguns casos sugerem ainda que a serotonina (5-HT) tem alguma sinergia com opióides, quando se trata de produzir analgesia^[3].

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

A Heroína é um agonista dos receptores opióides fisiológicos, como as endorfinas e encefalinas importantes na regulação da dor. Activa todos os receptores opióides, mas os seus efeitos são largamente devidos à activação do subtipo μ .

Actua sobre o SNC, provocando um estímulo muito intenso e brusco nas vias do prazer, mas não permite que o sistema cerebral se adapte a esse estímulo. A incapacidade de adaptação dos mecanismos cerebrais a essa intensidade e rapidez do estímulo provocado pela Heroína cria a dependência.

Do ponto de vista farmacológico, é muito semelhante à morfina mas levemente mais activa. Na figura 1.5 pode observar-se a Heroína convertida no organismo, por enzimas celulares em 6-monoacetilmorfina e posteriormente, em morfina. Por sua vez, esta é metabolizada a morfina-3-glucuronido (composto inactivo) e a morfina-6-glucuronido, um potente agonista opióide.

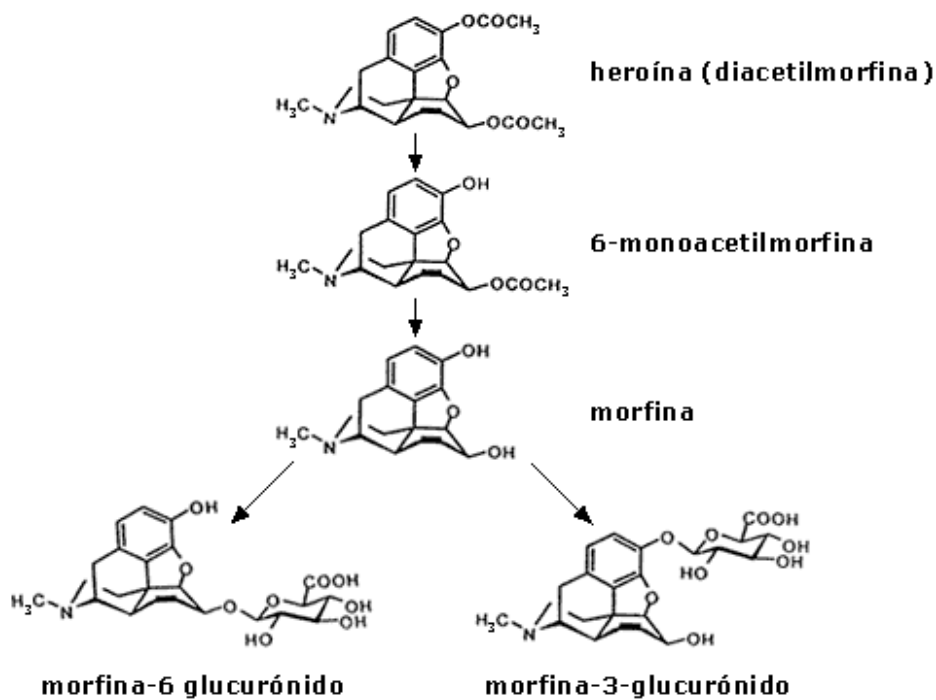


Figura 1.5 – Heroína convertida em morfina-6-glucurónido e em morfina-3-glucurónido ^[3].

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Em virtude da sua maior lipossolubilidade, atravessa a barreira hematoencefálica e atinge o SNC com maior eficácia e rapidez do que a morfina, produzindo um maior arrebatamento quando injectada por via intravenosa, provocando sensações intensas de prazer e até mesmo alucinações. A sua única vantagem sobre a morfina reside na sua maior solubilidade, que permite administração de menores volumes por via oral. Exerce o mesmo efeito depressor da respiração e, quando administrada por via intravenosa, tem mais probabilidade de causar dependência. A sua duração de acção é mais curta do que a da morfina ^[5].

1.6 – Efeitos Farmacológicos

Tabela 1.4 – Efeitos farmacológicos da Heroína a curto e longo prazo ^[3].

Efeitos a curto prazo da Heroína	Efeitos a longo prazo da Heroína
Euforia	Dependência
Depressão respiratória	Doenças infecciosas como hepatite B e C; VIH/SIDA
Turvação mental	Colapso venoso
Náuseas e vômitos	Infeções bacterianas
Supressão da dor	Abcessos
Abortos espontâneos	Infeção do endocárdio e das válvulas do coração
	Artrites e outros problemas reumatológicos

1.6.1 - Sistema Nervoso Central (SNC):

Os efeitos da Heroína observados são analgesia, sonolência, alterações de humor, confusão mental. Um aspecto importante da analgesia destes opiáceos é que ocorre sem perda de consciência.

Quando administrada a uma pessoa com dor, esta desaparece ou fica menos intensa, as extremidades parecem ficar pesadas e o corpo quente, a cara e especialmente o nariz



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

podem originar comichão e a boca fica seca. Para o alívio da angústia, algumas pessoas sentem euforia. Em casos extraordinários poderá ser útil para induzir o sono.

Quando administrada a alguém sem dor, nem sempre os resultados são agradáveis. Por vezes pode ocorrer disforia em vez da euforia, resultando numa leve ansiedade ou medo. Frequentemente, ocorrem náuseas e ocasionalmente vômitos. A turvação mental caracteriza-se pela sonolência e dificuldade de concentração, apatia, redução da capacidade física, redução da capacidade visual e letargia. Em voluntários pós-viciados, a turvação mental é menos evidente, mas a euforia é mais marcada.

Com aumento das doses, verifica-se uma potenciação dos efeitos anteriormente verificados, como a sonolência que leva ao sono, náusea e vômito, e ainda a depressão respiratória, o maior problema dos opióides. Neste caso, o facto de a Heroína ser mais lipofílica que a morfina, faz com que se deva ter muitas mais precauções com o seu uso, visto que passa mais facilmente a barreira hemato-encefálica.

De seguida descrevem-se os efeitos da Heroína a diversos níveis.

Acção analgésica – é relativamente selectiva. Com doses terapêuticas, o estímulo doloroso poderá ser reconhecido mas não ser percebido como doloroso. Nestes casos, a dor não é tratada mas há aumento de uma sensação confortável. Embora alguns tipos de dor não reajam à terapêutica com doses seguras, é significativo o facto da maior parte das dores responder a esse tipo de dose. Doses moderadas de droga são bastante eficientes para aliviar a dor clínica e aumentar a capacidade de tolerar a dor experimentalmente induzida e isto parece indicar que a droga actua elevando o limiar de percepção da dor. No entanto, os opióides nem alteram o limiar de percepção da dor, nem alteram a capacidade de resposta das extremidades nervosas ao estímulo doloroso; nem mesmo enfraquece a condução do impulso nervoso ao longo dos nervos periféricos. É difícil dizer ao certo os locais responsáveis pelos efeitos dos opióides. Ao nível da coluna vertebral, os reflexos nociceptivos são deprimidos pela Heroína com doses que são relativamente pouco efectivas no reflexo patelar, e existem



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

provavelmente locais múltiplos a nível cerebral envolvidos na percepção da dor e na modulação dos reflexos nociceptivos.

Hipotálamo - A nível hipotalamico e dos efeitos endócrinos centrais induzidos, a Heroína causa uma redução da resposta do hipotálamo ao estímulo aferente, mas não altera a sua resposta ao estímulo directo. No Homem, baixa ligeiramente a temperatura corporal depois de uma dose terapêutica mas parece aumentá-la com dosagens crónicas elevadas. Causa uma libertação da hormona antidiurética (ADH) e como tal, uma diminuição da diurese. Este efeito é mediado pelo hipotálamo e pode ser produzido com uma injeção de morfina no núcleo supraoptico, o que mostra mais uma vez que os efeitos da Heroína se devem à sua biotransformação em morfina, a nível central. Poderá ainda inibir a resposta adrenocortical ao stress e aos padrões de libertação da corticotropina diurna. Pode também suprimir a libertação de hormona foliculo-estimulante (FSH), hormona luteinizante (LH) e tirotropina (TSH). A hormona de crescimento não é alterada marcadamente. Com doses terapêuticas, pode ainda ocorrer ligeira hiperglicémia, devido ao efeito em receptores discretos em zonas distintas dos locais centrais responsáveis pela hiperglicémia induzida pela adrenalina.

Electroencefalografia (EEG) – uma única dose pode causar aumento da voltagem e abaixamento da frequência, como ocorre no sono natural ou com doses muito baixas de barbitúricos. Em ex-dependentes, uma única dose pode suprimir o sono REM (“rapid-eye-movement”)

Acção sobre a pupila – ocorre miose, constrição da pupila. O mecanismo exacto não está explicado mas é primariamente devido ao efeito central da sua acção no núcleo de “Edinger-westphal” do nervo oculomotor, mais do que pelo efeito no esfíncter pupilar em si.

Respiração – a morfina e seus derivados como a Heroína são depressores primários e contínuos, pelo menos em parte em virtude dos efeitos directos nos centros respiratórios cerebrais. A depressão respiratória é perceptível mesmo com doses muito pequenas para produzir sono ou afectar a consciência. A morte advém quase sempre da paragem



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

respiratória causada pelo aumento da dose. Há que ter muito cuidado na administração destes agentes em pessoas com complicações respiratórias.

O mecanismo da depressão respiratória pela Heroína envolve a redução da sensibilidade dos centros respiratórios centrais ao aumento da tensão de dióxido de carbono. Também deprime os centros medulares envolvidos na regulação da ritmicidade respiratória e sensibilidade dos centros respiratórios medulares ao estímulo eléctrico. Embora a Heroína também deprima o acto reflexo da tosse pelo efeito directo no centro medular da tosse, não tem nenhuma relação obrigatória com a depressão respiratória.

Náuseas e efeito emético – Náuseas e vómitos são efeitos laterais desagradáveis causados pela estimulação directa na zona quimiorreceptora para a emese, na área postrema da medula. Além deste efeito, causa ainda a depressão do centro do vómito, impedindo de certa forma a actividade posterior de outros eméticos.

1.6.2 - Sistema cardiovascular:

Em indivíduos deitados, doses terapêuticas de Heroína não têm efeito maior na pressão sanguínea, ritmo ou frequência cardíaca. Mudanças verificadas são geralmente secundárias ao sono ou actividade física reduzida. O centro vasomotor é pouco afectado por doses que causem uma óbvia depressão respiratória. Mesmo com doses tóxicas, a pressão sanguínea é geralmente mantida até relativamente tarde no decurso da intoxicação e cai amplamente como resultado de hipoxia. A respiração artificial ou administração de oxigénio poderá causar um aumento da pressão sanguínea, embora haja depressão medular. A Heroína reduz a capacidade do sistema cardiovascular para responder a mudanças gravitacionais e, como tal, quando os indivíduos assumem a posição de cabeça para cima, pode ocorrer hipotensão ortostática e desmaio, primariamente devido a vasodilatação periférica, que não parece resultar de efeitos mediados centralmente. Esta pode resultar da libertação de histamina que tem grande importância na indução de hipotensão pelos opióides. No entanto, não será o único mecanismo, já que hipotensão resultante dos opióides é apenas parcialmente bloqueada por anti-histamínicos. A depressão directa do centro vasomotor não é um efeito



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

eminente destes narcóticos, embora possa estar presente mas disfarçada pela acção estimulante da acumulação de CO₂.

Os efeitos no miocárdio de um Homem normal não são significantes. A frequência cardíaca ou não se altera, ou aumenta ligeiramente, e não tem nenhum efeito consistente na potência cardíaca. Em pacientes com enfarte agudo do miocárdio, a resposta cardiovascular à Heroína pode ser mais variáveis que em pessoas normais e a magnitude das alterações podem ser mais pronunciadas. Estas drogas devem ser usadas com precaução em pacientes com redução do volume sanguíneo, já que têm a tendência para causar hipotensão.

A circulação cerebral não é directamente afectada por doses terapêuticas, no entanto, a depressão respiratória e a retenção de CO₂ resulta na vasodilatação e no aumento da pressão do fluido cérebro-espinal.

1.6.3 - Tracto gastrointestinal:

Os efeitos observados da Heroína no tracto gastrointestinal variam largamente, dependendo da espécie, dose e técnica experimental.

Estômago – Há uma redução da secreção de ácido clorídrico, juntamente com uma redução da mobilidade associada a um aumento da tensão da primeira parte do duodeno, que atrasa a passagem do conteúdo gástrico. Esta constitui a base da obstipação causada pelos opióides.

Intestino delgado – Ambas as secreções biliares e pancreáticas são diminuídas e a digestão é atrasada. Há um aumento no tónus de descanso e espasmos periódicos são verificados. As contracções rítmicas propulsivas são marcadamente reduzidas, sendo o duodeno mais afectado que o íleo. A água é mais eficientemente absorvida do quimo devido à retardação da passagem do conteúdo intestinal, assim a viscosidade do quimo é aumentada. O tonus da válvula ileocecal é realçado. Esta acção da droga sobre o intestino delgado constitui um quarto do efeito total da obstipação causada por opióides.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Cólon – As ondas peristálticas propulsivas são diminuídas ou abolidas, e o tonus aumenta ao ponto de entrar em espasmo. O atraso da passagem das fezes resultante leva a uma dessacação. A amplitude das contracções não propulsivas do cólon é também evidenciada. O tonus do esfíncter anal é também grandemente aumentado. Esta acção sobre o cólon constitui também um quarto do efeito total da obstipação. De acordo com testes efectuados, nem a administração de bloqueadores ganglionares, nem a remoção da enervação intrínseca do intestino evita a acção destes opióides; o seu mecanismo parece resultar da acção sobre a rede nervosa da parede intestinal; e a acção espasmogénica envolve a libertação local de serotonina (5-HT).

1.6.4 - Tracto biliar:

A Heroína causa um marcado aumento na pressão do tracto biliar. Isto pode causar uma exacerbação da dor ao invés do seu alívio.

1.6.5 - Outros músculos lisos:

Ureter e Bexiga – Há um aumento do tonus e da amplitude das contracções do ureter, especialmente do último terço. Perante os efeitos antidiuréticos do opióides, o nível urinário baixa e o ureter torna-se inactivo. O tonus do músculo detrusor da bexiga é aumentado, podendo causar uma emergência urinária; o tonus do esfíncter vesical é ainda realçado, podendo dificultar a micção.

Útero – Em animais, altas doses de droga prolonga o trabalho de parto, aumenta o nível de contaminação nas passagens respiratórias do feto e aumenta a mortalidade neonatal. Nas mulheres, estudos mostram que o trabalho de parto é de certa forma prolongado. O mecanismo envolvido não é claro. Para doses analgésicas, não há alteração significativa da contracção do útero, mas se o útero estiver hiperactivo por indutores de parto, a morfina e seus substitutos como a Heroína tendem a restabelecer o tonus, a frequência e a amplitude das contracções aos níveis normais.

Musculatura brônquica – Embora altas doses de Heroína possam causar constrição dos brônquios, doses terapêuticas raramente têm tal efeito. Os efeitos broncoconstritor



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

destes opióides são devidos a uma libertação de histamina. Esta broncoconstrição associada a casos de asma têm grande importância pelos riscos de asfixia que lhe são associados.

1.6.6 - Pele:

Doses terapêuticas levam a uma dilatação dos vasos sanguíneos cutâneos. A pele da face, pescoço e tórax superior fica frequentemente ruborizada e quente, em parte, devido à libertação de histamina e pode ser responsável por prurido e suores. A histamina é provavelmente responsável pela urticária que ocorre no local de injeção.

1.7 - Efeitos Imunológicos:

A Heroína está associada a um aumento da susceptibilidade tanto a antigénios bacterianos e virais e está claro que os opióides conseguem suprimir respostas imunes. O que não está claro é se esta acção é um efeito directo da droga sobre células imunológicas ou um efeito indirecto resultante de um aumento induzido pela droga dos corticosteróides na circulação. Pela avaliação da imunocompetência de dependentes da Heroína, verificou-se que há um decréscimo na capacidade total das células T, nessa avaliação, o tratamento com naloxona revertia este efeito, sugerindo a função de um receptor opióide para a supressão imunológica. Outros efeitos como a redução do número de leucócitos, redução do soro C3 e outros, não são mediados por nenhum receptor em particular, mas resultam de um aumento de corticosteróides em circulação. Foi ainda descoberto que estes opióides induzem a supressão da fagocitose macrofágica e produção de citocina. Através do uso de um antagonista glucocorticóide (RU-486) foi demonstrado que enquanto a supressão macrofágica hepática pode ser mediada em parte por um receptor, a inibição macrofágica esplénica é completamente independente de receptor.



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

1.7.1 - Efeitos na Gravidez:

Nascimentos com baixo peso – deve-se a uma retardação do crescimento intra uterino. Pode ser também devido a uma prematuridade. De outro modo, resulta de um atraso no crescimento do corpo e da cabeça.

Síndrome de abstinência neonatal – ocorre em 60-80% dos recém-nascidos que foram expostos a Heroína. Acontece geralmente dentro de 72 h após o nascimento com possível morte se for severo ou não tratado. A nível central, os efeitos incluem irritabilidade, hipertonia, hiperreflexia, nutrição pobre. Efeitos gastrointestinais incluem diarreia e vômitos. A nível respiratório temos taquipneia, hiperpneia, e alcalose respiratória. Efeitos autónomos incluem espirros, bocejos, lacrimação, suor e hiperpirexia. Se a criança for hipermetabólica a perda de peso pós-natal pode ser excessiva e o subsequente ganho acima do ideal.

Efeitos atrasados – incluem abstinência sub-aguda com sintomas como incapacidade para descansar, agitação, irritabilidade, e pobre socialização que pode persistir durante 4 ou 6 meses.

Síndrome de morte súbita infantil – há uma associação entre a morte súbita infantil e a exposição a opiáceos, sendo mais forte que a associação entre esta e a exposição à cocaína.

Efeitos no comportamento materno – falta de cuidado pré natal, nutrição pobre, problemas medicamentosos e abuso de outras drogas. Pode causar desinibição sexual, aumentando o risco de transmissão do vírus HIV, seja por acto sexual, seja por partilha de agulhas.

Efeitos na nutrição – nutrição pobre, deficiência em vitaminas, anemia por deficiência de ferro, anemia por deficiência de ácido fólico.

Doenças sexualmente transmissíveis – forma de vida materna pode predispor a criança para a sífilis, gonorreia, hepatite b e infecção HIV.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Nenhum efeito – é importante perceber que muitas crianças não mostraram efeitos adversos da exposição à Heroína.

Em resumo, pode-se ver na tabela 1.5 os dois tipos de efeitos, depressivos e estimulantes, da Heroína.

Tabela 1.5 – Efeitos depressivos e estimulantes da Heroína ^[3].

Efeitos Depressivos	Efeitos Estimulantes
supressão da dor, analgesia	euforia
sonolência e redução do estado de alerta, sedação	constrição das pupilas, miose
depressão respiratória e aumento de pressão intracraniana	estimulação da zona quimiorreceptora
redução das exigências de oxigénio do miocárdio, supressão da tosse, anti-tussico	aumento do tonus do músculo liso intestinal
redução dos movimentos peristálticos	aumento do tonus do esfíncter de Oddi, aumento da pressão biliar
inibição do fluido e da acumulação de electrólitos no lúmen intestinal	aumento do tonus do músculo detrusor
redução da secreção de ácido gástrico	aumento do tonus do esfíncter vesical
inibição do centro emético	aumento da libertação de prolactina e hormona antidiurética
pequena redução da temperatura corporal	proconvulsionante em overdoses
redução da libertação de hormona lutienizante (LH) e hormona foliculo-estimulantes (FSH)	



1.8 – Caracterização de Drogas e “Profiling” das Impurezas

O perfil químico (“profiling”) das amostras apreendidas de drogas ilícitas é uma ferramenta analítica apropriada para detectar ligações entre diferentes produtores de droga. Várias análises foram usadas para estabelecer a “assinatura” da droga ^[11].

Por causa das diferenças na agricultura e procedimentos de produção, a presença e concentração dos alcalóides do ópio, assim como os seus derivados após a acetilação, podem mudar significativamente. Também a presença de diluentes e adulterantes pode providenciar informação extra sobre a origem o tráfico de Heroína ilícita. Todos estes parâmetros constituem um perfil que pode ser usado na análise comparativa ^[1].

1.8.1 - Conceitos, finalidade e estratégias

Os estudos de caracterização e *profiling* de impurezas da droga podem ser ferramentas científicas valiosas para suportar operações da aplicação de lei. Quando o *profiling* de impurezas é utilizado para comparações de amostras (determinações de ligações), devem ser considerados todos os meios possíveis para a geração de informação e de dados, incluindo o uso de características físicas, empacotamento, adulterantes e diluentes.

Na Química Orgânica o termo “caracterização” é utilizado frequentemente para descrever o processo de determinação da estrutura molecular exacta de um composto orgânico. Contudo, o termo de “caracterização da droga” é utilizado aqui para descrever o processo de determinação das características principais de uma amostra de droga, assim como as suas características químicas e físicas e igualmente incluir a presença e a natureza de agentes de corte, a quantificação de componentes significativos da amostra e assim por diante. Ao contrário, o *profiling* de impurezas, normalmente envolve diversas análises que são utilizadas para produzir um retrato detalhado (perfil) de uma amostra de droga, geralmente sob a forma de dados cromatográficos. Os perfis químicos resultantes, igualmente conhecidos como “assinaturas” ou “profiling de impurezas”, conduzem à identificação e, geralmente, à quantificação de componentes principais na amostra. Contudo, ao contrário do trabalho de caracterização da droga, o *profiling* de impurezas também inclui umas ou várias análises adicionais utilizadas para encontrar os



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

componentes menores na amostra. Ao executar o trabalho de *profiling* de impurezas, o último objectivo do analista é obter perfis dos componentes principais e menores em formatos que permitam utilizar os dados como uma ferramenta comparativa, com a finalidade de localizar outras amostras com perfis similares.

Há procedimentos táticos e estratégicos. Um exemplo de uma aplicação tática do *profiling* de impurezas é o estabelecimento da distribuição e/ou das ligações de tráfico entre as múltiplas amostras apreendidas que foram obtidas em posições diferentes ou na posse de indivíduos diferentes. As estratégias podem incluir a identificação dos métodos de síntese utilizados em laboratórios clandestinos, a identificação dos produtos químicos, os reagentes e/ou os solventes utilizados nesses laboratórios e, para drogas derivadas de fontes botânicas, como é o caso da Heroína, a determinação da origem geográfica da amostra.

O valor dos dados analíticos obtidos usando os procedimentos de *profiling* de impurezas é limitado por diversas considerações:

- A qualidade das amostras sob investigação;
- A qualidade da informação proveniente dos agentes policiais;
- A extensão do conhecimento do analista (droga que processa), da química analítica e sintética;
- Incertezas que se levantam porque as técnicas de processamento clandestinas e as práticas de tráfico não são frequentemente conhecidas;
- A disponibilidade e a qualidade de uma base de dados de resultados analíticos.

Não obstante, e apesar destas limitações, os estudos de *profiling* de impurezas das drogas pode ser uma ferramenta valiosa na sustentação de investigações operacionais pela polícia e é usada com sucesso para essa finalidade.^[12]



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

1.8.2 - Implicações analíticas na fonte e manufactura da Heroína

É frequentemente possível atribuir uma origem geográfica aproximada para esta droga, com base na análise dos seus alcalóides principais. Contudo, existem excepções notáveis, sendo talvez a mais notável as amostras de Heroína originárias do Sudeste Asiático. As relações relativas dos alcalóides na maioria das amostras de Heroína do Sudeste Asiático são distintas daquelas encontradas nas amostras de Heroína, que provêm de outras regiões. Em consequência, muitas amostras do Sudeste Asiático de Heroína podem, com uma certeza razoável, ser diferentes daquelas amostras com origem distinta, simplesmente pela análise de comparação dos seus alcalóides principais. Por outro lado, muitas amostras de Heroína altamente refinada do Sul da Ásia Ocidental são impossíveis de distinguir das amostras de Heroína de América do Sul, usando somente como dados os alcalóides principais.

No entanto, as análises de alcalóides menores, dos subprodutos e vestígios de solventes constituem ferramentas poderosas e úteis para a determinação da origem da amostra e das ligações de tráfico.

Frequentemente, o analista utiliza técnicas cromatográficas para o *profiling* de impurezas e tem como alvo os alcalóides principais, alcalóides menores, subprodutos, adulterantes, diluentes e solventes. Como foi referido anteriormente, é importante compreender que estas técnicas fornecem somente informação indirectamente relacionada com uma origem geográfica específica. Ao usar técnicas cromatográficas, é também importante compreender que, geralmente, existe um relacionamento directo e inverso entre a qualidade (pureza) da amostra e sua capacidade para associar a amostra com uma origem geográfica específica ou para estabelecer enlaces definitivos entre duas ou mais amostras (isto é, a amostra mais refinada ou a mais diluída torna-se mais difícil para detectar componentes diferentes dos alcalóides principais, pois o número de pontos da comparação é reduzido).

O facto das relações relativas entre alcalóides principais no ópio estarem associadas à planta, ao seu cultivo e às diferenças agronómicas, faz com que estas possam ser exploradas para a atribuição da origem geográfica. O crescimento da papoila do ópio ilícito pode mostrar relativamente pouca variação dentro de cada região, enquanto a



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

variação de cultivo entre regiões principais possa ser significativa. Por exemplo, a papoila de ópio cultivada na América é completamente distinta, morfológica e quimicamente, da papoila de ópio da Ásia.

Infelizmente, os resultados na determinação da origem das amostras de Heroína não são muito rigorosos. Duas limitações estão inerentes ao trabalho da determinação da origem da Heroína. Uma das limitações é a etapa sintética adicional que é exigida convertendo a morfina a Heroína. Este processo obscurece muita da informação dos alcalóides menores. A segunda e talvez a maior limitação é o grande número de amostras autênticas provenientes dos frequentes locais inacessíveis de processamento e de crescimento. No entanto, a experiência prática mostrou que uma grande percentagem de amostras de Heroína pode ser atribuída às regiões de origem. Essas regiões de origem são razoavelmente conhecidas e são áreas não muito definidas como o sudoeste Asiático, o sudeste Asiático, México e América do Sul, principalmente Colômbia ^[12].

1.9 - Estabelecimento de redes de tráfico e de distribuição

O caso ideal para a determinação de uma ligação positiva, é naturalmente, quando todas as características das amostras de comparação são idênticas. Embora raro, é possível para os dados utilizados numa determinação de ligação bem sucedida resultem de poucas características de amostras específicas, independentemente de quando ou onde as características foram introduzidas na amostra, desde que essas características sejam suficientemente originais. Contudo, a fim maximizar a probabilidade de determinações de ligações bem sucedidas, recomenda-se fortemente que os dados sejam recolhidos de todas as fontes disponíveis, isto é, que incluam dados sobre agentes de corte (adulterantes e diluentes), da forma e materiais de empacotamento, logótipos e impressões digitais, em suma, toda a informação comparável^[12].

1.9.1 - Tipos e valor de investigação dos componentes da amostra

Geralmente, o *profiling* de impurezas de uma amostra de droga reflecte a sua história. Para uma droga derivada de um produto natural, a história que o analista tentará medir começa quando o fazendeiro selecciona a semente para plantar e acaba apenas na conclusão de todo o trabalho analítico. Consequentemente, impurezas detectadas por um



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

analista podem ser provenientes de muitas fontes, mas geralmente essas impurezas facilmente detectadas, pertencem a uma das seguintes quatro categorias:

- Compostos extraídos das plantas;
- Impurezas e subprodutos que incluem solventes e/ou reagentes proveniente do processamento do laboratório e resultantes das práticas de transporte e da distribuição;
- Agentes de corte adicionados em qualquer momento na corrente de distribuição;
- Produtos manufacturados resultantes de procedimentos analíticos.

Um grande número de laboratórios do mundo inteiro está envolvido no trabalho de *profiling* de impurezas. Nem todos os laboratórios operam com a mesma finalidade para este trabalho, nem todos os laboratórios levam a cabo a análise das mesmas “impurezas facilmente detectadas” (alvos analíticos). Alguns dos alvos analíticos mais comuns que estes laboratórios levam a cabo, exigem o uso de equipamento analítico relativamente caro, que não pode ser utilizado na maioria dos laboratórios forenses.

1.9.1.1 - Componentes principais *

Os dados resultantes são úteis para:

- (a) Caracterização do alvo analítico, como por exemplo a Heroína;
- (b) Seleção de amostras para possíveis ligações (amostras similares);
- (c) Indicação da região de origem da amostra;
- (d) Caracterização de agentes de corte (adulterantes e diluentes).

1.9.1.2 - Componentes de ligação **

Os dados resultantes são úteis para:

- (a) Determinação das ligações possíveis da amostra;
- (b) Indicação da região de origem da amostra;
- (c) Indicação do processo ou dos métodos de síntese utilizados.



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

1.9.1.3 - Solventes residuais

Os dados resultantes são úteis para:

- (a) Determinação das ligações possíveis da amostra;
- (b) Indicação da região de origem da amostra;
- (c) Identificação do “último passo” que processa solventes.

*Os componentes principais são geralmente os alcalóides, os diluentes e os adulterantes os mais abundantes.

** A análise de componentes de ligação exige geralmente uma etapa de extracção seguida de uma etapa de concentração.

A tabela 1.6 sumariza muitas das impurezas que foram identificadas em amostras ilícitas de Heroína e dá, na medida do possível, uma indicação a respeito da sua “fonte”, isto é, se estão relacionados com a planta, com o processo de manufactura, à distribuição subsequente ou com procedimento analítico (produtos manufacturados)^[12].

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Impurezas na Heroína e nas suas fontes

Tabela 1.6 - Impurezas na Heroína e nas suas fontes. Informação detalhada dos alcalóides primários da Heroína. Nas tabelas abaixo, os componentes principais são > 1% (p/p); os componentes menores são geralmente < 1% (p/p); e os componentes de ligação são geralmente < 0.1% (p/p) (que exigem uma etapa da extracção) ^[12].

Componentes principais e menores	Fonte
Acetilcodeína	Ópio, Codeína + Ac ₂ O
3-O-Acetil morfina	Ópio, Morfina + Ac ₂ O
6-O-Acetil morfina	Heroína + Hidrólise (pequenas quantidades provenientes da Morfina + Ac ₂ O)
Codeína	Ópio
Heroína (diacetilmorfina, diamorfina)	Ópio, Morfina + Ac ₂ O
Morfina	Ópio
Noscapina	Ópio
Papaverina	Ópio

1.10 - Métodos para o profiling de impurezas

1.10.1 - Hidrólise da Heroína

O posterior processo de hidrólise da Heroína pode ocorrer imediatamente para aquelas amostras que contêm água ou ácido em excesso. Nesses casos onde o índice de alcalóides e a extensão da hidrólise é significativa, a amostra pode transformar-se e adquirir uma coloração castanho escuro (quase preta). Em casos menos severos, a hidrólise pode não ser óbvia até que os dados do *profiling* de impurezas estejam examinados. Quando o índice de O6-monoacetilmorfina (O6MAM) é maior que 10%



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

relativamente à Heroína sugere que uma hidrólise pode ter ocorrido na amostra. Outros indicadores são níveis muito baixos de O₃-monoacetilmorfina (O₃MAM) e índices relativamente elevados de morfina (> 1% relativo à Heroína). Em alguns casos a morfina e a O₆MAM podem estar presentes num nível mais alto que a Heroína e, não muito frequente, uma quantidade significativa de codeína. O analista deve ser cuidadoso ao fazer esta avaliação com uma amostra castanha escura (preta) porque pode conter O₆MAM elevado e esse facto dever-se a causas diferentes que não à hidrólise. Por exemplo, se uma amostra castanha escura contém altos níveis de O₆MAM juntamente com quantidades significativas de O₃MAM e pouca ou quase nenhuma Codeína, a amostra pode ser originária de um processo de “homebake”. Igualmente as amostras de Heroína castanhas escuras que provêm do México tipicamente têm um processo que origina O₆MAM com uma alta percentagem, de 6%, e com 12% ou mais de Heroína. Nem sempre é fácil distinguir entre amostras de Heroína que se submeteram a um significativo posterior processo de hidrólise e as amostras onde já existia uma hidrólise significativa durante o processo inicial. Não surpreendentemente, a tarefa de comparar duas amostras, onde uma sofreu hidrólise após o seu processo de fabrico e outra que não sofreu hidrólise, embora não impossível, é muito mais difícil.

O analista necessita ter cuidado a fim de evitar a hidrólise da Heroína ao executar as análises de *profiling* de impurezas. Por exemplo, a taxa da hidrólise da Heroína aumenta para valores de pH extremos (3 < pH < 10) e, em consequência, tarefas rotineiras como extracções líquido-líquido precisam de ser executados com cuidado. A cromatografia de gasosa (GC) é uma ferramenta analítica usada frequentemente no *profiling* de impurezas e pode igualmente conduzir à hidrólise da Heroína e/ou ao processo de esterificação *trans* de compostos da injeção. Estes problemas não são limitados à Heroína, pois a maioria dos ésteres são mais ou menos sujeitos a estas reacções, como está evidenciado pela formação conhecida de O₆MAM quando misturas de morfina e aspirina são dissolvidas em metanol e a amostra é injectada no cromatógrafo. É por estas razões que os métodos de GC utilizam a dissolução directamente num solvente de injeção e não podem fornecer um resultado tão rigoroso como as técnicas de *profiling* de impurezas que incorporam uma etapa de derivatização^[12].



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

1.10.2 - Métodos para a determinação dos componentes principais

Os métodos para a determinação dos componentes principais incorporam frequentemente a quantificação preliminar do analito, isto é, Heroína. Os componentes restantes na amostra podem ou não ser determinados e, se não o foram, a resposta dos componentes restantes é tipicamente instalada como uma relação ao analito primário. Estes métodos são referidos frequentemente como métodos de selecção, ou métodos de relação. Um método de relação é um método onde os vários componentes da amostra são separados, geralmente usando uma técnica cromatográfica, determinando as relações das respostas de encontro a um componente e adicionando um padrão interno ou comum. As análises de impurezas principais são usadas tipicamente para eliminar amostras de comparação que são claramente diferentes de outras amostras sob a examinação ou para obter uma indicação da origem da amostra de Heroína, isto é, sudeste da Ásia, sudoeste da Ásia, México ou América do Sul^[12].

