

UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Methodology for the detection of cocaine in polymeric matrices using electrochemical techniques**

**Ing. Daniel Alejandro Pineda Hernández**

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales  
Facultad de ciencias exactas y naturales  
Manizales, Colombia  
2021

# **Metodología para la detección de cocaína en matrices poliméricas mediante técnicas electroquímicas**

**Ing. Daniel Alejandro Pineda Hernández**

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales  
Facultad de ciencias exactas y naturales  
Manizales, Colombia  
2021

# **Metodología para la detección de cocaína en matrices poliméricas mediante técnicas electroquímicas**

**Ing. Daniel Alejandro Pineda Hernández**

Tesis presentada como requisito para optar al título de:

**Magíster en Ciencias- Física**

**Directora:**

Ph.D., Elisabeth Restrepo Parra  
Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

**Co- director:**

Ph.D., Carlos Andrés Díaz Vargas

**Línea de investigación:**

**Grupo de investigación:**

Laboratorio de Física del plasma

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales  
Facultad de ciencias exactas y naturales  
Manizales, Colombia

2021

## **Dedicatoria**

A mi madre:

Eres guía en un mundo de caminos confusos y escabrosos, siempre que caigo estas para amortiguar la caída y levantarme con una tierna lección. Hoy estoy aquí por todas esas lecciones. Por eso, este y todos mis logros son tuyos.

“Vive como si fueras a morir mañana, aprende como si el mundo fuera a durar para siempre” Mahatma Gandhi

# Agradecimientos

Quiero agradecer a mi madre, a mis dos padres, mis hermanos y a mi tita, porque siempre estuvieron ahí para mí para alentarme con sus palabras cuando me sentía desfallecer. También a mis compañeros del laboratorio de fisca del plasma, siempre es un placer estar rodeado de personas tan brillantes que siempre están prestos a ayudarme con su tiempo, ideas y lecciones, mi formación profesional e investigativa se las debo a ustedes. A la profesora Elisabeth Restrepo Parra y al PhD Carlos Andrés Díaz Vargas por el tiempo y dedicación entregado a esta tesis, su guía fue una valiosa herramienta en la ejecución de esta investigación. Un agradecimiento especial a Natalia Álzate Acevedo por tomar mi mano en momentos de desesperación y angustia, no podría ser más afortunado de tenerte como mi compañera de vida. Por último, agradecer a mis Verriondos que siempre confían en mí y alegran mi vida aun en la distancia.

## Abstract

In the present work, a novel methodology was developed for the preliminary detection of cocaine of cocaine embedded in polymeric matrices by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). A systematic analysis of polymers with and without embedded cocaine was carried out to determine the electrical response of these matrices and identify a characteristic signal that indicates the presence of the alkaloid. To support this study, physicochemical and compositional characterizations were carried out to validate the results obtained through EIS. The data obtained by EIS were analyzed by means of equivalent circuits in order to carry out a detailed description of the electrical behavior of the polymers, through this analysis it was found that the polymers without doping present an equivalent circuit composed of a resistance and a constant phase element, demonstrating the dielectric character of these samples, while the doped polymers present an additional capacitance that suggests a double polarization due to the presence of cocaine in the matrix. Additionally, it was validated that there is a relationship between the presence of cocaine embedded in the polymeric matrices with the electrical resistance of the material. The presence of the alkaloid significantly decreases the electrical resistance of the material due to an increase in the conductivity of the sample because of the doping structure.

**Keywords:** EIS, cocaine, Detection, Cocaine smuggling, Polymeric matrices

## Resumen

En el presente trabajo se desarrolló una novedosa metodología para la detección preliminar de cocaína en matrices poliméricas por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Para esto, se realizó un análisis sistemático de polímeros con y sin cocaína incrustada a fin de determinar la respuesta eléctrica de estas matrices e identificar una señal característica que indique la presencia del alcaloide. Con el fin de soportar este estudio, se realizaron caracterizaciones fisicoquímicas y composicionales que validaran los resultados obtenidos por medio de EIS. Los datos obtenidos por EIS fueron analizados mediante circuitos equivalentes a fin de realizar una descripción detallada del comportamiento eléctrico de los polímeros, mediante este análisis se encontró que los polímeros sin dopaje presentan un circuito equivalente compuesto de una resistencia y un elemento de fase constante demostrando el carácter dieléctrico de estas muestras, mientras que los polímeros dopados presentan una capacitancia adicional que sugiere una doble polarización debido a la presencia de cocaína en la matriz. Adicionalmente, se validó que existe una relación entre la presencia de la cocaína incrustada en las matrices poliméricas con la resistencia eléctrica del material. La presencia del alcaloide disminuye significativamente la resistencia eléctrica del material debido a un aumento en la conductividad de la muestra producto de la estructura del dopaje.

**Palabras clave:** EIS, cocaína, detección, camuflaje de cocaína, matrices poliméricas

# Contenido

Resumen.....	6
Contenido.....	8
Índice de Figuras.....	9
Índice de Tablas.....	10
<b>1. Generalidades.....</b>	<b>11</b>
• <b>Introducción.....</b>	<b>11</b>
• <b>Planteamiento del problema.....</b>	<b>12</b>
• <b>Justificación.....</b>	<b>14</b>
• <b>Objetivos.....</b>	<b>16</b>
1.1. <b>Objetivo general.....</b>	<b>16</b>
1.2. <b>Objetivos específicos.....</b>	<b>16</b>
<b>2. Fundamento teórico.....</b>	<b>17</b>
• <b>Marco teórico.....</b>	<b>17</b>
2.1. <b>Hoja de coca.....</b>	<b>17</b>
2.2. <b>Composición química y nutricional de la cocaína.....</b>	<b>18</b>
2.3. <b>Cocaína.....</b>	<b>19</b>
2.4. <b>Consumo y Tráfico de cocaína en el mundo.....</b>	<b>20</b>
2.5. <b>Métodos de detección de cocaína en material sospechoso.....</b>	<b>22</b>
2.6. <b>Espectroscopia de impedancia electroquímica.....</b>	<b>24</b>
• <b>Estado del Arte.....</b>	<b>26</b>
<b>3. Metodología.....</b>	<b>28</b>
<b>4. Resultados.....</b>	<b>32</b>
• <b>Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR).....</b>	<b>32</b>
• <b>Análisis termogravimétrico (TGA).....</b>	<b>35</b>
• <b>Microscopia electrónica de barrido con sonda EDS.....</b>	<b>41</b>
• <b>Espectroscopia de impedancia electroquímica.....</b>	<b>44</b>
<b>5. Conclusiones.....</b>	<b>49</b>
<b>6. Trabajos futuros.....</b>	<b>49</b>
<b>7. Referencias bibliográficas.....</b>	<b>50</b>



# Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Ilustración de la hoja de coca. Tomado de [46] .....	18
<b>Figura 2.</b> Estructura química de la cocaína tomado y adaptado de [50].....	19
<b>Figura 3.</b> Estadísticas globales del tráfico de cocaína. Tomado y adaptado de [16]. .....	20
<b>Figura 4.</b> Esquema de camuflaje por a) impregnación en prendas y textiles, b) adición en productos de aseo y cuidado personal. Tomado y adaptado de [12].....	21
<b>Figura 5.</b> Camuflaje de cocaína impregnación en productos plásticos. Tomado y adaptado de [12].....	22
<b>Figura 6.</b> Configuración a) bipolar, b) tripolar, c) tetrapolar de electrodos.....	25
<b>Figura 7.</b> Esquema descripción de muestras.....	28
<b>Figura 8</b> Esquema medición a dos electrodos.....	30
<b>Figura 9.</b> Esquematzación de la metodología.....	31
<b>Figura 10.</b> Espectro FTIR correspondiente a polímero dopado con clorhidrato de cocaína.....	32
<b>Figura 11.</b> Espectro FTIR Polímero a) PI: PVA, b) PII: PVA, c) PIII: PVA, d) PIV: Cloropreno, c) PV: PVA dopado y limpio.....	34
<b>Figura 12.</b> Termograma correspondiente a un estándar de clorhidrato de cocaína. Tomado de [36].....	36
<b>Figura 13.</b> Termograma con información detallada de la degradación térmica del PVA (Polímero I limpio).....	36
<b>Figura 14.</b> Análisis termogravimétrico de los polímeros limpios a) PI: PVA, b) PII: PVA, c) PIII: PVA, d) PV: PVA. ....	37
<b>Figura 15.</b> Termograma con información detallada de la degradación térmica del Cloropreno (Polímero IV limpio) .....	38
<b>Figura 16.</b> Termograma con información detallada de la degradación térmica del PVA Dopado (Polímero I dopado).....	39
<b>Figura 17.</b> Análisis termogravimétrico de los polímeros dopados a) PI: PVA, b) PII: PVA, c) PIII: PVA, d) PV: PVA. ....	40
<b>Figura 18.</b> Micrografía PI: PVA a) limpio y b) dopado .....	41
<b>Figura 19.</b> Micrografía PII: PVA a) limpio y b) dopado .....	42
<b>Figura 20.</b> Micrografía PIII: PVA a) limpio y b) dopado .....	42
<b>Figura 21.</b> Micrografía PIV: Neopreno a) limpio y b) dopado .....	43
<b>Figura 22.</b> Micrografía PV: PVA a) limpio y b) dopado.....	43
<b>Figura 23.</b> Electrodo modificado seleccionado para medidas electroquímicas. Diseñado en la presente investigación.....	45
<b>Figura 24.</b> Diagramas Nyquist para las matrices poliméricas a) PI: PVA, b) PII: PVA, c) PIII: PVA, d) PIV: Cloropreno, c) PV: PVA dopado y limpio. ....	46
<b>Figura 25.</b> Circuitos equivalentes de a) polímeros limpios y b) polímeros dopados. ....	47
<b>Figura 26.</b> Explicación grafica del circuito equivalente.....	48

# Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Comparación nutricional de 100 g de coca con diferentes plantas alimenticias de Latinoamérica. Tomado y adaptado de [44] .....	18
<b>Tabla 2.</b> Parámetros de medición EIS. ....	30
<b>Tabla 3.</b> Tabla de los grupos funcionales con su respectiva banda vibracional [62]–[64]....	33
<b>Tabla 4.</b> Datos de pérdida de masa PVA (polímero limpio I).....	37
<b>Tabla 5.</b> Datos de pérdida de masa neopreno (polímero limpio IV).....	38
<b>Tabla 6.</b> Datos de pérdida de masa del PVA con clorhidrato de cocaína en su matriz (polímero I dopado).....	40
<b>Tabla 7.</b> Selección de electrodos. ....	44
<b>Tabla 8.</b> Valores del circuito para cada polímero. ....	47

# 1.Generalidades

## 1.1.Introducción

El tráfico de cocaína alrededor del mundo es un problema que afecta a todos los gobiernos del mundo, la ONU calculó que, para el 2017, 18.1 millones de personas consumían cocaína alrededor del mundo. El aumento en la cantidad de consumidores va estrechamente ligado al aumento en la producción de estas sustancias, dicha producción se ve favorecida debido al declive en las actividades de erradicación de cultivos en los países productores de esta sustancia. En total son 245.000 las hectáreas de este cultivo ilícito en el mundo, el 70 % ubicadas en Colombia [1],[2].

El aumento en la demanda de cocaína alrededor del mundo conlleva al aumento del tráfico de esta sustancia y a estrategias cada vez más sofisticadas para camuflarla. Dentro de los métodos convencionales para el camuflaje de cocaína se encuentran los pantalones impregnados[3], cocaína incrustada en matrices de alimentos [4], diluida en productos de belleza, aseo personal [5] y oculta en conductos del cuerpo humano, comúnmente ano, vagina y estómago [6], [7]. Además, una forma más eficiente de camuflaje se reportó y consiste en la inserción de la cocaína en matrices polimérica como ingrediente para su fabricación [8].

Esta última técnica de camuflaje, ha sido reportada desde décadas anteriores [9]–[11]. Sin embargo, en los últimos 5 años se ha aumentado el número de casos reportados donde muestran que la cantidad de cocaína oculta en la matriz puede llegar a ser entre el 15 y el 20 % del peso del material sospechoso[8], [12], [13]. Dicho método de camuflaje resulta altamente efectivo debido a que la cocaína queda unida a la matriz polimérica haciéndola indetectable a los perros antidroga y dificulta su detección por medio de técnicas tándem de detección [11], [14], debido al los tratamientos de la muestra previo al análisis. Es por esta razón que su interceptación depende, en la mayoría de los casos, de informantes o investigaciones de seguimiento exhaustivas.

La oficina de Naciones Unidas Contra la Droga y el Delito (UNODC) cuenta con un manual en el que se presentan las técnicas estandarizadas para la detección de cocaína en material incautado, dentro de estas técnicas se encuentran los ensayos presuntivos y las pruebas analíticas. Mediante el uso de estas técnicas se puede identificar la presencia de cocaína, en cualquier caso. Sin embargo, cuando se presume la presencia del alcaloide en algún tipo de matriz, se hace necesario realizar un proceso de extracción que resulta destructivo para el material incautado a fin de evitar un análisis incorrecto que pueda desencadenar en un falso positivo [14], [15]. Estos procesos generan residuos tóxicos debido al uso de reactivos químicos.

Es por eso, que el presente anteproyecto plantea una metodología para la detección de cocaína en matrices poliméricas que no sea invasiva ni destructiva con el material incautado. Dicha metodología consiste en evaluar la respuesta eléctrica del polímero sospechoso en comparación con polímeros estandarizados mediante espectroscopia de impedancia electroquímica para validar la presencia o ausencia de la sustancia ilícita. El desarrollo de esta metodología generaría una ventaja a nivel operativo dado que proporcionaría una herramienta versátil para la detección de cocaína en matrices poliméricas, acortando tiempos de medición y simplificando la detección sin requerir tratamientos pruebas al material de análisis, ni emplear reactivos químicos.

## **1.2. Planteamiento del problema**

En 2011 se publicó, por parte de la Organización de las Naciones Unidas (ONU) el reporte mundial de drogas, en el que se presentaron estadísticas acerca del problema de las drogas ilícitas en todo el mundo en los últimos años. Se reportan cifras alarmantes en nuevas sustancias psicoactivas, drogas que se sintetizaron y popularizaron hace un corto periodo de tiempo, aumento en la producción de opioides y cocaína, además del aumento en la cantidad de consumidores [16],[17].

Se calculó que, para el año 2017, 18.1 millones de personas consumían cocaína alrededor del mundo. Norte América tiene la mayor cantidad de consumidores con el 34% del total mundial, Europa central y occidental tienen una quinta parte del total mundial y, por último, Oceanía con un aporte mínimo al número global de consumidores. En Asia y África las estimaciones de consumidores tienen un gran margen de error, debido a falta de información de muchos de sus países [16],[18]. El aumento en la cantidad de consumidores va estrechamente ligado al aumento en la producción de estas sustancias.

La cantidad de cultivos de coca alrededor del mundo generaron alarma, debido a que en los últimos años se formó un declive en las actividades de erradicación de cultivos en países como Perú, Bolivia y Colombia, que son los mayores productores en el mundo. En total son 213.000 las hectáreas de este cultivo ilícito en el mundo, el 69 % ubicadas en Colombia [16], [19], [20]. El aumento en el área de cultivo implica un aumento en los procesos de tratamiento y producción en los laboratorios de cocaína, Para el 2016 el total de laboratorios desmantelados fue de 4.842, más del doble desmantelados en el 2013 [21]. Este aumento en las cifras en hectáreas de cultivo, laboratorios de procesamiento y número de consumidores implica un aumento en el tráfico de drogas desde los países productores hasta los consumidores.

En 2016 la cantidad de cocaína incautada en países de América alcanzó un máximo en la historia con un total de 1.129 toneladas [2]. Esto evidencia de un aumento en el tráfico de esta droga y un avance en los métodos de camuflaje usados por los

traficantes. En los años 80, la manera más común de enviar droga a Estados Unidos era impregnando prendas de vestir con la cocaína diluida y una vez en su destino, la droga era extraída de las prendas de vestir mediante filtración [3]. Sin embargo, existen un gran número de métodos de camuflajes reportados. Algunos de estos métodos consisten en la mezcla del alcaloide con alimento [4], detergentes, champú y otros productos de aseo personal [5]. Adicionalmente, existen reportes donde la cocaína era ocultada en conductos del cuerpo humano, comúnmente ano, vagina y estómago [6], [7], [22]. Todos estos tipos de camuflajes se pueden detectar mediante perros antidroga, ensayos titulométricos como la prueba de identificación preliminar homologada (PIPH) y rayos x [14]. Sin embargo, existe un método de camuflaje que resulta más eficiente que los anteriores, su identificación implica procedimientos complejos donde se emplean sustancias químicas que pueden resultar tóxicas.

En el año 1991 en la revista *Chemical and Engineering* publicó un artículo en el que se detalla el análisis químico de sustancias incautadas de un laboratorio de procesamiento de cocaína en Miami. Dentro de las sustancias incautadas se encontraban precursores de la cocaína y material necesario para la fabricación de bolsas plásticas. Los resultados de la investigación demuestran que la cocaína era empleada como material para la manufactura de bolsas plásticas, que una vez exportadas eran sometidas a procedimientos químicos para la extracción de la cocaína [8].

Después de este reporte, las publicaciones y denuncias acerca de este tipo de camuflajes y su análisis químico [23], [24], aumentaron y hasta el día de hoy este sigue siendo un gran problema para las autoridades de aduanas. En el Manual de la UNODC titulado "*Recommended methods for the Identification and Analysis of Cocaine in Seized Materials*" [14], donde se presentan los métodos y técnicas estandarizadas para la identificación de cocaína en materiales sospechosos, se especifica que cuando se presume la presencia de cocaína en alguna matriz, este material sospechoso debe ser llevado a un proceso de extracción para su posterior análisis. Este procedimiento resulta tardío, destructivo para la matriz y produce desechos contaminantes [14].

