

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Cristiano Otávio Luciano Goulart

Avaliação das modificações químicas nos fragmentos de impressão digital e cocaína depositados na superfície de estojos de armas de fogo, após disparo.

Belo Horizonte, MG

2023

UFMG/ICEX/DQ. 1.562

T.709

Cristiano Otávio Luciano Goulart

Avaliação das modificações químicas nos fragmentos de impressão digital e cocaína depositados na superfície de estojos de armas de fogo, após disparo.

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

Orientadora: Profa. Dra. Letícia Malta Costa

Coorientadora: Profa. Dra. Clésia C. Nascentes

Belo Horizonte, MG

2023

Ficha Catalográfica

G694a
2023
T

Goulart, Cristiano Otávio Luciano.
Avaliação das modificações químicas nos fragmentos de impressão digital e cocaína depositados na superfície de estojos de armas de fogo, após disparo [manuscrito] / Cristiano Otávio Luciano Goulart. 2023.
76 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Leticia Malta Costa.
Coorientadora: Clésia Cristina Nascentes.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.
Bibliografia: f. 72-76.

1. Química analítica – Teses. 2. Química legal – Teses. 3. Datiloscopia – Teses. 4. Lipídios – Análise – Teses. 5. Armas de fogo – Teses. 6. Cocaína – Teses. 7. Pontos quânticos – Teses. 8. Cromatografia de gás – Aplicações Forenses – Teses. 9. Espectrometria de massa – Teses. I. Costa, Leticia Malta, Orientadora. II. Nascentes, Clésia Cristina, Coorientadora. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Avaliação das Modificações Químicas nos Fragmentos de Impressão Digital e Cocaína Depositados na Superfície de Estojos de Armas de Fogo após Disparo"

Cristiano Otávio Luciano Goulart

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Letícia Malta Costa - Orientadora
UFMG

Profa. Clésia Cristina Nascentes - Coorientadora
UFMG

Prof. Wallans Torres Pio dos Santos
UFVJM

Prof. José Luiz da Costa
UNICAMP

Prof. Helvécio Costa Menezes
UFMG

Prof. Marcelo Martins de Sena
UFMG

Belo Horizonte, 31 de julho de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Letícia Malta Costa, Professora do Magistério Superior**, em 31/07/2023, às 18:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Clésia Cristina Nascentes, Professora do Magistério Superior**, em 31/07/2023, às 19:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Martins de Sena, Professor do Magistério Superior**, em 01/08/2023, às 14:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Wallans Torres Pio dos Santos, Usuário Externo**, em 01/08/2023, às 16:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Helvecio Costa Menezes, Professor do Magistério Superior**, em 01/08/2023, às 17:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Luiz da Costa, Usuário Externo**, em 02/08/2023, às 15:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2480891** e o código CRC **E767353B**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à Deus por tudo que ele me deu e à Profa. Dra. Leticia Malta Costa por ter me acolhido no laboratório durante todos estes anos;

À minha coorientador Profa. Dra. Clésia Cristina Nascentes pelas grandes contribuições na discussão dos resultados;

Aos meus pais Otávio Goulart Junior, Sandra Beatriz Gonçalves Luciano Goulart e meu irmão Rafael Otávio Luciano Goulart, que me deram apoio em todos os momentos de adversidade;

À minha esposa Christiane Gomes Leão Goulart, companheira de longa jornada, o meu muito obrigada pelo incentivo e apoio. Amo você!

À Polícia Civil de Minas Gerais (PC/MG) em especial aos setores de papiloscopia, balística e toxicologia que me deram todo o apoio e condições instrumentais para realização do trabalho;

Ao Programa de Pós-graduação em Química da UFMG pela oportunidade e aos professores pelos ensinamentos;

Aos colegas da PC/MG Marco Antônio Ribeiro Paiva, Silberto Marques de Assis Azevedo, Adriana Karime Soares, Frederico Nunes Valadão e todos os demais peritos que me auxiliaram de alguma forma na realização do trabalho, física ou psicologicamente.

Aos colegas do LEAQUAA e da Pós-graduação, em especial à Ana Gabriela Carvalho Miguita e Adão Edson de Barcelos Junior pela amizade, trocas de experiências e auxílio;

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, **MUITO OBRIGADO!**

RESUMO

A literatura descreve que altas temperaturas durante o disparo seriam suficientes para degradar as substâncias químicas presentes nas impressões digitais, dentre estas os lipídios, cocaína e cocaetileno. Neste sentido, é importante saber se estas substâncias são degradadas após o disparo. Neste estudo, estojos de calibre 38 foram dopados com lipídios, impressões digitais, cocaína e cocaetileno, parte dos estojos tiveram estas substâncias extraídas sem serem disparados e parte após serem disparados. Os lipídios testados foram o ácido mirístico, ácido pentadecanóico, ácido palmitoleico, ácido palmítico, ácido esteárico, esqualeno e colesterol. A quantidade de analitos presente antes do disparo foi comparada com a quantidade de analitos presente após o disparo através dos testes t-Student e do teste F, com 95% de confiança. A comparação não revelou diferenças estatísticas significantes na quantidade destes analitos, com exceção do lipídio esqualeno, que teve sua concentração diminuída em 28% após o disparo. Também foram testados reveladores do tipo “quantum dots” que foram comparados com a revelação com a rodamina e o amarelo básico. Os “quantum dots” testados melhoram a revelação com cianoacrilato, mas apresentaram resultados inferiores à revelação com cianoacrilato e amarelo básico/rodamina. Os resultados do trabalho demonstraram que a importância da temperatura do estojo na perda da qualidade da impressão digital por degradação lipídica foi reduzida. Fatores como o atrito do estojo com as partes internas da arma, solo e parede de saco de evidências poderiam ter maior relevância no processo de destruição da digital.

Palavras-chave: digitais; cocaína; cocaetileno; munição; estojos; quatum dots.

ABSTRACT

The literature describes that high firing temperatures would be sufficient to degrade chemical substances present in fingerprints, including lipids, cocaine and cocaethylene. In this sense, it is important to know if these substances are degraded after firing. In this study, 38 caliber cartridges were doped with lipids, fingerprints, cocaine and cocaethylene, part of the cartridges had these substances extracted without being fired and part after being fired. The amount of analytes present before the shot was compared with the amount of analytes present after the shot through Student's t-tests and the F test, with 95% confidence and no major statistically significant differences were found in the amount of these analytes, with the exception for the squalene lipid, which had its concentration reduced by 28% after the shot. The lipids tested were myristic acid, pentadecanoic acid, palmitoleic acid, palmitic acid, stearic acid, squalene and cholesterol. Developers of the "quantum dots" type were also tested and compared to the development with rhodamine and basic yellow. The "quantum dots" tested improved the development with cyanoacrylate, but showed a lower result than the development with cyanoacrylate and basic yellow/rhodamine. The results of the work demonstrated that the importance of cartridge temperature in the loss of fingerprint quality due to lipid degradation would be reduced, other factors such as cartridge friction with the internal parts of the weapon, soil and evidence bag wall could have greater relevance in the digital destruction process.

Keywords: fingerprints; cocaine; cocaethylene; ammunition; cartridges; quantum dots.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reações de degradação dos ácidos graxos insaturados presentes nas digitais (Cadd et al., 2015)..	20
Figura 2: Reações de oxidação do colesterol (Cadd et al., 2015).....	21
Figura 3: Reações de esterificação do colesterol (Cadd et al., 2015).....	21
Figura 4: Reações de degradação do esqualeno (Cadd et al., 2015).	22
Figura 5: Reações do aminoácido alanina (Aylor et al., 2007).	23
Figura 6: Reações do aminoácido ácido aspártico (Aylor et al., 2007).....	23
Figura 7: Componentes de uma munição (Tocheto et al., 2009).....	24
Figura 8: Revelação de fragmentos de impressões digitais em munições de arma de fogo intactas, utilizando a combinação de diferentes reagentes (Girelli et al., 2015).	27
Figura 9: Revelação de fragmentos de FID em estojos percutidos e deflagrados utilizando da técnica de deposição de metal a vácuo. (figura adaptada de https://www.west-technology.co.uk/forensic/wp-content/uploads/VMD-Brochure-May-2019-3.pdf).	29
Figura10: Aparato utilizado para a deposição eletrostática de pó em estojos (Bond et al., 2009).....	30
Figura11: Visualização da impressões digitais em munições de arma de fogo, após o aquecimento de 700°C (figura a) e após a deposição eletrostática de pó (Bond et al., 2009).....	30
Figura12: Imagem mostrando uma região de um estojo de arma de fogo contendo uma digital(a) e o varredura de sonda Kelvin correspondente (b) (Williams et al., 2007). ...	31
Figura13: Revelação de digitais com “quantum dots” em superfície lisa com luz visível (a) e de comprimento de onda de 354 nm (b) (Ryu et al., 2015).....	37
Figura14: Processo de lavagem dos estojos..	40
Figura15: Figura A: local de deposição do “pool” de lipídios. Figura B: locais de deposição de digitais.....	41
Figura16: Processo de extração de lipídios nos estojos para a escolha do solvente a ser utilizado..	42
Figura17: Processo de extração de lipídios otimizado.....	43
Figura18: Experimento 1 (EXP1), dopagem do estojo com “pool” de lipídios, dopagem com o padrão interno esqualano, extração e injeção no GC/MS/MS.....	44

Figura 19: Experimento 2 (EXP2), dopagem do estojo com “pool” de lipídios, dopagem com o padrão interno esqualano, disparo do estojo com arma de fogo, extração e injeção no GC/MS/MS.....	44
Figura 20: Experimento 3 (EXP3), dopagem do estojo com “pool” de lipídios, disparo do estojo com arma de fogo, dopagem com o padrão interno esqualano, extração e injeção no GC/MS/MS.....	45
Figura 21: Experimento 4 (EXP4), dopagem do estojo digital, dopagem com o padrão interno esqualano, extração e injeção no GC/MS/MS.....	45
Figura 22: Experimento 5 (EXP5), dopagem do estojo digital, disparo do estojo com arma de fogo, dopagem com o padrão interno esqualano, extração e injeção no GC/MS/MS..	46
Figura 23: Processo de extração da cocaína e do cocaetileno nos estojos..	47
Figura 24: Experimento 6(EXP6), dopagem do estojo com cocaína e cocaetileno, dopagem com o padrão interno cocaína-D3, extração e injeção no GC/MS/MS.....	48
Figura 25: Experimento 7(EXP7), dopagem do estojo com cocaína e cocaetileno, disparo do estojo com arma de fogo, dopagem com o padrão interno cocaína-D3, extração e injeção no GC-MS/MS.....	48
Figura 26: TR e transições da cocaína, cocaína-D3 e cocaetileno, 1 cromatograma dos ions totais (TIC) da cocaína e cocaína-D3 coeluidos, 2 transição 185,2-85,1 da cocaína-D3, 3 transição 182,2-82,1 da cocaína, 4 transição 185,2-153,1 da cocaína-D3, 5 transição 182,2-150,1 da cocaína, 6 TIC cocaetileno, 7 transição 196,0-82,1 do cocaetileno e 8 transição 196,0-150,1 do cocaetileno..	50
Figura 27: Revelação dos fragmentos de impressão digital (FID) depositados em estojos de arma de fogo por “quantum dots” (QD)..	53
Figura 28: Cromatograma com GC/MS no modo Fullscan obtido após amostragem de 5 estojos contendo digitais, extraídos com diclorometano.....	54
Figura 29: Cromatograma com GC/MS no modo Fullscan obtido após amostragem de 5 estojos contendo digitais, extraídos com acetonitrila, 1 ácido mirístico, 2 ácido pentadecanóico, 3 ácido palmitoleico, 4 ácido palmítico, 5 ácido oléico, 6 esqualeno e 7 colesterol.....	55
Figura 30: Cromatograma com GC/MS no modo Fullscan obtido após amostragem de 5 estojo contendo digitais, extraídos com metanol, 1 tetradecanoato de metila, 2 pentadecanoato de metila, 3 ácido palmitoleico metil ester, 4 ácido palmítico metil ester, 5 ácido oléico metil ester 6 esqualeno e 7 colesterol.....	55

Figura 31: Cromatograma com GC/MS no modo Fullscan obtido após amostragem de 5 estojos e extração com isopropanol, 1 pentadecanoato de isopropila, 2 ácido mirístico, ácido pentadecanóico, 3 ácido palmitoleico, 4 ácido palmítico, 5 ácido palmitoleico isopropil ester, 6 ácido palmítico isopropil ester, 7 esqualeno e 8 colesterol.....	56
Figura 32: Diferença percentual nas concentrações de estojos disparados e não disparados..	60
Figura 33: Degradação lipídica (em percentagem de perda) x ponto de ebulição dos lipídios..	61
Figura 34: Cromatogramas de íons totais obtidos no modo MRM dos lipídios encontrados em estojos não disparados (a) e disparados (b). Os lipídios são apresentados na ordem em que foram encontrados: 1 ácido mirístico, 2 ácido pentadecanóico, 3 ácido palmítico, 4 ácido palmitoleico, 5 ácido esteárico, 6 esqualeno e 7 colesterol..	62
Figura 35: “quantum dots” que apresentaram melhor resultado na revelação com cianoacrilato e: a)CdTeGLUT-6H diluído 50X, b)CdTeMPA-6H diluído 10 X, c)CdTeMPA2H diluído 10 X e d)CdTeGLUT-2H diluído 25X..	69
Figura 36: Revelação a) apenas cianoacrilato, b) cianoacrilato e CdTeGLUT-2H diluído 25X, c) cianoacrilato e amarelo básico, d) cianoacrilato e rodamina.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades dos ligantes dos “quantum dots”	40
Tabela 2. Configurações de espectrometria de massas para análise de lipídios em GC/MS/MS	50
Tabela 3. Resultados obtidos na validação do método quantitativo para determinação das concentrações lipídicas nos estojos	57
Tabela 4. Resultados estatísticos obtidos para quantificação de lipídios nos experimentos.....	59
Tabela 5. Comparação das quantidades de lipídios encontradas em digitais depositadas em estojos disparados e não disparados com a quantidade de lipídios presentes em digitais relatados anteriormente por Girod et al (Girod et al., 2012).....	63
Tabela 6: resultado da avaliação dos quantum dots testados como reveladores de digitais em estojos de arma de fogo disparados e comparação com os reveladores rodamina e amarelo básico.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BSTFA - N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida com 1% trimetilclorosilano.

CBC - Companhia Brasileira de Estojos.

DEA – “Drug Enforcement Administration”.

CE - energia usada na célula de colisão.

EXP1 - experimento 1.

EXP2 - experimento 2.

EXP3 - experimento 3.

EXP4 - experimento 4.

EXP5 - experimento 5.

EXP6 - experimento 6.

EXP7 - experimento 7.

GC/MS - cromatografia gasosa acoplado ao espectrômetro de massas.

GC/MS/MS - cromatografia gasosa acoplado ao espectrômetro de massas com filtro de massas do tipo triploquadrupolo.

GLUT - glutatona.

IQB - Instituto de Química e Biotecnologia.

LINQA - Laboratório de Desenvolvimento e Instrumentação em Química Analítica.

MPA - ácido mercaptopropiônico.

MRM – “multiple reaction monitoring”

MSA - ácido mercaptosuccínico.

NIST – “National Institute of Standards and Technology”.

SWGTOX – “Scientific Working Group for Forensic Toxicology”.

TR - tempo de retenção.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Impressões digitais e estojos de arma de fogo	16
1.1.1	Relevância dos fragmentos de impressões digitais.....	16
1.1.2	Tipos de impressão digital e de superfícies	17
1.1.3	Composição química da impressão digital	17
1.1.4	Variáveis que modificam a composição química da impressão digital....	18
1.1.5	Processo de degradação química dos componentes da impressão digital	19
1.1.6	Impressões digitais em estojos de arma de fogo.....	22
1.1.7	Munições de arma de fogo.....	24
1.1.8	Procedimentos de revelação de digitais para estojos de arma de fogo	25
1.2	Cocaína em impressões digitais depositadas em estojos de arma de fogo	32
1.2.1	Aspectos gerais sobre a cocaína	32
1.2.2	Extração da cocaína	33
1.2.3	Adulterantes e diluentes da cocaína.....	34
1.2.4	Metabolismo da cocaína	35
1.2.5	Cocaína em fragmentos de impressão digital	36
1.3	Reveladores do tipo “quantum dots”	36
2	OBJETIVOS.....	38
2.1	Objetivo geral	38
2.2	Objetivos específicos	38
3	MATERIAIS E METODOS	39
3.1	Reagentes e materiais.....	39
3.2	Limpeza dos estojos para análise.....	40
3.3	Dopagem de estojos com o “pool” de lipídios ou digitais reais	41
3.4	Extração dos lipídios no estojo para a escolha do solvente	41
3.5	Extração dos lipídios nos estojos para os experimentos	42

3.6	Análise da degradação lipídica em estojos de arma de fogo disparados e não disparados depositados com o “pool” de lipídios	43
3.7	Análise da degradação lipídica em estojos de arma de fogo disparados e não disparados depositados com impressões digitais	45
3.8	Extração de cocaína e cocaetileno dos estojos	46
3.9	Experimentos estatísticos para verificar se cocaína e cocaetileno são degradados no estojo de arma de fogo pela ação do disparo	47
3.10	Pesquisa de cocaína e cocaetileno em estojos apreendidos	48
3.11	Análise de digitais contaminadas com pó de cocaína em estojos.....	48
3.12	Instrumentação e condições instrumentais.....	49
3.13	Método de validação	51
3.14	Procedimento de Revelação das digitais.....	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1	Análise da degradação lipídica pela ação das altas temperaturas do disparo nos estojos de arma de fogo	54
4.1.1	Otimização do sistema de extração das digitais dos estojos avaliando-se diferentes solventes	54
4.1.2	Otimização do sistema de extração	56
4.1.3	Resultado da validação do método de quantificação.....	57
4.1.4	Comparação entre a quantidade de lipídios em estojos disparados e não disparados.....	58
4.1.5	Estudo quantitativo para comparar a concentração de lipídios de impressões digitais reais depositadas em estojos disparados e não disparados	62
4.1.6	Conclusões.....	64
4.2	Avaliação de cocaína e cocaetileno em estojos de arma de fogo após o disparo	64
4.2.1	Método de validação.....	64
4.2.2	Resultados de experimentos estatísticos para verificar se há perda de cocaína ou cocaetileno no estojo após o disparo.....	65

4.2.3	Resultados da pesquisa de cocaína e cocaetileno em estojos apreendidos disparados.....	65
4.2.4	Resultados da pesquisa de cocaína em estojos disparados contendo digitais contaminadas com pó de cocaína.	66
4.2.5	Conclusão	66
4.3	Revelação das digitais depositadas em estojos de arma de fogo por “quantum dots”	67
4.3.1	Comparação da revelação com “quantum dots” com a revelação clássica	67
4.3.2	Conclusão	70
5	CONCLUSÃO GERAL	71
	REFERÊNCIAS	Erro! Indicador não definido.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Impressões digitais e estojos de arma de fogo

1.1.1 Relevância dos fragmentos de impressões digitais

A impressão digital é formada quando a ponta dos dedos toca superfícies diversas, transferindo uma grande variedade de substâncias químicas presentes na superfície das papilas dérmicas para as superfícies em questão, formando um desenho característico, único para cada indivíduo, sendo diferente mesmo em pessoas que possuem a mesma constituição genética (gêmeos univitelinos). Isso acontece porque o formato das papilas dérmicas se forma durante a gestação e depende do ambiente uterino. Após o formato das papilas dérmicas ser constituído, ele não varia mais ao longo da vida do indivíduo. Desta forma, o desenho proveniente da impressão digital pode ser utilizado para identificar indivíduos para utilidades diversas, como: reconhecimento humano para fins comerciais, acesso a contas de bancos, sistemas de dados, destravamento de fechaduras, permissão de utilização de equipamentos como celulares e fins forenses, além da identificação de possíveis criminosos que tocaram superfícies diversas presentes em locais de crime (Figini et al., 2012).

A importância da impressão digital na investigação criminal é enorme e corresponde à evidência física mais utilizada na atualidade para a elucidação de crimes. (Gardner et al., 2015) O número de casos resolvidos usando impressão digital é cerca de dez vezes maior que o número de casos usando a técnica de DNA (Adebisi et al., 2009), que é maior do que a soma do número de casos envolvendo todas as demais técnicas.

As pesquisas sobre impressões digitais se concentram em três áreas principais:

- A otimização e desenvolvimento de técnicas e reagentes para o levantamento de impressões digitais em locais de crime, em superfícies diversas (Girod et al., 2012).

- A identificação da composição química da digital e sua individualização, com a tentativa de identificar pela composição a idade, o sexo e a raça do doador. É possível com este estudo desenvolver metodologias para a identificação de impressões digitais individualizadas, substâncias exógenas às mesmas, como drogas, explosivos e resíduos de combustão de pólvora/explosivos (Michalski et al., 2013; Cadd et al., 2015; Jang et al., 2020).

- As mudanças na composição química das impressões digitais ao longo do tempo, com a possibilidade de determinar o período que a digital foi depositada. Neste contexto,

também se estuda a modificação da composição química das impressões digitais após a exposição a variadas temperaturas (Girod et al., 2012).

1.1.2 Tipos de impressão digital e de superfícies

Impressão patente é a impressão visível a olho nu, geralmente encontrada em superfícies lisas como o vidro e impressas nesta superfície através do contato prévio das mãos com materiais como tinta, sangue, etc. O melhor método de revelação é a luz oblíquo e a luz forense, podendo ser fotografadas diretamente, sem a necessidade de utilização de métodos de revelação (Holder et al., 2006).

Impressão latente é a impressão não visível a olho nu, que necessita ser revelada por processos químicos ou físicos (Holder et al., 2006).

Impressão plástica é a impressão que é moldada em algum material, como por exemplo tinta fresca, plástico, cera, etc. Usa-se luz oblíqua e silicone para revelar. (Holder et al., 2006).

Superfícies porosas, como o papel e madeira, facilitam que os componentes da impressão digital penetrem, permitindo que parte destes componentes permaneça aderido no interior das mesmas, fazendo com que a digital possa ser revelada em um intervalo maior de tempo.

Superfícies lisas apresentam pouca ou nenhuma porosidade, como o vidro. Os componentes da impressão digital não conseguem penetrar profundamente na superfície lisa e são facilmente lavados, são mais suscetíveis à degradação e duram menos tempo. A revelação da digital deve ser feita o mais rápido possível (Holder et al., 2006).

1.1.3 Composição química da impressão digital

A impressão digital é constituída por substâncias produzidas pelo corpo juntamente com as advindas do contato das mãos com os diversos materiais encontrados no ambiente. As substâncias produzidas pelo corpo podem ser ainda divididas nas produzidas pelas glândulas écrinas, apócrinas e sebáceas (Michalski et al., 2013; Cadd et al., 2015).

