



Espectroscopia Vibracional Como Una Alternativa Para La Discriminación De Drogas Ilícitas Incautadas En La Ciudad De Cúcuta

Vibrational Spectroscopy as an Alternative for the Discrimination of Illicit Drugs Seized in the City of Cúcuta

Jose Manuel Mendez-Hernandez¹, Amanda Lucía Chaparro García², María Esther Rivera³

¹Ingeniero Químico, Estudiante de Maestría en Química, jomendez@fiscalia.gov.co, ORCID 0000-0002-2257-7543 Universidad de Pamplona, Pamplona, Colombia, km1 via Bucaramanga, Pamplona, Colombia.

²Química, M.Sc., Ph.D., achaparro@unipamplona.edu.co, ORCID 0000-0001-9728-0931, Universidad de Pamplona, km1 via Bucaramanga, Pamplona, Colombia.

³Lic. Matemáticas y Física, Ph.D., maes@unipamplona.edu.co, ORCID 0000-0002-1289-9776, Universidad de Pamplona, km1 via Bucaramanga, Pamplona, Colombia.

How to cite: J.M Mendez-Hernandez, A.L Chaparro-García, M.E. Rivera, “Espectroscopia Vibracional Como Una Alternativa Para La Discriminación De Drogas Ilícitas Incautadas En La Ciudad De Cúcuta”. *Respuestas*, vol. 25, no. S1, pp. 36-42, 2020

Received on August 30, 2019; Approved on November 7, 2019

ABSTRACT

Keywords:

FTIR, Cocaine, Base, Hydrochloride, DLA, Discriminant, Second Derivative.

The infrared spectroscopy with Fourier transform coupled to attenuated total reflectance (ATR-FTIR), is being used for the identification of illicit drugs, being an alternative to the method of Gas Chromatography with flame detector or selective mass detector. Additionally, the technique standardized by forensic laboratories for the analysis of seized drugs does not allow differentiation between the two forms of cocaine (base and hydrochloride) marketed. In this investigation, four hundred (400) samples seized in the city of Cúcuta during the period July 2017 to June 2018 were analyzed by the ATR-FTIR technique, performing SNV (Standard Normal Variate) and second spectrum-derived treatment for the discrimination between cocaine base and cocaine hydrochloride forms, in mixtures with phenacetin, caffeine, lidocaine, levamisole adulteration, as well as the presence of lactose and sodium bicarbonate as diluents. A linear discriminant analysis (LDA) model was implemented in order to differentiate the types of cocaine in more complex matrices or adulterants different from those included in the study. 100% of the samples were correctly discriminated and the methodology was validated in two spectrophotometers that were in different environmental conditions of different references.

RESUMEN

Palabras clave:

FTIR, Cocaína, Base, Clorhidrato, DLA, Discriminante, Segunda Derivada.

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier acoplada a reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), está siendo utilizada para la identificación de drogas ilícitas, siendo una alternativa al método de Cromatografía de Gases con detector de llama o de detector selectivo de masas. Adicionalmente, la técnica estandarizada por los laboratorios forenses para el análisis de drogas incautada, no permite diferenciar entre las dos formas de cocaína (base y clorhidrato) comercializadas. En esta investigación se analizaron cuatrocientas (400) muestras incautadas en la ciudad de Cúcuta durante el periodo julio de 2017 a junio de 2018 por la técnica de ATR-FTIR, realizando tratamiento de normalización SNV (Standard Normal Variate) y segunda derivada de los espectros para la discriminación entre las formas de cocaína base y cocaína clorhidrato, en mezclas con adulteración de fenacetina, cafeína, lidocaína, levamisol, al igual que presencia de lactosa y bicarbonato de sodio como diluyentes. Se implementó un modelo de análisis discriminante lineal (LDA) con el fin de diferenciar los tipos de cocaína en matrices más complejas o adulterantes diferentes a los incluidos en el estudio. El 100% de las muestras se discriminaron correctamente y la metodología fue validada en dos espectrofotómetros que se encontraban en condiciones ambientales diferentes de referencias distintas.

