



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PEDRO JUDAH DE MOURA MESSIAS

**CLASSIFICAÇÃO DE AMOSTRAS DE PÓ BRANCO UTILIZANDO TESTE DE
SCOTT, ANÁLISE DE IMAGEM E DISCRIMINAÇÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS
PARCIAIS**

BRASÍLIA-DF

1º/2022



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PEDRO JUDAH DE MOURA MESSIAS

**CLASSIFICAÇÃO DE AMOSTRAS DE PÓ BRANCO UTILIZANDO TESTE DE
SCOTT, ANÁLISE DE IMAGEM E DISCRIMINAÇÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS
PARCIAIS**

Trabalho de Conclusão 2 de Curso em
Química apresentado ao Instituto de
Química da Universidade de Brasília,
como requisito parcial para a obtenção
do título de bacharelado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga

Coorientação: Dr. Diego Mendes de Souza e M.Sc Eduardo Dias Ramalho.

BRASÍLIA-DF

Fevereiro/2022

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 Drogas de abuso	8
2.1.1 Cocaína	9
2.2 Testes colorimétricos	9
2.3 Teste de Scott	10
2.4 Quimiometria	11
2.4.1 Análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA)	12
2.5 Sistemas de classificação de cores	13
3. MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.1 Amostras e padrões	15
3.2 Procedimento de análise	15
3.2.1 Extração dos dados das imagens	16
3.2.2 Tratamento estatístico dos dados	16
3.2.3 Acessório utilizado para aquisição das imagens através de <i>smartphone</i>	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
4.1 Desenvolvimento do acessório para aquisição das imagens	18
4.2 Levantamento das análises realizadas no Laboratório de Química e Física Forense (LQFF) do Instituto de Criminalística da Polícia Civil do Distrito Federal	19
4.3 Análise descritiva das amostras pelo método de referência	19
4.4 Resultado das análises de imagem obtidas a partir do teste de Scott	20
5. CONCLUSÃO	27
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28

1. INTRODUÇÃO

A apreensão de drogas ilícitas é uma atividade recorrente na rotina das polícias espalhadas pelo mundo. Além do tráfico, essas substâncias são frequentemente encontradas em cenas de crime [1] e podem ser evidências importantes para as investigações. De acordo com o Relatório Mundial sobre Drogas de 2020, realizado anualmente pela United Nations Office on Drugs and Crime [2], as apreensões anuais de ópio, estimulantes do tipo anfetamina e cocaína são crescentes no cenário global. Em termos de tendência gráfica, as demais drogas possuem certa estabilidade ou estão numa decrescente, como é o caso das apreensões de maconha (erva), conforme dados referentes aos anos de 2014 até 2018 [3].

Com as diversas maneiras que as drogas se apresentam fisicamente, atualmente é inviável a identificação visual como prova científica para os laudos [1]. Diante desse cenário, faz-se necessário a utilização de técnicas de identificação das substâncias ilícitas de maneira rápida e confiável. Os testes presuntivos vieram para nossa realidade para suprir essa necessidade. Em sua maioria são testes colorimétricos, ou seja, que geram cor quando em contato com um analito específico [4].

Os testes colorimétricos são utilizados em diversos campos da química e toxicologia desde meados do século XIX. Estudos sobre microquímica e análise em microescala levaram à descoberta de reações colorimétricas (por exemplo, a coloração azul do amido quando em contato com iodo). Ainda nesse século, famosos testes que são amplamente utilizados atualmente foram descobertos: Dragendorff, Marquis, Mandelin, Mecke e Froehde. Com o avanço da ciência, foram descobertos novos testes nas décadas seguintes, como o teste de Scott para cocaína [5].

Por ser um teste rápido, de baixo custo, com utilização de poucos reagentes e pequena massa de amostra, as reações colorimétricas passaram a fazer parte da rotina forense, para detectar a presença de substâncias controladas. Porém, foi observado que a maioria desses testes muitas vezes não apresentam seletividade adequada [1], o que pode causar sérios problemas judiciais caso utilizados de maneira incorreta. Por esse motivo, atualmente, os testes colorimétricos são utilizados como uma espécie de “guia” ou triagem para as próximas etapas da identificação da substância que foi apreendida. A coloração formada pode nos trazer a informação de que o composto pertence a uma determinada classe ou elimina a possibilidade de pertencer a outro grupo de compostos [1,6], conduzindo o analista forense a aplicar o próximo teste de maneira correta. Além disso, podem ser aplicados em campo, fato que ajuda a ter uma primeira impressão da substância no local da apreensão ou no local do crime [1].

No Brasil, após a realização do teste presuntivo colorimétrico, a amostra passa para uma técnica de análise mais rebuscada, sendo mais robusta e seletiva, como por exemplo a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CGMS). Essa segunda etapa é uma análise conclusiva que irá compor o laudo definitivo. Normalmente, são métodos mais caros e que demoram mais tempo para devolver o resultado [1]. Atualmente, um grande inimigo dos testes colorimétricos são os falsos positivos. Quando isso ocorre, o suspeito, quando em prisão flagrante, permanece preso injustamente até que o laudo definitivo seja emitido. Durante esse período, diversos tipos de danos podem ser causados ao cidadão, tanto físico quanto psicológico. Com o intuito de amenizar a ocorrência desses casos, diversos estudos são realizados. Como exemplo dessas inovações, a implementação da tecnologia na análise das cores, com a portabilidade de smartphones [4] e a utilização de ferramentas quimiométricas está sendo um campo de estudos muito explorado e bastante promissor nos últimos anos.

Dentre as drogas mais usuais, a cocaína ainda é a principal em número de apreensões. De acordo com a UNODC, no ano de 2018, aproximadamente 1300 toneladas dessa droga foram apreendidas em todo o mundo. Esse número teve um aumento de 100% quando comparado às apreensões do ano de 2014. O Brasil foi o sexto país com mais apreensões de cocaína no ano de 2018 [3]. Esses fatores corroboram a preferência dos grupos criminosos em praticar o tráfico do pó branco, que apesar do grande combate dos governos, é um grande problema que afeta não somente a saúde mundial, mas extrapola para as esferas da segurança pública e educação, por exemplo.

A cocaína se apresenta nas formas de cloridrato e de base livre, sendo comumente designada por crack na última. O cloridrato de cocaína é um sal solúvel em água e comercializado em pó. O usuário o administra por aspiração, injeção intravenosa (da solução aquosa do sal), oral ou retalmente. Por possuir elevado ponto de fusão (197 °C), o cloridrato de cocaína não é administrado via pulmonar (por fumo), pois degradada antes de volatilizar. O crack possui baixa solubilidade em água e é comercializado na forma de pedra. Em relação ao cloridrato de cocaína, o crack possui baixo ponto de fusão (98 °C), sendo administrado via fumo [7,8].

O teste de Scott é um exame preliminar utilizado para identificar a presença de cocaína em apreensões de drogas. Esse teste possui boa seletividade para cocaína, mas para ter essa seletividade, as condições ideais de análise são bastante restritas. Os resultados do teste seguem o esperado em cada etapa do procedimento quando a quantidade de amostra submetida à análise não ultrapassa 1 mg da substância. No entanto, quando quantidades superiores a esse valor são analisadas, o precipitado azul pode não ser totalmente solubilizado após a adição de HCl, resultando em um falso negativo. Se o completo desaparecimento do precipitado na segunda

etapa do teste é um requisito para o resultado positivo, então uma amostra de crack, por exemplo, fornece um falso negativo [9].

Quanto à análise de falsos positivos, a quantidade de amostra também é um fator crítico. O teste de Scott resulta positivo para os cloridratos de cetamina, dibucaína e heroína em quantidades superiores a 1 mg e para lidocaína e diltiazem em quantidades iguais ou superiores a 5 mg. Se a persistência do precipitado na segunda etapa não fosse um obstáculo para o resultado positivo, então os cloridratos de clorpromazina, difenidramina, 5-MeO-DIPT ("foxy") e prometazina também forneceriam falsos positivos [9,10].

Outra preocupação é a agitação do meio. Alguns analitos, como os cloridratos de clorpromazina, imipramina, promazina, prometazina, amitriptilina e clomipramina, podem levar ao surgimento da cor azul na fase orgânica se a solução não for bem agitada. Com agitação adequada, a cor azul desaparece [11].

No contexto de apreensões de drogas, vale salientar que nem concentração nem composição são conhecidas, o que pode prejudicar a execução do teste e a observação ideal do resultado nas três etapas do teste. Além disso, diluentes como leite em pó, amido e fermento em pó podem levar a resultados inconclusivos e até a falsos positivos devido à formação de uma solução emulsificada e de cor arroxeadada, o que pode mascarar o resultado do teste [12].

Em 2016, com o mesmo intuito e por meio da Multivariate Image Analysis (MIA), Marcelo et. al. aplicaram técnicas quimiométricas de classificação (Análise discriminante por mínimos quadrados parciais, PLS-DA; análise discriminante por máquina de vetores de suporte, SVM-DA) a imagens fotográficas retiradas do teste de Scott, conseguindo distinguir/classificar falso positivos de positivos (cocaína presente), considerando um conjunto restrito de analitos puros e misturas controladas (cocaína e falso positivos) [10].