As glândulas écrinas são encontradas ao longo de todo o corpo e em maior quantidade nas mãos. As substâncias secretadas pelas glândulas écrinas consistem em 98% de água, além de aminoácidos, proteínas, glicose, lactato, ureia, piruvato, ácido úrico, creatina, creatinina, glicogênio, ácidos graxos, esteróis, vitaminas, cloro, sódio, potássio, ferro, cálcio, bicarbonato, sulfato, fosfato, flúor, bromo e iodo (Michalski et al., 2013; Cadd et al., 2015).

As glândulas apócrinas são encontradas nas regiões mamárias, anais e púbicas. As substâncias secretadas pelas glândulas apócrinas são compostas por ferro, aminoácidos e proteínas (Michalski et al., 2013; Cadd et al., 2015).

As glândulas sebáceas são encontradas ao longo de todo o corpo (com exceção das mãos) e em maior quantidade na face e região dos cabelos. Apesar das mãos não possuírem glândulas sebáceas é muito comum encontrar substâncias provenientes das glândulas sebáceas nas mesmas, pois instintivamente o ser humano, ao longo do dia, toca locais da pele ricos em glândulas sebáceas, como o rosto. As substâncias secretadas pelas glândulas sebáceas consistem em triglicerídeos, ácidos graxos saturados, monoinsaturados, poli-insaturados, ceras, esqualeno, colesterol e ésteres de colesterol (Michalski et al., 2013; Cadd et al., 2015).

As substâncias advindas do contato das mãos com os diversos materiais encontrados no ambiente podem ser drogas, maquiagem, resíduos de alimentos, sangue, graxa, hidratantes, sabão e produtos capilares (Given et al., 1976; Cadd et al., 2015).

1.1.4 Variáveis que modificam a composição química da impressão digital

A composição química da impressão digital pode variar com o gênero. Os ácidos graxos saturados C15, C16 e C17 são encontrados em concentrações mais elevadas nas digitais dos homens (Croxtton et al., 2010; Asano et al., 2002; Penn et al., 2007). Por outro lado, as mulheres teriam concentrações maiores de colesterol, ésteres de colesterol (Ramotowski et al., 2001), aminoácidos alanina, glicina e serina (Croxtton et al., 2010; Puit et al., 2013).

A composição química das digitais pode variar com a idade. Na infância, existe maior quantidade de compostos provenientes das glândulas écrinas e, após a adolescência, uma maior quantidade de compostos provenientes das glândulas sebáceas. Por este motivo, a longevidade das digitais em crianças é curta, podendo desaparecer em menos de 48 horas. Em adultos, a longevidade das digitais é de cerca de uma semana. Em adultos estão presentes em maior quantidade nas digitais o esqualeno, ésteres de cera e ácidos graxos ramificados (Noble et al., 1995; Bohanan et al., 1998; Blasdell et al., 2001; Antoine, 2010). Já em crianças estão presentes em maior quantidade colesterol, ésteres de colesterol, ácidos graxos de cadeia linear e ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (Antoine, 2010). Como moléculas alvo para a revelação das digitais de crianças, a literatura sugere que sejam usados reagentes com especificidade para os ácidos carboxílicos, pois estes possuem maior durabilidade que os ésteres, que possuem maior volatilidade (Keith et al., 2011).

A composição química das digitais pode variar com a raça. Constatou-se que a quantidade do éster (Z)-6-octadecenoato de metila variava bastante entre as raças, principalmente entre homens caucasianos e afro-americanos, estando presente em maior concentração nos caucasianos. Também foram encontradas diferenças significativas entre outros ácidos graxos e seus respectivos metilésteres entre raças e entre homens e mulheres dentro da mesma raça (Michalski et al., 2013).

1.1.5 Processo de degradação química dos componentes da impressão digital

Os processos pelos quais os componentes químicos das digitais se transformam ao longo do tempo podem ser a secagem, metabolização por microrganismos, oxidação, polimerização, difusão por matrizes diversas e degradação térmica e/ou luminosa (Buchanan et al., 1997; Girod et al., 2012). Pode se perder cerca de 98% da massa da digital após 72 horas devido à evaporação de água e dos componentes voláteis (Daluz et al., 2014; Cadd et al., 2015).

Os triglicerídeos são hidrolisados em glicerol e ácidos graxos (Srivastava, 2000). Os ácidos graxos saturados são bem mais estáveis que os ácidos graxos insaturados. As concentrações dos ácidos graxos saturados de cadeia curta aumentam nos 15 primeiros dias após a deposição das digitais e logo em seguida diminuem. Este aumento de concentração é devido à degradação dos ácidos graxos insaturados (Archer et al., 2005).

Os ácidos graxos insaturados diminuem sua concentração devido às reações químicas anaeróbicas de hidrogenação, que aumentam a quantidade de ácidos graxos saturados. Além disso, reações aeróbicas de oxidação produzem aldeídos, cetonas e peróxidos através de reações radicalares, como mostrado na Figura 1 (Cadd et al., 2015).

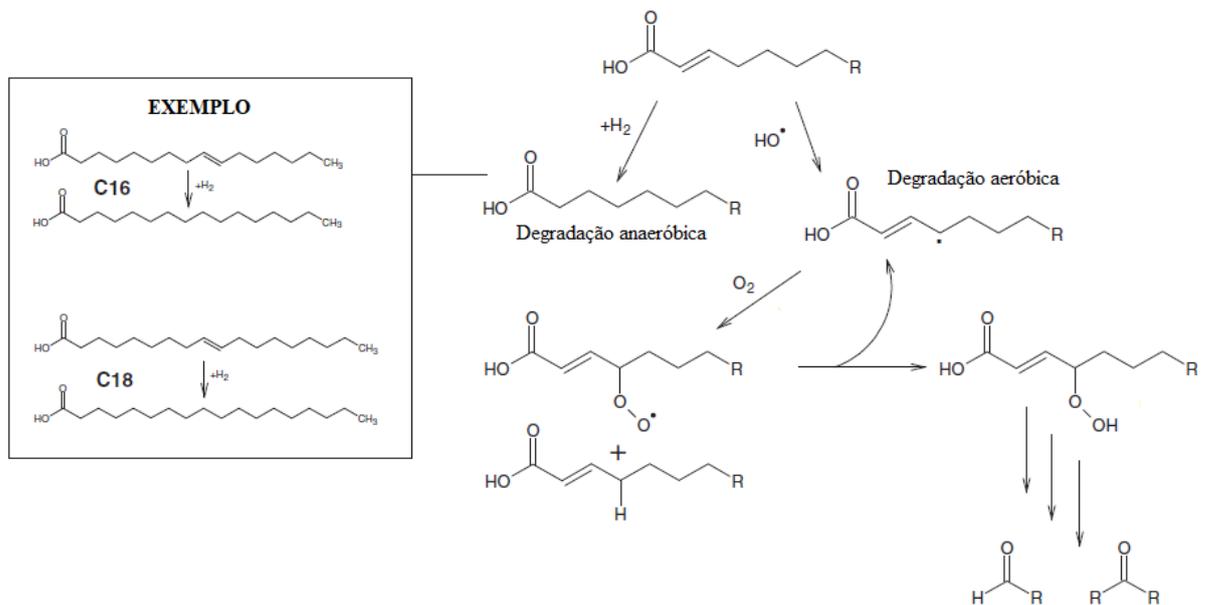


Figura 1: Reações de degradação dos ácidos graxos insaturados presentes nas digitais (Cadd et al., 2015).

A concentração de colesterol diminui ao longo do tempo, pois ele é degradado a 7 β -hidroxicolesterol, 7-cetocolesterol, colesterol-5 α ,6 α -epóxido, 4 β -hidroxicolesterol, 24-hidroxicolesterol, 25-hidroxicolesterol, 27-hidroxicolesterol, 24,25-epóxicolesterol, como mostra a Figura 2. O colesterol também pode sofrer reação de esterificação com os ácidos graxos, como mostra a Figura 3 (Cadd et al., 2015).

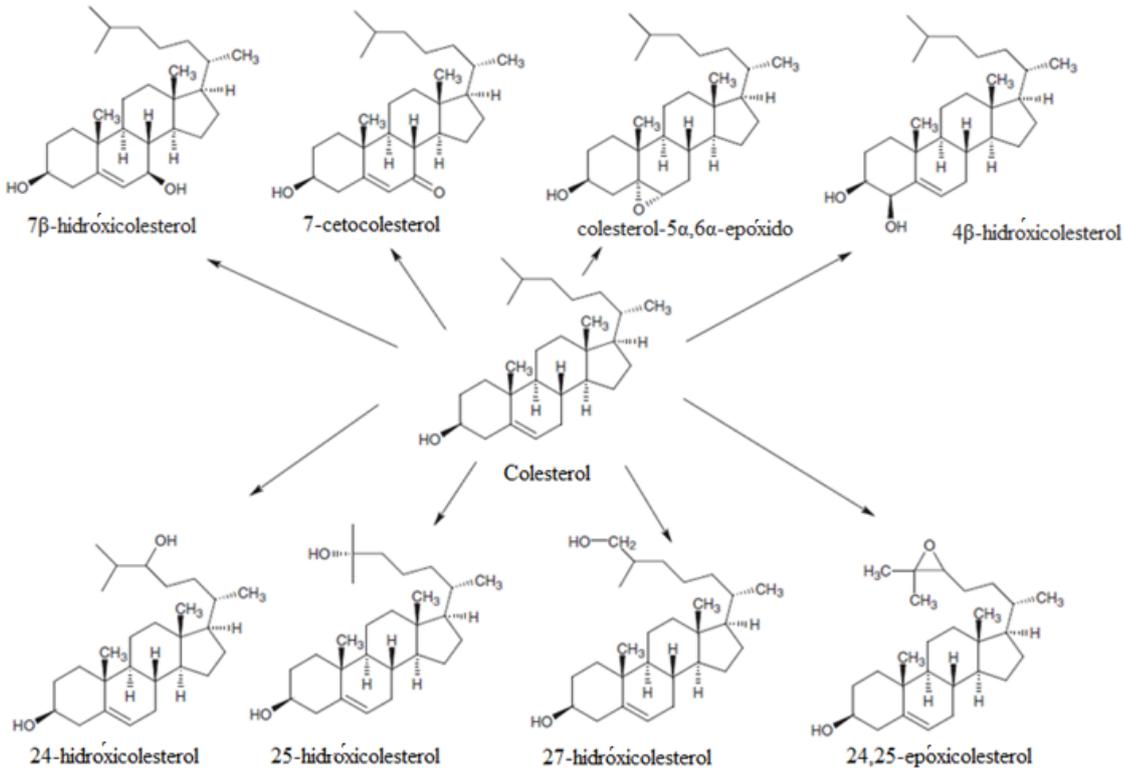


Figura 2: Reações de oxidação do colesterol (Cadd et al., 2015).

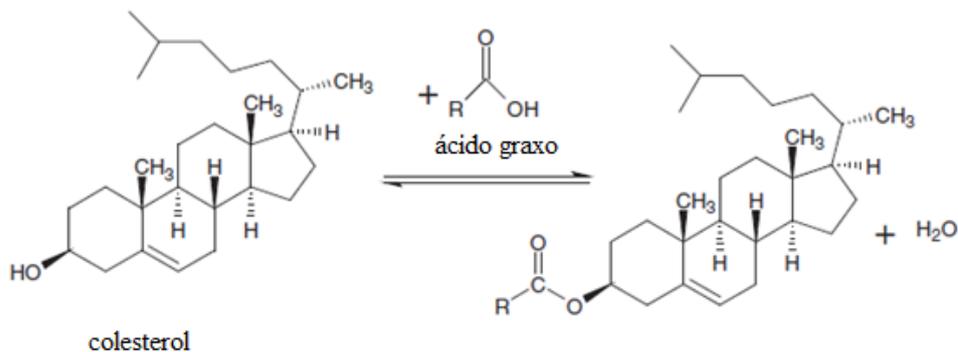


Figura 3: Reações de esterificação do colesterol (Cadd et al., 2015).

O esqualeno é um precursor de hormônios esteróides. A concentração de esqualeno diminui ao longo do tempo, pois ele é degradado por oxidação dando origem a hidroperóxidos, epóxidos, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, como mostra a Figura 4. Os produtos de oxidação com maior prevalência são os ácidos pentanodióicos e hexanodióicos. A degradação do esqualeno aumenta na presença de radiação ultravioleta. O esqualeno pode se degradar em um período de uma semana, enquanto que a quantidade de colesterol degradada vai depender

da quantidade de luz incidente, temperatura e humidade do local aonde a impressão digital estará exposta (Cadd et al., 2015).

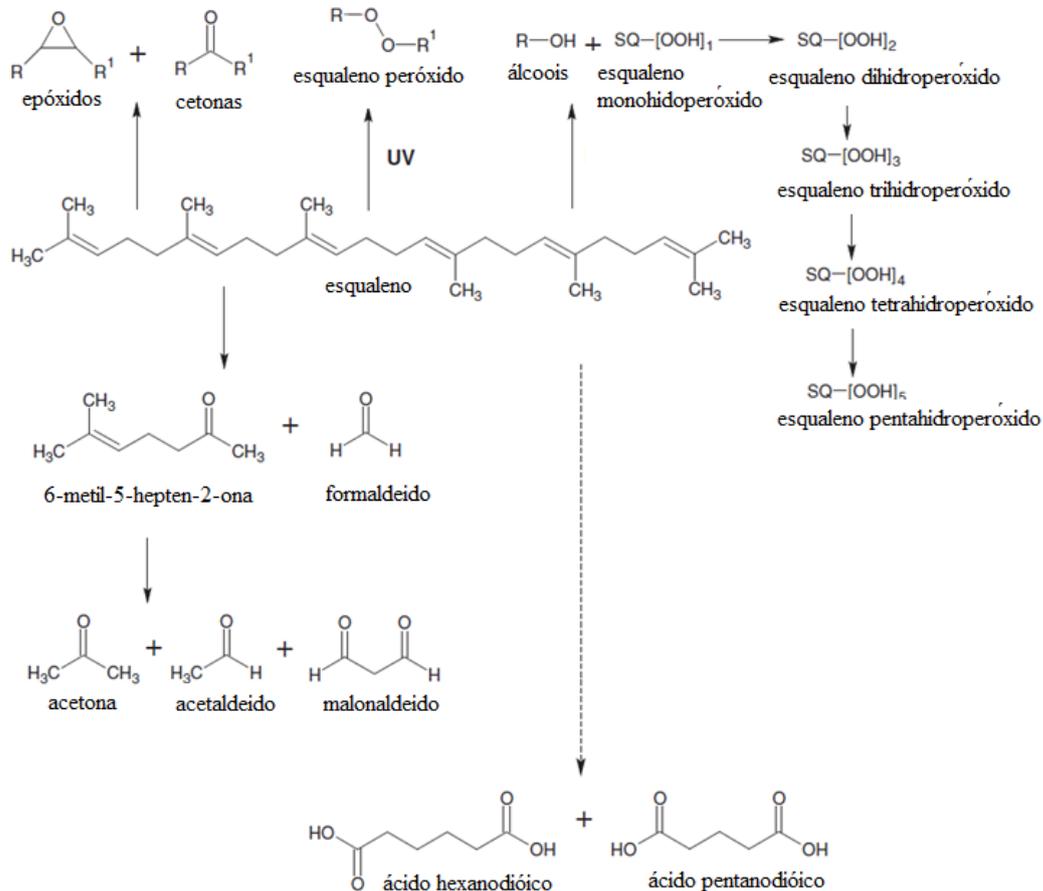


Figura 4: Reações de degradação do esqualeno (Cadd et al., 2015).

1.1.6 Impressões digitais em estojos de arma de fogo

A literatura relata a possibilidade da coleta de digitais em estojos antes e após a realização do disparo (Girelli et al., 2015). Porém, existe uma grande dificuldade experimental na obtenção e levantamento após o disparo e, na maioria dos casos reais, a coleta de digitais fornece resultados negativos (Wiesner et al., 1995; Saunders et al., 1995; Cantu et al., 1998).

Trabalhos anteriores relatam que as digitais expostas a altas temperaturas podem ser degradadas e, desta forma, não poderiam mais ser reveladas (Aylor et al., 2007; Ramotowski et al., 2005). As altas temperaturas podem não ser o único fator responsável pela perda de qualidade das digitais. Fatores mecânicos como o atrito e impacto do estojo nas partes internas do armamento, durante o disparo e durante o carregamento da munição, poderiam ser os grandes responsáveis pela destruição das digitais (Aylor et al., 2007; Bentsen et al., 1996). Desta forma,

é importante caracterizar quais os tipos de modificações químicas que podem ocorrer nos compostos constituintes destas digitais presentes nos estojos, após estes serem disparados, para que se possam criar reveladores mais eficazes.

As proteínas presentes nas digitais possuem maior proporção dos aminoácidos serina, glicina, ornitina, lisina, alanina e ácido aspártico. As temperaturas às quais estas proteínas são expostas quando depositadas em estojos de arma de fogo, no momento do disparo, são de aproximadamente 400-500° C. Nessas temperaturas, os aminoácidos alanina e ácido aspártico se converteriam em 3,6-dimetilpiperazina-2,5-diona, 2,5-furandiona e maleimida, segundo as reações descritas nas Figuras 5 e 6 (Aylor et al., 2007).

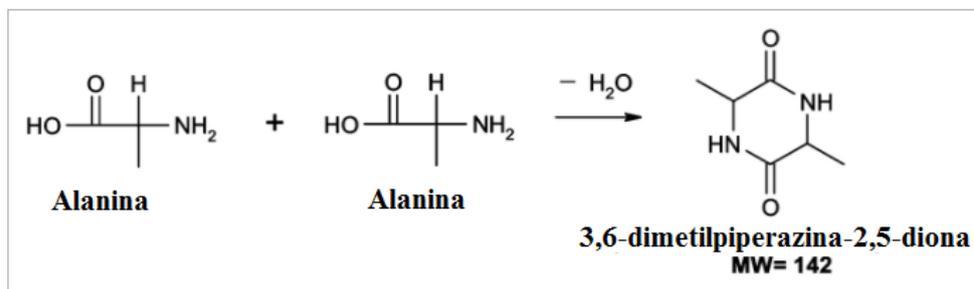


Figura 5: Reações do aminoácido alanina (Aylor et al., 2007).

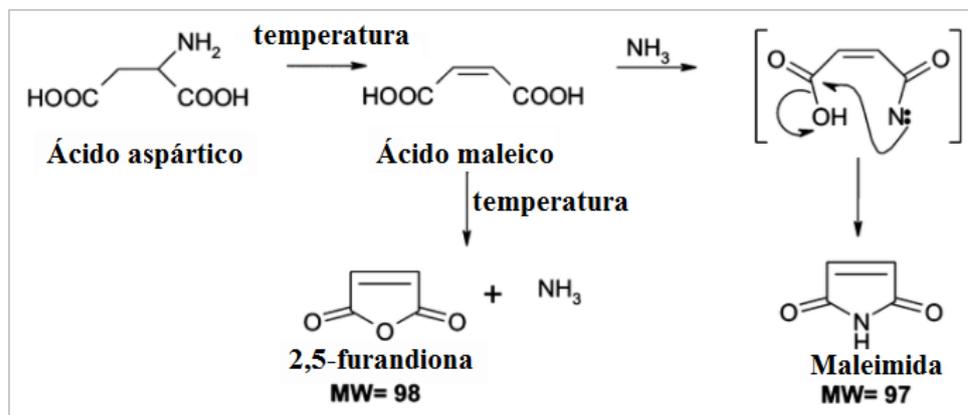


Figura 6: Reações do aminoácido ácido aspártico (Aylor et al., 2007).

O trabalho de Aylor et al. foi realizado expondo artificialmente a alanina e ácido aspártico a altas temperaturas, analisando os produtos desta pirólise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS). Trabalhos em que as digitais seriam depositadas em munições reais e analisadas após o disparo se mostram necessários para confirmar o descrito anteriormente.

1.1.7 Munições de arma de fogo

As munições de arma de fogo são compostas por:

- Espoleta, que é a parte da munição que contém a mistura iniciadora, que será detonada com o impacto do percussor da arma de fogo, após o acionamento do gatilho.
- A pólvora, que queima após a espoleta detonar e fornecer energia de ativação adequada, gerando gases que irão se expandir.
- O estojo, responsável por armazenar a espoleta, pólvora e uma parte do projétil.
- O projétil, que será propélido pelos gases provenientes da queima da pólvora, em direção ao cano e logo em seguida em direção ao alvo (Tocheto et al., 2009).

Todas as partes que compõem a munição podem ser vistas na Figura 7.

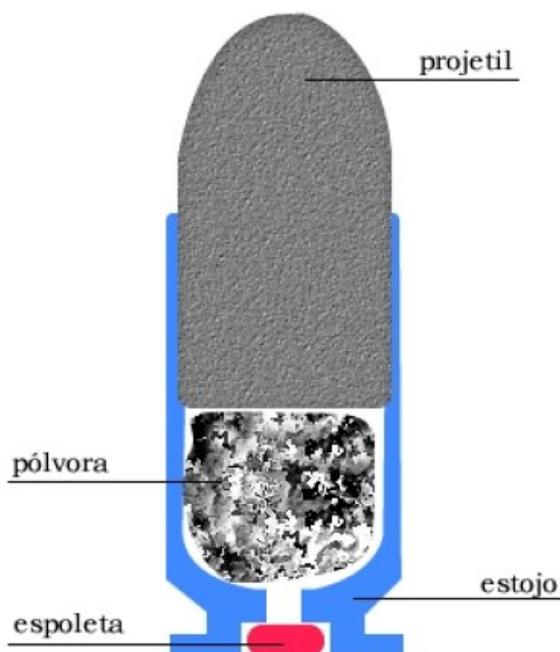


Figura 7: Componentes de uma munição (Tocheto et al., 2009).

Segundo a literatura (Tocheto et al., 2009), os estojos são feitos comumente de uma liga metálica denominada latão, contendo 70% de cobre e 30% de zinco. Alguns estojos são confeccionados em ligas de cobre com alumínio, outros banhados com níquel e outros fabricados de papelão, plástico e Teflon®.

A pólvora possui constituição química diversa que depende do fabricante, do tipo de armamento ao qual ela se destina, do modelo de munição utilizado e da legislação do país ao qual ela se destina. As pólvoras utilizadas na atualidade são denominadas pólvoras químicas ou

sem fumaça e são divididas como de base simples (composta por nitrocelulose, difenilamina, sulfato de potássio e grafite) e de base dupla, na qual é acrescentada nitroglicerina. As pólvoras mais antigas, denominadas pólvoras pretas ou de fumaça, eram compostas por aproximadamente 75% de nitrato de potássio, 13% de carvão vegetal e 12% de enxofre. Os estojos mais antigos ainda contêm este tipo de material (Tocheto et al., 2009).

A espoleta tem composição química variada contendo fulminato de mercúrio, clorato de potássio, estifinato de chumbo, nitrato de bário, trissulfeto de antimônio e alumínio. Existem ainda as espoletas *clean range*, que não possuem os metais pesados descritos acima o que evita a contaminação da mão do atirador com chumbo bário e antimônio, sendo compostas por diazól, nitrato de potássio, tetrazeno, nitrocelulose, vidro e alumínio (Tocheto et al., 2009).

