

Cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV-Vis na detecção da Cocaína

DOI: 10.5281/zenodo.13118030

Julia Iasy Gomes Rodrigues ^{a*}

Cocaine is one of the most widely consumed drugs in the world and its use is often linked to chemical dependency and even overdose. The consumption of this substance has been growing gradually and, consequently, so has its trafficking. In Brazil, the Federal Police perform an important service in detecting this drug in order to combat its illegal trade. However, the most used method, the Scott test, is uncertain in its results and only serves as a screening method. Therefore, high-performance liquid chromatography with UV-Vis detector is an excellent option to complement the identification of cocaine.

A Cocaína é uma das drogas mais consumidas no mundo e seu uso muitas vezes está relacionado à dependência química e até mesmo à overdose. O consumo dessa substância vem crescendo gradativamente e, consequentemente, seu tráfico também. No Brasil, a Polícia Federal executa um importante serviço na detecção dessa droga a fim de combater seu comércio ilegal. Porém, o método mais comumente utilizado, denominado teste de Scott, apresenta incerteza em seus resultados, servindo apenas como triagem. Dessa forma, a cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV-Vis é uma excelente opção para complementar a identificação da Cocaína.

^aUniversidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

*E-mail: juliaiasy@gmail.com

Palavras-chave: Cromatografia líquida; Cocaína; detecção de drogas.

Aceito em 10 de junho de 2024,

Aprovado em 16 de julho de 2024,

Publicado em 31 de julho de 2024.

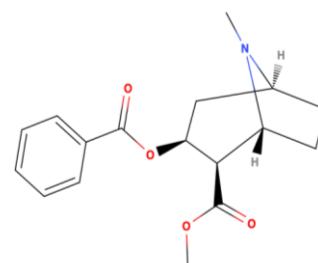
Introdução

De acordo com a *United Nations Office on Drugs and Crime* (UNODC), a oferta mundial de Cocaína aumentou significativamente na última década.⁷ Paralelo a isso, a demanda pela droga também cresceu devido aos seus efeitos extremamente prazerosos, tais como como euforia e estimulação geral, o que causa riscos à saúde pública derivados dos elevados números de dependência, violência e até mesmo óbitos. Em razão desses fatores, a polícia está cada vez mais ativa na busca e detecção dessa droga.¹¹

A Cocaína é um poderoso estimulante proveniente da planta *Erythroxylaceae coca*, que possui entre 0,5% a 2,0% da substância. Sua popularidade vem desde os povos Andinos, que consumiam a folha da coca para variados fins como fome e rituais religiosos.¹² Em países da América Latina, em regiões de elevadas altitudes, é legalmente permitida a administração in natura das folhas de coca (principalmente por mastigação), devido ao seu efeito analgésico que ajuda no controle de sintomas de mal-estar (dores de cabeça e fadiga). Esse efeito ocorre devido ao comportamento da folha no corpo humano, que afeta diretamente o sistema nervoso central, bloqueando a condução de impulsos nervosos e, consequentemente, desacelerando o fluxo de íons de sódio durante a despolarização.⁸