La prueba de identificación preliminar homologada (P.I.P.H), es una prueba de campo para la detección de alcaloides por medio del color [15], [25]. Es el método más utilizado para la detección preliminar de sustancias ilícitas en aeropuertos, aduanas y terminales de transporte. Sin embargo, no es preciso y requiere verificación por una técnica analítica debido a que existen sustancias que presentan una tinción similar [14], [26]. Adicionalmente, esta prueba requiere el uso de sustancias altamente tóxicas y contaminantes como el cloroformo, el ácido clorhídrico, tiocianato de cobalto, entre otros [14], [26]. Lo que genera un gran impacto ambiental e incrementa los costos de implementación.

Debido a lo enunciado anteriormente, existe la necesidad de desarrollar pruebas preliminares de detección de sustancias ilícitas que resulten menos invasivas, más

amigables con el medio ambiente y que a su vez reduzcan tiempos y costos operativos. Surge entonces la pregunta de investigación:

## **¿Cómo determinar la presencia de cocaína en matrices poliméricas incautadas en Colombia empleando técnicas electroquímicas no destructivas para el material de análisis y que no requieran el uso de reactivos químicos?**

### **1.3. Justificación**

En la actualidad se han reportado y estandarizado diversos métodos de identificación de cocaína en material sospechoso, dichos métodos pueden dividirse en métodos presuntivos, tales como ensayo de color [15], ensayo de olor [27] y ensayo de cristales [28], y métodos analíticos como cromatografía de capa delgada (TLC), Cromatografía en fase líquida de alto rendimiento (HPLC) [29]–[32] y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) [13], [31], [33]. Cada una de estas técnicas permite la determinación de la presencia o no de cocaína en un material sospechoso, sin embargo la UNODC recomienda la combinación de al menos un método presuntivo con un método analítico para evitar falsos positivos [14], [15].

La cocaína para tráfico, generalmente se encuentra como sal, dada su solubilidad en diferentes sustancias [14]. Los métodos tradicionales para el tráfico de este alcaloide varían desde la impregnación en prendas de vestir mediante la dilución de este en agua y posterior incorporación a las prendas [34], [35], hasta la inclusión de la droga en productos de aseo personal o alimentos de los que se extrae una vez llegan a su destino [12]. Sin embargo, una nueva forma de camuflaje de cocaína fue reportada, y se trata de su incorporación en matrices poliméricas que son empleadas para fabricar objetos aparentemente inofensivos.

Los reportes encontrados de cocaína incrustada en matrices poliméricas como método de camuflaje para el tráfico de esta sustancia a todo el mundo son relativamente nuevos [11], [36] por lo que las técnicas convencionales de detección resultan ineficientes debido a la complejidad en la preparación previa del material de análisis donde se requieren procesos de extracción en los que se emplean una cantidad de reactivos químicos que pueden resultar tóxicos y poco ecológicos. Por lo

anterior, se hace necesario implementar nuevas técnicas de detección preliminares, y que adicionalmente reduzcan el uso de agentes químicos tóxicos, ya que las tradicionales pueden resultar en falsos positivos en este tipo de camuflajes [13], [23], y los resultados siempre deben ser corroborados mediante pruebas de laboratorio que requieren una preparación de muestra extensa, donde la destrucción del supuesto ilícito es inevitable.

Debido a las estrategias cada vez más eficientes de los narcotraficantes para camuflar la cocaína, se hace necesaria la implementación de nuevas técnicas de detección; Es por eso que, el presente anteproyecto plantea una metodología para la detección de cocaína en matrices poliméricas que no sea invasiva ni destructiva con el material incautado. Dicha metodología consiste en evaluar la respuesta eléctrica del polímero sospechoso en comparación con polímeros estandarizados mediante espectroscopia de impedancia electroquímica para validar la presencia o ausencia de la sustancia ilícita. El desarrollo de esta metodología generaría una ventaja a nivel operativo dado que proporcionaría una herramienta versátil para la detección de cocaína en matrices poliméricas, acortando tiempos de medición y simplificando la detección sin requerir tratamientos pruebas al material de análisis, ni emplear reactivos químicos

La ventaja que proporcionaría la espectroscopia de impedancia electroquímica con respecto a otras técnicas es que se puede realizar fácilmente *in situ*, no es invasiva y presenta resultados precisos mediante modelos que facilitarían la detección de cocaína camuflada en polímeros [37]. Previamente se han reportado métodos electroquímicos para la detección de cocaína [38]. Sin embargo, la mayoría de estas técnicas se implementan para una solución acuosa y es requerida una preparación de la muestra. Mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, se puede medir directamente en sólidos y obtener una respuesta eléctrica brindando información que, al ser tratada, mediante modelos eléctricos deriva en la detección del alcaloide en cualquier medio.

El desarrollo de esta metodología de medición generará una ventaja a nivel operativo, proporcionando una herramienta versátil y precisa para la detección de cocaína en matrices poliméricas, facilitando el proceso incautación y evitando la exportación de esta droga. Adicionalmente, la nula preparación de la muestra por reactivos químicos proporcionaría una ventaja ambiental sobre las técnicas tradicionales de detección, tanto presuntivas como analíticas.

Este trabajo está enmarcado en Objetivos de desarrollo sostenible planteados por la ONU para el 2030, se encuentra el objetivo 3: Salud y bienestar, donde uno de los focos críticos a tratar es fortalecer la prevención y el tratamiento del abuso de sustancias adictivas, incluido el uso indebido de estupefacientes y el consumo nocivo de alcohol. En aras de cumplir este objetivo, diferentes gobiernos se han puesto la tarea de prevenir el consumo y mejorar la seguridad a fin de evitar el tráfico de drogas ilícitas.

## **1.4. Objetivos**

### **1.4.1. Objetivo general**

Evaluar una metodología de medición por medio de espectroscopia de impedancia para la detección de cocaína en matrices poliméricas.

### **1.4.2. Objetivos específicos**

- Caracterizar fisicoquímicamente la cocaína presente en polímeros incautados.
- Implementar la técnica espectroscopia de impedancia electroquímica en polímeros para la detección de cocaína ocluida en matrices poliméricas
- Validar el método de detección por medio de técnicas estandarizadas.



## 2. Fundamento teórico

### 2.1. Marco teórico

#### 2.1.1. Hoja de coca.

*Erythroxylum coca* es una planta de origen suramericano. Esta crece en condiciones de alta humedad y temperatura [39], [40], se encuentra en una gran cantidad de variedades que dependen de la zona de cultivo. La hoja de coca tuvo un gran valor para las culturas suramericanas prehispánicas debido a su amplia gama de usos medicinales, religiosos y económicos [41]–[43]. En las crónicas de la conquista española se documentó como la hoja de coca era llevada a diferentes tratamientos según el uso que los indios necesitaran, el método que más se documenta es el “*mambeo*”, una práctica que consistía en introducir a la boca una gran cantidad de hojas de coca y extraer el alcaloide mediante salivación. Dicha práctica era comúnmente empelada por los trabajadores para obtener fuerza y disminuir la sensación de hambre y fatiga [41], [44].

El arbusto de coca fue llevado a Europa por los españoles en el siglo XV y allí se empleó como medicina gracias a los conocimientos adquiridos por los españoles en sur América [41], [45]. Dentro de los usos medicinales que presenta la hoja de coca están aportes al cuidado de la piel, solución de problemas gástricos, carácter desinfectante, etc.

Las hojas de coca son similares al laurel. Un tipo diferente de eritroxilona produce hojas más grandes y transparentes. En todas las especies, la superficie superior de las hojas es más oscura que la superficie inferior y puede ser de color gris. En la parte inferior de la hoja hay dos filas paralelas con las nervaduras del medio. Las hojas de *Erythroxylum coca* Lam son grandes y gruesas, anchas como elipses, de color verde oscuro y pequeñas, mientras que las de la *Erythroxylum nonovogranatense* (Morris) son más pequeñas, más estrechas, más delgadas, de punta recta y de color amarillo brillante[39], [44], [45].



**Figura 1.** Ilustración de la hoja de coca. Tomado de [46]

### 2.1.2. Composición química y nutricional de la cocaína

La hoja de coca cuenta con un alto nivel nutricional, con una cantidad promedio de proteína y carbohidratos superiores a los de muchas plantas alimenticias.

**Tabla 1.** Comparación nutricional de 100 g de coca con diferentes plantas alimenticias de Latinoamérica. Tomado y adaptado de [44]

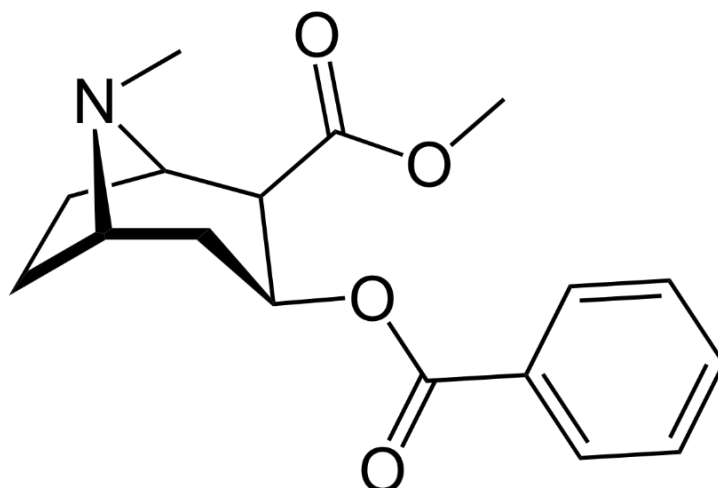
Alimento	Agua (g)	Prot. (g)	Grasa (g)	Carb. (g)	Fibra (g)	Ceniza (g)	Ca (mg)	P (mg)	Fe (mg)	Tiamina (mg)	Riboflav. (mg)	Vit. C (mg)
Coca	8,5	18,8	3,3	44,3	13,3	6,3	1789	637	26,8	0,58	1,73	1,4
Nueces y semillas	9,9	16,8	36	28,2	3,6	3,1	273	522	4,3	0,78	0,28	2,1
Cereales	11,5	11,7	3,7	71	4	2,1	74	346	4,8	0,41	0,25	0,8
Vegetales	87,3	1,8	0,4	16,9	1,5	0,9	25	52	1,2	0,09	0,05	31
Frutas	79,6	1,2	4,5	14,1	1,4	0,7	20	33	0,8	0,05	0,06	29

En la tabla 1 se presenta un comparativo de la composición de la cocaína con otros alimentos de consumo habitual. Se observa que tiene un gran contenido de calcio fósforo y hierro.

### 2.1.3. Cocaína

La primera vez que se obtuvo la cocaína aislada fue gracias a Albert Niemann en 1859 [47], y la primera extracción en laboratorio fue realizada por el alemán Friedrich Gaedcke, en 1885 lo que abrió las posibilidades de uso en la medicina. Una vez aislada la cocaína, se empleó en diferentes productos, como el *Vin Mariani*, inventado por Angelo Mariani, quien además de esta bebida, hizo pastillas, bebidas e infusiones con hojas de coca, con fines terapéuticos y medicinales [48]. Sin embargo, con el pasar del tiempo se descubrió que la cocaína es estimulante para el sistema nervioso central, lo que producía insomnio y pérdida del apetito. Posteriormente, se encontró que tenía un carácter adictogénico [41], [44], [47], por esta razón que la cocaína se incluyó en la lista de sustancias sometidas a judicialización internacional mediante la convención única de estupefacientes de 1961 [14].

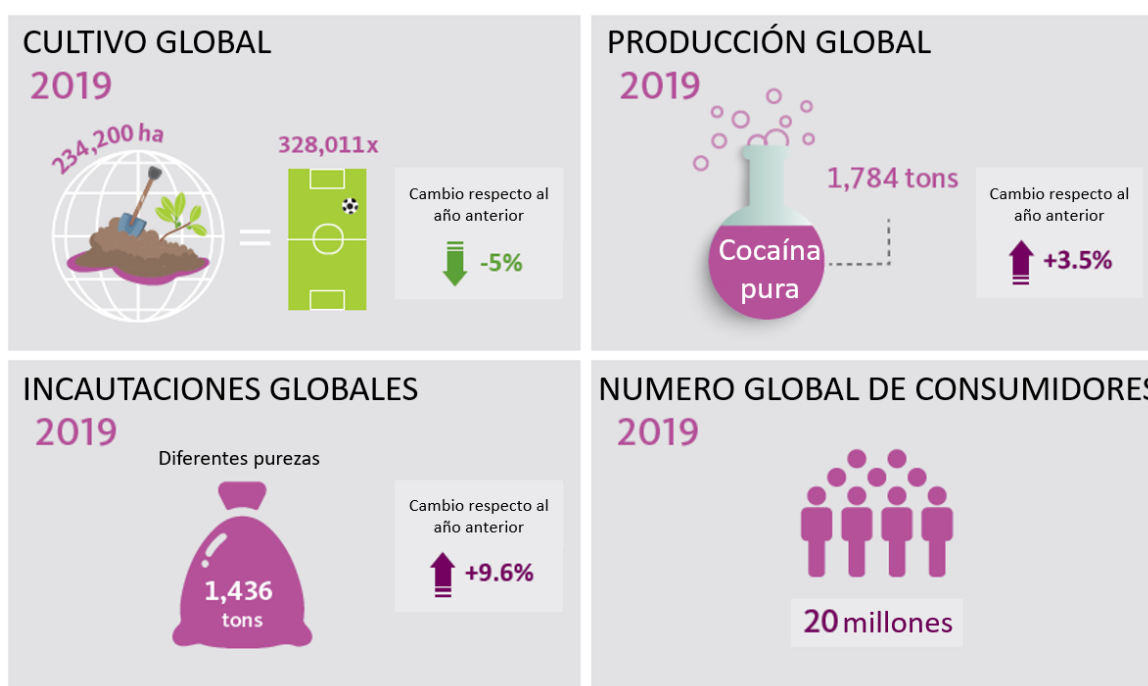
La prohibición de la cocaína pretende disminuir en número de consumidores y efectos adversos. Sin embargo, el consumo ya estaba arraigado en las personas, lo que llevó al tráfico de esta sustancia, generando una problemática social, económica y de salud pública en todo el mundo [48]. El tráfico de cocaína se expandió por todo el mundo, teniendo como principal fuente países suramericanos como Colombia, Perú y Bolivia, y como los principales destinos Estados Unidos, Europa Occidental y Central. Anualmente, incrementa la incautación de toneladas de cocaína, para el 2017 se reportó un global máximo de 1.270 toneladas [1], [18]. En la incautación, las autoridades emplean herramientas como informantes y perros antidroga, para luego confirmar la presencia o no de cocaína en el material sospechoso, por medio de técnicas presuntivas. Una vez se confirma la presencia por una técnica presuntiva, se procede a realizar pruebas de laboratorio, para esclarecer la naturaleza de la sustancia incautada [1], [18], [21], [49].



**Figura 2.** Estructura química de la cocaína tomado y adaptado de [50].

## 2.1.4. Consumo y Tráfico de cocaína en el mundo

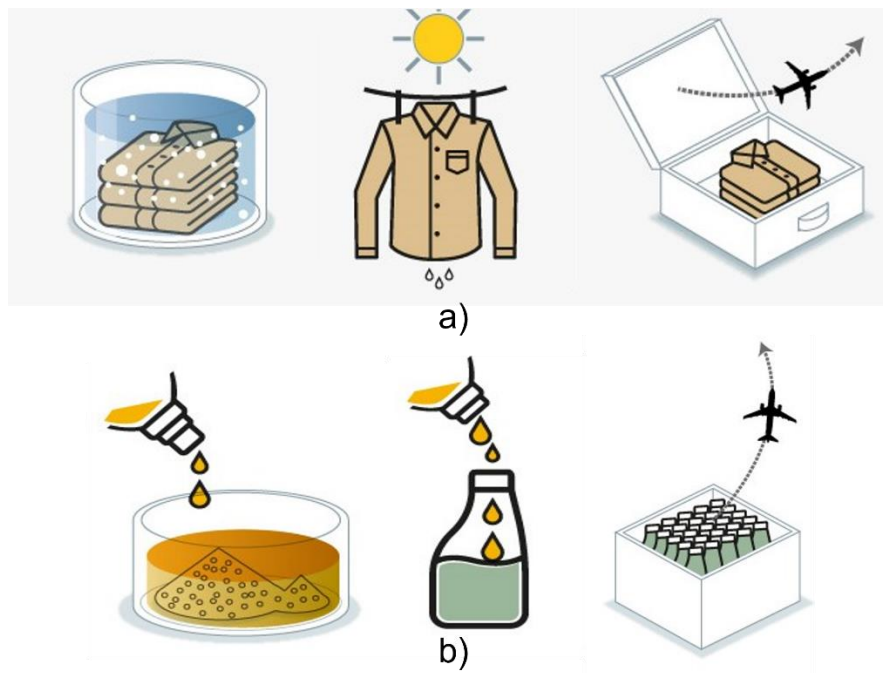
El tráfico de cocaína alrededor del mundo es un problema que afecta a todos los gobiernos del mundo, la ONU calculó que, para el 2019, 20 millones de personas consumían cocaína alrededor del mundo. El aumento en la cantidad de consumidores va estrechamente ligado al aumento en la producción de estas sustancias, dicha producción se ve favorecida, debido al declive en las actividades de erradicación de cultivos en los países productores de esta sustancia. En total son 234.200 las hectáreas de este cultivo ilícito en el mundo, de las cuales el 70 % están ubicadas en Colombia [1],[2]. En la figura 3 se presentan de manera gráfica las estadísticas hasta el 2019 reportadas por las Naciones Unidas.