1.11 - Manipulação de Dados

Existem diversas aproximações na manipulação de dados que se fazem actualmente em vários laboratórios utilizando razões entre compostos a fim normalizar os dados. Regularmente são determinadas as razões para O6MAM e a Acetilcodeína à Heroína (MAM/Heroína, Acetilcodeína/Heroína). Alguns laboratórios calculam ainda as razões da Papaverina e da Noscapina à Heroína. Então quando duas amostras são encontradas com razões muito similares, são considerados possíveis “encaixes” e são seleccionados para análises comparativas adicionais, geralmente para componentes de ligação.

Normalmente quando se executa as análises de componentes de ligação para a Heroína utiliza-se o procedimento de Neumann e de Gloger ou uma modificação desse procedimento. Nas tabelas 1.7 e 1.8 está apresentada uma lista de adulterantes e diluentes presentes nas amostras de Heroína^[13].

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Tabela 1.7- Adulterantes presentes nas amostras de Heroína (agentes de corte não opiáceos com efeitos farmacológicos) ^[14].

Ácido Acetilsalicílico	Difenildramina	<i>N</i> -Fenil-2-Naftaleno
Alobarbitol	Glutamina	<i>N</i> -Fenil-2-Naftilamina
Aminofenazona	Griseofulvina	Procaína
Antipirina	Lidocaína	Quinina
Ácido Ascórbico	Metaqualona	Salicilamida
Barbital	Metilfenobarbitona	Ácido Salicílico
Benzocaína	Nicotinamida	Estricnina
Bisfenol-A	Paracetamol (acetaminofeno) (+ acetil- paracetamol)	Teofilina
Cafeína	Fenacetina	Tiamina
Cloroquina	Fenazon	Xilazina
Cocaína	Fenobarbital	
Diazepam	Fenolftaleína	

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Tabela 1.8 - Diluentes presentes na Heroína (agentes de corte para diluir a amostra) ^[14]

Carbonato de Cálcio ^a	hexa-acetato de Iditol	Cloreto de Sódio
Cloreto de Cálcio	Lactose/Sacarose	Amido
Ácido Cítrico	Manitol/Sorbitol	Sacarose
Fructose	Ácido Fetílico	Octa-acetato de Sacarose
Glucose	Cloreto de Potássio	Ácido Tartárico
Glicina	Carbonato de Sódio	

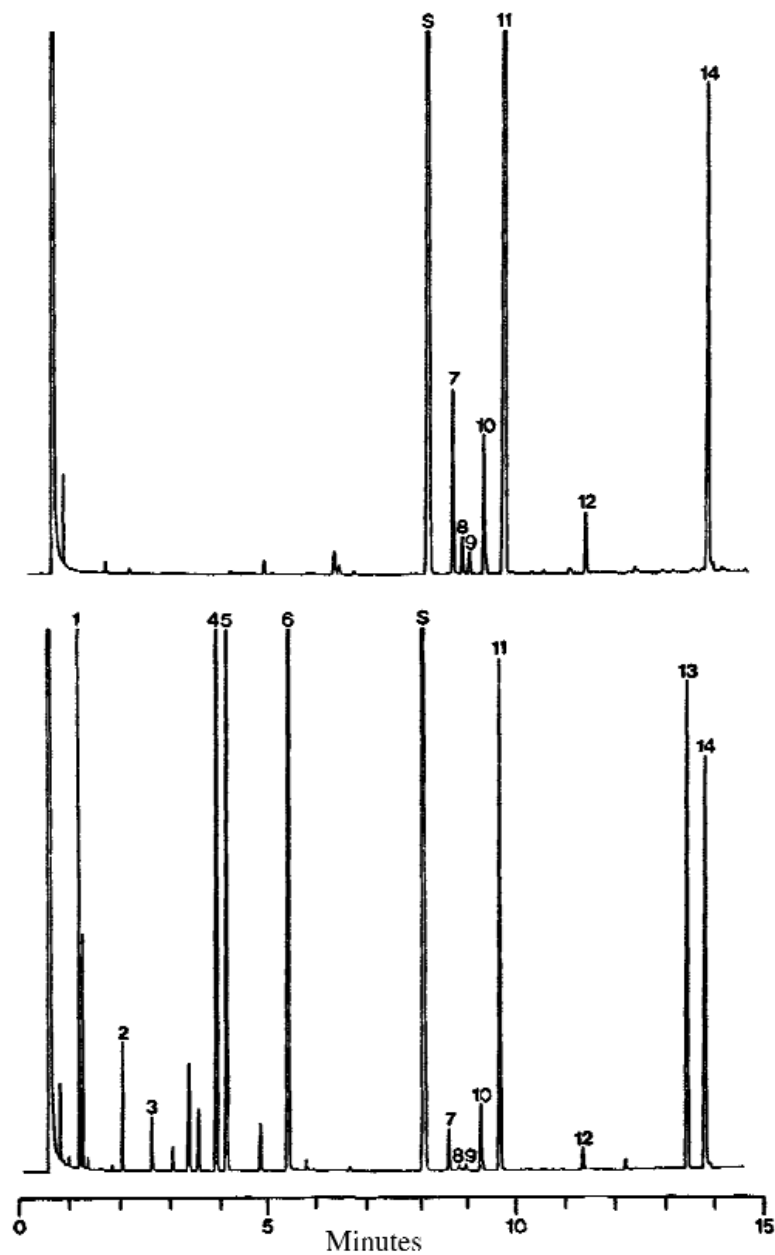
^aCarbonato de Cálcio está quase sempre presente como subproduto, mas quase nunca como agente de corte (diluyente).

1.12 - Cromatogramas de Referência e tabelas de identificação de picos

(Topo = amostra de Heroína “não cortada”)

(Em baixo = amostra de Heroína “cortada”)

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína



Picos:

- 1 = nicotinamida-TMS
- 2 = meconina
- 3 = cafeína
- 4 = glucose-TMS
- 5 = fenobarbital-TMS
- 6 = metaqualone
- 7 = acetilcodeína
- 8 = acetiltebaol
- 9 = morfina-TMS
- 10 = 6-O-acetilmorfina-TMS
- 11 = diacetilmorfina

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

12 = papaverina

13 = fenoltaleína-TMS

14 = narcotina

S = *n*-tetracosano (Padrão interno)

Nota: TMS = derivado trimetilsilil

Figura 1.6 – Cromatogramas de GC de amostras de Heroína. *Condições:* Coluna de sílica capilar 25 m x 0.32 mm i.d. revestida com OV-1 ligado; gás de arraste: Hidrogénio 0.7 bar, split 20 ml/min; programa de temperatura 150° C a 280° C a 9° C/min, mantendo 0.5 min isotérmico; injector/detector (FID) à temperatura de 250° C/280° C ^[15].

Finalmente e para se ter uma ideia geral do percurso da Heroína desde a sua síntese em laboratório até ser apreendida, na figura 1.7 está representado um esquema com todos os intervenientes.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

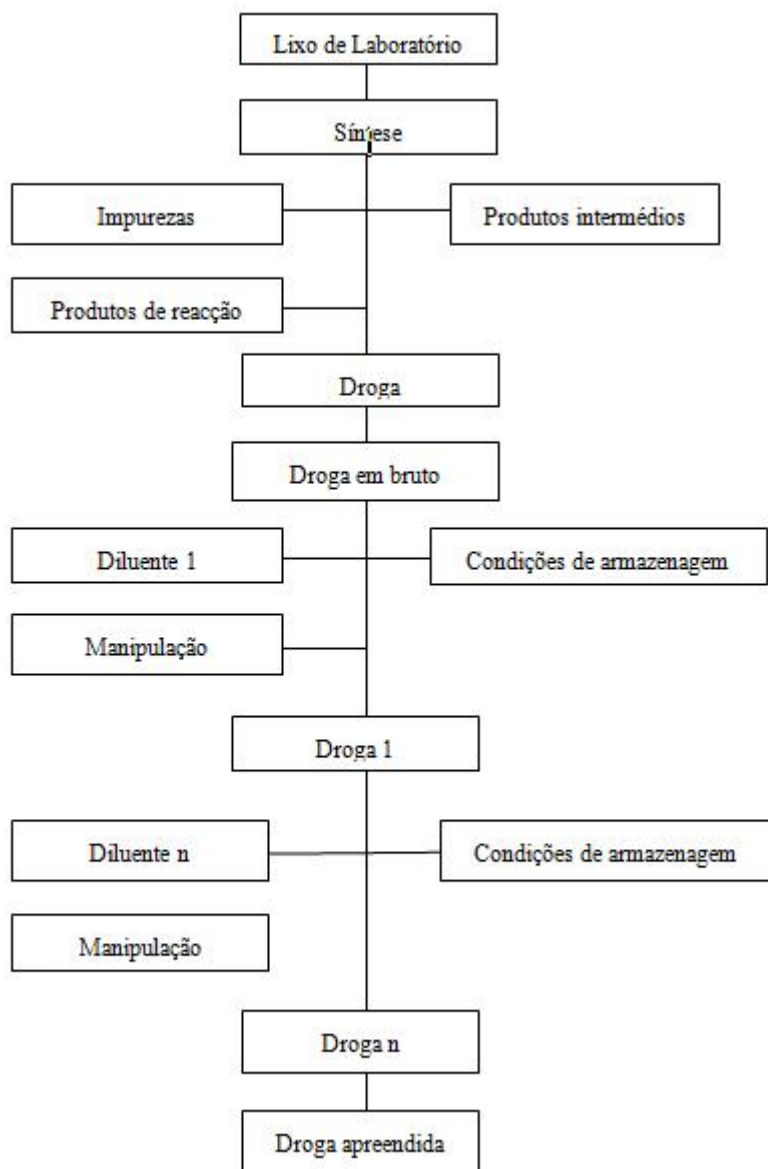


Figura 1.7 – Etapas que influenciam o perfil químico de drogas de síntese.



1.13 – Técnicas utilizadas frequentemente na análise de amostras de Heroína

1.13.1 - Testes Rápidos

O uso apropriado de um teste rápido no campo pode salvar tempo e trabalho e torna possível uma acção imediata no campo, mesmo sendo os resultados destes testes apenas presumíveis identificações de drogas.

No caso da Heroína o teste rápido aplicado é o de Marquis, um reagente composto por uma solução de formaldeído e ácido sulfúrico (1:1). Após a adição do reagente, se se observar uma cor de violeta a púrpura, tal indica a possível presença de Heroína, morfina ou codeína, uma vez que este teste identifica alcalóides ^[14]

1.13.2 - SPME

Solid Phase Microextraction (SPME) é considerada como micro técnica de extracção e de pré-concentração de analitos, pois esses processos são realizados numa escala muito pequena. O dispositivo básico de SPME consiste num bastão de fibra óptica, de sílica fundida de 100 mm de diâmetro, com 10 mm de uma extremidade recoberta com um fino filme de um polímero (Polidimetilsiloxano = PDMS, Poliacrilato = PA ou Carbowax = Cwx) ou de um sólido adsorvente (Carvão activado em microparticulas = Carboxen). O detalhe da figura 1.8 representa uma fibra comercial em que o filme extractor tem espessura de 100 µm.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

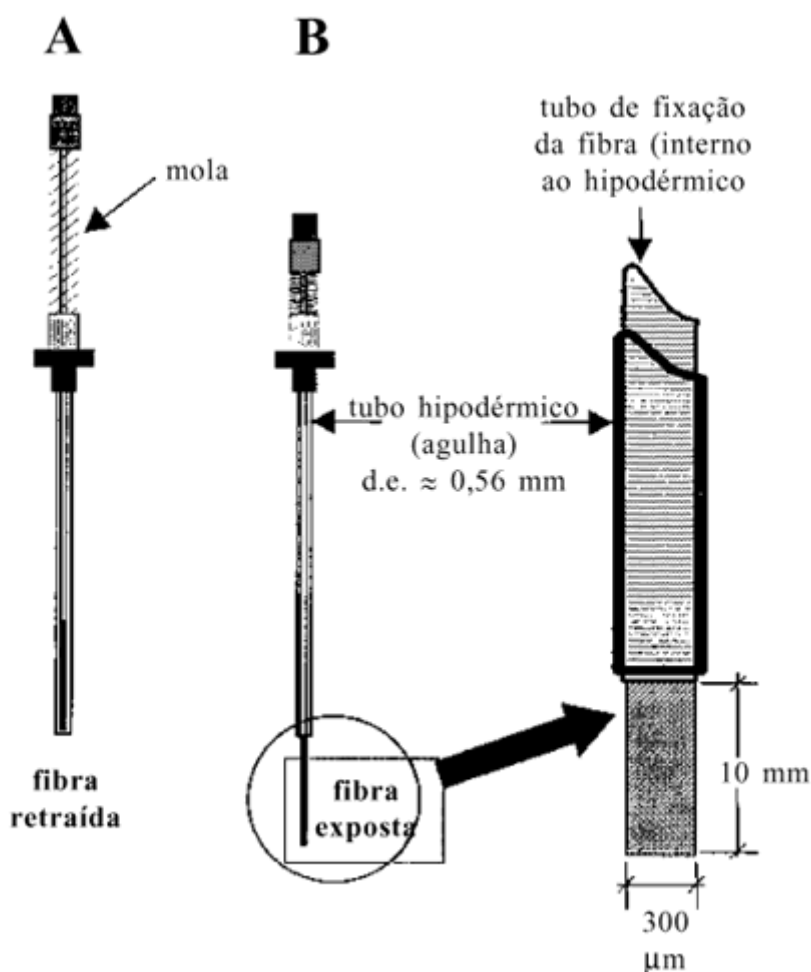


Figura 1.8 – Dispositivo da Fibra de SPME: (A) Posição com a fibra retraída na agulha (tubo hipodérmico de diâmetro externo 0,56 mm), (B) posição com a fibra exposta. No detalhe são mostradas as dimensões típicas da secção com recobrimento de 100 μm de espessura ^[15].

As espessuras dos recobrimentos, L_f , de fibras comerciais variam de 7 μm a 100 μm e os seus volumes de 0,03 μL a 0,7 μL. A extracção ocorre mergulhando-se a fibra na amostra em Headspace.

Numa extracção por SPME as moléculas do analito tem de se deslocar da matriz e penetrar na fibra e, para isto, resistências a transferências de massa devem ser vencidas, até que se estabeleça um equilíbrio de partição (ou de adsorção) do analito, entre a fibra e o meio que a envolve. Portanto, a teoria de SPME baseia-se na cinética de

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

transferência de massa entre fases e na termodinâmica que descreve o equilíbrio de partição do analito entre elas.

Em determinado momento, a fibra revestida é removida da amostra e inserida no cromatógrafo. A técnica de SPME foi desenvolvida entre 1989 e 1990 pelo Prof. Janusz Pawliszyn, da Universidade de Waterloo em Ontário (Canadá), para uso em Cromatografia Gasosa (GC), em análises de poluentes orgânicos voláteis e semivoláteis em águas. Desde então, foram publicados vários tratamentos teóricos que fundamentam a técnica e trabalhos sobre a aplicação da SPME em análises de amostras ambientais, de alimentos, forenses e botânicas, incluindo o uso do HPLC ^[15].

Na tabela 1.9 estão descritas as fibras de SPME e as suas características básicas.

Tabela 1.9 – Fibras de SPME para cromatografia gasosa disponíveis no mercado ^[15]

Tipo	Composição Química	Lf / ΔT°C μm	Aplicação sugerida
Não-polares	Polidimetilsiloxano (PDMS)	100; 200-270°C 30; 7 220-320°C	Basicamente para compostos apolares. É possível usar com polares.
Polares	Poliacrilato (PA)	85 220-310°C	Medianamente a altamente polares, como fenóis, pesticidas orgânicos fosforados.
	Carbowax/divinilbenzeno (CW-DVB)	65 200-260°C	Cetonas, álcoois. Voláteis de média a alta polaridade.
Bi-polares	PDMS-DVB	65 200-270°C	Voláteis e não voláteis de baixa a alta polaridade.
	Carboxen-PDMS	75 -----	Voláteis

1.13.3 - Cromatografia Gasosa

A cromatografia é uma técnica de separação e análise de misturas por interação dos seus componentes entre uma fase estacionária e uma fase móvel. Na cromatografia



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

gasosa, a amostra é injectada e arrastada por um gás de arraste (fase móvel) através da coluna que contém a fase estacionária, onde ocorre a separação da mistura. As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas na fase móvel e passam por um detector que gera um sinal eléctrico proporcional à quantidade de material separado. A fase móvel, neste caso o gás de arraste, deve apresentar algumas características como, ser quimicamente inerte (não interagir nem com a amostra, nem com a fase estacionária), ser puro (isento de impurezas que possam contaminar a amostra ou gerar ruído no sinal) e ser compatível com o detector. Exemplos do gás de arraste são o hélio, o azoto e o hidrogénio ^[16].

A injeção da amostra deve ser instantânea de modo a evitar a diminuição da eficiência da coluna e a temperatura do injector deve estar 50°C acima da temperatura de ebulição do componente menos volátil. A ponta da agulha da micro seringa é introduzida no início da coluna e a amostra injectada é instantaneamente vaporizada sendo forçada pelo gás de arraste a fluir pela coluna ^[16,17].

A fase estacionária deve apresentar características próximas dos solutos que vão ser separados, ter selectividade, ser quimicamente inerte relativamente à amostra, ter volatilidade baixa (ponto de ebulição 200°C acima da temperatura a utilizar), ter estabilidade térmica, ser pouco viscosa e pura ^[16].

O detector é o dispositivo que indica e quantifica os componentes separados pela coluna, examinando continuamente o material e gerando um sinal na passagem de substâncias que não sejam o gás de arraste. Este deve ter uma resposta rápida e linear, ser altamente sensível, ter boa estabilidade durante grandes intervalos de tempo e responder a uma grande variedade de compostos ^[16,17].

1.13.3.1 - Cromatografia Gasosa com amostras em Headspace (HS-GC)

A Cromatografia Gasosa com amostras em Headspace é uma técnica apropriada para analisar amostras sólidas líquidas e gasosas de compostos voláteis e semi-voláteis. Existem duas técnicas muito utilizadas : O Headspace dinâmico e o Headspace estático,



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

esta última usa uma amostra que é aquecida num frasco selado e os gases são removidos do frasco para análise através de uma seringa de Headspace.

O Headspace estático é a escolha ideal para compostos voláteis, tais como solventes residuais ou aditivos de baixo peso molecular. Esta é uma técnica clássica e bem conhecida utilizada em vários campos tais como o farmacêutico ou o toxicológico. Outra aplicação comum é a análise industrial de monómeros em polímeros e plásticos, compostos de sabor em produtos de bebidas e de comida, e fragrâncias em perfumes e cosméticos^[18].

As aplicações do HS-GC às investigações forenses foram revistas por Cole em 1998^[19]

1.13.3.2 - Cromatografia Gasosa-Espectrometria de massas (GC-MS)

A cromatografia gasosa-espectrometria de massas (GC-MS) foi uma das primeiras técnicas associadas e é, até hoje, uma das técnicas analíticas mais utilizadas. Os primeiros aparelhos enfrentaram as dificuldades de conciliar as exigências diferentes das duas técnicas. A espectrometria de massas conjuga alto vácuo e altas voltagens com a manipulação de uma quantidade pequena de amostra de uma só vez, enquanto a cromatografia gasosa opera à pressão atmosférica em modo contínuo. Interfaces complexas entre as duas partes da aparelhagem tiveram de ser desenvolvidas. Nos sistemas modernos estes problemas foram praticamente resolvidos e sistemas associados muito eficientes podem ser encontrados na rotina do laboratório.

O primeiro ponto importante desta evolução ocorreu quando as colunas capilares de cromatografia gasosa entraram em uso generalizado. Estas colunas operam em fluxos da ordem de $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, em contraste com os fluxos de 30 a 80 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ típicos das colunas tradicionais. Em consequência, não era mais necessário usar um separador entre o cromatógrafo e o espectrómetro de massas para remover o gás de arrasto, e todo o eluente da coluna podia ser introduzido directamente na fonte de iões, permitindo o acoplamento directo entre os dois sistemas^[20].



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

1.13.4 - Espectrometria de Massas

A introdução directa de amostras nos espectrómetros de massas muito raramente leva a resultados que podem ser considerados quantitativos, mesmo se a amostra for “pura” com apenas um componente. Este resultado é consequência da alta sensibilidade da técnica e da eficiência de ionização. A grande utilidade da espectrometria de massas está na identificação de substâncias. Como, no entanto, o espectrómetro de massas está frequentemente associado a outra técnica, usualmente cromatografia gasosa ou HPLC, ele funciona como detector da frente cromatográfica. Nestas condições, pequenas quantidades, reproduzíveis, da amostra entram no espectrómetro de massas ao eluir da coluna e a análise quantitativa torna-se possível.

Nestas técnicas associadas, o analista tem a possibilidade de separar misturas complexas, identificar os componentes e quantificá-los numa única operação. Estas técnicas são cada vez mais utilizadas, mesmo na rotina dos laboratórios analíticos e são capazes de fornecer simultaneamente dados de muitos compostos, identificar cada composto e quantificá-los, o que não era possível há algumas décadas.

A espectrometria de massas é, essencialmente, uma técnica de ionização e fragmentação de moléculas que são, depois, separadas em fase gasosa para obter um espectro segundo a razão massa/carga dos fragmentos. Como a maior parte dos iões adquire carga unitária, o espectro selecciona, na prática, as massas, e em teoria, permite a identificação do composto original.

Além de fornecer os pesos atómicos e moleculares, a técnica dá informações estruturais e permite o estudo da cinética e do mecanismo de reacções, além da análise de misturas.

A espectrometria de massas pode ser feita com amostras inorgânicas, orgânicas e biológicas, que podem estar inicialmente em fase gasosa, líquida ou sólida, ou depositadas em superfícies. As primeiras experiências em espectrometria de massas foram feitas em 1910, por J. J. Thompson. O primeiro instrumento podia resolver iões cujas massas diferem de 1 parte em 15, hoje pode-se obter resoluções da ordem de 125000. Entre 1919 e 1920, F. W. Aston introduziu o uso da focalização electrostática e



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

magnética, ainda hoje em uso, que aumentou a resolução para 1 parte em 100 e permitiu a determinação da composição isotópica de muitos elementos.

Aston propôs o termo “espectro de massas” para descrever o gráfico massa/carga contra intensidade ^[20].

1.13.4.1 - Sistemas associados

Os métodos cromatográficos são os mais utilizados na técnica associada do MS. O GC-MS, HPLC-MS e SFC-MS. Além destas técnicas de separação, outros métodos podem ser utilizados e a electroforese capilar-espectrometria de massas (CE-MS) é muito promissora. As técnicas de MS-MS, ou espectrometria de massas em sequência também foram incluídas nesta secção porque em muitos aspectos elas são melhores do que a cromatografia convencional para a análise de misturas. O uso de espectrómetros de massas como detectores em métodos cromatográficos não somente permite a identificação dos compostos quando eles eluem da coluna, uma enorme vantagem, mas também, o uso de técnicas específicas da MS, como a monitorização de um único ião (SIM), que permite o aumento da sensibilidade dos detectores convencionais ^[20].

1.14 - Análise qualitativa e quantitativa

Qualitativamente, os picos do cromatograma são identificados através do tempo de retenção, comparando com os tempos de retenção de padrões conhecidos. O tempo de retenção é definido como o tempo decorrido entre a injeção da amostra e o máximo do pico cromatográfico. Quantitativamente, o princípio básico em cromatografia gás-líquido é que a área dos picos registada no cromatograma é proporcional à massa do composto injectado. Usando o método do padrão interno, que consiste na adição de uma quantidade conhecida de um composto separável dos componentes da amostra a ser injectada, permite determinar a massa dos compostos da amostra, sabendo a área dos picos e os factores de resposta dos vários compostos. O factor de resposta de cada composto é calculado relacionando o aumento da área dos picos com o aumento da massa do composto, sendo o factor de resposta o declive dessa recta ^[21].



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

1.15 - Solventes

A Heroína contém um grande número de subprodutos provenientes do processo de extração. São esses subprodutos que se tentou usar como comparação de amostras de Heroína [19].

Além dos precursores químicos, os solventes estão presentes em reacções sintéticas e subsequentes níveis de purificação da Heroína. É possível detectar resíduos de solventes desses níveis de purificação e os resultados obtidos têm sido utilizados para complementar outros estudos comparativos, incluindo TLC, GC-MS e HPLC [22].

A Heroína também se pode apresentar sobre a forma de sal. Os sais são preparados adicionando ácido clorídrico. O processo geralmente resulta de numa rápida precipitação, aparecendo matrizes de cristais contendo quantidades significativas de solventes. Esses solventes residuais podem ser sujeitos a rigorosas análises qualitativas e quantitativas.

As análises qualitativas fornecem meios monitorizando as tendências das ruas, esta informação é importante para determinar quais os solventes que devem ser alvo de controlo. As análises quantitativas permitem a diferenciação de solventes primários dos solventes provenientes das impurezas presentes nas reacções de misturas.

A identificação de solventes residuais na Heroína foi inicialmente executada utilizando espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR), cromatografia gasosa-espectroscopia de massa (GC-MS) e Headspace estático-cromatografia gasosa-espectroscopia de massa (SHS-GC-MS). Contudo, estes procedimentos são focados apenas para análises qualitativas.

A fim de executar análises simultâneas qualitativas e quantitativas, foi desenvolvida uma nova metodologia utilizando SHS-GC-MS. A separação e concentração de solventes residuais da matriz de drogas foi realizado por Headspace estático. Esta técnica de pré concentração foi desenvolvida para se poder realizar a automatização. A Heroína em forma de sal (HCl) é completamente solubilizada numa solução aquosa de sulfato de sódio 22% dentro de um frasco de Headspace fechado, libertando desse modo todos os solventes [23]



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Na tabela 1.10 estão apresentados alguns solventes encontrados na Heroína HCl.

Tabela 1.10 - Solventes frequentemente encontrados em amostras ilícitas de Heroína HCl, apresentados por ordem decrescente de composição ^[23].

Heroína HCl (% de amostras)
Acetato de Etilo (81%)
Acetona (57%)
Éter de Etilo (34%)
EtilMetilCetona (25%)
Tolueno (25%)
Xilenos (19%)
Etanol (10%)
Isopropanol (5%)
Hexanos (3%)
MetilAcetato (3%)

Neste trabalho estudou-se vários métodos para tentar encontrar solventes residuais presentes nas amostras de Heroína.

1.16 - As rotas do Narcotráfico

As rotas do tráfico de droga cruzam todo o mundo, sendo cada vez mais difícil distinguir quais os países produtores e os consumidores, já que a criação de drogas sintéticas – produzidas em países da Europa, nomeadamente na Holanda – veio trazer um novo enquadramento.

O mercado mundial de estupefacientes, que abrange mais de 200 milhões de pessoas, tornou-se superior ao da indústria automóvel, e o Departamento de Estado dos Estados Unidos, tendo por base o Programa das Nações Unidas para o Controlo Internacional da Droga (PNUCID), já concluiu que 50 por cento da actividade mundial do crime



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

organizado está ligada ao tráfico, que atinge um valor estimado em 400 mil milhões de dólares ^[24]. As redes que controlam os «negócios» têm características que permitem adaptações ao mercado, com ligações a actividades lícitas que facilitam a «lavagem» do dinheiro «sujo».

Divulgado no início deste ano, o relatório do PNUCID adianta, num cálculo que considera «prudente», que «o ganho dos agricultores nos países em vias de desenvolvimento representa um por cento do montante gasto pelos toxicodependentes dos países desenvolvidos para o seu consumo». Este organismo adianta ser «impossível» calcular com exactidão os lucros do tráfico mundial e refere que os maiores mercados de consumo são a Europa e os Estados Unidos, que gastam cerca de 48 mil milhões de dólares em cocaína e 32 mil milhões de dólares em Heroína. No entanto, em 2001, o rendimento das colheitas ilícitas nas plantações de papoila para extracção de ópio e cocaína não ultrapassava os mil milhões de dólares.

A grande criminalidade organizada em torno do tráfico, que movimenta montantes incalculáveis e de que só uma pequena percentagem é conhecida, congrega chineses, libaneses, nigerianos, paquistaneses, russos, turcos, italianos. O negócio gera grande instabilidade social em todos os países envolvidos, mas pode considerar-se particularmente grave o caso da Rússia, onde os cidadãos aprenderam a traficar Heroína com os afegãos, tendo conseguido redes e contactos que têm hoje o «estatuto» de uma das maiores organizações criminosas do mundo.

Entre as principais redes mundiais importa referir as minorias étnicas caucasianas, que as usam para levar a Heroína originária do Sueste asiático para a Rússia, os países Bálticos e a Europa ocidental, através da Ásia central. A droga oriunda da Ásia do Sul também chega à Rússia pela Ásia central, sendo depois encaminhada através da Polónia para os consumidores russos e europeus. A Europa ocidental recebe droga vinda da Ucrânia. Uma boa parte da Heroína consumida na Europa e nos Estados Unidos é produzida no Sueste asiático ^[24].



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

1.16.1 - A plataforma turca

Antes da década de 90, os Balcãs eram o caminho mais utilizado na ligação da Europa ao Oriente. Mas métodos novos e mais sofisticados procuram, cada vez mais, enganar as autoridades, confrontadas com dificuldades acrescidas no combate – que muitos consideram perdido – a um flagelo que atravessa o mundo e todas as classes sociais. Assim, hoje os clãs turcos lideram os caminhos da Heroína e de outros produtos provenientes da Ásia e Médio Oriente.

A Turquia tornou-se uma plataforma para todo o continente, com o produto a entrar depois nos diversos caminhos da que usava chamar-se «rota dos Balcãs». Aliás a «tradição» de droga deste país não é recente, já que até aos anos 60 era um grande produtor de ópio, década em que a Organização do Tratado do Atlântico Norte (NATO) pressionou, por força de tratados militares, o abandono do cultivo de opiáceos. Contudo, as rotas comerciais mantiveram-se e as ligações religiosas a países produtores, nomeadamente o Afeganistão e o Paquistão, e à Bósnia-Herzegovina, como local de passagem, aliados à sua posição geográfica, permitiram que se transformasse num imenso corredor da Heroína vinda do Sudoeste asiático para a Europa. Do mesmo modo, as drogas sintéticas da Polónia, Rússia e Ásia central encontraram caminho para a Áustria, Suíça e Itália, onde, segundo o Observatório Geopolítico da Droga, são entregues a emigrantes, que as distribuem pelo resto da Europa.

1.16.2 - A rota dos Balcãs

Cerca de 80 por cento da Heroína que entra na Europa, segundo o organismo norte-americano de combate à droga (Drug Enforcement Agency), utiliza a rota dos Balcãs, dominada pelas máfias turcas, que recorrem aos imigrantes espalhados pelas principais cidades da União Europeia, um mercado de livre circulação de pessoas e bens, altamente favorável ao crime organizado. Por outro lado, as máfias têm ligações entre si e, enquanto as sicilianas promovem o abastecimento do mercado americano, as kosovares, aliadas às da Córsega, controlam a França e o Canadá. Na Inglaterra, cerca de 90 por cento do tráfico de Heroína é gerido pelos turcos, que também lideram os mercados belga e holandês (com 85 por cento do produto) e o alemão (com 80).



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Os turcos perderam já algum terreno para os albaneses da ex-Jugoslávia, mas isso não os impediu de estenderem os seus tentáculos ao negócio da cocaína, do haxixe e do *ecstasy*, com o conseqüente branqueamento de capitais e a criação de redes de emigração clandestinas. As guerras contínuas nos Balcãs e o imenso poderio económico conferido pelo tráfico de droga permitiram-lhes ainda o controlo da venda ilegal de armamento. Os albaneses controlam já o «negócio» na Áustria, criando corredores para a Alemanha, a Suécia e a Dinamarca. Recorde-se que há cerca de dois anos as autoridades suíças alertavam para a existência de grupos de albaneses do Kosovo que comercializavam droga para a compra de armas no mercado de Berna.

Utilizando a antiga «rota da seda» adaptada ao tráfico de droga, os países da Ásia central viram a sua importância crescer no que toca à Heroína, à *cannabis* e a outros produtos químicos, subsistindo a hipótese de se tornarem nos maiores fornecedores da Rússia e União Europeia. No momento, ainda muita droga passa pelo Paquistão, seguindo, por mar, para a Alemanha, Bélgica e Holanda. O Paquistão tem ainda ligações aéreas com o Cazaquistão, Quirguistão, Turquemenistão e Uzbequistão. Alguns destes países fazem fronteira com o Afeganistão, mas o acidentado do terreno dificulta a vida dos traficantes, ávidos de fazer dinheiro que permita o reabastecimento de armas ^[24].

1.16.3 - Cultivos Ilegais de Ópio

Na tabela 1.11 está representado um resumo dos países produtores de Ópio incluídos nas rotas acima referidas e a quantidade de hectares ocupados por esta produção.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Tabela 1.11 – Hectares ocupados pela produção de Ópio nos principais países ^[25].

País	Hectares
Afeganistão	41.720
Paquistão	3.030
TOTAL Sudoeste Ásia	44.750
Birmânia	130.300
Laos	26.100
Tailândia	1.350
TOTAL Sudeste Ásia	157.750
Colômbia	6.100
México	5.500
Vietname	3.000
TOTAL Outros	14.600
TOTAL ÓPIO	217.100

1.17 - Tratamento Estatístico

Para uma população ou uma amostra, em estatística a média é a média aritmética de todos os valores. A média é uma medida da tendência central ou da posição ^[26].

O desvio padrão é uma medida de dispersão usada com a média. É a raiz quadrada positiva da variância e mede a variabilidade dos valores à volta da média. O valor mínimo do desvio padrão é 0 indicando que não há variabilidade, ou seja, que todos os valores são iguais à média. Uma vantagem do desvio padrão (em comparação à variância) é que expressa a dispersão nas mesmas unidades que os valores originais na amostra ou na população. Por exemplo, o desvio padrão de uma série de medidas da temperatura é medido em graus. Ao usar o desvio padrão de amostra para estimar o desvio padrão de população, o divisor (n-1) é usado tipicamente em vez de (n) para calcular a média. O uso de (n-1) reserva reduzir a polarização da estimativa.