Neste trabalho foi proposta a aplicação de análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) a imagens fotográficas, pré-processadas com os filtros digitais *unsharp* e *imadjust*, das soluções obtidas pela aplicação do teste de Scott para aumentar sua seletividade para identificação de cocaína. Pela primeira vez, em um estudo de classificação por imagem, foi considerado um conjunto diversificado de 126 amostras reais de apreensões realizadas no Distrito Federal, Brasil, 29 falsos positivos e 18 amostras negativas. A aplicação do PLS-DA objetivou a correta classificação das imagens referentes a resultados positivos (cocaína presente, independente da presença de falso positivos) de resultados de amostras contendo substâncias falso positivas na ausência de cocaína, como uma alternativa simples, rápida e de baixo custo para laboratórios forenses aumentarem a confiabilidade de seus resultados preliminares. Como objetivos secundários, têm-se a realização do levantamento da ocorrência de falso-positivos em

apreensões de pó branco realizadas pela Polícia Civil do Distrito Federal entre os anos de 2017 e o início de 2021 e o desenvolvimento de um acessório para a aquisição de imagens, através de smartphone, da fase orgânica do Teste de Scott.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Drogas de abuso

A existência e a circulação das drogas de abuso são um problema mundial. De acordo com o World Drug Report 2020, realizado pela UNODC, o número de usuários aumentou de 210 milhões (4,8% da população mundial) para 269 milhões (5,3% da população mundial), entre os anos de 2009 e 2018. A maioria do uso se concentra em áreas urbanas, visto que a maior parte da população se encontra nesse meio.

As drogas de abuso são classificadas em lícitas e ilícitas, sendo as lícitas liberadas para serem produzidas e comercializadas, como por exemplo, o álcool e o tabaco. As ilícitas, por outro lado, são proibidas e passíveis de criminalização. A classificação quanto ao tipo de mecanismo de ação e/ou efeito que causa no Sistema Nervoso Central (SNC) se divide em três: estimulantes, depressoras e perturbadoras [13]. Em outro contexto, as drogas psicoativas podem ser definidas como qualquer substância, natural ou sintética, que é absorvida pelo organismo humano e causa alterações no SNC, afetando o equilíbrio e causando reações que variam de apatia à agressividade [14].

Drogas estimulantes são aquelas que aumentam a atividade cerebral, inibindo sensações de fome e cansaço, por exemplo e potencializando quadros de ansiedade (principais drogas: nicotina, cocaína). As drogas depressoras atenuam a atividade do cérebro, reduzindo a atenção, memória, entre diversas outras características (principais drogas: álcool, morfina, ópio). Por fim, as perturbadoras são drogas que modificam a atividade cerebral, alterando a percepção e o pensamento (principais drogas: maconha, ecstasy, LSD) [15].

Em um contexto histórico, as drogas de abuso sempre estiveram presentes no cotidiano da humanidade. Na pré-história, é comprovado que substâncias psicoativas eram utilizadas, por exemplo, em rituais religiosos e de iniciação em algumas comunidades [14]. Atualmente, seu principal uso está ligado a atividades recreativas, fato que leva uma expressiva quantidade de pessoas para o vício. Dentre as drogas ilícitas, as mais utilizadas são: maconha, cocaína, anfetaminas e estimulantes, ecstasy, heroína, ópio, entre outras [3].

É visto que a crescente tecnologia e os avanços na ciência contribuem cada vez mais para uma sociedade mais capaz. Porém, uma nova classe de drogas está em voga no cenário mundial. São chamadas Novas Drogas Psicoativas (NPS). São drogas que não estão listadas nas Convenções das Nações Unidas de 1961 e 1971, mas que possuem capacidade de danos equivalente às listadas. São drogas sintéticas que, geralmente, tentam imitar os efeitos das drogas comuns

presentes no tráfico. A UNODC, entre os anos de 2008 e 2015, registrou cerca de 644 tipos de NPS em 102 países que reportaram a presença dessas novas substâncias [16].

2.1.1 Cocaína

A cocaína é um alcaloide extraído da *Erythroxylon coca*, planta comum na região dos Andes. O seu uso por populações indígenas é datado em cerca de 3000 anos atrás, sendo usada principalmente para fins religiosos. Em meados de 1860, químicos alemães extraíram a substância da planta e a denominaram cocaína. Desse momento em diante, a cocaína foi utilizada em diversos produtos, como em bebidas e medicamentos. Em 1880, os extratos de cocaína tomaram uma forma mais pura e seu consumo começou a se tornar um problema para a sociedade. A droga foi livremente comercializada durante maior parte do século XIX. No Brasil, em até meados do século XX, a cocaína era comercializada legalmente. Em 1914, foi proibido o uso e comercialização da substância. Nos anos subsequentes, ocorreu uma queda drástica da circulação da droga e apenas em 1970, a cocaína começa a tomar o cenário mundial, como sendo a principal droga a ser combatida pelos governos [17]. Atualmente, ainda é o grande inimigo da saúde pública mundial.

A cocaína é usualmente traficada em duas formas: pasta base e cloridrato (pó branco). Para a obtenção da forma cloridrato, a pasta base é tratada com éter, acetona e ácido clorídrico. A reação resulta em uma droga de pureza relativamente elevada (em torno de 90%), porém, por ser extremamente potente, o sólido obtido é diluído para ser vendido. Nesse contexto, outras substâncias que têm o aspecto de pó branco são incorporadas na droga que está presente nas ruas [18].

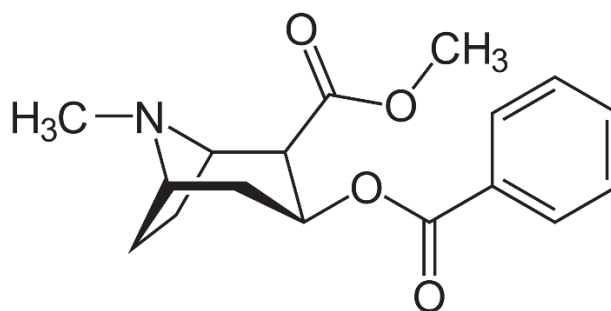


Figura 1. Estrutura química da cocaína.

2.2 Testes colorimétricos

Reações colorimétricas estão presentes em quase todas as áreas da química. No contexto forense, elas são utilizadas como testes presuntivos, a fim de classificar a substância testada em uma classe conhecida. Esses testes, conhecidos como *spot tests*, são realizados pelas polícias

científicas no Brasil e no mundo [19]. Cerca de 86% dos laboratórios forenses dos EUA utilizam *spot tests* como análise preliminar ou de triagem de apreensões [20]. É uma reação rápida, com reagentes simples e que possui a capacidade de indicar a possível presença ou ausência de uma droga controlada suspeita [6,21]. Por não ser específica, esse tipo de teste não pode ser definitivo, fato que obriga a existência de outra técnica, mais rebuscada para a análise e determinação da droga.

Os testes colorimétricos reconhecem ou reagem com compostos específicos e/ou grupos funcionais. A geração da cor pode se apresentar de diversas formas. As quebras e formações de ligações entre os reagentes e a amostra devem formar um produto que possui características cromóforas, ou seja, que absorvam energia na região do visível. Dessa forma, o olho humano é capaz de enxergar cor no composto formado [21].

Apesar de todos os pontos positivos dos *spots tests*, eles são testes destrutivos, ainda que utilizem pouca amostra. Além disso, por serem seletivos apenas em situações bem restritas, podem reagir com substâncias legais (não controladas) em situações não ideais, resultando em um falso-positivo [21]. Por esse motivo, não se deve utilizar somente as reações colorimétricas como base para afirmar a presença de drogas de abuso.

2.3 Teste de Scott

O teste de Scott foi introduzido em 1973 como uma modificação do teste de tiocianato de cobalto, que atesta positivo para uma série de outras substâncias, como lidocaína, procaína, fenciclidina, tetracaína e benzocaína [22]. O teste engloba três etapas: 1^a) adição de solução de tiocianato de cobalto a uma amostra da substância suspeita; 2^a) adição de ácido clorídrico concentrado; 3^a) adição de clorofórmio. Na presença de cocaína, há a formação de um precipitado azul na primeira etapa, correspondente ao complexo insolúvel de cobalto II e cocaína. Na segunda etapa, o precipitado é solubilizado, resultando em uma solução límpida de coloração rosa. Na terceira e última etapa, a adição de clorofórmio resulta na formação de uma segunda fase, orgânica, de coloração azul, confirmando que a amostra se trata de ou contém cocaína. Na ausência da droga, a fase orgânica não apresenta cor. Para a análise de crack, Fasanello e Higgins propuseram em 1986 uma modificação do teste de Scott com uma solução ácida de $\text{Co}(\text{SCN})_2$ [23].

O mecanismo reacional do teste de Scott ainda não é totalmente elucidado na literatura, um estudo realizado em 1995 [34] mostra uma possível estrutura do complexo que resulta na coloração azul na fase orgânica do Teste de Scott. Seria uma estrutura com o metal Cobalto

realizando 6 ligações, sendo a cocaína um ligante bidentado. A tentativa de elucidação resultou no complexo mostrado na figura 2.

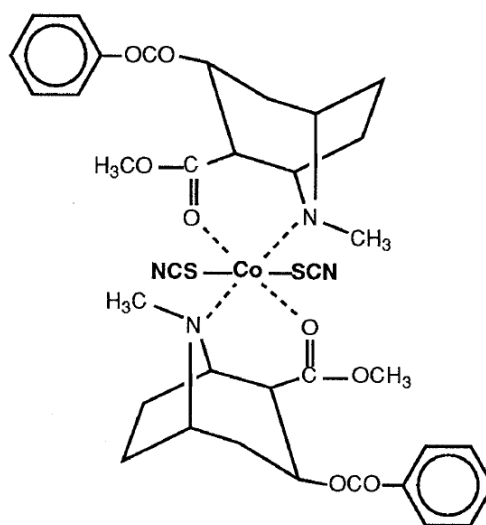


Figura 2. Tentativa de elucidação da estrutura do complexo azul formado no Teste de Scott.