**Figura 3.** Estadísticas globales del tráfico de cocaína. Tomado y adaptado de [16].

El aumento en la demanda de cocaína alrededor del mundo conlleva al aumento del tráfico de esta sustancia y a estrategias cada vez más sofisticadas para camuflarla. Dentro de los métodos convencionales para el camuflaje de cocaína, se encuentran los textiles pantalones impregnados [3], cocaína incrustada en matrices de alimentos [4], diluida en productos de belleza, aseo personal [5], y oculta en conductos del cuerpo humano, comúnmente ano, vagina y estómago [6], [7], [51]. Además, una forma más eficiente de camuflaje ha sido reportada desde décadas anteriores. Se

trata de la inserción de cocaína como aditivo en la fabricación de piezas de plástico[8], [13].



**Figura 4.** Esquema de camuflaje por a) impregnación en prendas y textiles, b) adición en productos de aseo y cuidado personal. Tomado y adaptado de [12].

Con la técnica de inclusión en matrices poliméricas en los últimos 5 años se ha aumentado el número de casos reportados, donde muestran que la cantidad de cocaína ocluida en la matriz puede llegar a ser entre el 15 % y el 20 % del peso del material sospechoso [8], [12], [13]. Dicho método de camuflaje resulta altamente efectivo, dado que la cocaína se une a la matriz polimérica, haciéndola indetectable a los perros antidroga y su detección es difícil por medio de técnicas tándem; por esta razón, la interceptación depende, en la mayoría de los casos, de informantes o investigaciones de seguimiento exhaustivas [11], [14].

## Cocaína impregnada en productos plásticos como, por ejemplo, sillas.

1. El plástico está compuesto por polímeros. Antes de elaborar la silla, se mezcla la cocaína con los polímeros.



2. Mediante un proceso de presión y temperaturas se da forma a la silla.



3. Se empaqueta y viaja



**Figura 5.** Camuflaje de cocaína impregnación en productos plásticos. Tomado y adaptado de [12]

### 2.1.5. Métodos de detección de cocaína en material sospechoso

La oficina de Naciones Unidas Contra la Droga y el Delito (UNODC) cuenta con un manual en el que se presentan las técnicas estandarizadas para la detección de cocaína en material incautado, dentro de estas técnicas se encuentran los ensayos presuntivos y las pruebas analíticas. Mediante el uso de estas técnicas se puede identificar la presencia de cocaína, en cualquier caso. Sin embargo, cuando se presume la presencia del alcaloide en algún tipo de matriz, se hace necesario realizar un proceso de extracción que resulta destructivo para el material incautado a fin de evitar un análisis incorrecto que pueda desencadenar en un falso positivo [14], [15]. Estos procesos generan residuos tóxicos debido al uso de reactivos químicos.

#### 2.1.5.1. Ensayos presuntivos

Dentro de las técnicas presuntivas de detección de cocaína se encuentran el ensayo de olor, el ensayo de color, el ensayo de microcristales y ensayos aniónicos, que se basan en la reacción de la cocaína con diferentes compuestos, generando cambios físicos en el alcaloide que se pueden observar a simple vista. Sin embargo, estos ensayos pueden generar falsos positivos, debido a que existen sustancias que reaccionan de forma similar a la cocaína [14]. A continuación, una breve descripción de cada ensayo presuntivo [14], [15], [25], [52]–[54]:

- **Ensayo de color:** también conocido como ensayo de Scott, consiste en una serie de pasos donde se le agrega a la cocaína reactivos, como tiocianato de cobalto, ácido acético, glicerina y cloroformo, para obtener un color diferente

en cada etapa. Un resultado es positivo cuando la solución presenta la secuencia de colores Azul-Rosa y por último un precipitado azul y la capa superior rosa.

- **Ensayo de microcristales:** es un ensayo sencillo y sensible a la presencia de cocaína, consiste en la cristalización de la sustancia mediante la aplicación de reactivos químicos. Para este ensayo existen varios métodos, uno emplea cloruro de platino, cloruro de oro o ácido píttrico, entre otros. Sin embargo, en ambos casos se busca la presencia de cocaína mediante la observación de cristales en forma de agujas con ramificaciones en V.

### 2.1.5.2. Ensayos analíticos

Los ensayos previamente mencionados, son meramente presuntivos y se requieren una verificación en laboratorio con métodos más sensibles y exactos. Para este tipo de análisis la UNODC propone una serie de técnicas estandarizadas. Dentro de estas se encuentran la cromatografía de gases por detector selectivo de masas (GC-MS), la cromatografía en fase líquida de alta resolución (HPLC), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), y cromatografía de gases con detección de ionización de llama (GS-FID). Estas técnicas son altamente sensitivas, que permiten la caracterización detallada del material incautado, para determinar contaminantes, concentración y cantidad [14]. A continuación, se muestran algunas de las técnicas más utilizadas en la determinación de cocaína. [29], [32],[55].

- **Cromatografía de gases por detector selectivo de masas (GC).** Se basa en la volatilización de los compuestos a detectar. Para esto se emplean gases portadores que llevan las moléculas de la muestra a través del sistema hacia el detector. Los detectores más usados son espectrometría de masas (GC-MS) y ionización de llamas (GS-FID)
- **Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).** Se basa en la separación de componentes de una mezcla por medio de interacciones no-covalentes para ser detectadas y cuantificadas. Tiene amplia aplicación en separación de compuestos orgánicos semi-volátiles. Los detectores más empleados son espectrometría de masas, diodos (DAD), UV, entre otros.
- **Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).** Es una técnica espectroscópica que se basa en la detección de compuestos, por medio de sus modos vibracionales. Esta técnica se vale de radiación electromagnética en el espectro infrarrojo, para generar vibraciones y torsiones en las moléculas y medir su respuesta. Sus aplicaciones más amplias se encuentran en el análisis de polímeros y compuestos orgánicos.

- **Análisis termogravimétrico (TGA).** Este equipo detecta el cambio de masa de una muestra cuando esta se expone a un cambio de temperatura y de esta manera proporciona información física como adsorción, desorción, absorción y transiciones de fase.

Adicionalmente, se han reportado técnicas electroquímicas de carácter amperométrico en las que se censa la corriente producida por una diferencia de potencial en una celda electroquímica para la detección y determinación de cocaína; sin embargo, en la mayoría de los reportes, la cocaína se encuentra diluida en una matriz acuosa [38], [56]. Es por lo que se propone una técnica electroquímica mediante la cual se pueda medir en matrices como alimentos, prendas o polímeros.

### 2.1.6. Espectroscopia de impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica no destructiva en la que se aplica una señal en corriente alterna a diferentes frecuencias, para evaluar la respuesta en impedancia de un material. Esta técnica es comúnmente utilizada en estudios de corrosión y de propiedades eléctricas de materiales. El montaje de esta técnica consta de dos o tres puntas, llamadas electrodos, que se conectan al material a evaluar [37].

La impedancia de un sistema es la oposición al paso de corriente alterna en un material generada por un potencial eléctrico. La impedancia se define como:

$$Z = (\cos\varphi + j\sin\varphi) \frac{V}{I}$$

$$Z = Z_{real} + jZ_{img}$$

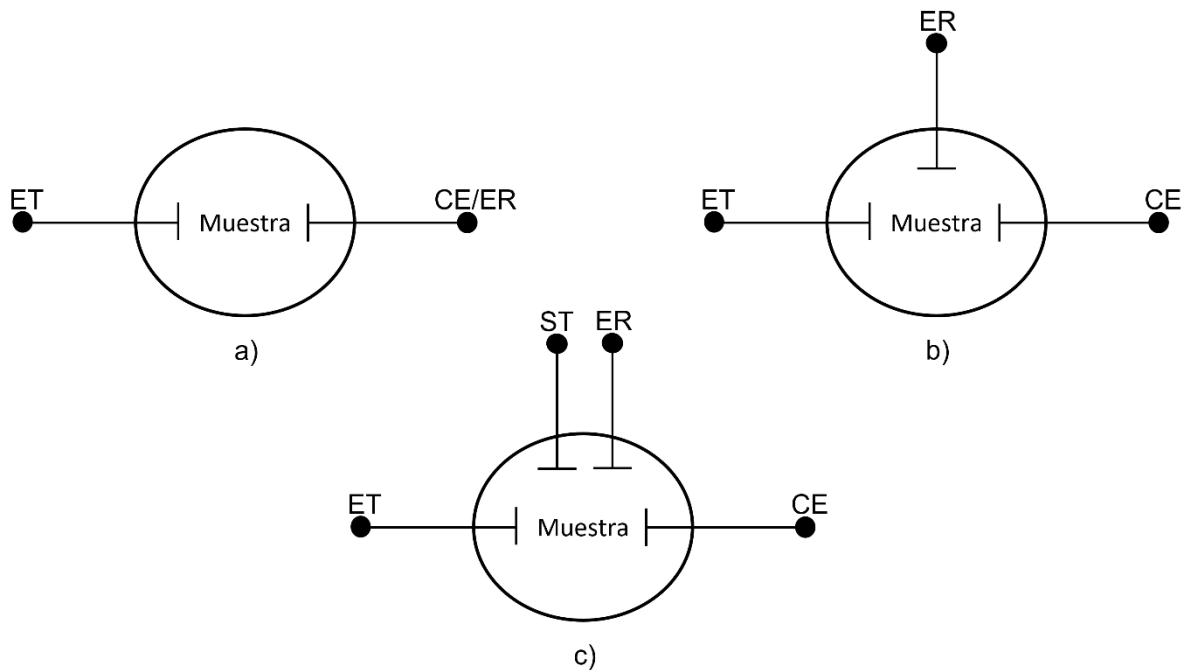
Donde  $Z$  es la impedancia del circuito con unidades de Ohm,  $Z_{real}$  la resistencia en corriente continua,  $Z_{img}$  la reactancia del sistema y  $\varphi$  el ángulo de desfase.

#### 2.1.6.1. Electroodos

La palabra electrodo proveniente de las raíces griegas “*elektron*” (ámbar, luego electricidad y electrón) y “*hodos*” (camino). Usualmente son materiales metálicos conectados a un medio no metálico como un semiconductor, un dieléctrico o un medio electrolítico para fomentar el transporte iónico dentro la matriz a estudiar[56]–[60]. Los electrodos pueden conectarse en diferentes configuraciones según la aplicación para



la que están destinados. Existen configuraciones bipolares (dos electrodos), tripolares (tres electrodos) y tetrapolares (cuatro electrodos), estas configuraciones se muestran en la figura 6 de manera más detallada, donde ET es electrodo de trabajo, ER, electrodo de referencia CE, contra electrodo. Las configuraciones mostradas, representan las geometrías más usadas; sin embargo, existen configuraciones multipolares donde pueden conectarse una gran cantidad de electrodos a fin de estudiar detalladamente muestras de mayor tamaño, un ejemplo de esto es el estudio de tejido mamario por espectroscopia de impedancia eléctrica



**Figura 6.** Configuración a) bipolar, b) tripolar, c) tetrapolar de electrodos

Los electrodos pueden ser de diversos materiales según su aplicación, entre los más comunes se encuentran los electrodos de cobre, platino, oro, grafito y carbón vítreo.

### 2.1.7. Polímeros.

Los polímeros son compuestos formados por estructuras llamadas monómeros que se conectan comúnmente entre sí por medio de enlaces covalentes. Los polímeros son considerados macromoléculas y para su síntesis se suele realizar un proceso químico conocido como polimerización donde se unen los monómeros para formar una cadena larga que consiste en enlaces covalentes conectados repetidas veces. Estas cadenas pueden ser lineales o conectarse entre si lo que puede desencadenar en diferentes propiedades físicas y químicas [61].

## 2.2. Estado del Arte

En el 2009, Esam M. A. Ali y colaboradores propusieron la medición de espectroscopia Raman *in-situ* para la determinación de cocaína impregnada en prendas de vestir. Para este estudio se emplearon tres espectrómetros Raman, dos de ellos portátiles, y se realizaron mediciones de cocaína clorhidrato patrón y fibras de algodón para contrastar con las medidas realizadas en la ropa impregnada. Encontraron que mediante los espectrómetros portátiles era posible determinar la presencia de cocaína clorhidrato impregnada en prendas de vestir de una manera no destructiva debido a que las bandas características del alcaloide aparecen sin mayor modificación [34]. Esta técnica fue también utilizada por el investigador Thomas M. Bedward y colaboradores (2019), para detección de cocaína en matrices de alimentos, a través de la cual lograron cualificar y cuantificar la cantidad de cocaína presente en las matrices mediante los espectros obtenidos comparando con bases de datos. Sin embargo, los espectros obtenidos no coincidieron totalmente con las bases de datos, lo que hizo que la cuantificación fuese compleja a pesar de que no se obtuvieron falsos positivos al realizar la extracción y estudiar las muestras por métodos químicos [4].

Desde la creciente popularidad de la cocaína en los años 60, los métodos para camuflarla y poder traficar con ella han variado y evolucionado según los parámetros de seguridad de los diferentes gobiernos alrededor del mundo. Dentro de estos métodos, los más comunes han sido “las mulas”, personas que son contratadas por los carteles de droga para llevar el alcaloide en las diferentes cavidades de sus cuerpos.

En 2018, Vishwajit Kishor Wankhadea y B.G. Chikhalkarb, presentaron un caso donde una mujer blanca asintomática que fue detenida en el Aeropuerto Internacional de Mumbai bajo sospecha y llevada al hospital para su observación. Mediante el uso de tomografía y rayos x, se reveló que la mujer contenía siete paquetes envueltos en la pista gastrointestinal y un paquete grande en la vagina. Los paquetes fueron extraídos para evitar una intoxicación de la mujer que posteriormente fue llevada ante la justicia india. [6]

Por otro lado, en 2009 Esam M. A. Ali y sus colaboradores, proponían emplear espectroscopia Raman portátil para la detección *in-situ* de cocaína impregnada en prendas de vestir, este método de camuflaje fue muy común en los años 90 y 2000. A pesar de la presencia de algunas bandas espectrales que surgen del tejido, el alcaloide podía identificarse por sus bandas características. Los espectros se pueden adquirir *in-situ* de manera rápida, sin preparación de la muestra y sin alteraciones de esta, y es por eso que el espectrómetro Raman portátil es una técnica confiable que se puede utilizar para identificar rápidamente las muestras desconocidas[35].

En 2018, Clara Pérez Alfonso y sus colaboradores, propusieron la espectroscopia infrarroja como método para la detección in situ de cocaína impregnada en pulpa de papel, espuma y ropa. En este estudio se realizaron mediciones de espectros de infrarrojo medio atenuado total (ATR-MIR) y los espectros de reflectancia difusa en el rango cercano (DR-NIR) sobre la superficie de los materiales a estudiar, y se encontró que la detección de cocaína por este método resultaba prometedora con respecto a los métodos tradicionales, además de ser más ecológica pues no se requieren procesos de extracción ni preparación de muestra [33].

Uno de los últimos métodos de camuflaje reportados fue la inclusión de cocaína en matrices poliméricas, empleando el alcaloide como material para la fabricación de diferentes piezas plásticas. Es el caso de T. Gostič y S. Klemenc, que en el 2007 estudiaron material sospechoso en un laboratorio encontrado en Eslovenia. Los traficantes usaban polimetil-metacrilato para camuflar la cocaína, se calculó que, en promedio, el 15 % del peso de cada pieza era cocaína. Los equipos empleados por estos investigadores fueron cromatografía de gases- espectrometría de masas (GS-MS), micro extracción de fase sólida (SPME), pirolisis (Py), Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y un microscopio electrónico de barrido acoplado a una sonda de rayos x de energía dispersiva (SEM-EDX)

En lo que respecta a camuflajes en matrices poliméricas, T. Gostič y S. Klemenc (2007) estudiaron muestras encontradas en un laboratorio clandestino, en el que ocultaban la cocaína empleándola como material para la creación de polimetilmetacrilato. Para el estudio, realizaron una separación de la cocaína y el plástico y posteriormente la sustancia obtenida se caracterizó por GC-MS, FTIR, SEM-EDX y pruebas preliminares de detección. En el estudio se encontró que aproximadamente el 15 % del peso de las piezas de plástico era cocaína, y que su extracción resulta en el 98% de pureza del alcaloide [13].

Reportes similares se han presentado a lo largo del mundo, como en Bélgica. En el 2012 Alexander van Nuijs y colaboradores reportaron la incautación de diferentes objetos de plástico en el correo debido a el olor fuerte que estos producían, mediante el uso de una prueba preliminar (NARK II) se determinó un positivo para cocaína y se llevó a laboratorio donde la presencia y cuantificación de cocaína se llevó a cabo mediante GC-MS donde se determinó que el 18% del peso del polímero correspondía a cocaína cuyo valor comercial estaba cerca de los 20.000 euros [11].

