

DETECÇÃO DE METANFETAMINA EM IMPRESSÕES DIGITAIS

MARCO ANTÔNIO DE SOUZA

POLÍCIA FEDERAL - BRASIL

KAROLYNE V. DE OLIVEIRA

FLAVIA C. C. OLIVEIRA

LUCIANO P. SILVA

JOEL C. RUBIM

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - BRASIL



RESUMO

Neste trabalho é proposta uma metodologia para a detecção de metanfetamina (MA) utilizando espectroscopia Raman intensificado por superfície (SERS). O SERS também foi utilizado para estudar a adsorção de MA em substratos ativos SERS e verificar a possibilidade de aplicar esta metodologia na detecção de MA em impressões digitais. Esse sistema demonstrou ser capaz de detectar MA em soluções aquosas em concentrações tão baixas quanto $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L, e também em impressões digitais impregnadas com quantidades da droga maiores que 149 µg, mesmo após terem sido reveladas com uso de pó preto convencional. Os espectros de SERS em diferentes locais da impressão mostraram sinais relativamente altos da MA adsorvida, sugerindo que esta metodologia é promissora para ser aplicada na detecção de outras drogas ou outras substâncias de interesse forense.

PALAVRAS-CHAVE: Metanfetamina. Espectroscopia Raman Intensificado por Superfície, SERS. Impressões Digitais.

1. INTRODUÇÃO

A identificação de drogas sintéticas tem se tornado um grande desafio para as forças de segurança, seja pela quantidade de substâncias novas produzidas a cada dia, seja pela dificuldade de identificá-las fazendo uso das metodologias tradicionais para testes preliminares.

A história da repressão ao uso de substâncias entorpecentes

tem início em 1909, com a Comissão do Ópio de Xangai. Na ocasião, diversos países, motivados pelo elevado consumo daquela droga, que traziam diversas consequências para a saúde, discutiram regras para o controle internacional de narcóticos (UNODC, 2016).

Após a 1ª Guerra Mundial, com a criação da Liga das Nações, foi observado um controle mais rígido relacionado à produção e ao consumo de ópio. Assim, durante os 100 anos que se seguiram, a produção mundial de ópio foi atenuada em 70% (UNODC, 2016). Entretanto, outras substâncias surgiram e ampliaram os desafios relacionados ao controle das drogas de abuso. Em virtude dessa diversificação na produção de drogas e a necessidade de um maior controle, três convenções no âmbito da Organização das Nações Unidas (ONU) foram assinadas e são utilizadas como referência legal para seus signatários: Convenção Única sobre Entorpecentes, 1961 (emendada em 1972); Convenção sobre Substâncias Psicotrópicas, 1971; e Convenção Contra o Tráfico Ilícito de Entorpecentes e Substâncias Psicotrópicas, 1988 (UNODC, 2016).

Os últimos relatórios da ONU apontam uma estabilização do consumo de drogas ilícitas tradicionais, como a maconha e a cocaína e um aumento do consumo de drogas sintéticas. As drogas sintéticas foram incluídas na lista de preocupações das autoridades públicas que lidam com o problema (UNODC, 2016; MAXWELL e RUTKOWSKI, 2009), pois dentro do sistema internacional de combate às drogas, os métodos de rastreamento e de controle dessas substâncias apresentam limitações, dificultando as conclusões técnicas acerca da identificação dessas substâncias (CHASIN e SALVADORI, 1996; PASSAGLI, 2011).

Normalmente, as referências utilizadas para a realização dos exames periciais baseiam-se em literatura internacional e publicações especializadas, como as do Escritório das Nações Unidas sobre Drogas e Crime (UNODC), da DEA-USA (“Drug Enforcement Administration” - Órgão do Departamento de Justiça dos Estados Unidos) que divide responsabilidades com o “Federal Bureau of Investigation” (FBI-USA) em investigar o narcotráfico e do Grupo de Trabalho Científico para Análise de Drogas Apreendidas, composto por cientistas forenses que colaboram estabelecendo melhores práticas de análises (UNODC, 2016; MOFFAT et al., 2011; SWGDRUG, 2017).

Entre 2009 e 2014 observou-se um aumento na quantidade de estimulantes do tipo anfetaminas (ATS) apreendidos em todo mundo, em especial anfetamina, metanfetamina (MA) e substâncias do grupo ecstasy (3,4-metilenodioximetanfetamina - MDMA, 3,4-metilenodioxianfetamina - MDA, 3,4-metilenodioxietilanfetamina - MDEA, etc.). Como mostrado na Figura 1, apreensões de MA representaram a maior parte das apreensões globais anuais de ATS.

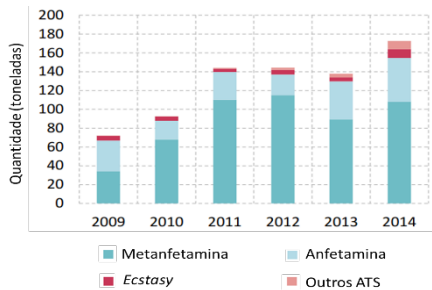


Figura 1. Crescimento da quantidade de ATS apreendido no mundo entre 2009 a 2014. Adaptada de (UNODC, 2016).

A metanfetamina é uma droga sintética que faz parte do rol de psicotrópicos derivados da anfetamina, mais conhecidos como ATS. O UNODC (2016) estima que no mundo existam 35,7 milhões de usuários de anfetamina e MA (UNODC, 2016). O uso crônico dessa substância pode potencializar o aparecimento de doenças como comportamentos psicóticos, depressão, anorexia, insônia, arritmia cardíaca, dependência química, entre outras (UNODC, 2016).

Sua identificação preliminar é feita por meio de testes colorimétricos (ex.: teste de Marquis (SOUZA e BEZERRA, 2012)) e confirmada por meio de metodologias mais acuradas (ex: Cromatografia Líquida acoplada a Espectroscopia de Massa (SOUZA e BEZERRA, 2012)). Alguns trabalhos apontam a identificação desta substância em fluidos biológicos (ANDREOU *et al.*, 2013) e em impressões digitais (WEST e WENT, 2008), o que possibilita maior ligação entre o suspeito e a atividade delituosa.