2.4 Quimiometria

O crescente avanço da tecnologia acarretou a alta demanda de computadores cada vez mais potentes. Na química, a instrumentação analítica se tornou uma realidade. A conexão entre os aparelhos e os computadores estão cada vez mais fluidas e, dessa forma, a geração de dados é cada vez maior e mais complexa. Por exemplo, numa análise podem ser consideradas diversas variáveis e a Quimiometria surge para conseguir interpretar e extrair informações dos dados. É uma disciplina que é destinada à análise de dados químicos de natureza multivariada. Como é apresentado na Figura 2, a base da Quimiometria advém da computação, matemática, estatística e da química. Essa importante ferramenta, também é utilizada para planejamento e otimização de experimentos [24]. É indiscutível que o estudo quimiométrico é essencial para o entendimento da química no futuro.

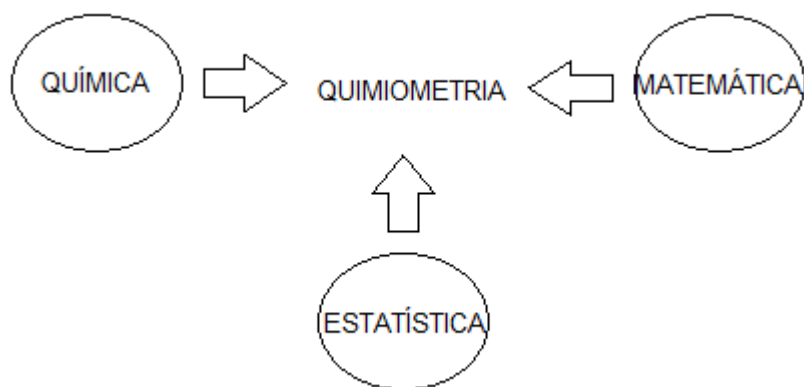


Figura 3. Interdisciplinaridade da quimiometria. Fonte: Adaptado de Ferreira, M. M. C.: Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações. Editora Unicamp, 2015.

Existem diversos tipos de análise que a quimiometria permite realizar. Alguns exemplos são: Planejamento Fatorial, Análise de Componentes Principais (PCA), Método de Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (PLSR), Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA), Máquina de Vetores de Suporte (SVM), entre outros. No escopo desse trabalho, o método PLS-DA será utilizado.

2.4.1 Análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA)

O PLS-DA é uma vertente do método PLS utilizado para discriminação. De maneira geral, parciais PLS-DA são utilizados para separação binária de classes de amostras entre as pertencentes a uma classe de interesse (valor de classe = 1) ou pertencentes a outras classes (valor de classe = 0). Além disso, é necessário que se tenha uma amostragem significativa de cada uma das classes [25]. Por usar PCA como base matemática de decomposição, também é uma técnica de redução de dimensionalidade [26]. Dessa forma, o número de variáveis do modelo, chamado de variáveis latentes (LVs) deve ser determinado. Essas novas variáveis apontam para a direção que maximiza a covariância entre os dados instrumentais e o vetor de classes, sendo o número de LVs geralmente estimado por validação cruzada.

Em sua essência, o PLS-DA é um método de regressão multivariada linear que correlaciona variáveis mensuradas (exemplos: espectros, histogramas de imagens) das amostras, matriz \mathbf{X} , com o valor da variável de interesse (exemplo: teor de um analito), vetor \mathbf{y} . No modelo PLS-DA, aplica-se apenas valores binários (0 ou 1) em \mathbf{y} correspondentes às classes das amostras. Neste estudo, respectivamente, se utilizará a convenção de $y=0$ para ausência e $y=1$ para presença de cocaína [27].

Devido à flexibilidade que esse modelo de discriminação oferece, não assumindo uma distribuição específica, ele é amplamente utilizado em diversas áreas, tais como: química forense, análise de alimentos e diagnósticos médicos, por exemplo. O modelo PLS-DA ocorre em basicamente duas etapas: 1) desenvolvimento do modelo PLS-DA com amostras de treinamento (etapa de treinamento); 2) Validação do modelo construído com amostras independentes (etapa de validação) [25].

O algoritmo PLS, incluído PLS-DA, realiza a decomposição simultânea de \mathbf{X} e \mathbf{y} por meio de uma transformação ortogonal linear da matriz e vetores originais para outro domínio. Este novo sistema de coordenadas é definido por eixos denominados variáveis latentes (LVs) que concentram a variância original dos dados e se relacionam com \mathbf{y} (variável resposta). PLS não é afetado pela multicolinearidade dos dados como *Regression Multiple Linear* (MLR), por não considerar variáveis latentes pouco informativas, o que viabiliza redução drástica da dimensionalidade dos dados e minimiza a presença de ruídos na modelagem, justificando, assim, sua ampla aplicação. [28,29,30] As Equações 1 e 2 demonstram a decomposição concomitante da matriz \mathbf{X} e do vetor \mathbf{y} .

$$\mathbf{x} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} \quad (1)$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{Uq}^T + \mathbf{f} \quad (2)$$

em que “T” sobrescrito representa a operação de transposição, \mathbf{T} e \mathbf{u} são os escores referentes a matriz \mathbf{X} e o vetor \mathbf{y} , \mathbf{P} e \mathbf{Q} são os pesos referentes a matriz \mathbf{X} e o vetor \mathbf{y} respectivamente, \mathbf{E} e \mathbf{f} correspondem aos resíduos respectivamente dos blocos \mathbf{X} e \mathbf{y} . Após a decomposição, os escores de \mathbf{X} e \mathbf{y} , \mathbf{u} e \mathbf{T} são relacionados de forma linear, Equação 3.

$$\mathbf{u}_a = \mathbf{b}_a \mathbf{t}_a \quad (3)$$

em que \mathbf{b}_a corresponde ao vetor de regressão para a variáveis latentes.

2.5 Sistemas de classificação de cores

O sensor presente no olho humano que é responsável pela distinção das cores são os cones, que são sensíveis aos comprimentos de onda [31]. Existe uma faixa de comprimento de onda que é visível aos olhos humanos.

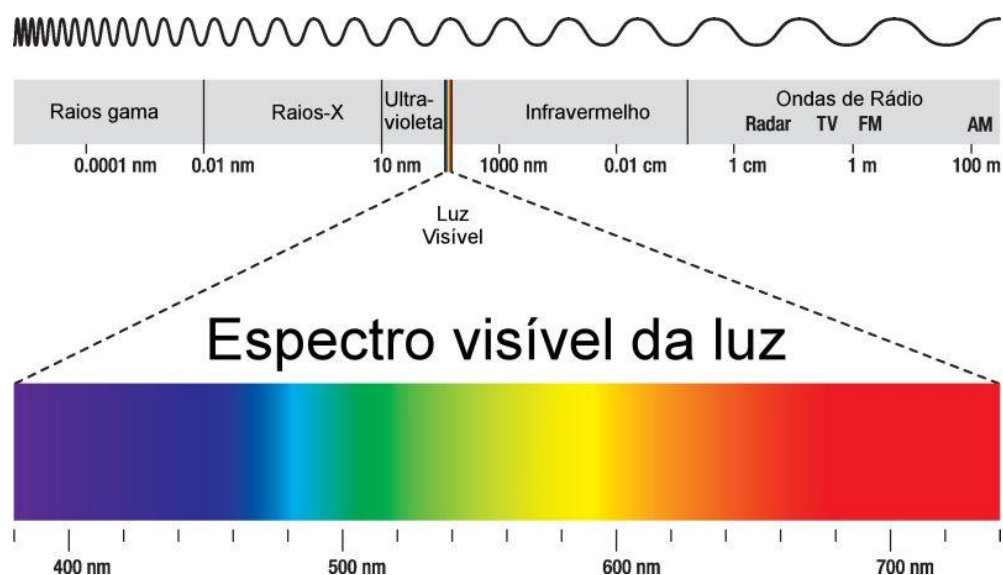


Figura 4. A percepção humana de cor pode ser percebida em energias que possuem comprimento de onda entre 380nm e 750nm.

As imagens digitais são registros de imagens reais em duas dimensões. As combinações das cores que formam a imagem podem ser descritas por diversos tipos de classificações. O RGB (*Red, Green, Blue*), por exemplo, é a classificação mais usual e conhecida atualmente. Nessa classificação, toda cor é representada por uma mistura ternária de valores das componentes R, G e B, onde cada componente varia de 0 até 255 [31]. Dessa forma, esse sistema é capaz de fornecer 256^3 possibilidades de cores.

Outras possíveis classificações são o HSI e a Escala Cinza. O HSI (*Hue, Saturation, Intensity*) que significa Matiz, Saturação, Intensidade, é uma escala que nos entrega informação sobre o comprimento de onda (H), ausência de luz branca (S), brilho (I). Já a Escala cinza é parecida com a Saturação, pois mostra se na cor há presença ou ausência de luz branca. É interessante ressaltar que as diversas classificações de cores possuem conversão entre si. É possível, por exemplo, converter a escala RGB para HSI utilizando equações pré-definidas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostras e padrões

As amostras de cocaína analisadas nesse trabalho são oriundas de apreensões realizadas no Distrito Federal nos anos de 2018 e 2019. Suas purezas foram quantificadas por GC-MS e alguns interferentes foram identificados. Foram selecionadas 126 amostras.