A fórmula de cálculo do desvio padrão para os valores $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ de uma amostra é a seguinte:

$$\sqrt{\frac{(x_1 - \bar{X})^2 + (x_2 - \bar{X})^2 + \dots + (x_n - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

onde \bar{X} é a média da amostra

Equação (1)

Por convenção, usa-se a letra grega σ (sigma) para o desvio padrão da população e s para o desvio padrão da amostra ^[27].

O Desvio Padrão Relativo (RSD) é um exemplo de um erro relativo, isto é, um erro estimado dividido por uma estimativa do valor absoluto da quantidade medida e é calculado através da seguinte fórmula

$$\text{RSD} = 100\% \times (\text{desvio padrão} / \text{média})$$

Equação (2)



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Este parâmetro não é calculado pelo programa de estatística utilizado, logo vai ser sempre calculado através da fórmula no programa Excel ^[24].

Um histograma é um gráfico de uma série de dados, composto por uma série de retângulos. A largura destes retângulos é proporcional à escala dos valores numa classe. A altura dos retângulos é proporcional à frequência ou à frequência relativa dessa classe ^[26].

Uma matriz de correlação descreve a correlação entre variáveis de M e é uma matriz MxM simétrica quadrada. Os elementos diagonais (correlações das variáveis) são sempre igual a 1.00. Muitos métodos da análise estatística múltipla confiam numa matriz de correlação para os dados iniciais, por exemplo análise do componente principal, análise de factor, análise de trajecto.

Análise de conjunto (cluster analysis): Na análise múltipla, a análise de conjunto refere os métodos usados para se dividir mais precisamente os dados em grupos similares, ou, em grupos cujos membros são todos perto de um outro nas várias dimensões que estão a ser medidas. Na análise de conjunto, não se começa com alguma noção do a priori de características do grupo. A definição dos conjuntos emerge inteiramente da análise de conjuntos.

Análise de componente principal: A finalidade da análise de componente principal é derivar um pequeno número de combinações lineares (componentes principais) de um conjunto de variáveis que retenham tanto quanto possível da informação nas variáveis originais. Esta técnica é usada frequentemente quando há um grande número de variáveis, e se deseja reduzi-los a um número menor de combinações variáveis combinando variáveis similares (umas que contêm a mesma informação). Os componentes principais são combinações lineares de variáveis que retêm uma quantidade de informação máxima sobre as variáveis. O termo "quantidade máxima de informação" significa aqui o melhor ajuste do mínimo quadrado, ou seja, habilidade máxima de explicar a variação dos dados originais. Em termos técnicos, um componente principal para um conjunto de dado dimensionais de N, é uma combinação linear das variáveis originais com os coeficientes iguais aos componentes de um eigenvector (vector diferente de zero) da matriz da correlação ou de co-variância. Os



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

componentes principais são classificados geralmente por ordem descendente dos valor próprios - isto é o primeiro componente principal corresponde ao eigenvector com o valor próprio máximo [26].

1.18 - Função coseno

O método da função coseno é utilizado para comparar cromatogramas. Os cromatogramas podem ser assimilados a um vector com n componentes, esses n componentes correspondem às áreas dos picos.

Para o cromatograma X, atribui-se o vector A com os componentes A1, A2, An e para o cromatograma Y, atribui-se o vector B com os componentes B1, B2, Bn.

A similaridade entre os vectores A e B é descrita pelo ângulo resultante, calculando-se assim o coseno quadrado de θ . A seguinte equação é obtida e o valor da correlação é definido por esta equação.

$$C=100*[(A1B1)+(A2B2)+...+(anBn)]^2/[(A1^2+A2^2+...+An^2)(B1^2+B2^2+...+Bn^2)]$$

(Equação 3)

C é um número sem unidades, de auto normalização e de comprimento independente do vector e consequentemente do tamanho da amostra. C é então o valor de correlação.

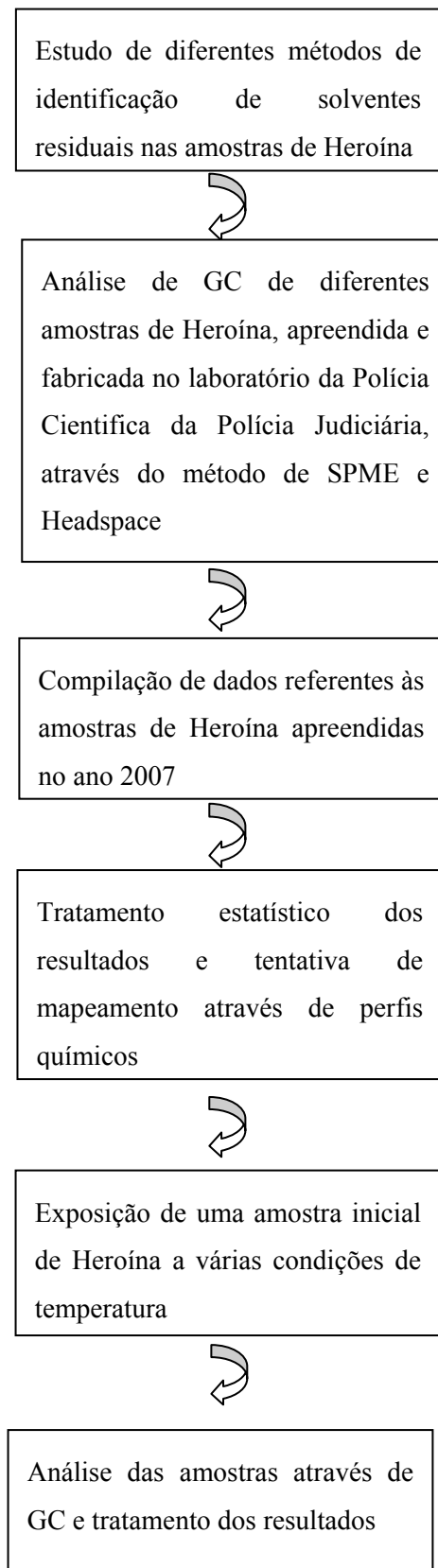


Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

1.19 – Objectivo

O presente trabalho experimental teve por objectivo a identificação de solventes residuais que possam estar presentes nas amostras de Heroína, devido ao seu processo de fabrico ou devido aos agentes de corte; o estudo comparativo das amostras de Heroína apreendidas no ano 2007 pretendendo-se mapear apreensões pelos perfis químicos; e por fim o estudo da degradação da Heroína através da exposição das amostras a várias condições de temperatura.

1.20 – Fluxograma do trabalho desenvolvido





2 - Parte II – Métodos

2.1 – Condições dos aparelhos utilizados

As injeções das amostras de Heroína foram realizadas em aparelhos de cromatografia gasosa (GC) da marca Agilent-68900 Series, O GC está equipado com um detector FID e duas colunas capilares. Uma coluna capilar HP-5MS, 5% fenil metil siloxano do modelo HP-19091S-433 com 30m de comprimento, 250µm de diâmetro e com um filme de espessura de 0,25µm. A outra coluna capilar HP-1 siloxano de metil do modelo HP-19091Z-112 com 25 m de comprimento, 320µm de diâmetro e com um filme de 0,52µm. O GC está também equipado com um detector espectrómetro de massa da marca Agilent-5973 e a coluna 1 tem a pressão de 103 Kpa e a coluna 2 tem a pressão de 62 Kpa.

Sempre que se utilizar este aparelho com o detector FID, será designado por GC-FID e quando se utilizar o aparelho com o detector de massa, será designado por GC-MS.

Foi também utilizado um aparelho de cromatografia gasosa da marca HP 6890 Series, equipado com um detector FID e uma coluna capilar HP-5, 5% de fenil metil siloxano do modelo HP19091J-413 de comprimento 30,0 m, diâmetro 320,00 nm e com um filme de 0,25 nm. O gás de arraste utilizado foi o hélio. Existem dois aparelhos com estas características, que são designados por GC-FID1 e GC-FID2 para a sua distinção.

A pressão da coluna nos GC-FID é de 15,00 Psi.

2.2 – Resultados das Análises de solventes residuais de amostras de Heroína através de SPME

2.2.1 - 1ª experiência ^[31]

2.2.1.1 – Preparação da amostra

Utilizou-se uma matriz de Paracetamol e Cafeína e adicionou-se Tolueno (50 ppm).



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

2.2.1.2 – Análise de solventes residuais através de SPME

Nesta experiência utilizou-se uma seringa de SPME da marca Supelco™ Sigma-Aldrichco, com uma fibra de Polidimetilasiloxano, PDMS, com 100 µm SPME Holder 57330-U Supelco™.

Inicialmente fez-se um branco, injectou-se a fibra no GC-FID sem ser exposta à amostra.

Colocou-se a amostra num frasco para SPME Agilent 2mL e isolou-se a tampa Agilent com um capper Hewlett Packard 11mm Seal. De seguida colocou-se na estufa a 85°C durante 2 horas. Injectou-se a seringa de SPME no frasco e deixou-se a fibra exposta durante 30 min e de seguida injectou-se a fibra no GC-FID.

Este método foi adaptado de Kuwayama K. et all (2006) variando o tempo de aquecimento da amostra, o tempo de exposição da fibra e as condições do cromatógrafo.

2.2.1.3 – Cromatografia Gasosa

Os solventes foram analisados por cromatografia gasosa usando o GC-FID com a coluna capilar HP-1 siloxano de metil do modelo HP-19091Z-112 com 25 m de comprimento, 320µm de diâmetro e com um filme de 0,52µm, usando hélio como gás de arraste, a uma velocidade média de 26 cm/s. A temperatura da coluna foi programada para uma temperatura inicial de 50°C durante 3 min, seguindo-se de um aumento a 5°C/min até 150°C, seguido de outro aumento de 25°C/min até 275°C, permanecendo assim durante 2 min. As temperaturas do detector e do injector foram 280°C, em modo splitless. Cada corrida tinha a duração de 30 min.

2.2.2 - 2ª experiência

2.2.2.1 – Preparação da amostra

Utilizou-se uma amostra de Heroína de rua apreendida.

2.2.2.2 – Análise de solventes residuais através de SPME

Colocou-se a amostra de Heroína num frasco para SPME Agilent 2 mL selado. De seguida aqueceu-se em banho de areia a 85°C durante 5 horas. Injectou-se a seringa de



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

SPME no frasco e deixou-se a fibra (PDMS 100 μ m) exposta durante 30 min. De seguida injectou-se no GC-FID.

2.2.2.3 – Cromatografia Gasosa

Os solventes foram analisados através do mesmo programa e nas mesmas condições que a experiência anterior.

2.2.3 - 3ª experiência

2.2.3.1 – Preparação da amostra

Utilizaram-se duas amostras de Heroína de “rua” apreendida.

2.2.3.2 – Análise de solventes residuais através de SPME

Colocou-se a primeira amostra de Heroína num frasco para SPME Agilent 2 mL selado. De seguida aqueceu-se em banho de areia a 85°C durante 1 hora. Injectou-se a seringa de SPME no frasco e deixou-se a fibra (PDMS 100 μ m) exposta durante 30 min. De seguida injectou-se no GC-MS.

Na segunda amostra utilizou-se o mesmo procedimento, com a excepção do tempo de exposição da fibra, que nesta amostra esteve exposta durante 2 horas.

2.2.3.3 – Cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massas (GC/MS).

Os solventes foram analisados por cromatografia gasosa usando o GC, acoplado ao espectrómetro de Massa (MS), GC-MS. A separação ocorre numa coluna capilar HP-5MS, 5% fenil metil siloxano do modelo HP-19091S-433 com 30m de comprimento, 250 μ m de diâmetro e com um filme de espessura de 0,25 μ m, usando hélio como gás de arraste, a uma velocidade média de 26 cm/s. A temperatura da coluna foi programada para uma temperatura inicial de 50°C durante 3 min, seguindo-se um aumento a 5°C/min até 150°C, seguido de outro aumento de 25°C/min até 275°C, permanecendo assim durante 2 min. As temperaturas do detector e do injector foram 280°C, em modo splitless. Cada corrida tinha a duração de 30 min.



2.3 - Análise de solventes residuais de amostras de Heroína em Headspace

2.3.1 - 4ª experiência

2.3.1.1 – Preparação da amostra

Utilizou-se uma amostra de Heroína apreendida com o peso de 234mg.

2.3.1.2 – Análise de solventes através Cromatografia Gasosa com amostras em Headspace

Colocou-se a amostra de Heroína num vial de 2mL, de seguida colocou-se um insert dentro do vial contendo 100 mg de carvão activado, fechou-se o frasco e aqueceu-se a 80°C durante 60 minutos, os solventes presentes na amostra foram eluidos do carvão activado através do solvente Pentanodictlorometano (50:50), e, por último injectou-se 1µL da solução no GC-MS. O método utilizado foi adaptado do método utilizado por J. Cartier et al ^[22], também referido pelo manual das Nações Unidas^[12]. As alterações efectuadas ao método descrito pela bibliografia foi a utilização de carvão activado em substituição de uma fita revestida por carvão activado (D-FLEX[®]), o solvente utilizado para lavar o carvão activado e as condições de operação do cromatógrafo devido a não existir nenhuma coluna do tamanho necessário disponível.

2.3.1.3 – Cromatografia Gasosa – Espectrometria de massas (GC-MS)

Os solventes foram analisados por cromatografia gasosa usando um cromatógrafo gasoso, equipado com um detector espectrómetro de massas MS. A separação ocorre numa coluna capilar HP-5MS, 5% de fenil metil siloxano do modelo HP-19091S-433 de comprimento 30,0 m, diâmetro 250 µm e com um filme de 0,25µm, usando hélio como gás de arraste. A temperatura da coluna foi programada para uma temperatura inicial de 35°C durante 14 min, seguindo-se um aumento de 5°C/min até 100°C, seguido de outro aumento de 7°C/min até aos 245°C, permanecendo assim durante 10 min. As temperaturas do detector e do injector foram 280°C, e a razão de “split” foi de 1:40. Cada corrida tinha a duração de 57,71 min.



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

2.3.2 - 5ª experiência ^[22]

2.3.2.1 – Preparação da amostra

Como substituto da Heroína utilizou-se uma matriz de Paracetamol e Cafeína e adicionaram-se solventes conhecidos à matriz com a finalidade de ter uma amostra conhecida e controlada. Os solventes utilizados foram o Acetato de Etilo e o Tolueno.

A primeira amostra foi constituída pela matriz e Acetato de Etilo e a segunda pela matriz e Tolueno.

Colocou-se o Carvão Activado na estufa a 60°C durante 24 horas para ficar mais activo, uma vez que o Carvão não era novo.

2.3.2.2 – Análise de solventes residuais de amostras de Heroína em Headspace

Colocou-se a amostra (250-300 mg), matriz e Acetato de etilo, num frasco de 1,8 mL com um insert com Carvão Activado e isolou-se. De seguida colocou-se a amostra na estufa durante 16h a 60°C. Quando o tempo na estufa terminou deixou-se arrefecer à temperatura ambiente. Lavou-se o Carvão Activado com 450 µL de Pentanodictlorometano, o solvente utilizado para a lavagem do Carvão activado de forma a eluir os solventes absorvidos pelo carvão e injectou-se 1 µL da solução. Repetiu-se o mesmo procedimento para a segunda amostra, com a matriz e Tolueno.

Anteriormente realizou-se dois brancos. Um com o solvente de lavagem (Pentano dictlorometano) e outro com o solvente de lavagem e carvão activado.

Injectou-se posteriormente Tolueno directamente na coluna para ver qual o seu Tempo de Retenção.

2.3.2.3– Cromatografia Gasosa

Os solventes foram analisados por cromatografia gasosa usando o GC-FID, equipado com uma coluna capilar HP-1 siloxano de metil do modelo HP-19091Z-112 (25 m × 320µm e com um filme de 0,52µm), usando hélio como gás de arraste, a uma velocidade média de 26 cm/s. A temperatura da coluna foi programada para uma temperatura inicial de 35°C



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

durante 14 min, seguindo-se de um aumento a 7°C/min até 210°C, permanecendo assim durante 3 min. As temperaturas do detector e do injector foram 280°C, e a razão de “split” foi de 1:40. Cada corrida tinha a duração de 42 min.

2.3.3 - 6ª experiência ^[22]

2.3.3.1 – Preparação da amostra

Preparou-se previamente uma amostra “falsa” de Heroína, com Paracetamol, Cafeína, Tolueno e Acetona em quantidades apresentadas nos cálculos. O peso total da amostra preparada foi de 0,100 g. Deixou-se ao ar durante 3 dias.

2.3.3.2 – Análise de solventes através de Cromatografia de fase Gasosa e “Headspace”

Colocou-se previamente o carvão na estufa durante 1 hora para aumentar a sua actividade. Colocou-se cerca de 0,030g da amostra num eppendorf especial, de seguida colocou-se um *insert* do mesmo material do eppendorf e com pequenos poros. Dentro do insert colocou-se o carvão activado de diâmetro maior que os poros do *insert* para que a absorção entre a amostra e o carvão seja mais eficiente. Colocou-se o eppendorf com a amostra e o carvão activado em banho de areia a 80°C durante 3h30 min.

Fez-se um branco com o carvão e o solvente de lavagem (Pentanodictlorometano).

Retirou-se a amostra do banho de areia e lavou-se o carvão com o Pentano dictlorometano num tubo de ensaio. Colocou-se o tubo de ensaio em ultra-sons durante uns minutos até o solvente ficar com cor turva. De seguida centrifugou-se durante 6 min a 4500 rpm.

Injectou-se a amostra no GC-FID.

No dia seguinte fez-se o mesmo procedimento a cerca de 0,030g da amostra inicial mas injectou-se no GC-MS.



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

2.3.3.3 – Cromatografia Gasosa

Os solventes foram analisados por cromatografia gasosa usando o GC-FID. A separação ocorre numa coluna capilar HP-1 siloxano de metil do modelo HP-19091Z-112 com 25 m de comprimento, 320 μ m de diâmetro e com um filme de 0,52 μ m, usando hélio como gás de arraste, a uma velocidade média de 26 cm/s. A temperatura da coluna foi programada para uma temperatura inicial de 35°C durante 14 min, seguindo-se de um aumento a 5°C/min até 100°C, seguido de outro aumento a 7°C/min até aos 245°C, permanecendo assim durante 10 min. As temperaturas do detector e do injector foram 280°C, e a razão de “split” foi de 1:40. Cada corrida tinha a duração de 57,71 min.

2.3.3.4 – Cromatografia Gasosa-Espectrometria de massa

Os solventes foram analisados por cromatografia gasosa usando o GC-MS. A separação ocorre numa coluna capilar HP-1 siloxano de metil do modelo HP-19091Z-112 com 25 m de comprimento, 320 μ m de diâmetro e com um filme de 0,52 μ m, usando hélio como gás de arraste, a uma velocidade média de 26 cm/s. A temperatura da coluna foi programada para uma temperatura inicial de 35°C durante 14 min, seguindo-se de um aumento a 5°C/min até 100°C, seguido de outro aumento de 7°C/min até 245°C, permanecendo assim durante 10 min. As temperaturas do detector e do injector foram 280°C, e a razão de “split” foi de 1:40. Cada corrida tinha a duração de 57,71 min.

2.4 – Injecção directa de solventes no GC-FID

2.4.1 - 7ª experiência

2.4.1.1 – Preparação da amostra

Preparou-se amostras com os solventes mais comuns encontrados nas amostras ilícitas de Heroína. Os solventes utilizados foram o Tolueno, Acetato de etilo, Diclorometano, Acetona, Metiletilcetona e Xileno.



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

2.4.1.2 – Análise de solventes através de injeção directa no Cromatógrafo de fase Gasosa.

Injectou-se directamente os solventes puros no GC-FID a fim de determinar os Tempos de Retenção.

2.4.1.3 – Cromatografia Gasosa

Os solventes foram analisados por cromatografia gasosa usando o GC-FID. A separação ocorre numa coluna capilar HP-1 siloxano de metil do modelo HP-19091Z-112 com 25 m de comprimento, 320µm de diâmetro e com um filme de 0,52µm, usando hélio como gás de arraste, a uma velocidade média de 26 cm/s. A temperatura da coluna foi programada para uma corrida em temperatura constante de 40°C. As temperaturas do detector e do injector foram 280°C, e a razão de “split” foi de 1:40. Cada corrida tinha a duração de 10 min.

2.5 - Estudo comparativo das amostras de Heroína apreendidas no ano de 2007 com mais de 10 g

2.5.1 - 8ª experiência

Através de dados fornecidos pela Polícia Judiciária obteve-se uma lista dos cromatogramas de 102 amostras de Heroína apreendidas no ano de 2007 com peso superior a 10 g.

Decidiu-se analisar através de tratamento estatístico 6 compostos presentes nas amostras de Heroína.

Através dos cromatogramas temos acesso às áreas dos picos do Piracetam, Paracetamol, Cafeína, Acetilcodeína, Monoacetilmorfina (MAM) e Diacetilmorfina (Heroína). A tabela XX presente no Anexo XX apresenta as áreas dos 6 compostos nas 102 amostras.



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

2.5.1.1 – Preparação da amostra

As amostras foram preparadas antes de serem injectadas no GC, 15 mg de amostra foram diluídos em 5 mL de Clorofórmio/Metanol (50:50).

As amostras a analisar são injectadas.

2.5.1.2 – Cromatografia Gasosa

As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa usando o GC-FID1 ou GC-FID2 e a injeção foi automática. A separação ocorre numa coluna capilar HP-5, 5% de fenil metil siloxano do modelo HP19091J-413 com 30 m de comprimento, 320 nm de diâmetro e com um filme de 0,25 nm, usando hélio como gás de arraste, a uma velocidade média de 26 cm/s. A temperatura da coluna foi programada para uma temperatura inicial de 150°C durante 1 min, seguindo-se de um aumento a 12°C/min até 270°C, permanecendo assim durante 8 min. A temperatura do detector é de 300°C e do injector de 280°C, e a razão de “split” foi de 1:40.

2.6 - Estudo da degradação de amostras de Heroína preparadas em laboratório.

2.6.1 - 9ª experiência

2.6.1.1 – Preparação da amostra

Preparou-se uma amostra de Heroína “adulterada” em laboratório a partir de 800 mg de Heroína branca de referência (quase pura) adicionando-se 1200 mg de uma mistura de Paracetamol + Cafeína. A amostra preparada tem o peso de 2 g com cerca de 30% de pureza, o similar a uma amostra de rua.

2.6.1.2 – Análise da degradação de amostras de Heroína preparada em laboratório

Dividiu-se a amostra em 4 lotes de 10 amostras cada um, colocando cada lote em condições diferentes para observar a degradação da Heroína a temperaturas diferentes.



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

O objectivo desta experiência foi tentar simular um transporte de Heroína por via terrestre, através da Rota das Balcãs. Esta rota atravessa zonas onde a temperatura varia desde cerca de 15°C negativos a temperaturas extremas de cerca de 80°C, tendo em conta que dentro de um camião as temperaturas são sempre mais elevadas que no exterior.

Separou-se assim o 1º lote de 10 amostras que foram colocadas num forno que descreve diariamente uma rampa que se inicia a 25°C durante 480 min, depois sobe a 0,5°C/min até aos 80°C e mantém-se a esta temperatura durante 360 min. Retirou-se uma amostra depois de cada escala de temperatura e analisou-se.

O 2º lote de amostras foi colocado à temperatura ambiente do laboratório, 22°C, analisando também todos os dias uma amostra.

O 3º lote de amostras foi colocado no frio, a uma temperatura constante de cerca de 15°C negativos, retirando todos os dias uma amostra para análise.

O 4º lote foi exposto às três condições acima referidas, de modo a ser exposto a todas as condições e simular assim uma rota de tráfico de Heroína. O 4º lote fez 4 escalas de temperatura elevada, retirando uma amostra para análise ao fim de cada escala, sendo de seguida transferido para a temperatura ambiente, 22°C, onde permaneceu 3 dias e onde também se retirou uma amostra para análise todos os dias. Foi depois transferido para a arca, onde ficou exposto à temperatura de 15°C negativos durante mais 3 dias, retirando também uma amostra para análise todos os dias.

Todas as amostras analisadas tinham o peso aproximado de 0,015 g e foram diluídas numa solução de 5 mL de Clorofórmio Metanol (50:50).

2.6.1.3 – Cromatografia Gasosa

As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa usando o GC-FID1 e a injeção foi automática. A separação ocorre numa coluna capilar HP-5, 5% de fenil metil siloxano do modelo HP19091J-413 com 30m de comprimento, 320nm de diâmetro e com um filme de 0,25nm, usando hélio como gás de arraste, a uma velocidade média de 26 cm/s. A temperatura da coluna foi programada para uma temperatura inicial de 150°C durante 1 min,



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

seguinte-se de um aumento a $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 270°C , permanecendo assim durante 8 min. A temperatura do detector é de 300°C e do injector de 280°C , e a razão de “split” foi de 1:40.

3 - Parte III – Resultados e Discussão

3.1 – Resultados das Análises de solventes residuais em amostras de Heroína através de SPME

3.1.1 - 1ª experiência

Através da análise do cromatograma da figura 3.1 referente à amostra de SPME da matriz de paracetamol + cafeína e tolueno observamos um pico, que podemos concluir que é de tolueno, apresentando um pico aos 2,30 min, pois no cromatograma da figura 3.2 relativo ao branco efectuado à fibra de SPME esse pico não se observa, o único pico presente é aos 2,09 min e refere-se a um marcador interno.

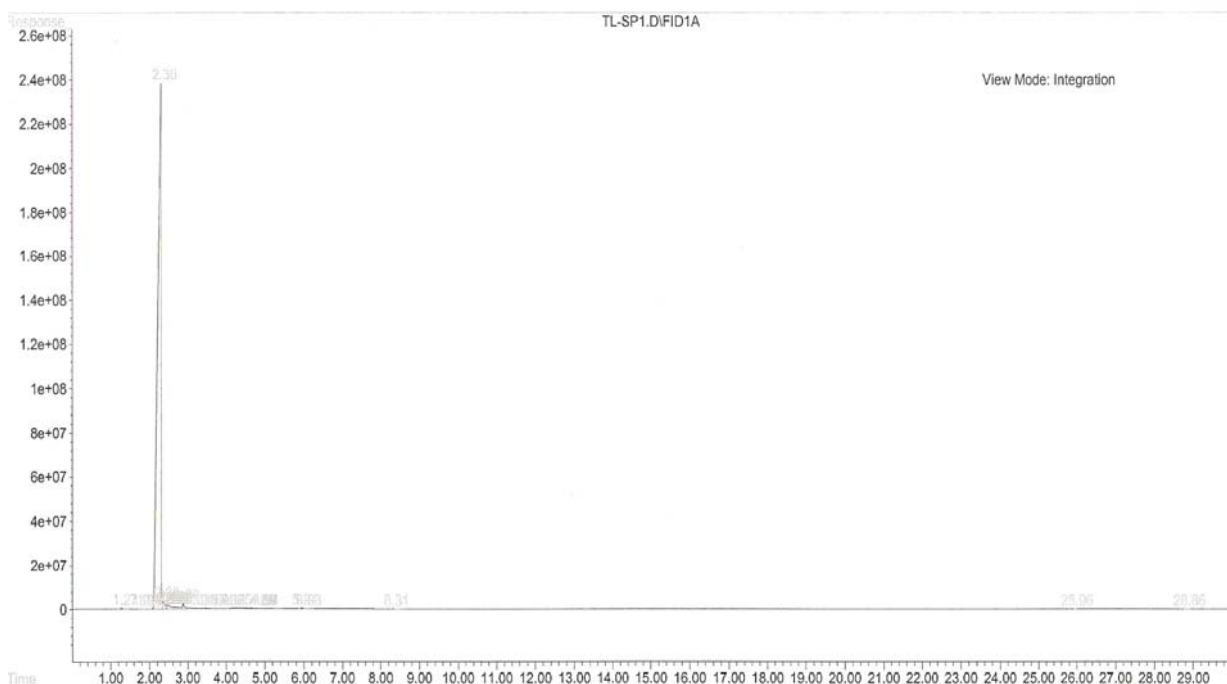


Figura 3.1 – Cromatograma da matriz + tolueno.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

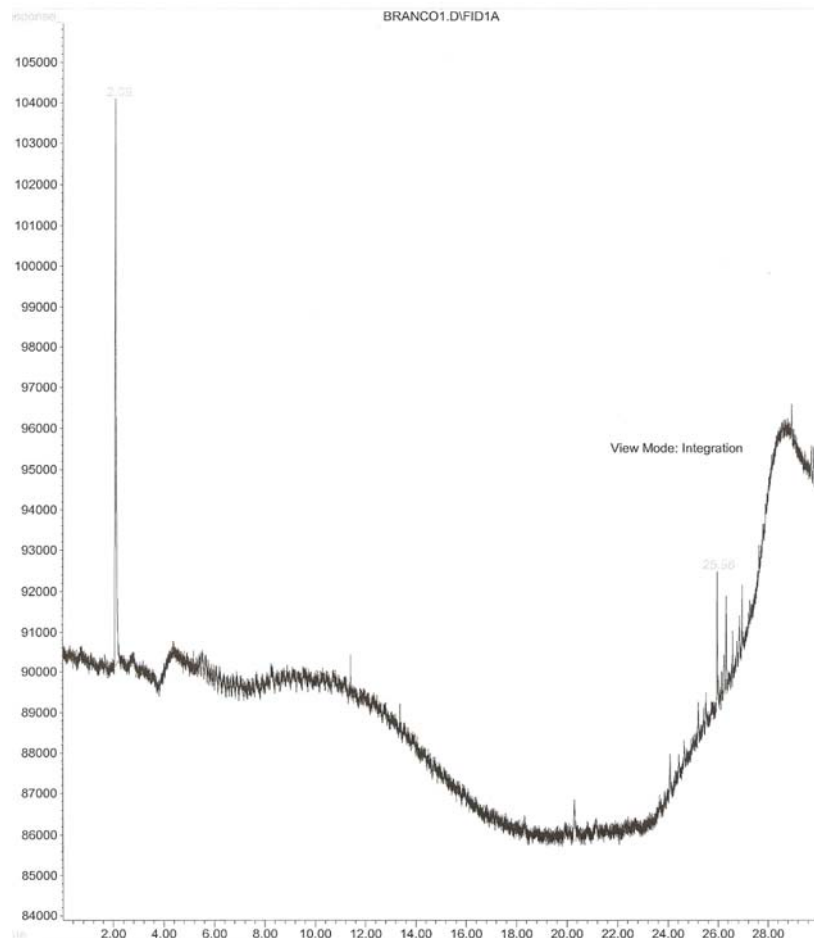


Figura 3.2 – Cromatograma do branco efectuado à fibra de SPME.

3.1.2 – 2^o experiência

Através da análise do cromatograma da figura 3.3 podemos observar vários picos a tempos de retenção não conhecidos nesta experiência, tendo que se confirmar quais os compostos pertencentes aos tempos de retenção observados através de análises no espectrómetro de massas.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

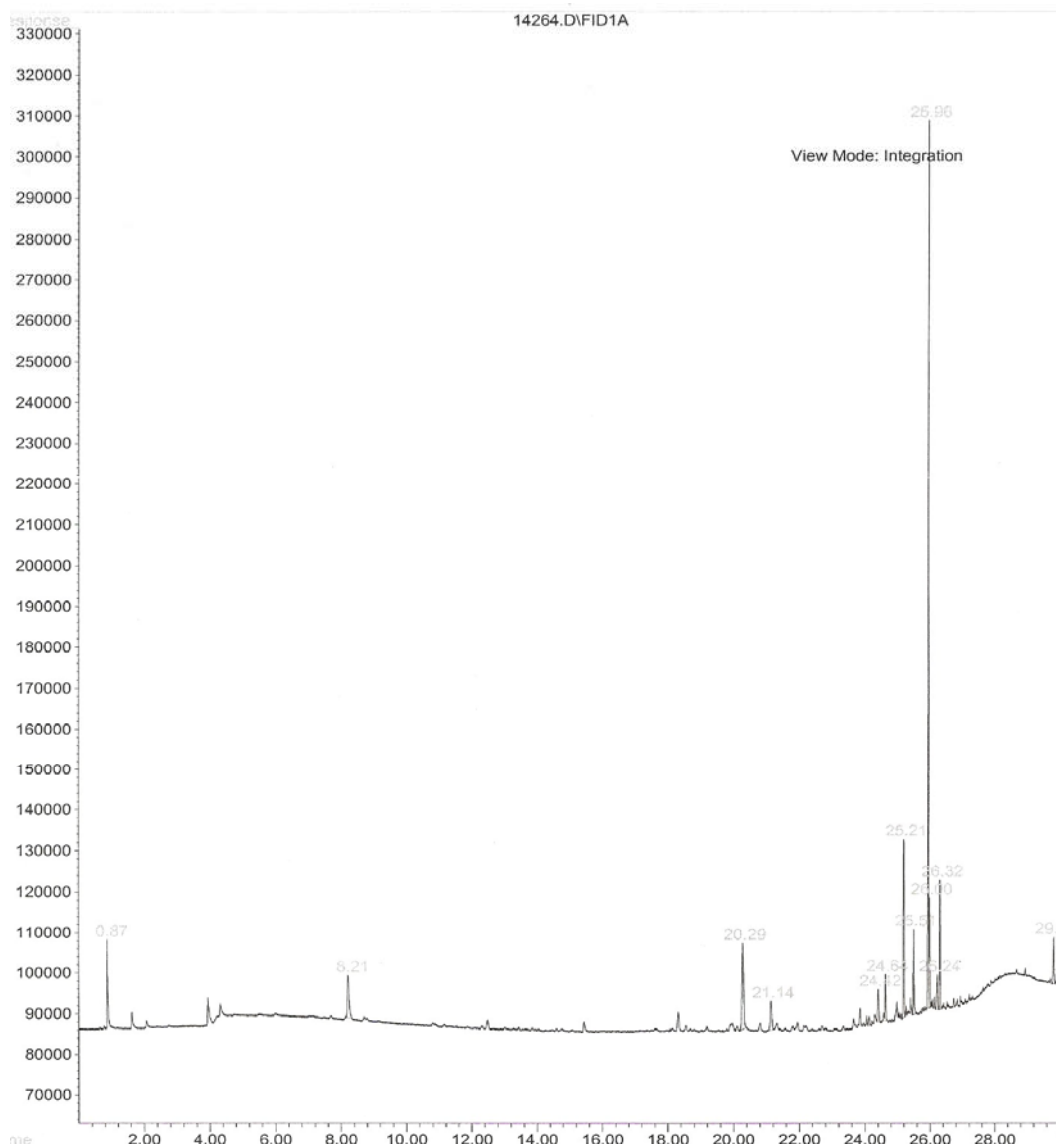


Figura 3.3 – Cromatograma da amostra de Heroína de rua apreendida.