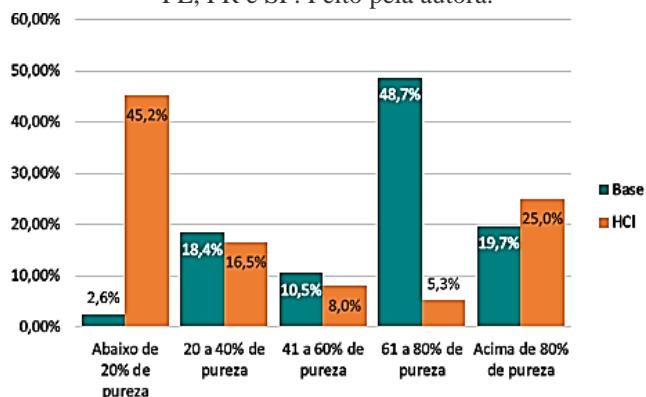
O isolamento da Cocaína, ou metilbenzoilecgonina, foi feito pelo químico Alemão Albert Niemann, em 1859. A substância, de fórmula $C_{17}H_{21}NO_4$, é um alcaloide tropâno, ou seja, possui anel heterocíclico com o átomo de Nitrogênio, além de ser levemente alcalina e constitui um éster. Ela pode ser consumida de duas formas, a primeira é em forma de sal, que é o cloridrato da Cocaína e a segunda é a base-livre, ou seja, é a forma não protonada da droga, obtida pela remoção do componente ácido do sal de cloridrato. Essa base- livre é denominada popularmente de Crack por seu som ao aquecer, devido à presença do cloreto de sódio, impureza surgida no processo de conversão da cocaína (cloridrato de cocaína), obtido pela dissolução do pó em água e pela adição de agentes alcalinizantes como hidróxido de sódio ou bicarbonato de sódio.⁹

Figura 1. Estrutura Química da cocaína. Feita pela autora com uso do software MolView®.

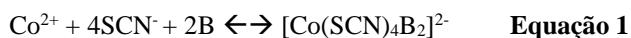


Os problemas relacionados à saúde pública por abuso dessa substância ilícita estão relacionados ao aumento da produção, da demanda, do tráfico e do consumo observado na última década. A detecção da droga torna-se dificultada, pois raramente a substância é encontrada em sua forma pura visto que, traficantes adicionam diluentes e adulterantes, que possuem propriedades químicas semelhantes às da Cocaína, podendo causar efeitos toxicológicos parecidos no organismo.¹¹ Diluentes comuns e de baixo custo são o amido de milho, bicarbonato e açúcares que proporcionam o aumento no volume. Já os adulterantes, como a lidocaína e a cafeína, têm poder de potencializar seu efeito estimulante.²

Gráfico 1. Distribuição por tipo de droga nas capitais de MT, PE, PR e SP. Feito pela autora.²



O teste Scott é um método analítico colorímetro frequentemente usado pela Polícia Federal Brasileira na detecção de drogas ilícitas, contudo, ele pode apresentar falsos positivos decorrentes de outras substâncias que resultam na mesma coloração, que nesse caso é azul. Essa coloração é proveniente de um complexo de cobalto II derivado da solução de tiocianato de cobalto, em meio ácido, em contato com a metilbenzoilecgonina (substância da Cocaína), demonstrado na equação 1. Consequentemente, a utilização de um método mais robusto é necessária para maior segurança e confiabilidade nos resultados analíticos.^{5,6}



(rosa) (azul)

A técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) seguida do revelador de UV-Vis é altamente recomendada nestes casos, pois trata-se de um método de separação, identificação e quantificação dos compostos em uma mistura. Essa técnica baseia-se na diferença de afinidade entre duas fases, a estacionária, na qual o adsorvente está

preenchido numa coluna, e a móvel, na qual um líquido pressurizado é o solvente que é adicionado à mistura da amostra. À medida que a fase móvel flui sobre a estacionária, os componentes da amostra reagem de forma diferente com os compostos da coluna, isso se dá por suas diferentes características observadas. As diferentes taxas de fluxo de eluição para fora da coluna separam os componentes.³

Metodologia

O padrão cromatográfico utilizado pelo autor¹ foi uma solução de cocaína, base livre em acetonitrila, na dosagem de 1000 ppm, que significa 1000 partes por milhão ou 1 mg de soluto por litro de solução aquosa. Na fase móvel, o solvente utilizado foi acetonitrila e para a composição aquosa, utilizou-se água deionizada.

O preparo das soluções-padrão se deu pela diluição da solução-padrão 1000 ppm em variados volumes de acetonitrila, sendo coletados os padrões de 1, 5, 10, 20 e 40 ppm. No preparo das amostras, cada alíquota de 2,5 mg de amostra foi dissolvida em 100g de acetonitrila.