1.1.8 Procedimentos de revelação de digitais para estojos de arma de fogo

Os componentes químicos das impressões digitais são divididos em duas categorias: os solúveis e os insolúveis em água. Os solúveis em água são os aminoácidos e cloreto de sódio, que são revelados preferencialmente com ninidrina (os aminoácidos) e nitrato de prata. Os componentes químicos insolúveis em água são algumas proteínas, revelados por métodos físicos, e os lipídios (ácidos graxos, triglicérides e colesterol), revelados por óleo vermelho e óleo Nilo (Daluz et al., 2014).

Os pós se aderem à parte aquosa e lipídica da digital, em superfícies lisas (Daluz et al., 2014). Os cianoacrilatos são monômeros que sofrem reação de polimerização aniônica em contato com a digital. O iniciador da reação em cadeia são os íons carboxilatos, presentes principalmente nos aminoácidos e lactato, e os finalizadores da reação em cadeia são os hidrogênios. Desta forma, o aumento do pH do meio favorece o aumento de tamanho do polímero e aumento de massa de cianoacrilato depositada sobre as digitais, enquanto a diminuição do pH favorece a terminação da cadeia e diminuição do tamanho. Os lipídios tem o efeito de preservar por mais tempo as digitais, permitindo que elas possam ser reveladas pelo cianoacrilato mais tardiamente (Holder et al., 2006).

As superfícies metálicas dos estojos de arma de fogo são superfícies lisas, ou seja, devem ser empregadas técnicas de revelação de digitais adequadas para superfícies lisas e/ou técnicas de revelação em superfícies metálicas (Holder et al., 2006; Girelli et al., 2015).

Os procedimentos de revelação de digitais para estojos mais utilizados são: fumigação por cianoacrilato, aplicação de pós comuns, pó magnético, pós fluorescentes, reveladores fluorescentes como amarelo básico e misturas de pigmentos, peróxido de hidrogênio

acidificado, depósito de metal a vácuo, sais de paládio, eletrólise, deposição eletrostática e varredura de sonda Kelvin (Girelli et al., 2015).

No estado de Minas Gerais, o laboratório de papiloscopia utiliza as técnicas de fumigação por cianoacrilato e reveladores fluorescentes (amarelo básico e rodamina) para a tentativa de revelação da impressão digital nos estojos de arma de fogo e por isto estas técnicas serão citadas com maior detalhe.

1.1.8.1 Revelação dos estojos por cianoacrilato em conjunto com outros reagentes

A fumigação com cianoacrilato tem baixo custo, podendo ser utilizada para superfícies lisas e metálicas, pois preserva e protege os fragmentos de impressões digitais após a revelação, permitindo o uso concomitante com outros procedimentos de revelação para obtenção de melhores resultados, como por exemplo, o uso em conjunto com pós e substâncias fluorescentes. Além disso, o cianoacrilato não atrapalha outros exames periciais como, por exemplo, o exame de DNA, por não degradar esta e outras moléculas de interesse criminalístico (Girelli et al., 2015).

Na revelação por cianoacrilato obtém-se melhores resultados em estojos de arma de fogo intactos, em relação aos percutidos e deflagrados. A melhor maneira para se realizar a fumigação nos estojos é colocá-los em uma câmara fumegante, local em que se deve depositar em um aquecedor gotas de cianoacrilato. Para melhorar a “performance” da revelação, ou seja, fazer uma reação de polimerização mais eficiente, deve-se colocar um recipiente contendo água no interior da câmara. A quantidade de gotas de cianoacrilato e o tempo que os estojos devem permanecer na câmara dependem do tamanho e da quantidade de estojos a serem revelados (Girelli et al., 2015).

Para melhorar a visualização das digitais em estojos, utiliza-se, após a fumigação de cianoacrilato, outros reveladores como pode ser visto na Figura 8. Os resultados obtidos desta forma são superiores aos obtidos utilizando-se apenas o cianoacrilato ou apenas o revelador isoladamente (Girelli et al., 2015). Obtém-se ótima resposta utilizando a aplicação sequencial de cianoacrilato, seguido de solução *gun-blue* e amarelo básico. Neste procedimento, em uma escala de 0 a 4, que quantifica a qualidade dos fragmentos de digital, os estojos intactos alcançam nota 4 e os percutidos e deflagrados, nota 2 (Girelli et al., 2015).

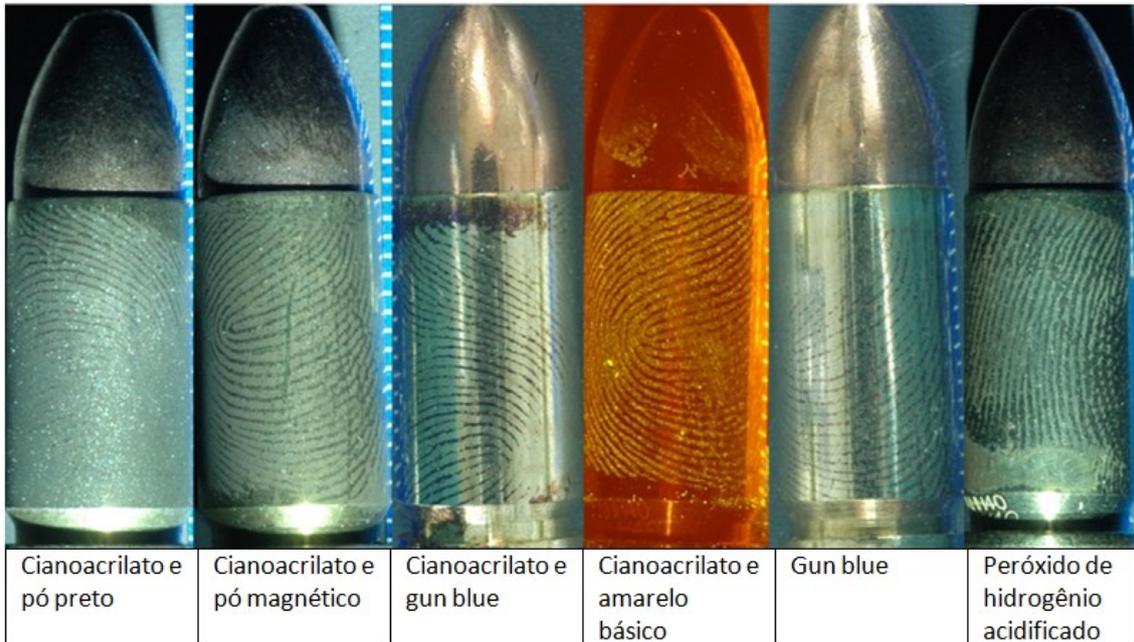


Figura 8: Revelação de fragmentos de impressões digitais em munições de arma de fogo intactas, utilizando a combinação de diferentes reagentes (Girelli et al., 2015).

Pode-se substituir a solução de *gun blue* por peróxido de hidrogênio acidificado, que consegue oxidar e limpar as áreas do estojo que não estiverem protegidas pelo material sebáceo proveniente das impressões digitais, uma vez este material resiste à oxidação. A vantagem de substituir o *gun-blue* pelo peróxido de hidrogênio está na menor chance de borrar a imagem, por corar mais os estojos. A própria solução de peróxido de hidrogênio acidificada é usada para remover o excesso de solução de *gun-blue* em estojos tratados com este material (Edmiston et al., 2009).

A solução de peróxido de hidrogênio acidificada pode ser preparada misturando-se 14 mL de ácido acético 5% v/v com 20 mL de peróxido de hidrogênio 3% v/v. Os estojos tratados dessa forma devem ser imersos nesta solução por aproximadamente 30 segundos, logo em seguida lavados com água deionizada e deixados secar ao ar (Edmiston et al., 2009).

Usando a solução de peróxido de hidrogênio acidificada, bons resultados são obtidos em estojos de latão com os reveladores sendo aplicados na seguinte ordem: cianoacrilato, pó, peróxido de hidrogênio acidificado e rodamina. Para estojos contendo níquel, a melhor sequência de revelação é: cianoacrilato, rodamina, peróxido de hidrogênio acidificado e pó (Edmiston et al., 2009).

1.1.8.2 Revelação dos estojos por deposição de metal a vácuo

Um procedimento alternativo ao cianoacrilato é a deposição de metal a vácuo. Neste procedimento, uma pequena quantidade de ouro ou outro metal é evaporado em vácuo e uma película fina deste metal é depositada sobre as digitais. As câmaras de vácuo operam a uma pressão menor que 3×10^{-4} mbar e o aquecimento do metal geralmente é proporcionado por suportes aquecidos por filamentos de tungstênio. Existe na câmara uma janela para permitir que o operador monitore e controle o processo de deposição (Fraser et al., 2011; Knighting et al., 2013).

A deposição de metal que se mostra mais eficaz utiliza ouro/zinco. Após serem aquecidos e irem para o estado gasoso, os átomos de ouro se depositam sobre as digitais formando aglomerados. O zinco é vaporizado logo em seguida e se deposita nos aglomerados de ouro. Outros metais utilizados são a prata, prata / zinco, prata esterlina, cobre / zinco, cobre e alumínio/zinco (Fraser et al., 2011; Knighting et al., 2013).

A vantagem da deposição de metal a vácuo é que ela obtém melhor resultado que o uso de cianoacrilato. Em uma escala de 0 a 4, que avalia a qualidade das digitais, os estojos intactos obtém nota 4 e os percutidos e deflagrados, nota 3 ou superior, ou seja, os estojos percutidos e deflagrados são mais bem visualizados por esta técnica. A Figura 9 mostra como pode se levantar digitais de excelente qualidade com este procedimento. Além disso, a deposição de metal a vácuo tem boa resposta com o uso em conjunto com outros reveladores, incluindo o cianoacrilato, também não atrapalha o exame de DNA em estojos (Fraser et al., 2011; Knighting et al., 2013; Raymond et al., 2004).

As desvantagens são o custo elevado dos equipamentos e a baixa qualidade das digitais reveladas, dependendo da experiência do operador em determinar o melhor momento no qual o processo deve ser interrompido para evitar excesso de deposição de metal sobre as digitais. O custo dos metais é mínimo, pois a quantidade de metal utilizada é muito pequena (Fraser et al., 2011; Knighting et al., 2013; Gurvinder et al., 2017).



Figura 9: Revelação de fragmentos de FID em estojos percutidos e deflagrados utilizando da técnica de deposição de metal a vácuo. (figura adaptada de <https://www.west-technology.co.uk/forensic/wp-content/uploads/VMD-Brochure-May-2019-3.pdf>)

1.1.8.3 Revelação dos estojos por deposição eletrostática

Os sais presentes nas digitais são capazes de corroer a superfície metálica dos estojos. Esta corrosão do metal permite que as digitais sejam visualizadas mesmo após terem sido removidas limpando o metal com água e sabão (Bond et al., 2009).

A corrosão da superfície do metal é utilizada para a revelação de digitais através da impregnação por pó metálico. Esta técnica consiste no carregamento eletrostático do estojo e aplicação do pó metálico. Vai acontecer uma aderência preferencial do pó à parte corroída da superfície metálica (Bond et al., 2009).

O estojo deve ser aquecido a 700°C para acelerar e aumentar a corrosão da superfície metálica pelos sais em uma chama aberta. Logo em seguida, deve-se aplicar um potencial de 2,5 kV no estojo e colocar o mesmo em um sistema contendo esferas revestidas com o pó de carbono condutor, com tamanho de grão de 10 micrômetros. Estas esferas irão rolar sobre o estojo e o pó irá aderir preferencialmente na área corroída, formando a imagem da digital (Bond et al., 2009). O aparato utilizado para a deposição eletrostática de pó em estojos pode ser visto na Figura 10 e o resultado da revelação em um caso real pode ser visto na figura 11.

A uma temperatura de 700°C, o polímero de cianoacrilato é degradado. Desta forma, uma das vantagens desta técnica é que ela pode ser utilizada quando a fumigação com cianoacrilato não obtém bons resultados, como uma nova tentativa de revelar de digitais (Bond et al., 2009).

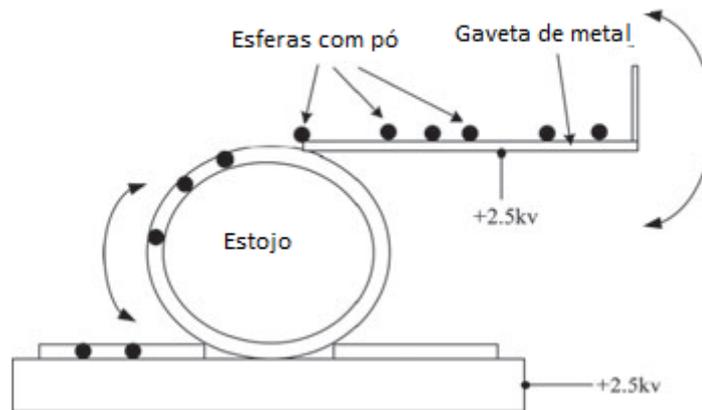


Figura10: Aparato utilizado para a deposição eletrostática de pó em estojos(Bond et al., 2009).

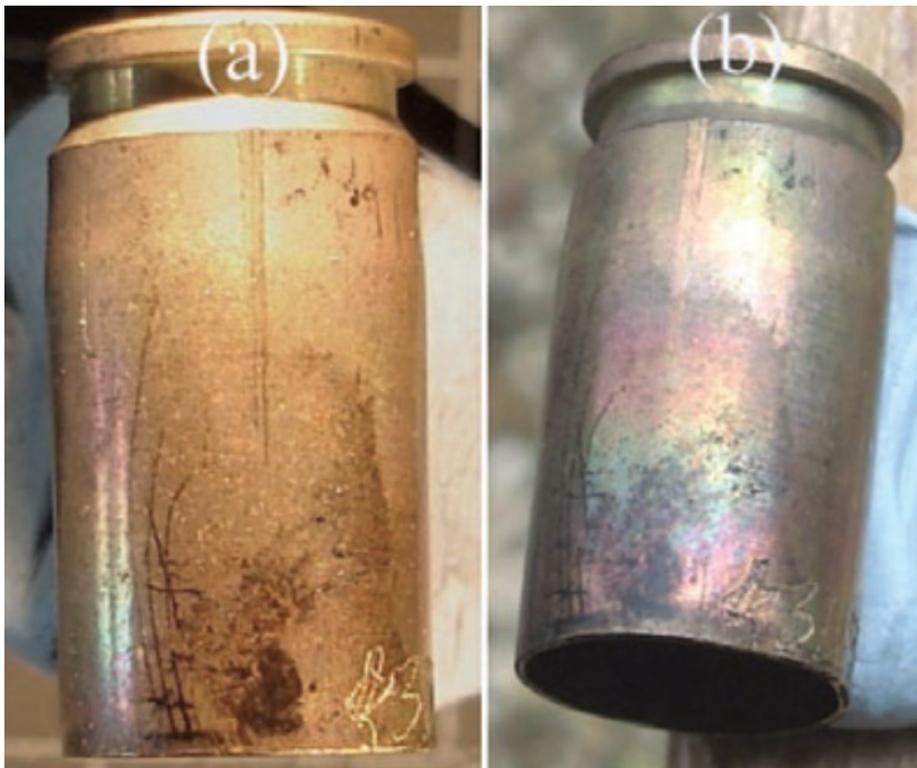


Figura 11: Visualização da impressões digitais em munições de arma de fogo, após o aquecimento de 700°C (figura a) e após a deposição eletrostática de pó (Bond et al., 2009).

1.1.8.4 Revelação dos estojos por varredura de sonda Kelvin

Outro procedimento que se baseia na corrosão da superfície metálica dos estojos é a varredura de sonda Kelvin, que é feita através da medição da diferença de potencial entre um fio-sonda e a superfície metálica do estojo. O valor dessa diferença de potencial varia se a superfície metálica foi corroída ou não. Ao medir a variação de diferença de potencial, uma

imagem de digital é criada (Williams et al., 2007). Pode ser vista uma imagem de varredura de sonda Kelvin na figura 12.

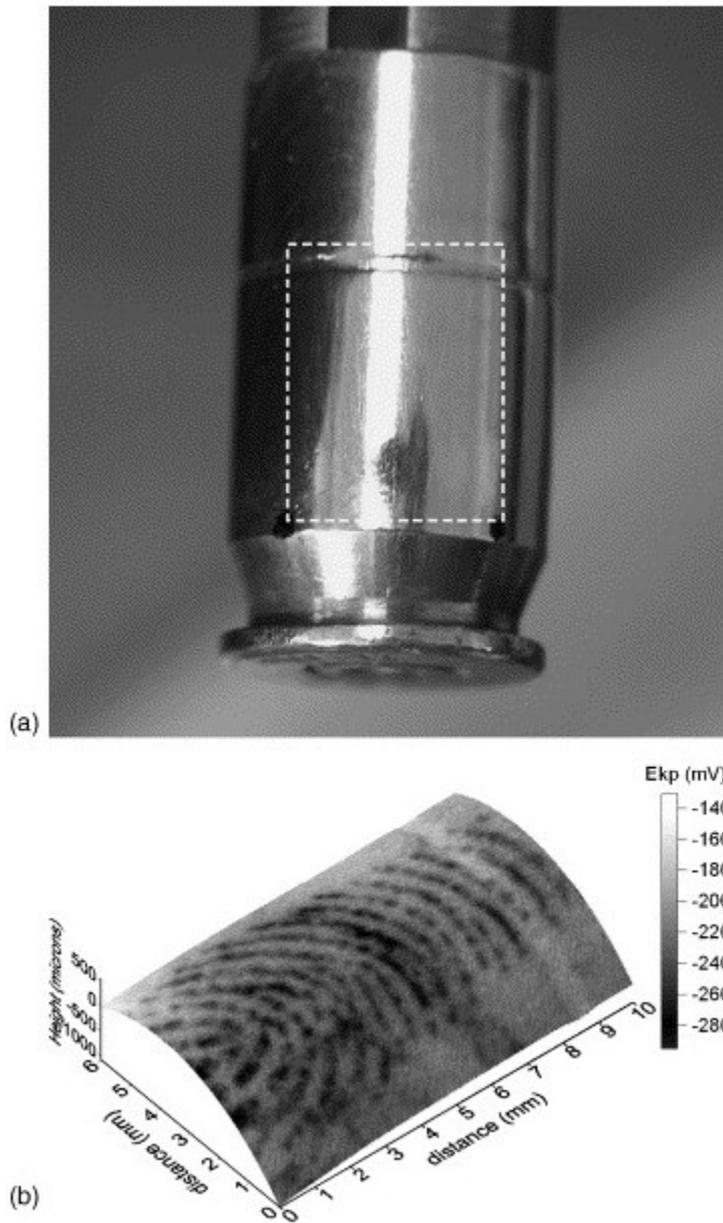


Figura12: Imagem mostrando uma região de um estojo de arma de fogo contendo uma digital(a) e o varredura de sonda Kelvin correspondente (b) (Williams et al., 2007).

Além da digital, outra evidencia que pode ser explorada no estojo de arma de fogo é a presença neste de drogas como a cocaína e seus metabólitos.

1.2 Cocaína em impressões digitais depositadas em estojos de arma de fogo

1.2.1 Aspectos gerais sobre a cocaína

A cocaína é um alcaloide extraído das plantas *Erythroxylum coca* e *Erythroxylum novogranatensis*. A espécie *Erythroxylum coca* possui uma quantidade de cocaína muito maior que a *Erythroxylum novogranatensis*. Estas plantas são arbustivas, podem chegar a cerca de 2 a 3 metros de altura e necessitam de ambientes de clima tropical, com altitude entre 700 e 1700 metros, para se desenvolver. Estes vegetais são originados das regiões compreendidas entre os países Peru, Colômbia, Bolívia e Equador, mas outras regiões no mundo com clima tropical de altitude podem ser utilizadas para o plantio, como, por exemplo, a região da Indonésia, que foi utilizada no passado, antes do surgimento dos tratados internacionais que proíbem o uso da cocaína, para o cultivo dessas plantas (Fukushima et al., 2010; Passagli et al., 2018).

O uso da folha da cocaína era conhecido pelos nativos sul americanos há mais de 2000 mil anos antes da colonização europeia. Os nativos mascavam a folha juntamente com cinzas, as quais possuíam substâncias básicas que fazem com que a cocaína permaneça em sua forma não ionizada, o que facilita a absorção da droga pelas mucosas do organismo. O objetivo de mascar a folha era o de diminuir a sensação de fome, cansaço, sono e aumentar o vigor (Fukushima et al., 2010).

A cocaína foi isolada da folha em 1859 por Albert Niemann e o uso na medicina foi popularizado pelo famoso psiquiatra Sigmund Freud, que publicou em 1884 o artigo “Uber Coca”, no qual ele indicava a cocaína para o tratamento da depressão e da dependência á morfina. Após a morte de um amigo pelo uso abusivo de cocaína, Freud retificou o artigo e contraindicou o uso desta droga por ter verificado que esta levava à dependência, delírios paranoicos e outras complicações psiquiátricas (Brick et al., 1989).

A cocaína foi bastante utilizada como anestésico local na oftalmologia e também como ingrediente na indústria de bebidas. Um vinho muito consumido que continha a substância, o Vin Mariani, era indicado pelo papa Leão XIII. A bebida Coca-Cola[®], no início de sua produção, continha cocaína. Após a comunidade científica perceber seus malefícios, a cocaína foi eliminada do refrigerante, que atualmente usa a cafeína e o açúcar como substâncias estimulantes (Chasin et al., 2008).

A cocaína foi muito utilizada pelas classes abastadas antes de serem percebidos seus efeitos deletérios no organismo. O famoso personagem fictício Sherlock Holmes, criado pelo autor Arthur Conan Doyle, era usuário da substância, conforme descrito no livro “O Signo dos Quatro” (Doyle, 1890).

Há indícios de que personagens históricos, como Hitler, foram usuários de cocaína e de injeções diárias contendo metanfetamina (Pervitin®). Aliás, grande parte do exército alemão utilizava metanfetamina no início da guerra, à qual é atribuída a resistência dos soldados a longos períodos de marchas extenuantes, sem dormir, nas “blitzkriegs” (guerras-relâmpago) (Ohler et al., 2015).

1.2.2 Extração da cocaína

A obtenção da cocaína ocorre por um processo contendo uma série de extrações líquido-líquido em que os solventes utilizados, na maioria das etapas, são os de mais baixo custo possível e/ou os de mais fácil disponibilidade. A extração utiliza a modificação do pH no meio para deixar a cocaína ou na forma ácida (ionizada) devido ao nitrogênio da cocaína que recebe um próton e adquire carga positiva, mais solúvel em água, ou na forma básica (não ionizada), mais solúvel em solventes orgânicos (Silva et al., 2012).