Diversos compostos já foram elencados na literatura como falso-positivos ou negativos. Para esse trabalho os seguintes fármacos foram utilizados como interferentes (nome comercial – Fornecedora): Amplictil – Sanofi; Neocopam – Neoquímica; Atropina – Allergan; Cloridrato de amitriptilina – Legrand; Cloridrato de clomipramina – Sandoz; Cloridrato de diltiazem – EMS; Lisador – Farmasa; Dorflex – Sanofi; Nimesulida – Eurofarma; Clavulin – GSK; Mytedon – Cristália. Além da classe dos fármacos, as substâncias padrão utilizadas como interferentes foram: Cloreto de sódio (Dinâmica P.A.-A.C.S. – 99,5%); Bicarbonato de sódio (Grupo química P.A.-A.C.S. – 99,7%); Carbonato de sódio anidro (Vetec P.A. – 99,5%); Sulfato de sódio anidro (Vetec P.A. – 99%); Tetramisol (Sigma Aldrich →99%); Cafeína (Sigma Aldrich); Benzocaína (Sigma Aldrich); Procaína (Sigma Aldrich – >97%); Lidocaína (Sigma Aldrich); Fenacetina (Sigma Aldrich – >98%); Estanozolol (caracterizado por RMN – 99%); Ketamina (padrão UNODC); Testosterona (caracterizado por FTIR e GCMS); Citrato de sódio (USB – 99,1%); Ácido Bórico (caracterizado por FTIR); Tetracaína (caracterizado por FTIR e CGMS); Metabissulfito de potássio (caracterizado por FTIR). Utilizou-se, também, leite em pó (Ninho – Nestlé).

Esses interferentes, todos de cor branca, foram consideradas para simular materiais encaminhados para análise pericial. Há registros no banco de dados do laboratório LQFF do IC/PCDF da análise de pós brancos encaminhados para análise no contexto de investigação de tráfico de drogas, nos quais não foi detectada cocaína e que apresentavam em sua composição substâncias como cloreto de sódio, bicarbonato de sódio e cafeína.

3.2 Procedimento de análise

Foram utilizados três reagentes para a realização do teste de Scott: solução aquosa de tiocianato de cobalto 2% (m/v) diluída 1:1 (v/v) em glicerina (Nuclear, Brasil) (reagente 1); solução aquosa de ácido clorídrico (Dinâmica, Brasil) 16% (v/v) (reagente 2) e clorofórmio (Êxodo Científica, Brasil) (reagente 3). O reagente 1 foi preparado a partir de 0,844 g de tiocianato de potássio (Dinâmica, Brasil) e 0,566 g de nitrato de cobalto (II) di-hidratado (Dinâmica, Brasil) em 25 mL de água Milli-Q® (Millipore, Brasil) e 25 mL de glicerina. Para a

realização do teste, foram adicionados 1 mL do reagente 1 e 200 μ L do reagente 10 mg da amostra suspeita em um tubo de vidro cilíndrico. Em seguida, foram adicionados 2 mL do reagente 3. A solução foi agitada por vortex antes e depois da adição do terceiro reagente. A camada orgânica foi, então, transferida para uma cubeta de vidro de 1 cm de caminho óptico, que, por sua vez, foi posicionada no protótipo para a captura da imagem.

3.2.1 Extração dos dados das imagens

As imagens foram adquiridas utilizando o smartphone Samsung S10 SM-G973F. A extensão de exportação das imagens foi em .jpg. Posteriormente, as fotos foram recortadas, utilizando o Software MatLab (Versão R2017b), na dimensão de 100pixels x 100pixels (região de interesse). Foram incluídas no modelo 173 imagens, sendo 126 positivas, 29 falso-positivas e 18 negativas.

A fim de melhorar os resultados, foi utilizado filtro digital *unsharp*. Além disso, um ajuste de contraste foi adicionado, usando a função *imadjust*. Ambos os filtros foram aplicados na rotina dentro do MatLab. Em seguida, o histograma de três modelos de classificação de cor foi extraído: RGB, HSI e Escala cinza. Os histogramas foram justapostos, resultando numa matriz de dados de dimensão 173x1792, onde cada linha representa uma amostra.

3.2.2 Tratamento estatístico dos dados

Todos os dados obtidos através da coleta das imagens foram organizados no Excel em ordem crescente, numeradas de 1 a 173 para manter o sigilo das amostras. Todos os procedimentos e análises serão realizadas pelo Software MatLab, utilizando a técnica PLS-DA. As 173 amostras foram subdivididas entre os conjuntos de treinamento e teste utilizando o algoritmo Kennard-Stone, nas proporções de 70% e 30%, respectivamente. Por último, utilizou-se o método de discriminação por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) de modo a relacionar os dados de imagens com a presença ou não de cocaína. Neste trabalho, o número ideal de variáveis latentes (LVs) foi selecionado de acordo com o menor valor de RMSECV obtido por meio da validação cruzada.

3.2.3 Acessório utilizado para aquisição das imagens através de *smartphone*

O acessório foi construído em madeira com dimensões próximas de 7,7cm x 6,5cm x 22,5cm (altura x largura x profundidade) e as laterais possuem espessura de 6mm. A parte interna do aparato foi pintada de preto fosco. Uma lâmpada de LED 3,5W da marca Luminatti foi utilizada como fonte de luz para iluminar a amostra através do difusor, posicionado entre a lâmpada e a amostra. O difusor é uma placa de acrílico branco com o intuito de homogeneizar o feixe de luz gerado pela lâmpada. Para o acessório possuir versatilidade em capturar imagens em diversos

tipos de vidrarias, o porta amostra foi produzido em impressora 3D, utilizando filamento de poliácido lático (PLA) na coloração preta e consegue acomodar cubeta quadrada, tubos de ensaio pequenos e microtubos Eppendorf. Ademais, a fim de englobar qualquer smartphone disponível no mercado, foi acoplado à estrutura, na parte frontal, um eixo XY com suporte para smartphone. As imagens foram capturadas utilizando a câmera do celular com o flash desligado e sem filtros de pré-tratamento. O foco automático do smartphone foi utilizado. A figura 5 mostra o protótipo em diferentes ângulos.

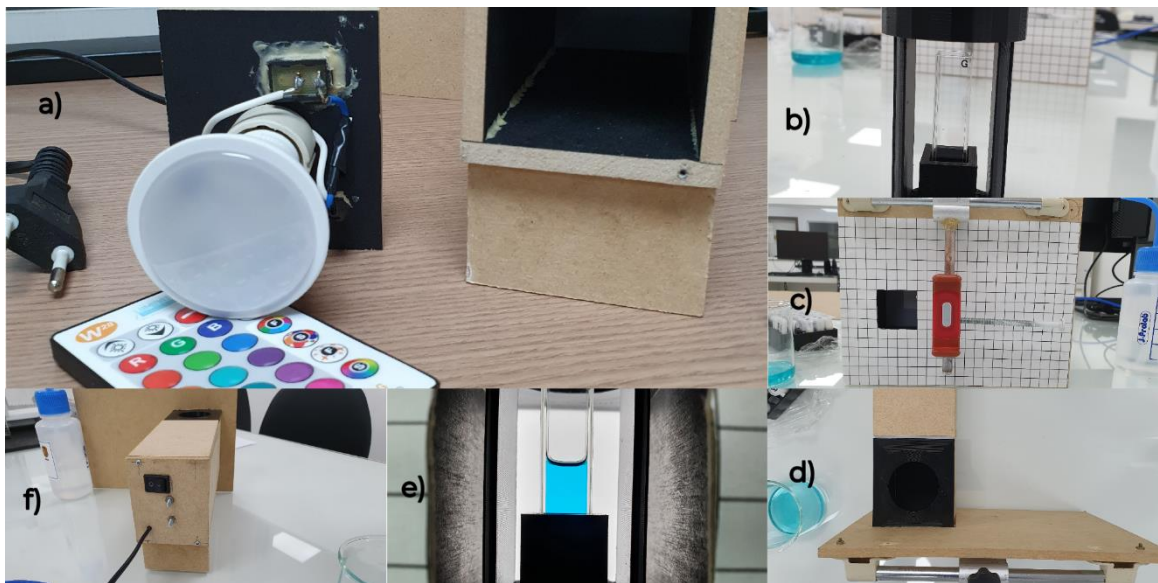


Figura 5. Acessório para aquisição das imagens em sua versão final. a) Parte traseira aberta, mostrando a fonte; b) Porta amostra com cubeta; c) Parte frontal com eixo XY e adaptador para smartphone; d) Parte superior de encaixe do porta amostra; e) Exemplo de foto capturada pelo smartphone; f) Parte traseira fechada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Desenvolvimento do acessório para aquisição das imagens

Uma etapa essencial para os resultados obtidos nesse trabalho foi a idealização e a materialização de uma maneira de aquisição das imagens da fase orgânica do teste de Scott (azul para positivo/falso-positivo e transparente para negativo/falso negativo). É necessária a aquisição de uma imagem da coloração do teste que seja homogênea, não possua sombras e nem reflexos da luz. De início, após uma longa revisão da literatura, adotou-se a utilização de scanner para a aquisição da imagem. Porém, como o material é um líquido, os resultados das imagens não foram satisfatórios pois o líquido espalha a luz do scanner e resulta em uma imagem com uma coloração não-homogênea. Dessa forma, decidiu-se mudar o meio de aquisição da imagem para dar prosseguimento no projeto. Foi escolhida, então, a utilização da câmera de um smartphone como meio de obtenção das imagens.