3.1.3 – 3^o experiência

O cromatograma da figura 3.4 apresenta vários tempos de retenção e como a análise foi efectuada com um detector de massas, os espectros foram pesquisados na base de dados Wiley275.L onde obtivemos uma tabela de compostos presentes na amostra. Através da tabela da base de dados presente na figura 3.5, observamos que o Tolueno foi um dos solventes detectados, com um tempo de retenção de 2,60 min. Relativamente aos outros solventes detectados temos por exemplo com um tempo de retenção de 6,70 min o



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Butanal, com o tempo de retenção de 6,73 min o Etanal e com o tempo de retenção de 24,65 a Ciclopentanona.

Na segunda amostra, em que apenas diferiu o tempo de exposição da fibra, observou-se um resultado diferente, em que a amostra não tem muitos compostos em comum. O cromatograma está representado na figura 3.6. Resumidamente e analisando a base de dados na figura 3.7, o tolueno não está presente como na amostra anterior. Está presente, com o tempo de retenção de 9,40 min, o Pentanal, com 18,42 min o ciclohexasiloxano, e apenas existem dois compostos que se repetem nas duas amostras, que apresentam os tempos de retenção de 24,23 e 24,65 min.

Estes resultados não são os esperados relativamente à bibliografia ^[21], uma vez que apenas o Tolueno está referido como solvente encontrado em amostras de Heroína. Os resultados apresentados nos cromatogramas, à excepção do tolueno, devem ser da coluna utilizada, concluindo que o método utilizado de seringa de Headspace não é o mais correcto uma vez que a seringa não tem sensibilidade suficiente para detectar outros solventes, ou então a coluna utilizada no cromatógrafo não é a mais indicada. Poderia sugerir-se que noutra investigação, para detectar solventes residuais em amostras de Heroína de rua, se utilize uma coluna diferente, de dimensões maiores e mais indicada para detectar solventes. As colunas presentes nos cromatógrafos do Laboratório da Polícia Científica da Polícia Judiciária (LPC) não são especializadas em detectar solventes, uma vez que esta análise não se efectua nos testes diários do laboratório.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

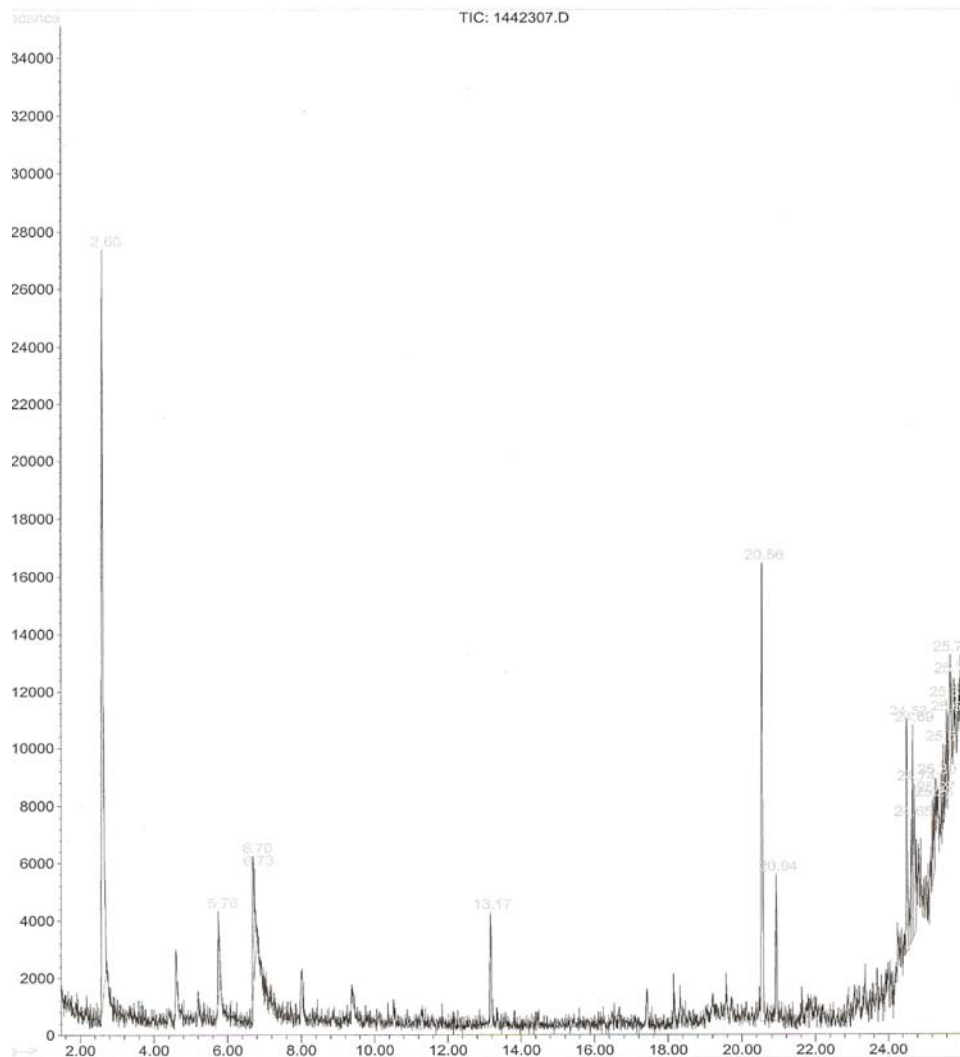


Figura 3.4 – Cromatograma de uma amostra de Heroína.



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
 Integration Events: Chemstation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	2.60	0.59	C:\DATABASE\WILEY275.L			
			Benzene, methyl- (CAS) \$\$ Toluene	4564	000108-88-3	91
			Benzene, methyl- (CAS) \$\$ Toluene	4557	000108-88-3	90
			Benzene, methyl- (CAS) \$\$ Toluene	4560	000108-88-3	90
2	5.75	0.05	C:\DATABASE\WILEY275.L			
			2-Propenenitrile, 3-chloro- (CAS)	3607	000871-29-4	4
			2-Propenenitrile, 3-chloro- (CAS)	3608	000871-29-4	4
			3-Pyrrolidinol (CAS) \$\$ 3-Hydroxyp	3662	040499-83-0	4
3	6.70	0.07	C:\DATABASE\WILEY275.L			
			N-HEXYL AMINE	7284	000000-00-0	7
			Butanal, 3-methyl- (CAS) \$\$ 3-Meth	3314	000590-86-3	7
			Butanal, 3-methyl- (CAS) \$\$ 3-Meth	3302	000590-86-3	5
4	6.73	0.06	C:\DATABASE\WILEY275.L			
			Hexanal (CAS) \$\$ n-Hexanal \$\$ Hexa	6641	000066-25-1	4
			Acetaldehyde (CAS) \$\$ Ethanal \$\$ A	196	000075-07-0	4
			2H-Pyran-2-one, tetrahydro-3,6-dim	19232	003720-22-7	4
5	13.17	0.07	C:\DATABASE\WILEY275.L			
			HEXA-4,5-DIENE CARBOXYLIC ACID \$\$	10455	072038-67-6	53
			2-Heptene, 3-methyl- \$\$ 3-Methyl-2	10983	003404-75-9	49
			2-Hexene, 3,5-dimethyl- \$\$ 2,4-Dim	11038	003404-79-3	40
6	20.56	0.27	C:\DATABASE\WILEY275.L			
			Junipene \$\$ 1,4-Methanoazulene, de	89309	000475-20-7	97
			Aromadendrene	89476	000489-39-4	90
			Valencene \$\$ Naphthalene, 1,2,3,5,	89392	004630-07-3	89
7	20.94	0.08	C:\DATABASE\WILEY275.L			
			(-)-Caryophyllene oxide \$\$ (-)-5-O	105975	001139-30-6	47
			CYCLOHEXANE, 1-CIS-2-TRANS-4-CIS-T	47631	002855-27-8	43
			Cyclohexane, 1,2,4-triethenyl- (CA	47633	002855-27-8	43
8	24.52	0.12	C:\DATABASE\WILEY275.L			
			2-Ethyl-1-dodecanol	100076	000000-00-0	12
			1-Hexadecene (CAS) \$\$ Cetene \$\$ 1-	110840	000629-73-2	12
			1-Azabicyclo[2.2.2]octan-3-one (CA	17210	003731-38-2	10
9	24.65	0.05	C:\DATABASE\WILEY275.L			
			Cyclopentanone, 3-methyl- (CAS) \$\$	5759	001757-42-2	9
			Cycloheptane (CAS)	6097	000291-64-5	9
			Cycloheptane (CAS)	6098	000291-64-5	9
1442307.D MS.M Tue Nov 27 17:02:15 2007						Page 1

Figura 3.5 – Base de dados Wiley275.L referente ao cromatograma da figura anterior.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

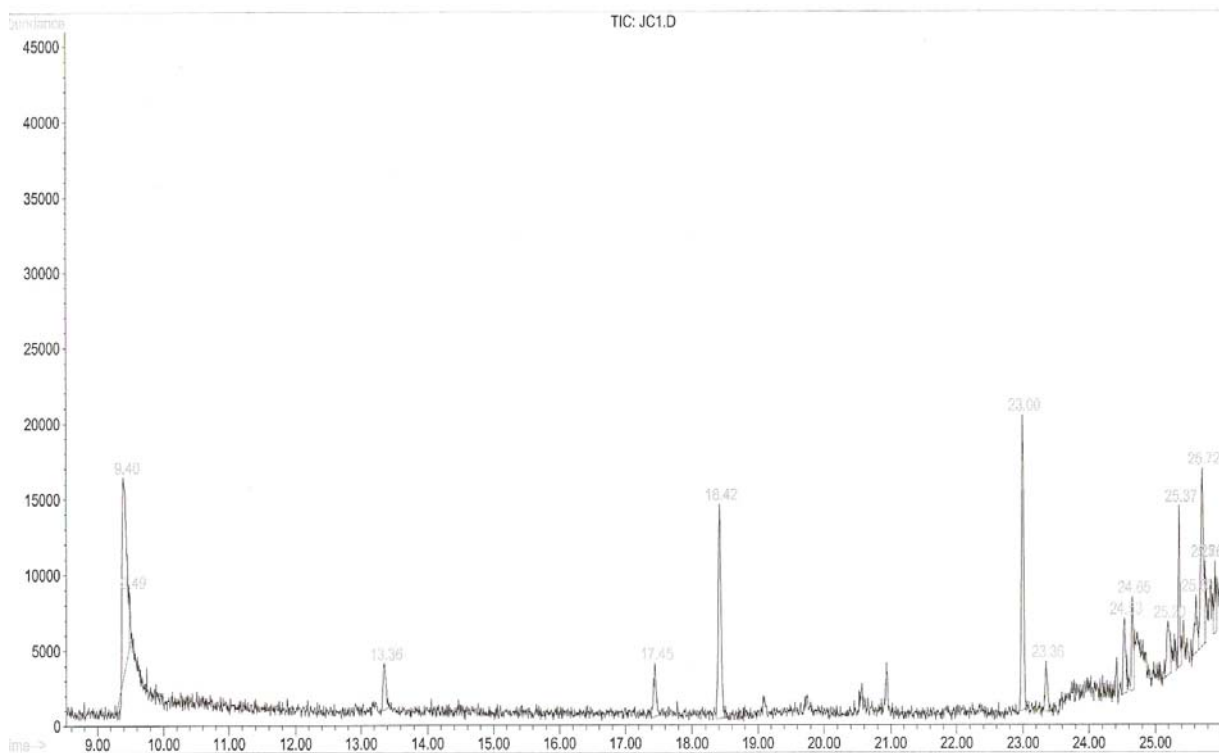
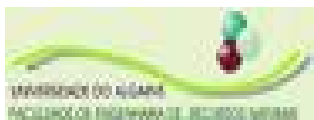


Figura 3.6 – Cromatograma de uma amostra de Heroína analisada por uma fibra de SPME.



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
Integration Events: Chemstation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	9.40	1.55	C:\DATABASE\WILEY275.L Butane, 2-propoxy- (CAS) \$\$ ETHER, Pentanal, 2-methyl- (CAS) \$\$ 2-Met Morpholine (CAS) \$\$ BASF 238 \$\$ Di	13551 6650 3663	061962-23-0 000123-15-9 000110-91-8	9 9 9
2	9.50	0.09	C:\DATABASE\WILEY275.L 1-Cyclohexyl pentanoate 5-Tetradecenoic acid, 14-hydroxy-, 1-Butanamine, N-methyl-N-nitroso-	69095 140826 12901	000000-00-0 069494-18-4 007068-83-9	23 10 7
3	13.35	0.26	C:\DATABASE\WILEY275.L 1-Methyl-4-nitro-5-phenylsulfonyli 3-Pyridazineacetonitrile, 6-chloro trans-1-Ethyl-3,4,6,7,12,12b-hexah	150325 151229 151728	080348-54-5 000000-00-0 132113-29-2	37 32 9
4	17.45	0.27	C:\DATABASE\WILEY275.L Camphane \$\$ Bicyclo[2.2.1]heptane, Camphane \$\$ Bicyclo[2.2.1]heptane, Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trime	26815 26814 26829	000464-15-3 000464-15-3 000554-59-6	90 86 78
5	18.42	1.13	C:\DATABASE\WILEY275.L Cyclohexasiloxane, dodecamethyl- (Acetic acid, [bis(trimethylsilyl) Acetic acid, [bis(trimethylsilyl)	248659 214382 214383	000540-97-6 053044-27-2 053044-27-2	43 40 40
6	23.00	1.29	C:\DATABASE\WILEY275.L TETRADECAMETHYLCYCLOHEPTASILOXANE TETRADECAMETHYLCYCLOHEPTASILOXANE 1,1,1,3,5,7,9,9,9-Nonamethylpentas	261810 261811 206538	000107-50-6 000107-50-6 084409-41-6	91 43 38
7	23.35	0.22	C:\DATABASE\WILEY275.L 5,6(7),8-trimethyl-7(6)-chloroisoq 6-methoxy-1H-indole-3-acetic acid beta-(N-methoxy-N-ethoxyamino)-iso	90100 90072 89950	127459-41-0 103986-22-7 070569-72-1	36 9 9
8	24.53	0.32	C:\DATABASE\WILEY275.L 1-(3'-butenyl)-1,2-epoxycyclopenta 4-hydroxytetradec-2-ynal \$\$ 2-Tetr (5-Ethyl-cyclopent-1-enyl)-methano	26582 110528 18100	119681-01-5 115221-57-3 000000-00-0	38 23 17
9	24.65	0.30	C:\DATABASE\WILEY275.L TETRAHYDRO-2-(TETRAHYDRO-3-FURFURY Butanoic acid, 2-butoxy-1-methyl-2 Furan, 2-butyltetrahydro- (CAS) \$\$	29544 101132 19641	000000-00-0 007492-70-8 001004-29-1	42 36 28

Figura 3.7 – Base de dados Wiley275.L relativo à amostra da figura anterior.

3.2 - Resultados das análises de solventes residuais de amostras de Heroína em Headspace

3.2.1- 4ª experiência

Através da análise do cromatograma presente na figura 3.8 podemos observar que não se obteve resultados em relação aos solventes procurados, pois como se pode confirmar através da base de dados Wiley275.L, fornecida pelo aparelho de MS também presente na figura 3.9, os picos obtidos correspondem a picos produzidos pela coluna utilizada. Tentou-se por isso otimizar o método utilizado de modo a obter resultados mais significativos.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

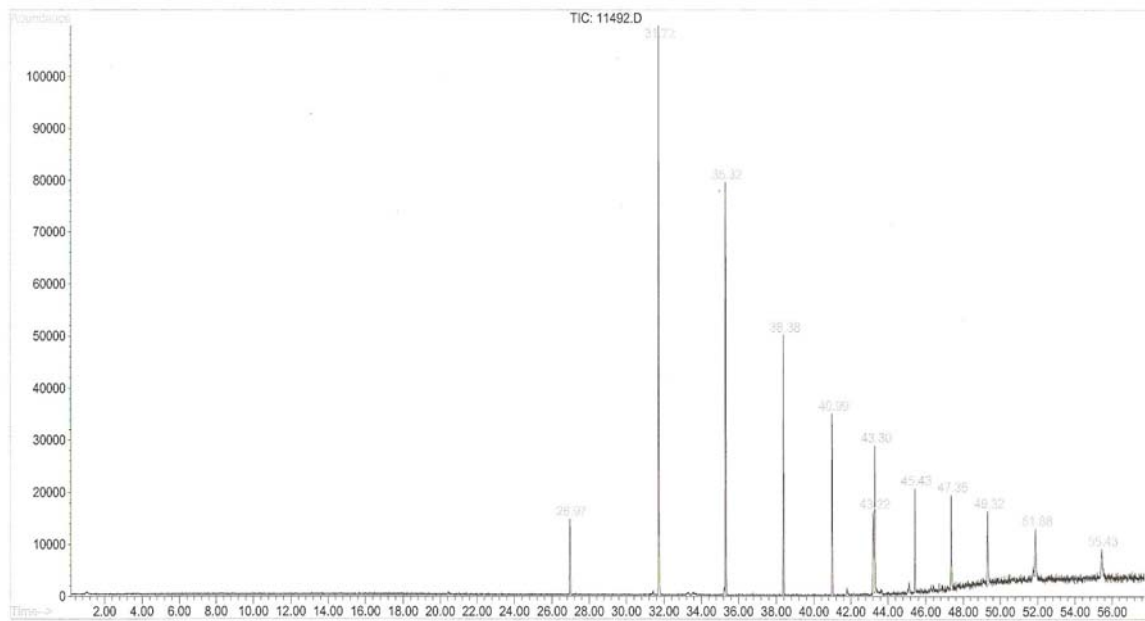


Figura 3.8 – Cromatograma de uma amostra de Heroína por Headspace.



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Information from Data File:

File: C:\HPCHEM\1\DATA\11492.D
 Operator: Joana Cunha
 Date Acquired: 2 Nov 07 15:55
 Method File: MS
 Sample Name: head space heroína
 Misc Info:
 Vial Number: 1

Search Libraries: C:\DATABASE\WILEY275.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
 Integration Events: Chemstation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	26.97	4.05	C:\DATABASE\WILEY275.L Cyclopentasiloxane, decamethyl- (C Cyclopentasiloxane, decamethyl- (C Cyclopentasiloxane, decamethyl- (C	221486 221485 221487	000541-02-6 000541-02-6 000541-02-6	83 83 72
2	31.72	25.59	C:\DATABASE\WILEY275.L Cyclohexasiloxane, dodecamethyl- (C Cyclohexasiloxane, dodecamethyl- (C 2,4-di(trimethylsiloxy)-6,7-(methyl	248659 248658 221163	000540-97-6 000540-97-6 000000-00-0	91 87 49
3	35.32	17.19	C:\DATABASE\WILEY275.L TETRADECAMETHYLCYCLOHEPTASILOXANE EICOSAMETHYLCYCLODECASILOXANE Cyclotetrasiloxane, octamethyl- (C	261810 273574 174365	000107-50-6 018772-36-6 000556-67-2	93 25 22
4	38.38	11.32	C:\DATABASE\WILEY275.L 1,3,5,7-Tetraethyl-1-ethylbutoxy Silane, [[4-[1,2-bis(trimethylsilyl Trimethylsilyl 3,4-dihydroxymandel	248081 251985 254876	073420-30-1 056114-62-6 000000-00-0	43 38 38
5	40.99	7.48	C:\DATABASE\WILEY275.L OCTADECAMETHYLCYCLONONASILOXANE \$\$ bis(trimethylsilyl)-oxazepam BISTRIMETHYLSILYL N-ACETYL EICOSAS	271657 244986 261044	000556-71-8 000000-00-0 000000-00-0	47 43 32
6	43.21	6.22	C:\DATABASE\WILEY275.L 1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl	202251 202249 181424	000085-69-8 000084-78-6 000084-64-0	78 78 78
7	43.31	7.02	C:\DATABASE\WILEY275.L EICOSAMETHYLCYCLODECASILOXANE TETRADECAMETHYLCYCLOHEPTASILOXANE 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15	273574 261811 267298	018772-36-6 000107-50-6 000000-00-0	80 49 38
8	45.42	4.48	C:\DATABASE\WILEY275.L TETRACOSAMETHYLCYCLODODECASILOXANE BISTRIMETHYLSILYL N-ACETYL EICOSAS Benzoic acid, 2,4-bis(trimethylsilyl	275053 261044 221598	018919-94-3 000000-00-0 010586-16-0	80 64 43
9	47.35	5.17	C:\DATABASE\WILEY275.L TETRACOSAMETHYLCYCLODODECASILOXANE BISTRIMETHYLSILYL N-ACETYL EICOSAS Benzoic acid, 2,5-bis(trimethylsilyl	275053 261044 221603	018919-94-3 000000-00-0 003618-20-0	62 42 38
10	49.32	5.29	C:\DATABASE\WILEY275.L			

Figura 3.9 – Resultado da base de dados Wiley275.L referente ao cromatograma anterior.

3.2.2 – 5ª Experiência

Ao efectuar a análise relativa à amostra com acetato de etilo não se obteve qualquer resultado positivo, pois ao observar o cromatograma da figura 3.10, que se refere ao branco efectuado com Pentanodictlorometano e carvão activado, vê-se que o cromatograma apresenta muitos picos provenientes do carvão activado, pois o cromatograma do branco apenas com Pentanodictlorometano, apresentado na figura 3.11, e este apenas apresenta picos no início da corrida, dos 0 aos 2 minutos, e no fim da corrida, dos 36 aos 40 minutos. Concluiu-se então que o carvão activado utilizado estaria deteriorado. Os cromatogramas da amostra com o solvente acetato de etilo presente na figura 3.12 e do branco efectuado com o carvão activado e o Pentanodictlorometano são muito parecidos não se conseguindo identificar o pico do acetato de etilo.

Relativamente às análises referentes à amostra com tolueno e analisando o cromatograma da figura 3.13 em que se injectou tolueno directamente na coluna observa-se que o tolueno tem um tempo de retenção muito baixo, não podendo servir de marcador para a descoberta de solventes residuais em amostras de Heroína pois este é eluido da coluna juntamente com o solvente Pentanodictlorometano como se pode observar no cromatograma da figura 3.14 relativo à amostra de tolueno com a matriz. Tal como no método de SPME, o insucesso dos resultados pode dever-se aos compostos serem muito voláteis e ao tamanho da coluna, pois a coluna utilizada nos métodos que serviram de referência apresentam dimensões maiores em que a eluição dos compostos se dá mais lentamente e estes saem da coluna mais separados, com tempos de retenção distintos uns dos outros.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

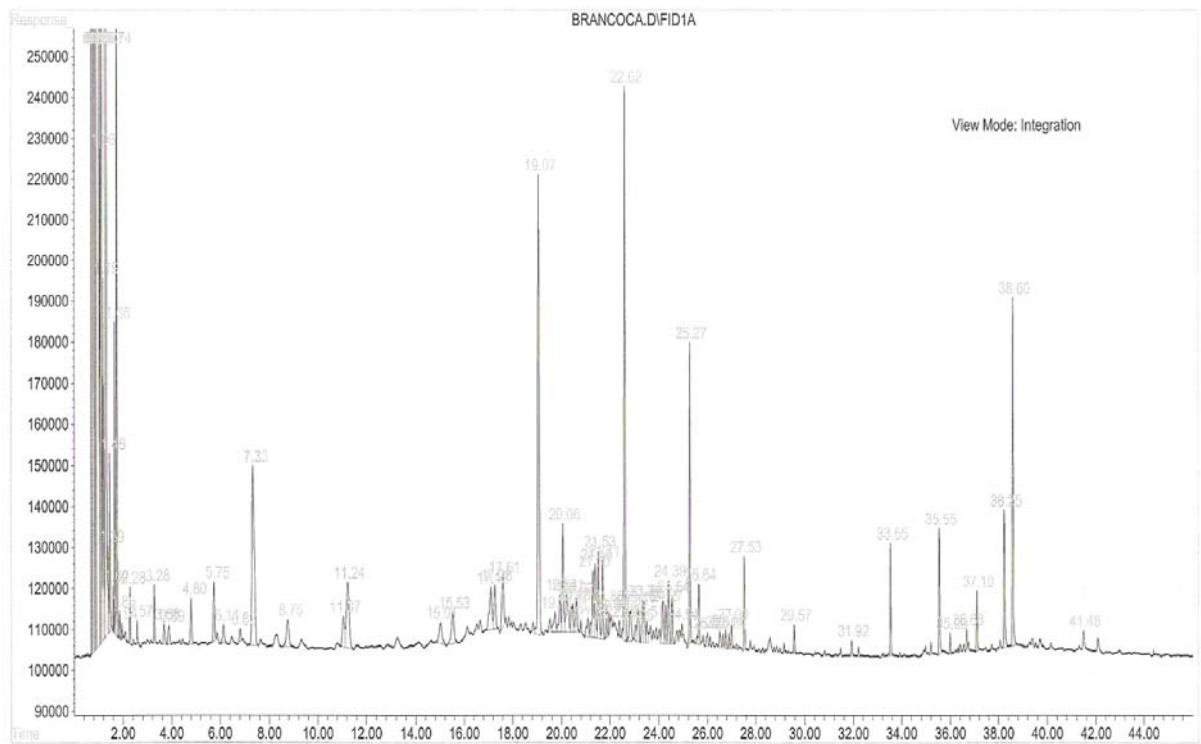


Figura 3.10 – Cromatograma referente ao branco efectuado com Pentanodictlorometano e Carvão Activado.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

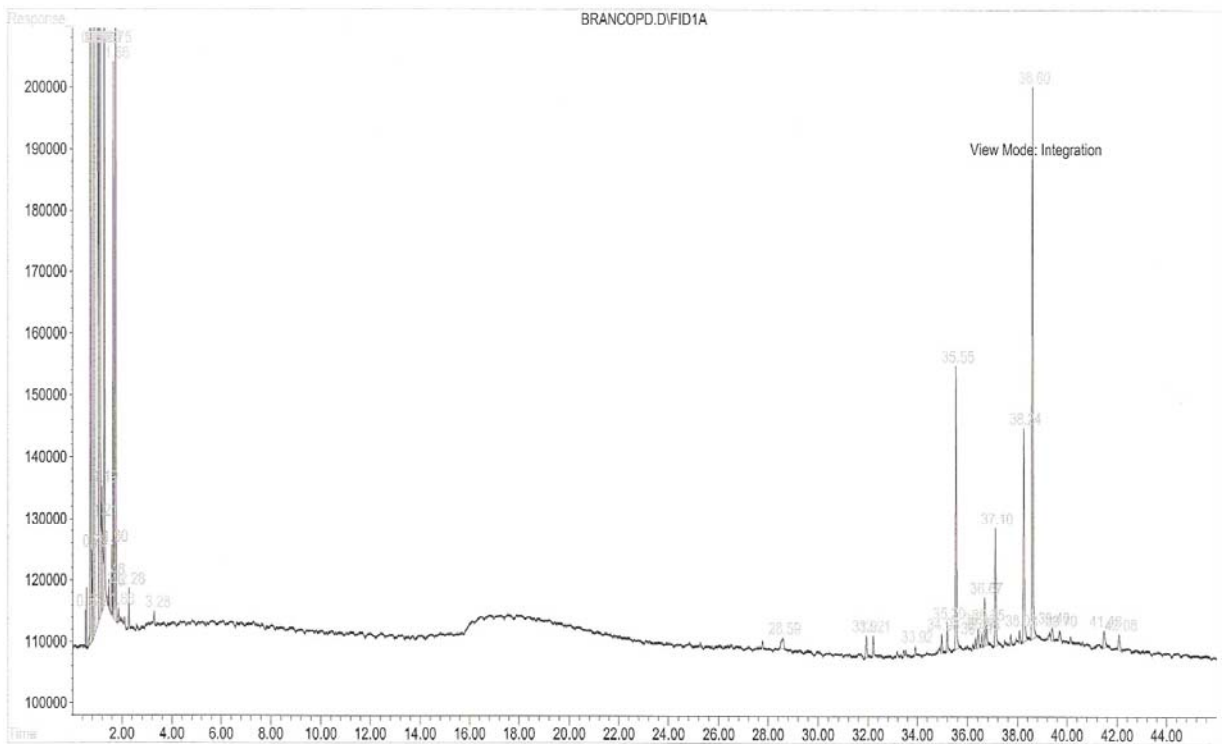
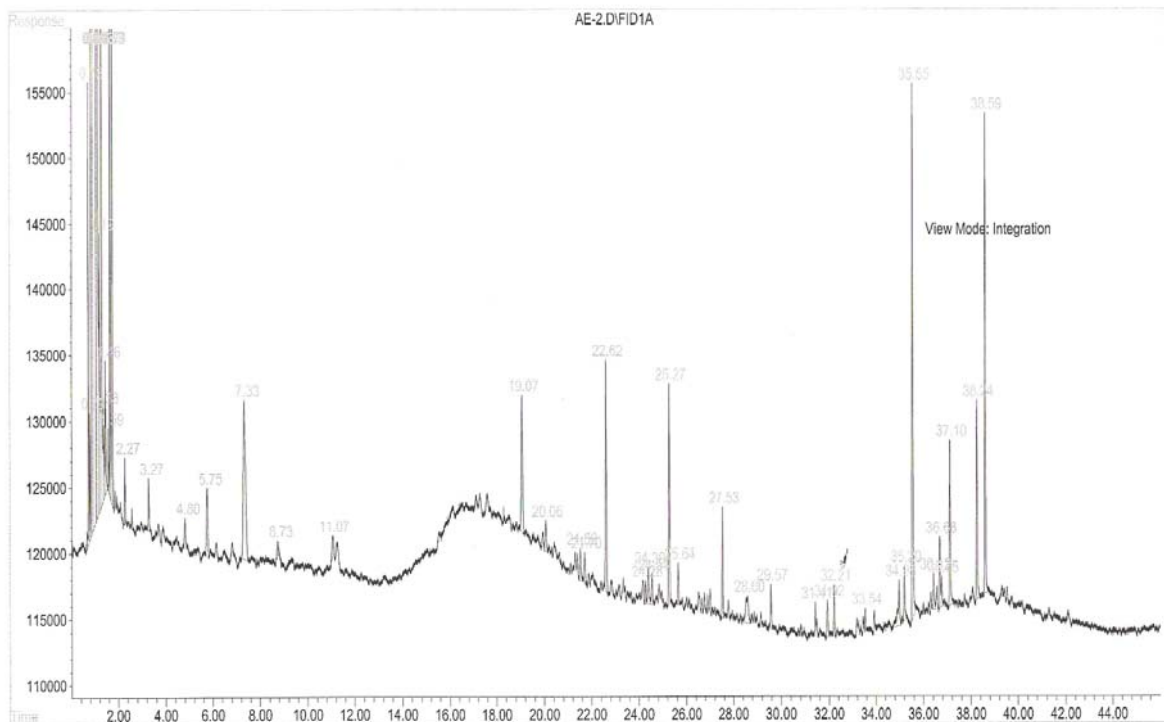


Figura 3.11 – Cromatograma referente ao branco efectuado com Pentanodictlorometano.



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Figura 3.12 – Cromatograma referente à amostra de Acetato de Etilo + Cafeína + Paracetamol.