Para a análise, utilizou-se um equipamento de CLAE (Cromatografia líquida de alta eficiência) com um microcomputador acoplado para aquisição de dados e controle de equipamento. Na fase móvel contendo acetonitrila e água (na proporção de 95:5 v/v), o fluxo de solução se manteve constante em 1,0 mL por minuto. A válvula de injeção foi composta por uma alça de amostragem de 20 μL .

O comprimento de onda foi previamente selecionado com base no máximo de absorbância obtida para cocaína, que foi de 224 nm. Posteriormente, foi realizada a filtração das soluções de amostra de cocaína injetadas no cromatógrafo. Sua linearidade foi obtida por um gráfico de concentração da cocaína pelas áreas de picos observadas para cada solução padrão. Posteriormente, o teor da cocaína foi obtido pela integração das áreas dos picos na curva analítica e sua análise foi feita por meio de triplicata.

Resultados e discussão

Para as medições cromatográficas realizadas neste trabalho, a mistura de acetonitrila e água, com uma proporção de 95:5 v/v, foi escolhida como fase móvel. Isso se deve às diferentes polaridades que resultam na separação das moléculas por meio das forças de Van der Waals. Devido à polaridade da água, a apolaridade da acetonitrila e a interação

da fase móvel tanto com moléculas polares quanto com as moléculas apolares da mistura, facilitando a eluição de uma variedade de analitos ao longo da coluna cromatográfica. Além disso, quando a acetonitrila é usada, picos claros e tempos de retenção otimizados de menos de cinco minutos são alcançados.⁴

Para seleção prévia do comprimento de onda, no detector UV-Vis, primeiramente há a emissão de radiação por uma fonte de luz UV e visível, após esse processo, o monocromador separa a luz cromática em comprimentos de onda específicos, a qual passa através da amostra e parte dela é absorvida. Assim, o detector é capaz de medir a intensidade de luz que passa pela amostra e como o comprimento de onda mais absorvente encontrado para a molécula de cocaína neste experimento foi de 224 nm, os valores de absorção foram calculados nesse comprimento de onda como na equação 2.⁴

$$A = \log (I_0/I) = b \cdot c \cdot \epsilon$$

Equação 2

Onde:

A = Absorbância;

I_0 = Intensidade da incidência de luz;

ϵ = Absortividade molar da substância;

b = Comprimento do percurso da célula do detector (cm);

c = Concentração da amostra em mols/L

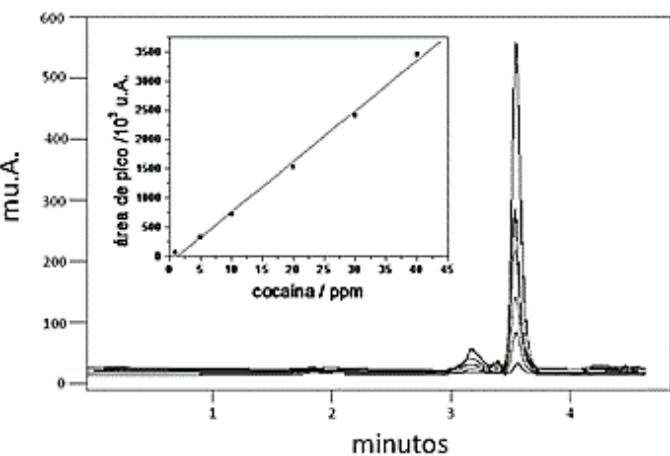
Os cromatogramas da cocaína obtidos em diferentes concentrações no sistema cromatográfico sugerido mostraram um tempo de retenção de aproximadamente 3,5 minutos, conforme mostrado no Gráfico 2. O fator de retenção é dado pela equação 3 onde k é o fator de retenção, t_R é o tempo de retenção e t_M é o tempo morto.⁴