Além dos pré-requisitos elencados acima, que são desejáveis para uma análise correta, é preciso que se tenha uma sistematização na aquisição das fotos. Precisa-se, por exemplo, de um ambiente de luz controlada, pois se não houver, colorações das mesmas amostras podem ser capturadas com cores distintas. Ademais, também é necessário que a amostra sempre esteja no mesmo local em relação à luz controlada, evitando reflexos no líquido. E, por fim, deseja-se que vários smartphones sejam capazes de se adaptar a esse ambiente controlado e realizar a captura das imagens. O primeiro protótipo (Figura 6.a) pensado foi uma caixa de madeira espessa, pintada de preto na parte interior e com um orifício em cima para o posicionamento do smartphone. A luz utilizada foi uma fita de LED posicionada em todas as laterais das faces internas da caixa. Nesse ponto, a ideia era realizar o teste de Scott em uma placa de toque. Porém o que se observou foi que o teste de Scott realizado em gotas e sem agitação do meio não apresentou uma cor homogênea (figura 6.b). Além de que o posicionamento do smartphone não era fixo e o posicionamento da luz entre o celular e a amostra sempre resultava em reflexo no líquido.

Para o segundo protótipo (figura 6.c) o teste de Scott foi realizado num tubo de ensaio e a fase orgânica transferida para uma cubeta. Um aparato foi construído com papelão e cola de maneira que a luz ficasse atrás da cubeta, eliminando, assim, as sombras e reflexos. A fonte de luz foi construída com fita LED dentro de uma caixa de madeira e um plástico branco na frente para espalhamento da luz. Os resultados foram imagens quase homogêneas (figura 6.d). Por outro lado, esse protótipo foi idealizado apenas para um tipo de smartphone e apenas cubeta de 1cm x 1cm. Além disso, a fonte projetada não era a ideal, pois não proporcionava um espalhamento da

luz totalmente homogêneo. Todos esses resultados experimentais nos levaram a construção do terceiro e último protótipo.

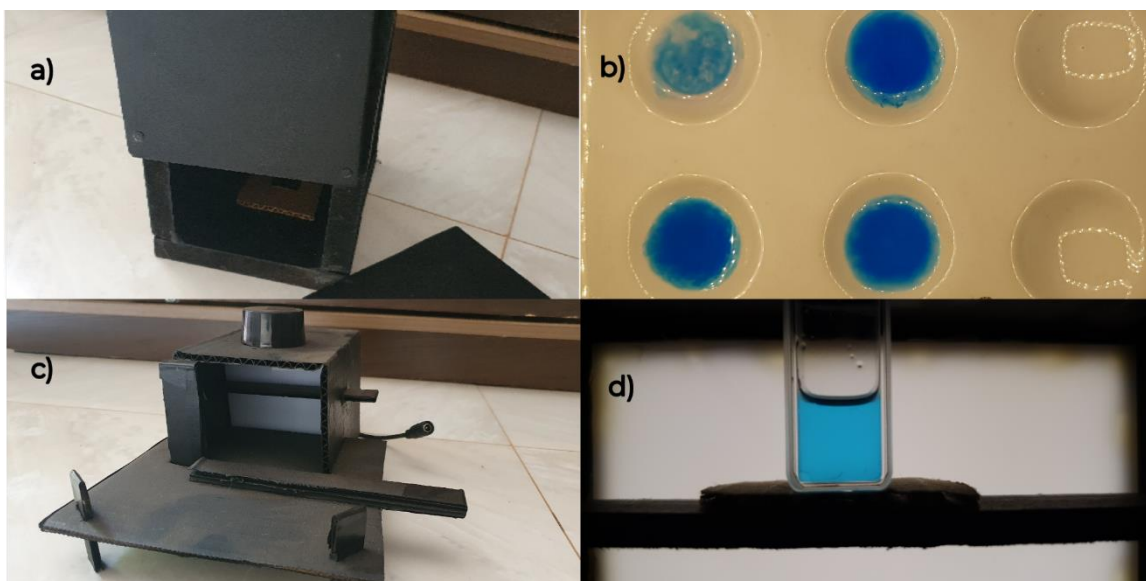


Figura 6. a) Foto frontal do protótipo 1; b) Imagem capturada pelo smartphone da placa de toque evidenciando os reflexos e não homogeneidade do teste sem agitação; c) Foto frontal do protótipo 1; d) Imagem capturada pelo smartphone utilizando o protótipo 2;

4.2 Levantamento das análises realizadas no Laboratório de Química e Física Forense (LQFF) do Instituto de Criminalística da Polícia Civil do Distrito Federal

O histórico do laboratório mostra que de aproximadamente 110 mil amostras de pó foram analisadas entre 2017 e o início de 2021, 3% eram de substâncias que resultaram em falso positivo, indicando a ausência de cocaína. Essa taxa equivale a 57,8 kg de sólido branco contendo outras substâncias. Foi constatado ainda que os falso positivos mais encontrados em apreensões no Distrito Federal, Brasil, são lidocaína, presente em 42,5% das amostras; cetamina, 15,6%; e tetracaína, 11,4%.

4.3 Análise descritiva das amostras pelo método de referência

Das amostras oriundas de apreensão analisadas no trabalho (amostras que contém cocaína), em quase metade (48%) foi detectada, por CG-MS, a presença de lidocaína e/ou levamisol (falso positivos). A pureza das amostras, para cocaína, variou de 3,41% até 98,5%.

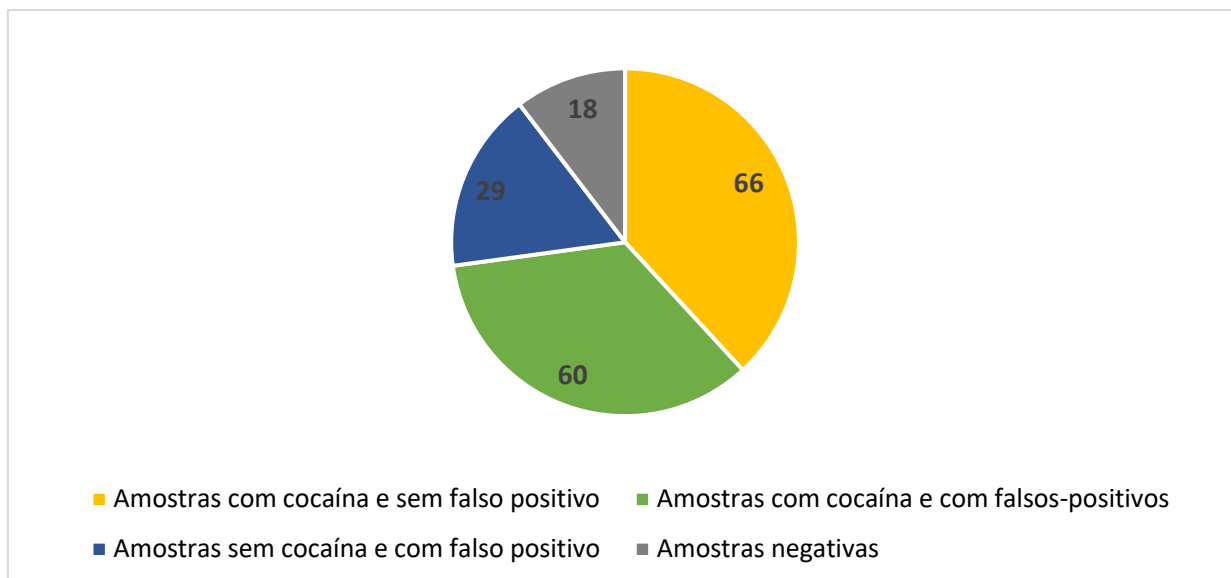


Figura 7. Descrição da ocorrência de lidocaína e/ou levamisol nas 173 amostras.

4.4 Resultado das análises de imagem obtidas a partir do teste de Scott

A Figura 8 apresenta 12 imagens fotográficas sem pré-processamento das regiões de interesse (ROI) de amostras contendo substâncias distintas submetidas ao teste de Scott. As regiões de interesse são recortes de 100x100pixels da fase orgânica do Teste de Scott, local onde gera a coloração que se quer analisar. Observa-se variações de cor da Figura 8 a) a d), sendo que em todas a cocaína estava presente (resultado positivo). As Figura 8 e) a l) correspondem a falso positivos ou misturas de falso positivos e, com exceção da Figura 8 j), se assemelham das tonalidades observadas para os resultados positivos. Esses exemplos ilustram a dificuldade de se diferenciar resultados positivos de falso positivos visualmente, sobretudo no contexto real em que são desconhecidas a concentração da cocaína e a possível presença de substâncias que também desenvolvam cor azul no teste.

Apesar de o Teste de Scott precisar obedecer às 3 etapas para concluir a possível presença de cocaína, nesse trabalho a análise foi feita somente utilizando a etapa final do teste, ou seja, a análise do azul formado na fase orgânica. Como descrito na literatura, a quantidade de cocaína e de falso-positivos são determinantes para que o Teste de Scott ocorra obedecendo todas as etapas. Em [9,10], por exemplo, tem-se que a quantidade de cocaína não deve ultrapassar 1mg. Na rotina de análise de apreensões, o teor de cocaína é sempre desconhecido e muitas vezes baixo, o que induz os peritos criminais a alíquotarem quantidades muitas vezes superiores a 1 mg de material para o teste de Scott, tentando evitar que a quantidade de cocaína presente fique abaixo do limite de detecção do método. Isso dificulta a utilização conjunta dos resultados das três etapas.



Figura 8. Imagens da fase orgânica do Teste de Scott selecionadas das fotos obtidas pelo desenvolvido para 12 amostras distintas.