A primeira etapa consiste em abrir um fosso no chão que é forrado com lâminas de plástico ou utiliza toneis de metal. Nestes espaços são colocadas as folhas da cocaína e uma solução aquosa básica contendo uma base de baixo custo, normalmente Na_2CO_3 . Em seguida, é adicionado um solvente orgânico de baixo custo, normalmente querosene ou gasolina, e as folhas são mexidas ou pisoteadas na mistura em questão. A cocaína, que vai estar na forma básica, é extraída para o solvente orgânico. A fase orgânica é separada e adicionada a uma solução aquosa contendo um ácido forte, normalmente ácido sulfúrico, no qual a cocaína passa para a forma ácida e migra para a solução aquosa. Após coletar a solução aquosa, é adicionada à mesma Na_2CO_3 . A cocaína básica formada precipita na forma do primeiro produto de extração, que é a pasta base. A pasta base pode ser vendida diretamente para o mercado consumidor, porém ela é cheia de impurezas tóxicas, como por exemplo metais pesados e outros contaminantes provenientes da gasolina/querosene e da própria folha. A vantagem de vender a pasta base é que ela é muito mais barata (Silva et al., 2012).

Continuando o processo de extração, a pasta base é diluída em uma solução aquosa contendo um ácido forte, normalmente ácido sulfúrico. A esta solução é adicionado um agente oxidante, normalmente permanganato de potássio, para que sejam oxidadas impurezas como a cinamoilcocaína, e esta solução é deixada em repouso por aproximadamente 6 horas. As folhas da espécie *Erythroxylum novogranatensis* possuem uma quantidade muito maior de cinamoilcocaína que as da *Erythroxylum coca*. Após decorrido o tempo de 6 horas, a solução aquosa é filtrada e o precipitado é jogado fora. É adicionado NH_4OH . Ocorre a precipitação da cocaína básica, segundo produto de extração (Silva et al., 2012).

Para produzir o pó, que já é diretamente vendido pelos traficantes, a cocaína básica é diluída em acetona ou éter e filtrada. Logo em seguida é adicionado HCl, que faz com que a cocaína precipite na forma de sal (cloridrato de cocaína). O “Drug Enforcement Administration” (DEA) e a Polícia Federal classificam a cocaína, quanto a seu grau de pureza, de acordo com o teor de cinamoilcocaína presente na droga. Se a cocaína apreendida tiver um teor de cinamoilcocaína maior que 6%, ela é considerada como não oxidada e é a pasta base. Entre 6% e 2%, ela é considerada cocaína moderadamente oxidada e abaixo de 2% altamente oxidada. As formas de cocaína moderadamente oxidada e altamente oxidada são a cocaína básica e/ou produtos provenientes das etapas de extração seguintes (Silva et al., 2012).

1.2.3 Adulterantes e diluentes da cocaína

Com o intuito de ter mais lucro, os traficantes adicionam substâncias orgânicas e inorgânicas para diminuir a quantidade de cocaína total na mistura, substituindo-a por substâncias mais baratas, estas substâncias são denominadas diluentes. Os principais excipientes utilizados na substituição são os sais Na_2CO_3 , MgSO_4 , CaCO_3 , o ácido H_3BO_3 , os açúcares maltose, lactose, glicose, amido, leite em pó e talco (Passagli et al., 2018; Gameiro et al., 2019).

Se a quantidade de droga na mistura for muito baixa, é necessário, para que o comprador não perceba a adulteração, adicionar substâncias que produzam efeitos semelhantes ao da cocaína, estas substâncias são denominadas adulterantes. Com o intuito de produzir efeito anestésico local, os traficantes, ao comprar de outros traficantes, fazem testes para ver a qualidade do produto. Um dos testes é colocar uma pequena quantidade de cocaína na língua/boca/gengiva para ver se estas regiões são anestesiadas. São adicionadas à mistura principalmente: lidocaína, benzocaína, tetracaína, articaína e procaína. Outros anestésicos gerais como a cetamina também são adicionados. Para aumentar a atividade estimulante do sistema nervoso central é adicionado à mistura o estimulante de baixo custo cafeína. Várias vezes também é adicionado à mistura o anti-helmíntico levamisol, que tem dupla função. Uma delas é a de ter efeito estimulante no sistema nervoso central através de seu metabólito, o aminorex, e outra é a de mimetizar a cocaína nos exames colorimétricos de identificação da droga (exames de identificação de baixo custo: a solução contendo tiocianato de cobalto ao ser adicionada à mistura de cocaína, esta passa da cor rosa para azul. Levamisol tem resultado positivo neste teste e este teste também é utilizado por traficantes). Também são encontrados na mistura outros medicamentos como o diltiazem (inibidor de canal de cálcio), hidroxizina (anti-histaminico), atropina (antagonista de acetilcolina), fenacetina, paracetamol e ibuprofeno

(analgésicos) (Passagli et al., 2018; Gameiro et al., 2019; United Nations Office on Drugs and Crime, 2022).

1.2.4 Metabolismo da cocaína

A cocaína é biotransformada no sangue pela carboxilesterase em benzoilecgonina, que é o seu principal metabólito. A benzoilecgonina também é produzida, a uma velocidade muito mais baixa, por hidrólise no sangue. A carboxilesterase na presença de etanol transforma a cocaína em cocaetileno, que é um metabólito ativo com alta cardiotoxicidade e que aumenta a chance dos usuários terem infarto agudo do miocárdio (Brzezinski et al., 1994).

O segundo metabólito mais produzido é o estermetilecgonina. A cocaína é biotransformada pela butirilcolinesterase (pseudocolinesterase ou colinesterase plasmática) neste metabólito. Outra via de metabolização da cocaína é a biotransformação no fígado pelo citocromo P450, que dá origem à norcocaína, que é hepatotóxica. Para a sorte dos usuários, a norcocaína é produzida em pequena quantidade (Mets et al., 1999).

Ao ser fumada, a cocaína tem parte de seu conteúdo vaporizado e absorvido pelos alvéolos pulmonares e parte de seu conteúdo pirolisado, dando origem ao estermetilandroecgonina que, quando encontrado no sangue ou demais matrizes, é um marcador do uso de cocaína na forma de “CRACK”. Esta pirólise ocorre em temperaturas acima de 225 °C. Em temperaturas mais altas, maiores quantidades de cocaína são convertidas em estermetilandroecgonina (Martin et al., 1989).

Mesmo após a morte, as enzimas carboxilesterase e butirilcolinesterase tem capacidade de biotransformar a cocaína no sangue. Desta forma, assim que o sangue é coletado, deve ser adicionado ao mesmo fluoreto de sódio, para diminuir a velocidade desta metabolização. Para diminuir a atividade enzimática e microbiana, deve-se congelar o sangue o mais rápido possível (Carvalho et al., 2013).

As concentrações sanguíneas de cocaína em usuários que consomem quantidades compatíveis com o uso recreacional desta droga são de 50 a 200 ng/mL. Concentrações consideradas tóxicas estão acima de 1000 ng/mL. O uso concomitante de cocaína com outras drogas como o etanol faz com que mesmo concentrações abaixo de 1000 ng/mL possam causar “overdose” (Chasin et al., 1996).

1.2.5 Cocaína em fragmentos de impressão digital

Existem estudos que tentam correlacionar o uso de drogas de abuso com a presença dessas drogas ou seus metabólitos na impressão digital. A presença da droga de abuso nas digitais pode ser proveniente da contaminação ambiental, quando a mão do usuário/traficante toca a droga em questão, ou da eliminação da droga pelo organismo do usuário. Para saber se o fármaco presente na digital é proveniente do consumo de drogas, deve-se investigar a presença de metabólitos da droga (Goucher et al., 2009; Jacob et al., 2008; Kuwayama et al., 2013; Kuwayama et al., 2016; Hudson et al., 2019; Costa et al., 2020).

Embora a benzoilecgonina seja o principal metabólito da cocaína, esse metabólito pode ser produzido sem a ação da carboxiesterase, por hidrólise espontânea, e pode estar presente nas mãos de indivíduos que tocaram a droga, mas não a consumiram. O cocaetileno é um metabólito que não está presente na droga vendida nas ruas. Ele pode ser encontrado no suor do usuário e ser transferido para a superfície de estojos de arma de fogo na digital (Follador et al., 2004).

Jang et al. estudaram a presença de cocaína em digitais usando espectrometria de massas com fonte do tipo “paper spray”. Analisando a digital de 28 não usuários, a cocaína foi detectada em 7 amostras, com a quantidade variando de 0,015 a 0,090 ng por digital. Em 3 voluntários que tocaram o pó de cocaína, a quantidade encontrada em 2 amostras foi superior a 10 ng e, em 1 amostra, superior a 100 ng. Em 26 usuários de drogas que doaram digitais, após lavagem das mãos e uso de luvas por 10 minutos para estimular a sudorese, a quantidade de cocaína encontrada foi acima de 0,10 ng, mas nunca acima de 100 ng, sugerindo que valores acima de 100 ng podem ser devido à contaminação das mãos com pó de cocaína (Jang et al., 2020).

Digitais contendo cocaína e cocaetileno podem ser depositadas em estojos de arma de fogo e irão estar expostas as altas temperaturas do estojo no momento do disparo, desta forma é importante saber se a cocaína e cocaetileno são degradados pela ação desta alta temperatura.

1.3 Reveladores do tipo “quantum dots”

Como é muito difícil obter impressões digitais com boa qualidade em estojos de arma de fogo após o disparo, é importante testar novos reveladores para avaliar se ocorre melhora de resultados no levantamento de impressão digital em estojos disparados. Reveladores promissores poderiam ser os que absorvem e emitem grande quantidade de fótons, o que faria

com que a digital ficasse bastante visível e facilmente fotografável, desta forma, reveladores feitos com “quantum dots” seriam bons candidatos para revelar digitais em estojos disparados.

Os “quantum dots” são monocristais de nanômetros de diâmetro, ou seja, nanopartículas cujo tamanho e forma podem ser controlados com precisão pelo tempo, temperatura e tipo de moléculas de ligantes usadas na síntese. A absorção e emissão de fótons é dependente da composição e do tamanho dos “quantum dots” (Michalet et al., 2005).

Os “quantum dots” são sintetizados a partir de vários tipos de materiais semicondutores que mostram fluorescência elevada, com coeficientes de emissão de 100-1000 vezes maiores que os pós reveladores e corantes típicos utilizados no levantamento das digitais. Os “quantum dots” podem ser modificados para emitir fluorescência na região visível. Eles são substâncias promissoras para o uso como reveladores de digitais em superfícies diversas (Ryu et al., 2015).

Os “quantum dots”, na revelação das digitais, são usados na forma de pós ou são dispersos em soluções aquosas. Neles são empregados semicondutores compostos por CdS, CdSe e CdTe com ligantes adaptados às substâncias presentes nas digitais (Ryu et al., 2015). A Figura 13 mostra a revelação de digitais com quantum dots em uma superfície lisa de plástico.

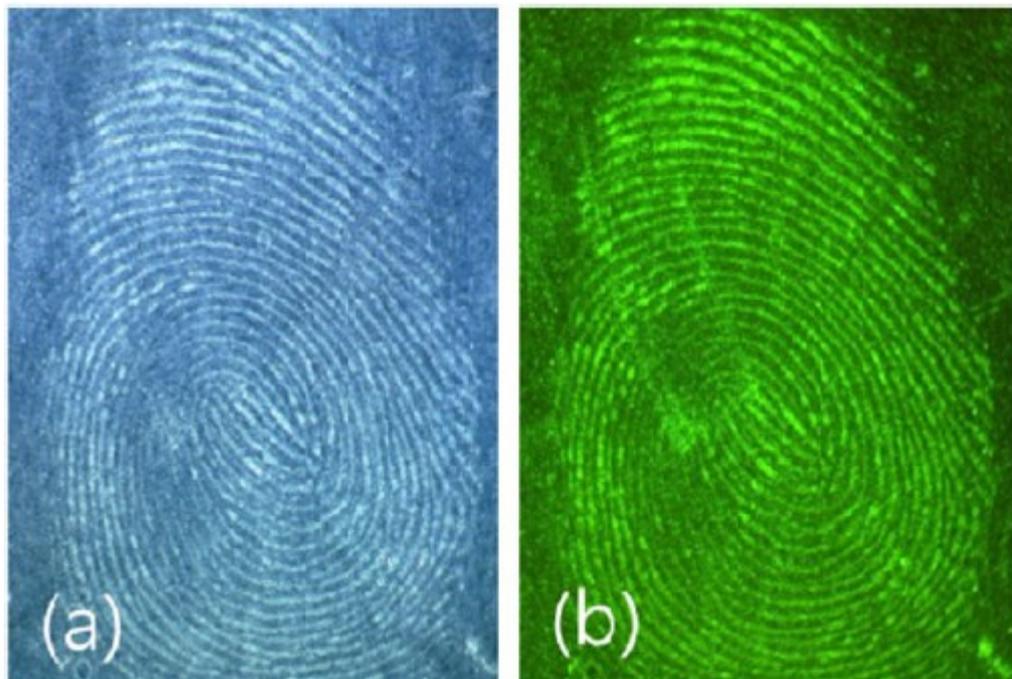


Figura 13: Revelação de digitais com “quantum dots” em superfície lisa com luz visível (a) e de comprimento de onda de 354 nm (b) (Ryu et al., 2015).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Identificar se ocorre degradação de lipídios, cocaína e cocaetileno de digitais depositadas em estojos de arma de fogo expostos as altas temperaturas do disparo. Testar reveladores do tipo “quantum dots” em estojos disparados e comparar o resultado obtido com os reveladores cianoacrilato, rodamina e amarelo básico.

2.2 Objetivos específicos

- Otimizar o sistema de extração de digitais, cocaína e cocaetileno em estojos, avaliando-se diferentes solventes.
- Otimizar os sistemas cromatográficos para a análise de lipídeos, cocaína e cocaetileno, avaliando-se o programa de aquecimento do GC/MS/MS.
- Otimizar reações de derivatização de lipídios no intuito de melhorar a sensibilidade das análises.
- Otimizar as condições de fragmentação nas células de colisão buscando os melhores íons precursores e produtos na análise de lipídeos, cocaína e cocaetileno no GC/MS/MS.
- Observar possíveis degradações ocorridas nos lipídeos das digitais, cocaína e cocaetileno depositados nos estojos de arma de fogo, após o disparo, pelo efeito das altas temperaturas.
- Validar as metodologias propostas, avaliando-se as figuras de mérito precisão, exatidão, linearidade, dentre outras.
- Testar reveladores a base de quantum dots, com diferentes metais e ligantes, para obtenção de um revelador que minimize a perda de qualidade da morfologia das digitais, melhorando sua visualização, após o disparo de arma de fogo.

3 MATERIAIS E METODOS

3.1 Reagentes e materiais

Foram usados 310 estojos de calibre .38SPL, obtidos da Companhia Brasileira de Estojos (CBC) (São Paulo, Brasil).

Os solventes testados, diclorometano, etanol, acetonitrila, isopropanol e metanol foram de grau HPLC e foram obtidos da Merck (Rahway, Estados Unidos da América). BSTFA/1%TMCS, cocaína, cocaína-D3, cocaetileno, ácido palmítico, ácido pentadecanóico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido mirístico, colesterol, esqualano e esqualeno foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Saint Louis, Estados Unidos da América). O cianoacrilato foi adquirido da Tekbond (Courbevoie, França), a rodamina foi adquirida da Synth (Diadema, Brasil), o amarelo básico foi adquirido da Sirchie (Austin, Estados Unidos da América).

Foram testados os “quantum dots” que possuíam núcleo comum de CdTe, ligantes ácido mercaptopropiônico (MPA), glutationa (GLUT), ácido mercaptosuccínico (MSA), nos tempos de síntese de 2horas (2H), quatro horas(4H) e seis horas (6H), nas diluições de 10x, 25x e 50x. Os “quantum dots” em questão foram:

- CdTeMSA-2H.
- CdTeMSA-4H.
- CdTeMSA-6H.
- CdTeMPA-2H.
- CTeMPA-4H.
- CdTeMPA-6H.
- CdTeGLUT-2H.
- CdTeGLUT-4H.
- CdTeGLUT-6H.

Os “quantum dots” foram sintetizados pelo professor Josué Carinhanha Caldas Santos, no Laboratório de Desenvolvimento e Instrumentação em Química Analítica (LINQA) pertencente ao Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas e possuíam as propriedades descritas na tabela 1:

Quantum dot	Diâmetro (nm)	Concentração (mol/L)	$\lambda_{\text{absorção máxima}}$ (nm)	$\lambda_{\text{emissão máxima}}$ (nm)
MPA 2h	3,06	1,49E-4	517	551
MPA 4h	2,73	1,76E-4	537	574
MPA 6h	3,16	2,27E-5	545	606
MSA 2h	2,82	9,2E-5	522	547
MSA 4h	3,44	2,48E-5	555	581
MSA 6h	3,27	3,32E-5	575	594
GLU 2h	1,67	7,35E-4	480	517
GLU 4h	3,16	6,92E-5	545	595
GLU 6h	3,25	4,02E-5	553	601

Tabela 1. Propriedades dos ligantes dos “quantum dots”.

3.2 Limpeza dos estojos para análise

-A limpeza consistiu em colocar de 6-9 estojos dentro de béqueres de 50 mL, adicionar 10 mL de etanol e sonicar estes béqueres por 5 minutos em um banho de ultrassom como mostra a Figura 14. Na sequência, o procedimento foi repetido com acetonitrila e os estojos foram colocados para secar sobre papel toalha.

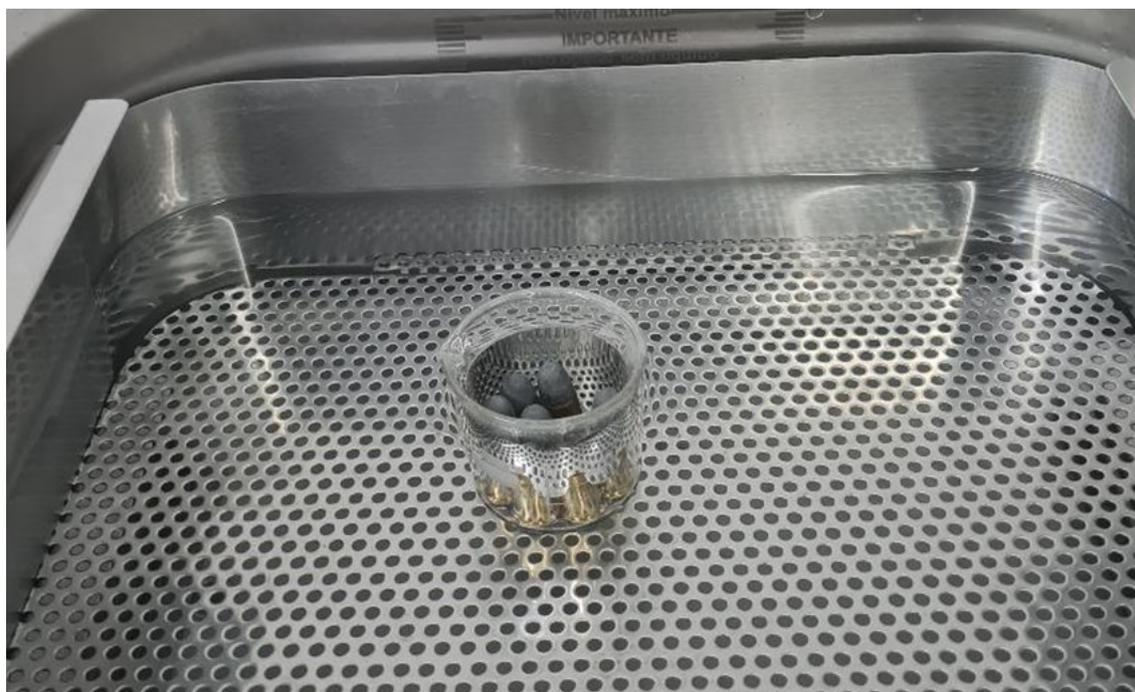


Figura14: Processo de lavagem dos estojos.

3.3 Dopagem de estojos com o “pool” de lipídios ou digitais reais

Nos experimentos com “pool” de lipídios, 50 μL de pool foi gotejado na base do estojo como mostra a Figura 15a e deixado a secar à temperatura ambiente. O pool possuía a concentração de 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ de ácido mirístico, ácido pentadecanóico, ácido palmitoleico, ácido palmítico, ácido esteárico, esqualeno e colesterol.

Nos experimentos com digitais reais, um voluntário do sexo masculino, de 43 anos, pardo, após higienizar a mão com água e sabão, friccionou o dedo indicador e o polegar na testa por 10 segundos e nos cabelos por 10 segundos. Em seguida, ele pressionou estes 2 dedos, por 10 segundos, na superfície lateral de cada estojo como mostra a Figura 15b.

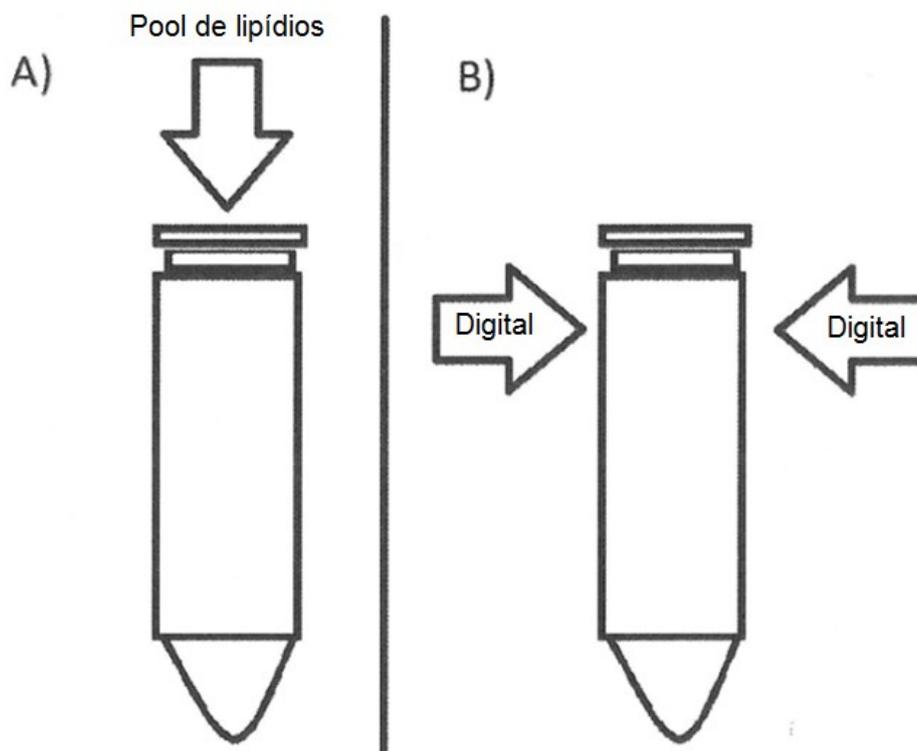


Figura 15: Figura A: local de deposição do “pool” de lipídios. Figura B: locais de deposição de digitais.