*Corresponding au-

E-mail ad-achaparro@unipamplona.edu.co Amanda Lucía Chaparro García



Peer review is the responsibility of the Universidad Francisco de Paula Santander.
This is an article under the license CC BY-ND

Introducción

La necesidad de buscar alternativas para el análisis de muestras en las diferentes disciplinas ha llevado al uso frecuente de la quimiometría [1], dicho de otra manera, la aplicación de modelos matemáticos a los resultados experimentales. Para el caso que se aborda, es la perfilación de drogas mediante la espectrometría infrarroja, la cual permite incluso hacer valoraciones a concentraciones bajas, siendo útil en la disciplina de la química forense [2]. Uno de los temas tratados por la química forense es la perfilación de la cocaína, ya que esta permite identificar rutas de narcotráfico o distribución a nivel local. La relevancia de la cocaína es debido a que corresponde a la segunda droga consumida en el mundo y en el último año registro cerca de 18 millones de consumidores [3] y en las personas actúa en los transportadores de neurotransmisores monoaminérgicos para bloquear la captación de las monoaminas, dopamina, serotonina y norepinefrina [4]. En Colombia, la cocaína proviene principalmente de tres variedades de plantas (*Erythroxylum novogranatense* variedad Novogranatense (también llamada Crespa), *Erythroxylum novogranatense* variedad Truxillense (también llamada pajarito) y *Erythroxylum coca* variedad Ipadu (también llamada dulce) [5] obteniendo un producto que puede variar desde la cocaína base (de color habano e insoluble en agua) hasta cocaína clorhidrato (de color blanco y soluble en agua) con una estructura química relacionada con la familia del tropano [6] (Figura 1).

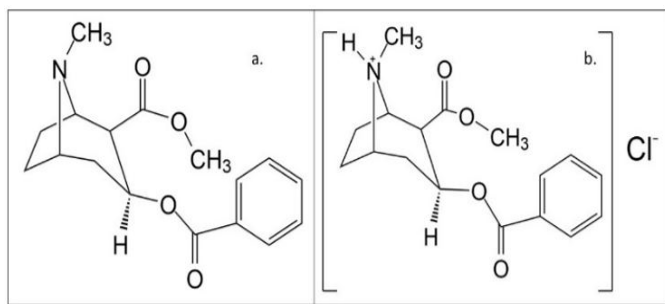


Figura 1. Estructura de la cocaína base (a) y cocaína clorhidrato (b) Fuente: Autor

La cocaína, dependiendo de su forma, en el comercio varía su precio, teniendo la cocaína base un costo del 37% del valor que se paga por la cocaína clorhidrato [7]. Esto fortalece el tráfico y uso ilícito, que ha llevado a ser incluida en la lista de sustancias controladas desde 1961 por las Naciones Unidas, requiriendo de técnicas para su identificación que van desde pruebas de color [8] hasta la implementación de técnicas instrumentales, tradicionalmente Cromatografía de Gases [9]. Estos requieren

de insumos químicos para el tratamiento de la muestra, la implementación de dichas tecnologías demanda una inversión económica y condiciones locativas mínimas. Por tal motivo, en el mundo se están explorando alternativas como la espectrometría infrarroja de transformada de Fourier acoplada a reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), que permiten un análisis de las muestras de forma rápida, económica y amigable con el ambiente. Dicha técnica ha experimentado un crecimiento en uso como alternativa para el estudio de la cocaína, facilitando la organización de perfiles químicos de las incautaciones realizadas en el mundo [10][11]. Al combinarse con quimiometría permite la valoración más rigurosa de los espectros y obtener información que a simple vista no es posible percibir.

Esta investigación propone una alternativa para la discriminación entre formas de presentación de cocaína base y cocaína clorhidrato en mezclas compuesta por un número determinado de adulterantes y diluyentes, mediante el uso de tratamiento de segunda derivada y/o el método quimiométrico de análisis discriminante lineal (DLA), validados con un conjunto de muestras incautadas en la ciudad de Cúcuta, eliminando el uso de reactivos, reduciendo el tiempo de preparación de muestras y resultados inmediatos.

Materiales y Metodos

Se recolectaron cuatrocientas (400) muestras de cocaína en el periodo julio de 2018 a junio de 2019, en las 10 comunas de la ciudad de Cúcuta y su área metropolitana (Figura 2). Se almacenaron bajo las condiciones ambientales del laboratorio de química de la Fiscalía General de la Nación (FGN) en Cúcuta, donde se les realizaron los estudios de rutina cumpliendo con cada uno de los parámetros establecidos por el laboratorio.