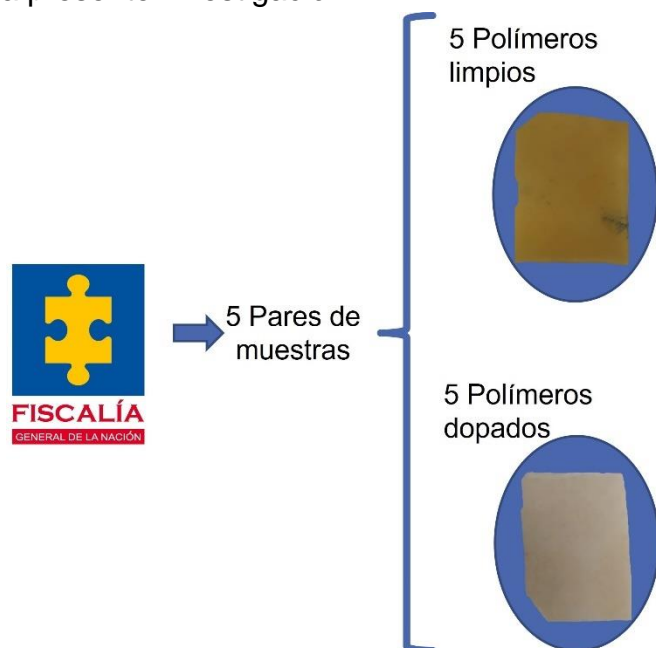
### 3. Metodología

Esta investigación es de tipo aplicada tecnológica, con un enfoque mixto cuyos alcances se encuentran en lo correlacional y descriptivo. La metodología para el desarrollo del siguiente proyecto se llevó a cabo para dar cumplimiento a los objetivos específicos propuestos como se muestra a continuación:

**3.1. Equipos empleados.** Para la realización de esta investigación, se emplearon los equipos listados a continuación:

- Espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier Bruker con ATR platinum diamont 1.
- Equipo de análisis termogravimétrico Themys ONE+ de la empresa SETARAM.
- Microscopio electrónico de barrido Genesis modelo APEX2i.
- Potenciostato/Galvanostato Gamry 1000

**3.2. Descripción de las muestras:** En esta investigación se usaron diez (10) muestras de polímeros incautados por contener cocaína. Cinco (5) de estos polímeros fueron sometidos a extracción soxhlet para separar la cocaína de la matriz polimérica y de esta forma conseguir pares de matrices poliméricas, una limpia y otra dopada. El proceso de extracción se realizó previo a esta investigación. Las muestras fueron facilitadas por la fiscalía general de la nación y no sufrieron ninguna modificación en el transcurso de la presente investigación.



**Figura 7.** Esquema descripción de muestras

**3.3. Para el Objetivo específico 1: Caracterizar por medio de técnicas convencionales polímeros incautados**, FTIR y TGA para determinar la presencia de cocaína incrustada en las matrices poliméricas.

#### **3.3.1. Ensayo FTIR [14], [31]**

Las muestras fueron llevadas a FTIR para determinar la presencia de cocaína incrustado en la matriz polimérica, para este proceso se empleó un equipo Bruker equipo con un accesorio ATR platinum Diamond 1.

Las longitudes de onda características del alcaloide se presentan en **1275, 1700, 1106, 1728, 710, 1040, 1280** para la cocaína base y en **1712, 1730, 1276, 1230** (pico lateral), **732, 1106, 1075, 1025  $\text{cm}^{-1}$**  para el clorhidrato de cocaína.

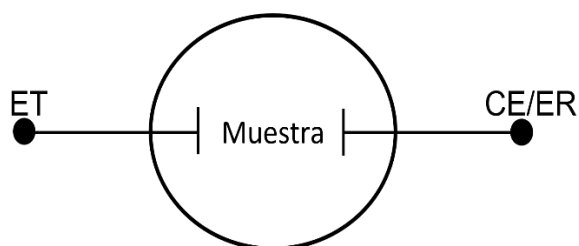
#### **3.3.2. Ensayo TGA [23], [36]**

El ensayo termogravimétrico se les realizó a las muestras incautadas de polímero con cocaína ocluida con el fin de estudiar la composición y la degradación térmica. La caracterización se realizó en **atmosfera de nitrógeno** desde **temperatura ambiente** hasta **600 °C** con una rampa de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Estos ensayos se realizaron con un equipo de análisis termogravimétrico Themys ONE+ de la empresa SETARAM.

#### **3.3.3. Micrografías SEM/ EDS [13], [36]**

Para conocer el mecanismo de adhesión de los cristales de cocaína a la superficie del polímero, se realizó una serie de micrografías SEM soportadas por sonda EDS para conocer con exactitud la posición y distribución de los cristales en el polímero por medio de análisis composicional. Para este análisis que empleo un microscopio electrónico de barrido Genesis modelo APEX2i

**3.4. Para el objetivo específico 2: Implementar la espectroscopia de impedancia electroquímica en polímeros para la detección de cocaína ocluida en matrices poliméricas.** Las mediciones electroquímicas se realizaron con un potencióstato/galvanostato Gamry 1000 empleando la técnica de dos puntas mostrada en la **figura 8**. Para el cumplimiento de este objetivo, se tomaron en cuenta los datos obtenidos en las micrografías SEM/EDS a fin de determinar la distancia inter-electródica más adecuada según la distribución del alcaloide en la matriz polimérica.



**Figura 8** Esquema medición a dos electrodos.

### 3.4.1. Construcción de electrodos

Es importante determinar el tipo de electrodos a emplear, debido a la naturaleza de las muestras estudiadas. Por este motivo, se planteó la realización de ensayos con diferentes electrodos a fin de determinar la geometría más idónea a la hora de determinar las propiedades eléctricas del material. Los electrodos en el primer ensayo fueron: electrodos de pinza, electrodos adhesivos y electrodos modificados.

### 3.4.2. Parámetros de medición

Para la determinación de los parámetros de medición se realizó un estudio sistemático de diferentes valores de distancia inter-electródica, rango de frecuencias y potencia AC empleada. En la **tabla 2**, se presentan de manera detallada los parámetros y rangos de variación de estos. Estos rangos fueron escogidos basados en caracterización eléctrica de polímeros.

**Tabla 2.** Parámetros de medición EIS.

Parámetro	Rango
Distancia inter-electródica	[1-5] cm
Frecuencia inicial	10 <sup>6</sup> Hz
Frecuencia Final	100 Hz
Potencial (AC)	[60 - 120] mV

El análisis de los datos obtenidos se realizó con el software **Gamry Echem Analyst** de la empresa Gamry, por medio del uso de circuitos equivalentes a fin de escribir el comportamiento dieléctrico de los polímeros con y sin dopante.

**3.5. Para el objetivo específico 3: Validar el método de detección por medio de técnicas estandarizadas.** Una vez establecidas las diferencias en respuesta electroquímica de los polímeros patrón y las matrices poliméricas con contenido de cocaína, se correlacionó esta variación y la respuesta de los polímeros a las técnicas de detección estandarizadas y aceptadas por la UNODC.

En la figura 9 se presenta un diagrama de flujo con la metodología de manera detallada.

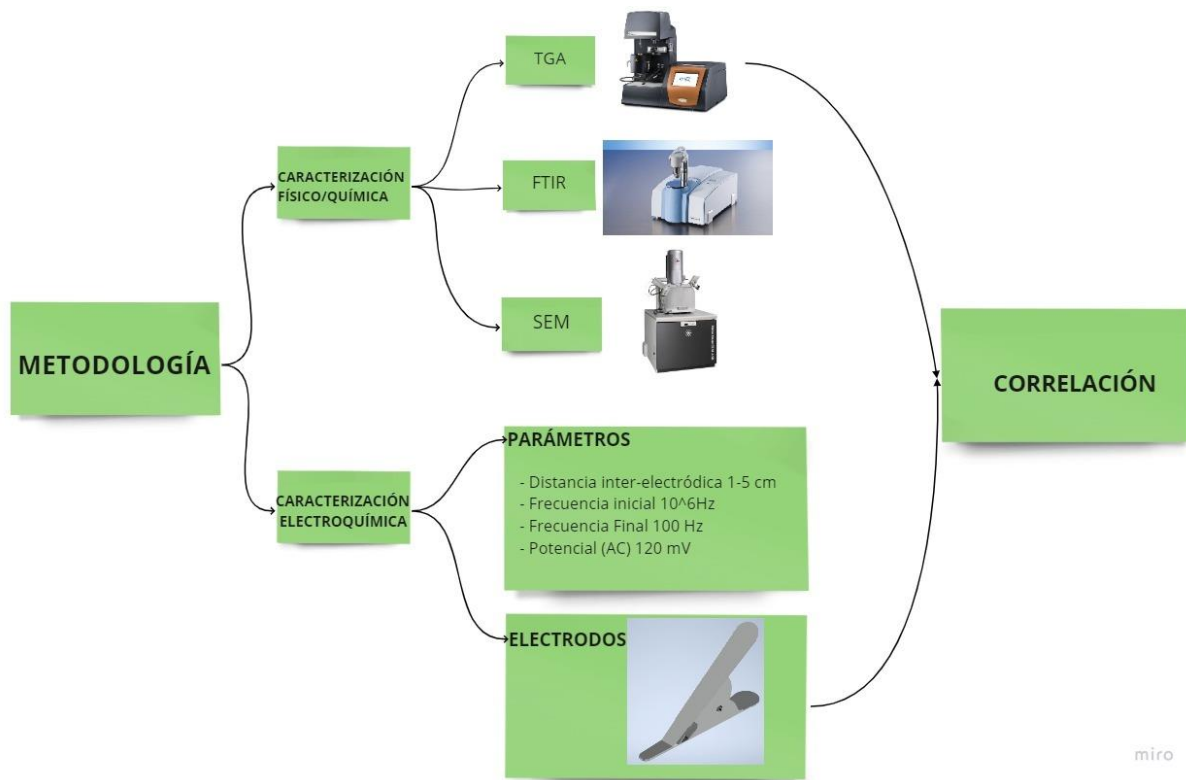
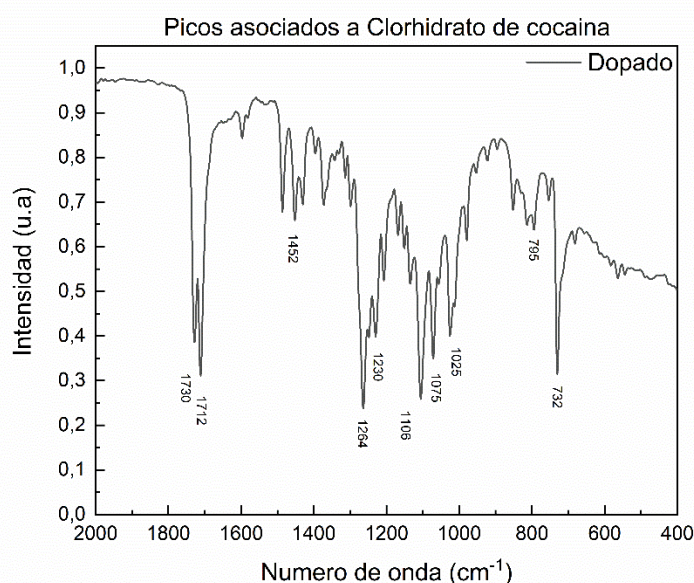


Figura 9. Esquemización de la metodología.

## 4. Resultados

### 4.1. Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR).

Con el fin de conocer la composición de los polímeros, y determinar la presencia de la cocaína incrustada en las matrices, se realizó un análisis FTIR con ATR siguiendo las pautas sugeridas por la ONU para la detección de cocaína en material sospechoso [14]. Es importante resaltar que las muestras no recibieron ningún tipo de tratamiento previo a las mediciones. Se realizaron mediciones entre 4000 y 450  $\text{cm}^{-1}$  a fin de determinar los distintos modos vibracionales de las moléculas presentes en las muestras. En estas gráficas, se presenta la longitud de onda en el eje x y la intensidad de la señal en el eje y. En la figura 10 se observa el espectro correspondiente a uno de los polímeros dopados en un rango de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , rango en el cual se evidencian los picos correspondientes al clorhidrato de cocaína.



**Figura 10.** Espectro FTIR correspondiente a polímero dopado con clorhidrato de cocaína.

A continuación, se presentan las bandas vibracionales correspondientes presentadas en el espectro IR de la figura 10. Se observa que se presentan todos los grupos funcionales de la molécula de cocaína como los enlaces C=O, CH, CO, CN y el anillo de benceno característico de estas sustancias. En la tabla 3 se presenta de manera detallada cada uno de los compuestos junto con su número de onda y modo vibracional asociado.

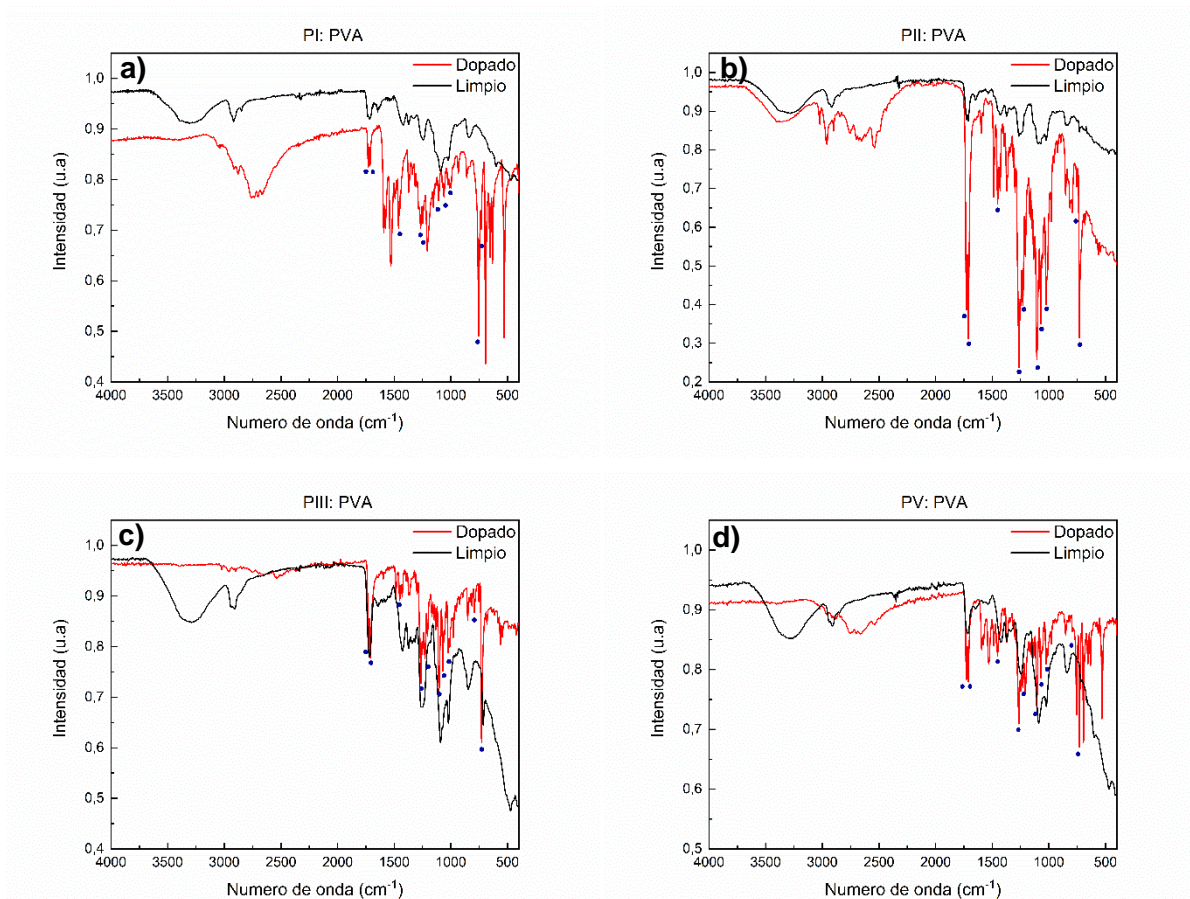


**Tabla 3.** *Tabla de los grupos funcionales con su respectiva banda vibracional [62]–[64].*

<b>Numero de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Vibración</b>
<b>1730</b>	C=O	Estiramiento
<b>1712</b>		
<b>1452</b>	CH <sub>3</sub>	Deformación
<b>1264</b>	C-O	Estiramiento
<b>1230</b>		
<b>1106</b>		
<b>1075</b>		
<b>1025</b>	Benceno	Estiramiento
<b>795</b>		
<b>732</b>		
	CN	Estiramiento

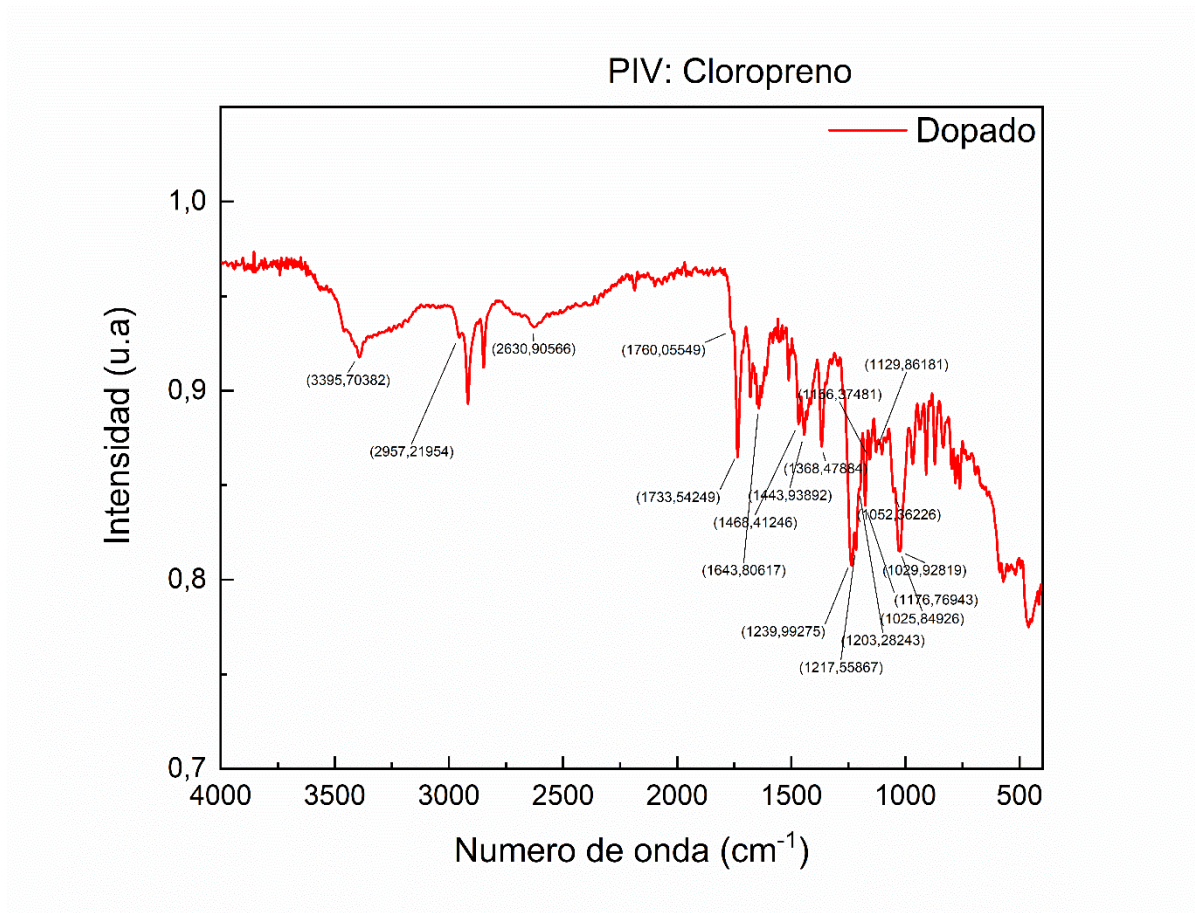
En la tabla 3 se observan los componentes de la molécula de cocaína con cada uno de sus modos vibracionales, las regiones espectrales asociadas a cada uno de estos compuestos. Las bandas 1730 y 1712, asociadas al estiramiento de dos grupos carbonilos; 1490-1460 correspondientes a la deformación del enlace C-H; las bandas entre 1264-1106, que representan el estiramiento de los acetatos C-O y el rango espectral 1075-795 asociados al estiramiento del benceno[65].