3.4 Extração dos lipídios no estojo para a escolha do solvente

Para escolher o solvente, 5 estojos contendo digitais foram submersos em 2 mL do solvente a ser testado (metanol, isopropanol, diclorometano ou acetonitrila) em frascos cilíndricos de 20 mL, seguido de banho de ultrassom por 1 minuto. Estes solventes já foram descritos na literatura em métodos para extração de lipídios em digitais (Croxtton et al, 2010; Michalski et al, 2013; Szabóová et al, 2017). Posteriormente, o solvente foi transferido para um

frasco de 2 mL e seco à temperatura ambiente com fluxo de ar. O extrato seco foi ressuspensionado com 50 µL de acetonitrila, transferido para “insert” e injetado em GC/MS. A extração pode ser vista no esquema apresentado na Figura 16.

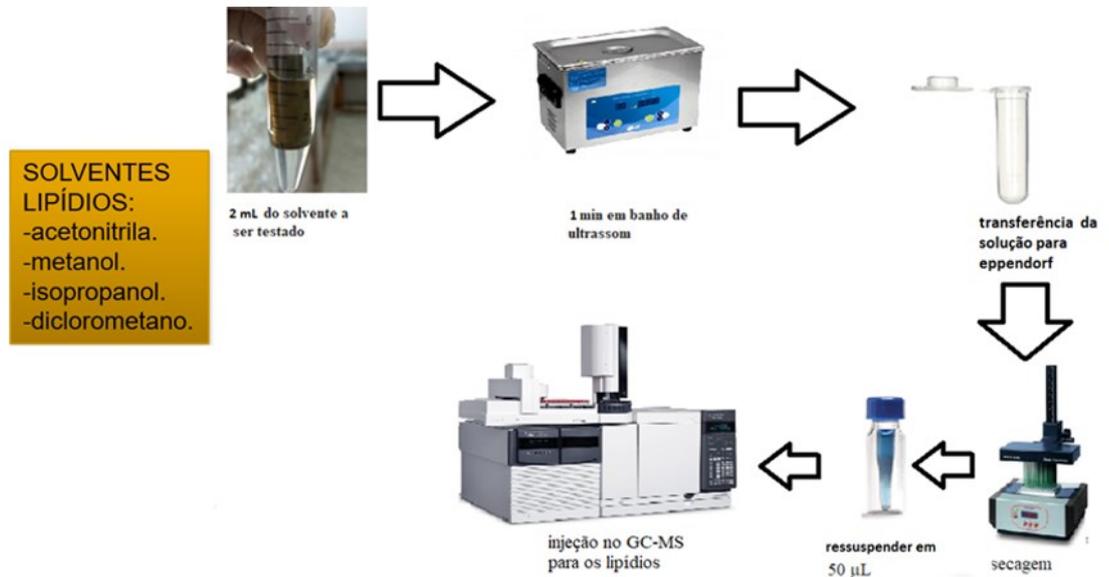


Figura 16: Processo de extração de lipídios nos estojos para a escolha do solvente a ser utilizado.

3.5 Extração dos lipídios nos estojos para os experimentos

O procedimento de extração consistiu na adição de 0,5 mL (experimento com “pool” de lipídios) ou 2 mL (experimento com digitais) de acetonitrila em frascos cilíndricos de 20 mL, seguido de imersão do estojo em banho de ultrassom por 1 minuto. Posteriormente, o estojo foi removido e o solvente foi transferido para um frasco de 2 mL e seco à temperatura ambiente com fluxo de ar. O extrato seco foi derivatizado com 50 µL de BSTFA/1%TMCS por 20 minutos a 70°C. Após o resfriamento, a amostra foi transferida para insert e injetada em GC/MS/MS. A extração pode ser vista no esquema apresentado na Figura 17.

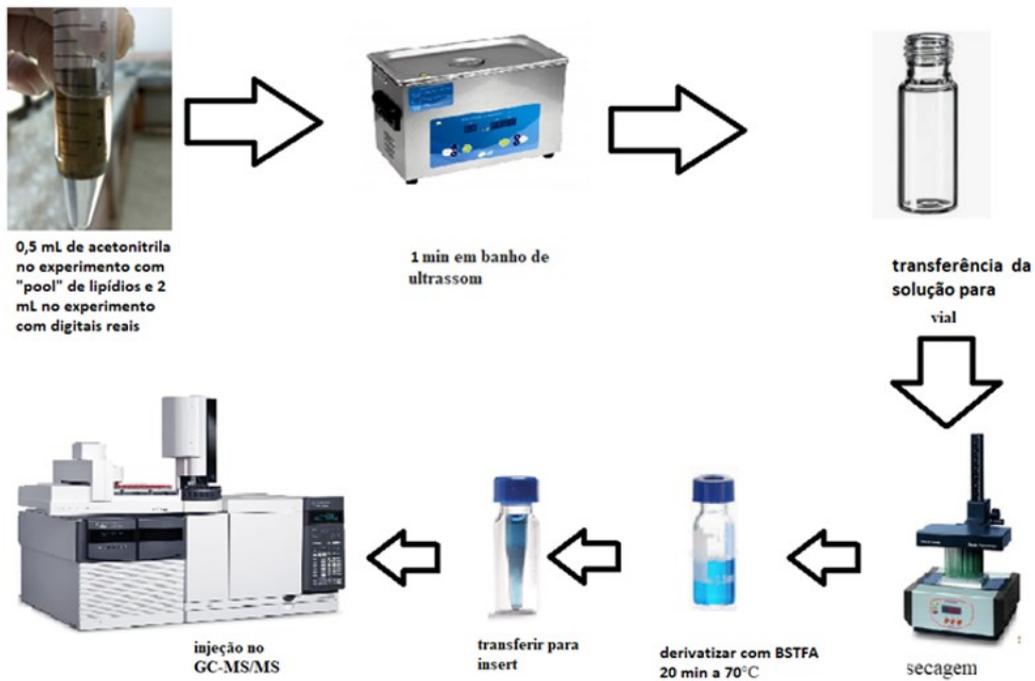


Figura 17: Processo de extração de lipídios otimizado.

3.6 Análise da degradação lipídica em estojos de arma de fogo disparados e não disparados depositados com o "pool" de lipídios

Três experimentos foram realizados para avaliar possíveis mudanças na concentração lipídica após o disparo do estojo. O procedimento de extração de lipídeos foi desenvolvido conforme descrito logo a seguir usando 50 µg/mL de esqualano em acetonitrila como padrão interno.

- Experimento 1 (EXP1): O experimento envolveu a adição de esqualano a 20 estojos dopados com lipídios, seguida de extração e injeção no GC/MS/MS como mostra a Figura 18.

Experimento 1 (EXP1):



Figura18: Experimento 1 (EXP1), dopagem do estojo com “pool” de lipídios, dopagem com o padrão interno esqualano, extração e injeção no GC/MS/MS.

- Experimento 2 (EXP2): Este experimento envolveu a adição de esqualano a 20 estojos dopados com lipídios que, em seguida foram disparados com um revólver calibre 38; logo após ocorreu a extração e injeção no GC/MS/MS como mostra a Figura 19.

Experimento 2 (EXP2):



Figura19: Experimento 2 (EXP2), dopagem do estojo com “pool” de lipídios, dopagem com o padrão interno esqualano, disparo do estojo com arma de fogo, extração e injeção no GC/MS/MS.

- Experimento 3 (EXP3): O último experimento envolveu o disparo de 20 estojos dopados com lipídios, com um revólver calibre 38; só após este disparo foi adicionado o esqualano e, em seguida, ocorreu a extração e injeção no GC/MS/MS como mostra a Figura 20.

Experimento 3 (EXP3):



Figura 20: Experimento 3 (EXP3), dopagem do estojo com “pool” de lipídios, disparo do estojo com arma de fogo, dopagem com o padrão interno esqualano, extração e injeção no GC/MS/MS.

3.7 Análise da degradação lipídica em estojos de arma de fogo disparados e não disparados depositados com impressões digitais

Os dois experimentos a seguir foram realizados para avaliar se ocorreu a degradação de lipídios nas impressões digitais reais depositadas em estojos de arma de fogo, após o disparo.

- Experimento 4 (EXP4): O experimento envolveu a adição de esqualano a 10 estojos contendo impressões digitais, seguida de extração e injeção no GC/MS/MS como mostra a Figura 21.

Experimento 4 (EXP4):

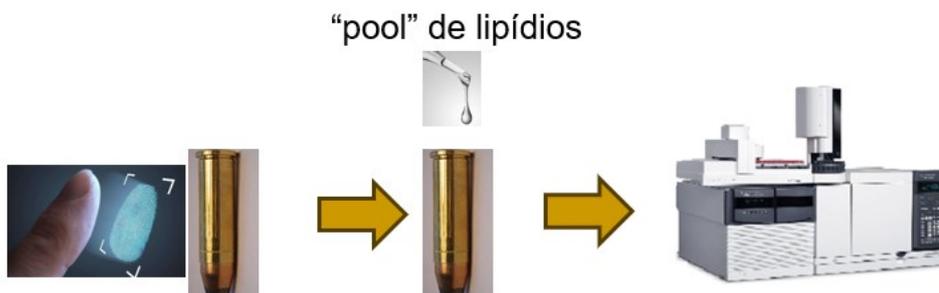


Figura 21: Experimento 4 (EXP4), dopagem do estojo digital, dopagem com o padrão interno esqualano, extração e injeção no GC/MS/MS.

- Experimento 5 (EXP5): Este experimento envolveu o disparo de 10 estojos contendo impressões digitais, com um revólver calibre 38; logo após foi adicionado esqualano, seguido por extração e injeção no GC/MS/MS como mostra a Figura 22.

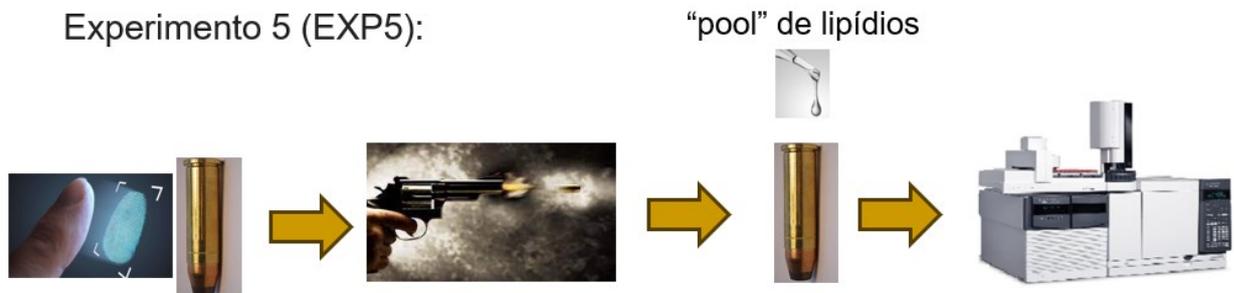


Figura 22: Experimento 5 (EXP5), dopagem do estojo digital, disparo do estojo com arma de fogo, dopagem com o padrão interno esqualano, extração e injeção no GC/MS/MS.

3.8 Extração de cocaína e cocetileno dos estojos

A extração foi realizada depositando o estojo em tubo de vidro cilíndrico, confeccionado exclusivamente para os experimentos, com diâmetro interno um pouco maior que o do estojo, contendo 1,5 mL de acetonitrila em seu interior. Esses tubos foram colocados em banho de ultrassom por 1 minuto. Os estojos foram removidos e a solução foi transferida para um “vial” e seca sob fluxo de ar à temperatura ambiente. Após a secagem, o conteúdo dos frascos foi reconstituído com 50 μL de acetonitrila e injetado no GC/MS/MS para análise. A extração pode ser vista no esquema apresentado na Figura 23.

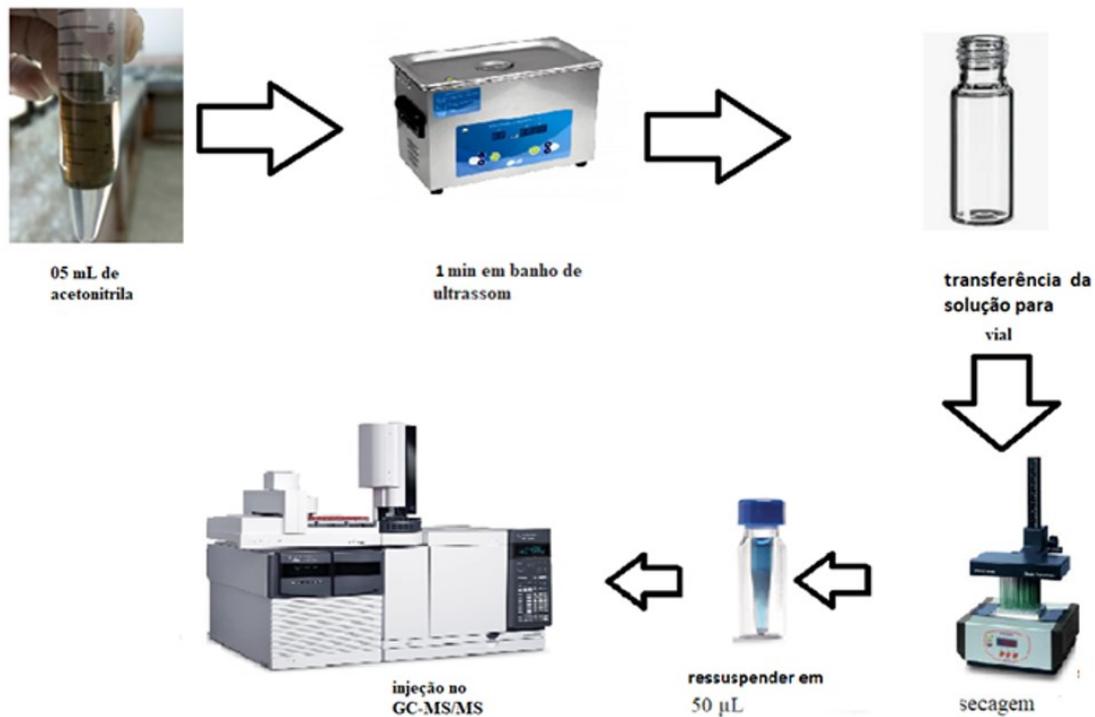


Figura 23: Processo de extração da cocaína e do cocaetileno nos estojos.

3.9 Experimentos estatísticos para verificar se cocaína e cocaetileno são degradados no estojo de arma de fogo pela ação do disparo

Uma quantidade de 50µL de um “pool” contendo cocaína e cocaetileno a 50 ng/mL foi gotejada na base de 30 estojos e deixados evaporar à temperatura ambiente.

Experimentos estatísticos foram conduzidos para verificar se ocorreria a perda de cocaína ou cocaetileno no estojo após o disparo. Dois experimentos foram realizados:

- O sexto experimento (EXP6) consistiu em adicionar 50µL do padrão interno cocaína-D3 (200 ng/mL) em 15 estojos dopados com cocaína e cocaetileno, extrair esses analitos e injetar o extrato no GC/MS/MS como mostra a Figura 24.

Experimento 6 (EXP6):

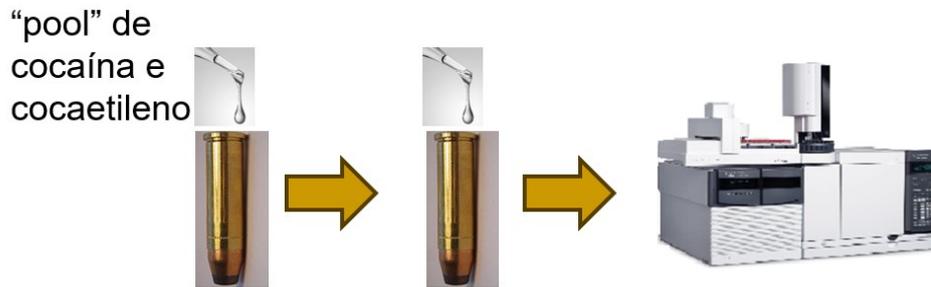


Figura 24: Experimento 6(EXP6), dopagem do estorjo com cocaína e cocaetileno, dopagem com o padrão interno cocaína-D3, extração e injeção no GC/MS/MS.

-O sétimo experimento (EXP7) consistiu em disparar 15 estojos dopados com cocaína e cocaetileno, com um revólver calibre 38. Após esta etapa, os estojos foram coletados e foi adicionado o padrão interno cocaína-D3 (200 ng/mL). Logo em seguida, ocorreu a extração e foi injetada a solução no GC/MS/MS como mostra a Figura 25.

Experimento 7 (EXP7):

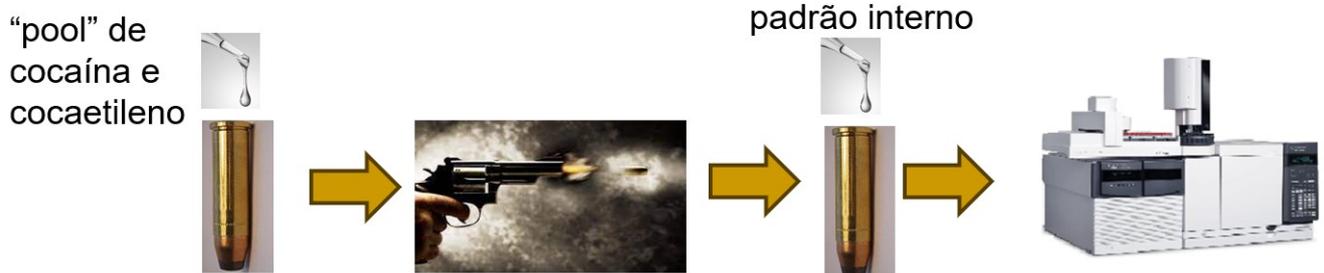


Figura 25: Experimento 7(EXP7), dopagem do estorjo com cocaína e cocaetileno, disparo do estorjo com arma de fogo, dopagem com o padrão interno cocaína-D3, extração e injeção no GC-MS/MS.

3.10 Pesquisa de cocaína e cocaetileno em estojos apreendidos

Um total de 20 estojos disparados, apreendidos em cenas de crime, foram dopados com cocaína-D3 (200 ng/mL). Os estojos foram submetidos à extração e o extrato foi injetado no GC/MS/MS.

3.11 Análise de digitais contaminadas com pó de cocaína em estojos

Um voluntário do sexo masculino de 43 anos, pressionou o dedo indicador sobre cocaína em pó depositada sobre uma folha de papel por aproximadamente 10 segundos, depois

pressionou o mesmo dedo na base de um estojo por 10 segundos. Este procedimento foi feito em 3 estojos. Os estojos foram submetidos à extração e o extrato foi injetado no GC/MS/MS.

3.12 Instrumentação e condições instrumentais

Para a análise dos lipídios, cocaína e cocaetileno, foram utilizados como instrumentos:

Um GC/MS, com fonte de ionização por impacto eletrônico, da marca Agilent (Wilmington, Estados Unidos da América), modelo 7890A (GC) 5975C (MS).

Um GC/MS/MS, com fonte de ionização por impacto eletrônico, da marca Agilent (Wilmington, Estados Unidos da América), modelo 7890B(GC) 7000D GC/TQ(MS).

Em ambos os equipamentos, o gás de arraste utilizado na coluna foi o hélio (He), a um fluxo constante de 1,5 mL/min. No GC/MS/MS, os fluxos dos gases na célula de colisão foram de 2,25 mL/min para o He (“quench gas”) e 1,5 mL/min para o nitrogênio N₂ (“collision gas”).

A coluna presente, em ambos os equipamentos, era da marca Agilent, modelo HP-5MSUI, de 5%fenil95%metilpolisiloxano, 30m de comprimento, diâmetro interno de 0,25mm e espessura do filme de 0,25µm.

O método dos dois GC foi o mesmo, tendo volume de injeção 1,5 µl, injetor no modo “splitless”, com temperatura de 300 °C, fluxo da purga do septo de 3 mL/min, fluxo da purga de “split” fechado e aberto a 100 mL/min no tempo de 0,75 min, fluxo total de 104,5 mL/min, “gas saver” ligado a 20 mL/min depois de 1,5 min. A programação de temperatura do forno foi: temperatura inicial de 40 °C mantida por 2,5 min, logo em seguida aumentando 40 °C/min até 240 °C e mantida por 3 min, logo em seguida aumentando 10 °C/min até 300 °C e mantida por 6,5 min, totalizando um tempo de 23 min.

Os parâmetros de ambos os espectrômetros de massas foram: modo positivo, energia dos elétrons de 70 EV, temperatura da fonte 270 °C, temperatura dos quadrupolos 150 °C, temperatura da linha de transferência 280 °C, “solvent delay”3,00 min.

O GC/MS foi utilizado no modo “fullscan”, com a faixa de massas entre 30-400 m/z e o tempo de escaneamento de 180 ms.

As análises no GC/MS/MS foram realizadas usando o modo MRM. A Tabela 2 apresenta os íons quantificadores e qualificadores para os lipídios analisados, a energia usada na célula de colisão (CE) e os tempos de retenção (TR) para os lipídios. O “dwell time” para todas as transições foi igual a 20 ms.

Lipídios	TR (min)	Ion precursor	Ion quantificador	CE (V)	Ion qualificador	CE (V)
Ácido mirístico	8,14	285,0	75,0	25	131,0	10
Ácido pentadecanoico	8,52	299,3	75,0	25	131,0	5
Ácido palmítico	8,95	313,0	75,0	25	131,0	10
Ácido palmitoleico	8,96	311,0	75,0	5	131,0	0
Ácido esteárico	10,17	341	75,0	20	131,0	10
Squaleno	13,75	85,1	43,1	5	41,1	20
Squalano	15,12	81	41,1	20	79,0	10
Colesterol	17,84	329,3	95,0	25	121,0	10

Tabela 2: Configurações de espectrometria de massas para análise de lipídios em GC/MS/MS.

O íon precursor da cocaína foi o 182,2 m/z, o íon quantificador foi 82,1 m/z e o qualificador foi 150,1 m/z; o íon precursor da cocaína-D3 foi 185,2 m/z, o íon quantificador foi 85,1 m/z e o qualificador foi 153,1 m/z; o íon precursor de cocaetileno foi 196,0 m/z, o íon quantificador foi 82,1 m/z e o qualificador foi 150,1 m/z. Para formar essas transições, uma energia de célula de colisão de 10 CE e um “dwell time” de 20 ms foram usados. A figura 26 mostra as transições da cocaína, cocaína-D3 e cocaetileno. O TR da cocaína e cocaína-D3 foi de 10,5 minutos e o TR de cocaetileno foi de 11,0 minutos.