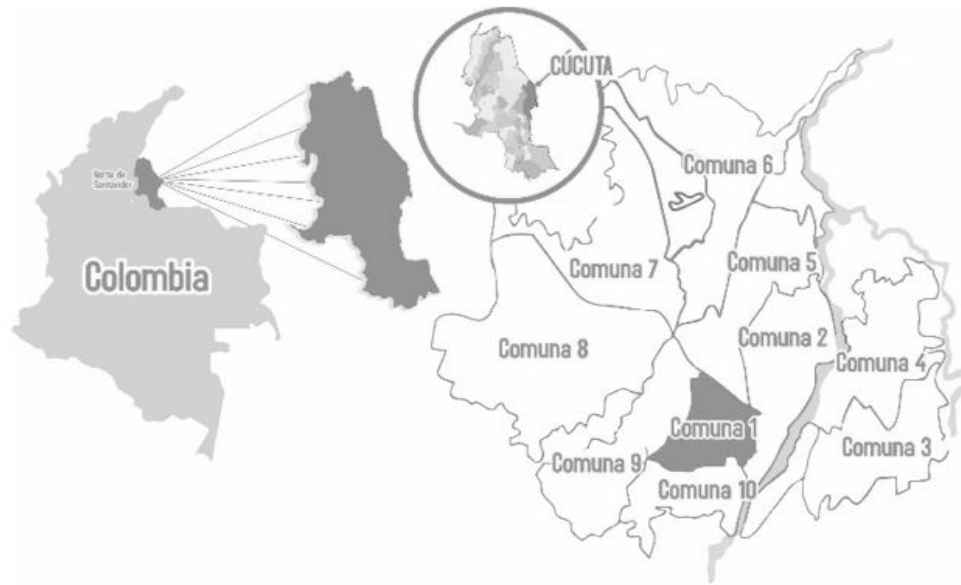


Figura 2. Lugar de muestreo. Fuente: Autor

Reactivos

Los reactivos utilizados fueron Cocaína Clorhidrato Lipomed Lote156.1B18.1, Cocaína Base Lote SIGMA Lote 026K1865, Fenacetina ALDRICH Lote WXBC5210V, Cafeína SIGMA – ALDRICH Lote BCBV8010, Lidocaína SIGMA Lote MKCD6808, Levamisol SIGMA – ALDRICH Lote BCBR4973, Tetracosano (estándar interno) MERCK Lote S5346789 545, Lactosa anhidra SIGMA ALDRICH Lote LRAB2931, Bicarbonato de Sodio PanReac Lote 0001260339, Etanol MERCK Lote K49329183732.

Métodos de análisis instrumentales

Se utilizó el método acreditado por la Fiscalía General de la Nación-Colombia para la identificación de cocaína, en un equipo Shimadzu QP-2010 Ultra como método de referencia. En el procedimiento se pesó 1 mg de muestra (sustancia incautada) en un vial, se adicionó 1 ml de etanol (solvente) y se inyectó 0,2µl de la solución al GC/MS y se aplicó el método de análisis cualitativo. Las condiciones del método se indican en la tabla 1.

Equipo	Shimadzu Modelo QP2010 Ultra
Gas de arrastre	Helio 1,5 ml/min
Columna	DB 5 MS de 30 m
Temperatura	Horno 180°C mantener por 1 min Rampla 15°C/min hasta 230°C mantener por 5 min Rampla 30°C/min hasta 310°C mantener por 4 min Puerto de Inyección 280°C Fuente de Iones 250°C Temperatura de Interface 312°
Inyección	Modo Split, Volumen 0,2 µl
Split	1/39
Modo Adquisición	SCAN (30uma a 450 uma)

Fuente: Fiscalía General de la Nación - Colombia

Tabla I. Parámetros para análisis cualitativo por GC/MS

Previo homogenización de las muestras, se realizó estudio por espectroscopia infrarroja (ATR-FTIR), en equipo Shimadzu IRAffinity-1 con accesorio ATR MIRacle10 con cristal Diamante / Zn / Se, bajo las condiciones expuestas en la tabla 2. Los resultados obtenidos se reprodujeron en el equipo IRPrestige-21 del laboratorio de biocalorimetría de la Universidad de Pamplona.