La presencia de las bandas características del clorhidrato de cocaína en las matrices poliméricas es consecuente con los reportes en la literatura de este tipo de camuflajes, donde en todos los casos se emplea la cocaína en este estado para mezclarla con los polímeros debido a que es más soluble y su posterior extracción resulta más sencilla[3], [5], [11], [13], [35].



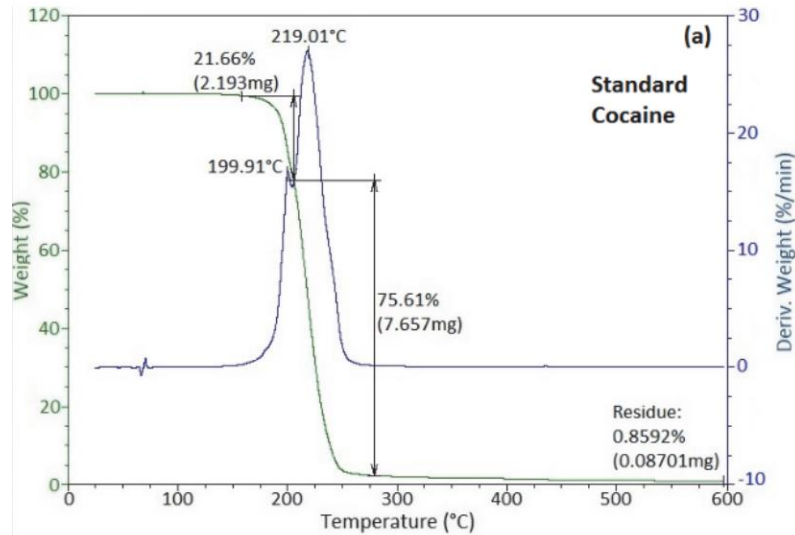
**Figura 11.** Espectro FTIR Polímero a) PI: PVA, b) PII: PVA, c) PIII: PVA, d) PV: PVA dopado y limpio.

En la figura 11 se presenta los espectros FTIR de las 10 muestras, las muestras sin dopaje se presentan con la línea roja y las muestras con cocaína incrustada se presentan con la línea negra. En estas imágenes se muestra la huella dactilar de cada polímero que fueron contrastadas con la base de datos de la empresa Bruker incluida en el equipo de caracterización [66]. Adicionalmente, en todas las muestras dopadas, se exhiben los picos característicos del clorhidrato de cocaína reportados en la literatura[64], [66], [67], siendo esta información respaldada por el pico característico en la región espectral de  $2540\text{ cm}^{-1}$  atribuido al estiramiento de la molécula N-H debido a la formación de sales de clorhidrato [68]. Sin embargo, la muestra PIV: Cloropreno, no presenta diferencias significativas en sus espectros, por lo cual no es clara la presencia de clorhidrato de cocaína en la matriz polimérica. Esto puede deberse a que la cantidad del alcaloide en la superficie no es significativa en comparación con el polímero o el método de aplicación de la cocaína fue poco eficiente. Es importante aclarar que mediante este análisis se determinó que el alcaloide contenido en las matrices poliméricas es clorhidrato de cocaína. Dicha premisa es respaldada por la investigación realizada previamente [36].



## 4.2. Análisis termogravimétrico (TGA).

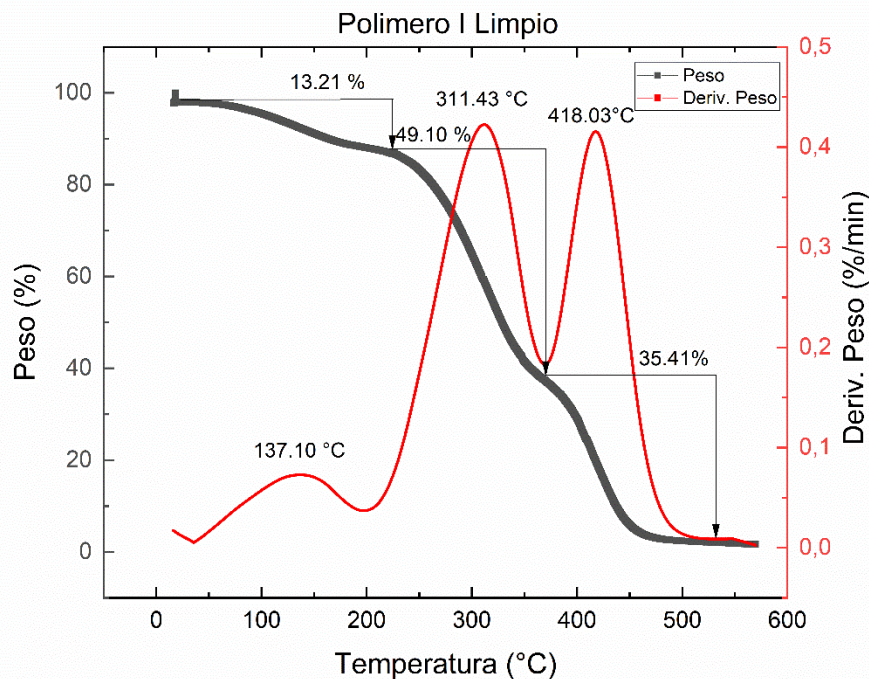
El análisis termogravimétrico tiene como objeto determinar la presencia y cantidad relativa de cocaína en las muestras. Para esto, se analizaron los polímeros limpios y dopados a fin de encontrar diferencias en los termogramas e identificar de manera clara la temperatura de degradación del clorhidrato de cocaína. En este aspecto, se reporta que la temperatura de degradación del alcaloide se encuentra entre 220°C y 230 °C [27], [36], [64], [69]. En la figura 12 se puede observar un termograma obtenido por Carlos Diaz y colaboradores, donde se observa la degradación térmica de un patrón de cocaína.



**Figura 12.** Termograma correspondiente a un estándar de clorhidrato de cocaína. Tomado de [36].

#### 4.2.1. Análisis termogravimétrico de Polímeros limpios.

A continuación, se presentan los termogramas correspondientes a los polímeros sin presencia de cocaína en su matriz. En la figura 13 se presenta la descripción de la degradación de una de las muestras de PVA limpias, a fin de conocer los valores de temperatura con mayor pérdida de masa y el porcentaje de pérdida de esta.



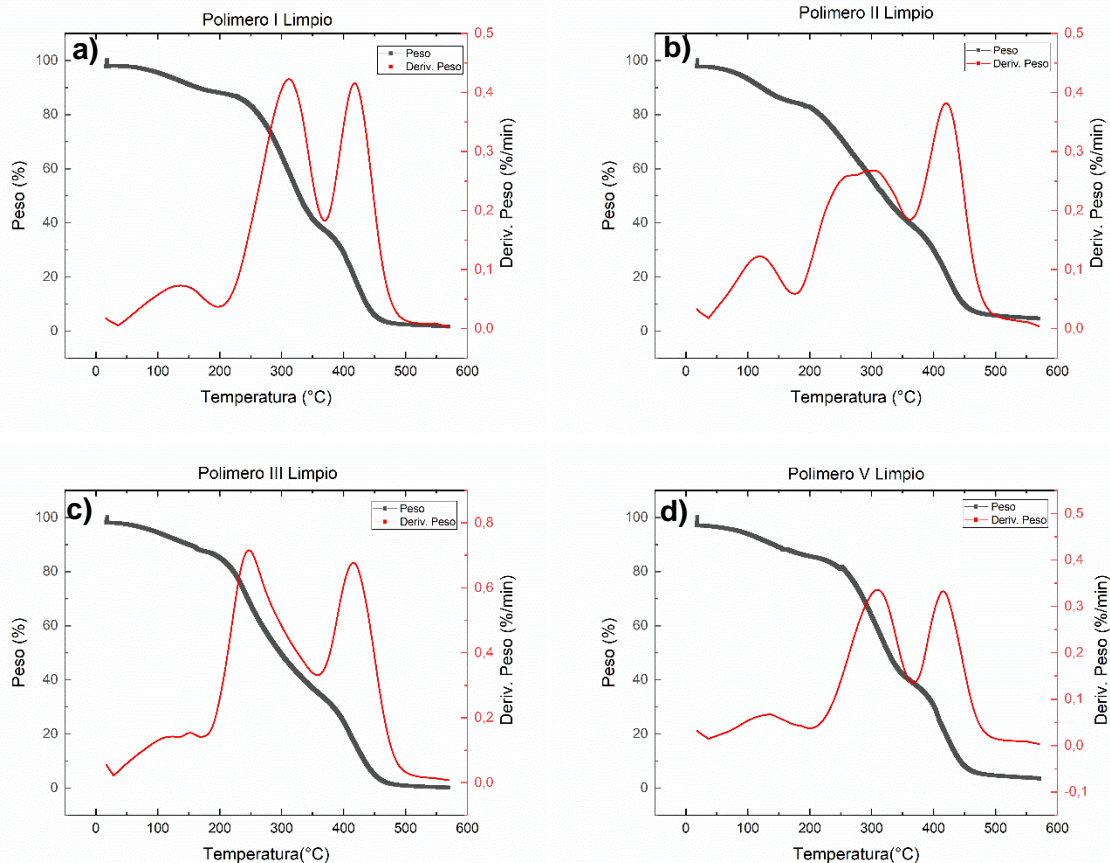
**Figura 13.** Termograma con información detallada de la degradación térmica del PVA (Polímero I limpio).



En la figura 13 se evidencian los tres grandes picos de degradación térmica correspondientes al PVA, donde tenemos en 137,10 °C la pérdida de humedad y enlaces O-H correspondiente a un 11,33 % de la masa de la muestra. En las temperaturas 311,43 y 418,03 °C se presenta la pérdida de masa correspondiente al rompimiento los enlaces C-H y C=O. adicionalmente se puede observar que él una vez terminado en análisis termogravimétrico no se presenta una masa significativa de residuo. En la tabla 4 se presentan estos parámetros de manera más detallada[36], [70]. A continuación, en la figura 14, se presentan los termogramas correspondientes a los polímeros PI, PII, PIII y PV

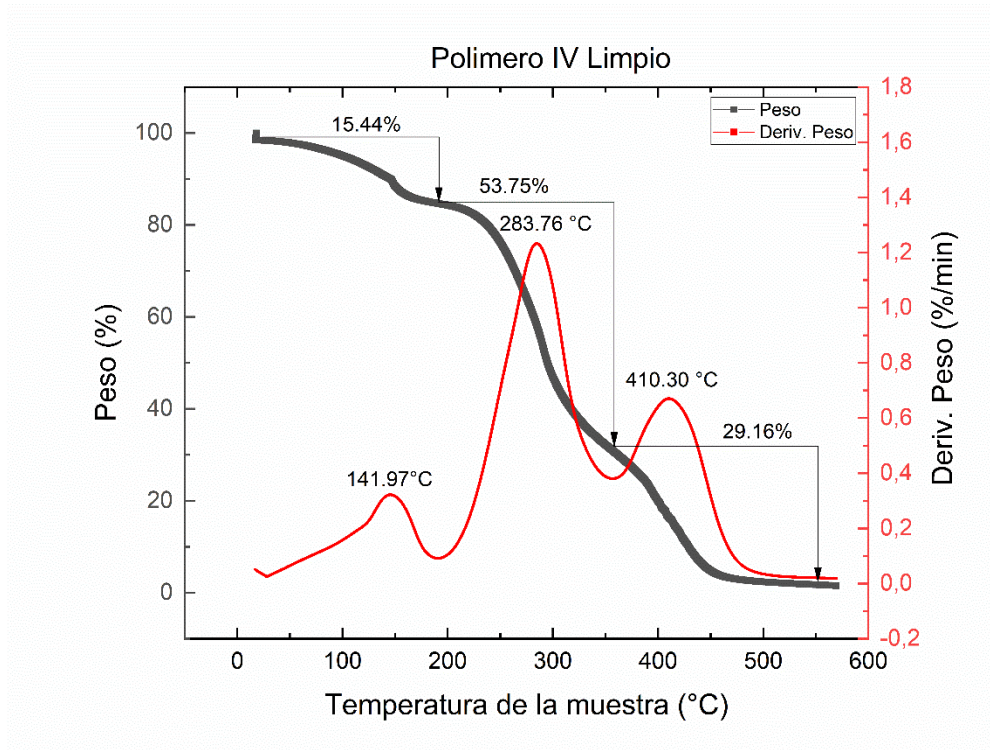
**Tabla 4.** Datos de pérdida de masa PVA (polímero limpio I)

Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)
137.10	13.21
311.43	49.10
418.03	35.41



**Figura 14.** Análisis termogravimétrico de los polímeros limpios a) PI: PVA, b) PII: PVA, c) PIII: PVA, d) PV: PVA.

En la figura 14 se evidencian los termogramas de los polímeros limpios, en estas graficas se presenta la temperatura (°C) en el eje x y un doble eje y donde se representa la pérdida de masa (%) y la primera derivada de la pérdida de masa(%/min). La figura 14 muestra los termogramas para las muestras limpias de PVA, donde se evidencian 3 grandes pérdidas de masa, una asociada a los enlaces OH y aguas ligadas a aproximadamente 120°C con una perdida entre el 15 y 20% de la masa total. La segunda gran pérdida corresponde al rompimiento de los enlaces CH y C=O de la molécula de PVA[36], [70].



**Figura 15.** Termograma con información detallada de la degradación térmica del Cloropreno (Polímero IV limpio)

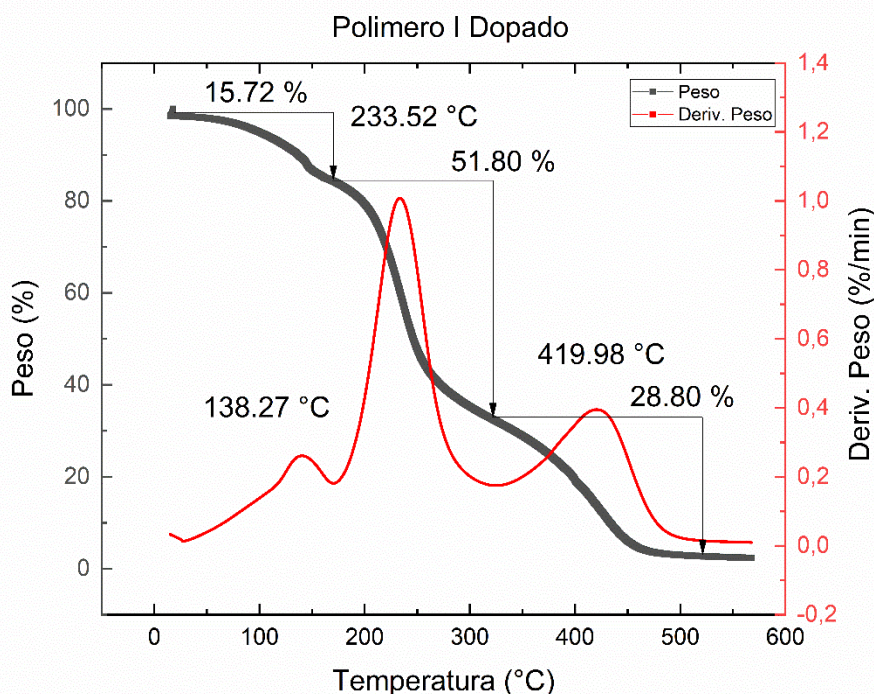
Por otra parte, se tiene el polímero IV correspondiente a neopreno, donde se pueden observar tres grandes picos de degradación en 141.97 °C, 283.76 °C y 410.30 °C correspondientes a la humedad y enlaces O-H, enlaces C-Cl, finalmente enlaces C-H y C-O respectivamente [71]. En la tabla 5, se presenta de manera detallada los picos de degradación con la respectiva perdida de masa. Se puede observar que no se presenta una cantidad significativa de residuo, siendo esta menor al 1%.