O mecanismo reacional do teste de Scott para a formação do complexo de coloração azul não são, ainda hoje, bem estabelecidos na literatura, mas um estudo da última década aplicou *thin-layer chromatography* (TLC) e propôs que o produto formado trata-se de uma espécie Co(II) coordenada com um ligante isotiocianato, uma molécula bidentada de cocaína e 3 moléculas de água [32]. Nessa proposta, a cocaína atua como uma base de Lewis doando pares de elétrons não ligantes presentes nos grupos amino e carbonila. Em falso positivos como lidocaína, escopolamina, diltiazem, metadona e atropina são observados ambos os grupos doadores e em outros como levamisol, prometazina e tetramisol estão presentes o grupo amino e o enxofre que também possuem pares não ligantes. Por último, pequenas variações na cor azul desenvolvida a partir da cocaína e das substâncias falso positivas são esperadas em razão da diferença de influência desses ligantes sobre o desdobramento do campo cristalino do metal de transição (diferença energética entre orbitais d do cobalto), conforme prevê a teoria do campo cristalino. A magnitude desse desdobramento é mensurada experimentalmente por espectroscopia e corresponde à energia necessária para a transição eletrônica entre esses dois níveis [33]. A estrutura proposta é mostrada na figura 9.

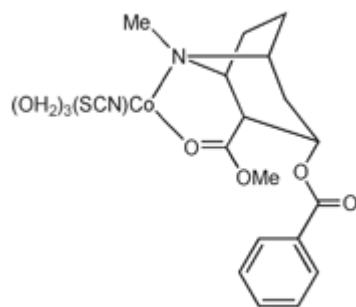


Figura 9. Estrutura proposta para o complexo formado do Teste de Scott. Retirado de: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/nj/c1nj20234k>

O comportamento espectral na região do UV-VIS, que se relaciona com a coloração observada nas imagens dos complexos de cor azul formados no teste também demonstram tal dificuldade discriminatória (Figura 10). Embora haja diferenças nas absorbâncias no máximo observado em torno de 630 nm entre cocaína e falsos positivos, esse não pode ser um parâmetro discriminatório diante do não conhecimento do teor esperado em uma amostra real de apreensão. Ou seja, numa suposta amostra que seja muito diluída para cocaína e contenha alguma substância falso positivo em abundância, o pico referente ao falso positivo pode se sobressaltar. Na região do UV, apesar de ocorrer uma maior diferenciação, a Lidocaína e Levamisol apresentam absorbâncias máximas em torno de 320 nm, mesma região da cocaína. Conceição et al. (2014) [10] obtiveram resultado compatível considerando cocaína e os falso positivos: lidocaína e prometazina. O espectro da cafeína confirma que não há formação de espécies absorventes nessas duas regiões por não ser um falso positivo.

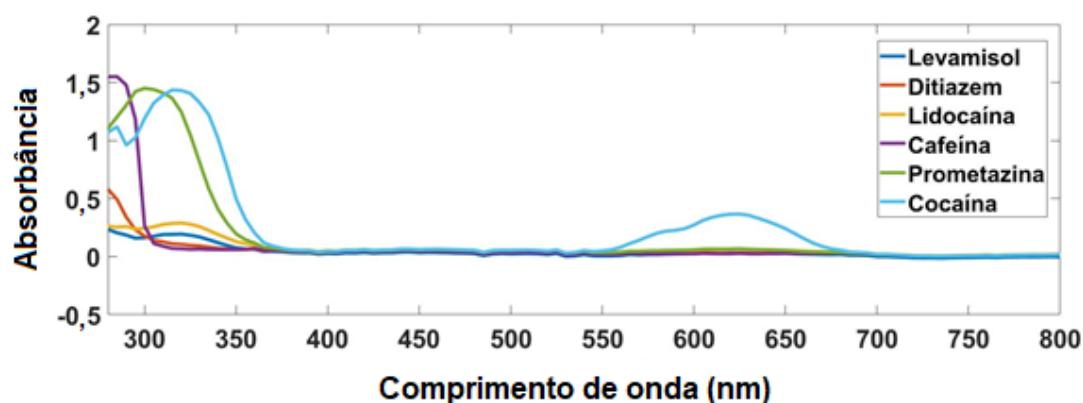


Figura 10. Espectros na região do UV-VIS das soluções obtidas no teste de Scott aplicado a substâncias padrão.

A figura 11 mostra o resumo das etapas desde a obtenção das imagens ao uso do método multivariado.

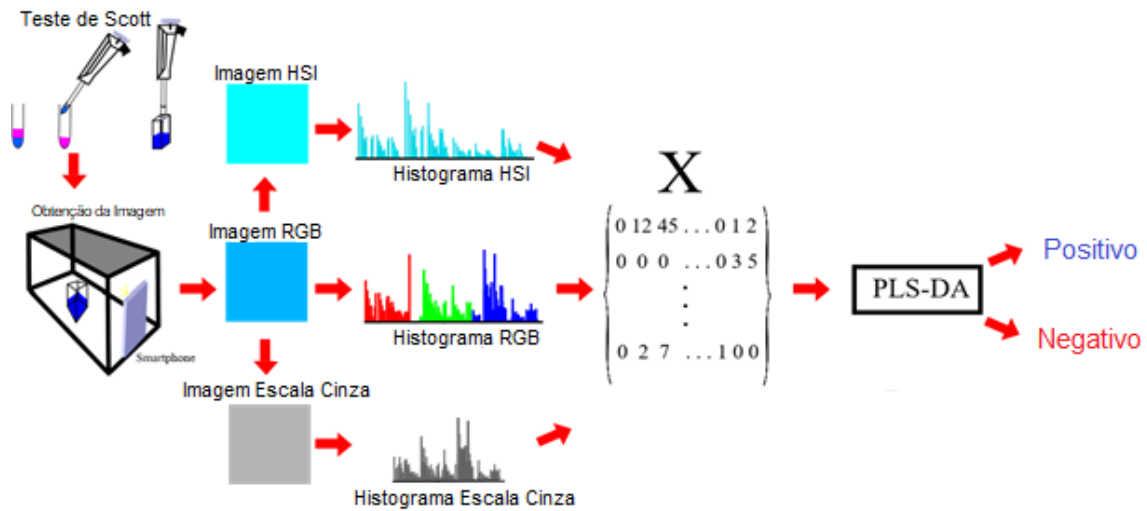


Figura 11. Etapas do processo de aquisição dos dados para aplicar no modelo PLS-DA.

Após a obtenção das imagens digitais e do recorte das regiões de interesse, utilizou-se o filtro digital *unsharp* com o intuito de reduzir o ruído das imagens. Além disso, realizou-se um ajuste de contraste das imagens utilizando a função *imadjust* do software Matlab. Em seguida, histogramas de frequência foram obtidos das componentes de cor: RGB, HSI e escala cinza, totalizando 7 conjuntos de dados que variam entre 0 e 255. Dessa forma, para cada imagem foi obtido um histograma que nos mostra a ocorrência de cada um desses 1792 valores de frequência ($256 \cdot 7$). Os histogramas foram organizados na forma de matriz onde cada linha corresponde a uma amostra e cada coluna corresponde a um índice de cor. Na figura 12, tem-se todos os histogramas de todas as amostras que possuem cocaína no modelo. Na figura 13, tem-se todos os histogramas de todas as amostras que não possuem cocaína, sejam elas negativos e/ou falso-positivos. Já na figura 14, pode-se observar a diferença entre a média dos histogramas que possuem cocaína e a média dos histogramas que não possuem cocaína. É interessante observar que possuem conjuntos de dados que variam muito entre as médias: o R (*Red*, que varia de 0-255 nas imagens), por exemplo, possui uma ocorrência expressiva em amostras que possuem cocaína. Além disso, as amostras de cocaína apresentaram um pico expressivo no conjunto do S (*Saturation*, próximo de 1270 nas imagens). Por outro lado, as amostras sem cocaína, em média, apresentaram um pico deslocado próximo de 1020, referente, também, ao conjunto S

(*Saturation*). Em outras palavras, pode-se afirmar que amostras que contém cocaína tendem a ter pouco vermelho na imagem e alta saturação (cores mais vívidas). Por outro lado, as imagens de falso positivos tendem a possuir baixa saturação, são imagens mais próximas do cinza.

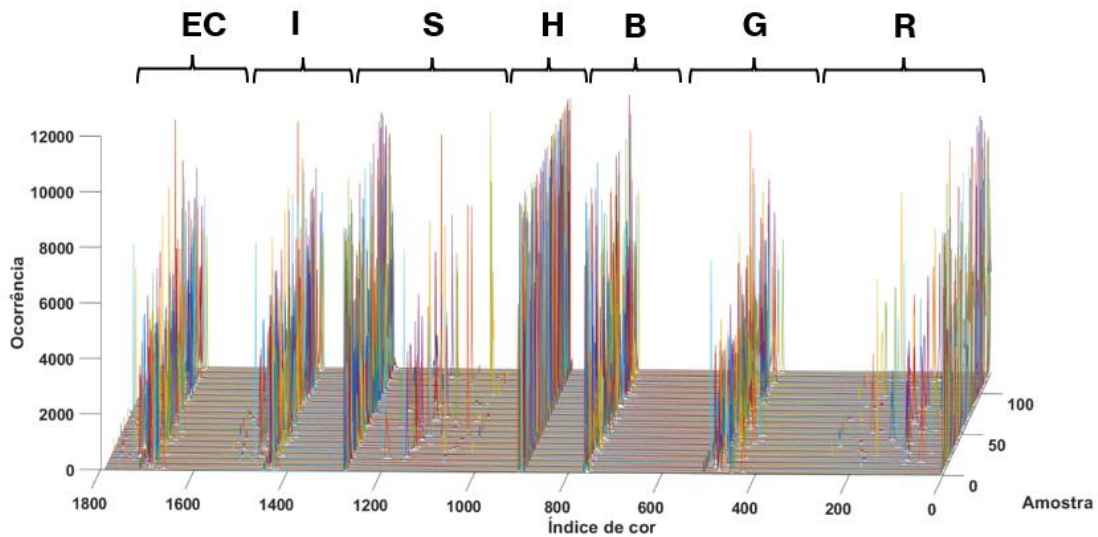


Figura 12. Histogramas R, G, B, H, S, I e Escala Cinza das 126 amostras que possuem cocaína.