Equipo	IRAffinity-1	IRPrestige-21.
Accesorio	ATR	ATR
Medida	Absorbancia	Absorbancia
Apodización	Happ-Genzel	Happ-Genzel
Numero de Scan	40	40
Resolución	4	4
Rango	4000 – 600 cm ⁻¹	4000 - 600 cm ⁻¹
Entidad	Fiscalía General de la Nación	Universidad de Pamplona

Fuente: Autor

Tabla II. Parámetros para análisis por espectrofotometría infrarrojo

Análisis Quimiométrico

A los espectros infrarrojos se les aplicó tratamiento de corrección de línea base, normalización SNV y segunda derivada utilizando el programa UNSCRAMBLER X Versión 10.5.1, seguidamente se realizó el análisis discriminante lineal.

Resultados y Análisis

Los materiales de referencia y las muestras incautadas fueron analizados por GC/MS para la identificación de la presencia de cocaína. Se obtuvo cromatograma evidenciando la separación de las sustancias presentes en las muestras (Figura 3), especialmente el analito de interés de la presente investigación “la Cocaína”, mostrando igual tiempo de retención (7,2 minutos) para las dos presentaciones base o clorhidrato.

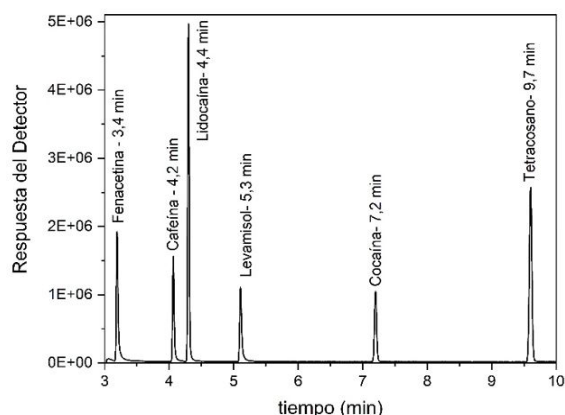


Figura 3. GC-MS de materiales de referencia por el método cualitativo. Fuente: Autor.

La Cromatografía de gases con detector selectivo de masas no permite la diferenciación entre cocaína base y cocaína clorhidrato, lo cual no presenta repercusiones en el ejercicio de la acción penal. Sin embargo, esta información puede ser utilizada con finalidades de generar política criminal definiendo que tipo de cocaína se trafica o distribuye en las calles [12], o generar política en salud pública al definir sus efectos derivados de los patrones de consumo (la cocaína base se fuma, la cocaína clorhidrato se inhala o debido a su solubilidad en agua se puede consumir vía intravenosa).

La diferenciación se realizó por la técnica de espectroscopia infrarroja, y en la tabla 3 se indican las diferencias por los numero de onda [13] [14] y especialmente en la región de 3200 a 2200 cm^{-1} en donde la vibración del enlace N-H de cocaína clorhidrato marca una

significativa diferencia con la vibración C-H de la cocaína base (Figura 4 y 5).

SUSTANCIA	NUMERO DE ONDA (cm^{-1})	ASIGNACION
Cocaína Base	726	C-H
	1040	C-O y C-N
	1110	C-O y C-N
	1280	C-O y C-N
	1453	C=C Anillo aromático
	1710	C=O
	1740	C=O
	2945	C-H, sp^3 y sp^2
Cocaína Clorhidrato	736	C-H fuera del plano
	1030	C-O y C-N
	1270	C-O y C-N
	1489	C=C Anillo aromático
	1713	C=O
	1732	C=O
	2540	N-H

Fuente: Autor

Tabla III. Posiciones de las principales bandas de vibración de los espectros IR en las diferentes formas de la cocaína.

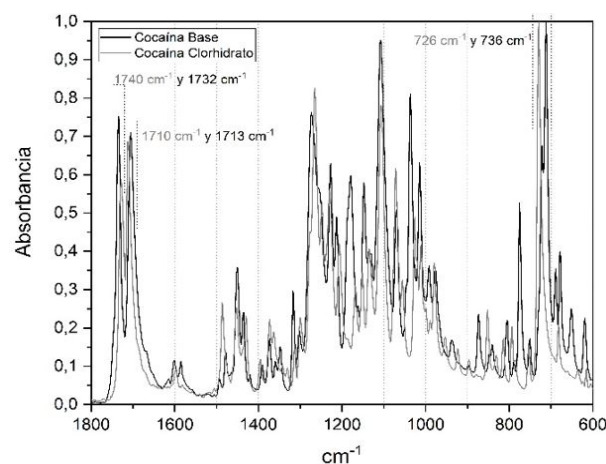


Figura 4. Espectro infrarrojo de Cocaína Clorhidrato y Cocaína Base de 1800 cm^{-1} a 600 cm^{-1} . Fuente: Autor

En la figura 4, se indican los numero de onda para las dos formas de cocaína, donde la cocaína base se caracteriza por la longitud de onda de mayor intensidad a 726 cm^{-1} correspondiente a la vibración C-H y para la cocaína clorhidrato a 736 cm^{-1} correspondiente a la vibración C-H. En la figura 5, la mayor diferencia radica en la vibración N-H de la cocaína clorhidrato a 2540 cm^{-1} y una vibración C-H de gran intensidad de la cocaína base a 2945 cm^{-1} .

