

COMPARACIÓN ENTRE DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRACCIÓN PARA LA RECUPERACIÓN DE COCAÍNA PREVIAMENTE INCORPORADA A UNA MATRIZ SÓLIDA

ANGÉLICA CRISTINA MOLINA NARANJO*

Recibido: 6 de Mayo de 2007
Aprobado: 29 de Julio de 2007

RESUMEN

La “cocaína negra” es una nueva modalidad de camuflaje de la cocaína que evade todos los controles de seguridad ya que no es detectada por los perros antinarcoóticos y no arroja resultados positivos en las pruebas químicas. Por tal razón es interesante investigar sobre técnicas de detección de la “coca negra” y además de extracción del alcaloide puro. En el siguiente escrito se comparan los métodos de extracción clásicos tales como extracción continua líquido-líquido utilizando Soxhlet con métodos más modernos como la extracción con fluidos supercríticos, siendo este último poco investigado para este alcaloide. El objetivo general es realizar un estudio preliminar para determinar cuál es el mejor método de extracción de cocaína la cual se encuentra camuflada en una matriz sólida, con el fin de contribuir a la generación de protocolos empleados por diferentes organismos estatales en la detección y control de drogas de abuso.

Palabras clave: EFS, “cocaína negra”, camuflaje, métodos de extracción.

COMPARISON BETWEEN DIFFERENT EXTRACTION METHODS FOR THE RECOVERY OF COCAINE PREVIOUSLY INCORPORATED IN A SOLID MATRIX

ABSTRACT

“Black cocaine” is a new camouflage modality of cocaine that evades all security controls since it is not detected by the antinarcotics dogs and it does not show positive results in chemical tests. Therefore, it is interesting to research detection techniques of “black cocaine”,

* Investigadora Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de química, Laboratorio de Extracción con Fluidos Supercríticos. Correo electrónico: acmolinan@unal.edu.co

as well as the extraction of the pure alkaloid. The following text compares the classic extraction methods such as continuous liquid-liquid extraction using Soxhlet with more modern methods like the supercritical fluid extraction, being the latter scarcely researched for this type of alkaloid. The general mission is to carry out a preliminary study in order to determine the best method for cocaine extraction, which is camouflaged in a solid matrix, all with the purpose of contributing to the construction of protocols used by different state organisms in the detection and control of abused drugs.

Key words: SFE, “black cocaine”, masking, extraction methods.

1. INTRODUCCIÓN

La cocaína es un alcaloide pirrolidínico (comprende los alcaloides del tropano) que como la gran mayoría de alcaloides tiene carácter básico, contiene un nitrógeno heterocíclico, es extraído de una planta superior y presenta una actividad farmacológica muy marcada. Los procedimientos utilizados para la extracción de los alcaloides se basan en la solubilidad y en la presencia del N en la molécula. La cocaína contiene una amina terciaria que hace que la base del alcaloide sea soluble en solventes orgánicos tales como cloroformo, éter etílico y etanol; y que forme sales solubles en agua con ácidos minerales como por ejemplo el HCl al 5 % [2]. La estructura del alcaloide es:

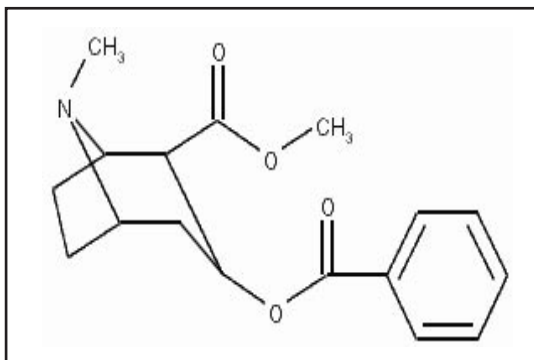


Figura 1. “Estructura de la cocaína”.

Una nueva modalidad de camuflaje químico ha sido utilizada por los narcotraficantes, mezclando homogéneamente el alcaloide con otras sustancias que permiten evadir los controles aeroportuarios. Los primeros casos se estudiaron en laboratorios especializados en Alemania, quienes denominaron a este tipo de droga “cocaína negra” pero su nombre técnico es cocaína antinarcopruueba.



Figura 2. “Fotografía de la cocaína negra”.