$$k = (t_R - t_M) / t_M$$

Equação 3

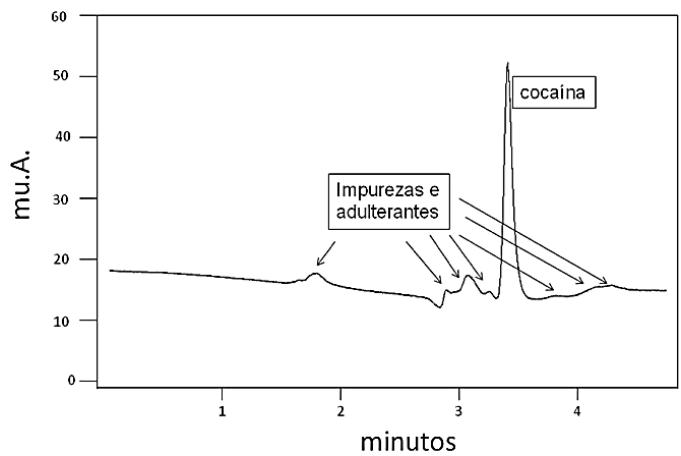
Posteriormente, foi calculado um coeficiente de linearidade que mostra que a concentração da cocaína está relacionada à absorbância medida pelo espectrofotômetro, o que era esperado. O resultado de 0,9989 indica que a curva analítica é altamente confiável. Outrossim, detectou uma sensibilidade espectrofotométrica de 87,5 ppm⁻¹ na curva analítica da cocaína, que foi obtida no intervalo de 1,0 a 40,0 ppm. Os limites de detecção e quantificação da cocaína foram encontrados em 0,75 ppm e 3,78 ppm, respectivamente, usando as relações 3 SD/m e 10 SD/m (SD é o desvio padrão da curva; m é a sensibilidade da curva analítica).^{3,4}

Gráfico 2. Cromatogramas obtidos para diferentes concentrações de Cocaína. Extraído da referência 1.



Os estudos de recuperação realizados para a abordagem sugerida mostraram uma alta precisão na análise da cocaína, tanto na forma de cloridrato quanto na forma de base livre (crack), com coeficientes de variação (CV) entre 0,4% e 3,9%. O gráfico 3 mostra um cromatograma típico de solução de amostra apreendida de crack, mostrando que as amostras estudadas apresentaram diferentes tempos de retenção na eluição da fase móvel, indicando que a presença de substâncias contaminantes e adulterantes não interferiu nas análises, solucionando o problema dos testes colorimétricos.^{3,4}

Gráfico 3. Cromatograma obtido para solução de amostra apreendida de Cocaína com presença de contaminantes e adulterantes em sua composição. Extraído da referência 1.



Os resultados mostraram que todas as amostras examinadas continham cocaína; os teores de cocaína variavam de 37,4% a 95,6% e de crack de 13,6% a 21,6%. Essas descobertas estão em linha com o perfil químico observado

para essas espécies. Por exemplo, é esperado que as amostras de crack tenham um teor de cocaína menor. Isso se deve ao fato de que a produção desse tipo de entorpecente resulta do reaproveitamento das sobras da síntese de cocaína cloridrato.¹

Vale ressaltar a importância desse método, devido à popularidade crescente da Cocaína que resulta em maiores números de dependentes químicos, em razão de que quando seu período prazeroso passa, é seguido de depressão, disforia e alteração no humor.⁹ No Brasil, 350 pessoas morreram nos últimos 4 anos em decorrência desse abuso, sendo essa droga uma das mais consumidas no país. Segundo a segunda edição do Relatório Nacional de Álcool e Drogas, elaborado pela Universidade Federal de São Paulo (Unifesp), no nosso país 5,6 milhões de adultos e 442 mil menores de idade relataram já ter consumido a droga. Com dados tão alarmantes, a toxicologia forense busca cada vez mais melhorar a detecção da Cocaína, a fim de combater o tráfico da droga.^{7,10}

Conclusões

O método de detecção da substância Cocaína por cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV-Vis demonstrou elevada seletividade pela escolha adequada das fases estacionária e móvel, muita sensibilidade pelo detector utilizado, pela concentração dos analitos da amostra, pela largura da banda de pico cromatográfico e pela eficiência na separação. Além disso, exibiu linearidade e precisão excelentes vista nos resultados apresentados.