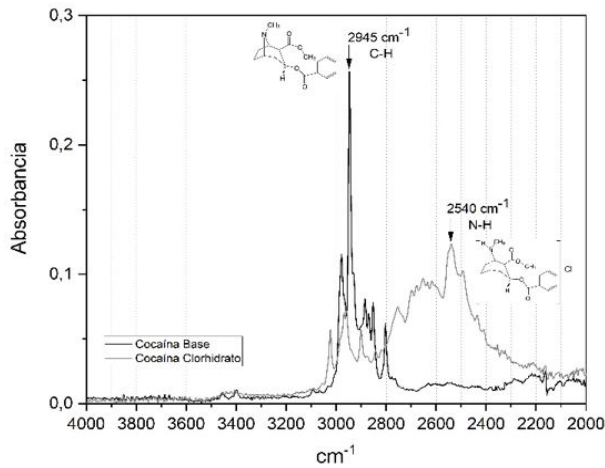


Figura 5. Espectro infrarrojo de Cocaína Clorhidrato y Cocaína Base de 4000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} . Fuente: Autor

Debido a que la cocaína se encuentra adulterada [4], se estudiaron materiales de referencia de adulterantes más comunes de acuerdo a la literatura y a los resultados de GC/MS, encontrando que no es posible identificar a simple vista la presencia o ausencia de cocaína en espectros infrarrojos, sin tratamiento alguno, cuando está presente en matrices compuestas por adulterantes y/o diluyentes. Por tal razón, los espectros infrarrojos se normalizaron utilizando SNV (Standard Normal Variate) y se aplicó tratamiento de segunda derivada [15] identificando y diferenciando las diferentes formas de cocaína cuando se encuentre en mezcla adulteradas, en un mismo espectro tomado directamente a la muestra sin ningún método de purificación como se muestra en la figura 6, donde el número de onda 731 cm^{-1} corresponde a cocaína clorhidrato y 775 cm^{-1} para cocaína base en segunda derivada, siendo señales que no presentan superposición con ninguna de las sustancias adicionadas.

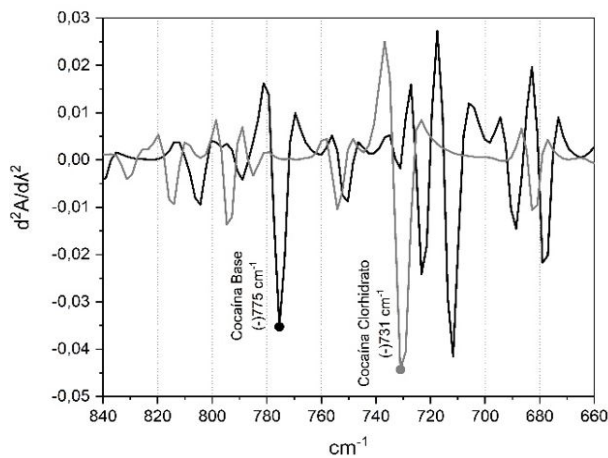


Figura 6. Espectro infrarrojo en segunda derivada para la cocaína base y cocaína clorhidrato. Fuente: Autor

Una vez definido el número de onda para identificar las dos formas de cocaína, y con los espectros tratados de las muestras incautadas se estableció el porcentaje de participación en el mercado local de tráfico de cocaína, donde la cocaína base se encontró en el 70% de las incautaciones y el 30% correspondió a cocaína clorhidrato (Figura 7).