Esta nueva forma de camuflaje implica un nuevo reto para los químicos ya que encubre el olor de la droga en cualquier sistema de envase o transporte y el resultado producido por los reactivos químicos utilizados por las autoridades para la identificación preliminar de la droga es negativo. Un análisis químico detallado realizado por las autoridades alemanas determinó que la sustancia decomisada contenía 40% cocaína, y una mezcla homogénea de tiocianato de cobalto (o de potasio) y cloruro férrico.

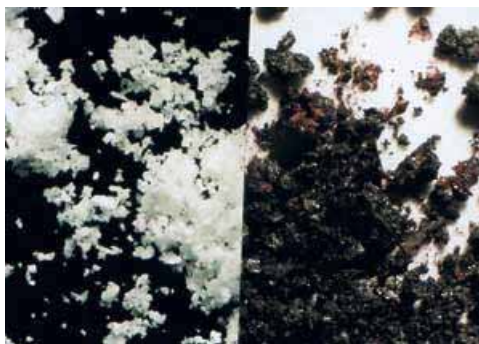


Figura 3. “Cristales de cocaína”.

Las autoridades para identificar la cocaína trabajan con los reactivos Mather's y Scott que contienen tiocianato de cobalto el cual al interactuar con la cocaína forman un precipitado de las sales de color azul turquesa. Pero en el caso de la "cocaína negra", puede decirse que la prueba utilizada para la detección preliminar de la cocaína no da resultados debido al proceso utilizado para camuflar la droga, ya que utiliza uno de los compuestos químicos necesarios para preparar los mismos reactivos con los que ésta se identifica.

Los métodos que se usan para recuperar el alcaloide puro son:

1. Disolver la cocaína clorhidrato en agua.
2. Adicionar hidróxido de amonio para precipitar la cocaína en forma de base.
3. Adicionar ácido etilendiamintetraacético (EDTA) para acomplejar el hierro y mantenerlo disuelto de tal manera que no cambie el color del alcaloide precipitado.
4. La solución alcalina puede separarse mediante filtración.
5. La purificación de la cocaína se hace disolviéndola en solventes orgánicos tales como acetona, éter o cloroformo; y debido a su volatilidad, se evaporan y se recuperan los cristales de cocaína.

Normalmente se recurre a la extracción de la cocaína por métodos clásicos tales como extracción líquido-líquido continua usando Soxhlet, discontinua por percolación (lixiviación) o maceración. Pero pocos estudios hechos recientemente a partir de hojas de coca han demostrado que la extracción con fluidos supercríticos arroja buenos resultados. La extracción con fluidos supercríticos (EFS) es una técnica alternativa que extracción sólido-líquido que tiene varias ventajas sobre otros métodos como lo son menor tiempo de extracción, menor cantidad de solvente y reducción de la temperatura de trabajo. Sin embargo, la alta inversión requerida para el montaje del equipo así como los pocos datos ingenieriles y termodinámicos, reportados sobre el tema han impedido el empleo masivo de ésta técnica de extracción. La EFS de compuestos polares no ha sido muy estudiada debido a la baja polaridad del CO₂ supercrítico. Para estos casos se hace necesaria la adición de modificadores para incrementar la polaridad del fluido supercrítico. La optimización de las condiciones de extracción generalmente se hace variando uno de los parámetros y manteniendo el resto constantes. [1]

El poder solvatante de un fluido supercrítico radica en la alta densidad que presenta (similar a la de los líquidos), ya que la densidad determina la intensidad de las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de solvente y las de soluto. La baja viscosidad y la alta difusibilidad que presentan estos fluidos permiten que la transferencia de masa sea rápida y con gran capacidad, requisitos básicos de una buena extracción. Además debido a la nula tensión superficial, ellos pueden penetrar a través de pequeños poros del material a extraer. Como consecuencia de lo anterior, los fluidos supercríticos poseen un poder de solvente similar al de los líquidos con características de transferencia de masa propias de los gases.

Debido a que el dióxido de carbono es inerte, químicamente estable, no es tóxico ni inflamable, es económico y de fácil consecución; este es el fluido más empleado en estos procesos de extracción. Las propiedades críticas del dióxido de carbono son $T_c = 30.85\text{ }^\circ\text{C}$ y $P_c = 1070.9\text{ psi}$ [3].