Um dos principais métodos de identificação de um indivíduo é baseado no usos de impressões digitais. É um campo da biometria que, por ser capaz de trazer a identidade de quem a produziu, é bastante utilizada na área forense e no campo civil, como em documentos

de identidade, voto eletrônico, autorização de entrada em ambientes restritos, entre outros. Há relatos de seu uso já na antiga Babilônia, há 4000 anos para selar acordos civis e comerciais, além de autenticar documentos. No século VII, os chineses no processo de divórcio utilizavam documento assinado com a impressão digital. No final do século XIX foi estabelecida uma classificação para os desenhos digitais por Francis Galton (LEE e GAENSSLEN, 2001). Ainda nesse século, Juan Vucetich foi o primeiro a utilizar as impressões digitais no contexto da ciência forense, com estudos de casos dessas evidências em marcas de sangue tendo como objetivo estabelecer autoria de quem as produziu (LEGGETT *et al.*, 2007).

A impressão digital é composta por uma mistura de secreções (suor e gordura) com substâncias advindas do meio externo. A gordura encontrada com frequência nas impressões digitais é oriunda das glândulas sebáceas, espalhadas ao longo do corpo, com exceção das palmas das mãos e dos pés. O suor é expelido pelas glândulas apócrinas e écrinas, respectivamente, e realiza importante função de refrigeração do corpo. As glândulas écrinas são as únicas encontradas no tecido tegumentar das impressões digitais. Água, substâncias inorgânicas e orgânicas (como metabólitos de drogas) estão contidos em concentrações variadas no suor (CHOI *et al.*, 2008).

Assim, os trabalhos relacionados a este campo de atuação forense avançaram no sentido de coletar das impressões digitais latentes (IDL), informações químicas ou biológicas, como resíduos de drogas, explosivos, material genético ou outro tipo de substância conexas com a prática criminosa, o que pode orientar substancialmente a condução de uma investigação, estabelecendo outros elos de ligação entre o criminoso e o crime, que podem ser muito importantes para uma investigação policial (LEGGETT *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2015).

O corpo, ao liberar o suor, também excreta várias substâncias que, em baixas concentrações, ficam armazenadas nesse plasma sanguíneo ultrafiltrado, inclusive metabólitos de drogas. Quando esfregamos nossa pele, o suor e as substâncias nela contidas se distribuem nos dedos e palmas das mãos.” Desta forma, quando uma superfície é tocada, além da água presente no suor, íons inorgânicos, lactato, ureia, aminoácidos, e outros metabólitos também são transferidos para essa superfície.

Nos últimos anos tem se observado um crescente aumento no uso de diferentes técnicas para a detecção de diferentes substâncias em impressões digitais. Por exemplo, Leggett e colaboradores desenvolveram nanopartículas funcionalizadas para identificar a substância cotinina (metabólito do tabaco) utilizando fluorescência e chegaram a detectar esse metabólito em impressões digitais até a concentração de 780,8 ng/mL mesmo na presença de nicotina e outros metabólitos (LEGGETT *et al.*, 2007).

Um novo método, combinando cromatografia líquida e espectrometria de massa (LC-MS) para análise de MA e seu principal metabólito em impressões digitais foi desenvolvido por Zhang e colaboradores (ZHANG *et al.*, 2015). O limite de detecção foi de 1,5 ng e o limite de quantificação de 5,0 ng por swab utilizado para coleta. Os valores médios de recuperação foram superiores a 70,1%. Também foram detalhados os fatores de influência para a detecção de MA em impressões digitais, como tipos de substratos, métodos de desenvolvimento e métodos de extração. Os resultados mostraram a obtenção de boas relações de recuperação em superfícies de madeira pintada e substratos lisos. Os resultados também indicaram que o método mencionado poderia ser aplicado na análise de outras evidências coletadas em vestígios forenses (ZHANG *et al.*, 2015).

Apesar de as técnicas descritas acima demonstrarem potencial de aplicação na identificação de drogas e seus metabólitos em impressões digitais, estas são técnicas destrutivas, ou seja, a evidência é destruída. Entretanto, a prática forense recomenda que as evidências sejam preservadas o tanto quanto possível. Portanto, métodos de análise não destrutivos, que podem ser aplicados diretamente ao corpo de prova, preservando sua integridade, são preferíveis. Neste sentido, a espectroscopia Raman, por ser uma técnica não destrutiva, despontou com uma ferramenta poderosa em ciência forense (MUEHLETHALER *et al.* 2016).

A espectroscopia Raman é uma espectroscopia vibracional, ou seja, ela fornece informações sobre os diferentes modos vibracionais da molécula investigada. Na espectroscopia de absorção no infravermelho (IV), outra espectroscopia vibracional, fótons na região do IV são absorvidos para promover transições vibracionais na molécula inves-

tigada. Já na espectroscopia Raman, fótons provenientes de radiação monocromática (laser) interagem com a molécula. No momento da interação molécula-fóton esta se encontra no estado vibracional fundamental. Após um tempo de relaxação de cerca de 10-14 s um fóton é espalhado com energia menor que a energia do fóton incidente, deixando a molécula vibracionalmente excitada. A diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado corresponde à energia do modo vibracional (SALA, 1996).