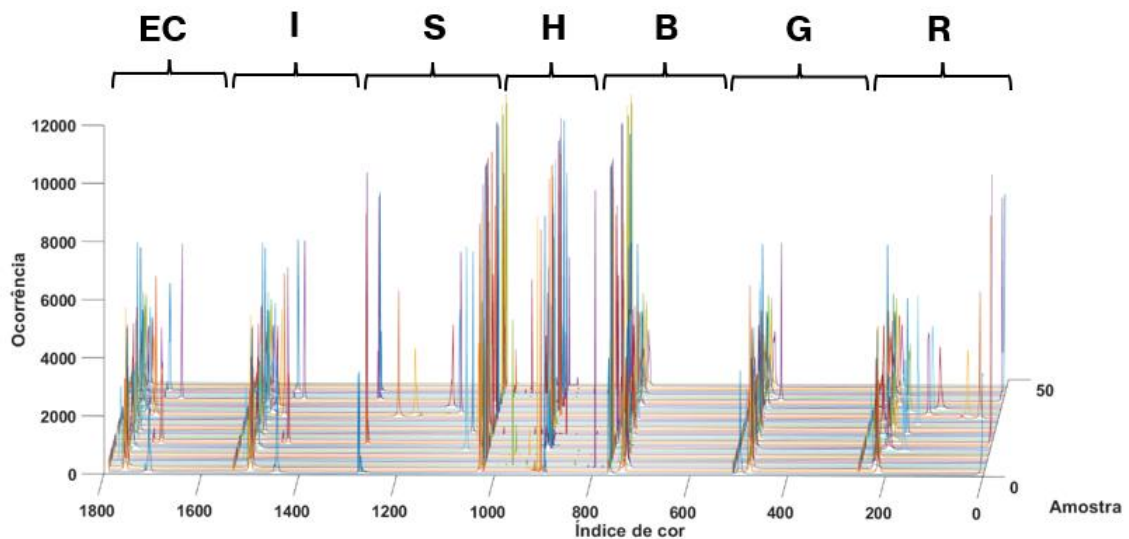


Figura 13. Histogramas R, G, B, H, S, I e Escala Cinza das 47 amostras que não possuem cocaína, ou seja, negativos e falso-positivos.

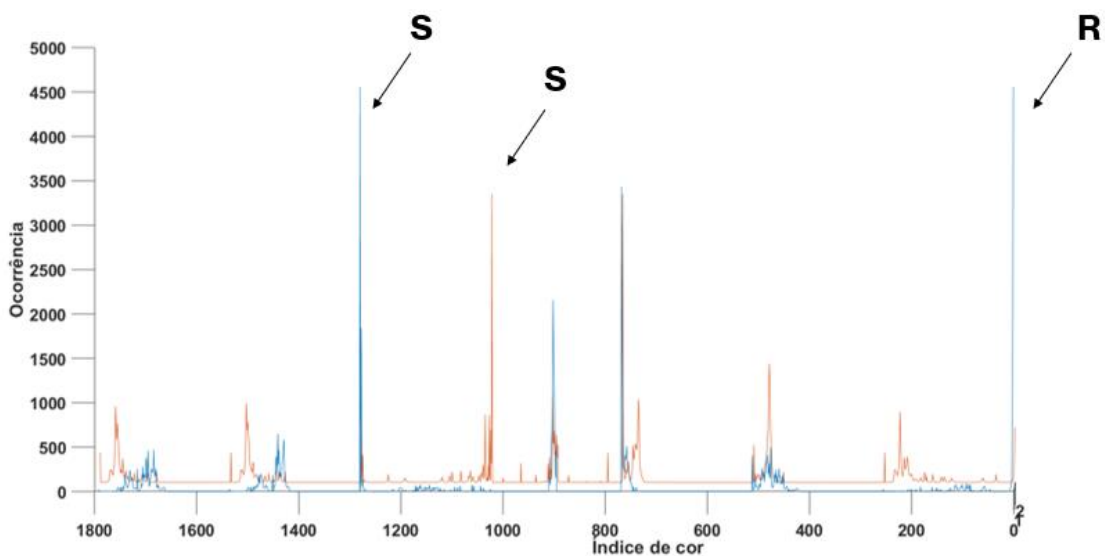


Figura 14. Comparação entre a média dos histogramas das amostras que possuem cocaína (linha azul) e a média dos histogramas que não possuem cocaína (linha laranja).

O modelo PLS-DA foi calculado utilizando somente o pré-processamento de dados centrados na média. O gráfico de RMSECV x variáveis latentes (VL) mostra que o mínimo para RMSECV é obtido com 4 VL, figura 15, sendo essa dimensionalidade escolhida para a construção do modelo. Na figura 16 pode-se observar que as classes cocaína ($y = 1$) e interferentes ($y = -1$) apresentam uma ótima separação, não sendo observados erros de discriminação em ambas as fases de treinamento e validação. Além disso, observa-se que as dispersões das amostras de treinamento e validação são aproximadamente as mesmas, o que sugere que não há sobreajuste nos modelos.

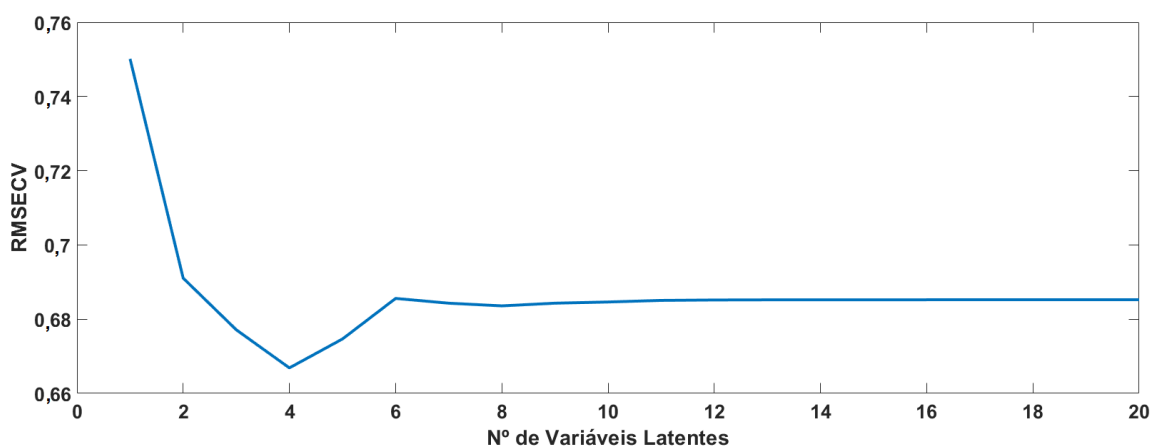


Figura 15. Variação dos valores de RMSECV versus o número de variáveis latentes (VLs) do modelo PLS-DA.

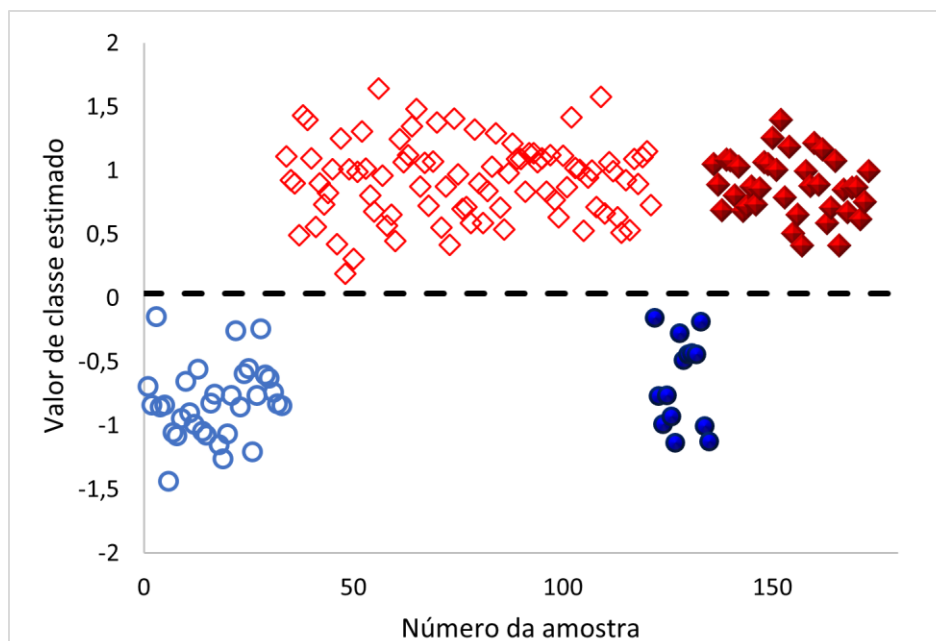


Figura 16. Distribuição dos valores de classe para as amostras de treinamento (símbolos vazios) e validação (símbolos cheios) para as classes de cocaína (vermelho) e interferentes (azul). (— —) Limite de discriminação.

A tabela 1 mostra a matriz de confusão para os conjuntos de calibração e teste. De acordo com essa tabela obteve-se, tanto para o conjunto de treinamento como para o conjunto de validação, uma taxa de acerto de 100%. Além disso, as figuras de mérito sensibilidade e especificidade foram iguais a 100%.

Tabela 1. Matriz de confusão obtida pelos resultados de discriminação do modelo PLS-DA.