**Tabla 5.** Datos de pérdida de masa neopreno (polímero limpio IV)

Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)
141.97	15.44
283.76	55.75
410.30	29.16

#### 4.2.2. Análisis termogravimétrico de polímeros dopados.

A continuación, se describen los termogramas correspondientes a los polímeros con presencia de cocaína en su matriz. A fin de mostrar claramente las pérdidas de masa correspondientes a cada máximo de degradación, se presenta la figura 16, donde se detallan los sectores del termograma con sus respectivos valores.



**Figura 16.** Termograma con información detallada de la degradación térmica del PVA Dopado (Polímero I dopado)

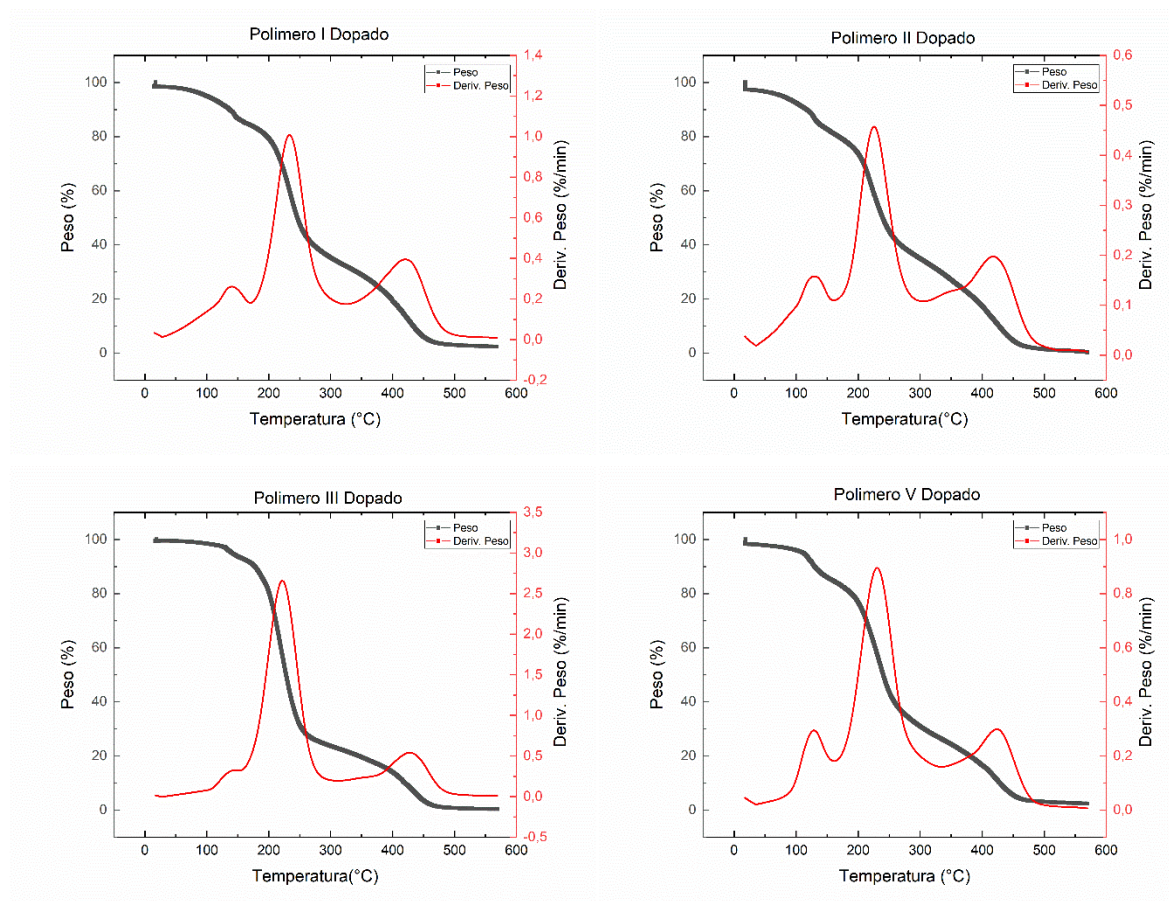
En la figura 16 se presenta el termograma detallado para el polímero I dopado correspondiente a PVA, donde se evidencian los picos de máxima degradación térmica en las temperaturas 138.27 °C, 233.52 °C y 419.98 °C. En estos puntos de degradación se degradan la humedad y aguas ligadas, los enlaces C-Cl correspondientes al clorhidrato de cocaína y C-O, respectivamente [27], [36], [67], sin embargo, en el segundo pico de degradación encontrado, se genera un solapamiento de los enlaces C-H y C-O del PVA con los enlaces Cl-C del clorhidrato de cocaína. Por este motivo no se puede asociar la pérdida de masa en este rango al clorhidrato de cocaína. En la tabla 6 se presentan los resultados obtenidos del termograma.



**Tabla 6.** Datos de pérdida de masa del PVA con clorhidrato de cocaína en su matriz (polímero I dopado)

Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)
138.27	15.72
233.52	51.80
419.98	28.80

Mediante la tabla 6 y contrastando con la tabla 4, se puede observar un aumento del 2% en la masa perdida en el segundo pico. Esto significa un aumento en la masa a degradar en el rango de [200,300] °C. Sin embargo, este valor no es concluyente y no representa la concentración del clorhidrato en el polímero.



**Figura 17.** Análisis termogravimétrico de los polímeros dopados a) PI: PVA, b) PII: PVA, c) PIII: PVA, d) PV: PVA.

Los termogramas de los polímeros dopados se pueden observar en la figura 17. En este caso, podemos observar que, a diferencia de los termogramas de los polímeros limpios en la figura 17, se presenta un pico de degradación térmica entre 220°C y 230°C, este máximo de pérdida de masa se debe a la incineración del clorhidrato de cocaína presente en las matrices poliméricas adicionado a los enlaces C-H y C=O correspondientes al polímero[27], [36], [67]. Esta diferencia en los termogramas puede evidenciarse en todas las muestras excepto entre las muestras PIV limpio y



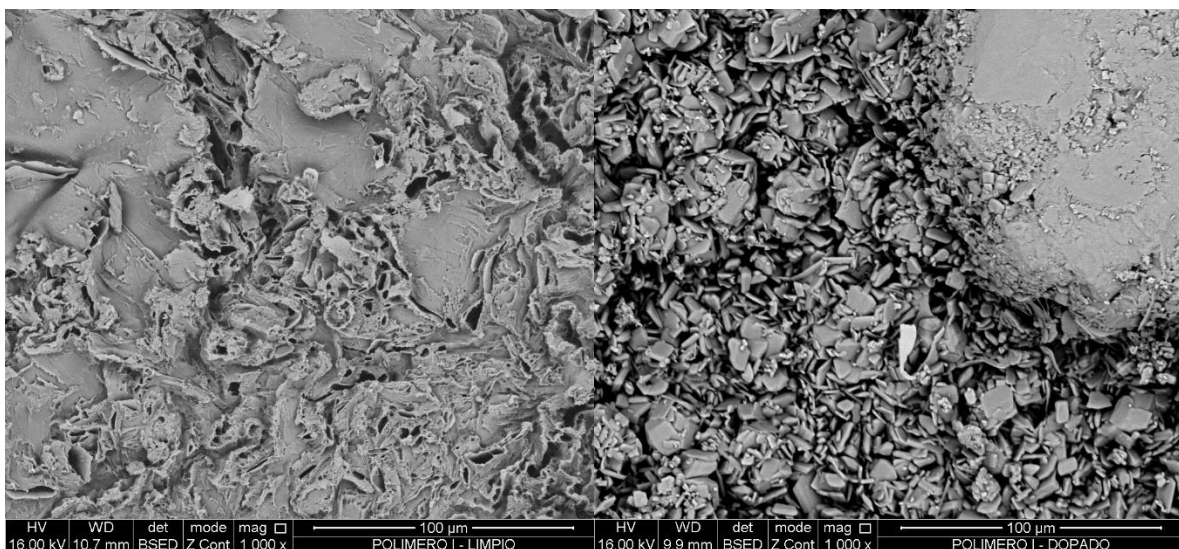
dopado, esto puede significar que el dopaje en esta muestra fue menor o que dadas las condiciones de dopaje, el material ilegal se desprendió de la superficie, sugiriendo que el método de dopaje de esta muestra fue superficial o no se realizó.

En los termogramas correspondientes a los polímeros dopados, se puede observar que el rango de degradación de la cocaína es de 180 °C a 313 °C, en este rango de temperaturas se pierde un porcentaje de peso de entre 45 y 60. Sin embargo, no se puede asociar este porcentaje de peso al clorhidrato de cocaína debido a que en este rango el polímero limpio también presenta picos de degradación térmica.

### 4.3. Microscopia electrónica de barrido con sonda EDS

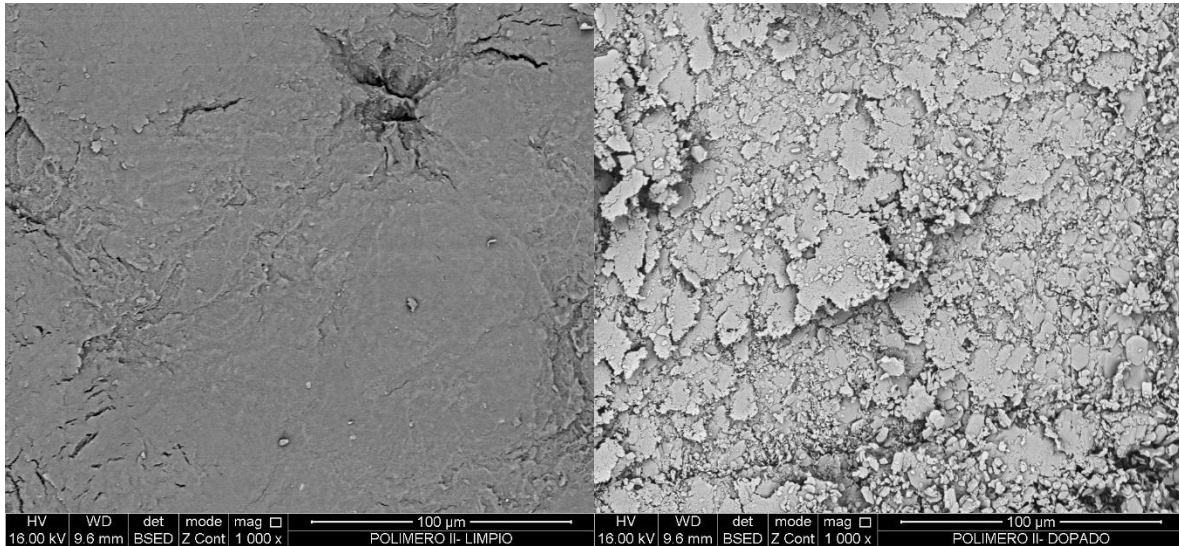
Las micrografías se realizaron para de obtener información morfológica de la superficie a fin de determinar la presencia y distribución de la cocaína en la matriz polimérica; adicionalmente, se estudió la composición de la superficie por medio de la sonda EDS y de esta forma obtener valores aproximados de la cantidad de dopante en las muestras. A continuación, se presentan las micrografías con su respectiva caracterización composicional.

En las muestras dopadas se pueden observar los pequeños cristales de entre 5 y 8µm correspondientes a los cristales de clorhidrato de cocaína. Adicionalmente, en el análisis EDS se detecta la presencia de cloro, lo que permite inferir que el alcaloide está en la forma de clorhidrato [36].



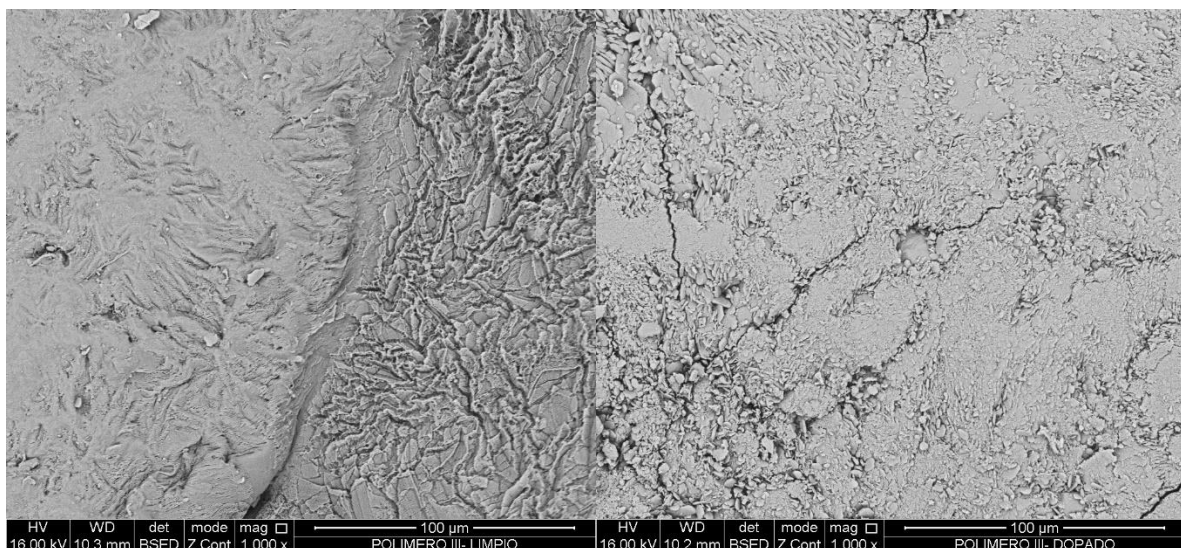
**Figura 18.** Micrografía PI: PVA a) limpio y b) dopado

En la figura 18 se evidencian las micrografías SEM correspondientes a los polímeros P1 dopados y limpios. Se puede observar como en la figura 18 b) hay presencia de microcristales laminares que se ordenan en geometrías coliformes, a diferencia de la figura 18 a) donde se presenta una topografía irregular sin presencia aparente de cristales en la superficie.



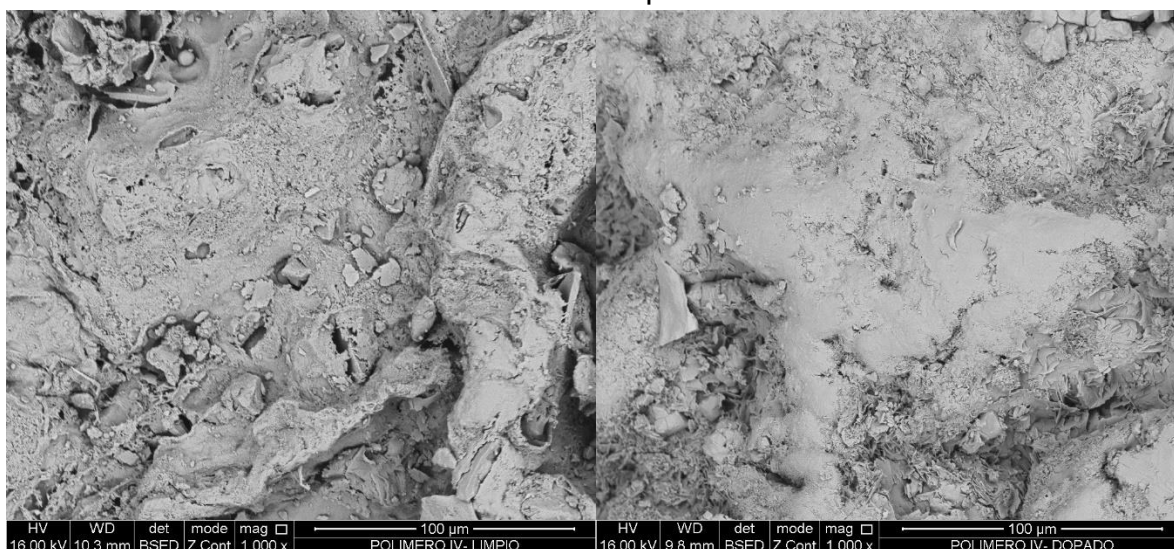
**Figura 19.** Micrografía PII: PVA a) limpio y b) dopado

La micrografía de la figura 19 b) presenta una superficie más organizada que la descrita en la figura 18 b), sin embargo, se presentan microcristales con tamaños entre 3-7 µm con una distribución uniforme en toda el área barrida. En la figura 19 a) se presenta la superficie del polímero PII limpio sin microcristales.



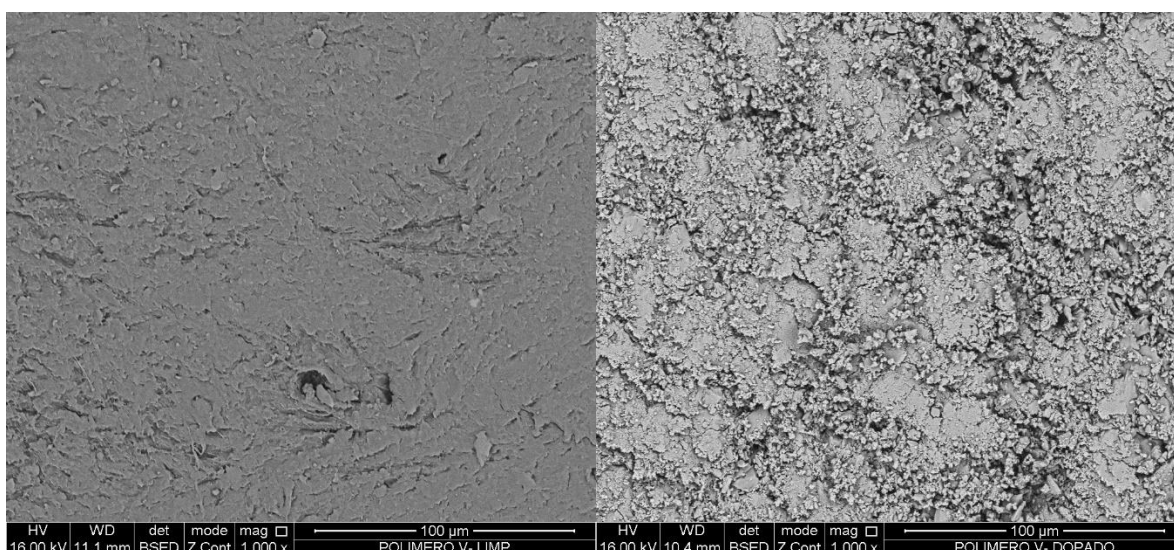
**Figura 20.** Micrografía PIII: PVA a) limpio y b) dopado

La superficie presentada en la figura 20 a) corresponde al polímero PIII limpio, mientras que en la figura 20 b) se presenta la micrografía del polímero PIII dopado, en esta figura se puede observar una organización compacta de los cristales del clorhidrato de cocaína con tamaños entre 1-7  $\mu\text{m}$ .