File : C:\HPCHEM\1\DATA\TL.D
Operator : Joana Cunha
Acquired : 12-11-1907 14:51:57 using AcqMethod FID.M
Instrument : HP G1530A
Sample Name:
Misc Info : Tolueno
Vial Number: 1

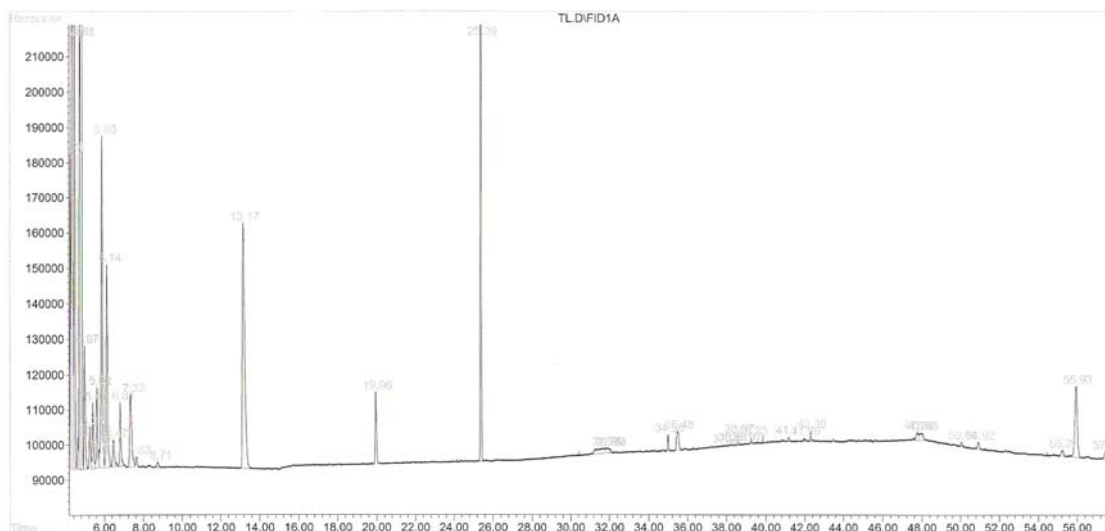


Figura 3.13 – Cromatograma do Tolueno injetado directamente na coluna cromatográfica.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

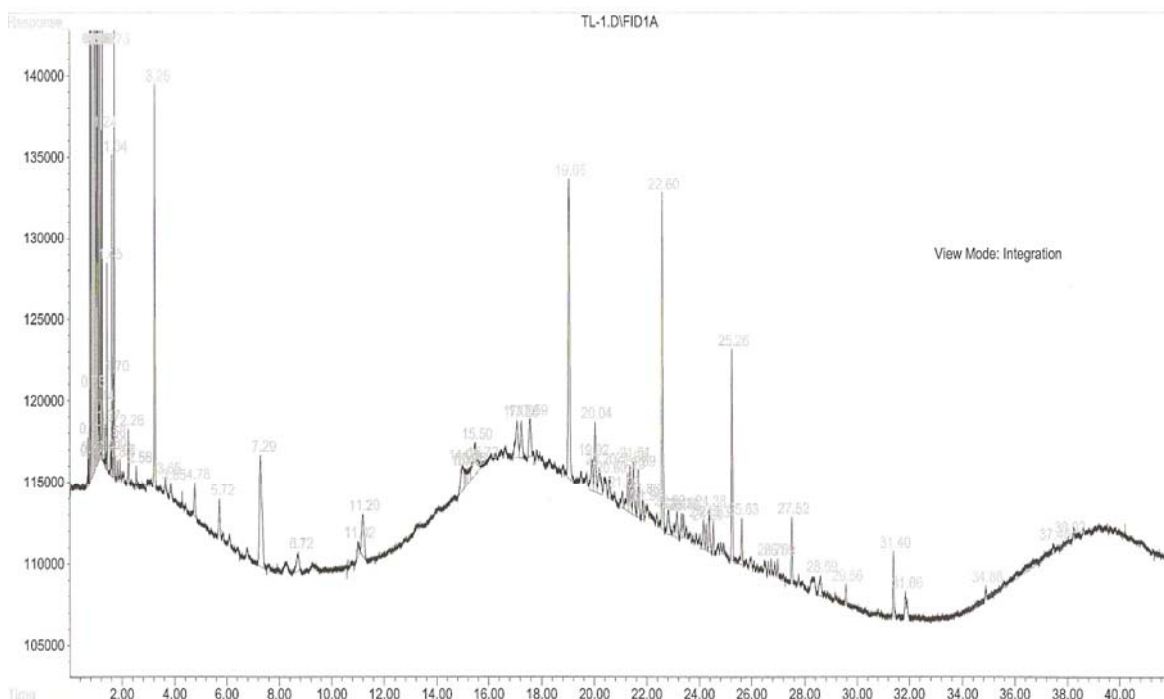


Figura 3.14 – Cromatograma da matriz de Paracetamol + Cafeína com Tolueno.

3.2.3 – 6^o experiência

Ao analisar o cromatograma da figura 3.15 referente à amostra falsa preparada em laboratório, não se consegue distinguir o tolueno pois este sai da coluna muito cedo, perto dos 3 min e não se distingue do solvente de lavagem, existindo um pico aos 3 minutos mas que também está presente no branco efectuado com o carvão activado e o solvente Pentanodictlorometano, mostrado na figura 3.16. Relativamente à acetona que apresenta um tempo de retenção de cerca de 4 min também não se distingue nenhum pico claro nesta zona, apenas apresentando pequenos picos que resultam do ruído da coluna cromatográfica.

Relativamente à amostra injectada no dia seguinte, com o detector do espectrómetro de massas também se obteve um resultado negativo, pois o cromatograma apresenta muito ruído proveniente da coluna e não se verifica nenhum pico de tolueno e acetona.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

O método com carvão activado não é o melhor para detectar solventes residuais nas amostras, pelo menos nas condições testadas e com este procedimento, pois mesmo com uma amostra preparada em laboratório, em que se tem a certeza que os solventes estão presentes, estes não são detectados.

Deve contudo ser realçado que outro tipo de coluna cromatográfica mais adequada para a análise de solventes poderia ter fornecido melhores resultados.

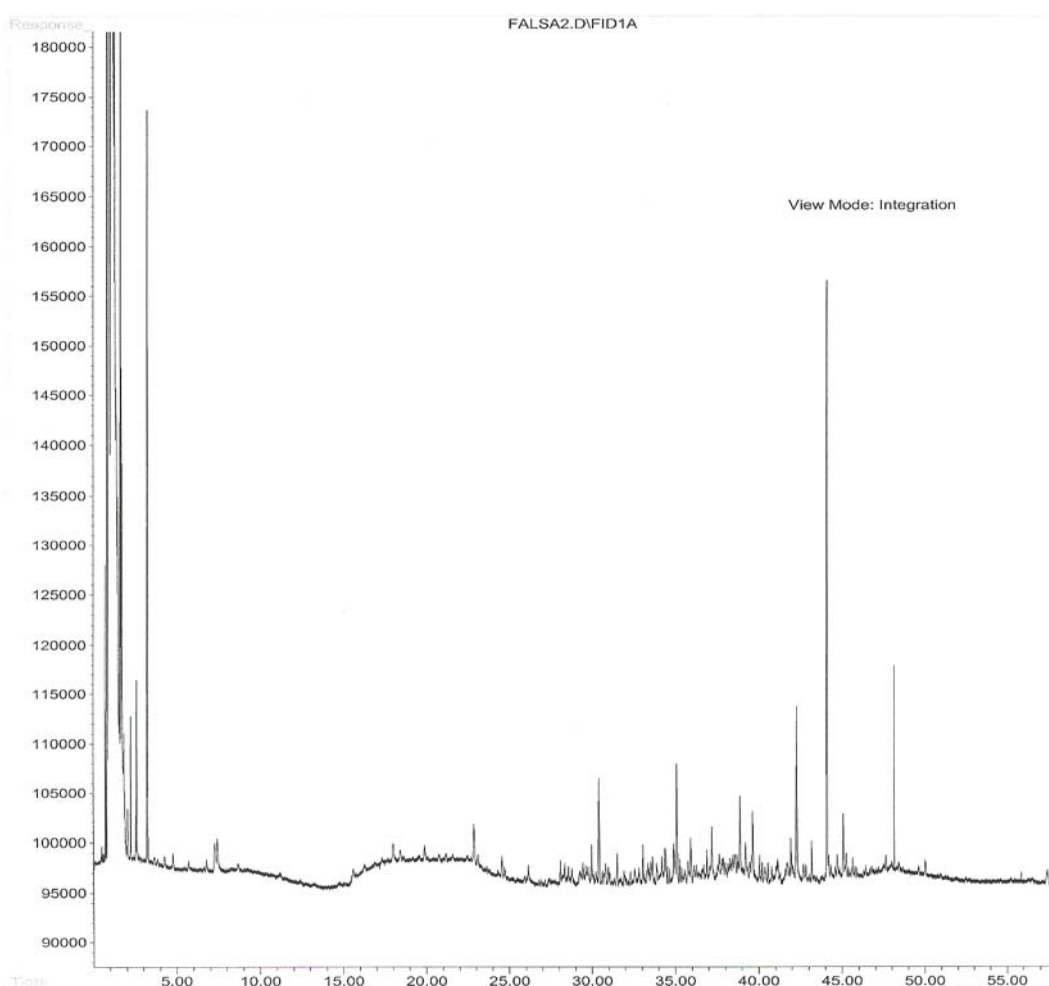


Figura 3.15 – Amostra preparada em laboratório com uma matriz de Paracetamol e Cafeína com Tolueno e Acetona.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

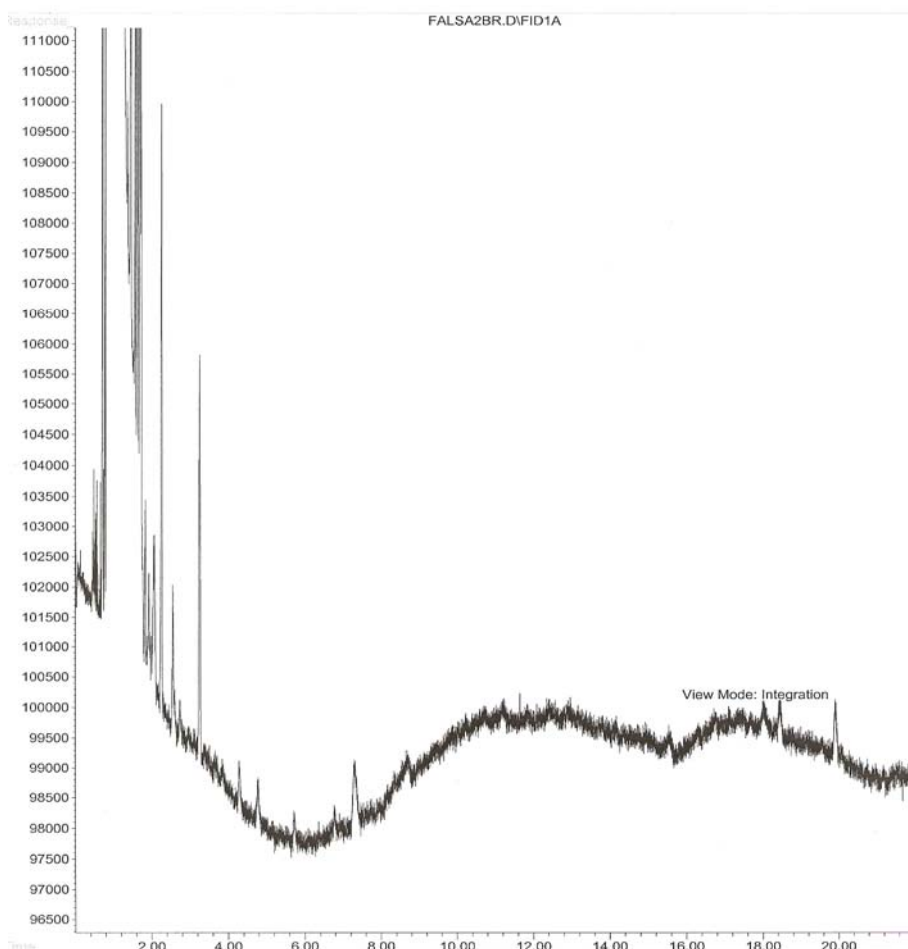


Figura 3.16 – Cromatograma do Branco efectuado com Carvão activado e Pentanodictlorometano.

3.3 – Injecção de solventes

3.3.1 - 7^o experiência

Através dos cromatogramas resultantes da injeção directa dos solventes testados na coluna cromatográfica, o Tolueno, Acetato de etilo, Acetona, Metiletilcetona e Xileno. Obteve-se o tempo de retenção de todos os solventes representados na tabela X podendo assim confirmar se estão presentes nas amostras testadas. Todos o cromatogramas referentes às injeções dos solventes estão representados nas figuras 3.17, 3.18, 3.19, 3.20 e 3.21.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

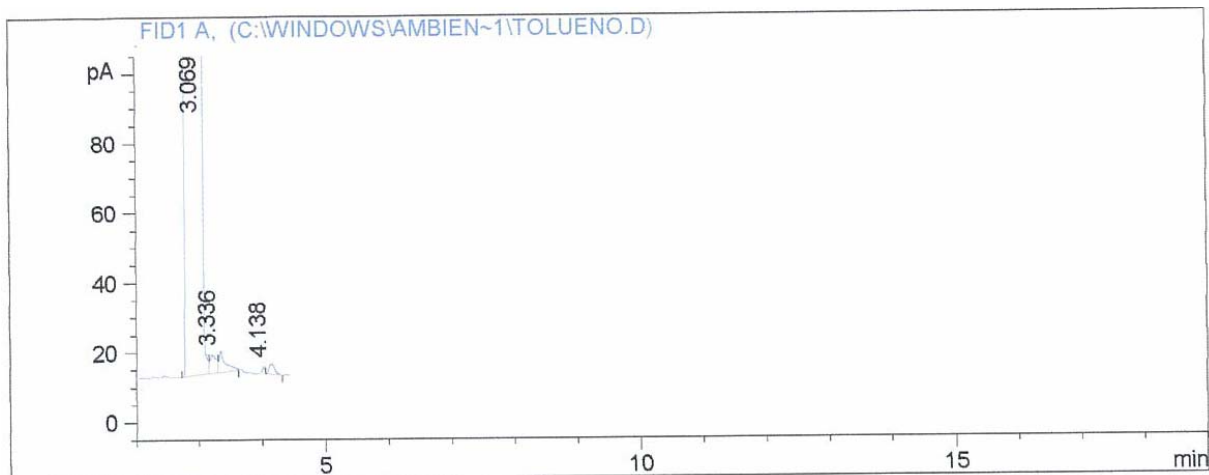


Figura 3.17 – Cromatograma referente à injeção directa do tolueno na coluna cromatográfica.

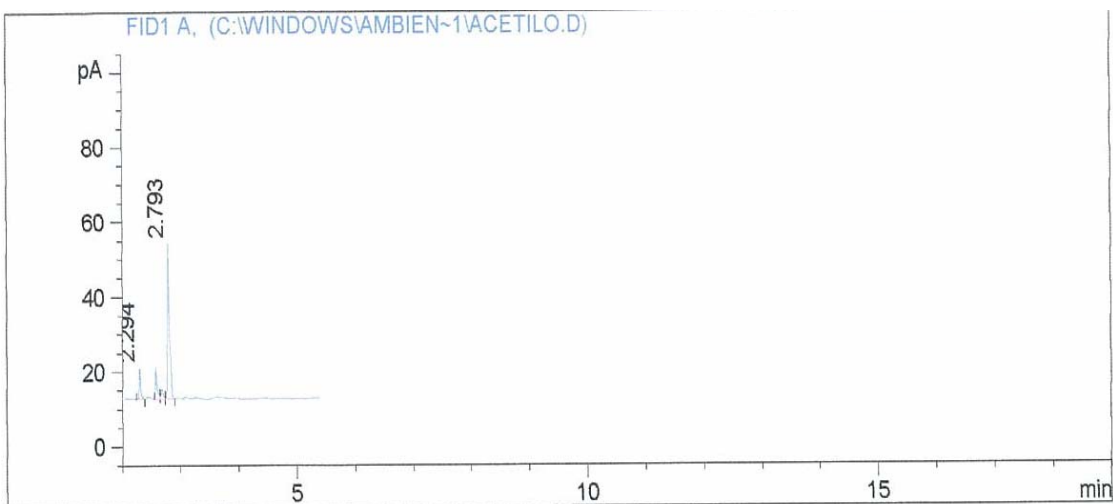


Figura 3.18 – Cromatograma referente à injeção directa do acetato de etilo na coluna cromatográfica.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

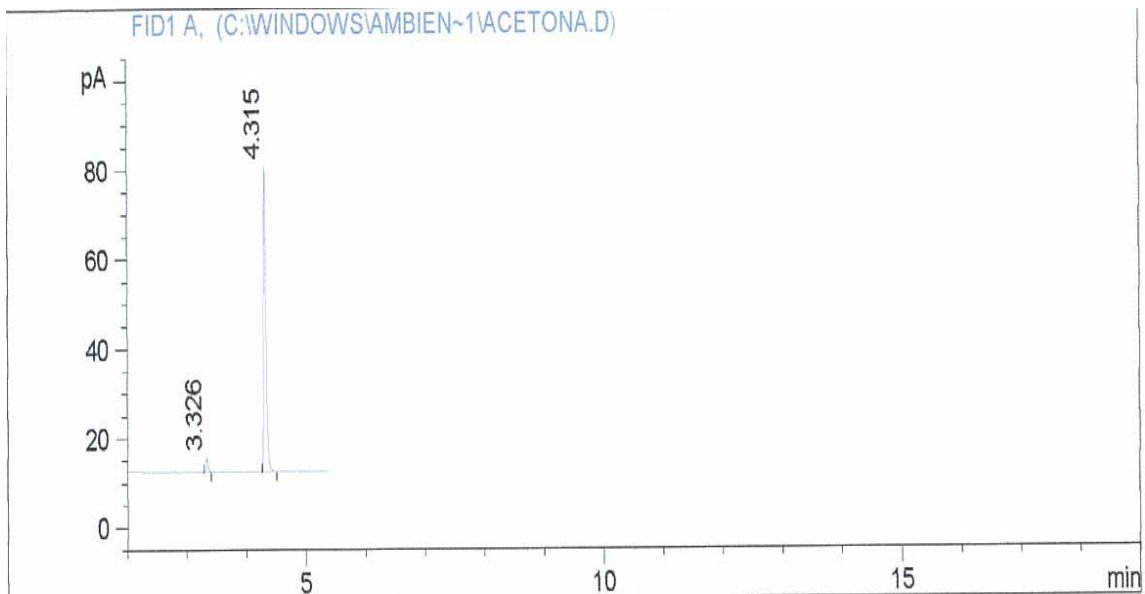


Figura 3.19 - Cromatograma referente à injeção directa da acetona na coluna cromatográfica.

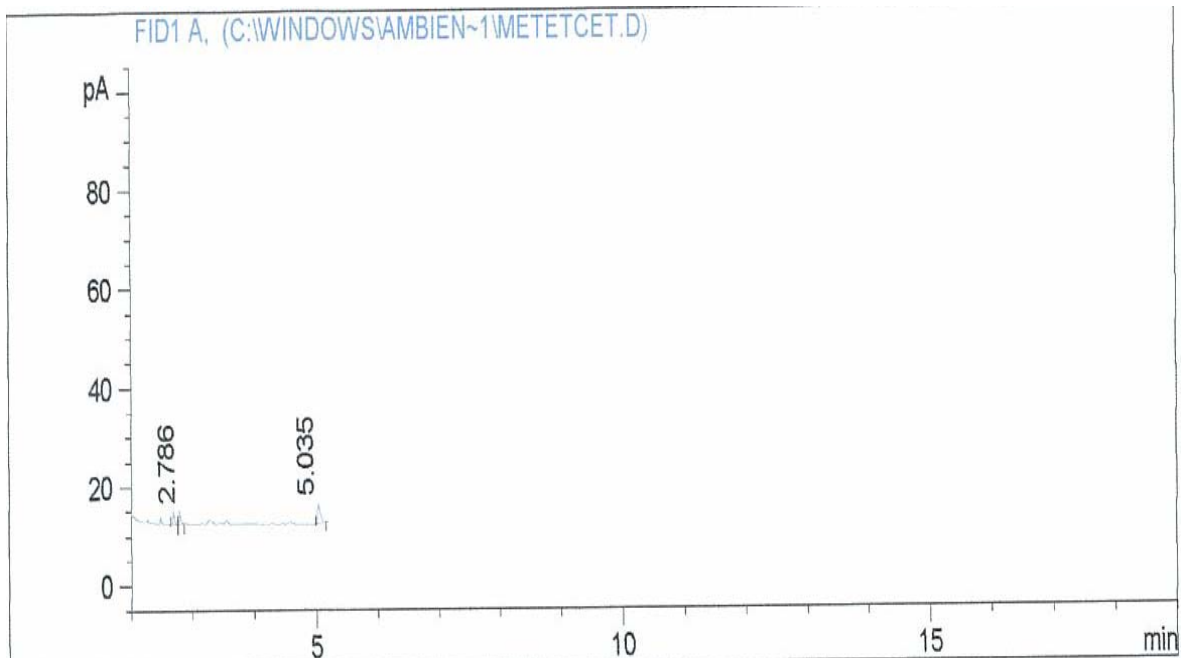


Figura 3.20 - Cromatograma referente à injeção directa da metiletilcetona na coluna cromatográfica.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

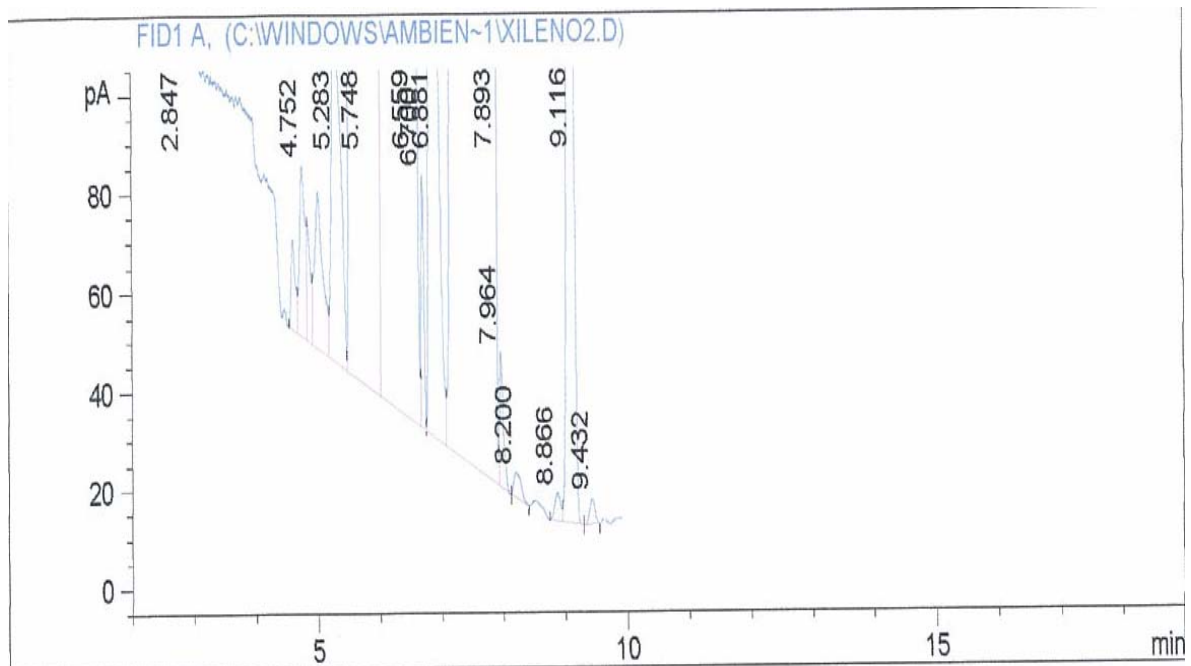


Figura 3.21 - Cromatograma referente à injeção directa do xileno na coluna cromatográfica.

Tabela 3.1 – Tempos de retenção obtidos através dos cromatogramas dos solventes analisados.

Solvente	Tempo de Retenção (min)
Tolueno	3,069
Acetato de etilo	2,793
Acetona	4,315
Metiletilcetona	5,035
Xileno	7,893

3.4 – Resultados do estudo das amostras apreendidas no ano de 2007 superiores a 10g

3.4.1 - Análise dos cromatogramas das amostras em estudo.

Com a intenção de entender melhor os cromatogramas das amostras em estudo, a tabela 3.2 revela os tempos de retenção dos principais compostos presentes numa amostra de Heroína típica de rua, no cromatógrafo utilizado, o GC – FID1.

Tabela 3.2 – Tempos de Retenção dos compostos em estudo presentes nas amostras de Heroína.

Composto	Tempo de Retenção
Paracetamol	5,049
Cafeína	6,471
Acetilcodeína	12,207
MAM	12,306
Heroína	13,447

Na tabela 3.3 estão representados os valores das áreas dos cromatogramas das 102 amostras de Heroína apreendidas em 2007 com um peso superior a 10 gramas, tal como a sua localização de apreensão.

Tabela 3.3 – Áreas dos 6 compostos em estudo obtidas através dos cromatogramas das 102 amostras apreendidas no ano de 2007 com peso superior a 10 gramas ^[28].

Amostra	Piracetam	Paracetamol	Cafeína	Acetilcodeína	MAM	Heroína	Localização
1	0	42,864	16,975	11,137	0	20,941	Ribeira grande
2	0	0,173	0	2,39	0,829	78,74	Leiria
3	0	27,198	10,781	3,811	17,805	35,912	Leiria
4	0	27,815	12,161	11,008	8,102	32,703	Faro
5	0	26,495	11,689	9,126	9,66	35,53	Faro
6	0	25,231	10,604	8,412	0	48,512	Faro

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

7	0	40,551	20,001	2,081	2,264	27,021	Portimao
8	37,177	0	0	3,316	3,882	41,86	Lisboa
9	40,378	3,807	0	3,25	3,99	40,522	Lisboa
10	0	52,636	6,652	14,558	5,812	5,578	Lisboa
11	42,855	3,395	1,925	3,712	6,903	33,446	Vila do conde
12	0	0	0	6,033	3,845	56,893	Lisboa
13	0	24,122	6,354	3,785	9,051	45,49	Lisboa
14	0	20,005	4,819	4,628	17,984	45,749	Santiago do cacem
15	0	26,412	13,776	4,575	5,181	42,303	Funchal
16	4,786	2,098	1,97	4,765	9,03	71,669	Lisboa
17	0	32,568	16,484	3,318	4,858	38,918	Faro
18	0	32,489	13,894	2,856	6,41	32,588	Faro
19	0	37,347	15,849	2,714	14,383	20,394	Faro
20	0	29,184	11,492	3,344	9,236	42,651	Lisboa
21	0	22,291	5,769	4,009	7,934	54,546	Lisboa
22	0	44,939	22,534	1,903	11,394	8,397	Lisboa
23	0	7,378	19,103	4,377	5,721	52,508	Lisboa
24	0	33,365	15,032	3,208	3,963	35,393	Desc
25	0	0	0	7,811	3,599	81,139	Setubal
26	0	30,788	17,264	3,453	7,391	35,833	Lisboa
27	0	26,901	5,314	4,3	5,733	45,674	Lisboa
28	0	34,371	20,764	2,809	3,362	31,306	Funchal
29	0	13,446	5,025	4,027	3,11	52,088	Lisboa
30	5,55	0	0	6,081	0	76,008	Benavente
31	0	23,525	8,825	5,67	6,846	50,75	Faro
32	28,495	20,554	9,235	3,351	5,93	28,794	Coimbra
33	0	19,569	10,075	5,49	7,421	52,432	Funchal
34	0	49,497	35,712	0,92	1,346	11,587	Santiago do cacem
35	0	23,517	20,618	4,482	18,851	17,582	Lisboa
36	0	15,685	9,599	4,572	7,428	50,438	Ponta Delgada
37	0	35,401	19,5	2,714	3,692	30,045	Lisboa
38	0	31,187	16,991	3,305	4,373	34,899	Lisboa
39	0	13,282	8,517	4,707	5,324	58,666	Lisboa
40	0	14,32	12,112	4,576	6,472	51,916	Coimbra
41	0	9,586	9,175	5,239	6,172	58,235	Grandola
42	0	17,806	13,725	3,975	2,896	43,515	Santiago do cacem
43	0	40,826	10,919	3,133	2,574	34,838	Lisboa
44	0	10,907	4,564	4,701	3,018	66,413	Setúbal
45	0	26,481	19,084	2,829	2,531	33,756	Funchal
46	0	19,947	11,254	4,678	8,517	47,767	Lisboa
47	0	17,4	10,982	4,588	4,217	54,096	Funchal
48	0	25,77	15,252	3,937	4,003	41,38	Lisboa

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

49	0	27,647	18,182	3,36	3,796	38,546	Lisboa
50	0	9,543	0	6,505	3,835	73,597	Lisboa
51	0	41,936	33,772	0	0	15,53	Beja
52	0	10,587	9,088	5,582	3,949	61,029	Setubal
53	0	22,376	11,662	3,511	3,647	42,818	Setúbal
54	29,337	10,301	9,085	3,252	4,294	32,432	Beja
55	0	24,686	4,584	2,919	10,05	52,308	Setúbal
56	0	0,579	0,489	4,795	5,405	73,819	Almada
57	0	42,833	10,131	1,896	13,583	24,165	Sintra
58	0	19,325	4,429	3,593	18,056	46,715	Lisboa
59	0	4,546	1,114	5,607	4,677	78,993	Lisboa
60	0	19,453	5,096	1,918	9,309	33,689	Benavente
61	0	33,881	17,07	2,945	3,827	30,855	Lisboa
62	0	16,041	8,191	5,002	4,857	57,816	Ponta Delgada
63	0	23,028	12,367	4,002	3,665	48,179	Setúbal
64	0	53,919	8,348	1,502	9,793	11,996	Seixal
65	3,193	13,642	3,326	5,429	21,021	43,711	Caldas da Rainha
66	4,498	4,275	1,771	2,528	11,438	22,374	Caldas da Rainha
67	20,648	14,002	3,566	3,218	13,53	33,555	Coimbra
68	14,86	10,362	2,475	2,633	13,187	28,941	Coimbra
69	0	1,756	9,621	7,462	6,613	70,292	Nelas
70	0	38,759	2,103	3,102	14,356	33,528	Lisboa
71	0	31,925	13,345	3,539	16,844	23,938	Ribeira grande
72	0	82,279	12,056	0,25	2,183	1,233	Lisboa
73	0	39,828	11,582	2,526	17,111	10,578	Funchal
74	0	14,867	5,819	5,577	8,548	59,482	Funchal
75	1,358	6,598	5,878	5,842	6,303	69,455	Coimbra
76	0	31,429	21,609	3,306	6,202	33,677	Lisboa
77	0	33,713	12,585	3,525	9,186	35,435	Barreiro
78	0	29,198	17,242	2,977	5,257	35,127	Seixal
79	0	5,498	5,392	4,843	6,152	54,034	Lisboa
80	0	6,445	3,936	5,051	3,079	66,233	Lisboa
81	0	36,32	9,243	3,251	11,741	30,395	Albufeira
82	0	19,534	6,384	4,297	7,253	48,362	Funchal
83	0	55,514	16,673	1,611	2,528	16,693	Lisboa
84	0	19,173	10,942	4,654	5,343	48,915	Lisboa
85	0	20,589	15,962	4,179	2,232	48,488	Lisboa
86	0	26,926	4,095	1,839	2,973	19,15	São Vicente
87	1,72	24,854	14,373	3,773	5,732	37,608	Ponta Delgada
88	0	20,677	6,135	6,713	9,55	51,024	Lisboa
89	0	43,112	13,879	2,583	7,551	23,618	Setúbal
90	0	29,518	16,586	3,51	5,061	36,667	Ponta Delgada

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

91	0	20,731	12,274	3,267	3,505	36,428	Ponta Delgada
92	0	26,561	14,766	3,062	3,81	33,346	Ponta Delgada
93	0	35,126	4,227	3,104	2,416	36,786	Ponta Delgada
94	0	18,533	9,87	4,827	3,982	52,3	Setúbal
95	0	18,18	9,23	4,98	4,328	54,155	Setúbal
96	0	16,774	8,831	4,953	4,5	52,962	Setúbal
97	0	15,645	8,302	5,167	4,193	56,806	Setúbal
98	0	16,885	8,688	5,153	4,373	56,046	Setúbal
99	0	19,186	9,269	4,912	4,032	13,93	Setúbal
100	0	17,945	9,347	4,683	4,21	50,041	Setúbal
101	0	14,18	7,542	5,109	3,193	61,428	Setúbal
102	0	23,923	0	4,722	3,939	58,299	Funchal

3.4.2 - Resultados Estatísticos das amostras apreendidas no ano de 2007 superiores a 10g

3.4.2.1 - Análise aos componentes de interesse da amostra: Piracetam, Paracetamol, Cafeína, Acetilcodeína, Monoacetilmorfina (MAM) e Heroína.

3.4.2.1.1 – Estatística Descritiva

Nas tabelas seguintes estão descritos os resultados do tratamento estatístico descritivo feito em todas as localizações que possuem mais de uma amostra.

Foram utilizadas como variáveis os componentes de interesse das amostras, o Piracetam, Paracetamol, Cafeína, Acetilcodeína, Monoacetilmorfina (MAM) e a Heroína. Todos os resultados estatísticos são referentes às áreas dos picos dos cromatogramas.

Na tabela 3.4 estão representados inicialmente os resultados das análises de todas as 102 amostras.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Tabela 3.4 – Análise estatística descritiva obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano de 2007.

	Nºamostras	Média	Mínimo	Máximo	Desv.Padrão	RSD
Piracetam	102	2,30250	0,000000	42,85500	8,15508	354,1835
Paracetamol	102	23,02227	0,000000	82,27900	14,34875	62,32551
Cafeína	102	10,14610	0,000000	35,71200	6,78348	66,32551
Acetilcodeína	102	4,23735	0,000000	14,55800	2,09244	49,38092
MAM	102	6,50236	0,000000	21,02100	4,48476	68,97128
Heroína	102	42,20537	1,233000	81,13900	17,38144	41,18301

Podemos observar que no geral, a Heroína é o composto que está presente em maior quantidade pois apresenta a Média maior, mas também é o composto que apresenta um maior Desvio Padrão o que significa que tem uma variância muito elevada nas amostras analisadas. O Piracetam apresenta a Média menor, o que significa que está presente nas amostras em menor quantidade que todos os outros compostos. O composto que tem o Desvio Padrão menor é a Acetilcodeína, apresentando uma variância baixa entre amostras. Calculou-se também o Desvio Padrão Relativo (RSD) que mostra que quanto maior o RSD, maior é a variação das amostras face à média, no total das amostras podemos observar que o Piracetam apresenta o maior valor de RSD demonstrando assim que é o composto mais instável nas amostras apreendidas, enquanto a Heroína por outro lado apresenta o menor valor de RSD mostrando assim que é o composto mais estável em todas as amostras.

De seguida estão representados os resultados da estatística descritiva, separados por zonas de apreensão, de modo a se poder tirar conclusões acerca da composição das amostras em cada zona em separado.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Tabela 3.5 – Análise estatística descritiva obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano 2007, na zona de Lisboa.

	Nºamostras	Média	Mínimo	Máximo	Desv.Padrão	RSD
Piracetam	31	0,15439	0,000000	4,78600	0,85959	556,7764
Paracetamol	31	24,72200	0,000000	82,27900	16,95946	68,6007
Cafeína	31	10,75739	0,000000	22,53400	7,03756	65,42071
Acetilcodeína	31	3,95713	0,250000	6,71300	1,35881	34,33823
MAM	31	6,63210	2,183000	18,85100	4,29639	64,78185
Heroína	31	43,65990	1,233000	78,99300	17,89214	40,98072

Na zona de Lisboa o panorama da Estatística Descritiva apresenta-se praticamente igual ao geral, sendo a Heroína o composto com a Média maior e também com Desvio Padrão maior, o Piracetam o composto com menor Média e a Acetilcodeína com o menor Desvio Padrão. O RSD apresenta-se mais elevado no Piracetam e mais baixo na Acetilcodeína.

Tabela 3.6 – Análise estatística descritiva efectuada obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano 2007, na zona de Setúbal.