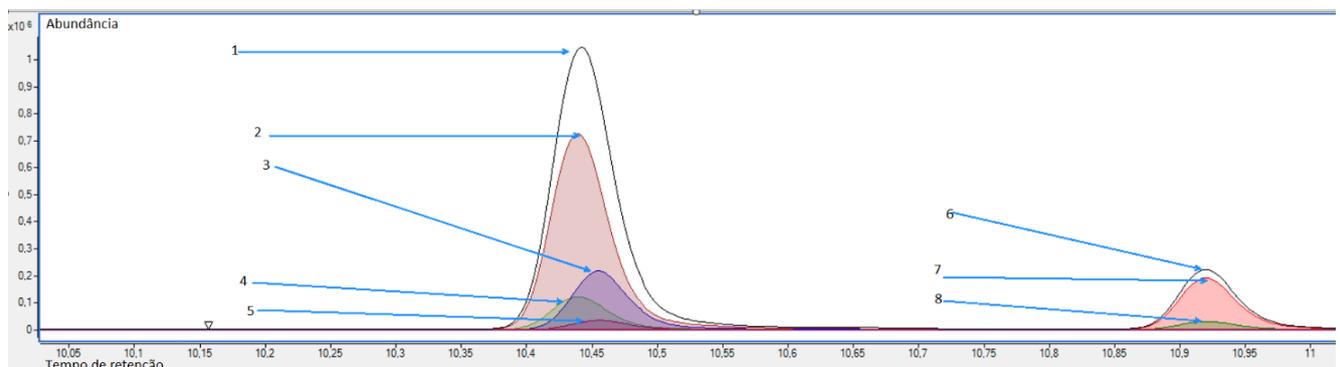


Figura 26: TR e transições da cocaína, cocaína-D3 e cocaetileno, 1 cromatograma dos íons totais (TIC) da cocaína e cocaína-D3 coeluidos, 2 transição 185,2-85,1 da cocaína-D3, 3 transição 182,2-82,1 da cocaína, 4 transição 185,2-153,1 da cocaína-D3, 5 transição 182,2-150,1 da cocaína, 6 TIC cocaetileno, 7 transição 196,0-82,1 do cocaetileno e 8 transição 196,0-150,1 do cocaetileno.

A aquisição e o processamento de dados no GC/MS foram realizados com o “software” MSDChemStation, versão E.02.02.1431, marca Agilent (Wilmington, Estados Unidos da América). Já a aquisição e o processamento de dados no GC/MS/MS foram realizados usando o “software” Mass Hunter Quantitative Analysis, versão B.09.00/Build 9.0.647.0, marca Agilent (Wilmington, Estados Unidos da América).

3.13 Método de validação

A validação das metodologias de extração e análise foram feitas de acordo com o guia de validação “Standard Practices for Method Validation in Forensic Toxicology” proposto pela “Scientific Working Group for Forensic Toxicology” (SWGTOX), os parâmetros avaliados foram seletividade, linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão (intra e inter-ensaio) e exatidão (SWGTOX, 2013).

A seletividade foi verificada usando 20 estojos não dopados (amostras brancas) e extraídos com o mesmo procedimento que os estojos dopados. As análises foram realizadas com 10 amostras branco não disparadas e 10 disparadas. Também para testar a seletividade um estojo dopado com estermetilanidroecgonina, benzoilecgonina, fenobarbital, 3,4-metilenodioxanfetamina, alprazolam, carbofuran, temazepam, diazepam, lorazepam, fenitoína, nitrazepam, oxazepam, lidocaína, flunitrazepam, carbamazepina, levamisol, clonazepam, aldicarb, cafeína e ácido gamaminobutirico a 100 ng (50µL a 2000 ng/mL) foi extraído e injetado. Dois estojos dopados com 100 ng (50µL a 2000 ng/mL) dos padrões internos esqualano e cocaína-D3 respectivamente foram extraídos e injetados para verificar se existiria sinal que interferiria nos sinais dos padrões externos.

A curva de calibração para os lipídios foi construída através da diluição do ácido pentadecanóico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, colesterol e esqualeno em acetonitrila, em seis concentrações: 5 µg/ mL, 10 µg/ mL, 20 µg/ mL, 30 µg/ mL, 40 µg/ mL e 50 µg/ mL. O padrão interno utilizado nestas análises foi o esqualano a uma concentração de 50 µg/ mL. Cada um dos 6 nível foi analisado em cinco replicatas. A curva de calibração com cocaína e cocaetileno foi feita em seis concentrações: 25 ng/mL, 50 ng/mL, 100 ng/mL, 250 ng/mL, 500 ng/mL e 2000 ng/mL, em quintuplicata. O padrão interno utilizado nestas análises foi a cocaína-D3 a uma concentração de 200 ng/mL.

Os LD foram calculados a partir do desvio padrão do y (sy) e do valor médios de a (ma)na equação da reta da curva de calibração ($y = ax+b$) através da formula $3,3 sy/ma$, utilizando 3 curvas de calibração e os LQ foram estabelecidos como o nível mais baixo da curva de calibração, no qual a precisão e a exatidão foram testadas por GC/MS/MS.

Para avaliar a exatidão e a precisão dos lipídios, estojos foram dopados com os lipídios ácido pentadecanóico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, colesterol e esqualeno em acetonitrila, em 3 concentrações: 15 µg/mL, 25 µg/mL e 45 µg/mL totalizando 3 níveis. O padrão interno utilizado nestas análises foi o esqualano a uma concentração de 50 µg/mL. Cada amostra fortificada foi extraída e analisada em triplicata em cinco dias consecutivos, totalizando 15 análises por nível. Para avaliar a precisão e exatidão da cocaína e cocaetileno, amostras dopadas com 75ng/mL, 1000ng/mL e 1600ng/mL de cocaína e cocaetileno foram analisadas. Um total de cinco sequências em cinco dias diferentes foi analisado com esses três níveis de controle em triplicata. O padrão interno utilizado nestas análises foi a cocaína-D3 a uma concentração de 200 ng/mL.

Não foi necessário avaliar o “carryover” para a validação desse método, pois nossa rotina aborda isso analisando amostras em branco entre amostras de casos, conforme permitido no protocolo SWGTOX.

3.14 Procedimento de Revelação das digitais

Oitenta e um estojos foram mergulhados diretamente em uma solução de “quantum dots” durante 10 segundos e deixados para secar e, em seguida, foram expostos a diferentes comprimentos de onda de excitação e fotografados. Outros 81 foram colocados em uma câmera de fumigamento juntamente com um frasco de alumínio cheio de água e um frasco de alumínio contendo 5 gotas de cianoacrilato líquido. Estes frascos foram aquecidos durante 5 minutos, sendo depositado cianoacrilato nas digitais dos estojos, que logo após foram mergulhados em uma solução de “quatum dots” durante 10 segundos e deixados secar para, em seguida, serem expostos a diferentes comprimentos de onda e fotografados. Todo o processo de revelação pode ser visualizado na Figura 27.

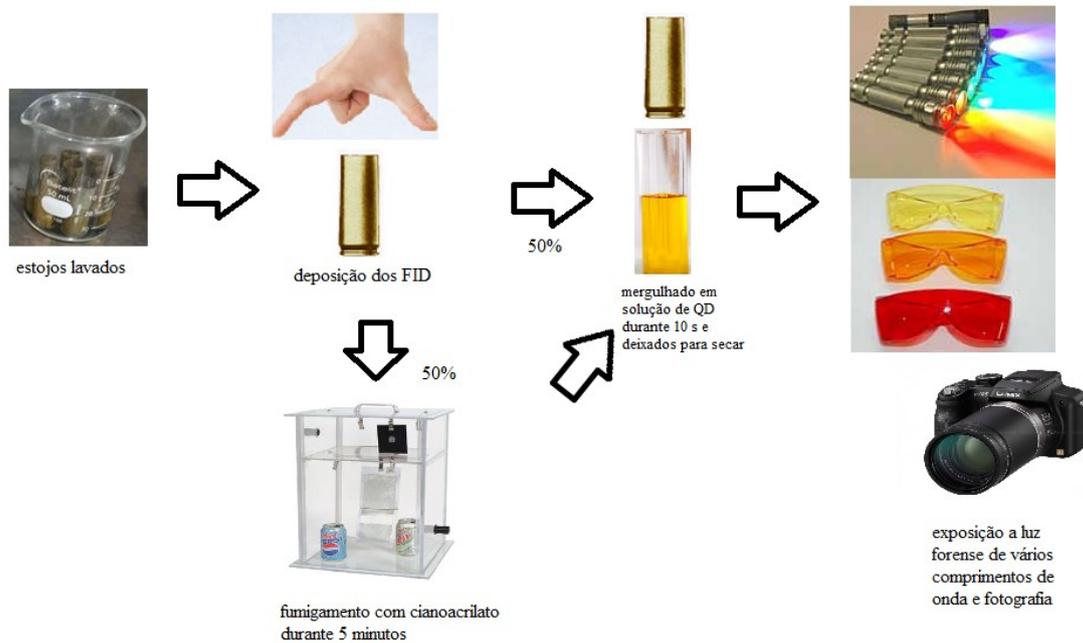


Figura 27: Revelação dos fragmentos de impressão digital (FID) depositados em estojos de arma de fogo por “quantum dots” (QD).

A solução de amarelo básico foi obtida dissolvendo 2 g em 1000 ml de metanol. A solução de rodamina foi preparada dissolvendo aproximadamente 0,005 grama do pó em 500 mL de metanol. Para fazer isso, pegou-se a ponta de um clipe de papel desdobrado, que foi inserido no frasco de rodamina (o pó adere ao clipe de papel), logo em seguida, mergulhou-se este clipe em metanol. Os estojos testados com estas técnicas foram submetidos ao fumigamento com cianoacrilato e, logo em seguida, foram borrifados com uma destas soluções e, após alguns segundos, enxaguados com água deionizada e deixados para secar em papel toalha.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise da degradação lipídica pela ação das altas temperaturas do disparo nos estojos de arma de fogo

4.1.1 Otimização do sistema de extração das digitais dos estojos avaliando-se diferentes solventes

Não foi possível observar, com a extração de apenas 1 estojo, lipídios em quantidade significativa, no modo “fullscan”, no GC/MS. Para obter uma quantidade observável de lipídios, foram extraídos em uma mesma solução 5 estojos.

O diclorometano não foi eficiente na extração dos lipídios como mostra o cromatograma da Figura 28. Os poucos picos observados no cromatograma são hidrocarbonetos, e não lipídios. Possivelmente, o diclorometano extraiu algum resíduo de óleo presente nas munições. A manutenção de arma de fogo é comumente feita com óleo mineral, o que explicaria este achado.

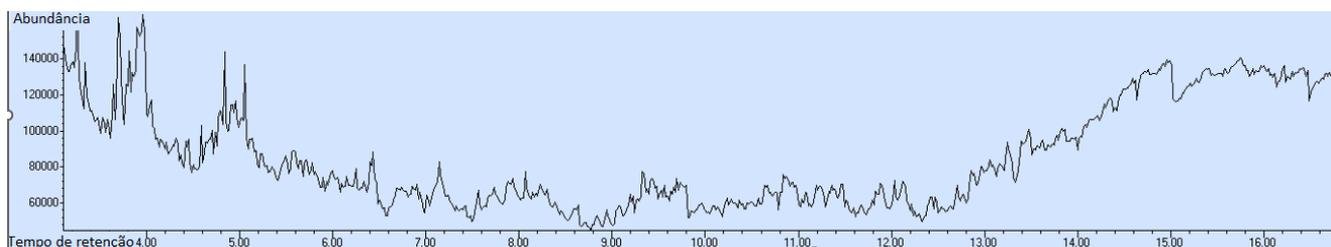


Figura 28: Cromatograma com GC/MS no modo Fullscan obtido após amostragem de 5 estojos contendo digitais, extraídos com diclorometano.

Usando na extração o solvente acetonitrila, foram sugeridos pela análise na biblioteca de espectro de massas do “National Institute of Standards and Technology” (NIST), os lipídios ácido mirístico, ácido pentadecanóico, ácido palmitoleico, ácido palmítico, ácido oléico, esqualeno e colesterol, como mostra figura 29.

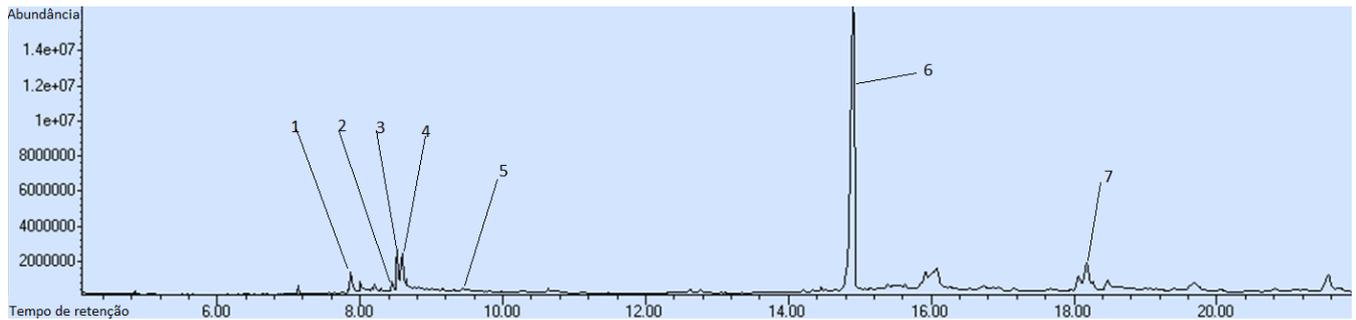


Figura 29: Cromatograma com GC/MS no modo Fullscan obtido após amostragem de 5 estojos contendo digitais, extraídos com acetonitrila, 1 ácido mirístico, 2 ácido pentadecanóico, 3 ácido palmitoleico, 4 ácido palmítico, 5 ácido oléico, 6 esqualeno e 7 colesterol.

Repetindo o procedimento anterior para o solvente metanol, os compostos encontrados foram o tetradecanoato de metila (metilester do ácido mirístico), pentadecanoato de metila (meti éster do ácidopentadecanóico), ácido palmitoleico metil ester (metilester do ácido palmitoleico), ácido palmítico metil ester (metilester do ácido palmítico), ácido oléico metil ester (metilester do ácido oléico) esqualeno e colesterol, como mostra figura 30.

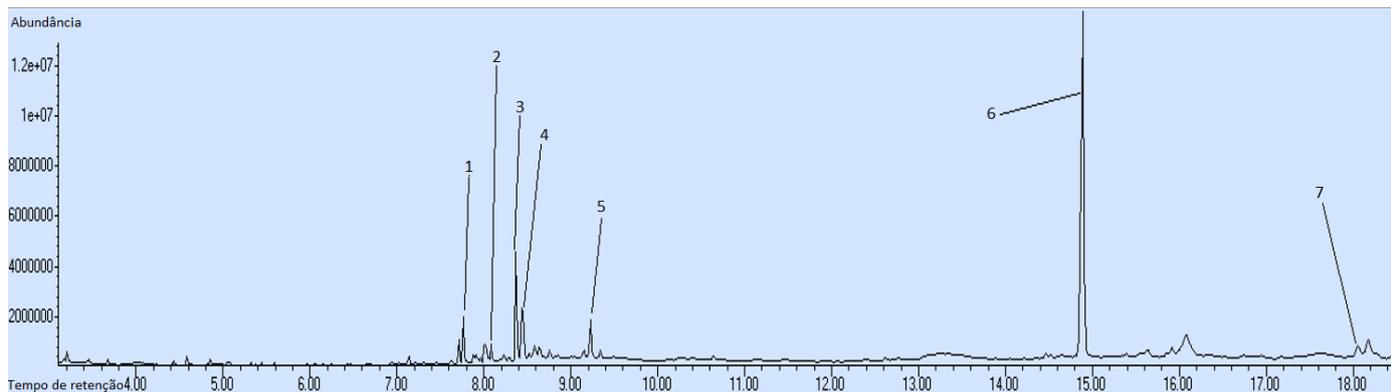


Figura 30: Cromatograma com GC/MS no modo Fullscan obtido após amostragem de 5 estojo contendo digitais, extraídos com metanol, 1 tetradecanoato de metila, 2 pentadecanoato de metila, 3 ácido palmitoleico metil ester, 4 ácido palmítico metil ester, 5 ácido oléico metil ester 6 esqualeno e 7 colesterol.

Com estes dados, sugere-se que os ácidos graxos extraídos com metanol poderiam sofrer reação de esterificação com o solvente, nas temperaturas altas do injetor. Percebeu-se isto, pois o resultado obtido é praticamente igual ao obtido com acetonitrila, com exceção de que os lipídios estão formando metilesteres. Este resultado foi semelhante ao obtido no trabalho de Michalski et al (Michalski et al., 2013).

Repetindo o procedimento anterior para o solvente isopropanol, os compostos encontrados foram ácido mirístico, pentadecanoato de isopropila (isopropilester do ácidopentadecanóico), ácido pentadecanóico, ácido palmitoleico, ácido palmítico, ácido

palmitoleico isopropil ester (isopropilester do ácido palmitoleico), ácido palmítico isopropil ester (isopropilester do ácido palmítico), ácido oléico, esqualeno e colesterol, como mostra a figura 31.

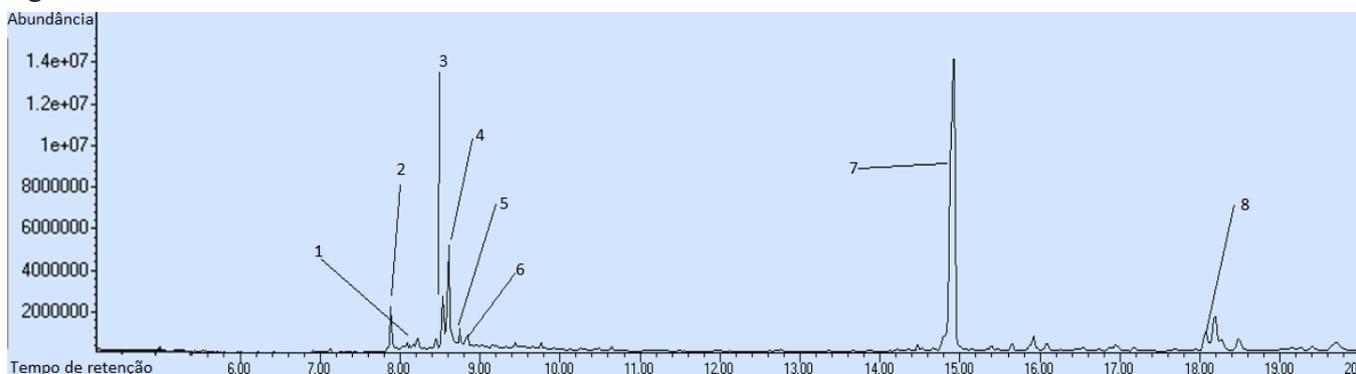


Figura 31: Cromatograma com GC/MS no modo Fullscan obtido após amostragem de 5 estojs e extração com isopropanol, 1 pentadecanoato de isopropila, 2 ácido mirístico, ácido pentadecanóico, 3 ácido palmitoleico, 4 ácido palmítico, 5 ácido palmitoleico isopropil ester, 6 ácido palmítico isopropil ester, 7 esqualeno e 8 colesterol.

Com estes dados, sugere-se que os ácidos graxos extraídos com isopropanol poderiam sofrer reação de esterificação com o solvente, nas temperaturas altas do injetor. Por conta de um possível bloqueio estérico do grupo isopropila mais volumoso, a reação de esterificação foi menos acentuada estando presentes tanto os ácidos graxos quanto seus isopropil ester.

4.1.2 Otimização do sistema de extração

Como os álcoois possivelmente reagem com os ácidos graxos, através de reações de esterificação no injetor do GC/MS, e o diclorometano não conseguiu extrair de forma eficiente os lipídios, foi escolhido como solvente para a análise a acetonitrila. Para melhorar a sensibilidade e a especificidade das análises visando observar os lipídios com apenas um estojo extraído, foi adicionada uma etapa de derivatização com BSTFA e a análise ao invés de ser realizada no GC/MS, no modo “fullscan”, foi realizada no GC/MS/MS, no modo MRM. Os padrões comprados para a análise foram baseados nos resultados obtidos na extração feita com a acetonitrila. Estes padrões foram o ácido palmítico, ácido pentadecanóico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido mirístico, colesterol, esqualano e esqualeno. A partir destes padrões, foram obtidos os tempos de retenção e os valores de massa/carga dos íons precursores e íons produtos descritos na tabela 1. Foi então criado um método quantitativo para a análise dos lipídios, método este que tem os resultados descritos logo a seguir.

4.1.3 Resultado da validação do método de quantificação

A seletividade foi verificada pela análise do extrato não dopado de 10 estojos não disparados e 10 estojos disparados. Não foram identificadas interferências no TR do analito. A linearidade foi avaliada na faixa de 5,0-50,0 $\mu\text{g/mL}$ e o coeficiente de determinação (R^2), LD, LQ, recuperação, exatidão, precisão intra-ensaio e inter-ensaio para todos os lipídios estão descritos na Tabela 3. Todos os parâmetros de validação do método analítico estavam de acordo com o guia de validação SWGTOX utilizado em estudos forenses, com exceção da exatidão dos controles baixo e médio do ácido palmitoleico e do R^2 do esqualeno.

Lipídios	R^2	LD ($\mu\text{g/mL}$)	Recuperação (%)	Exatidão (%)	Precisão intra ensaio (%)	Precisão inter ensaio (%)
Ácido mirístico controle de 15 $\mu\text{g/mL}$ controle de 25 $\mu\text{g/mL}$ controle de 45 $\mu\text{g/mL}$	0,993	0,04	49	12 3 10	de 1 a 5 de 1 a 5 de 1 a 9	3 5 9
Ácido pentadecanoico controle de 15 $\mu\text{g/mL}$ controle de 25 $\mu\text{g/mL}$ controle de 45 $\mu\text{g/mL}$	0,991	0,10	39	13 1 8	de 0 a 7 de 0 a 1 de 1 a 5	7 6 7
Ácido palmítico controle de 15 $\mu\text{g/mL}$ controle de 25 $\mu\text{g/mL}$ controle de 45 $\mu\text{g/mL}$	0,996	0,02	72	17 4 8	de 3 a 7 de 1 a 2 de 0 a 10	10 6 10
Ácido palmitoleico controle de 15 $\mu\text{g/mL}$ controle de 25 $\mu\text{g/mL}$ controle de 45 $\mu\text{g/mL}$	0,993	0,09	47	94 50 2	de 3 a 13 de 2 a 3 de 1 a 10	15 9 7

Ácido esteárico	0,990	0,04	55			
controle de 15 µg/mL				20	de 2 a 8	10
controle de 25 µg/mL				4	de 1 a 3	4
controle de 45 µg/mL				3	de 1 a 9	5
Esqualeno	0,983	0,14	113			
controle de 15 µg/mL				9	de 4 a 9	18
controle de 25 µg/mL				0	de 0 a 8	20
controle de 45 µg/mL				5	de 1 a 6	9
Colesterol	0,990	0,11	123			
controle de 15 µg/mL				16	de 3 a 7	7
controle de 25 µg/mL				16	de 1 a 5	12
controle de 45 µg/mL				5	de 1 a 5	8

Tabela 3. Resultados obtidos na validação do método quantitativo para determinação das concentrações lipídicas nos estojos.