**Figura 21.** Micrografía PIV: Neopreno a) limpio y b) dopado

En la figura 21 se presentan las micrografías correspondientes al polímero PIV a) limpio y b) dopado. En este caso, ninguna de las micrografías muestra la presencia de cristales en la superficie de las muestras estudiadas. Esto, junto con los resultados anteriormente expuestos, demuestra que en la superficie del polímero IV no hay presencia del alcaloide.



**Figura 22.** Micrografía PV: PVA a) limpio y b) dopado

Por último, se presentan las micrografías correspondientes al polímero PV. En la figura 22 a) se observa una superficie homogénea con algunos surcos debido al proceso de extracción de la cocaína, mientras en la figura 22 b) se presenta una distribución de cristales en toda la superficie correspondiente al clorhidrato de cocaína presente en el polímero. Con las micrografías anteriores, se puede concluir que en la superficie de los polímeros se forman aglomerados de cristales del clorhidrato de cocaína, como se puede observar en la figura 18 b). adicionalmente, se comprueba nuevamente la presencia de clorhidrato de cocaína en las matrices poliméricas.

## 4.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica

### 4.4.1. Construcción de los electrodos.

Uno de los puntos más importantes a la hora de realizar caracterización eléctrica de sólidos, son los electrodos, estos deben adaptarse a la superficie a medir empleando una geometría adecuada que permita el contacto constante y adecuado, adicionalmente, deben estar contruidos en un material con una resistencia eléctrica mayor que la presentada por la muestra a medir. Teniendo esta información presente, se identifican dos puntos críticos en la construcción de los electrodos: La geometría y el material de construcción.

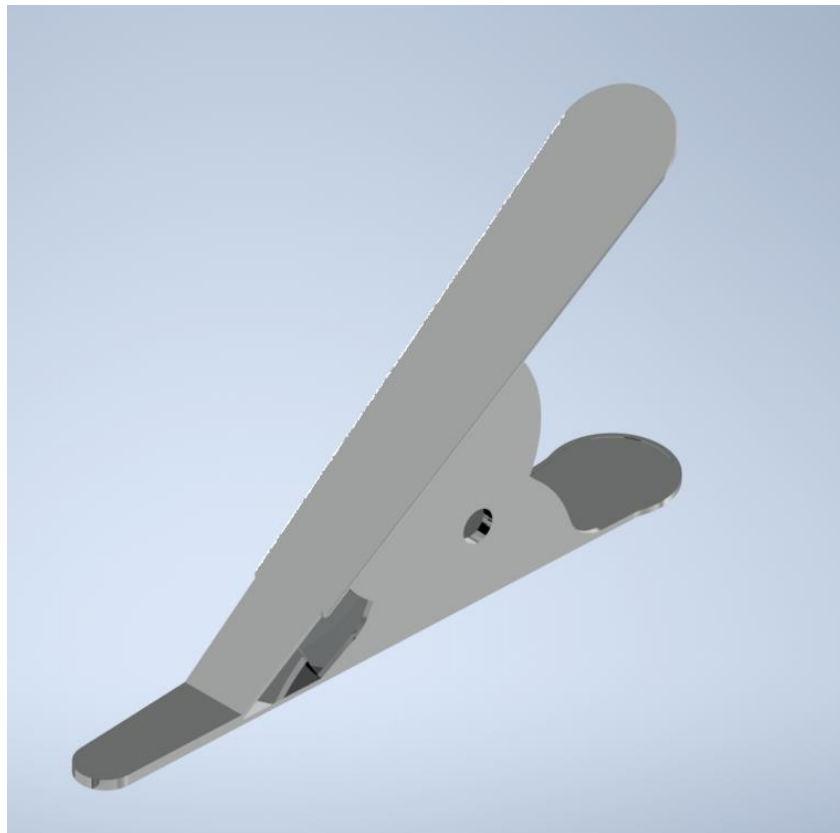
Teniendo en cuenta lo anterior, se plantearon tres alternativas de electrodos que se muestran en la tabla 7, donde se describe su geometría y material de construcción, además de su desempeño a la hora de realizar las pruebas electroquímicas.

**Tabla 7.** Selección de electrodos.

Electrodo	Descripción	Desempeño
Electrodo de monitorización 3M	Electros de monitorización y soporte de espuma de la marca 3M. Electrodo diaforéticos y adhesivos que brindan buen soporte y contacto con superficies de todo tipo.	Estos electrodos se descartaron debido a que el adhesivo potente que podría deteriorar las muestras a estudiar, desprendiendo al alcaloide.
Electrodo tipo caimán genérico	Electrodos de tipo caimán, contruidos en lamina zincada. Brindan buena sujeción y contacto uniforme.	Los electrodos de este tipo generan deformación en las muestras, sin embargo, su desempeño es bueno para la caracterización eléctrica.

<p>Electrodo tipo caimán modificado en la presente investigación.</p>	<p>Electrodos tipo caimán modificados. Estos electrodos fueron modificados a partir de electrodos tipo caimán mediante aplanamiento y corte de las puntas dentadas. Brindan sujeción sin dañar el material.</p>	<p>Los electrodos con mejor desempeño debido a que no generan ningún tipo de modificación superficial a las muestras y son eficientes en la obtención de la información.</p>
---	---	--

Con base en la información brindada por la tabla 5. Se selecciono el electrodo modificado de tipo caimán, debido a que presentan un mejor agarre y contacto homogéneo lo que lleva a una correcta medición de las propiedades eléctricas del material. A continuación, se presenta una representación gráfica correspondiente al electrodo seleccionado.

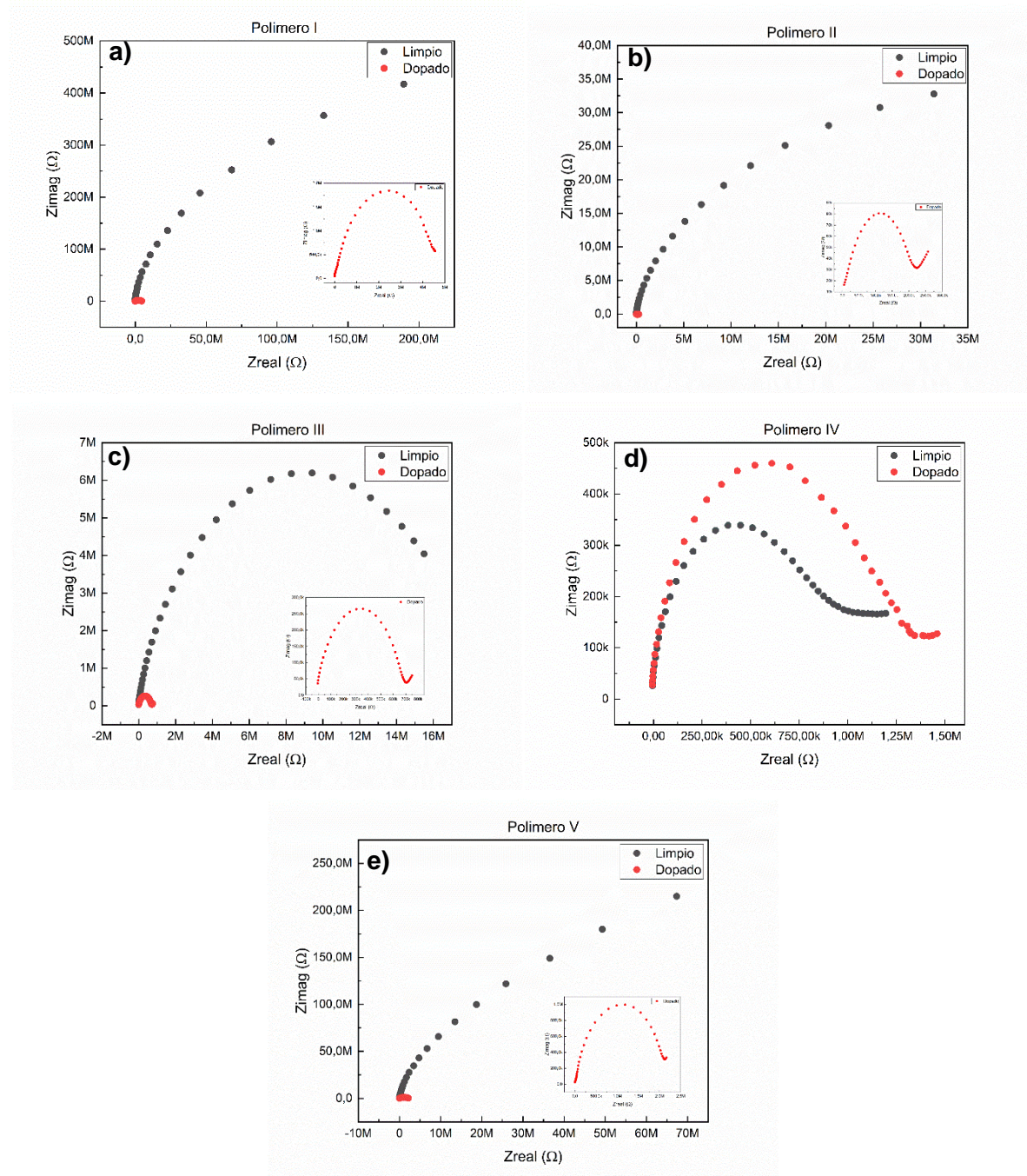


**Figura 23.** Electrodo modificado seleccionado para medidas electroquímicas. Diseñado en la presente investigación.



#### 4.4.2. Resultados de la caracterización electroquímica.

A fin de determinar una diferencia en la respuesta eléctrica entre las matrices poliméricas limpias y dopadas, se realizaron ensayos de Espectroscopia de impedancia electroquímica y con los datos obtenidos, se realizaron los diagramas Nyquist que dan información detallada de la respuesta eléctrica de un material en términos de impedancia. En la figura 24 se presentan los diagramas Nyquist donde se tiene la impedancia real en el eje x y el negativo de la impedancia imaginaria en el eje y [72].

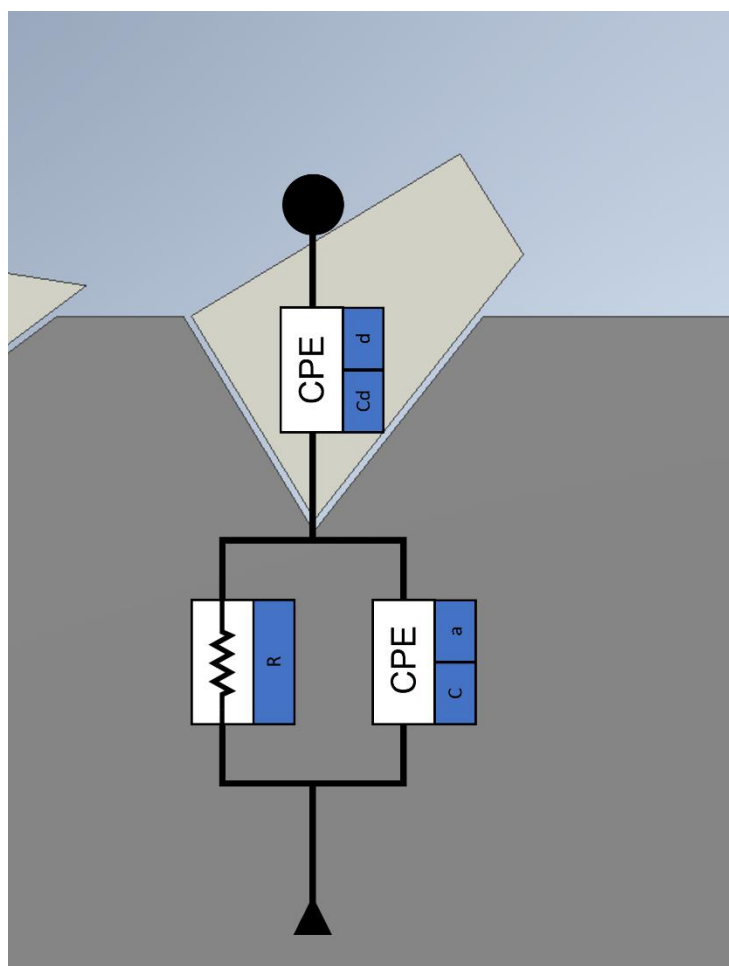


**Figura 24.** Diagramas Nyquist para las matrices poliméricas a) PI: PVA, b) PII: PVA, c) PIII: PVA, d) PIV: Cloropreno, c) PV: PVA dopado y limpio.



PI: PVA	1038.0 ± 26.69	4.6 ± 0.08	2.8x10 <sup>-12</sup> ± 41.77x10 <sup>-15</sup>	55.3x10 <sup>-12</sup> ± 2.29x10 <sup>-12</sup>	0.99 ± 0.001	0.82 ± 0.003	-----	7.08x10 <sup>-9</sup> ± 1.02x10 <sup>-9</sup>	-----	0.89 ± 0.2
PII: PVA	62.5 ± 1.04	0.21 ± 0.04	28.9x10 <sup>-12</sup> ± 461.50x10 <sup>-15</sup>	398.9x10 <sup>-12</sup> ± 35.90x10 <sup>-12</sup>	0.95 ± 0.001	0.76 ± 0.006	-----	409.3x10 <sup>-9</sup> ± 17.84x10 <sup>-9</sup>	-----	0.56 ± 0.07
PIII: PVA	20.0 ± 0.16	0.65 ± 0.01	13.6x10 <sup>-12</sup> ± 320.00x10 <sup>-15</sup>	18.9x10 <sup>-12</sup> ± 1.62x10 <sup>-12</sup>	0.91 ± 0.001	0.90 ± 0.006	-----	239.3x10 <sup>-9</sup> ± 16.59x10 <sup>-9</sup>	-----	0.56 ± 0.10
PV: PVA	705 ± 2.8	2.2 ± 0.03	6.5x10 <sup>-12</sup> ± 95.6x10 <sup>-15</sup>	89.2x10 <sup>-12</sup> ± 3.7x10 <sup>-13</sup>	0.98 ± 0.001	0.83 ± 0.03	-----	5.9x10 <sup>-9</sup> ± 0.62x10 <sup>-9</sup>	-----	1 ± 0.10

Por otra parte, en la figura 25 b) correspondiente al circuito equivalente de los polímeros dopados, se puede observar la presencia de otro capacitor, este capacitor puede estar asociado a la capa electrónica de la cocaína superficial. En la figura 26, se puede observar la representación física de cada uno de los elementos del circuito equivalente.



**Figura 26.** Explicación grafica del circuito equivalente.

Mediante la figura 26, se puede observar como el circuito equivalente se relaciona con cada una de las partes del polímero dopado. Se observa como el polímero esta representado por un circuito RC, denotando su carácter dieléctrico. Sin embargo, los cristales presentes en la muestra se comportan como un elemento de fase constante (CPE), debido a que se genera una reactancia. Los elementos de fase constante son elementos eléctricos intermedios entre resistencia y capacitancia, cuyo



comportamiento esta medido mediante un factor de idealidad (d) que va de 0 a 1 donde 0 es totalmente resistivo y 1 es totalmente capacitivo.

## 5. Conclusiones

- 5.1. Fue posible determinar la presencia de cocaína en las matrices poliméricas por medio de técnicas de análisis tradicionales y estandarizadas como FTIR, TGA y SEM-EDS, y diferenciarlas de los polímeros limpios. Adicionalmente, la implementación de una técnica electroquímica para la detección de cocaína camuflada en matrices poliméricas se realizó con éxito por medio de la diferenciación de respuestas en impedancia utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, mostrando que el parámetro diferencial es un elemento de fase constante.
- 5.2. Se validó que existe una relación entre la presencia de la cocaína ocluida en las matrices poliméricas con la resistencia eléctrica del material. La presencia del alcaloide disminuye significativamente la resistencia eléctrica del material.
- 5.3. La técnica propuesta resulta prometedora como técnica preliminar de detección de cocaína en material sospechoso debido a que no se requiere una preparación de la muestra y no se necesita emplear químicos que resultan contaminantes para el medio ambiente. Adicionalmente, las técnicas electroquímicas brindan una versatilidad amplia a la hora del desarrollo de un dispositivo para su aplicación final, siendo el bajo costo de implementación y mantenimiento uno de los principales fuertes.