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 *Materiales*

La muestra es una matriz sólida conformada por 40 % del alcaloide cocaína, 30 % de cloruro férrico, FeCl_3 y 30 % de tiocianato de potasio, KSCN ; la cual fue suministrada por el DAS como objeto de estudio.

CO_2 fue usado para la extracción con fluidos supercríticos.

2.2 *Extracción con fluidos supercríticos*

El volumen de la cámara de extracción fue de 5 mL, la bomba usada... el calentamiento se controló mediante una...

2.3 *Análisis por GC-FID*

Fue realizado en un equipo...

2.4 *Análisis CG-EM*

Fue llevado a cabo en un cromatógrafo...

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 *Análisis cualitativos preliminares*

Para determinar el procedimiento experimental a seguir primero se hacen unos ensayos cualitativos en tubos de ensayo basados en las propiedades de los componentes de la muestra y en las de los productos formados al mezclarlos también. Como la cocaína en la muestra se encuentra como clorhidrato, es muy soluble en agua y poco soluble en solventes orgánicos. Además el tiocianato férrico formado es prácticamente insoluble en cloroformo. Teniendo en cuenta también que las sales de hierro que se forman al adicionar los aniones fosfato y carbonato son insolubles, se procede a disolver una pequeña cantidad de la muestra en tres solventes diferentes (agua, etanol y cloroformo) y luego con cada uno se adicionaron amoníaco, fosfatos y carbonatos. Ver Anexo I.

3.2 *Extracción por Soxhlet*

Para realizar la extracción por Soxhlet se disuelve la muestra en etanol, se centrifuga para descartar el precipitado amarillo de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y luego se adiciona CO_3^{2-} para formar la sal de hierro insoluble, después se centrifuga y a la solución resultante se le realiza una extracción exhaustiva con etanol utilizando Soxhlet por aproximadamente 24 horas. Por último se evapora el etanol y se sacan los cristales del alcaloide.

3.2 *Extracción con fluidos supercríticos*

Para la extracción de la cocaína utilizando este método se tienen en cuenta los siguientes parámetros experimentales que fueron reportados como las condiciones óptimas después de varios ensayos con hojas de coca:

Masa: 100 mg

Presión: 19.4 Mpa = 2815.2 psi

T = 70 °C

Tiempo = 7.5 minutos

Flujo = 2 mL/min

11.33 % de modificador polar en CO_2

29 % de agua en metanol

0.60 % cocaína encontrado

0.61 % cocaína reportada

Como la muestra bajo estudio es de diferente naturaleza, se optimizan los parámetros cambiando una de las variables y dejando las demás constantes.

El factor que más influye sobre la extracción es el porcentaje de modificador polar en CO₂ y la cantidad de agua en metanol.

3.3 Identificación de la cocaína

Una vez obtenidos los extractos por los métodos anteriores, para identificar la cocaína se utiliza la espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases CG-EM.

El cromatograma esperado debe tener el pico de la cocaína eluyendo aproximadamente a 9.5 min:

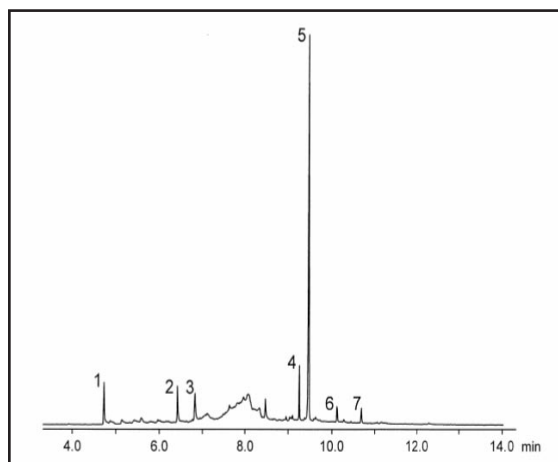


Figura 4. “Cromatograma de los alcaloides mayoritarios presentes en *E. coca* var. *coca*.”