4.1.4 Comparação entre a quantidade de lipídios em estojos disparados e não disparados

A análise estatística da perda de lipídios após o disparo foi realizada usando 60 estojos de arma de fogo dopados com “pool” de lipídios usando o esqualano como padrão interno. Um total de 20 estojos foram disparados após a aplicação do padrão interno, enquanto outros 20 estojos foram disparados antes da aplicação do padrão interno. Os resultados obtidos foram comparados com os de um terceiro grupo de 20 estojos que não foram disparados.

As concentrações médias de lipídios em EXP1 (estojos não disparados), EXP2 (estojos disparados + padrão interno adicionado antes do tiro) e EXP3 (estojos disparados + padrão interno adicionado após o tiro) foram comparadas para avaliar se o tiro diminuiu as concentrações de lipídios no estojo após o disparo (Tabela 3). Uma comparação entre EXP1 e EXP3 foi feita para determinar o efeito de altas temperaturas no padrão interno e em outros lipídios por extensão. As análises foram realizadas usando os testes T de Student e F, com 95% de confiança.

Diferenças percentuais entre as concentrações obtidas no EXP1 e EXP2 ou EXP1 e EXP3, no caso de serem observadas diferenças estatisticamente significativas, foram calculados usando as Equações 1 e 2, respectivamente:

$$\text{Equação 1} = ((\text{EXP2}-\text{EXP1}) / \text{EXP1}) \times 100$$

$$\text{Equação 2} = ((\text{EXP3}-\text{EXP1}) / \text{EXP1}) \times 100$$

Os resultados assim obtidos serviram para avaliar se as diferenças observadas explicam a perda da qualidade da impressão digital em estojos de arma de fogo após o disparo devido ao aumento da temperatura. As concentrações médias de lipídios para cada experimento, juntamente com as diferenças percentuais foram listados na Tabela 4.

Lipídios	Média da concentração do EXP1 em $\mu\text{g/mL}$ e o desvio padrão	Média da concentração do EXP2 em $\mu\text{g/mL}$ e o desvio padrão	Média da concentração do EXP3 em $\mu\text{g/mL}$ e o desvio padrão	% da diferença da concentração com o EXP1
				EXP2= Não
Ácido mirístico	12 \pm 1	13 \pm 2	12 \pm 2	EXP3= Não
				EXP2= Não
Ácido pentadecanoico	9 \pm 1	9 \pm 2	8 \pm 2	EXP3= 12 menor
				EXP2= 36 maior
Ácido palmítico	12 \pm 2	16 \pm 5	13 \pm 2	EXP3= Não
				EXP2= Não
Ácido palmitoleico	18 \pm 3	17 \pm 2	15 \pm 2	EXP3= 19 menor
				EXP2= Não
Ácido esteárico	14 \pm 4	15 \pm 5	14 \pm 4	EXP3= Não
				EXP2= 20 menor
Squaleno	28 \pm 6	22 \pm 5	20 \pm 4	EXP3= 28 menor
				EXP2= Não
Colesterol	31 \pm 5	28 \pm 5	29 \pm 4	EXP3= Não

Tabela 4. Resultados estatísticos obtidos para quantificação de lipídios nos experimentos.

As concentrações de ácido mirístico, colesterol e ácido esteárico nos EXP1, EXP2 e EXP3 não foram significativamente diferentes a 95% de confiança, o que indica que a concentração destes compostos não diminuiu após o disparo do estojo. A concentração do ácido palmítico no EXP2 (estojos disparados + padrão interno adicionado antes do tiro) foi 36% maior que no EXP1 (estojos não disparados). No EXP3, a concentração de ácido palmítico não foi significativamente diferente da obtida no EXP1, com nível de confiança de 95%, mostrando que a concentração de ácido palmítico no estojo não diminuiu após o disparo da arma de fogo. Portanto, pode-se sugerir uma pequena perda do padrão interno após o disparo do estojo, o que refletiu na maior concentração de ácido palmítico no EXP2.

Para os ácidos pentadecanóico e palmitoleico, as concentrações no EXP1 não foram significativamente diferentes das concentrações no EXP2, ao nível de confiança de 95% e foram significativamente diferentes das concentrações obtidas no EXP3, mas sempre inferiores a 12% e 19%, respectivamente. A concentração de esqualeno no EXP3 foi significativamente diferente do EXP2 e EXP3 com nível de confiança de 95%. Houve uma diminuição na concentração de esqualeno no estojo após o disparo em 20% e 28%, respectivamente. Estes resultados são ilustrados na Figura 32.

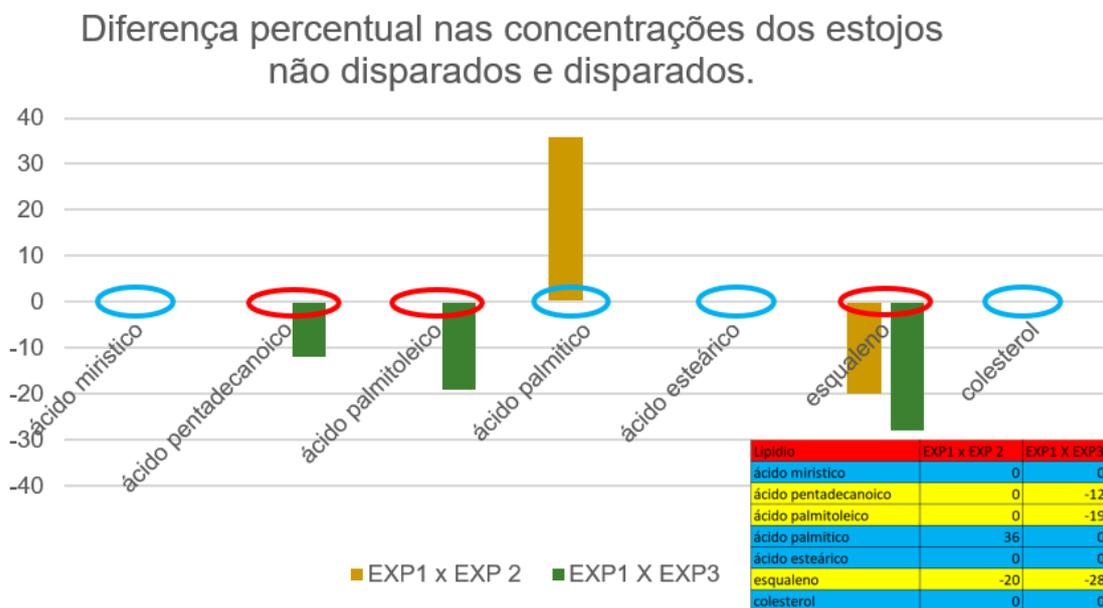


Figura 32: Diferença percentual nas concentrações de estojos disparados e não disparados.

Os pontos de ebulição do ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico e colesterol são 326°C, 351°C, 361°C e 360 °C, respectivamente. Os altos pontos de ebulição desses lipídios poderiam explicar a ausência de perdas de massa deles após o disparo do estojo. Os pontos de ebulição dos ácidos pentadecanóico e palmitoleico são 257°C e 162 °C, respectivamente. Pôde-

se observar que a redução nos pontos de ebulição aumentou a perda de massa de ácidos graxos no estojo após o disparo. Vale ressaltar que essa possível perda não foi significativa, foi abaixo de 19%. Por outro lado, para o esqualeno, molécula com elevada quantidade de ligações duplas e com ponto de ebulição alto (275 C°) comparado aos ácido pentadecanoico e palmitoleico, a perda foi em torno de 28%. Este comportamento pode ser explicado devido à degradação por oxidação, aumentando hidroperóxidos, epóxidos, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, que esta amplamente descrita na literatura. A degradação do esqualeno aumenta na presença de radiação ultravioleta e ocorre mesmo em temperaturas abaixo de 100°C (Cadd et al, 2015). Estes resultados são ilustrados na Figura 33.



Figura 33: Degradação lipídica (em percentagem de perda) x ponto de ebulição dos lipídios.

Nesse sentido, há indícios de que a perda de qualidade das digitais após o disparo não poderia ser causada pela degradação química, conforme relatado em alguns artigos da literatura (Ramotowski et al., 2005; Aylor et al., 2007; Bentsen et al., 1996). Aylor et al. sugeriram que a temperatura do estojo após o disparo atingiria valores entre 400 e 500 °C (Aylor et al., 2007). Os autores também propuseram a degradação do aminoácido nessa faixa de temperatura, mas essa hipótese não foi encontrada no presente trabalho. Gashi et al. mediram a temperatura de estojos calibre 9 mm usando uma câmera termográfica, obtendo temperaturas máximas para estojo de latão de 63 °C e, para estojo de liga de alumínio, 99 °C. Os autores depositaram DNA no estojo, realizaram o disparo e verificaram que o DNA depositado não foi afetado pelas temperaturas. Sob essas temperaturas, a degradação do DNA nos estojos seria desprezível, mantendo a integridade da molécula (Gashi et al., 2010).

Da mesma forma, foi verificado que a concentração da maioria dos lipídios não foi significativamente afetada pelo disparo dos estojos. Isso sugere que a temperatura durante o disparo não foi alta o suficiente para a degradação lipídica e o principal mecanismo de perda de qualidade das digitais no estojo seria o atrito com a arma de fogo. A falha na obtenção de impressões digitais em estojos adquiridos em cenas de crime também pode estar ligada à possibilidade de atrito do estojo com outras superfícies diversas, como a parede do saco plástico para armazenamento de evidências. Esses resultados, portanto, destacam um mecanismo alternativo para a perda da qualidade da impressão digital em estojos.

4.1.5 Estudo quantitativo para comparar a concentração de lipídios de impressões digitais reais depositadas em estojos disparados e não disparados

Em todos os estojos em que foi depositada impressão digital real, não disparados (EXP4) e disparados (EXP5), foram encontrados os lipídios, ácido mirístico, ácido pentadecanóico, ácido palmítico, ácido palmítoleico, ácido esteárico, esqualeno e colesterol, como mostra o cromatograma da Figura 34.

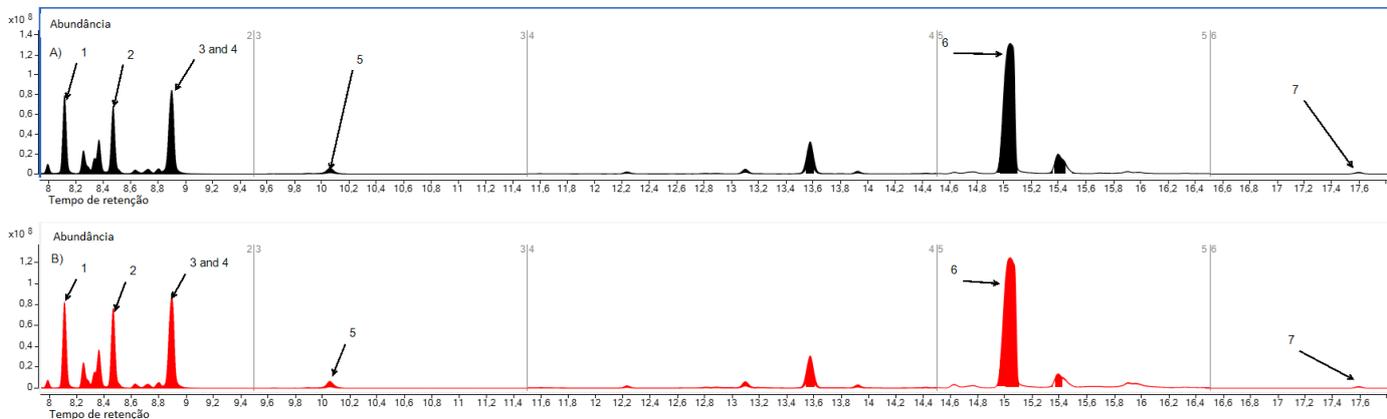


Figura 34. Cromatogramas de íons totais obtidos no modo MRM dos lipídios encontrados em estojos não disparados (a) e disparados (b). Os lipídios são apresentados na ordem em que foram encontrados: 1 ácido mirístico, 2 ácido pentadecanóico, 3 ácido palmítico, 4 ácido palmítoleico, 5 ácido esteárico, 6 esqualeno e 7 colesterol.

A Tabela 5 apresenta uma comparação das quantidades de lipídios encontradas em digitais depositadas em estojos disparados e não disparados com a quantidade de lipídios presentes em digitais descritas por Girod et al (Girod et al., 2012).

Lípidios	Faixa de massa (ng) presente em digitais de acordo com Girod et al.	Faixa de massa (ng) presente em digitais de estojos não disparado encontrado no experimento	Faixa de massa (ng) presente em digitais de estojos disparado encontrado no experimento
Ácido mirístico	16 de 712 ng	927 à acima de 2500 ng	1677 à acima de 2.500 ng
Ácido pentadecanoico	23 de 720 ng	590 à acima de 2500 ng	857 à acima de 2500 ng
Ácido palmítico	75 de 1637 ng	2017 à acima de 2500 ng	acima de 2500 ng
Ácido palmitoleico	0 de 4326 ng	324 à acima de 2500 ng	415 à acima de 2500 ng
Ácido esteárico	22 de 904 ng	533 à acima de 2500 ng	759 à acima de 2500
Esqualeno	28 de 5311 ng	acima de 2500 ng	acima de 2500 ng
Colesterol	1032 ng	1112 à acima de 2500 ng	1048 à acima de 2500 ng

Tabela 5. Comparação das quantidades de lípidios encontradas em digitais depositadas em estojos disparados e não disparados com a quantidade de lípidios presentes em digitais relatados anteriormente por Girod et al (Girod et al., 2012).

Usando digital humana foi possível observar o quanto variava a massa de lipídeos depositados nos estojos e estes resultados estão de acordo com a literatura (Girod, 2012). A quantidade de lípidios depositada no estojo pela digital variou bastante, pois ela depende de vários fatores difíceis de controlar como a pressão do dedo no estojo, o ângulo e o tempo de

deposição do dedo, a dieta, o gênero, a idade e a raça do doador. Por esta razão, as digitais foram coletadas de apenas um doador, tentando manter todas essas variáveis constantes (Girelli et al., 2015; Michalski et al., 2013).

Estojos geralmente são tocados com 2 dedos (dedo indicador e polegar) para carregar uma arma de fogo, gerando 2 impressões digitais. A concentração de lipídios obtidos a partir desta extração pode ser maior que a encontrada por Girot et al., porque duas impressões digitais foram extraídas em vez de uma (Girod et al., 2012).

4.1.6 Conclusões

Os achados deste capítulo não demonstram diminuição significativa na concentração de lipídios após o disparo dos estojos de calibre 38, exceto pela diminuição de 28% observada para o esqualeno. No caso de impressões digitais reais, é importante observar que todos os lipídios presentes nos estojos não disparados também foram encontrados nos estojos disparados, reduzindo assim a probabilidade de a temperatura ser predominantemente responsável pela perda de qualidade da digital após o disparo. Conseqüentemente, uma compreensão aprofundada da perda de qualidade da impressão digital requer mais investigações.

4.2 Avaliação de cocaína e cocaetileno em estojos de arma de fogo após o disparo

4.2.1 Método de validação

A seletividade do método foi verificada usando amostras de diferentes estojos sem dopá-los com cocaína, cocaína-D3 ou cocaetileno. A extração utilizada foi a mesma dos estojos dopados. As análises foram realizadas com 10 amostras em branco de estojos disparados e 10 de estojos não disparado. Não foram observados sinais analíticos no TR da cocaína, cocaína-D3 ou cocaetileno. Um estojo dopado com estermetilanoecgonina, benzoilecgonina, fenobarbital, 3,4-metilenodioxanfetamina, alprazolam, carbofuran, temazepam, diazepam, lorazepam, fenitoína, nitrazepam, oxazepam, lidocaína, flunitrazepam, carbamazepina, levamisol, clonazepam, aldicarb, cafeína e ácido gamaminobutirico a 100 ng (50µL a 2000 ng/mL) foi extraído e injetado; nenhum sinal analítico foi observado no TR da cocaína, cocaína-D3 ou cocaetileno. O valor de R^2 foi 0,995 e o gráfico de resíduos não apresentou tendência. Os valores do coeficiente de variação da precisão e exatidão repetibilidade e precisão intermediária ficaram sempre abaixo de 15% para todos os níveis, demonstrando um bom

desempenho do método proposto. Os LD foi de 5 ng/mL e LQ foram estabelecidos em 25 ng/mL.

4.2.2 Resultados de experimentos estatísticos para verificar se há perda de cocaína ou cocaetileno no estojo após o disparo

Para avaliar se o disparo poderia diminuir as concentrações de cocaína e cocaetileno em estojos, as concentrações destas substâncias no EXP6 (extração nos estojos não disparados) foram comparadas com as concentrações no EXP7 (extração nos estojos disparados). Os testes estatísticos utilizados foram o teste T de Student e o teste F, com 95% de confiança.

A média das concentrações de cocaína e cocaetileno no EXP6 não foi estatisticamente diferente da média das concentrações no EXP7. Isso mostra que não houve diminuição na concentração após o disparo. A média e desvio padrão da cocaína e cocaetileno no EXP1 foram 44 ± 3 ng/mL ($2,2 \pm 0,2$ ng/estojo) e 42 ± 4 ng/mL ($2,1 \pm 0,2$ ng/estojo), respectivamente. A média e desvio padrão da cocaína e cocaetileno no EXP2 foram 48 ± 15 ng/mL ($2,4 \pm 0,7$ ng/estojo) e 40 ± 3 ng/mL ($2,0 \pm 0,2$ ng/estojo), respectivamente.

Aylor et al. propuseram que a temperatura do estojo durante o disparo estaria entre 400 °C e 500 °C, temperatura mais que suficiente para degradar cocaína e cocaetileno, o que não foi observado em nosso estudo. Uma explicação para essa diferença no resultado esperado, esta no trabalho de Gashi et al. que mediu a temperatura de estojos de 9 mm com câmera infravermelha, nas temperaturas de 63 °C para estojos de latão e 99 °C para estojos de liga de alumínio, o que está totalmente de acordo com os resultados obtidos no presente trabalho. Isso sugere que as temperaturas do estojo não seriam tão altas quanto as propostas por Aylor et al., mas seriam semelhantes às propostas por Gashi et al. Vale ressaltar que Aylor et al. não estudaram a degradação de aminoácidos diretamente em estojos, mas sim em superfícies aquecidas (Aylor et al., 2007; Gashi et al., 2010).

4.2.3 Resultados da pesquisa de cocaína e cocaetileno em estojos apreendidos disparados

Foram analisados 20 estojos disparados apreendidos em cenas de crime. Em 17 estojos não foram encontrados cocaína e cocaetileno. Em 2 estojos foi encontrada quantidade de cocaína acima de 100 ng/estojo. No trabalho realizado por Jang et. al., somente impressões digitais de doadores que tocaram pó de cocaína momentos antes da coleta da digital obtiveram comparavel valor. Em um estojo foi encontrado 3 ng de cocaína, quantidade superior à encontrada por Jang et al. nas digitais de não usuários (0,015 a 0,09 ng por digital) e em uma

quantidade compatível com a encontrada nas digitais de usuários que não tocaram o pó de cocaína com recentidade (Jang et al., 2020).

É importante ressaltar que, segundo Jang et al., pessoas que tocaram pó de cocaína, após 48 horas, tiveram suas digitais com quantidades de cocaína abaixo do ponto de corte estabelecido para diferenciar digitais de não usuárias de digitais de usuárias de cocaína (Jang et al., 2020).

Nenhum cocaetileno foi encontrado nas amostras; a observação de cocaetileno poderia confirmar que o indivíduo dono da digital depositada no estojo teria consumido cocaína. É mais difícil encontrar o metabólito cocaetileno nas amostras do que os outros metabólitos (benzoilecgonina e estermetilecgonina), pois o cocaetileno só é produzido quando a cocaína e o etanol são usados concomitantemente. No entanto, benzoilecgonina e estermetilecgonina não devem ser usados como marcadores de consumo de drogas, uma vez que esses metabólitos podem ser encontrados na droga bruta vendida na rua, o que não ocorre com o cocaetileno (Follador et al., 2004).

4.2.4 Resultados da pesquisa de cocaína em estojos disparados contendo digitais contaminadas com pó de cocaína.

Os 3 estojos nos quais foram depositadas digitais contaminadas com pó de cocaína foram disparados. Após extração e análise, foi encontrada quantidade superior a 100 ng de cocaína em todos esses estojos, o que também foi encontrado por Jang et al. em seu estudo sobre digitais contaminadas com pó de cocaína (Jang et al., 2020).

4.2.5 Conclusão

Este estudo mostrou que é possível detectar cocaína e cocaetileno em estojos mesmo após o disparo, pois nenhuma diferença estatística foi observada entre os resultados encontrados em estojos disparados e não disparados. Isso indica que a temperatura que o estojo atingiria após o disparo pode não ser tão alta quanto a descrita por Aylor et al., mas estaria próxima da temperatura descrita por Gashi et al (Aylor et al., 2007; Gashi et al., 2010).

Foi possível encontrar cocaína em munições apreendidas em quantidade compatível com a presente em digitais contaminadas com pó de cocaína e em quantidade compatível com a presente em digitais de usuários. Embora o cocaetileno não tenha sido encontrado em estojos apreendidos, esse metabólito é um bom alvo para ser um possível marcador de uso de cocaína em digitais depositadas em estojos, pois ele não é degradado com o disparo, o que pode ser objeto de estudos futuros.

4.3 Revelação das digitais depositadas em estojos de arma de fogo por “quantum dots”

4.3.1 Comparação da revelação com “quantum dots” com a revelação clássica

A qualidade das digitais foi avaliada por dois especialistas independentes pertencentes aos quadros do setor de papiloscopia da Polícia Civil de Minas Gerais, que são responsáveis pela análise das digitais apreendidas em locais de crime no estado, seguindo uma escala de classificação de 0 a 4 elaborada por Bandey, que é utilizada nos trabalhos em que são propostos novos reveladores. Esta escala avalia as digitais da seguinte maneira:

- 0—Sem detalhes;
- 1—Menos de 1/3 de detalhes;
- 2—Menos de 2/3 do detalhe;
- 3—Detalhe claro incompleto (mas $> 2/3$);
- 4—Detalhe claro completo;

Todos os reveladores foram avaliados em triplicata, e a média da nota dada pelos especialistas encontra-se na tabela 6.

Quantum dot	Diluição	Resultado sozinho (média da nota dos especialistas)	Resultado com cianoacrilato (média da nota dos especialistas)	Comparação com a revelação com cianoacrilato e rodamina ou amarelo básico
CdTeMSA-2H	10x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeMSA-2H	25x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeMSA-2H	50x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeMSA-4H	10x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeMSA-4H	25x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeMSA-4H	50x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeMSA-6H	10x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeMSA-6H	25x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeMSA-6H	50x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeMPA-2H	10x	Nota 0	Nota 2	Menos eficaz.
CdTeMPA-2H	25x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeMPA-2H	50x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeMPA-4H	10x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeMPA-4H	25x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeMPA-4H	50x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeMPA-6H	10x	Nota 0	Nota 2	Menos eficaz.
CdTeMPA-6H	25x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeMPA-6H	50x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeGLUT-2H	10x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeGLUT-2H	25x	Nota 0	Nota 2	Menos eficaz.
CdTeGLUT-2H	50x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeGLUT-4H	10x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeGLUT-4H	25x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeGLUT-4H	50x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeGLUT-6H	10x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeGLUT-6H	25x	Nota 0	Nota 1	Menos eficaz.
CdTeGLUT-6H	50x	Nota 0	Nota 2	Menos eficaz.