Por esses motivos essa técnica é considerada apta na identificação de uma das drogas mais consumidas no mundo todo, a Cocaína. Vale ressaltar que é interessante realizar o teste de Scott ou de cromatografia delgada como triagem, visto que possuem um custo menor e podem ser utilizados para a confirmação do método de técnica apresentada.

Contribuições por Autor

A resenha sobre o artigo em referência e a inclusão de algumas observações são de Julia Iasy Gomes Rodrigues.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

Agradecimentos

Agradeço ao grupo PET-Química/IQ/UnB, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) pelo apoio ao Programa de Educação Tutorial pela bolsa concedida. Ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília pelo suporte e espaço fornecidos

Notas e referências

1. M. F. de Oliveira, J. Q. Alves, J. F. de Andrade, A. A. Saczk and L. L. Okumura, Análise do teor de cocaína em amostras apreendidas pela polícia utilizando-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV-Vis, *Eclética Química*, 2009, **34**, 1-7.
2. A. S. Santiago and N. E. M. M. M. Melo, LEVANTAMENTO DE DADOS DE ADULTERANTES E DILUENTES ENCONTRADOS EM AMOSTRAS COMO COCAÍNA APREENDIDAS E ENCAMINHADAS Á SEDE CAPITAL DA PEFOCE EM 2016., *Revista Intertox de Toxicologia Risco Ambiental e Sociedade*, 2018, **11**, 1-14.
3. V. R. Meyer, *Practical High-Performance Liquid Chromatography*, Wiley, **1st edn.**, 2010.
4. J. M. Miller, *Chromatography: concepts and contrasts*, Wiley, Hoboken, **2nd edn.**, 2005.
5. V. N. Conceição, L. M. Souza, B. B. Merlo, P. R. Filgueiras, R. J. Poppi and W. Romão, Study of Scott test using spectroscopic techniques: an alternative method for detecting cocaine hydrochloride and its adulterants in street drugs, *Química Nova*, 2014, **37**, 1-7.
6. S. M. da Silva, F. V. Faria, J. N. Casarin, J. S. Sampaio, T. M. B. Maia, G. R. Guimarães and E. H. de S. Silva, A confiabilidade do teste de scott frente a interferência dos adulterantes na detecção da cocaína, *Brazilian Journal of Development*, 2019, **5**, 1-7.

7. L. Cabral, M. Mildemberger, P. Assis, P. Almeida, R. Lindolm and L. M. Burci, A AÇÃO DOS ANESTÉSICOS LOCAIS EM PACIENTES USUÁRIOS DE COCAÍNA. *Revista Gestão & Saúde*, 2014, **11**, 1-6.
8. United Nations Office on Drugs and Crimes, *World Drug Report 2010*, United Nations Publications, New York, **2010**.
9. I. S. de Lima, C. M. Gomes and V. C. R. Salazar, Aspectos farmacológicos e toxicológicos da *Erythroxylum coca*: uma revisão, *REVISTA BRASILEIRA MILITAR DE CIÊNCIAS*, 2022, **8**, 1-9.
10. I. da S. Freitas, C. de N. M. da Silva and A. de P. Barbosa, Abordagens metodológicas que auxiliam na identificação química da cocaína apreendida no Brasil, *Revista Brasileira de Criminalística*, 2017, **6**, 1-7.
11. H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*, Springer Berlin, Heidelberg, 1st edn., 2013.
12. T. Plowman, C. J. Allen, J. Murra, H. S. Klein, J. T. Cusack, D. L. Strug, B. Ragley, K. Healy and T. M. Jr, *Cultural Survival - Coca and Cocaine: Effects on People and Policy in Latin America*, Latin American Studies Program (LASP) and Cultural Survival, **23rd ed**, 1985.