Donde los picos: 1 = higrina, 2 = ecgonidina metil éster, 3 = ecgonina metil éster, 4 = metadona (patrón interno), 5 = cocaína, 6 = *cis*-cinamoilcocaína y 7 = *trans*-cinamoilcocaína. Entre 7.4 – 8.4 min se encuentran algunos ácidos grasos que no interfieren.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Análisis cualitativos preliminares

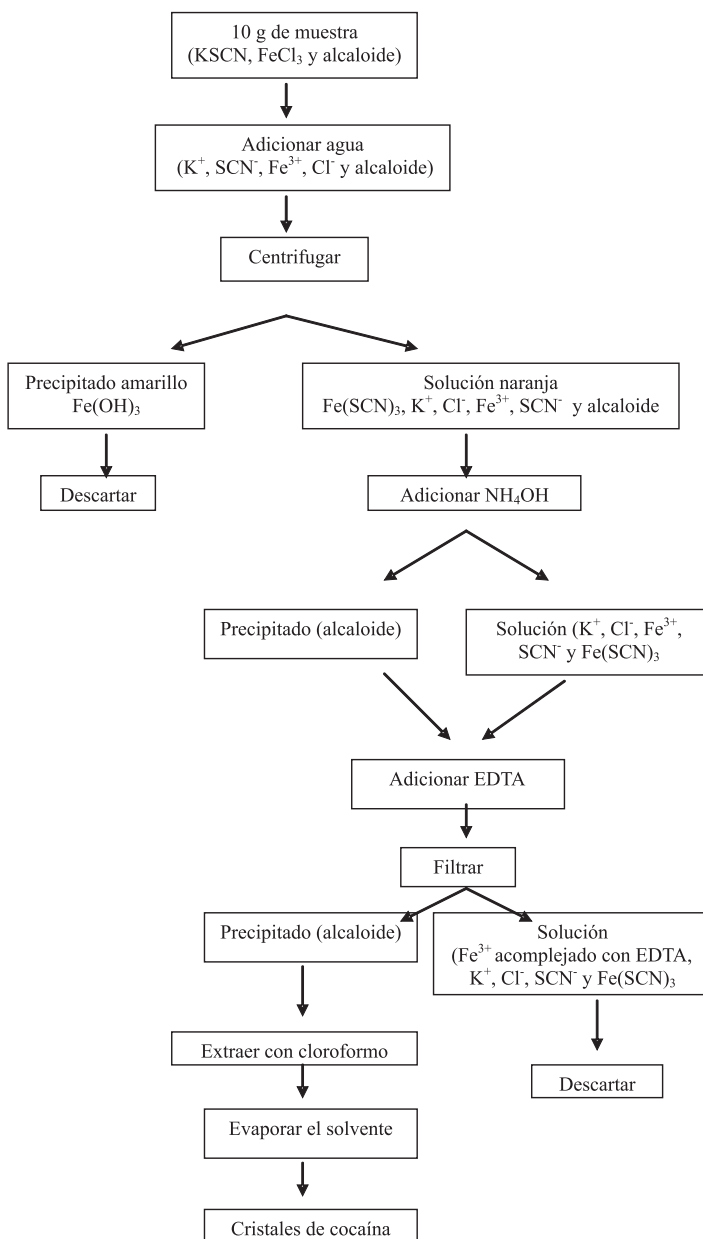
Los resultados obtenidos de estos ensayos se resumen en la siguiente tabla:

Solvente	NH₄OH	PO₄³⁻	CO₃²⁻
Cloroformo	Precipitado naranja	Precipitado naranja	Precipitado naranja
Etanol	Flóculo naranja	Solución blancuzca	Precipitado naranja
Agua	Precipitado amarillo oscuro	Solución amarilla clara	Flóculo naranja