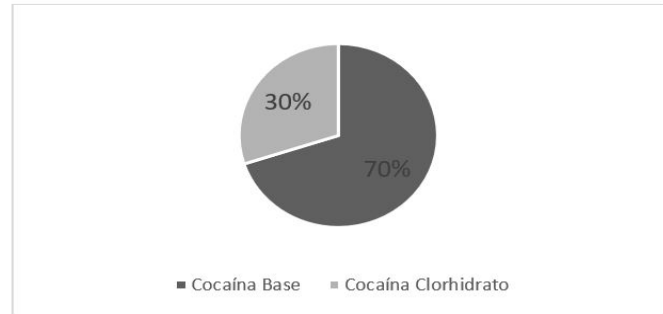


Figura 7. Porcentaje de participación en el mercado de tráfico de estupefacientes de las dos formas de cocaína. Fuente: Autor

Debido a la necesidad de diferenciar entre la presencia de cocaína clorhidrato y cocaína base se desarrolló un modelo por Análisis Discriminante Lineal (DLA por sus siglas en ingles) en el software The Unscrambler X 10.5.1 utilizando material de referencia y validando el método con las muestras incautadas, obteniendo el resultado de la figura 8.

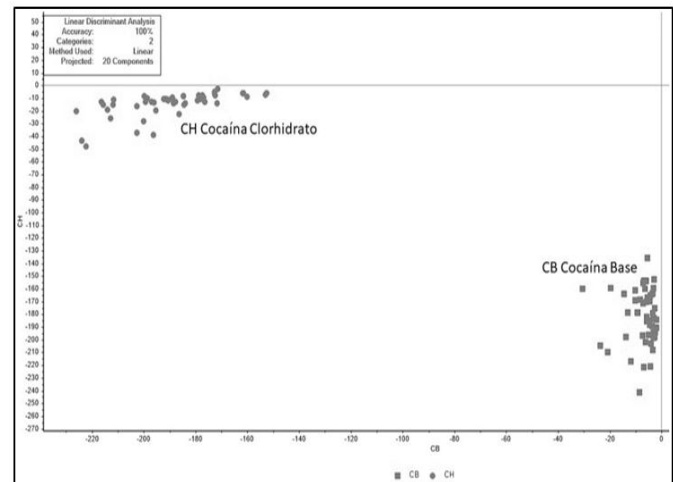


Figura 8. Análisis discriminante lineal de las 400 muestras incautadas. Fuente: Autor

La totalidad de las muestras fueron correctamente separadas, convirtiéndose en un método que facilita la discriminación de las formas de cocaína, inclusive en matrices más complejas, aumentando el número de posibles adulterantes que acompañen la preparación, lo cual se corroboró con lo encontrado por Monfreda y otros, utilizaron

LDA para discriminar la presencia de cocaína clorhidrato y cocaína base en 70 muestras analizadas por ATR-FTIR, encontrando que los resultados pueden estar influenciados por la presencia de adulterantes [10]. En este trabajo la discriminación se realizó correctamente, sin que influyera el número o tipo de adulterante.

Los análisis realizados, tanto para para la discriminación de cocaína por segunda derivada y análisis discriminante lineal se valido en el espectrofotómetro de la Universidad de Pamplona, con 40 muestras tomadas al azar, donde se obtuvieron los mismos resultados.

Conclusiones

El tratamiento de espectros infrarrojos en segunda derivada permite la identificación de las formas de cocaína en mezclas con presencia de adulterantes.

El análisis discriminante lineal es una alternativa para la discriminación eficaz de las formas de cocaína en presencia de mezclas complejas de adulterantes.

Se discriminó la presencia de Cocaína Base o Cocaína Clorhidrato, encontrándose que el 70% de las muestras incautadas correspondieron a Cocaína Base y el 30% correspondieron a Cocaína Clorhidrato.

En la validación del método se obtuvieron resultados reproducibles en otro equipo ATR-FTIR bajos las mismas condiciones instrumentales mediante el análisis de 40 muestras tomadas al azar.

Agradecimientos

Al Laboratorio de Biocalorimetría de la Universidad de Pamplona por el acceso a los equipos instrumentales.

A la Fiscalía General de la Nación, por el suministro de insumo, uso de los equipos instrumentales y acceso a las muestras incautadas.