Assim, diferentemente do IV em que a água é um limitador devido às suas fortes absorções, na espectroscopia Raman o feixe laser da radiação excitante, bem como a radiação Raman espalhada não são absorvidas pela água, permitindo a obtenção de espectros Raman em meio aquoso, inclusive de impressões digitais, como no estudo de West e Went (2008) que identificaram *ecstasy*, cocaína, ketamina e anfetamina em impressões digitais por meio da espectroscopia Raman. Eles estudaram 70 impressões digitais dopadas com os aludidos entorpecentes, tocando os dedos polegares em uma lâmina de vidro preparada para cada uma das substâncias com 3 a 8 microgramas da droga. Em seguida, os dedos polegar e indicador foram esfregados e depois a impressão digital foi aplicada em uma lâmina de vidro limpa. A impressão digital foi revelada e removida com fita adesiva, que foi transferida para o equipamento Raman para análise. Cabe destacar que os sinais Raman obtidos neste estudo eram de microcristais das drogas, com dimensões de 10 a 40 micrômetros, perfeitamente visíveis pelo microscópio ao se usar uma objetiva de 50 ×, ainda assim a utilização do Raman permitiu a identificação da substância (WEST e WENT, 2008).

Apesar de ser uma técnica considerada não destrutiva, a seção de choque para o espalhamento Raman é significativamente menor do que a da espectroscopia de absorção no IV (FARIA *et al.*, 1999), limitando sua aplicação na detecção de analitos em baixas concentrações. Com o surgimento do espalhamento Raman intensificado por superfícies (conhecido como efeito SERS) a aplicação da espectroscopia Raman como ferramenta analítica poderosa ganhou novo impulso chegando ao ponto de se conseguir sensibilidade para detecção de uma única molécula (*single molecule detection*, ver refs. (SALA, 1996; FARIA *et al.*, 1999) e referências ali citadas).

A imensa maioria dos trabalhos sobre o efeito SERS envolve moléculas adsorvidas em superfícies nanoestruturadas de metais como Ag, Au e Cu (MUEHLETHALER et al., 2016; FARIA et al., 1999). Partículas desses metais com dimensões nanométricas apresentam plasmons de superfície que podem ser excitados por radiação eletromagnética na região do visível ao infravermelho próximo e que dão origem a intensificações da ordem de 10^5 a 10^{12} para sinal Raman de moléculas adsorvidas nesses metais (FARIA et al., 1999). Essas características do efeito SERS têm despertado o interesse dos pesquisadores da área forense e um artigo de revisão sobre o tema foi publicado recentemente por Muehlethaler e colaboradores (MUEHLETHALER et al., 2016). Os autores fazem uma introdução sobre o efeito SERS e apresentam uma revisão sobre a aplicação do efeito SERS na detecção de explosivos e drogas, inclusive em impressões digitais.

Poucos são os trabalhos acerca da aplicação do efeito SERS para detectar substâncias na impressão digital. Assim, este estudo tem como objetivo demonstrar o potencial do efeito SERS como ferramenta analítica na detecção de drogas em impressões digitais usando a MA como droga modelo. A estratégia usada para a detecção de MA em impressões digitais foi o uso de um substrato SERS-ativo baseado em nanopartículas de Ag dispersas em gel de agarose (AgNPs/Agar) (DE OLIVEIRA e RUBIM, 2016). O substrato foi utilizado para o registro da impressão digital dopada com MA bem como para a detecção de MA via efeito SERS, antes e depois da revelação.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados foram nitrato de prata (AgNO_3 – FMaia); citrato de sódio tribásico - CS ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Merck); Cloreto de sódio (NaCl – Vetec); Peróxido de hidrogênio (H_2O_2 35% v/v – Dinâmica); Hidróxido de amônio (NH_4OH 30% v/v – Vetec); Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 96% v/v – Vetec); Agarose bacteriológica (Acumedia/ Neogen); D_2O RMN 99,8%D (ACROS); Ácido Maleico 99,99% (Vetec); todos de grau analítico e sem purifica-

ção prévia. Além disso, foram utilizados água ultrapura Milli-Q (tipo I), cloridrato de metanfetamina (MA) (cedido pela Polícia Federal e cujo teor de pureza, determinado por Ressonância Magnética Nuclear (RMN-1H) foi de 99,32%) e pó preto revelador de impressões digitais, com composição de 60% fuligem, 25% resina e 15% terra de Fuller (SIRCHIE).

As vidrarias e lâminas foram limpas com solução piranha alcalina e ácida. (NH_4OH (70% v/v)/ H_2O_2 (30% v/v) e H_2SO_4 conc. (70% v/v)/ H_2O_2 (30% v/v), respectivamente), conforme indicado no estudo de Oliveira e Rubim (DE OLIVEIRA e RUBIM, 2016).

2.2 MÉTODOS

2.2.1 SÍNTESE DOS SUBSTRATOS SERS ATIVOS

Os substratos SERS-ativos foram obtidos seguindo procedimento descrito na literatura (DE OLIVEIRA e RUBIM, 2016) com pequenas modificações. Em um balão volumétrico de 100 mL, foram adicionados 250 mg de agarose a 10 mL de solução de AgNO_3 0,01 mol/L, previamente aquecido a 85-90°C durante 5 min, e deixado sob agitação magnética e aquecimento durante 10 min. Em seguida, 5 mL de solução de citrato de sódio (0,0854 mol/L) foram adicionados gota a gota (aproximadamente 1 gota/s) com o auxílio de uma microbureta, e então adicionou-se mais 250 mg de agarose. A mistura foi mantida em agitação magnética e aquecimento durante 40 min. O filme de agarose foi formado com aproximadamente 100 micrômetros de espessura foram depositados sobre lâminas de alumínio.

Para avaliação da contribuição do gel de agarose nos espectros Raman, procedeu-se à síntese do gel na ausência de nitrato de prata.

2.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A partir da solução estoque de MA $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L foram preparadas oito soluções de MA com concentrações de: $6,0 \times 10^{-4}$ mol/L, $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L, $3,0 \times 10^{-4}$ mol/L, $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L, $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L, $3,0 \times 10^{-5}$ mol/L, $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L e $5,0 \times 10^{-6}$ mol/L.

Após a preparação das soluções, foram gotejados 100 microlitros destas soluções em cada uma das lâminas contendo o filme de AgNPs/Agar. As lâminas foram deixadas em repouso por 24 h em temperatura ambiente e a seguir foram registrados os espectros Raman.