	Nºamostra	Média	Mínimo	Máximo	Desv.Padrão	RSD
Piracetam	15	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,0000
Paracetamol	15	18,13493	0,00000	43,11200	9,15480	50,4816
Cafeína	15	8,48153	0,00000	13,87900	3,40298	40,12222
Acetilcodeína	15	4,72620	2,58300	7,81100	1,21875	25,78707
MAM	15	4,55267	3,01800	10,05000	1,83665	40,34218
Heroína	15	51,54480	13,93000	81,13900	16,09558	31,2264

Na zona de Setúbal a Heroína também apresenta a Média e o Desvio Padrão mais elevado, nesta zona não foi apreendida nenhuma amostra de Heroína com Piracetam, sendo a MAM o composto com a Média menor. Tal como nos casos anteriores a acetilcodeína é o composto com um Desvio Padrão menor. O composto com o RSD mais elevado é o Paracetamol e o mais baixo é a Acetilcodeína.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Tabela 3.7 – Análise estatística descritiva obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano 2007, na zona do Funchal.

	Nºamostra	Média	Mínimo	Máximo	Desv.Padrão	RSD
Piracetam	9	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
Paracetamol	9	24,70944	14,86700	39,82800	8,15539	33,00515
Cafeína	9	10,94067	0,00000	20,76400	6,50679	59,4734
Acetilcodeína	9	4,15700	2,52600	5,57700	1,15831	27,86407
MAM	9	6,61811	2,53100	17,11100	4,43266	66,97774
Heroína	9	43,40156	10,57800	59,48200	15,88621	36,60285

Na zona do Funchal também não foi apreendida nenhuma amostra com Piracetam no seu conteúdo, neste caso é a Acetilcodeína que apresenta a Média e o Desvio Padrão menor e a Heroína apresenta a Média e o Desvio Padrão maior. Relativamente ao RSD a MAM apresenta o valor mais elevado e a Acetilcodeína o mais baixo.

Tabela 3.8 – Análise estatística descritiva obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano 2007, na zona do Faro.

	Nºamostra	Média	Mínimo	Máximo	Desv.Padrão	RSD
Piracetam	7	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,0000
Paracetamol	7	29,35286	23,52500	37,34700	4,92553	16,7804
Cafeína	7	12,78657	8,82500	16,48400	2,77877	21,73197
Acetilcodeína	7	6,15771	2,71400	11,00800	3,37837	54,86395
MAM	7	7,17986	0,00000	14,38300	4,40704	61,38067
Heroína	7	37,05643	20,39400	50,75000	10,33679	27,89472

Na zona de Faro não foram apreendidas amostras contendo Piracetam, sendo a Acetilcodeína o composto com menor média, e neste caso foi a Cafeína que apresentou o menor Desvio Padrão. Tal como casos nos anteriores foi a Heroína que apresentou uma Média e Desvio Padrão maiores. A MAM também apresentou o valor de RSD mais elevado e o Paracetamol o menor valor de RSD.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Tabela 3.9 – Análise estatística descritiva obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano 2007, na zona de Ponta Delgada.

	Nºamostra	Média	Mínimo	Máximo	Desv.Padrão	RSD
Piracetam	7	0,24571	0,00000	1,72000	0,650099	264,5751
Paracetamol	7	24,07371	15,68500	35,12600	7,125745	29,599969
Cafeína	7	11,43086	4,22700	16,58600	4,336160	37,93381
Acetilcodeína	7	3,75571	3,06200	5,00200	0,755539	20,11706
MAM	7	4,68700	2,41600	7,42800	1,637965	34,94698
Heroína	7	41,29843	33,34600	57,81600	9,117342	22,07673

Em Ponta Delgada o Piracetam é o composto com a menor Média e Desvio Padrão e a Heroína o composto com a maior Média e Desvio Padrão. O Piracetam é o composto com o valor de RSD mais elevado e a Acetilcodeína com o valor mais baixo.

Tabela 3.10 – Análise estatística descritiva obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano 2007, na zona de Coimbra.

	Nºamostra	Média	Mínimo	Máximo	Desv.Padrão	RSD
Piracetam	5	13,07220	0,00000	28,49500	12,31419	94,20132
Paracetamol	5	13,16720	6,59800	20,55400	5,18686	39,3923
Cafeína	5	6,65320	2,47500	12,11200	4,00166	60,14647
Acetilcodeína	5	3,92400	2,63300	5,84200	1,28426	32,72329
MAM	5	9,08440	5,93000	13,53000	3,90851	43,0244
Heroína	5	42,53220	28,79400	69,45500	17,79706	41,84374

Na zona de Coimbra a Acetilcodeína apresenta-se como o composto com menor Média e Desvio Padrão e a Heroína como o composto com maior Média e Desvio Padrão. Neste caso foi o Piracetam que apresentou o valor RSD maior e o Paracetamol o menor valor.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Tabela 3.11 – Análise estatística descritiva obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano 2007, na zona de Santiago do Cacém.

	Nºamostra	Média	Mínimo	Máximo	Desv.Padrão	RSD
Piracetam	3	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,0000
Paracetamol	3	29,10267	17,80600	49,49700	17,69620	60,80611
Cafeína	3	18,08533	4,81900	35,71200	15,90138	87,92415
Acetilcodeína	3	3,17433	0,92000	4,62800	1,97942	62,35713
MAM	3	7,40867	1,34600	17,98400	9,19124	124,0606
Heroína	3	33,61700	11,58700	45,74900	19,11121	56,84984

Na zona de Santiago do Cacém, tal como em algumas zonas analisadas, o Piracetam não se encontra em nenhuma das amostras apreendidas. A Acetilcodeína apresenta a Média e o Desvio Padrão mais baixos e a Heroína os valores mais elevados. O valor de RSD mais elevado foi na MAM e o mais baixo no Paracetamol.

Tabela 3.12 – Análise estatística descritiva obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano 2007, na zona de Leiria.

	Nºamostra	Média	Mínimo	Máximo	Desv.Padrão	RSD
Piracetam	2	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,0000
Paracetamol	2	13,68550	0,17300	27,19800	19,10956	139,6336
Cafeína	2	5,39050	0,00000	10,78100	7,62332	141,4214
Acetilcodeína	2	3,10050	2,39000	3,81100	1,00480	32,40764
MAM	2	9,31700	0,82900	17,80500	12,00384	128,8381
Heroína	2	57,32600	35,91200	78,74000	30,28397	52,82763

Na zona de Leiria foi a Acetilcodeína o composto com menor Média e Desvio Padrão e a Heroína apresentou a maior Média e Desvio Padrão. A Cafeína neste caso apresentou um valor de RSD mais elevado e a Acetilcodeína apresentou o menor valor.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Tabela 3.13 – Análise estatística descritiva obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano 2007, na zona de Beja.

	Nºamostra	Média	Mínimo	Máximo	Desv.Padrão	RSD
Piracetam	2	14,66850	0,00000	29,33700	20,74439	141,4214
Paracetamol	2	26,11850	10,30100	41,93600	22,36932	85,64551
Cafeína	2	21,42850	9,08500	33,77200	17,45635	81,46322
Acetilcodeína	2	1,62600	0,00000	3,25200	2,29951	141,4214
MAM	2	2,14700	0,00000	4,29400	3,03632	141,4214
Heroína	2	23,98100	15,53000	32,43200	11,95152	49,83745

Em Beja apesar de estar presente o Piracetam, foi a Acetilcodeína o composto com menor Média e Desvio Padrão. Neste caso não foi a Heroína mas sim o Paracetamol que apresentou uma maior média e Desvio Padrão. Neste caso existem 3 valores de RSD elevados, o Piracetam, a Acetilcodeína e a MAM, a Heroína apresentou o valor mais baixo.

Tabela 3.14 – Análise estatística descritiva obtida através dos dados dos cromatogramas das amostras de Heroína com peso superior a 10g apreendidas no ano 2007, na zona de Caldas da Rainha.

	Nºamostra	Média	Mínimo	Máximo	Desv.Padrão	RSD
Piracetam	2	3,84550	3,19300	4,49800	0,92277	23,99621
Paracetamol	2	8,95850	4,27500	13,64200	6,62347	73,93503
Cafeína	2	2,54850	1,77100	3,32600	1,09955	43,14503
Acetilcodeína	2	3,97850	2,52800	5,42900	2,05132	51,56005
MAM	2	16,22950	11,43800	21,02100	6,77620	41,75239
Heroína	2	33,04250	22,37400	43,71100	15,08754	45,661

Nas Caldas da Rainha foi a Cafeína o composto com menor Média mas foi o Piracetam o composto com menor Desvio Padrão. Como na maioria dos resultados a Heroína apresenta a maior Média e Desvio Padrão. O Paracetamol apresentou o valor de RSD mais elevado e o Piracetam, contrariamente aos resultados anteriores, apresentou o valor de RSD mais baixo.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Estatisticamente estes pequenos grupos de 2 e 3 amostras não têm significância, por isso agruparam-se as amostras de outra forma de modo a obter melhores resultados, dividindo-as em 4 grupos, Lisboa, a Norte de Lisboa, a Sul de Lisboa e Ilhas. Fez-se um tratamento estatístico com a estatística descritiva e com matrizes de correlação. Na tabela 3.15 está representada a estatística descritiva para a zona de Lisboa, neste grupo estão todas as amostras de Lisboa e uma amostra de Sintra.

Tabela 3.15 – Estatística Descritiva para a zona de Lisboa

	Nºamostra	Média	Mínimo	Máximo	Desv.Padrão	RSD
Piracetam	36	2,28725	0,000000	40,37800	9,01916	394,3233
Paracetamol	36	24,97286	0,000000	82,27900	17,61246	70,52639
Cafeína	36	10,14706	0,000000	22,53400	7,04956	69,47391
Acetilcodeína	36	4,13608	0,250000	14,55800	2,21899	53,64952
MAM	36	6,57847	2,183000	18,85100	4,22348	64,20152
Heroína	36	41,69375	1,233000	78,99300	18,02887	43,24118

Na zona de Lisboa como já foi observado anteriormente, o composto que apresenta uma Média menor é o Piracetam e com a maior Média a Heroína. O Desvio Padrão mais elevado é para a Heroína e o mais baixo é o da Acetilcodeína. No que diz respeito ao RSD o valor mais elevado é do Piracetam e o mais baixo da Heroína.

Tabela 3.16 – Estatística Descritiva para a zona a Norte de Lisboa

	Nºamostra	Média	Mínimo	Máximo	Desv.Padrão	RSD
Piracetam	11	10,53700	0,00000	42,85500	14,51425	137,7456
Paracetamol	11	10,57045	0,17300	27,19800	8,39143	79,3857
Cafeína	11	5,51727	0,00000	12,11200	4,20991	76,30416
Acetilcodeína	11	4,08655	2,39000	7,46200	1,59527	39,03708
MAM	11	10,00282	0,82900	21,02100	5,95748	59,55804
Heroína	11	45,19418	22,37400	78,74000	19,50573	43,15982

Na zona a Norte de Lisboa o composto que apresenta uma maior Média é a Heroína e a menor Média é do composto Acetilcodeína, esta é a exceção de todos os 4 grupos, pois

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

nesta zona o Piracetam apresenta-se com um valor mais elevado que as outras zonas. No que diz respeito ao Desvio Padrão a Heroína também apresenta o maior valor e a Acetilcodeína o menor valor. O Desvio Padrão Relativo (RSD) apresenta o valor mais elevado para o Piracetam e o valor mais baixo para a Acetilcodeína.

Tabela 3.17 – Estatística Descritiva para a zona a Sul de Lisboa

	Nºamostra	Média	Mínimo	Máximo	Desv.Padrão	RSD
Piracetam	36	0,96908	0,00000	29,33700	4,95019	510,8117
Paracetamol	36	23,34328	0,00000	53,91900	13,12461	56,22435
Cafeína	36	11,00058	0,00000	35,71200	7,38098	67,0963
Acetilcodeína	36	4,39281	0,00000	11,00800	2,22486	50,64781
MAM	36	5,67211	0,00000	17,98400	3,90682	68,87775
Heroína	36	43,41958	11,58700	81,13900	17,98244	41,41551

Na zona a Sul de Lisboa o composto que apresenta a maior Média é a Heroína e a menor Média o Piracetam. No que diz respeito ao Desvio Padrão, a Heroína tem o maior valor e a Acetilcodeína o menor valor. O Composto que apresenta o RSD mais elevado é o Piracetam e a Heroína o valor mais baixo.

Tabela 3.18 – Estatística Descritiva para as Ilhas de Portugal, tendo amostras do Funchal, Ponta Delgada, Ribeira Grande e São Vicente

	Nºamostra	Média	Mínimo	Máximo	Desv.Padrão	RSD
Piracetam	19	0,09053	0,00000	1,72000	0,39460	435,8899
Paracetamol	19	25,92716	14,86700	42,86400	8,15803	31,46518
Cafeína	19	11,20511	0,00000	20,76400	5,48194	48,92361
Acetilcodeína	19	4,22200	1,83900	11,13700	1,96753	46,60176
MAM	19	5,90468	0,00000	17,11100	4,41823	74,82592
Heroína	19	39,14379	10,57800	59,48200	14,29003	36,50652

Nas Ilhas a estatística descritiva apresenta uma Média elevada para a Heroína e baixa para o Piracetam. O Desvio Padrão apresenta-se elevado para a Heroína e baixo para o Piracetam. No que diz respeito ao RSD o Piracetam tem o valor mais elevado, como em todos os 4 grupos em estudo, demonstrando que este composto é o que tem maior

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

variação face à média, é o mais inconstante nas amostras apreendidas. O Paracetamol apresenta o valor de RSD mais baixo.

Através das análises feitas anteriormente pode-se observar que não existe nenhum índice de MAM 10% superior à Heroína, logo pode concluir-se que as amostras não sofreram hidrólise ^[10].

Posteriormente a estas análises fizeram-se Histogramas no programa *Statistica*® para as amostras no total, ou seja as 102 amostras, utilizando como variáveis os compostos que constituem as amostras em estudo, estando representados cada composto separadamente. Nas figuras seguintes estão representados os Histogramas para cada variável no grupo de amostras no total. As figuras dos Histogramas para cada variável para cada zona discriminada e para os 4 grupos formados estão representadas no anexo I nas figuras de 1A a 11A e no anexo II nas figuras de 12A a 15A

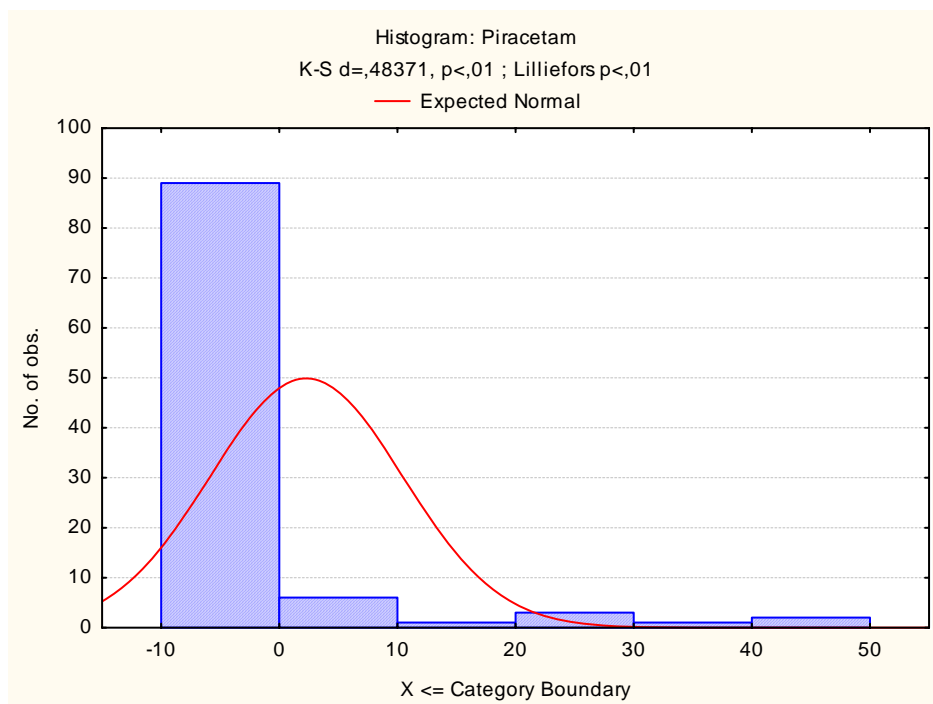


Figura 3.22 – Histograma do Piracetam para as 102 amostras

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Como podemos observar no histograma o Paracetamol não está presente em 89 das 102 amostras. Apresenta-se em quantidades entre 0 a 10% em 6 amostras, entre 10 e 20% em 1 amostra, entre 20 e 30 % em 3 amostras , entre 30 e 40% em 1 amostra e entre 40 e 50% em 2 amostras.

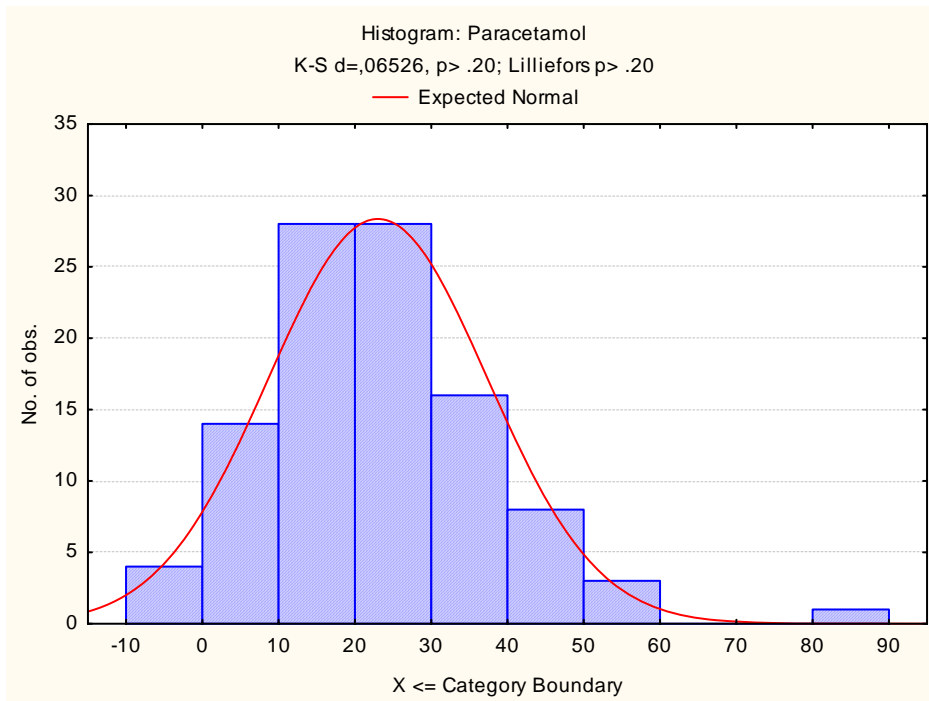


Figura 3.23 – Histograma do Paracetamol para as 102 amostras

No histograma do Paracetamol para as 102 amostras em estudo este apresenta uma distribuição perto da normal, em que a maioria das amostras apresenta uma quantidade de Paracetamol entre 10 a 30%. Existe uma pequena quantidade de amostras, 3 amostras, que apresentam uma quantidade muito elevada de Paracetamol, entre 80 e 90%.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

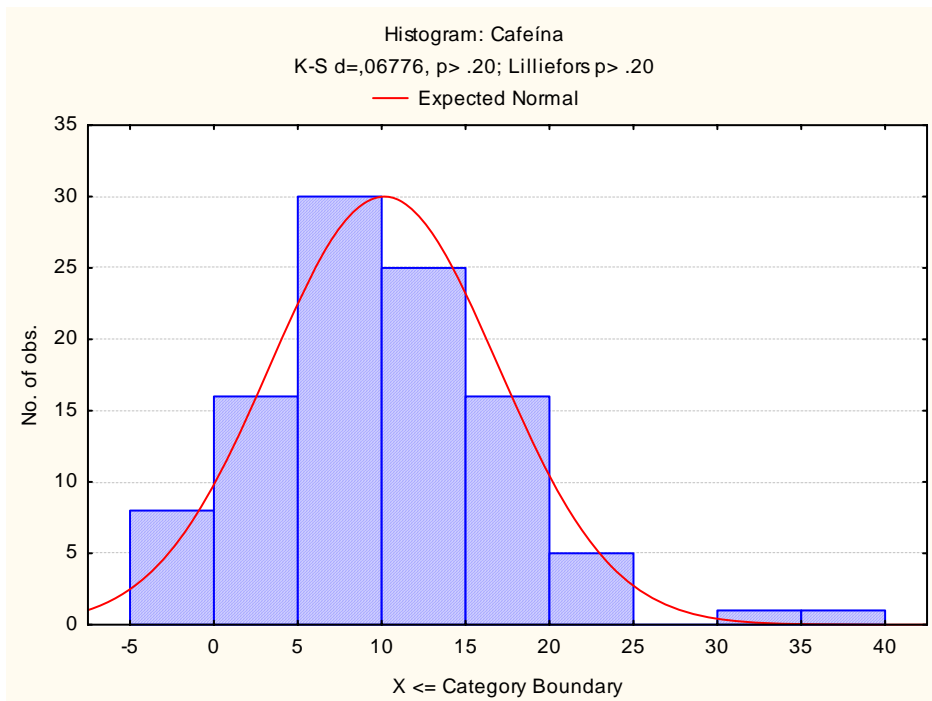


Figura 3.24 – Histograma da Cafeína para as 102 amostras

A Cafeína está presente em maior quantidade, em 30 amostras, com uma percentagem entre 5 e 10, também apresentando em 25 amostras uma quantidade esperada de cafeína, 10 e 15%. Não está presente em cerca de 8 amostras e apresenta quantidades elevadas, entre 30 e 40% em 3 amostras.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

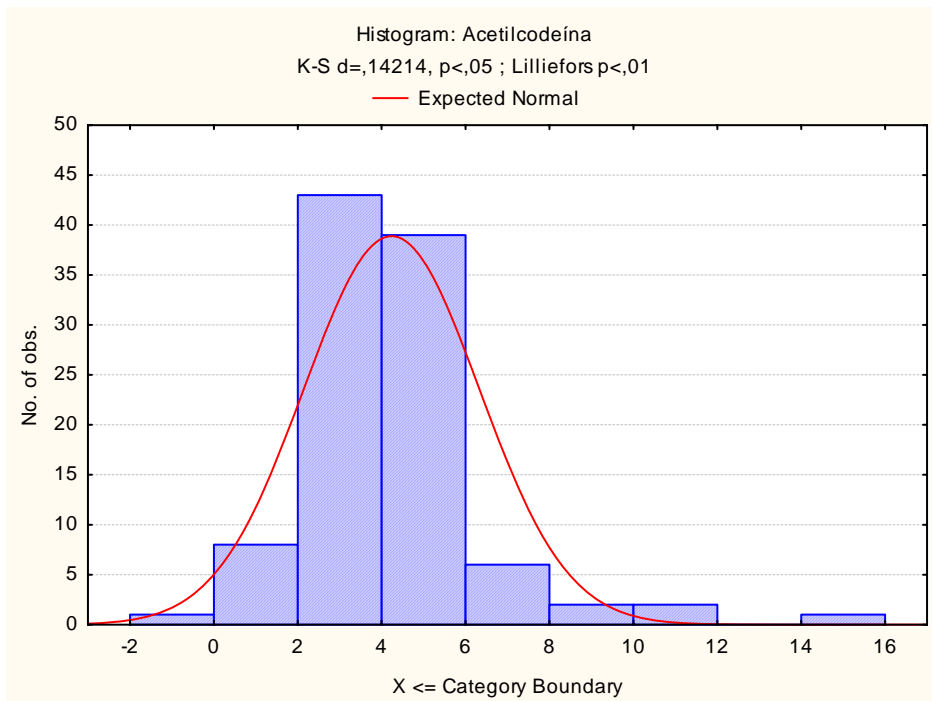


Figura 3.25 – Histograma da Acetilcodeína para as 102 amostras

A Acetilcodeína está presente na maior parte das amostras numa concentração entre 2 e 6%. Apenas não está presente em 2 amostras e numa quantidade elevada, entre 14 e 16% noutras 2 amostras.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

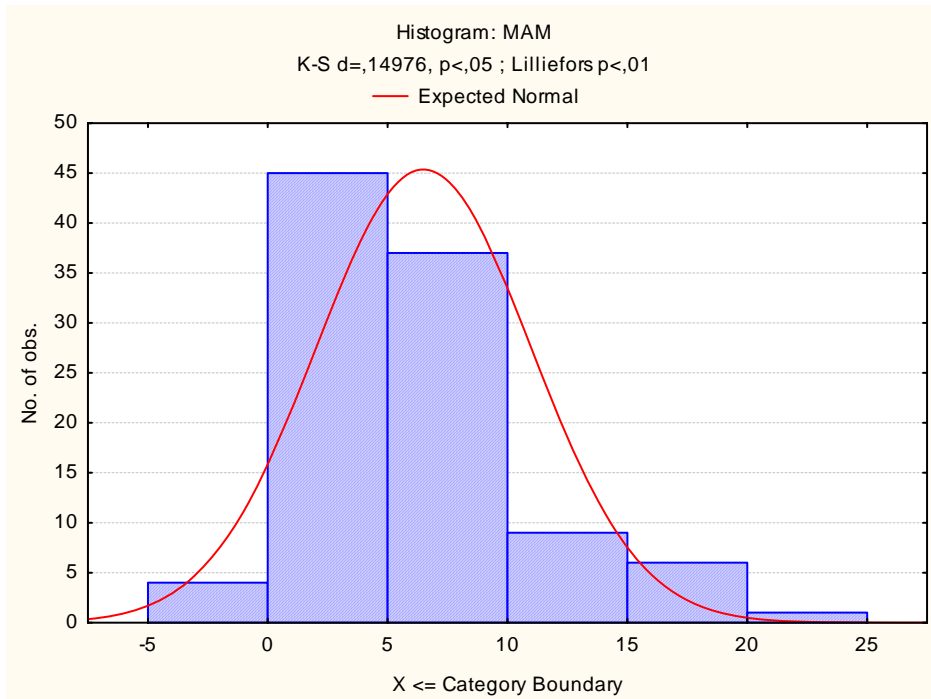
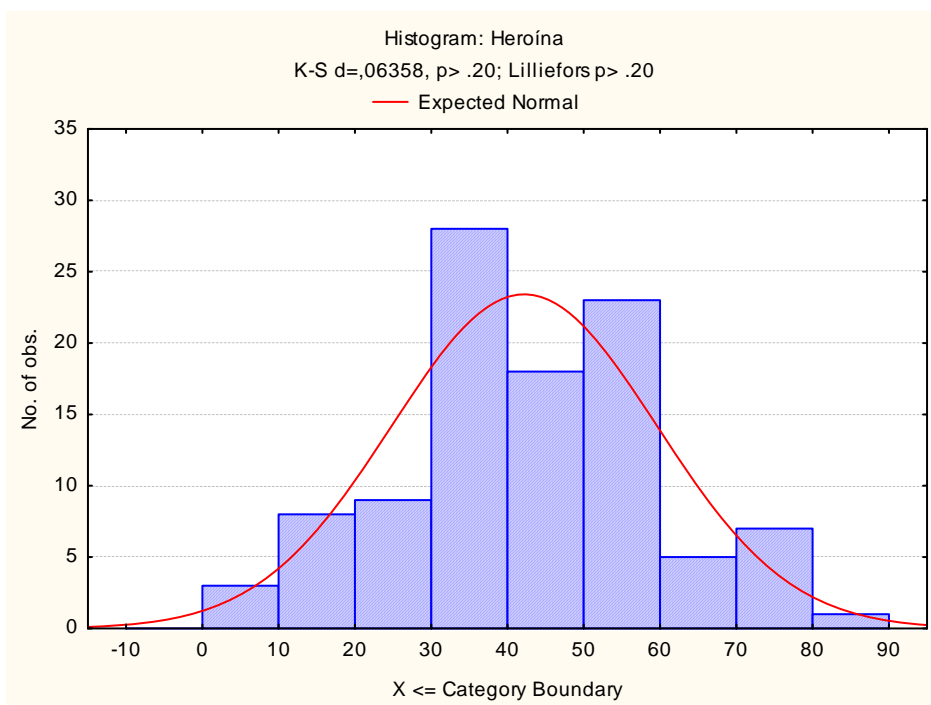


Figura 3.26 – Histograma da MAM para as 102 amostras

A Monoacetilmorfina (MAM) está presente em quantidades entre 0 e 10% na maioria das amostras. Apenas em menos de 5 amostras é que não está presente e apenas em 2 amostras se apresenta com uma percentagem elevada entre 20 e 25 %.



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Figura 3.27 – Histograma da Heroína para as 102 amostras

No histograma da Heroína para as 102 amostras podemos observar uma distribuição um pouco irregular pois, esta está presente em todas as amostras mas com percentagens muito variadas. Valores entre 30 e 40% constituem a percentagem de Heroína que está presente em maioria, em cerca de 28 amostras. Apresenta percentagens muito baixas, até 10%, em 3 amostras e revela percentagens elevadas, entre 60 e 90% em cerca de 13 amostras.

3.4.2.1.2 – Correlações

Através do programa *Statistica*® obtiveram-se matrizes de correlação através do Coeficiente de Pearson. A matriz tem a significância de $p \leq 0,0500$. Na matriz de correlação podemos observar que as amostras marcadas a vermelho são as que têm 95% de correspondência. A diagonal principal é sempre 1 pois é a correspondência perfeita entre a mesma amostra, observando-se assim apenas metade das matriz, abaixo ou acima da diagonal principal. Algumas das tabelas deste tratamento estatístico estão representadas de seguida.

A matriz que utiliza como variáveis as 102 amostras em estudo encontra-se na tabela 1A no anexo III.

Efectuou-se também uma análise dos valores resultantes da função coseno, representada na figura 3.29 fazendo pares de amostras, utilizando as amostras 1 e 2, 2 e 3, e assim sucessivamente.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

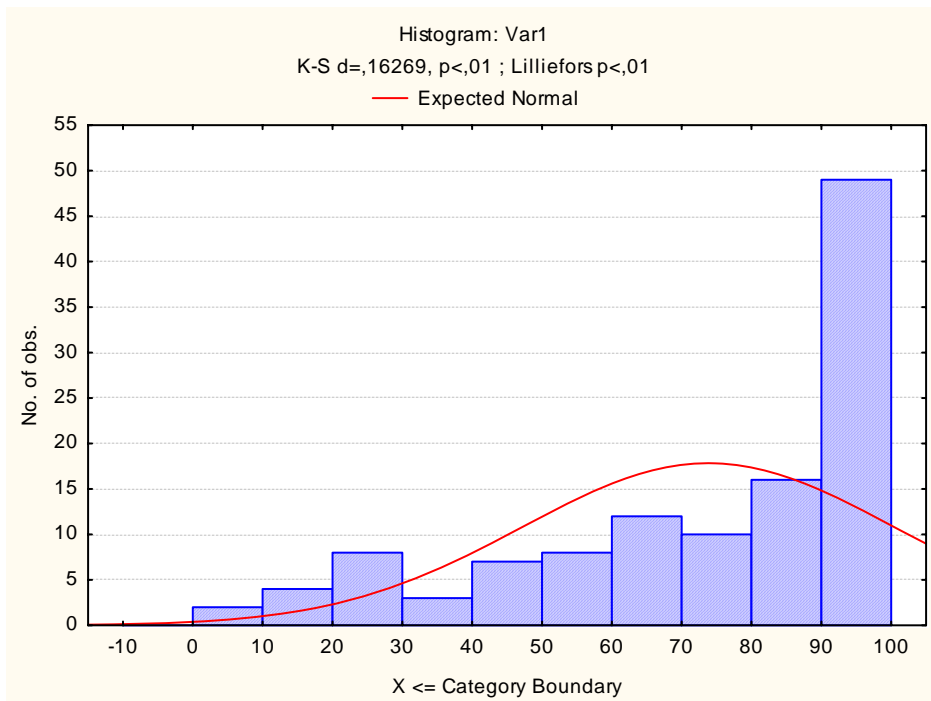


Figura 3.28 – Histograma dos valores da Função coseno.

Podemos concluir que praticamente metade dos pares de amostras (quase 50), têm um valor da função coseno (C) entre 90 e 100, o que demonstra que estas amostras têm um possível encaixe ^[29].

Ao analisar a localização das amostras que têm um valor de C superior a 95, para se ter uma correlação ainda mais elevada que a demonstrada no histograma acima demonstrado, verifica-se que as amostras provêm de Lisboa, Faro, Vila do Conde, Setúbal, Coimbra, Ponta Delgada, Caldas da Rainha, Funchal e Barreiro.

Através destes resultados poderíamos concluir que amostras de várias localizações têm possíveis "encaixes", o que leva a sugerir que o tráfico de Heroína se verifica a nível do País inteiro, ou seja, um possível traficante conseguiu fazer com que o seu lote de Heroína fosse distribuído pelo País inteiro e não só numa zona.

Através do programa SPSS fez-se um dendograma dos Principais componentes de análise das 102 amostras em estudo. O dendograma está representado na figura 16A no anexo IV.



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Efectuou-se também a análise das matrizes de correlação entre amostras, demonstrada nas tabela seguintes para as zonas de Lisboa, norte de Lisboa, sul de Lisboa e Ilhas.

Tabela 3.19 – Matriz de correlação efectuado no programa statistica®, utilizando como variáveis as 36 amostras apreendidas na zona de Lisboa para uma significância de $p \leq 0,0500$.