Referencias

- [1] N. Kumar, A. Bansal, G.S. Sarma, R.K. Rawal, Chemometrics tools used in analytical chemistry: An overview, *Talanta*. 123 (2014) 186–199. doi:10.1016/j.talanta.2014.02.003.
- [2] M. Bovens, B. Ahrens, I. Alberink, A. Nordgaard, T. Salonen, S. Huhtala, Chemometrics in forensic chemistry — Part I : Implications to the forensic work flow, *Forensic Sci. Int.* 301 (2019) 82–90. doi:10.1016/j.forsciint.2019.05.030.
- [3] UNODC, Executive summary — Conclusions and policy implications, in: *World Drug Rep.* 2018, Vienna, 2018: pp. 1–31. doi:10.18356/a1062695-en.
- [4] O. Kudlacek, T. Hofmaier, A. Luf, F.P. Mayer, T. Stockner, C. Nagy, M. Holy, M. Freissmuth, R. Schmid, H.H. Sitte, F.P. Mayer, R. Schmid, M. Freissmuth, C. Nagy, O. Kudlacek, T. Hofmaier, Cocaine adulteration, *J. Chem. Neuroanat.* 83–84 (2017) 75–81. doi:10.1016/j.jchemneu.2017.06.001.
- [5] J.F. Casale, J.R. Mallette, L.M. Jones, Chemosystematic identification of fifteen new cocaine-bearing *Erythroxylum* cultigens grown in Colombia for illicit cocaine production, *Forensic Sci. Int.* 237 (2014) 30–39. doi:10.1016/j.forsciint.2014.01.012.
- [6] P. Fagan, M. Tatarkovic, P. Bour, Cocaine Hydrochloride Structure in Solution Revealed by Three Chiroptical Methods, *Chemphyschem.* 18 (2017) 2258–2265. doi:10.1002/cphc.201700452.
- [7] Oficina de las Naciones Unidas contra la Droga y el Delito UNODC, Monitoreo de territorios afectados por cultivos ilícitos 2018, Bogotá:UNODC-SIMCI, 2019. https://www.unodc.org/documents/colombia/2019/Agosto/Informe_de_Monitoreo_de_Territorios_Afectador_por_Cultivos_Illicitos_en_Colombia_2018_.pdf.

- [8] V.N. Conceicao, L. Souza, B. Merlo, ESTUDO DO TESTE DE SCOTT VIA TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS: UM MÉTODO ALTERNATIVO PARA DIFERENCIAR CLORIDRATO DE COCAÍNA E SEUS ADULTERANTES, *Quim. Nova.* 37 (2014) 1538–1544.
- [9] T.S. Grobério, J.J. Zacca, É.D. Botelho, M. Talhavini, J.W.B. Braga, Discrimination and quantification of cocaine and adulterants in seized drug samples by infrared spectroscopy and PLSR, *Forensic Sci. Int.* 257 (2015) 297–306. doi:10.1016/j.forsciint.2015.09.012.
- [10] M. Monfreda, F. Varani, F. Cattaruzza, S. Ciabrone, A. Proposito, Fast profiling of cocaine seizures by FTIR spectroscopy and GC-MS analysis of minor alkaloids and residual solvents, *Sci. Justice.* 55 (2015) 456–466. doi:10.1016/j.scijus.2015.06.002.
- [11] J. Broseus, S. Huhtala, P. Esseiva, First systematic chemical profiling of cocaine police seizures in Finland in the framework of an intelligence-led approach, *Forensic Sci. Int.* 251 (2015) 87–94. doi:10.1016/j.forsciint.2015.03.026.
- [12] M. Morelato, A. Beavis, M. Tahtouh, O. Ribaux, P. Kirkbride, C. Roux, The use of forensic case data in intelligence-led policing: The example of drug profiling, *Forensic Sci. Int.* 226 (2013) 1–9. doi:10.1016/j.forsciint.2013.01.003.
- [13] C.A.F.O. Penido, M.T.T. Pacheco, R.A. Zângaro, L. Silveira, R. Zangaro, L. Silveira, Identification of different forms of cocaine and substances used in adulteration using near-infrared raman spectroscopy and infrared absorption spectroscopy, *J. Forensic Sci.* 60 (2015) 171–178. doi:10.1111/1556-4029.12666.
- [14] N.V.S.S. Rodrigues, E.M. Cardoso, M.V.O.O. Andrade, C.L. Donnici, M.M. Sena, Analysis of seized cocaine samples by using chemometric methods and FTIR spectroscopy, *J. Braz. Chem. Soc.* 24 (2013) 507–517. doi:10.5935/0103-5053.20130066.
- [15] S.T. Hassib, G.S. Hassan, A.A. El-Zaher, M.A. Fouad, E.A. Taha, Quantitative analysis of anti-inflammatory drugs using FTIR-ATR spectrometry, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 186 (2017) 59–65. doi:10.1016/j.saa.2017.06.002.