Classe estimada	Classe correta			
	Conjunto de treinamento		Conjunto de teste	
	Positivo	Negativo	Positivo	Negativo
Positivo	88	0	38	0
Negativo	0	33	0	14

Os resultados deste estudo demonstram que há um incremento significativo da seletividade do teste de Scott quando associado à análise multivariada de imagem em contexto de apreensões reais de materiais com suspeita de conter cocaína. Tal alternativa metodológica contorna ou minimiza a ocorrência de resultados errôneos relacionados à presença de falso positivos, que podem se desdobrar em prisões inadequadas de pessoas investigadas no campo criminal.

5. CONCLUSÃO

A análise dos laudos de amostras de pó branco entre os anos de 2017 e início de 2021 mostrou que a ocorrência de erros falso-positivos ainda é um problema relevante na rotina forense. Ademais, a utilização do acessório construído para aquisição de imagens homogêneas, sem sombras e reflexos e de maneira sistematizada foi essencial para o andamento do trabalho. Além de conferir todos esses aspectos positivos às imagens, o acessório possui versatilidade para aplicação com diversos tipos de *smartphones* e o porta amostra comporta diferentes tipos de vidrarias para realização do teste (cubetas, tubos de ensaio ou tubos Eppendorf).

O método baseado em imagens digitais e análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) para diferenciação de amostras de cocaína de potenciais interferentes pelo Teste de Scott foi considerado promissor por ser simples, de baixo custo, portátil, por diminuir a subjetividade da análise visual em resultados limítrofes e por aumentar a seletividade do teste. O método proposto apresentou índice de acerto de 100% tanto para amostras do conjunto de treinamento quanto para as do conjunto teste. Ou seja, as taxas de falsos positivos e falsos negativos foram iguais a zero considerando o conjunto de amostras estudado.

Conclui-se que o teste de Scott pode ser assessorado por técnicas de análise multivariada de dados a fim de diminuir a ocorrência de falsos positivos na análise de apreensões de cocaína em laboratórios forenses. É importante destacar que o desempenho do modelo multivariado foi excelente mesmo considerando um conjunto extenso e diversificado de amostras reais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DARSIGNY C.; COUTURE, M. Leblanc; DESGAGNÉ-PENIX, I. Forensic Chemistry of Alkaloids: presumptive color test. **Austin Journal of Forensic Science and Criminology**, Estados Unidos, v. 5, n.1, 2018.
- [2] WORLD Drug Report 2020. **United Nations Office On Drugs And Crimes**, 2020. Disponível em: <<https://wdr.unodc.org/wdr2020/en/exsum.html>>. Acesso em: maio de 2021.
- [3] GLOBAL Seizures. **United Nations Office On Drugs And Crimes**, 2021. Disponível em: <<https://dataunodc.un.org/data/drugs/Global%20Seizures>>. Acesso em: maio de 2021.
- [4] HARPER, Lane; POWELL, Jeff; PILJ, Em M. An overview of forensic drug testin methods and their suitability for harm reduction point-of-care services. **Harm Reduction Journal**, Londres, v. 14, n. 52, 2017.
- [5] PHILP, Morgan; FU, Shanlin. A review of Chemical “spot” tests: a presumptive illicit drug identification technique. **Drug Testing and Analysis**, Estados Unidos, v. 10, p. 95-108, 2017.
- [6] MOFFAT, Anthony C.; OSSELTON, M. David; WIDDOP, Brian. **Clarke’s Analysis of Drugs and Poisons**. 4ª Edição. Londres: Pharmaceutical Press, 2011.
- [7] PASSAGLI, Marcos. **Toxicologia forense: teoria e prática**. 2ª Edição. Campinas: Millennium Editora, 2009.
- [8] SIEGRIST, M.; WIEGAND T.J. Cocaine. **Encyclopedia of Toxicology**. 3ª Edição. Países Baixos, p. 999-1002, 2014.
- [9] TSUMURA, Yukari; MITOME, Toshiaki; KIMOTO, Shigeru. False positives and false negatives with a cocaine-specific field test and modification of test protocol to reduce false decision. **Forensic Science International**, Países Baixos, v. 155, p. 158-164, 2005.
- [10] MARCELO, M. C. A.; MARIOTTI, K. C.; ORTIZ, R. S. *et al* (org.). Scott Test Evaluation by Multivariate Image Analysis in Cocaine Samples. **Microchemical Journal**, Países Baixos, v. 127, p. 87-93, 2016.
- [11] OGURI, Kazuta; WADA, Sachiko; ETO, Shuichi *et al* (org.). Specificity and Mechanism of the Color Reaction of Cocaine with Cobaltous Thiocyanate. **Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health**, Japão, v. 41, n. 4, p. 274-279, 1995.
- [12] CONCEIÇÃO, Vitor N.; SOUZA, Lindamara M.; MERLO, Bianca B. *et al* (org.). Estudo do teste de Scott via técnicas espectroscópicas: um método alternativo para diferenciar cloridrato de cocaína e seus adulterantes. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 9, p. 1538-1544, 2014.

- [13] MARANGONI, Sônia Regina; OLIVEIRA, Magda Lúcia Félix de. Fatores desencadeantes do uso de drogas de abuso em mulheres. **Texto & Contexto Enfermagem**, Santa Catarina, v. 22, p. 662-670, 2013.
- [14] NEVES, Elcione Alves Sorna; SEGATTO, Maria Luiza. Drogas lícitas e ilícitas: uma temática contemporânea. **Revista da Católica**, Uberlândia, v. 3, n. 5, 2011.
- [15] EFEITO das substâncias no Sistema Nervoso. **Senado Federal**, 2021. Disponível em: <<https://www.senado.gov.br/noticias/jornal/cidadania/drogas/not04.htm>>. Acesso em: maio de 2021.
- [16] TOOLE, Kaitlyn; PHILP, Morgan; KRAYEM, Nadine *et al* (org.). Color Tests for the Preliminary Identification of New Psychoactive Substances. **Methods in Molecular Biology**, Estados Unidos, v. 1810, 2018.
- [17] BAHLS, Flávia Campos; BAHLS, Saint-Clair. Cocaína: origens, passado e presente. **Interação em Psicologia**, Paraná, v. 6, p. 177-181, 2002.
- [18] AZEVEDO, Renata Cruz Soares. **Aids e usuários de cocaína: Um estudo sobre comportamentos de risco**. 2000. Tese (Doutorado) - Faculdade de Medicina, UNICAMP, Campinas, 2000.
- [19] OIYE, Érica Naomi; FIGUEIREDO, Natália Biziak de; OLIVEIRA, Marcelo Firmino de. Determinação de cocaína por eletrodos modificados. **Informativo CRQ-IV** [S.l: s.n.], 2010.
- [20] O'NEAL, Carol L.; CROUCH, Dennis J.; FATAH, Alim A. Validation of twelve chemical spot tests for the detection of drugs of abuse. **Forensic Science International**, Países Baixos, v. 109, p. 189-201, 2000.
- [21] HAFER, Kaitlin E.; BRETTELL, Thomas A. Presumptive Color Tests of Seized Drugs. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, Estados Unidos, 2018.
- [22] SCOTT, L. J. Specific Field Test For Cocaine. **Microgram**, Estados Unidos, v. 6, p. 179-181, 1973.
- [23] FASANELLO J.; HIGGINS, P. Modified Scott Test for Cocaine Base or Cocaine Hydrochloride. **Microgram Journal**, Estados Unidos, v. 19, p. 137-138, 1986.
- [24] FERREIRA, Márcia M. C.; ANTUNES, Alexandre M.; MELGO, Marisa S. *et al* (org.). Quimiometria I: **calibração** multivariada, um tutorial. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.
- [25] LEE, Loong Chuen; LIONG, Choong-Yeun; JEMAIN, Abdul Aziz. Partial Least Squares-Discriminant Analysis (PLS-DA) for Classification of high-dimensional (HD) data: a review of contemporary practice strategies and knowledge gaps. **Analyst**, Londres, v. 143, n. 15, p. 3526-3539, 2018.

- [26] RENCHER, Alvin C. **Methods of Multivariate Analysis**. 2ª Edição. Estados Unidos: Wiley–Blackwell, 2002.
- [27] CHEVALLIER, Sylvie; BERTRAND, Dominique; KOHLER, Achim *et al* (org.). Application of PLS-DA in multivariate image analysis. **Journal of Chemometrics**, Estados Unidos, v. 20, p. 221-229, 2006.
- [28] WOLD, Svante; SJOSTROM, Michael; ERIKSSON, Lennart. Pls-regression: a basic tool of chemometrics. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Países Baixos, v. 58, n. 2, p. 109–130, 2001.
- [29] BELSLEY, David A.; KUH, Edwin; WELSCH, Roy E. **Regression diagnostics: identifying influential data and sources of collinearity**. Estados Unidos: Wiley-Interscience, 2013.
- [30] BRERETON, Richard G.; LLOYD, Gavin R. Partial least squares discriminant analysis: taking the magic away. **Journal of Chemometrics**, Estados Unidos, v. 28, n. 4, p. 213–225, 2014.
- [31] BONVETTI JUNIOR, Waldemar. **Aprendizado nebuloso híbrido e incremental para classificar pixels por cores**. 2005. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- [32] HADDOUB Rose; FERRY, Daniel; MARSAL, Philippe *et al* (org.). Cobalt thiocyanate reagent revisited for cocaine identification on TLC. **New Journal of Chemistry**, Reino Unido, v. 35, n. 7, p. 1351-1354, 2011.
- [33] LEE, John D. **Concise Inorganic Chemistry**. 5ª Edição. Londres: Oxford University Press, 2008.
- [34] OGURI, Kazuta; WADA Sachiko, ETO Shuichi *et al* (org.). Specificity and Mechanism of the Color Reaction of Cocaine with Cobaltous Thiocyanate. **Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health**, Japão, v. 41, p. 274-279, 1995.