Complementarmente, foram preparadas três lâminas com filme de gel de agarose sem as AgNPs para os testes em branco. Adicionou-se em cada uma delas 100 microlitros das soluções $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L de MA. As lâminas foram colocadas em repouso por 24 h, à temperatura ambiente. Após a secagem, foram realizadas as medidas Raman.

Um dos autores deste trabalho utilizou sua impressão digital para a preparação de lâminas contendo impressões digitais impregnadas com MA. Em uma lâmina de vidro foram depositados 100 μ L da solução de MA $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L. Em seguida, o dedo polegar direito do voluntário foi pressionado levemente sobre a testa por 3 s para que as cristas dos desenhos digitais pudessem adquirir oleosidade. Com o mesmo dedo, pressionou-se levemente sobre a lâmina de vidro, contendo os 100 μ L da solução de MA $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L, por 5 s. Após um período de secagem do dedo por 15 min este foi pressionado sobre a superfície da lâmina de alumínio (Al) recoberta com o filme AgNPs/Agar para posterior registro dos espectros Raman.

2.4 REVELAÇÃO DA IMPRESSÃO DIGITAL

A impressão digital latente produzida foi revelada utilizando o pó preto revelador. Assim, em uma folha de papel limpa foi depositada uma pequena porção de pó. Utilizando um pincel de fibra de vidro, modelo 122L, da marca Sirchie o pó foi transferido para a lâmina contendo a impressão digital, por meio de movimentos do pincel no sentido longitudinal em relação às linhas da impressão até o surgimento visual das linhas de impressão. Por fim, procedeu-se ao registro fotográfico por meio de uma câmera da marca Canon, modelo T7i, modo macro, lente Canon EFS 18 x 135 mm. A foto foi registrada sob luz natural.

2.5 INSTRUMENTAÇÃO

As medidas SERS foram obtidas em um sistema Raman InVia (Renishaw), com um detector CCD refrigerado termoeletricamente e uma rede de difração de 1200 linhas/mm. Um microscópio Leica com objetiva de 50× foi utilizado para focalizar o feixe da radiação laser na amostra e coletar a radiação espalhada. A resolução espectral nominal foi de 6 cm^{-1} . O laser de excitação utilizado foi de HeNe (Renishaw) com emissão em 632,8 nm. O sistema foi calibrado utilizando o sinal Raman do Si em 520 cm^{-1} .

As medidas Raman de todas as amostras (substratos SERS-ativos) foram realizadas em triplicata, na faixa espectral de 100 a 1800 cm^{-1} . Cada réplica corresponde a 100 espectros obtidos pelo método de mapeamento superficial Raman com tempo de integração de 6 s registrados em intervalos de $2 \text{ }\mu\text{m}$, perfazendo uma área de amostragem de $20 \times 20 \text{ }\mu\text{m}$. A potência do laser na amostra foi de 1 mW.

Os espectros na região do UV-Vis foram adquiridos em um espectrofotômetro UV-Vis 2450 (Shimadzu), utilizando uma cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico.

As eletromicrografias das AgNPs/Agar sintetizadas na presença ou na ausência de NaCl foram adquiridas utilizando um microscópio eletrônico de transmissão JEM-1011 (Jeol).

2.6 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA CARACTERIZAÇÃO

2.6.1 SUBSTRATOS SERS ATIVOS

A caracterização das AgNPs/Agar foi realizada por Microscópio de Transmissão Eletrônica (MET), sob tensão de aceleração máxima em 200 kV. Foi diluído 0,05 mL do gel AgNPs/Agar em 2 mL de água Milli-Q ultrapura. Em seguida uma gota da solução foi depositada em um grid de cobre, da Spi Supplies, deixado em repouso à temperatura ambiente por 24 horas, para posterior aquisição das micrografias.

Os espectros de absorção no UV-Vis dos substratos SERS-ativos foram obtidos de filmes de AgNPs/Agar depositados sobre lâminas de vidro.

2.6.2 METANFETAMINA

Os espectros de absorção no UV-Vis da MA foram obtidos utilizando uma alíquota de 2,5 mL de uma solução estoque na concentração de $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L inserida diretamente na cubeta de 10 mm de caminho óptico.

Para a caracterização por meio de RMN1H, foram adicionados 8,0 mg de ácido maleico 99,99% ao tubo de ressonância, onde previamente foram adicionados 7,99 mg de MA solubilizada em D₂O.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS SERS ATIVOS

3.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A micrografia MET das AgNPs presentes no gel de agarose e seu respectivo histograma, elaborado a partir de populações de 300 partículas, são apresentados na Figura 2. O ajuste da curva gaussiana às frequências de distribuição de diâmetros forneceu um diâmetro médio de $13,5 \pm 3,6$ nm com coeficiente de correlação de 0,97. Quanto à morfologia, predomina a morfologia esférica. Os círculos vermelhos na a Figura 2(a) destacam a presença de NPs de Ag formando agregados. As regiões de contato ou “quase contato” entre NPs de Ag são conhecidas como “*hot spots*”, regiões onde são observados os maiores fatores de intensificação SERS (SANT ANA et al. 2006; MICHAELS *et al.*, 2000).

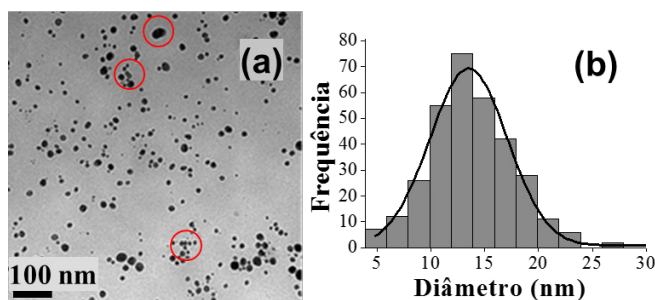


Figura 2. (a) Micrografia MET das AgNPs e (b) histograma correspondente à distribuição de diâmetros secos. Os círculos em vermelho em (a) destacam a presença de agregados de AgNPs.