Correlation = (grupa lišća transp)
 Marked correlations are significant at $p < .05000$
 N=6 (Casewise deletion of missing data)

Variable	Var1	Var2	Var3	Var4	Var5	Var6	Var7	Var8	Var9	Var10	Var11	Var12	Var13	Var14	Var15	Var16	Var17	Var18	Var19	Var20	Var21	Var22	Var23	Var24	Var25	Var26	Var27	Var28	Var29	Var30	Var31	Var32	Var33	Var34	Var35	Var36	
Var1	1.00	0.99	-0.48	0.86	0.40	0.86	0.28	0.48	-0.54	0.80	0.18	0.12	0.38	0.66	-0.43	-0.02	0.12	0.58	0.00	0.48	0.26	0.21	0.63	-0.17	0.42	0.88	0.08	0.06	-0.42	0.04	0.31	0.88	-0.30	0.48	0.41	0.48	
Var2	0.99	1.00	-0.43	0.80	0.37	0.84	0.28	0.42	-0.46	0.48	0.18	0.11	0.37	0.62	-0.44	-0.02	0.12	0.51	0.10	0.38	0.27	0.19	0.58	-0.14	0.38	0.86	0.08	0.10	-0.38	0.03	0.58	0.58	-0.28	0.42	0.37	0.42	
Var3	-0.48	-0.43	1.00	-0.24	0.28	-0.28	0.37	0.14	0.88	-0.18	0.54	0.47	0.32	0.00	0.47	0.62	0.50	-0.08	0.67	0.12	0.31	0.37	-0.11	0.80	0.06	-0.18	0.81	0.86	0.98	0.48	-0.17	-0.18	0.90	0.17	0.18	0.73	
Var4	0.86	0.80	-0.24	1.00	0.88	1.00	0.78	0.97	-0.24	0.93	0.58	0.62	0.83	0.66	0.14	0.42	0.80	0.97	0.48	0.90	0.77	0.39	0.99	0.23	0.88	1.00	0.48	0.50	-0.27	0.53	0.98	0.98	-0.03	0.97	0.88	0.92	
Var5	0.40	0.37	0.28	0.88	1.00	0.88	0.38	0.98	0.28	0.88	0.90	0.91	0.98	0.68	0.52	0.78	0.88	0.98	0.88	0.98	0.98	0.92	0.92	0.73	0.98	0.88	0.88	0.88	0.24	0.84	0.90	0.90	0.48	0.98	0.98	0.98	
Var6	0.86	0.80	-0.28	1.00	0.88	1.00	0.78	0.97	-0.24	0.93	0.58	0.62	0.82	0.68	0.15	0.42	0.88	0.97	0.48	0.90	0.78	0.39	0.99	0.24	0.88	1.00	0.47	0.51	-0.28	0.53	0.98	0.98	-0.03	0.97	0.88	0.92	
Var7	0.28	0.28	0.37	0.78	0.98	0.78	1.00	0.98	0.44	0.82	0.98	0.97	0.98	0.60	0.84	0.88	0.98	0.88	0.88	0.88	0.97	0.97	0.84	0.79	0.92	0.80	0.92	0.90	0.38	0.93	0.92	0.83	0.81	0.98	0.98	0.88	
Var8	0.48	0.48	0.14	0.91	0.98	0.91	0.98	1.00	0.98	0.90	0.98	0.87	0.98	0.68	0.44	0.73	0.88	0.98	0.78	0.98	0.94	0.90	0.98	0.80	0.97	0.94	0.78	0.80	0.18	0.80	0.98	0.98	0.37	0.98	0.98	1.00	
Var9	-0.54	-0.49	0.84	-0.24	0.28	-0.24	0.44	0.16	1.00	-0.03	0.68	0.61	0.32	0.03	0.78	0.78	0.82	0.00	0.88	0.20	0.42	0.51	-0.12	0.85	0.14	-0.17	0.72	0.61	0.93	0.67	-0.18	-0.18	0.94	0.18	0.24	0.74	
Var10	0.80	0.80	-0.18	0.82	0.88	0.82	0.32	0.90	-0.03	0.00	0.70	0.78	0.83	0.84	0.38	0.60	0.78	0.98	0.67	0.98	0.87	0.32	0.83	0.31	0.88	0.84	0.88	0.48	-0.17	0.72	0.98	0.98	0.12	0.94	0.94	0.80	
Var11	0.18	0.18	0.54	0.58	0.80	0.58	0.38	0.88	0.68	0.70	1.00	0.88	0.82	0.78	0.68	0.88	1.00	0.78	0.88	0.87	0.88	0.98	0.68	0.87	0.77	0.84	0.88	0.88	0.58	0.88	0.88	0.88	0.78	0.87	0.88	0.83	
Var12	0.12	0.11	0.47	0.62	0.91	0.62	0.37	0.87	0.61	0.78	0.98	1.00	0.92	0.81	0.74	0.97	1.00	0.78	0.88	0.88	0.97	0.99	0.71	0.85	0.87	0.87	0.98	0.87	0.53	0.98	0.70	0.71	0.74	0.88	0.91	0.85	
Var13	0.38	0.37	0.32	0.83	0.98	0.82	0.38	0.98	0.32	0.83	0.98	0.92	1.00	0.84	0.57	0.82	0.91	0.98	0.88	0.97	0.98	0.93	0.90	0.73	0.93	0.88	0.88	0.88	0.31	0.88	0.37	0.88	0.53	0.97	0.98	0.98	
Var14	0.68	0.62	0.00	0.98	0.98	0.98	0.30	0.98	0.03	0.94	0.78	0.81	0.94	1.00	0.38	0.84	0.78	1.00	0.71	0.98	0.91	0.98	0.99	0.47	0.93	0.98	0.70	0.80	-0.04	0.74	0.98	0.98	0.28	0.98	0.98	0.98	
Var15	-0.43	-0.44	0.47	0.14	0.52	0.18	0.54	0.44	0.78	0.38	0.88	0.74	0.80	0.32	1.00	0.78	0.70	0.34	0.88	0.50	0.80	0.58	0.22	0.79	0.50	0.18	0.78	0.88	0.58	0.77	0.28	0.28	0.88	0.48	0.48	0.43	
Var16	-0.02	-0.02	0.82	0.42	0.78	0.42	0.38	0.78	0.78	0.80	0.98	0.97	0.82	0.68	0.78	1.00	0.98	0.88	0.87	0.78	0.90	0.34	0.53	0.89	0.84	0.48	1.00	0.84	0.88	0.98	0.52	0.58	0.87	0.78	0.81	0.74	
Var17	0.12	0.12	0.50	0.80	0.88	0.88	0.38	0.88	0.82	0.78	1.00	1.00	0.91	0.78	0.78	0.98	1.00	0.78	0.87	0.88	0.97	0.99	0.68	0.84	0.77	0.88	0.98	0.88	0.58	0.98	0.88	0.78	0.87	0.91	0.83	0.83	
Var18	0.58	0.51	-0.08	0.97	0.98	0.97	0.38	0.98	0.00	0.98	0.78	0.78	0.83	1.00	0.34	0.88	0.78	1.00	0.88	0.98	0.90	0.98	0.99	0.43	0.93	0.98	0.88	0.88	-0.08	0.78	0.98	0.98	0.21	0.98	0.98	0.88	
Var19	0.08	0.10	0.67	0.48	0.88	0.48	0.32	0.78	0.88	0.87	0.98	0.98	0.88	0.71	0.88	0.97	0.97	0.88	0.00	0.78	0.90	0.92	0.80	0.92	0.77	0.88	0.98	0.98	0.70	0.94	0.98	0.88	0.78	0.81	0.77	0.81	
Var20	0.48	0.39	0.12	0.90	0.98	0.90	0.38	0.98	0.20	0.93	0.87	0.88	0.97	0.88	0.87	0.88	0.98	0.98	0.78	1.00	0.98	0.92	0.94	0.80	0.92	0.93	0.80	0.77	0.18	0.84	0.94	0.94	0.38	1.00	0.98	0.98	
Var21	0.28	0.27	0.31	0.77	0.88	0.78	0.38	0.94	0.42	0.87	0.98	0.97	0.98	0.81	0.80	0.90	0.97	0.98	0.80	0.98	1.00	0.99	0.84	0.72	0.88	0.81	0.93	0.81	0.34	0.98	0.98	0.38	0.84	0.88	0.98	0.98	
Var22	0.21	0.19	0.37	0.88	0.92	0.88	0.37	0.90	0.61	0.82	0.98	0.98	0.98	0.88	0.88	0.88	0.94	0.98	0.88	0.88	0.88	0.92	0.92	0.90	1.00	0.77	0.78	0.87	0.74	0.98	0.81	0.42	0.98	0.77	0.77	0.88	0.88
Var23	0.68	0.68	-0.11	0.98	0.92	0.98	0.34	0.98	-0.12	0.93	0.68	0.71	0.90	0.68	0.22	0.53	0.88	0.98	0.80	0.94	0.84	0.77	1.00	0.38	0.93	1.00	0.58	0.81	-0.14	0.82	0.98	1.00	0.11	0.98	0.91	0.98	
Var24	-0.17	-0.14	0.80	0.28	0.70	0.24	0.78	0.60	0.88	0.31	0.87	0.88	0.78	0.47	0.78	0.88	0.84	0.43	0.82	0.60	0.72	0.78	0.38	1.00	0.60	0.28	0.88	0.94	0.84	0.83	0.32	0.32	0.92	0.57	0.58	0.58	
Var25	0.42	0.38	0.08	0.88	0.88	0.88	0.32	0.97	0.74	0.88	0.77	0.81	0.93	0.63	0.62	0.64	0.77	0.93	0.71	0.98	0.88	0.31	0.92	0.80	1.00	0.90	0.88	0.81	0.08	0.72	0.92	0.91	0.30	0.93	0.88	0.97	
Var26	0.88	0.88	-0.18	1.00	0.88	1.00	0.30	0.94	-0.17	0.94	0.64	0.67	0.88	0.68	0.18	0.48	0.88	0.98	0.88	0.98	0.81	0.74	1.00	0.22	0.90	1.00	0.84	0.58	-0.21	0.58	1.00	1.00	0.04	0.94	0.88	0.94	
Var27	0.03	0.03	0.61	0.48	0.83	0.47	0.32	0.78	0.72	0.88	0.98	0.88	0.88	0.70	0.73	1.00	0.88	0.88	0.88	0.80	0.82	0.98	0.68	0.89	0.88	0.88	1.00	0.88	0.88	0.88	0.57	0.58	0.88	0.80	0.84	0.78	
Var28	0.08	0.10	0.64	0.50	0.88	0.51	0.30	0.80	0.61	0.48	0.88	0.87	0.88	0.68	0.68	0.84	0.88	0.68	0.88	0.77	0.81	0.31	0.61	0.94	0.87	0.58	0.88	1.00	0.88	0.81	0.58	-0.17	0.77	0.78	0.71	0.78	
Var29	-0.42	-0.35	0.98	-0.27	0.28	-0.28	0.38	0.13	0.93	-0.17	0.98	0.52	0.31	-0.01	0.58	0.68	0.58	-0.08	0.70	0.12	0.34	0.42	-0.14	0.84	0.08	-0.21	0.68	0.88	1.00	0.58	-0.18	-0.17	0.98	0.17	0.18	0.78	
Var30	0.04	0.03	0.48	0.53	0.84	0.58	0.33	0.80	0.67	0.72	0.98	0.98	0.88	0.74	0.77	0.98	0.98	0.73	0.84	0.84	0.98	0.98	0.82	0.83	0.73	0.58	0.98	0.81	0.58	1.00	0.93	0.63	0.77	0.83	0.88	0.81	
Var31	0.61	0.68	-0.17	0.90	0.90	0.90	0.32	0.98	-0.13	0.98	0.68	0.70	0.87	0.68	0.28	0.52	0.88	0.98	0.88	0.94	0.83	0.77	0.99	0.32	0.93	1.00	0.57	0.58	-0.18	0.63	1.00	1.00	0.07	0.98	0.91	0.98	
Var32	0.63	0.68	-0.14	0.90	0.90	0.90	0.38	0.98	-0.13	0.98	0.68	0.71	0.88	0.68	0.28	0.53	0.88	0.98	0.88	0.94	0.84	0.77	1.00	0.32	0.93	1.00	0.58	0.57	-0.17	0.63	1.00	1.00	0.08	0.98	0.92	0.98	
Var33	-0.30	-0.28	0.00	-0.08	0.48	-0.08	0.31	0.37	0.94	0.12	0.70	0.74	0.58	0.28	0.88	0.87	0.78	0.21	0.88	0.38	0.50	0.38	1.11	0.82	0.30	0.04	0.88	0.77	0.98	0.77	0.37	1.00	1.00	0.37	0.48	0.38	
Var34	0.48	0.42	0.11	0.91	0.98	0.91	0.38	0.98	0.78	0.94	0.87	0.88	0.97	0.68	0.48	0.78	0.87	0.98	0.78	1.00	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.94	0.80	0.78	0.11	0.88	0.98	0.98	0.37	1.00	0.98	0.98	
Var35	0.41	0.37	0.13	0.88	0.98	0.88	0.38	0.98	0.24	0.94	0.88	0.91	0.98	0.68	0.48	0.81	0.91	0.98	0.81	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.84	0.71	0.18	0.88	0.91	0.92	0.48	0.98	1.00	0.98	
Var36	0.48	0.42	0.13	0.82	0.98	0.92	0.38	1.00																													

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Tabela 3.20 – Matriz de correlação efectuado no programa statistica®, utilizando como variáveis as 11 amostras apreendidas na zona a norte de Lisboa para uma significância de $p \leq 0,0500$.

Correlations (Grupo norte lisboa transp)											
Marked correlations are significant at $p < ,05000$											
N=6 (Casewise deletion of missing data)											
Variable	Var1	Var2	Var3	Var4	Var5	Var6	Var7	Var8	Var9	Var10	Var11
Var1	1,00	0,70	0,48	0,53	0,96	0,90	0,90	0,80	0,84	0,99	1,00
Var2	0,70	1,00	-0,01	0,35	0,84	0,86	0,74	0,59	0,65	0,70	0,74
Var3	0,48	-0,01	1,00	0,83	0,29	0,30	0,46	0,79	0,72	0,40	0,43
Var4	0,53	0,35	0,83	1,00	0,48	0,40	0,44	0,84	0,75	0,44	0,50
Var5	0,96	0,84	0,29	0,48	1,00	0,89	0,85	0,72	0,76	0,96	0,97
Var6	0,90	0,86	0,30	0,40	0,89	1,00	0,97	0,79	0,86	0,89	0,91
Var7	0,90	0,74	0,46	0,44	0,85	0,97	1,00	0,85	0,92	0,89	0,90
Var8	0,80	0,59	0,79	0,84	0,72	0,79	0,85	1,00	0,99	0,73	0,78
Var9	0,84	0,65	0,72	0,75	0,76	0,86	0,92	0,99	1,00	0,78	0,82
Var10	0,99	0,70	0,40	0,44	0,96	0,89	0,89	0,73	0,78	1,00	0,99
Var11	1,00	0,74	0,43	0,50	0,97	0,91	0,90	0,78	0,82	0,99	1,00

Observamos assim apenas a metade inferior da matriz, concluindo que a amostra 1 é um possível “encaixe” com as amostras 5, 6, 7, 9, 10 e 11. A amostra 2 um possível “encaixe” com as amostras 5 e 6, a amostra 3 encaixa-se com a 4, a amostra 4 com a 8, a amostra 5 com a 6, 7, 10 e 11. A amostra 6 encaixa-se com as amostras 7, 9, 10 e 11, a amostra 7 com as amostras 8, 9, 10 e 11, a amostra 8 com a 9, a amostra 9 com 11 e finalmente a amostra 10 com a amostra 11.

Tabela 3.21 – Matriz de correlação para a zona a sul de Lisboa executado no programa statistica® utilizando como variáveis as 36 amostras apreendidas nestas zonas para uma significância de $p \leq 0,0500$.



Correlações (grupo sul lisboa trap)
 Marked correlations are significant at $p < .05000$
 N=6 (Casewise deletion of missing data)

Variable	Var1	Var2	Var3	Var4	Var5	Var6	Var7	Var8	Var9	Var10	Var11	Var12	Var13	Var14	Var15	Var16	Var17	Var18	Var19	Var20	Var21	Var22	Var23	Var24	Var25	Var26	Var27	Var28	Var29	Var30	Var31	Var32	Var33	Var34	Var35	Var36
Var1	1.00	0.94	0.86	0.84	0.97	0.96	0.79	0.67	0.64	0.62	0.63	0.77	0.90	0.78	0.56	0.78	0.94	0.22	0.60	0.63	0.92	0.33	0.63	0.97	0.96	0.93	0.84	0.68	0.87	0.86	0.34	0.86	0.92	0.86	0.82	
Var2	0.96	1.00	0.96	0.82	0.92	0.97	0.96	0.76	0.74	0.71	0.66	0.45	0.83	0.93	0.84	0.56	0.84	0.96	0.26	0.66	0.75	0.96	0.36	0.67	0.97	0.96	0.92	0.80	0.62	0.92	0.91	0.36	0.90	0.88	0.92	0.87
Var3	0.94	0.95	1.00	0.74	0.83	0.93	0.86	0.67	0.86	0.86	0.66	0.34	0.91	0.96	0.93	0.45	0.93	0.96	0.46	0.66	0.85	0.94	0.36	0.36	0.90	0.93	0.80	0.66	0.68	0.97	0.97	0.36	0.96	0.77	0.96	0.96
Var4	0.86	0.82	0.74	1.00	0.55	0.92	0.95	0.52	0.30	0.26	0.66	0.67	0.46	0.70	0.46	0.90	0.47	0.76	0.13	0.66	0.31	0.71	0.73	0.84	0.92	0.93	0.91	0.97	0.63	0.61	0.56	0.56	0.36	0.96	0.63	0.52
Var5	0.84	0.92	0.88	0.55	1.00	0.81	0.79	0.55	0.87	0.84	0.66	0.11	0.92	0.89	0.92	0.15	0.91	0.91	0.42	0.66	0.83	0.97	0.31	0.31	0.84	0.80	0.76	0.56	0.53	0.93	0.93	0.33	0.93	0.61	0.93	0.92
Var6	0.97	0.97	0.93	0.92	0.81	1.00	0.95	0.51	0.66	0.64	0.62	0.62	0.77	0.92	0.77	0.66	0.78	0.96	0.34	0.66	0.85	0.92	0.34	0.64	0.98	1.00	0.93	0.87	0.68	0.87	0.86	0.34	0.96	0.92	0.86	0.82
Var7	0.96	0.95	0.99	0.95	0.75	0.95	1.00	0.68	0.66	0.66	0.67	0.67	0.66	0.86	0.70	0.73	0.70	0.91	0.27	0.66	0.85	0.90	0.36	0.73	1.00	0.96	0.97	0.92	0.63	0.81	0.80	0.77	0.76	0.96	0.83	0.75
Var8	0.76	0.75	0.67	0.92	0.55	0.81	0.86	1.00	0.15	0.12	0.67	0.63	0.32	0.54	0.31	0.82	0.32	0.63	-0.06	0.66	0.17	0.67	0.56	0.73	0.87	0.82	0.95	0.97	0.46	0.47	0.46	0.41	0.44	0.95	0.46	0.37
Var9	0.67	0.74	0.85	0.30	0.87	0.66	0.66	0.15	1.00	1.00	0.66	-0.17	0.96	0.86	0.86	-0.06	0.96	0.84	0.63	0.66	1.00	0.82	0.37	-0.06	0.60	0.64	0.47	0.22	0.63	0.94	0.94	0.36	0.96	0.34	0.93	0.97
Var10	0.64	0.71	0.85	0.26	0.84	0.64	0.66	0.12	1.00	1.00	0.66	-0.16	0.97	0.87	0.86	-0.06	0.97	0.83	0.70	0.67	0.96	0.80	0.36	-0.11	0.58	0.62	0.46	0.20	0.62	0.93	0.94	0.36	0.94	0.32	0.92	0.96
Var11	0.92	0.95	0.98	0.66	0.95	0.92	0.87	0.67	0.86	0.86	1.00	0.25	0.96	0.96	0.96	0.36	0.96	0.96	0.50	0.66	0.90	0.96	0.36	0.36	0.90	0.90	0.81	0.63	0.66	0.95	0.96	0.36	0.96	0.72	0.96	0.97
Var12	0.63	0.45	0.34	0.87	0.11	0.62	0.67	0.63	-0.17	-0.16	0.26	1.00	0.01	0.31	0.00	0.96	0.03	0.37	-0.16	0.21	-0.15	0.30	0.34	0.81	0.61	0.64	0.64	0.63	0.20	0.17	0.16	0.11	0.14	0.81	0.20	0.07
Var13	0.77	0.83	0.91	0.46	0.92	0.77	0.66	0.32	0.96	0.97	0.66	0.01	1.00	0.96	1.00	0.13	1.00	0.92	0.56	0.63	0.95	0.86	0.34	0.05	0.72	0.76	0.60	0.37	0.66	0.95	0.96	0.36	0.96	0.46	0.96	0.96
Var14	0.90	0.93	0.98	0.70	0.83	0.92	0.86	0.54	0.88	0.87	0.66	0.31	0.92	1.00	0.96	0.42	0.96	0.96	0.32	0.66	0.83	0.93	0.36	0.26	0.87	0.92	0.75	0.60	0.66	0.96	0.96	0.36	0.96	0.71	0.96	0.97
Var15	0.78	0.84	0.93	0.46	0.92	0.77	0.70	0.31	0.98	0.98	0.66	0.00	1.00	0.96	1.00	0.12	1.00	0.93	0.62	0.64	0.92	0.90	0.34	0.07	0.73	0.76	0.61	0.38	0.68	0.95	0.96	0.36	0.96	0.50	0.98	1.00
Var16	0.66	0.63	0.43	0.90	0.12	0.66	0.73	0.62	-0.06	-0.06	0.66	0.95	0.13	0.42	0.12	1.00	0.16	0.47	-0.06	0.30	-0.04	0.38	0.44	0.76	0.67	0.73	0.67	0.67	0.84	0.31	0.26	0.26	0.26	0.84	0.37	0.16
Var17	0.78	0.84	0.93	0.47	0.91	0.76	0.70	0.32	0.96	0.97	0.66	0.05	1.00	0.96	1.00	0.15	1.00	0.93	0.60	0.64	0.92	0.88	0.36	0.06	0.73	0.71	0.60	0.38	0.68	0.95	0.96	0.36	0.96	0.51	0.98	1.00
Var18	0.94	0.95	0.99	0.76	0.91	0.96	0.91	0.63	0.84	0.83	0.66	0.37	0.92	0.96	0.93	0.47	0.93	1.00	0.46	0.67	0.85	0.96	1.00	0.41	0.92	0.94	0.83	0.66	0.66	0.95	0.97	0.36	0.97	0.78	0.96	0.96
Var19	0.22	0.25	0.49	0.13	0.42	0.34	0.27	-0.06	0.66	0.70	0.60	-0.16	0.68	0.52	0.62	-0.06	0.60	0.46	1.00	0.61	0.63	0.44	0.51	-0.16	0.27	0.32	0.17	0.03	0.66	0.65	0.56	0.56	0.57	0.02	0.56	0.60
Var20	0.90	0.95	0.95	0.66	0.93	0.86	0.86	0.59	0.86	0.87	0.66	0.21	0.93	0.96	0.94	0.30	0.94	0.97	0.61	1.00	0.82	0.96	0.37	0.36	0.86	0.86	0.83	0.66	0.67	0.97	0.97	0.37	0.97	0.70	0.96	0.96
Var21	0.68	0.75	0.85	0.31	0.83	0.66	0.66	0.17	1.00	0.96	0.60	-0.16	0.98	0.86	0.86	-0.04	0.98	0.86	0.63	0.66	1.00	0.84	0.37	-0.06	0.61	0.64	0.46	0.23	0.63	0.94	0.94	0.36	0.96	0.36	0.93	0.97
Var22	0.92	0.95	0.94	0.71	0.97	0.82	0.90	0.67	0.82	0.80	0.66	0.30	0.88	0.93	0.90	0.36	0.86	0.96	0.44	0.66	0.81	1.00	0.36	0.47	0.83	0.97	0.88	0.70	0.66	0.85	0.94	0.36	0.94	0.76	0.96	0.82
Var23	0.93	0.95	0.99	0.75	0.91	0.94	0.89	0.59	0.87	0.86	0.66	0.34	0.94	0.96	0.94	0.44	0.96	1.00	0.51	0.67	0.87	0.96	1.00	0.37	0.90	0.93	0.81	0.66	0.66	0.95	0.96	0.37	0.96	0.76	0.96	0.96
Var24	0.63	0.57	0.39	0.84	0.31	0.64	0.73	0.62	-0.06	-0.11	0.66	0.81	0.06	0.26	0.07	0.76	0.06	0.41	-0.16	0.36	-0.05	0.47	0.37	1.00	0.72	0.62	0.63	0.94	0.26	0.23	0.21	0.17	0.20	0.84	0.26	0.13
Var25	0.97	0.97	0.90	0.92	0.84	0.96	1.00	0.67	0.60	0.66	0.60	0.61	0.72	0.87	0.76	0.67	0.73	0.92	0.27	0.66	0.81	0.93	0.30	0.72	1.00	0.96	0.96	0.91	0.64	0.82	0.82	0.30	0.81	0.94	0.86	0.77
Var26	0.96	0.95	0.92	0.92	0.83	1.00	0.96	0.62	0.64	0.62	0.60	0.64	0.76	0.92	0.76	0.72	0.77	0.96	0.32	0.66	0.85	0.91	0.33	0.62	0.98	1.00	0.92	0.86	0.67	0.81	0.84	0.33	0.84	0.92	0.88	0.80
Var27	0.93	0.92	0.80	0.91	0.73	0.93	0.97	0.63	0.47	0.46	0.61	0.64	0.60	0.75	0.61	0.67	0.60	0.83	0.17	0.63	0.46	0.88	0.31	0.83	0.98	0.92	1.00	0.96	0.74	0.73	0.71	0.56	0.70	0.94	0.74	0.66
Var28	0.84	0.80	0.66	0.97	0.55	0.87	0.92	0.67	0.22	0.20	0.63	0.83	0.37	0.60	0.38	0.84	0.38	0.66	0.03	0.63	0.23	0.70	0.56	0.94	0.91	0.86	0.96	1.00	0.66	0.63	0.61	0.46	0.60	0.97	0.66	0.44
Var29	0.86	0.92	0.98	0.63	0.93	0.86	0.83	0.48	0.93	0.92	0.66	0.20	0.96	0.96	0.96	0.31	0.96	0.96	0.56	0.67	0.93	0.96	0.36	0.26	0.84	0.87	0.74	0.66	1.00	1.00	1.00	1.00	0.66	1.00	0.96	0.96
Var30	0.87	0.92	0.97	0.61	0.93	0.87	0.81	0.47	0.94	0.93	0.66	0.17	0.96	0.96	0.96	0.26	0.96	0.96	0.56	0.67	0.94	0.96	0.36	0.23	0.83	0.86	0.73	0.63	1.00	1.00	1.00	1.00	0.64	1.00	0.96	0.96
Var31	0.86	0.91	0.97	0.56	0.93	0.86	0.80	0.45	0.95	0.94	0.66	0.15	0.96	0.96	0.96	0.26	0.96	0.97	0.36	0.67	0.95	0.94	0.36	0.21	0.82	0.86	0.71	0.51	1.00	1.00	1.00	1.00	0.62	1.00	1.00	1.00
Var32	0.84	0.85	0.96	0.56	0.93	0.84	0.77	0.41	0.96	0.96	0.66	0.11	0.96	0.96	0.96	0.23	0.96	0.96	0.56	0.67	0.95	0.93	0.37	0.17	0.80	0.83	0.68	0.48	1.00	1.00	1.00	1.00	0.56	1.00	1.00	1.00
Var33	0.85	0.90	0.96	0.56	0.93	0.86	0.76	0.44	0.96	0.94	0.66	0.14	0.96	0.96	0.96	0.26	0.96	0.97	0.67	0.67	0.95	0.94	0.36	0.20	0.81	0.84	0.70	0.50	1.00	1.00	1.00	1.00	0.61	1.00	1.00	1.00
Var34	0.92	0.85	0.77	0.96	0.61	0.92	0.96	0.63	0.34	0.32	0.72	0.81	0.46	0.71	0.60	0.84	0.61	0.76	0.02	0.70	0.35	0.76	0.76	0.84	0.94	0.92	0.94	0.97	0.66	0.64	0.62	0.56	0.81	1.00	0.66	0.66
Var35	0.88	0.92	0.98	0.63	0.93	0.86	0.83	0.49	0.93	0.92	0.66	0.20	0.98	0.96	0.96	0.31	0.96	0.96	0.56	0.66	0.83	0.96	0.36	0.26	0.86	0.86	0.74	0.66	1.00	1.00	1.00	1.00	0.66	1.00	0.96	0.96
Var36	0.82	0.87	0.95	0.52	0.92	0.82	0.76	0.37	0.97	0.96	0.67	0.07																								

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Tabela 3.22 – Matriz de correlação para as Ilhas executado no programa statistica® utilizando como variáveis as 19 amostras apreendidas nestas zonas para uma significância de $p \leq 0,0500$.

Correlations (grupo ilhas transp)																			
Marked correlations are significant at $p < ,05000$																			
N=6 (Casewise deletion of missing data)																			
Variable	Var1	Var2	Var3	Var4	Var5	Var6	Var7	Var8	Var9	Var10	Var11	Var12	Var13	Var14	Var15	Var16	Var17	Var18	Var19
Var1	1,00	0,69	0,89	0,47	0,41	0,79	0,45	0,40	0,79	0,79	0,34	0,48	0,90	0,70	0,79	0,66	0,79	0,81	0,49
Var2	0,69	1,00	0,90	0,96	0,94	0,96	0,95	0,93	0,78	0,44	0,91	0,96	0,84	1,00	0,98	1,00	0,98	0,94	0,94
Var3	0,89	0,90	1,00	0,75	0,71	0,97	0,74	0,69	0,87	0,68	0,64	0,75	0,91	0,92	0,97	0,89	0,97	0,90	0,72
Var4	0,47	0,96	0,75	1,00	1,00	0,86	1,00	0,99	0,64	0,22	0,99	1,00	0,69	0,95	0,89	0,97	0,89	0,85	0,98
Var5	0,41	0,94	0,71	1,00	1,00	0,84	1,00	1,00	0,60	0,16	0,99	0,99	0,64	0,93	0,86	0,95	0,86	0,81	0,97
Var6	0,79	0,96	0,97	0,86	0,84	1,00	0,86	0,82	0,81	0,52	0,78	0,85	0,85	0,97	0,99	0,96	0,99	0,90	0,82
Var7	0,45	0,95	0,74	1,00	1,00	0,86	1,00	1,00	0,60	0,16	0,99	0,99	0,66	0,94	0,88	0,96	0,88	0,82	0,97
Var8	0,40	0,93	0,69	0,99	1,00	0,82	1,00	1,00	0,56	0,12	1,00	0,99	0,63	0,92	0,85	0,94	0,85	0,80	0,98
Var9	0,79	0,78	0,87	0,64	0,60	0,81	0,60	0,56	1,00	0,88	0,55	0,67	0,91	0,80	0,85	0,75	0,84	0,85	0,64
Var10	0,79	0,44	0,68	0,22	0,16	0,52	0,16	0,12	0,88	1,00	0,11	0,26	0,79	0,46	0,56	0,39	0,55	0,62	0,25
Var11	0,34	0,91	0,64	0,99	0,99	0,78	0,99	1,00	0,55	0,11	1,00	0,99	0,60	0,89	0,81	0,92	0,81	0,78	0,97
Var12	0,48	0,96	0,75	1,00	0,99	0,85	0,99	0,99	0,67	0,26	0,99	1,00	0,72	0,94	0,89	0,96	0,89	0,87	0,99
Var13	0,90	0,84	0,91	0,69	0,64	0,85	0,66	0,63	0,91	0,79	0,60	0,72	1,00	0,85	0,89	0,81	0,89	0,97	0,74
Var14	0,70	1,00	0,92	0,95	0,93	0,97	0,94	0,92	0,80	0,46	0,89	0,94	0,85	1,00	0,99	1,00	0,99	0,93	0,92
Var15	0,79	0,98	0,97	0,89	0,86	0,99	0,88	0,85	0,85	0,56	0,81	0,89	0,89	0,99	1,00	0,97	1,00	0,94	0,86
Var16	0,66	1,00	0,89	0,97	0,95	0,96	0,96	0,94	0,75	0,39	0,92	0,96	0,81	1,00	0,97	1,00	0,98	0,91	0,94
Var17	0,79	0,98	0,97	0,89	0,86	0,99	0,88	0,85	0,84	0,55	0,81	0,89	0,89	0,99	1,00	0,98	1,00	0,94	0,87
Var18	0,81	0,94	0,90	0,85	0,81	0,90	0,82	0,80	0,85	0,62	0,78	0,87	0,97	0,93	0,94	0,91	0,94	1,00	0,89
Var19	0,49	0,94	0,72	0,98	0,97	0,82	0,97	0,98	0,64	0,25	0,97	0,99	0,74	0,92	0,86	0,94	0,87	0,89	1,00

3.4.3 - Análise das razões entre os componentes da amostra

3.4.3.1 – Estatística Descritiva

Tabela 3.23 - Valor das razões calculadas através dos resultados apresentados na tabela 3.3.