## 6. Trabajos futuros

Cabe resaltar que el trabajo realizado se enmarca en frontera de conocimiento, debido a que a la fecha no se presenta una propuesta de técnica de detección por medio de Espectroscopia de impedancia eléctrica que permita determinar la presencia de cocaína en matrices poliméricas. Esto significa que a partir de la presente investigación surge un panorama amplio de preguntas y trabajos futuros que puede abrir toda una rama en la ciencia forense. Dicho esto, desde la presente investigación se plantean los siguientes trabajos futuros:

- Estudio cuantitativo de límite de detección de cocaína en matrices poliméricas.
- Correlación de la respuesta eléctrica con la concentración de clorhidrato de cocaína presente en las matrices poliméricas.
- Estudio de detección de cocaína en diferentes matrices poliméricas.
- Desarrollo de un dispositivo electrónico portátil para la detección de cocaína en matrices poliméricas en campo.

- Estudios electroquímicos de la cocaína y sus dopantes por medio de técnicas amperométricas para su determinación en matrices acuosas.

## 7. Referencias bibliográficas

- [1] United Nations, *World Drug Report 2019: Executive Summary*. 2019.
- [2] United Nations, *World Drug Report 2019: Global overview of drug demand and supply*. 2019.
- [3] E. M. A. Ali, H. G. M. Edwards, M. D. Hargreaves, and I. J. Scowen, "In situ detection of cocaine hydrochloride in clothing impregnated with the drug using benchtop and portable Raman spectroscopy," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 41, no. 9, pp. 938–943, 2010, doi: 10.1002/jrs.2518.
- [4] T. M. Bedward, L. Xiao, and S. Fu, "Application of Raman spectroscopy in the detection of cocaine in food matrices," *Aust. J. Forensic Sci.*, vol. 51, no. 2, pp. 209–219, 2019, doi: 10.1080/00450618.2017.1356867.
- [5] S. Grabherr *et al.*, "Detection of smuggled cocaine in cargo using MDCT," *Am. J. Roentgenol.*, vol. 190, no. 5, pp. 1390–1395, 2008, doi: 10.2214/AJR.07.3048.
- [6] V. K. Wankhade and B. G. Chikhalkar, "Body packing and intra-vaginal body pushing of cocaine: A case report," *Leg. Med.*, vol. 31, no. November 2017, pp. 10–13, 2018, doi: 10.1016/j.legalmed.2017.12.004.
- [7] A. Elkbuli, J. D. Ehrhardt, S. Hai, M. McKenney, and D. Boneva, "Surgical care for ingested cocaine packets: Case report and literature review," *Int. J. Surg. Case Rep.*, vol. 55, pp. 84–87, 2019, doi: 10.1016/j.ijscr.2019.01.013.
- [8] S. Stinson, "Cocaine smuggled as ingredient in plastic," *Chem. Eng. News*, vol. 69, no. 27, p. 58, 1991.
- [9] P. Gruter and D. Van De Mheen, "Dutch cocaine trade: The perspective of Rotterdam cocaine retail dealers," *Crime, Law Soc. Chang.*, vol. 44, no. 1, pp. 19–33, 2006, doi: 10.1007/s10611-005-9001-5.
- [10] S. George, "Has the cocaine epidemic arrived in the UK?," *Forensic Sci. Int.*, vol. 143, no. 2–3, pp. 187–190, 2004, doi: 10.1016/j.forsciint.2004.03.028.
- [11] A. L. N. Van Nuijs *et al.*, "Dancing on Coke: Smuggling Cocaine Dispersed in Polyvinyl Alcohol," *J. Forensic Sci.*, vol. 57, no. 1, pp. 234–238, 2012, doi: 10.1111/j.1556-4029.2011.01947.x.
- [12] K. Rodríguez, "Las tácticas de los carteles para camuflar la cocaína," *El Espectador*, 2018.
- [13] T. Gostič and S. Klemenc, "Evidence on unusual way of cocaine smuggling: Cocaine-polymethyl methacrylate (PMMA) solid solution-study of clandestine laboratory samples," *Forensic Sci. Int.*, vol. 169, no. 2–3, pp. 210–219, 2007, doi: 10.1016/j.forsciint.2006.02.048.
- [14] UNODC, "Recommended methods for the Identification and Analysis of Cocaine in Seized Materials.," 2012. [Online]. Available: [http://www.unodc.org/documents/scientific/Cocaine\\_Manual\\_Rev\\_1.pdf](http://www.unodc.org/documents/scientific/Cocaine_Manual_Rev_1.pdf).
- [15] Y. Tsumura, T. Mitome, and S. Kimoto, "False positives and false negatives with a cocaine-specific field test and modification of test protocol to reduce false decision," *Forensic Sci. Int.*, vol. 155, no. 2–3, pp. 158–164, 2005, doi: 10.1016/j.forsciint.2004.11.011.
- [16] United Nations, *DRUG MARKET TRENDS : COCAINE AMPHETAMINE-TYPE STIMULANTS*. 2021.

- [17] ONU, "Executive summary World drug report," 2019.
- [18] United Nations, *World Drug Report 2019: Stimulants*. 2019.
- [19] Naciones Unidas, *Global Overview: Drug Demand Drug Supply*. 2021.
- [20] UNODC, *Drug Market Trends : Cannabis*. 2021.
- [21] United Nations, *Analysis of drug markets*. 2018.
- [22] A. Schaper, R. Hofmann, M. Ebbecke, H. Desel, and C. Langer, "Kokain-body-packing Cocaine-body-packing. Infrequent indication for laparotomy," *Der Chir.*, vol. 74, no. 7, pp. 626–631, 2003, doi: 10.1007/s00104-002-0603-5.
- [23] T. Gostič, S. Klemenc, and B. Štefane, "A study of the thermal decomposition of adulterated cocaine samples under optimized aerobic pyrolytic conditions," *Forensic Sci. Int.*, vol. 187, no. 1–3, pp. 19–28, 2009, doi: 10.1016/j.forsciint.2009.02.009.
- [24] S. Armenta and M. de la Guardia, "Analytical methods to determine cocaine contamination of banknotes from around the world," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 27, no. 4, pp. 344–351, 2008, doi: 10.1016/j.trac.2008.01.012.
- [25] United Nations International Drugs Control Programma Vienna, *Rapid testing methods of drugs of abuse*. 1994.
- [26] UNODC, *Rapid testing methods of drugs of abuse*. 1994.
- [27] F. W. GRANT, W. C. MARTIN, and R. W. QUACKENBUSH, "A simple sensitive specific field test for cocaine based on the recognition of the odour of methyl benzoate as a test product," 1975. [Online]. Available: [https://www.unodc.org/unodc/en/data-and-analysis/bulletin/bulletin\\_1975-01-01\\_2\\_page005.html](https://www.unodc.org/unodc/en/data-and-analysis/bulletin/bulletin_1975-01-01_2_page005.html).
- [28] J. Swiatko, P. R. De Forest, and M. S. Zedeck, "Further studies on spot tests and microcrystal tests for identification of cocaine.," *J. Forensic Sci.*, vol. 48, no. 3, pp. 581–585, 2003.
- [29] Z. P. GUMUS, V. U. Celenk, E. Guler, B. Demir, H. Coskunol, and S. Timur, "Determination of Cocaine and Benzoyllecgonine in Biological Matrices By Hplc and Lc-Ms/Ms.," *J. Turkish Chem. Soc. Sect. A Chem.*, vol. 3, no. 3, p. 535, 2016, doi: 10.18596/jotcsa.82665.
- [30] S. Suzen and S. A. Ozkan, "Combination of Electrochemical, Spectrometric and Other Analytical Techniques for High Throughput Screening of Pharmaceutically Active Compounds," *Comb. Chem. High Throughput Screen.*, vol. 13, no. 7, pp. 658–664, 2012, doi: 10.2174/1386207311004070658.
- [31] R. Bujak *et al.*, "Selective determination of cocaine and its metabolite benzoyllecgonine in environmental samples by newly developed sorbent materials," *Talanta*, vol. 146, pp. 401–409, 2016, doi: 10.1016/j.talanta.2015.08.066.
- [32] E. Al-Hetlani, "Forensic drug analysis and microfluidics," *Electrophoresis*, vol. 34, no. 9–10, pp. 1262–1272, 2013, doi: 10.1002/elps.201200637.
- [33] C. Pérez-Alfonso, N. Galipienso, S. Garrigues, and M. de la Guardia, "Preliminary results on direct quantitative determination of cocaine in impregnated materials by infrared spectroscopy," *Microchem. J.*, vol. 143, no. May, pp. 110–117, 2018, doi: 10.1016/j.microc.2018.07.026.
- [34] E. M. A. Ali, H. G. M. Edwards, M. D. Hargreaves, and I. J. Scowen, "In-situ detection of drugs-of-abuse on clothing using confocal Raman microscopy," *Anal. Chim. Acta*, vol. 615, no. 1, pp. 63–72, 2008, doi: 10.1016/j.aca.2008.03.051.
- [35] E. M. A. Ali, H. G. M. Edwards, M. D. Hargreaves, and I. J. Scowen, "In situ

- detection of cocaine hydrochloride in clothing impregnated with the drug using benchtop and portable Raman spectroscopy,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 41, no. 9, pp. 938–943, 2010, doi: 10.1002/jrs.2518.
- [36] C. A. Diaz V., W. F. Garzon M., J. C. H. V, and E. Restrepo-Parra, “Characterization by TGA, SEM, and EDX of Polymeric Matrices Used as Cocaine Camouflages,” *Mod. Appl. Sci.*, vol. 12, no. 12, p. 119, Nov. 2018, doi: 10.5539/mas.v12n12p119.
- [37] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, vol. 20, no. 3. 2005.
- [38] M. Roushani and F. Shahdost-Fard, “Impedimetric detection of cocaine by using an aptamer attached to a screen printed electrode modified with a dendrimer/silver nanoparticle nanocomposite,” *Mikrochim. Acta*, vol. 185, no. 4, p. 214, 2018, doi: 10.1007/s00604-018-2709-6.
- [39] S. A. Indians, “The Role of Coca in the History , Religion , and Medicine of South American Indians,” *Econ. Bot.*, pp. 422–438, 1884.
- [40] V. B. Stolberg, “The use of coca: Prehistory, history, and ethnography,” *J. Ethn. Subst. Abuse*, vol. 10, no. 2, pp. 126–146, 2011, doi: 10.1080/15332640.2011.573310.
- [41] R. A. Goldstein, C. DesLauriers, A. Burda, and K. Johnson-Arbor, “Cocaine: history, social implications, and toxicity: a review,” *Semin. Diagn. Pathol.*, vol. 26, no. 1, pp. 10–17, 2009, doi: 10.1053/j.semmp.2008.12.001.
- [42] J. de Acosta, *Historia Natural y Moral de las Indias*. España, 1589.
- [43] P. J. de Arriaga, *La Extirpación de la idolatría en el Perú*. 1621.
- [44] J. A. Duke, D. Aulick, and T. Plowman, “Nutritional Value of Coca,” *Bot. Mus. Lealf. Harv. Univ.*, vol. 24, no. 6, pp. 113–119, 1975, [Online]. Available: [https://www.jstor.org/stable/41762296?seq=1#page\\_scan\\_tab\\_contents](https://www.jstor.org/stable/41762296?seq=1#page_scan_tab_contents).
- [45] R. De La Peña Bengué, “El uso de la coca entre los incas,” *Rev. Española Antropol. Am.*, vol. 7, no. 1, p. 277, 1977.
- [46] “Freepng.” <https://www.freepng.es/png-dqrhtp/>.
- [47] A. Escotatado, *Historia General de las drogas*. 1989.
- [48] J. del Centro Mexicano de Estudios en Salud Mental. *et al.*, “La cocaína: consumo y consecuencias,” *Salud Ment.*, vol. 37, no. 5, pp. 381–389, 2014, [Online]. Available: [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S0185-33252014000500004&script=sci\\_arttext&tIng=en](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S0185-33252014000500004&script=sci_arttext&tIng=en).
- [49] F. F. Russo, “Cocaine: The complementarity between legal and illegal trade,” *World Econ.*, vol. 37, no. 9, pp. 1290–1314, 2014, doi: 10.1111/twec.12107.
- [50] N. C. L. Oliveira *et al.*, “A holographic sensor based on a biomimetic affinity ligand for the detection of cocaine,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 270, pp. 216–222, 2018, doi: 10.1016/j.snb.2018.05.009.
- [51] D. R. Cordero, C. Medina, and A. Helfgott, “Cocaine Body Packing in Pregnancy,” *Ann. Emerg. Med.*, vol. 48, no. 3, pp. 323–325, 2006, doi: 10.1016/j.annemergmed.2006.02.019.
- [52] N. Drug and A. Laboratories, *Guidelines on Representative Drug Sampling*. .
- [53] S. W. G. F. T. A. O. S. D. (SWGDRUG), “SWGDRUG Recomendations - version 7.1,” p. 79, 2016.
- [54] H. Throughput *et al.*, “Trease and Ev PHMCOGO.”
- [55] J. Moros, S. Garrigues, and M. de la Guardia, “Vibrational spectroscopy provides a green tool for multi-component analysis,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 29, no. 7, pp. 578–591, 2010, doi: 10.1016/j.trac.2009.12.012.
- [56] T. Yilmaz Sengel *et al.*, “‘Biomimetic-electrochemical-sensory-platform’ for

- biomolecule free cocaine testing,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 90, pp. 211–218, 2018, doi: 10.1016/j.msec.2018.04.043.
- [57] F. R. Simões and M. G. Xavier, “Electrochemical Sensors,” *Nanosci. its Appl.*, pp. 155–178, 2017, doi: 10.1016/B978-0-323-49780-0.00006-5.
- [58] M. Sluyters-Rehbach, J. H. O. J. Wijenberg, E. Bosco, and J. H. Sluyters, “The theory of chronoamperometry for the investigation of electrocrystallization,” *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 236, pp. 1–20, 1987, doi: 10.1016/0022-0728(87)88014-2.
- [59] G. Denuault, “Electrochemical techniques and sensors for ocean research,” *Ocean Sci.*, vol. 5, no. 4, pp. 697–710, 2009, doi: 10.5194/os-5-697-2009.
- [60] S. Grimnes and O. G. Martinsen, *Bioimpedance and Bioelectricity Basics (Biomedical Engineering)*. 2000.
- [61] S. Koltzenburg, M. Maskos, and O. Nuyken, *Polymer Chemistry*. 2017.
- [62] S. Demirezen and S. A. Yerişkin, “Frequency and voltage-dependent dielectric spectroscopy characterization of Al/(Coumarin-PVA)/p-Si structures,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, no. 20, pp. 25339–25349, 2021, doi: 10.1007/s10854-021-06993-1.
- [63] A. F. da Silva, T. S. Grobério, J. J. Zacca, A. O. Maldaner, and J. W. B. Braga, “Cocaine and adulterants analysis in seized drug samples by infrared spectroscopy and MCR-ALS,” *Forensic Sci. Int.*, vol. 290, pp. 169–177, 2018, doi: 10.1016/j.forsciint.2018.07.006.
- [64] M. Ferus *et al.*, “Thermal Decomposition of Cocaine and Methamphetamine Investigated by Infrared Spectroscopy and Quantum Chemical Simulations,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 22, pp. 14447–14457, 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c01325.
- [65] T. S. Grobério, J. J. Zacca, M. Talhavini, and J. W. B. Braga, “Quantification of cocaine hydrochloride in seized drug samples by infrared spectroscopy and PLSR,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 25, no. 9, pp. 1696–1703, 2014, doi: 10.5935/0103-5053.20140164.
- [66] Bruker, “OPUS Package: Database.” <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/opus-spectroscopy-software/database.html>.
- [67] D. Lieblein, M. E. McMahon, P. E. Leary, P. Massey, and B. W. Kamrath, “A comparison of portable infrared spectrometers, portable Raman spectrometers, and color-based field tests for the on-scene analysis of cocaine,” *Spectrosc. (Santa Monica)*, vol. 33, no. 12, pp. 5–11, 2018.
- [68] S. Materazzi, A. Gregori, L. Ripani, A. Apriceno, and R. Risoluti, “Cocaine profiling: Implementation of a predictive model by ATR-FTIR coupled with chemometrics in forensic chemistry,” *Talanta*, vol. 166, pp. 328–335, 2017, doi: 10.1016/j.talanta.2017.01.045.
- [69] Naciones Unidas, “Métodos recomendados para la identificación y el análisis de cocaína en materiales incautados,” *Nac. Unidas*, 2012, [Online]. Available: [https://www.unodc.org/documents/scientific/Cocaine\\_S.pdf](https://www.unodc.org/documents/scientific/Cocaine_S.pdf).
- [70] Y. Altin and A. Celik Bedeloglu, “Polyacrylonitrile/polyvinyl alcohol-based porous carbon nanofiber electrodes for supercapacitor applications,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 45, no. 11, pp. 16497–16510, 2021, doi: 10.1002/er.6896.
- [71] E. L. G. Denardin, D. Samios, P. R. Janissek, and G. P. De Souza, “Thermal degradation of aged chloroprene rubber studied by thermogravimetric analysis,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 74, no. 4, pp. 622–629, 2001, doi: 10.5254/1.3544962.
- [72] J. R. M. Barsoukov, Evgenij, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment,*

- and Applications*. 2010.
- [73] L. Ebersson, "Electron-Transfer Reactions in Organic Chemistry," vol. 5, no. 1.
- [74] M. J. West and M. J. Went, "Detection of drugs of abuse by Raman spectroscopy," *Drug Test. Anal.*, vol. 3, no. 9, pp. 532–538, 2011, doi: 10.1002/dta.217.
- [75] A. M. Abdullah, S. B. Aziz, and S. R. Saeed, "Structural and electrical properties of polyvinyl alcohol (PVA):Methyl cellulose (MC) based solid polymer blend electrolytes inserted with sodium iodide (NaI) salt," *Arab. J. Chem.*, vol. 14, no. 11, p. 103388, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.arabjc.2021.103388.