3.1.2 UV-Vis

Os espectros de absorção no UV-Vis dos filmes de AgNPs/Agar e de uma solução de metanfetamina (0,0425 mol/L) são apresentados na Figura 3. O espectro de absorção da MA (Figura 3(a)) apresenta uma estrutura vibrônica com máximo de absorção em 257 nm em acordo com valor reportado na literatura (NOGGLE, CLARK, et al., 1991). O filme AgNPs/Agar na ausência (Figura 3(b)) e presença (Figura 3(c)) de MA apresenta um máximo de absorção em 421 nm. O máximo de absorção em 421 nm é atribuído à excitação dos plasmons de superfície nas AgNPs (MARTINEZ-CASTANON et al., 2008).

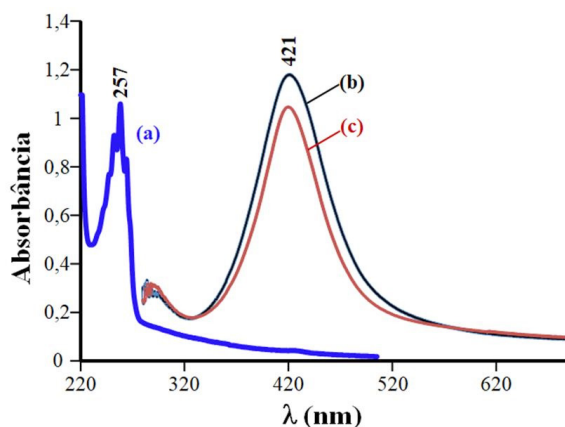


Figura 3. Espectros de absorção no UV-Vis de (a) solução de MA com concentração de 0,0425 mol/L (azul), (b) filme AgNPs/Agar/Vidro (linha preta) e (c) como em (b), mas na presença de MA (linha vermelha).

3.1.3 ESPECTRO RAMAN DA MA

O espectro Raman obtido para a amostra de cristais de cloridrato de MA é apresentado na Figura 4 (a), enquanto a Figura 4 (b) representa o espectro Raman de uma solução aquosa de MA com concentração de $8,5 \times 10^{-2}$ mol/L. Podem ser observados os sinais Raman característicos de MA, com destaque para a banda mais intensa próxima a 1001 cm^{-1} .

Os sinais Raman de MA destacados na Figura 4 são apresentados na Tabela 1 com a atribuição vibracional correspondente (BERG *et al.*, 2011).

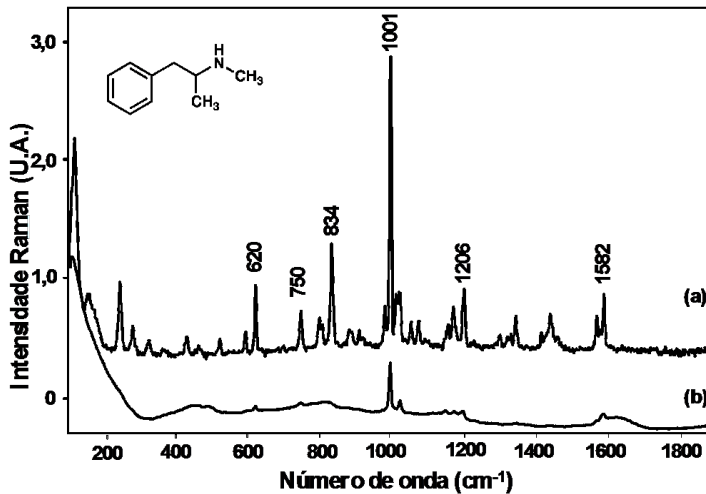


Figura 4. Espectros Raman de: (a) cristais de cloridrato de MA e (b) solução aquosa de MA $8,5 \times 10^{-2}$ mol/L.

(v)/ cm^{-1}	Atribuição vibracional tentativa
620	deformação do anel no plano
750	deformação do anel fora do plano
834	deformação CH (anel) fora do plano
1001	respiração do anel
1206	deformação CH (anel) no plano
1582	estiramento CC anel

Tabela 1. Sinais Raman observados no espectro de MA e atribuição vibracional tentativa

3.2 ESPECTROS SERS DA MA

Os espectros SERS da MA adsorvida em filme de AgNPs/Agar depositado sobre lâmina de alumínio são apresentados na Figura 5.

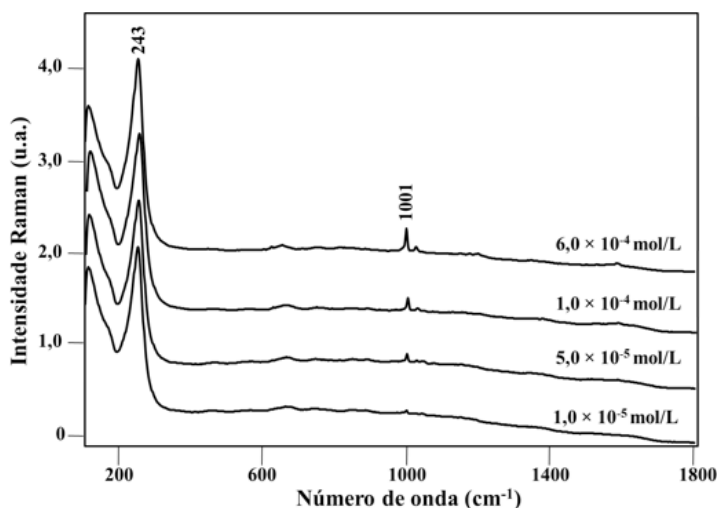


Figura 5. Espectros SERS dos filmes de AgNPs/Agar dopadas com MA nas concentrações indicadas.