Localização	MAM+H	Ac/MAMH	MAM/H	MAMH/Ac	Ac/Heroína
Ribeira grande	20,941	0,531828	0	1,880309	0,531828
Leiria	79,569	0,030037	0,010528	33,29247	0,030353
Leiria	53,717	0,070946	0,495795	14,09525	0,106121
Faro	40,805	0,269771	0,247745	3,70685	0,336605
Faro	45,19	0,201947	0,271883	4,951786	0,256853
Faro	48,512	0,1734	0	5,767	0,1734
Portimão	29,285	0,07106	0,083787	14,07256	0,077014
Lisboa	45,742	0,072494	0,092738	13,79433	0,079216
Lisboa	44,512	0,073014	0,098465	13,696	0,080203
Lisboa	11,39	1,278139	1,041951	0,782388	2,609896
Vila do conde	40,349	0,091997	0,206392	10,86988	0,110985
Lisboa	60,738	0,099328	0,067583	10,06763	0,106041

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Lisboa	54,541	0,069397	0,198967	14,40978	0,083205
Santiago do cacem	63,733	0,072615	0,393101	13,77118	0,101161
Funchal	47,484	0,096348	0,122474	10,37902	0,108148
Lisboa	80,699	0,059047	0,125996	16,93578	0,066486
Faro	43,776	0,075795	0,124827	13,19349	0,085256
Faro	38,998	0,073235	0,196698	13,65476	0,08764
Faro	34,777	0,07804	0,705256	12,81393	0,133078
Lisboa	51,887	0,064448	0,216548	15,51645	0,078404
Lisboa	62,48	0,064165	0,145455	15,58493	0,073498
Lisboa	19,791	0,096155	1,356913	10,39989	0,226629
Lisboa	58,229	0,075169	0,108955	13,3034	0,083359
Lisboa	39,356	0,081512	0,111971	12,26808	0,090639
Setúbal	84,738	0,092178	0,044356	10,84855	0,096267
Lisboa	43,224	0,079886	0,206262	12,51781	0,096364
Lisboa	51,407	0,083646	0,12552	11,95512	0,094145
Funchal	34,668	0,081026	0,107392	12,34176	0,089727
Lisboa	55,198	0,072956	0,059707	13,70698	0,077311
Benavente	76,008	0,080005	0	12,49926	0,080005
Faro	57,596	0,098444	0,134897	10,15802	0,111724
Coimbra	34,724	0,096504	0,205946	10,36228	0,116378
Funchal	59,853	0,091725	0,141536	10,90219	0,104707
Santiago do cacem	12,933	0,071136	0,116165	14,05761	0,079399
Lisboa	36,433	0,12302	1,072176	8,128737	0,25492
Ponta Delgada	57,866	0,07901	0,14727	12,65661	0,090646
Lisboa	33,737	0,080446	0,122882	12,43073	0,090331
Lisboa	39,272	0,084157	0,125304	11,8826	0,094702
Lisboa	63,99	0,073558	0,090751	13,59465	0,080234
Coimbra	58,388	0,078372	0,124663	12,75962	0,088142
Grândola	64,407	0,081342	0,105984	12,29376	0,089963
Santiago do cacem	46,411	0,085648	0,066552	11,67572	0,091348
Lisboa	37,412	0,083743	0,073885	11,94127	0,089931
Setúbal	69,431	0,067708	0,045443	14,76941	0,070784
Funchal	36,287	0,077962	0,074979	12,82679	0,083807
Lisboa	56,284	0,083114	0,178303	12,03164	0,097934
Funchal	58,313	0,078679	0,077954	12,7099	0,084812
Lisboa	45,383	0,086751	0,096738	11,52731	0,095143
Lisboa	42,342	0,079354	0,09848	12,60179	0,087169
Lisboa	77,432	0,084009	0,052108	11,90346	0,088387
Beja	15,53	0	0	0	0
Setúbal	64,978	0,085906	0,064707	11,64063	0,091465
Setúbal	46,465	0,075562	0,085174	13,23412	0,081998
Beja	36,726	0,088548	0,1324	11,29336	0,100271

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Setúbal	62,358	0,04681	0,192131	21,3628	0,055804
Almada	79,224	0,060525	0,07322	16,52221	0,064956
Sintra	37,748	0,050228	0,562094	19,90928	0,078461
Lisboa	64,771	0,055472	0,386514	18,027	0,076913
Lisboa	83,67	0,067013	0,059208	14,92242	0,070981
Benavente	42,998	0,044607	0,276322	22,41814	0,056933
Lisboa	34,682	0,084914	0,124032	11,77657	0,095446
Ponta Delgada	62,673	0,079811	0,084008	12,52959	0,086516
Setúbal	51,844	0,077193	0,07607	12,95452	0,083065
Seixal	21,789	0,068934	0,816355	14,50666	0,125208
Caldas da Rainha	64,732	0,083869	0,480909	11,92337	0,124202
Caldas da Rainha	33,812	0,074766	0,511218	13,375	0,112988
Coimbra	47,085	0,068344	0,403219	14,63176	0,095902
Coimbra	42,128	0,0625	0,455651	16	0,090978
Nelas	76,905	0,097029	0,094079	10,30622	0,106157
Lisboa	47,884	0,064782	0,428179	15,43649	0,09252
Ribeira grande	40,782	0,086778	0,703651	11,52359	0,14784
Lisboa	3,416	0,073185	1,770479	13,664	0,202758
Funchal	27,689	0,091228	1,617603	10,9616	0,238798
Funchal	68,03	0,081979	0,143707	12,19831	0,093759
Coimbra	75,758	0,077114	0,090749	12,96782	0,084112
Lisboa	39,879	0,082901	0,184161	12,06261	0,098168
Barreiro	44,621	0,078999	0,259235	12,65844	0,099478
Seixal	40,384	0,073717	0,149657	13,56533	0,08475
Lisboa	60,186	0,080467	0,113854	12,42742	0,089629
Lisboa	69,312	0,072873	0,046487	13,72243	0,076261
Albufeira	42,136	0,077155	0,386281	12,96094	0,106958
Funchal	55,615	0,077263	0,149973	12,94275	0,088851
Lisboa	19,221	0,083815	0,151441	11,9311	0,096508
Lisboa	54,258	0,085775	0,10923	11,65836	0,095145
Lisboa	50,72	0,082394	0,046032	12,13687	0,086186
São Vicente	22,123	0,083126	0,155248	12,02991	0,096031
Ponta Delgada	43,34	0,087056	0,152414	11,48688	0,100324
Lisboa	60,574	0,110823	0,187167	9,023387	0,131566
Setúbal	31,169	0,082871	0,319714	12,06698	0,109366
Ponta Delgada	41,728	0,084116	0,138026	11,88832	0,095726
Ponta Delgada	39,933	0,081812	0,096217	12,22314	0,089684
Ponta Delgada	37,156	0,082409	0,114257	12,13455	0,091825
Ponta Delgada	39,202	0,07918	0,065677	12,62951	0,08438
Setúbal	56,282	0,085765	0,076138	11,65983	0,092294
Setúbal	58,483	0,085153	0,079919	11,74357	0,091958
Setúbal	57,462	0,086196	0,084967	11,60145	0,09352

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Setúbal	60,999	0,084706	0,073813	11,8055	0,090959
Setúbal	60,419	0,085288	0,078025	11,72501	0,091942
Setúbal	17,962	0,273466	0,289447	3,656759	0,35262
Setúbal	54,251	0,086321	0,084131	11,58467	0,093583
Setúbal	64,621	0,079061	0,05198	12,64846	0,083171
Funchal	62,238	0,07587	0,067565	13,18043	0,080996

As amostras marcadas a negrito são as que se distinguem das outras na análise da mesma razão por terem valores fora da distribuição normal e serão referidas nas análises dos Histogramas das razões.

Nas tabelas seguintes estão descritos os resultados do tratamento estatístico descritivo feito às razões entre os componentes.

Foram utilizadas como variáveis vários tipos de razões: MAM + Heroína(MAMH), Acetilcodeína/MAMH, MAM/Heroína, MAMH/Acetilcodeína e Acetilcodeína/Heroína

Tabela 3.24 – Estatística descritiva das razões dos componentes executado no programa statistica®.

	Nºamostra	Média	Mínimo	Máximo	Desv.Padrão
MAM+H	102	48,70774	3,416000	84,73800	16,96241
Ac/MAMH	102	0,10020	0,000000	1,27814	0,13039
MAM/H	102	0,23002	0,000000	1,77048	0,30966
MAMH/Ac	101	12,54981	0,782388	33,29247	3,75660
Ac/Heroína	102	0,13226	0,000000	2,60990	0,25642

Analisando algumas razões que se podem fazer com os componentes das amostras em estudo podemos concluir que a MAM+ Heroína apresenta um grande Desvio Padrão, tendo uma grande variância entre amostras, seguindo-se a razão MAMH/Acetilcodeína, MAM/H, Acetilcodeína/Heroína e Acetilcodeína/MAMH. Como foi anteriormente referido, quando as amostras se apresentam com as razões MAM/H e Ac/H muito similares entre si são considerados possíveis “encaixes”^[12]. Através deste tipo de análise não se consegue diferenciar amostras que sejam possíveis “encaixes”.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Posteriormente fez-se mais uma análise estatística com Histogramas apresentados na Figura 3.29, utilizando o programa estatística® com os mesmos dados que a análise anterior, utilizando como variáveis as razões acima indicadas a fim de poder tomar conclusões mais precisas.

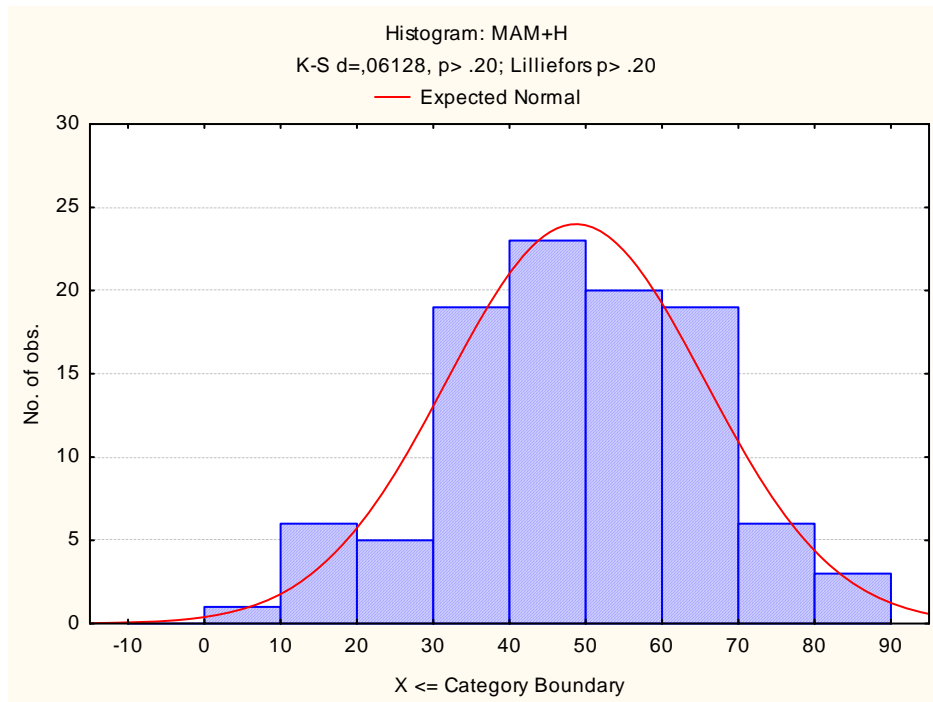


Figura 3.29 – Histograma da razão MAM+Heroína

No histograma da MAM + Heroína obteve-se uma grande distribuição de valores, não podendo por isso salientar poucas amostras para comparação.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

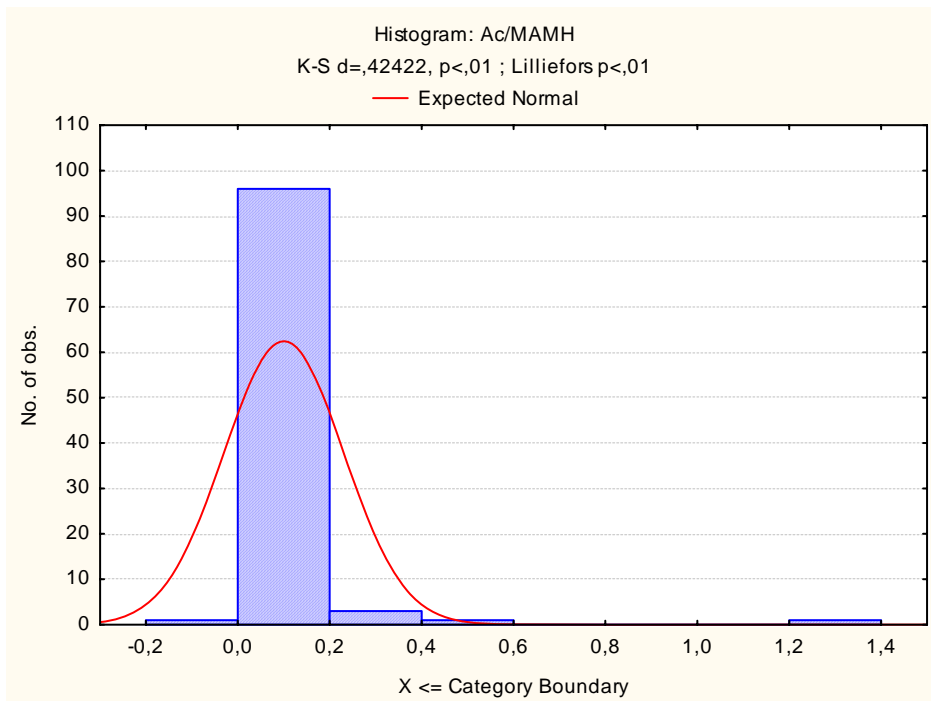


Figura 3.30 – Histograma da razão Acetilcodeína/MAMH

No histograma da razão Acetilcodeína /MAM+Heroína a maior parte das amostras apresenta um valor entre os 0 e 0,2. Apenas 3 amostras apresentam valores entre 0,2 e 0,4, sendo duas de Faro e uma de Setúbal. Existe uma amostra da Ribeira Grande com o valor de 0,53 e uma de Lisboa com o valor de 1,28.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

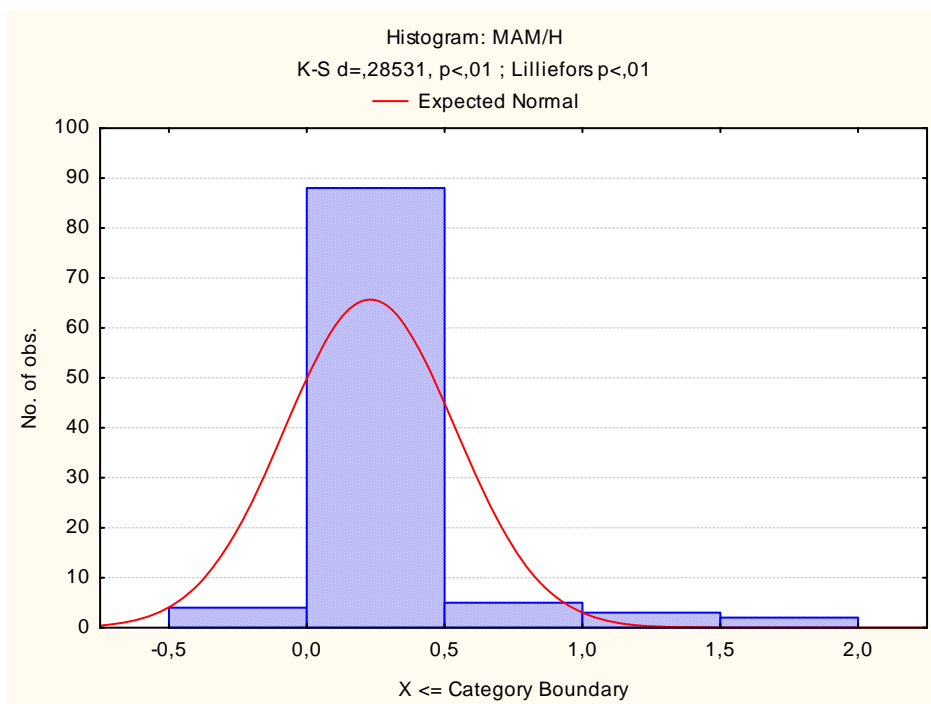


Figura 3.31 – Histograma da razão MAM/Heroína

No histograma da razão MAM/Heroína pode observar-se que na maioria das amostras o valor da razão se situa entre 0 e 0,5, logo nestas amostras não se pode tirar conclusões pois são muitas amostras com o mesmo valor de razão. Existem 5 amostras que possuem uma razão entre 0,5 e 1%, podendo ter uma ligação entre elas. Ao analisarmos a zona de onde provêm as amostras constatamos que estas amostras foram apreendidas todas em zonas diferentes, Faro, Sintra, Seixal, Caldas da Rainha e Ribeira Grande. Existem apenas 3 amostras que possuem uma razão com valores entre 1 e 1,5, estas amostras provêm todas de Lisboa. Apenas 2 amostras têm uma razão maior que 1,5 e provêm uma de Lisboa e outra do Funchal.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

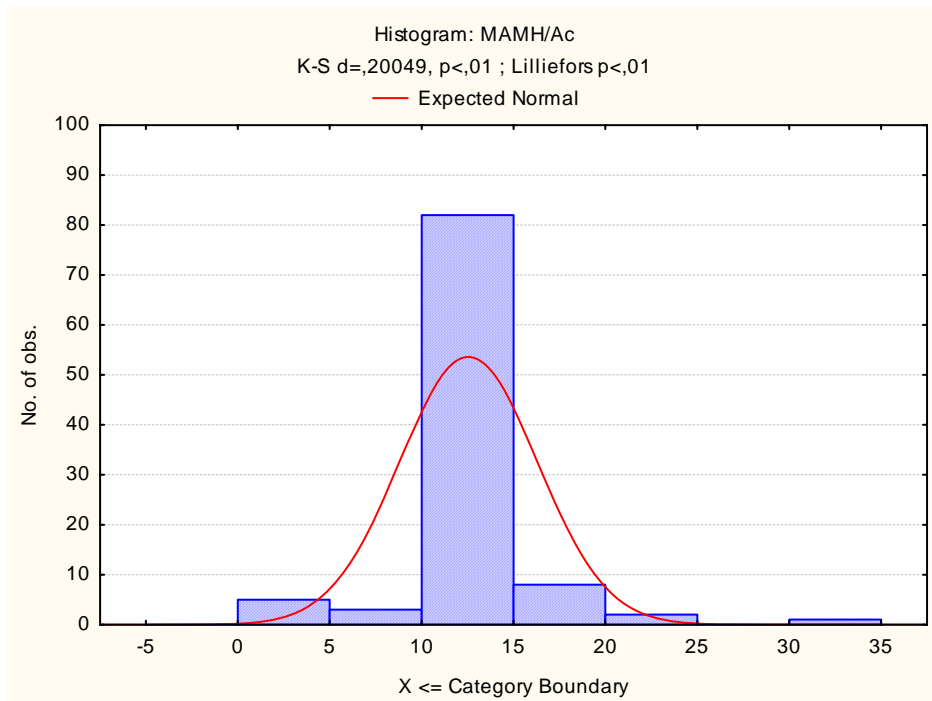
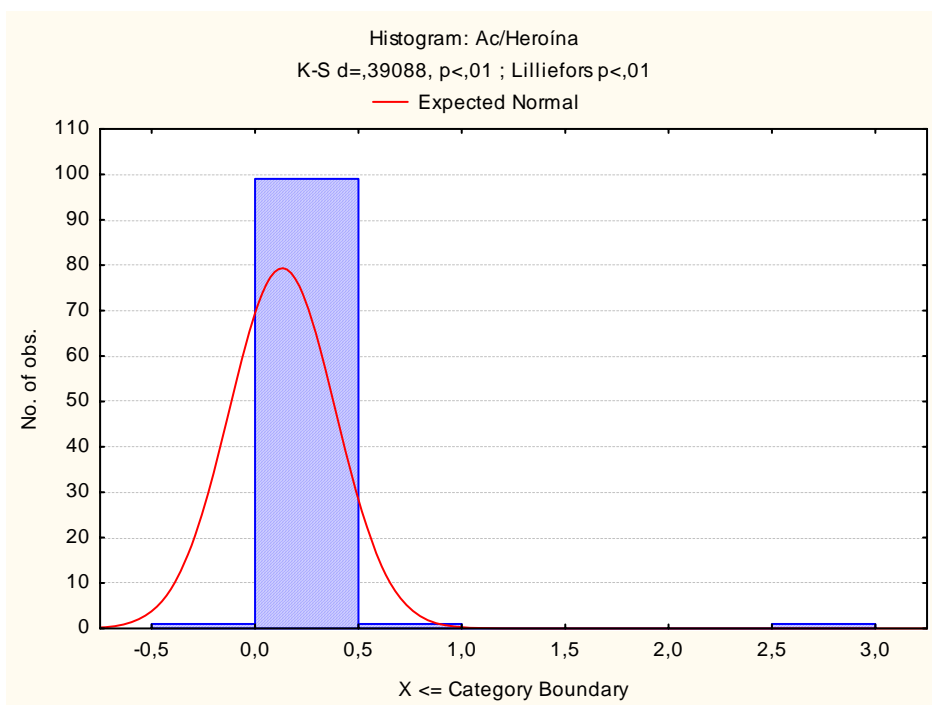


Figura 3.32 – Histograma da razão MAM/Acetilcodeína

No histograma da razão da MAM/Acetilcodeína a maiorias das amostras centram-se num valor de razão entre 10 a 15. Apenas 5 amostras têm uma razão entre 0 e 5 e são provenientes uma da Ribeira Grande, outra de Setúbal, duas de Faro e outra de Lisboa.



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Figura 3.33 – Histograma da razão Acetilcodeína/Heroína

No histograma da razão Acetilcodeína/Heroína apenas existem 2 amostras que se destacam das outras, uma com valor de 0,53 da Ribeira Grande e outra de 2,61 de Lisboa.

3.4.3.2 – Correlações

Efectuou-se também a análise das razões através de uma matriz de correlação executada no programa *statistica*®, A matriz tem a significância de $p \leq 0,0500$ e utiliza como variáveis as 102 amostras em estudo, comparando-as entre si. As células marcadas a vermelho têm uma significância de 95% entre amostras. A matriz está representada na tabela 2A no anexo III.

3.5 – Resultados e discussão do estudo da degradação das amostras de Heroína preparadas em laboratório e divididas em 4 lotes expostas a várias condições de temperatura.

Através da análise dos cromatogramas das análises efectuadas às amostras depois de expostas a diversas condições de temperatura obteve-se a tabela 3.25 com as diferentes áreas dos picos. Os cromatogramas de todas as análises estão representados no Anexo V.

Tabela 3.25 – Áreas das picos relativos aos cromatogramas das amostras expostas a várias temperaturas.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Lote 1	Paracetamol	Cafeína	Acetilcodeína	MAM	Heroína
1	19,655	33,363	4,707	0	36,584
2	14,739	35,968	5,166	0	44,127
3	16,091	37,768	4,858	0	41,283
4	16,554	38,68	4,669	0	40,096
5	18,792	39,127	4,389	0	37,692
6	14,938	38,805	4,711	0	41,546
7	14,483	39,701	4,742	0	41,074
8	16,409	41,677	4,463	0	37,451
9	11,399	40,95	5,026	0	42,625
10	16,537	40,704	4,468	0	38,291
Lote 2					
1	19,655	33,363	4,704	0	36,584
2	16,091	37,768	4,858	0	41,283
3	15,047	39,263	4,809	0	40,881
4	15,889	39,109	4,782	0	40,219
5	13,981	39,301	4,968	0	41,75
6	14,604	39,941	4,813	0	40,642
7	11,348	39,982	5,18	0	43,49
8	14,681	39,901	4,83	0	40,589
9	14,371	39,314	4,957	0	41,358
10	10,835	40,44	5,211	0	43,514
Lote 3					
1	39,272	28,587	1,644	8,515	6,727
2	38,568	34,515	1,611	5,44	7,627
3	16,719	18,45	4,547	12,1	31,37
4	34,164	34,538	1,613	5,867	4,374
5	34,528	41,616	1,419	4,042	6,708
6	33,041	29,443	2,107	8,896	9,002
9	46,718	27,717	1,821	7,556	5,376
Lote 4					
1	15,047	39,263	4,809	0	40,881
2	16,554	38,68	4,669	0	40,096
3	16,537	40,704	4,468	0	38,291
4	45,135	28,177	1,727	8,55	5,932
5	46,855	30,881	1,545	6,92	4,987
6	16,352	17,367	4,545	12,023	33,07
7	33,965	34,331	1,715	5,906	4,431
8	35,93	40,385	1,418	4,573	5,938
9	32,804	29,372	2,132	8,395	9,857
10	47,367	27,869	1,696	7,571	5,197



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

As amostras 7, 8 e 10 do lote 3 não figuram na tabela pois apresentam valores anómalos, estas amostras foram analisadas em duplicado mas estes também apresentam valores anómalos. Pode ter ocorrido um erro no cromatógrafo ao analisar as amostras. Estas não puderam ser repetidas porque inicialmente quando se dividiu a amostra inicial em 4 lotes de 10 amostras cada um, cada amostra ficou com um peso aproximado de 30 mg, só se podendo preparar duas amostras, de 15 mg cada uma. Uma amostra foi analisada todos os dias quando se retirou das condições a que estava a ser sujeita e outra foi analisada no final de todo o procedimento juntamente com as 39 amostras restantes. Os resultados das amostras analisadas todos os dias não podem ser objecto de estudo pois o cromatógrafo avariou no meio da experiência e quando voltou a ser utilizado obtiveram-se respostas diferentes, não se podendo comparar amostras analisadas antes e depois do arranjo do cromatógrafo.

Relativamente à análise das amostras no geral podemos observar que as amostras dos lotes 1 e 2 não possuem MAM e as dos lotes 3 e 4 possuem. O nível de Heroína presente nas amostras também baixou consideravelmente nos dois últimos lotes. Tais resultados podem sugerir uma degradação de Heroína por hidrólise ^[12], justificada pela exposição a temperaturas negativas.

Pode-se assim concluir que a Heroína sofre degradação pela exposição a temperaturas negativas, mas quando exposta a temperaturas elevadas não se observa qualquer tipo de alteração na sua composição. Ao apreender amostras degradadas de Heroína, com valores baixos de Heroína e com algum teor em MAM pode-se sugerir que estas amostras sofreram um transporte provável pela rota dos Balcãs, onde seja possível passar por zonas com temperaturas negativas como por exemplo pela Turquia, em Enzurum, onde a temperatura mínima diária em Janeiro é de $-13,4^{\circ}\text{C}$, ou no Cazaquistão, em Almaty, onde a temperatura mínima diária em Janeiro é de $-11,1^{\circ}\text{C}$ ^[30].

A Heroína também sofre degradação devido a muitos outros factores não analisados nesta experiência, como por exemplo com a exposição à água, sendo por isso esta conclusão apenas uma hipótese para a degradação das amostras de Heroína de rua apreendidas.

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

3.5.1 – Estatística Descritiva

Como podemos observar pela análise da estatística descritiva nas tabelas 3.26 e 3.27, os lotes 1 e 2 referentes a amostras expostas ao calor e às que permaneceram à temperatura ambiente respectivamente, tem valores muito parecidos, não se notando qualquer tipo de diferenças notáveis.

Tabela 3.26 – Estatística descritiva efectuada no programa statistica® referente às amostras do lote 1.

Composto	Nºamostras	Média	Mínimo	Máximo	Desv. Padrão
Paracetamol	10	15,95970	11,39900	19,65500	2,311742
Cafeína	10	38,67430	33,36300	41,67700	2,493240
Acetilcodeína	10	4,71990	4,38900	5,16600	0,248114
MAM	10	0,00000	0,00000	0,00000	0,000000
Heroína	10	40,07690	36,58400	44,12700	2,482752

Tabela 3.27 – Estatística descritiva efectuada no programa statistica® referente às amostras do lote 2.

Composto	Nºamostra	Média	Mínimo	Máximo	Desv. Padrão
Paracetamol	10	14,65020	10,83500	19,65500	2,467683
Cafeína	10	38,83820	33,36300	40,44000	2,055812
Acetilcodeína	10	4,91120	4,70400	5,21100	0,168850
MAM	10	0,00000	0,00000	0,00000	0,000000
Heroína	10	41,03100	36,58400	43,51400	1,935163

Tabela 3.28 – Estatística descritiva efectuada no programa statistica® referente às amostras do lote 3.

Composto	Nºamostra	Média	Mínimo	Máximo	Desv. Padão
Paracetamol	7	34,71571	16,71900	46,71800	9,189493
Cafeína	7	30,69514	18,45000	41,61600	7,227828
Acetilcodeína	7	2,10886	1,41900	4,54700	1,096444
MAM	7	7,48800	4,04200	12,10000	2,677350
Heroína	7	10,16914	4,37400	31,37000	9,466492

Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

Tabela 3.29 – Estatística descritiva efectuada no programa statistica® referente às amostras do lote 4.

Composto	Nºamostra	Média	Mínimo	Máximo	Desv.Padrão
Paracetamol	10	30,65460	15,04700	47,36700	13,50367
Cafeína	10	32,70290	17,36700	40,70400	7,43788
Acetilcodeína	10	2,87240	1,41800	4,80900	1,51960
MAM	10	5,39380	0,00000	12,02300	4,19258
Heroína	10	18,86800	4,43100	40,88100	16,72616

4 - Parte IV – Conclusão

O estudo analítico do perfil químico de amostras de heroína apreendidas no ano de 2007 em Portugal, permite-nos concluir que no panorama global, o adulterante Piracetam é o composto menos estável, que não está presente na maioria das amostras e, quando essa situação ocorre, não se observam padrões quantitativos homogêneos. A Heroína é o composto que está presente em maior quantidade em todas as amostras e a Acetilcodeína por outro lado apresenta teores baixos em todas as amostras mas em quantidades semelhantes. Pode também concluir-se que as amostras em estudo não apresentam uma degradação significativa por hidrólise. As amostras apreendidas a norte de Lisboa apresentam um valor de Piracetam mais elevado que no resto do País, sugerindo que tenham entrado no mercado ilícito lotes de Heroína com estas características e que a sua distribuição foi maioritariamente nesta zona. Por outro lado, através dos resultados da função coseno obtiveram-se correlações elevadas de amostras que foram apreendidas pelo país inteiro, levando a concluir que neste caso o tráfico pode ter sido eficiente ao longo do País, incluindo as Ilhas, o que constitui um dado importante para o estudo das redes de distribuição de droga.

No presente trabalho experimental podemos ainda constatar das dificuldades técnicas envolvidas na análise de solventes residuais em amostras de heroína, não se tendo por isso obtido resultados significativos. Tal facto não limita a metodologia, conforme já terá sido provado por outros autores, mas exige condições analíticas específicas que nem sempre estão disponíveis.

No estudo da degradação da Heroína através da exposição a várias condições de temperatura concluiu-se que as amostras de Heroína se degradam quando expostas a temperaturas negativas. Contudo, uma exposição a temperatura ambiente, ou mais elevada, não modifica significativamente o perfil químico das amostras o que constitui um dado relevante para o estudo dos factores que podem modificar as características das amostras de heroína que são apreendidas.



5 - Parte V – Referências Bibliográficas

- 1 Dams R., Benijts T., Lambert W.E., Massart D.L., De Leenheer A.P. (2001) Heroin impurity profiling: trends throughout a decade of experimenting. *Forensic Science International* 123: 81-88
- 2 Klemenc S. (2002) 4-Dimethylaminopyridine as a catalyst in heroin synthesis. *Forensic Science International* 129: 194-199
- 3 <http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0405/heroina/historia.htm>
- 4 <http://www.wikipédia.com>
- 5 Lopes A. (1997) Estudo toxicológico de amostras de heroína: perfil de composição e toxicidade. Dissertação de doutoramento, *Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa*, Portugal.
- 6 <http://www.heroin.org>
- 7 http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0708/g15_morfina/extracao.htm
- 8 <http://www.idt.pt/id.asp?id=p5p14p162>
- 9 <http://www.colegiosaofrancisco.com.br/alfa/drogas/heroina5.php>
- 10 www2.fpce.ul.pt
- 11 Dujourdy L., Barbati G., Taroni F., Guéniat O., Esseiva P., Anglada F., Margot P. (2003) Evaluation of links in heroin seizures. *Forensic Science International*. 131: 171-183
- 12 United Nations Office on Drugs and Crime. Methods for Impurity Profiling of heroin and cocaine: *Manual for Use by National Drug Testing Laboratories* (ST/NAR/35)
- 13 Neumann H. (1990) Comments on the routine profiling of illicit heroin samples. *Forensic Science International*. 44: 85-87.



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

- 14 United Nations Office on Drugs and Crime. Rapid testing methods of drugs of abuse: *Manual for Use by National Law Enforcement and Narcotics Laboratory Personnel* (ST/NAR/13/Rev. 1)
- 15 Valente A., Augusto F. (2000) Microextração por fase sólida. *Química Nova* vol.23 n.4 São Paulo
- 16 <http://in3.dem.ist.utl.pt/labcombusten/EMEEcourse/presentations/pres3.pps>
- 17 <http://www.uma.pt/jcmarques/docs/qaii/QAI5GC2007JCM.pdf>
- 18 Dujourdy L., Besacier F. (2008) Headspace profiling of cocaine samples for intelligence purposes. *Forensic Science International*
- 19 Cole MD. (1998) Occluded solvent analysis as a basis for heroin and cocaine sample differentiation. *Forensic Science Review*. 10:113
- 20 Autor Desconhecido
- 21 Gregório A. (2007) Obtenção de biodiesel a partir de lípidos produzidos pela microalga *Chlorella protothecoides* em crescimento heterotrófico. Relatório de estágio, *Universidade do Algarve*, Portugal.
- 22 Cartier J., Gueniat O., Cole MD. (1997) Headspace analysis of solvents in cocaine and heroin samples. *Science & Justice* 37: 175-181.
- 23 Morello, D.R., Meyers, R.P. (1995) Qualitative and Quantitative Determination of Residual Solvents in Illicit Cocaine and Heroin HCl. *Journal of Forensic Sciences*, JFSCA 40: 957-963.
- 24 <http://www.alem-mar.org/cgi-bin/quickregister/scripts/redirect.cgi?redirect=EEFlkZyVpAvXaCNeDD>
- 25 http://www.dpp.pt/pages/files/infor_inter_1999_II_VIII2.pdf
- 26 <http://www.statistics.com/resources/glossary/m/mean.php>
- 27 <http://stat2.med.up.pt/cursop/glossario/dpadrao.html>
- 28 Dados fornecidos pelo Laboratório da Polícia Científica da Polícia Judiciária (LPC)



Caracterização de perfis químicos de amostras de Heroína

29 Dujourdy L. (2001) Cosine function: a way to link heroin seizures. *Institut de Police Scientifique et de Criminologie*.

30 <http://www.smg.gov.mo>

31 Kuwayama K., Tsujikawa K., Miyaguchi H., Kanamori T., Iwata Y., Inoue H., Saitoh S., Kishi T. (2006) Identification of impurities and the statical classification of methamphetamine using headspace solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Forensic Science International*, vol. 160, pp. 44-52.