Tabela 6: resultado da avaliação dos “quantum dots” testados como reveladores de digitais em estojos de arma de fogo disparados e comparação com os reveladores rodamina e amarelo básico.

Os estojos que foram mergulhados diretamente na solução de “quantum dots” não tiveram suas digitais reveladas. Isto pode ter ocorrido ou porque os “quantum dots” testados não se ligaram aos componentes das digitais ou porque as digitais foram lavadas ao serem mergulhados diretamente na solução. Foi possível revelar as digitais que foram expostos ao cianoacrilato antes de serem mergulhados nos “quantum dots”. Os “quantum dots” que

forneceram melhores resultados na revelação foram o CdTeGLUT-6H diluído 50X, CdTeMPA-6H diluído 10 X, CdTeMPA2H diluído 10 X e CdTeGLUT-2H diluído 25X.

Os “quantum dots” testados melhoram a revelação com cianoacrilato mas apresentam resultado inferior a revelação com amarelo básico e rodamina como mostram as Figuras 35 e 36.

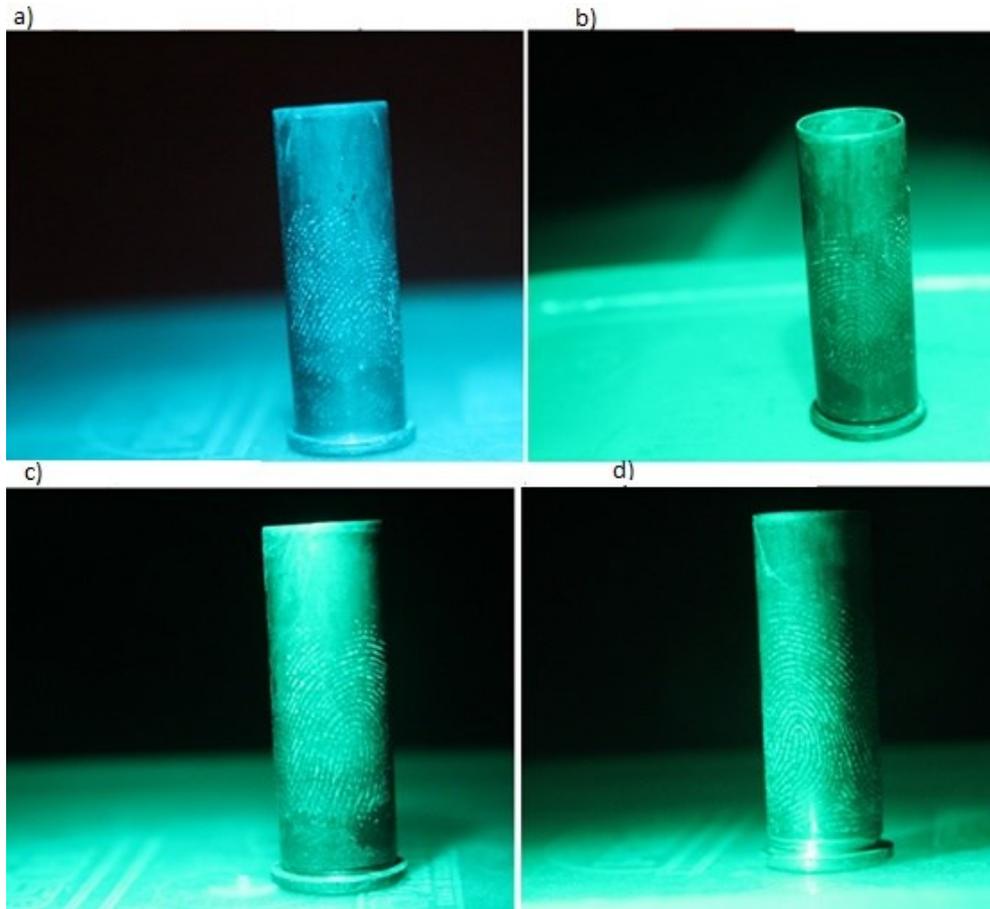


Figura 35: “quantum dots” que apresentaram melhor resultado na revelação com cianoacrilato e: a) CdTeGLUT-6H diluído 50X, b) CdTeMPA-6H diluído 10 X, c) CdTeMPA2H diluído 10 X e d) CdTeGLUT-2H diluído 25X.

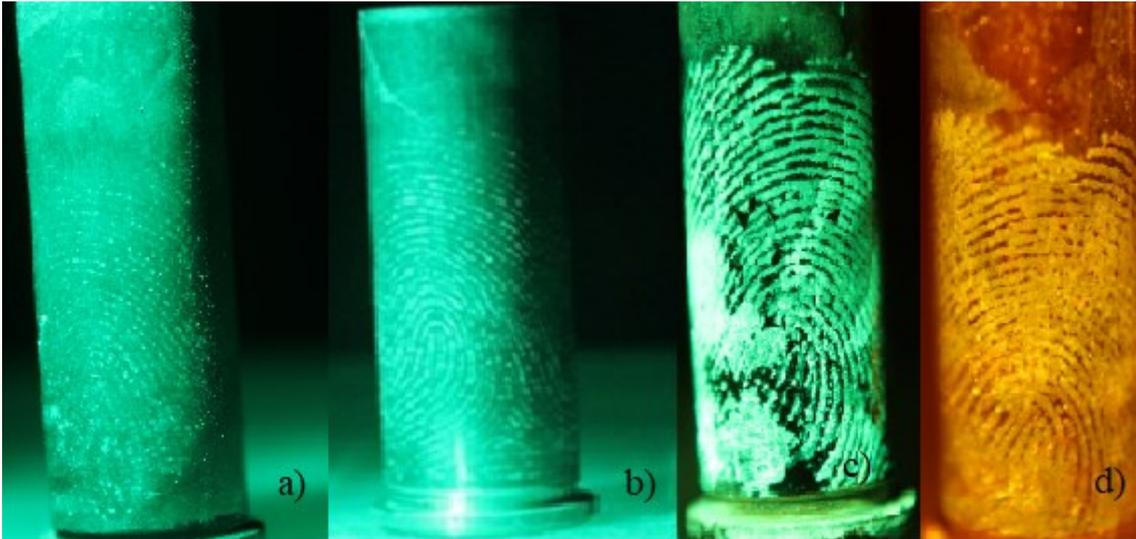


Figura 36: Revelação a) apenas cianoacrilato, b) cianoacrilato e CdTeGLUT-2H diluído 25X, c) cianoacrilato e amarelo básico, d) cianoacrilato e rodamina.

4.3.2 Conclusão

Ocorreu uma leve melhora da revelação das digitais em estojos de arma de fogo disparados usando o cianoacrilato juntamente com os “quantum dots”, porém a revelação com os “quantum dots” é bem inferior à revelação utilizando o amarelo básico e a rodamina. Não foi possível melhorar a revelação das digitais após o disparo com estes novos reveladores.

5 CONCLUSÃO GERAL

Este estudo mostrou que os componentes mais voláteis das digitais (os lipídios), não são degradados significativamente nos estojos de arma de fogo após o disparo. O lipídio que apresentou maior degradação, de 28%, foi o esqualeno. Também foi demonstrado que a cocaína e o cocaetileno não são pirolisados nos estojos após o disparo. Estes resultados juntamente com o resultado de Gashi et al., que mostra que o DNA não é degradado no disparo, refutam a teoria de Aylor et al., que propõem que a temperaturas dos estojos se elevariam de tal forma que iriam degradar os vestígios presentes nos estojos (Aylor et al., 2007; Gashi et al., 2010).

Desta forma, outros mecanismos de degradação da digital, como o atrito do estojo com a parede do cano da arma e com as paredes dos sacos de coleta de evidência, devem ser considerados para que sejam propostos mecanismos que possam evitar tais degradações (como evitar acondicionar os estojos em sacos plásticos de evidência, nos quais os estojos continuam a ser atritados durante o transporte).

Foi mostrado que é possível detectar cocaína e cocaetileno em digitais de usuários/traficantes após o disparo, mesmo em estojos disparados apreendidos em locais de crime. Foi proposto o cocaetileno como um marcador promissor de uso de cocaína por parte do doador da digital, porém ainda fica a limitação de que este metabólito só é formado com o uso concomitante de cocaína e etanol.

Os “quantum dots” testados melhoraram a revelação das digitais nos estojos que já tinham sido expostos ao cianoacrilato. Os “quantum dots” que apresentaram melhor resultado foram o CdTeGLUT-6H diluído 50X, CdTeMPA-6H diluído 10 X, CdTeMPA2H diluído 10 X e CdTeGLUT-2H diluído 25X, porém a pequena melhora da revelação das digitais por cianoacrilato, realizada pelos “quantum dots” testados, foi inferior à melhora da revelação proporcionada com amarelo básico e a rodamina.

REFERÊNCIAS

- Adebisi, S. (2009). Fingerprint studies—the recent challenges and advancements: a literary view. *Internet J. Biol. Anthropol*, 2(2), 1-9.
- Antoine, K. M., Mortazavi, S., Miller, A. D., & Miller, L. M. (2010). Chemical differences are observed in children's versus adults' latent fingerprints as a function of time. *Journal of Forensic Sciences*, 55(2), 513-518.
- Archer, N. E., Charles, Y., Elliott, J. A., & Jickells, S. (2005). Changes in the lipid composition of latent fingerprint residue with time after deposition on a surface. *Forensic Science International*, 154(2-3), 224-239.
- Asano, K. G., Bayne, C. K., Horsman, K. M., & Buchanan, M. V. (2002). Chemical composition of fingerprints for gender determination. *Journal of Forensic sciences*, 47(4), 805-807.
- Aylor, A., Bell, S., Callery, P., & Morris, K. (2007). Thermal degradation analysis of amino acids in fingerprint residue by pyrolysis GC/MS to develop new latent fingerprint developing reagents. *Journal of Forensic Sciences*, 52(2), 380-382.
- Bandey, H. L. (2004). The powders process, study 1: Evaluation of fingerprint brushes for use with aluminium powder. *PSDB Fingerprint Development and Imaging Newsletter*, 54(4), 1-12.
- Bentsen, R. K., Brown, J. K., Dinsmore, A., Harvey, K. K., & Kee, T. G. (1996). Post firing visualisation of fingerprint on spent cartridge cases. *Science & Justice*, 36(1), 3-8.
- Blasdell, R. (2001). The longevity of the latent fingerprints of children vs adults. *Policing: An International Journal of Police Strategies & Management*, 24(3), 363-370.
- Bohanan, A. M. (1998). Latents from pre-pubescent children versus latents from adults. *Journal of Forensic Identification*, 48(5), 570.
- Bond, J. W., & Heidel, C. (2009). Visualization of latent fingerprint corrosion on a discharged brass shell casing. *Journal of Forensic Sciences*, 54(4), 892-894.
- Brick, R. (1989). Freud e a cocaína. *Rio de Janeiro: Espaço e Tempo*, 383.
- Brzezinski, M. R., Abraham, T. L., Stone, C. L., Dean, R. A., & Bosron, W. F. (1994). Purification and characterization of a human liver cocaine carboxylesterase that catalyzes the production of benzoylecgonine and the formation of cocaethylene from alcohol and cocaine. *Biochemical Pharmacology*, 48(9), 1747-1755.
- Buchanan, M. V., Asano, K., & Bohanon, A. (1997). Chemical characterization of fingerprints from adults and children. *Forensic evidence analysis and crime scene investigation*, 2941, 89-95.
- Cadd, S., Islam, M., Manson, P., & Bleay, S. (2015). Fingerprint composition and aging: a literature review. *Science & Justice*, 55(4), 219-238.

- Cantu, A. A., Leben, D. A., Ramotowski, R., Kopera, J., & Simms, J. R. (1998). Use of acidified hydrogen peroxide to remove excess gun blue from gun blue-treated cartridge cases and to develop latent prints on untreated cartridge cases. *Journal of Forensic Science*, 43(2), 294-298.
- Carvalho, V. M., Fukushima, A. R., Fontes, L. R., Fuzinato, D. V., Florio, J. C., & Chasin, A. A. (2013). Cocaine postmortem distribution in three brain structures: a comparison with whole blood and vitreous humour. *Journal of Forensic and Legal Medicine*, 20(3), 143-145.
- Chasin, A. A. D. M. (1996). *Cocaína e cocaetileno-influência do etanol nas concentrações de cocaína em sangue humano post mortem* (dissertação de doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo).
- Chasin, A. A., & de Lima, I. V. (2008). Alguns aspectos históricos do uso da coca e da cocaína. *Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade*, 1(1).
- Costa, C., Ismail, M., Stevenson, D., Gibson, B., Webb, R., & Bailey, M. (2020). Distinguishing between contact and administration of heroin from a single fingerprint using high resolution mass spectrometry. *Journal of Analytical Toxicology*, 44(3), 218-225.
- Croxton, R. S., Baron, M. G., Butler, D., Kent, T., & Sears, V. G. (2010). Variation in amino acid and lipid composition of latent fingerprints. *Forensic Science International*, 199(1-3), 93-102.
- Daluz, H. M. (2018). *Fundamentals of fingerprint analysis*. CRC Press. New York.
- Doyle, A. C. (2005). *O signo dos quatro*. L&PM Pocket. Porto Alegre.
- Edmiston, K. E., & Johnson, J. (2009). Determining an optimal sequence for chemical development of latent prints on cartridge casings and shotgun shells. *Journal of Forensic Sciences*, 54(6), 1327-1331.
- Figini, A. D. L. (2012). *Datilosopia e revelação de impressões digitais*. São Paulo. Campinas Millennium Editora.
- Follador, M. J. D., Yonamine, M., Moreau, R. L. M., & Silva, O. A. (2004). Detection of cocaine and cocaethylene in sweat by solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 811(1), 37-40.
- Fraser, J., Sturrock, K., Deacon, P., Bleay, S., & Bremner, D. H. (2011). Visualisation of fingermarks and grab impressions on fabrics. Part 1: Gold/zinc vacuum metal deposition. *Forensic Science International*, 208(1-3), 74-78.
- Fukushima, A. P. (2010). *Perfil da cocaína comercializada como crack na região metropolitana de São Paulo em período de vinte meses (2008-2009)* (dissertação de doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo)..
- Gameiro, R., Costa, S., Barroso, M., Franco, J., & Fonseca, S. (2019). Toxicological analysis of cocaine adulterants in blood samples. *Forensic science international*, 299, 95-102.

- Gardner, T. J., & Anderson, T. M. (2015). *Criminal evidence: Principles and cases*. Cengage Learning. Stanford.
- Gashi, B., Edwards, M. R., Sermon, P. A., Courtney, L., Harrison, D., & Xu, Y. (2010). Measurement of 9 mm cartridge case external temperatures and its forensic application. *Forensic Science International*, 200(1-3), 21-27.
- Girelli, C. M., Lobo, B. J., Cunha, A. G., Freitas, J. C., & Emmerich, F. G. (2015). Comparison of practical techniques to develop latent fingerprints on fired and unfired cartridge cases. *Forensic Science International*, 250, 17-26.
- Girod, A., Ramotowski, R., & Weyermann, C. (2012). Composition of fingerprint residue: a qualitative and quantitative review. *Forensic Science International*, 223(1-3), 10-24.
- Given, B. W. (1976). Latent fingerprints on cartridges and expended cartridge casings. *Journal of Forensic Sciences*, 21(3), 587-594.
- Goucher, E., Kicman, A., Smith, N., & Jickells, S. (2009). The detection and quantification of lorazepam and its 3-O-glucuronide in fingerprint deposits by LC-MS/MS. *Journal of Separation Science*, 32(13), 2266-2272.
- Goulart, C. O., Bordoni, L. S., Nascentes, C. C., & Costa, L. M. (2022). Analysis of diglycolic acid after mass poisoning by diethylene glycol. *Journal of Analytical Toxicology*, 46(1), 64-68.
- Gurvinder, S. S., & Kaur, J. (2017). Multimetal deposition method for detection of latent fingerprints: a review. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, 7, 1-7.
- Hemmila, A., McGill, J., & Ritter, D. (2008). Fourier transform infrared reflectance spectra of latent fingerprints: a biometric gauge for the age of an individual. *Journal of Forensic Sciences*, 53(2), 369-376.
- Holder, E. H., Robinson, L. O., & Laub, J. H. (2006). *The Fingerprint Sourcebook*. Washington: U.S. Department of Justice Office of Justice Programs.
- Hudson, M., Stuchinskaya, T., Ramma, S., Patel, J., Sievers, C., Goetz, S., ... & Russell, D. A. (2019). Drug screening using the sweat of a fingerprint: lateral flow detection of Δ^9 -tetrahydrocannabinol, cocaine, opiates and amphetamine. *Journal of Analytical Toxicology*, 43(2), 88-95.
- Jacob, S., Jickells, S., Wolff, K., & Smith, N. (2008). Drug testing by chemical analysis of fingerprint deposits from methadone-maintained opioid dependent patients using UPLC-MS/MS. *Drug Metabolism Letters*, 2(4), 245-247.
- Jang, M., Costa, C., Bunch, J., Gibson, B., Ismail, M., Palitsin, V., ... & Bailey, M. J. (2020). On the relevance of cocaine detection in a fingerprint. *Scientific Reports*, 10(1), 1-7.

- Keith, D. W., Brown, C. J., & Bruker, J. (2011). Characterization of children's latent fingerprint residues by infrared microspectroscopy: Forensic implications. *Forensic Science International*, 206(1-3), 161-165.
- Knighting, S., Fraser, J., Sturrock, K., Deacon, P., Bleay, S., & Bremner, D. H. (2013). Visualisation of fingermarks and grab impressions on dark fabrics using silver vacuum metal deposition. *Science & Justice*, 53(3), 309-314.
- Kuwayama, K., Miyaguchi, H., Yamamuro, T., Tsujikawa, K., Kanamori, T., Iwata, Y. T., & Inoue, H. (2016). Effectiveness of saliva and fingerprints as alternative specimens to urine and blood in forensic drug testing. *Drug Testing and Analysis*, 8(7), 644-651.
- Kuwayama, K., Tsujikawa, K., Miyaguchi, H., Kanamori, T., Iwata, Y. T., & Inoue, H. (2013). Time-course measurements of caffeine and its metabolites extracted from fingertips after coffee intake: a preliminary study for the detection of drugs from fingerprints. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405, 3945-3952.
- Martin, B. R., Lue, L. P., & Boni, J. P. (1989). Pyrolysis and volatilization of cocaine. *Journal of Analytical Toxicology*, 13(3), 158-162.
- Mets, B., Diaz, J., Soo, E., & Jamdar, S. (1999). Cocaine, norcocaine, ecgonine methylester and benzoylecgonine pharmacokinetics in the rat. *Life Sciences*, 65(12), 1317-1328.
- Michalet, X., Pinaud, F. F., Bentolila, L. A., Tsay, J. M., Doose, S. J. J. L., Li, J. J., ... & Weiss, S. (2005). Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. *Science*, 307(5709), 538-544.
- Michalski, S., Shaler, R., & Dorman, F. L. (2013). The evaluation of fatty acid ratios in latent fingermarks by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) analysis. *Journal of Forensic Sciences*, 58, S215-S220.
- Noble, D. (1995). Vanished into thin air. The search for children's fingerprints. *Analytical Chemistry*, 67(13), 435A-438A.
- Ohler, N. (2017). *High Hitler: Como o Uso de Drogas Pelo Führer Pelos Nazistas Ditou o Ritmo do Terceiro Reich*. São Paulo: Editora Planeta do Brasil.
- Passagli, M. (2018). *Toxicologia Forense Teoria e Pratica*. Campinas: Millennium.
- Penn, D. J., Oberzaucher, E., Grammer, K., Fischer, G., Soini, H. A., Wiesler, D., ... & Brereton, R. G. (2007). Individual and gender fingerprints in human body odour. *Journal of the Royal Society Interface*, 4(13), 331-340.
- Puit, M., Ismail, M., & Xu, X. (2014). LCMS analysis of fingerprints, the amino acid profile of 20 donors. *Journal of Forensic Sciences*, 59(2), 364-370.
- Ramotowski, R. S. (2001). Composition of latent print residue. *Advances in Fingerprint Technology*, 2, 63-104.

Ramotowski, R. S., & Regen, E. M. (2005). The effect of electron beam irradiation on forensic evidence. 1. Latent print recovery on porous and non-porous surfaces. *Journal of Forensic Sciences*, 50(2), 298-306.

Raymond, J. J., & Du Pasquier, E. (2004). The effect of common fingerprint detection techniques on the DNA typing of fingerprints deposited on different surfaces. *Journal of Forensic Identification*, 54(1), V23.

Ryu, S. J., Jung, H. S., & Lee, J. K. (2015). Latent Fingerprint Detection using Semiconductor Quantum Dots as a Fluorescent Inorganic Nanomaterial for Forensic Application. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 36(10), 2561-2564.

Saunders, G. C., & Cantu, A. A. (1995). Evaluation of several techniques for developing latent fingerprints on unfired and fired cartridge cases. In *Proceedings of the International Symposium on Fingerprint Detection and Identification*, 155–160.

Scientific Working Group for Forensic Toxicology. (2013). Scientific Working Group for Forensic Toxicology (SWGTOX) standard practices for method validation in forensic toxicology. *Journal of Analytical Toxicology*, 37(7), 452-474.

Silva Junior, R. C., Gomes, C. S., Júnior, S. S. G., Almeida, F. V., Grobério, T. S., Braga, J. W., ... & Maldaner, A. O. (2012). Demystifying “oxi” cocaine: Chemical profiling analysis of a “new Brazilian drug” from Acre State. *Forensic Science International*, 221(1-3), 113-119.

Srivastava, A., & Prasad, R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(2), 111-133.

Szabóová, Ž., Galbavá, P., Szabó, A. H., Cigáň, M., Nižnanský, Ľ., Kubinec, R., & Blaško, J. (2017). GC/MS/MS method for age determination of fingerprints. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 148, 1673-1678.

Tocheto, D. (2009). *Balística Forense Aspectos Técnicos e Jurídicos*. Editora Millennium.Campinas.

United Nations Office on Drugs and Crime. (2022). *World drug report 2022*. UN.

Wiesner, S., Springer, E., & Argaman, U. (1995). A closer look at the effects of the shooting process on fingerprint development on fired cartridge cases. In *Proceedings of the International Symposium on Fingerprint Detection and Identification*, 161-178.

Williams, G., & McMurray, N. (2007). Latent fingermark visualisation using a scanning Kelvin probe. *Forensic science international*, 167(2-3), 102-109.