Os resultados da Figura 5 mostram que existe um aumento da intensidade SERS do sinal em 1000 cm^{-1} com a concentração de MA, porém este aumento não é linear com a concentração. Para concentrações maiores que $6,0 \times 10^{-4}$ mol/L, as intensidades passam a variar aleatoriamente. No entanto, os resultados mostram ser possível detectar MA em concentrações relativamente baixas como $1,0 \times 10^{-5}$ M.

Com relação ao sinal SERS mais intenso, observado em 243 cm^{-1} , provavelmente este sinal se deve à contribuição de dois modos vibracionais, o estiramento Ag-Ag e o estiramento Ag-Cl. O íon cloreto é proveniente do cloridrato de MA. Para concentrações menores que $1,0 \times 10^{-5}$, não é possível distinguir o sinal em 1001 cm^{-1} do ruído.

Wen e colaboradores, com a aplicação de sensores fluorescentes com alta sensibilidade e seletividade, chegaram a um LOD em cerca de 1×10^{-6} mol/L, mais sensível do que o menor valor observado neste es-

tudo, porém, com a desvantagem de utilizarem uma técnica destrutiva (WEN *et al.*, 2012). Já Mabbott e colaboradores trabalharam apenas com soluções de diferentes concentrações de mefedrona, outra droga usada para fins recreativos. Eles conseguiram, utilizando o efeito SERS com AgNPs e um sistema Raman portátil nestas soluções, obter um LOD de $9,06 \times 10^{-6}$ mol/L, valor próximo ao menor valor verificado para a MA no presente trabalho (MABBOTT *et al.*, 2012).

3.2.1 TESTES DO BRANCO

Os espectros Raman de filmes de gel de agarose, sem as AgNPs, na ausência e presença de MA são apresentados nas Figuras 6(a) e 6(b), respectivamente. Estes espectros correspondem aos testes em branco. Para comparação, a Figura 6(c) apresenta o espectro SERS de MA adsorvida no filme de AgNPs/Agar.

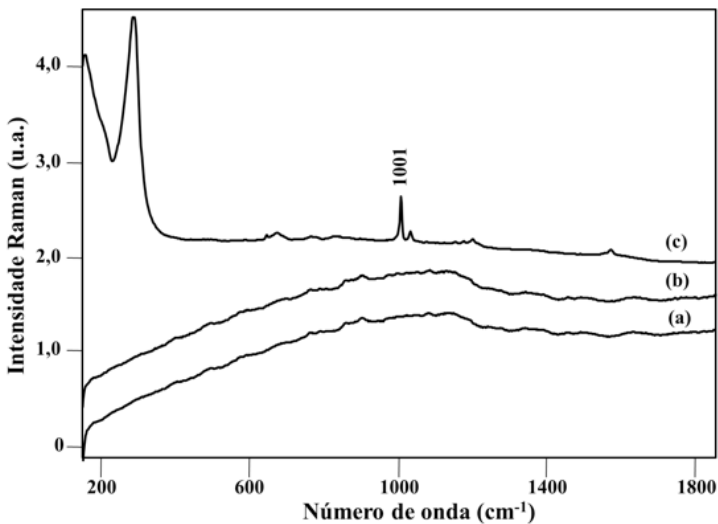


Figura 6. Espectros Raman (a) filme de gel de agarose sem as AgNPs e sem MA (b) filme de gel de agarose sem as AgNPs dopado com solução de MA $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L e (c) Espectro SERS do filme de AgNPs/Agar dopado com solução de MA $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L.

No espectro Raman do gel de agarose não é possível distinguir nenhum sinal Raman do ruído na região de 1000 cm^{-1} . Além disso, deve ser notado que para a mesma concentração de MA, o espectro Raman do filme do gel de agarose dopado com MA (Fig.6(b)) não apresenta o sinal característico de MA em 1001 cm^{-1} , enquanto o espectro SERS do filme de AgNPs/Agar para a mesma concentração de MA mostra uma intensificação significativa para o sinal Raman de MA.

3.2.2 DETECÇÃO DE MA NA IMPRESSÃO DIGITAL

Para a detecção de MA na impressão digital preparada conforme descrito na parte experimental foram registrados espectros Raman usando a função de mapeamento do equipamento Renishaw, cobrindo uma área de $20\text{ micrômetros} \times 20\text{ micrômetro}$, perfazendo um total de 100 espectros. Por meio do software específico da Renishaw é possível selecionar o sinal Raman desejado, no caso, o sinal SERS de MA em 1001 cm^{-1} e obter o perfil da intensidade do sinal na superfície varrida pelo feixe laser. A imagem Raman obtida por meio desse procedimento é apresentada na Figura 7(a). Quanto mais brilhante for o ponto vermelho na imagem, maior a intensidade do sinal em 1001 cm^{-1} . Em particular, na Figura 7(a), dentre os 100 pontos usados para gerar a imagem Raman, destacam-se dois pontos na superfície, 38 e 15, cujos espectros são apresentados logo abaixo da imagem Raman. Nota-se claramente que no espectro correspondente ao ponto 15 apresenta o sinal de MA em 1001 cm^{-1} com intensidade bem maior do que a observada para o espectro correspondente ao ponto 38. Isso não significa que a concentração de MA é menor no ponto 38 ou que a intensificação SERS seja menor nesse ponto, pois neste caso, devido à impressão digital, a superfície não é mais homogênea e o foco do laser na amostra muda, dependendo do ponto onde se está na amostra. Além disso, há que se considerar que a região irradiada pode estar incidindo sobre uma partícula do pó revelador. Independente destas considerações, esses resultados mostram claramente que os substratos SERS-ativos baseados em filmes de AgNPs/Agar depositados sobre lâminas de Al podem ser usados para o registro de impressões digitais dopadas com MA para posterior análise por espectroscopia Raman. Cabe destacar que o registro dos espectros SERS da Figura 7 foram realizados depois de uma semana de realizada a revelação da impressão digital. Além disso, verificou-se que, mesmo depois de vários dias de armazenada, ainda era possível observar espectros SERS

de MA na área da impressão digital da amostra com a impressão digital revelada. Conforme relatado na parte experimental, a impressão digital do voluntário foi exposta a 100 microlitros de uma solução 0,01 mol/L de MA. Portanto, a quantidade de MA que pode ter sido transferida para o filme de NP-Ag/Agar durante o registro da impressão digital foi de, no máximo 149 microgramas, revelando assim o potencial dessa metodologia para a detecção de drogas e outras substâncias de interesse forense em impressões digitais.