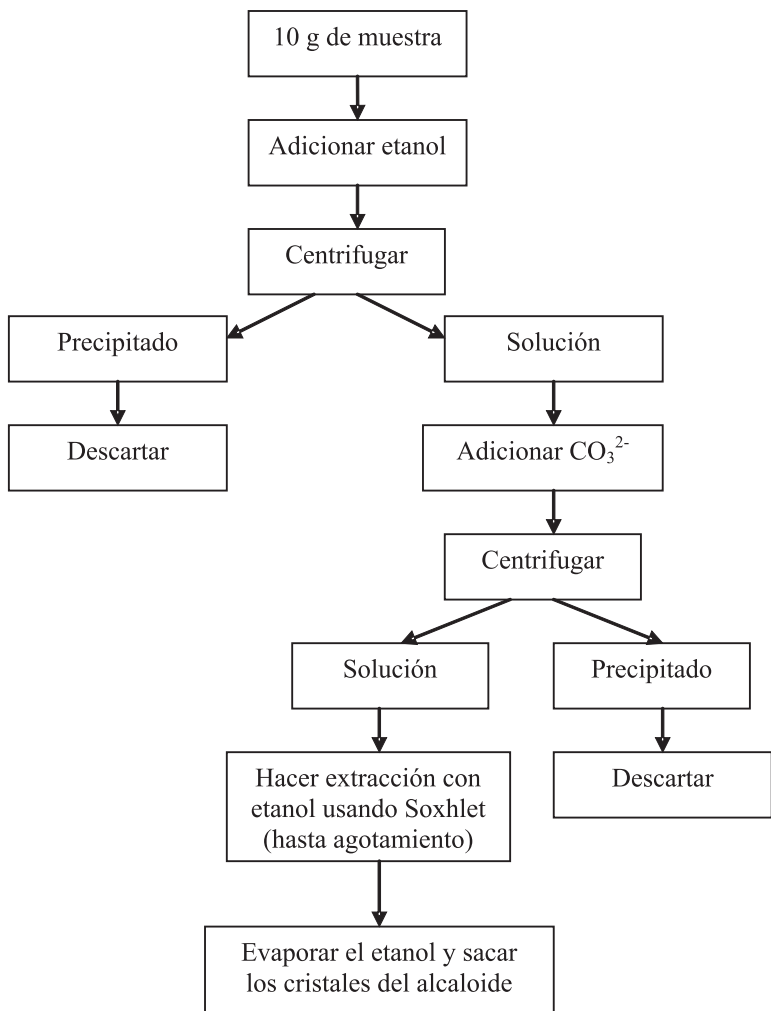
Tabla N° 1. “Resultados de los análisis preliminares”.

De lo anterior se puede concluir que lo mejor es disolver primero la muestra en agua, luego centrifugar para separar el hidróxido de hierro (precipitado amarillo) formado, luego adicionar amoníaco para precipitar el alcaloide en forma de base; después adicionar EDTA para mantener acomplejado el hierro en solución y luego hacer una separación por filtración. Una vez separado el alcaloide en el sólido se extrae con cloroformo, se evapora y se obtienen los cristales de cocaína pura.

Anexo I. Diagrama de flujo del procedimiento experimental



Anexo II. Diagrama de flujo de la extracción por Soxhlet



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Anne Brachet, Philippe Christen, Jean-Yves Gauvrit, Rémi Longeray, Pierre Lantéri, Jean-Luc Veuthey. *J. Biochem. Biophys. Methods* 43 (2000) 353-366. “Experimental design in supercritical fluid extraction of cocaine from coca leaves”.
- [2] Sanabria Galindo Antonio. “Análisis fitoquímico preliminar”. Universidad Nacional de Colombia, Departamento de farmacia, Bogotá, 1983, pp. 12-27.
- [3] “Química e industria”. Publicación de la sociedad colombiana de ciencias químicas. Vol 22, N° 1, enero-junio. 2001, pp. 20-23.
- G. Gros Eduardo, B. Pomilio Alicia, M. Selder Alicia y Burton Gerardo. “Introducción al estudio de los productos naturales”. Universidad de Buenos Aires, Argentina, 1985. Cap. 9.
- Domínguez Xorge Alejandro. “Métodos de investigación fitoquímica”. Ed. Limusa, México, 1979. Cap. 15.
- Almanza C. Claudia P., Barragán M. Yaneth C. “Extracción, separación y caracterización de los alcaloides contenidos en la especie *B. sanguinea* del altiplano cundiboyacense”, Departamento de farmacia, Bogotá, 1989, pp. 6-45.
- Memorias. “III encuentro de técnicos operativos y operarios calificados al servicio de la Universidad Nacional de Colombia”. Mayo 20 de 2002, Bogotá, pp 49-63.
- García Martha Luz, Betancourt Darío. “Narcotráfico e historia de la mafia colombiana”.
- <http://www.dialogo-americas.com/julsep99/frames/artical.htm> - 10k - 23 de Junio de 2006.