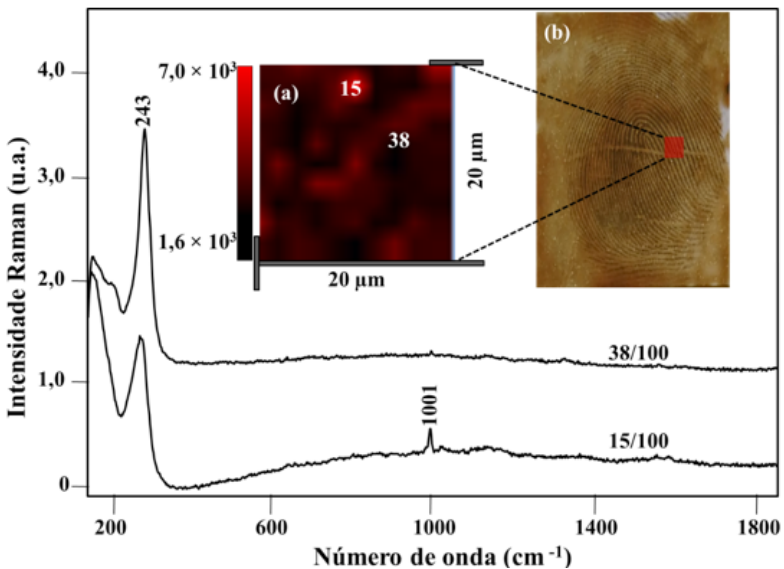


Figura 7. (a) Imagem Raman para o sinal de MA em 1001 cm^{-1} obtida pelo mapeamento de impressão digital dopada com MA 0,01 mol/L. (b) Imagem óptica da impressão digital dopada com MA depois de revelada. A área em vermelho em (b) representa a região varrida pelo laser durante o mapeamento. 38/100 e 15/100 são espectros individuais correspondentes aos pontos superficiais indicados em (a).

4. CONCLUSÃO

Os resultados mostram que os substratos SERS ativos baseados em AgNPs dispersas em gel de agarose (AgNPs/Agar) são de fácil obtenção e manipulação. Com o uso desse substrato, depositado em lâminas de alumínio, obteve-se sinal SERS de MA adsorvida até uma concentração de 1×10^{-5} mol/L. Esse sistema foi utilizado para coletar impressão digital dopada com MA e possibilitou detectar a presença

de vestígios dessa droga, mesmo depois da revelação, em quantidades de inferiores a 149 microgramas. Embora este trabalho se trate de estudo piloto, com poucas amostras e condições bem restritas, os resultados obtidos indicam que a metodologia proposta possui potencial de aplicação, tanto para a determinação de MA em matrizes aquosas, quanto para determinação de MA em impressões digitais, merecendo um aprofundamento dos estudos realizados.

MARCO ANTONIO DE SOUZA

PAPILOSCOPISTA POLICIAL FEDERAL
INSTITUTO NACIONAL DE IDENTIFICAÇÃO - INI/DIREX/PF
E-MAIL: DESOUZA.MAS@OUTLOOK.COM

KAROLYNE V. DE OLIVEIRA

LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS (LMC) –
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
E-MAIL: KAROLYNE.VILELA@GMAIL.COM

FLAVIA C. C. OLIVEIRA

LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS (LMC) –
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
E-MAIL: FLAVIACCO@GMAIL.COM

LUCIANO P. SILVA

EMBRAPA RECURSOS GENÉTICOS E BIOTECNOLOGIA
LABORATÓRIO DE NANOBIOLOGIA (LNANO) – EM-
BRAPA RECURSOS GENÉTICOS E BIOTECNOLOGIA
E-MAIL: LUCIANOPAULINOSILVA@GMAIL.COM

JOEL C. RUBIM

LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS (LMC) –
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
E-MAIL: JOCRUBIM@GMAIL.COM

DETECTION OF METHAMPHETAMINE IN FINGERPRINTS

ABSTRACT

In this work a methodology is proposed for the detection of methamphetamine (MA) using surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). SERS was also used to study the adsorption of MA on SERS-active substrates and to verify the possibility of applying this methodology in the detection of MA in fingerprints. The AgNPs/Agar films showed to be useful to detect MA in aqueous solutions down to the concentration of 1.0×10^{-5} M as well as to detect the presence at 149 micrograms of MA on a doped fingerprint even after the development process. The SER spectra of different sites showed relatively high signals of the adsorbed MA, suggesting that this methodology is promising to be applied in the detection of other drugs or other substances of forensic interest.

KEY WORDS: Methamphetamine. Surface Intensified Raman Spectroscopy, SERS. Fingerprints.

DETECCIÓN DE METANFETAMINA EN HUELLAS DIGITALES

RESUMEN

En este trabajo se propone una metodología para la detección de metanfetamina (MA) utilizando espectroscopia Raman intensificado por superficie (SERS). El SERS también fue utilizado para estudiar la adsorción de MA en sustratos activos SERS y verificar la posibilidad de aplicar esta metodología en la detección de MA en huellas digitales. Este sistema demostró ser capaz de detectar MA en soluciones acuosas en concentraciones tan bajas como $1,0 \times 10^{-5}$ mol / L, y también en huellas dactilares impregnadas con cantidades de droga mayores que 149 μ g, incluso después de haber sido reveladas con el uso de polvo negro convencional. Los espectros de SERS en diferentes lugares de la impresión mostraron señales relativamente altas de la MA adsorbida, sugiriendo que esta metodología es prometedora para ser aplicada en la detección de otras drogas u otras sustancias de interés forense.

PALABRAS CLAVE: Metanfetamina. Espectroscopia Raman Intensificada por Superficie, SERS. Huellas digitales.

REFERÊNCIAS

- ALCOLEA PALAFOX, M. Scaling factors for the prediction of vibrational spectra. I. Benzene molecule. *International Journal of Quantum Chemistry*, 77, 2000. 661–684.
- ANDREOU, C. et al. Rapid detection of drugs of abuse in saliva using surface enhanced Raman spectroscopy and microfluidics. *ACS nano*, 7, 2013. 7157-7164.
- BERG, R. et al. Ab Initio Calculations and Raman and SERS Spectral Analyses of Amphetamine Species. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 46, 2011. 107-131.
- CHASIN, A. A.; SALVADORI, M. C. Estimulantes do sistema nervoso central. In *Fundamentos de toxicologia*. [S.l.]: Atheneu, 1996.
- CHOI, M. J. et al. Metal-containing nanoparticles and nanostructured particles in fingerprint detection. *Forensic Science International*, 179, 2008. 87-97.
- DE OLIVEIRA, K. V.; RUBIM, J. C. Surface-enhanced Raman spectroscopy of molecules adsorbed on silver nanoparticles dispersed in an agarose gel and their adsorption isotherms. *Vibrational Spectroscopy*, 86, 2016. 290-301.
- FARIA, D. D.; TEMPERINI, M. L.; SALA, O. Vinte anos de efeito SERS. *Química Nova*, 22, 1999. 541-552.
- FAURSKOV NIELSEN, O.; LUND, P. A.; PRAESTGAARD, E. Hydrogen bonding in liquid formamide. *The Journal of Chemical Physics* A low frequency Raman study, 77, 1982. 3878-3883.
- INTERNATIONAL FINGERPRINT RESEARCH GROUP. Guidelines for the assessment of fingerprint detection techniques. *J. Forensic Identif.*, 64, 2014. 174-200.
- LEE, H. C.; GAENSSLEN, R. E. *Advances in fingerprint technology*. 2. ed. Boca Raton: CRC press, 2001.
- LEGGETT, R. et al. “Intelligent” fingerprinting: simultaneous identification of drug metabolites and individuals by using

- antibody-functionalized nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 2007. 4100-4103.
- MABBOTT, S. et al. Optimization of parameters for the quantitative surface-enhanced raman scattering detection of mephedrone using a fractional factorial design and a portable Raman spectrometer. *Analytical chemistry*, 85, 2012. 923-931.
- MARTINEZ-CASTANON, G. A. et al. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. *Journal of Nanoparticle Research*, 10, 2008. 1343-1348.
- MAXWELL, J. C.; RUTKOWSKI, B. A. The prevalence of methamphetamine and amphetamine abuse in North America: a review of the indicators, 1992 – 2007. *Drug Alcohol Rev*, 2009. 229-235.
- MICHAELS, A. M.; JIANG, J.; BRUS, L. Ag nanocrystal junctions as the site for surface-enhanced Raman scattering of single rhodamine 6G molecules. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, 2000. 11965-11971.
- MOFFAT, A. C. et al. *Clarke's analysis of drugs and poisons*. London: Pharmaceutical Press, 2011.
- MUEHLETHALER, C.; LEONA, M.; LOMBARDI, J. R. Review of Surface Enhanced Raman Scattering Applications in Forensic Science. *Analytical Chemistry*, Nova Iorque, 88, 2016. 152–169.
- NOGGLE, F. T. et al. Methods for the differentiation of methamphetamine from regioisomeric phenethylamines. *Journal of chromatographic science*, 33, 1991. 31-36.
- PASSAGLI, M. *Toxicologia Forense: Teoria e Prática*. Campinas: Millennium Editora, 2011.
- SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. São Paulo: Unesp, 1996.
- SANT ANA, A. C.; CORIO, P.; TEMPERINI, M. L. O efeito SERS na análise de traços: o papel das superfícies nanoestruturadas. *Química Nova*, 29, 2006. 805-810.
- SANTANA, H. D. et al. Preparation and characterization of SERS-

- active substrates: a study of the crystal violet adsorption on silver nanoparticles. *Química Nova*, 29, 2006. 194-199.
- SOUZA, J. A.; BEZERRA, C. C. M. *Papiloscopia Forense*. Brasília: Academia Nacional de Polícia, 2012. 321 p.
- SWGDRUG. Scientific Working Group for the Analysis of Seized Drugs, 2017. Disponível em: <<http://www.swgdrug.org/>>.
- TRIPLETT, J. S. et al. Raman spectroscopy as a simple, rapid, nondestructive screening test for methamphetamine in clandestine laboratory liquid. *Journal of forensic sciences*, 58, 2013. 1607-1614.
- TSUCHIHASHI, H. et al. Determination of Methamphetamine and Its Related Compounds Using Fourier Transform Raman Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, Osaka, 51, 1997.
- UNODC. *World Drug Report 2016*. United Nations Office on Drugs and Crime. Vienna. 2016.
- WEN, D. et al. Fine structural tuning of fluorescent copolymer sensors for methamphetamine vapor detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 168, 2012. 283– 288.
- WEST, M. J.; WENT, M. J. The spectroscopic detection of drugs of abuse in fingerprints after development with powders and recovery with adhesive lifters. *Spectrochimica Acta Part A* 71, 71, 2008.
- YANG, T. et al. Magnetically optimized SERS assay for rapid detection of trace drug-related biomarkers in saliva and fingerprints. *Biosensors and Bioelectronics*, 68, 2015. 350-357.
- ZHANG, T. et al. Detection of methamphetamine and its main metabolite in fingermarks by liquid chromatography–mass spectrometry. *Forensic Science International*, 248, 2015. 10-14.

