

TEORÍA Y APLICACIONES DE LA QUÍMICA ANALÍTICA EN MÉXICO

Número 3, enero-diciembre 2025



TEORÍA Y APLICACIONES DE LA QUÍMICA ANALÍTICA EN MÉXICO, Número 3, enero-diciembre 2025, es una publicación anual editada por la Asociación Mexicana de Química Analítica A.C. (AMQA), San Francisco 1626, Despacho 808, Colonia del Valle, Benito Juárez, 03100 Ciudad de México, teléfono: 8186580264, <https://taqam.amqa.org.mx/> y editortaqam@amqa.org.mx. Editor responsable: Marsela Garza Tapia. Reserva de derechos al Uso Exclusivo No. 04-2024-052812125300-102, ISSN: 3061-7758, ambos otorgados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Asociación Mexicana de Química Analítica, San Francisco 1626, Despacho 808, Colonia del Valle, Benito Juárez, 03100 Ciudad de México, Marsela Garza Tapia, fecha de última modificación: 30 de diciembre 2025.

El contenido de los artículos es responsabilidad de los autores y no refleja el punto de vista de los árbitros, del Editor o de la AMQA. Se autoriza la reproducción total o parcial de los textos aquí publicados siempre y cuando se cite la fuente completa y la dirección electrónica de la publicación.

Editorial

Asociación Mexicana de Química Analítica, A.C.

Editor

Marsela Garza Tapia – Universidad Autónoma de Nuevo León

ISSN: 3061-7758.

Revista de difusión de la ciencia

Comité editorial

Miembro	Universidad
Dr. Alberto Rojas Hernández	Universidad Autónoma Metropolitana
Dr. Carlos Andrés Galán Vidal	Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Dra. Eugenia Gabriela Carrillo Cedillo	Universidad Autónoma De Baja California
Dr. Eugenio Octavio Reyes Salas	Universidad Nacional Autónoma de México
Dra. Gabriela Roa Morales	Universidad Autónoma del Estado de México
M. en C. Gabriel Palacios Huerta	Universidad de Guadalajara
Dr. Giaan Arturo Álvarez Romero	Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Dra. Iliana Margarita de la Garza Rodríguez	Universidad Autónoma de Coahuila
Dr. Israel Samuel Ibarra Ortega	Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Dr. Jorge Martínez Guerra	Universidad Autónoma Metropolitana
Dr. José Antonio Reyes Aguilera	Universidad de Guanajuato
Dr. José Antonio Rodríguez Ávila	Universidad Autónoma Del Estado De Hidalgo
Dra. Luz María Torres Rodríguez Segundo	Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Dra. María Gabriela Vargas Martínez	Universidad Nacional Autónoma de México
Dra. Minerva Monroy Barreto	Universidad Nacional Autónoma de México
Dra. Norma Rodríguez Laguna	Universidad Nacional Autónoma de México
Dra. Patricia Balderas Hernández	Universidad Autónoma del Estado de México
M. en C. Silvia Citlalli Gama González	Universidad Nacional Autónoma de México

Prefacio

Nos complace presentar un nuevo número de la revista Teoría y Aplicaciones de la Química Analítica en México, que refleja el esfuerzo y compromiso de la comunidad profesional y estudiantil dedicada a esta disciplina en nuestro país.

En cada edición se pone de manifiesto la diversidad de áreas en las que la Química Analítica desempeña un papel fundamental: desde su enseñanza y los estudios teóricos, hasta la aplicación de técnicas clásicas como la espectrofotometría y la cromatografía. Asimismo, se abordan desarrollos innovadores en materiales, soluciones para problemáticas ambientales, propuestas orientadas a la sostenibilidad e incluso la incorporación de herramientas emergentes como el aprendizaje automatizado.

Estamos convencidos de que Teoría y Aplicaciones de la Química Analítica en México contribuye significativamente al fortalecimiento de la comunicación y colaboración entre quienes impulsan el crecimiento de esta disciplina a lo largo del territorio nacional.

Expresamos nuestro reconocimiento y agradecimiento a los revisores y colaboradores que aportan su experiencia para la elaboración de cada número, y especialmente a los autores que, con dedicación y rigor, han confiado en esta revista para difundir sus aportaciones.

Deseamos que este número inspire nuevos conocimientos y perspectivas, y que mediante la Química Analítica sigamos contribuyendo al avance de la ciencia en México y a la solución de los retos que impactan en nuestra sociedad.

Índice

Evaluación de estrategias para la determinación de glicerol en biodiesel mediante electroforesis capilar.	7
Desarrollo de un modelo clasificatorio entrenado de aprendizaje automatizado supervisado para la detección de filamentos microplásticos en sal de mesa obtenida de la laguna de Cuyutlán, Colima.	20
Aplicación de un catalizador de CaO modificado con Sr y K en la determinación del perfil de ácidos grasos en aceites mediante cromatografía de gases.	30
Fullerenos: Modelos armables y hojas de cálculo para aprender modos normales de vibración.	40
Síntesis rápida de carbón activado a baja temperatura y una etapa	51
Convenio y uso de la Escala de Predicción de Reacciones (EPRx) del convenio de Charlot para hacer cálculos de pH en mezclas complicadas.	58
Variación estacional de material particulado PM _{2.5} y su contenido de sodio en la zona urbana de Saltillo, Coahuila: evidencia para la vigilancia de la contaminación del aire y la protección a la salud.	74
Valorización de la cáscara de naranja mediante la extracción eficiente y caracterización analítica de D-limoneno con un enfoque de economía circular.	86
Resonancia Magnética Nuclear en la Cuantificación de Metanol en Productos Líquidos Obtenidos por Hidrogenación Catalítica de Bióxido de Carbono.	95
Desarrollo de un sistema de extracción en fase sólida basado en la aplicación de polímeros molecularmente impresos para la cuantificación de antiinflamatorios no esteroideos.	103
Estudio polarográfico para la cuantificación diferenciada de metabisulfito y sulfito de sodio.	117
Desarrollo de métodos analíticos para la cuantificación de ácido acetilsalicílico, diclofenaco y paracetamol con Espectrofotometría UV-Visible.	124
Desarrollo de un sistema de remoción de alfa-naftol y beta-naftol en muestras de agua basado en la aplicación de un LDH MgAl.	135

Optimización de técnica de modificación química de membranas de PVDF para la inserción de partículas de TiO₂ y su aplicación en la degradación de colorante.	145
Desarrollo de fases estacionarias para cromatografía de líquidos de alto desempeño.	155
Extracción de lupeol asistida por ultrasonido de los pétalos de la flor de Cempasúchil (<i>Tagetes erecta</i> Linn), determinación usando extracción en fase sólida como etapa de clean-up y cuantificación por HPLC-DAD.	169
Determinación de la calidad del agua proveniente de la Sierra de Arteaga, Coahuila.	178
Simulador de espectrofotometría UV-Vis: complemento para lograr competencias integradoras.	189

Evaluación de estrategias para la determinación de glicerol en biodiesel mediante electroforesis capilar

Carlos Eduardo Lozano Olvera^a, María Elena Páez Hernández^a, Israel Samuel Ibarra Ortega^a, Carlos Andrés Galán Vidal^a, José Antonio Rodríguez Ávila^{a*}

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Área Académica de Química, Laboratorio de Química Analítica. Ciudad Universitaria, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184. Tel: +52 (771) 717 2000 ext 40101, e-mail: josear@uaeh.edu.mx

Resumen

Se evaluaron diferentes estrategias para la determinación indirecta de glicerol en muestras de biodiesel a base de aceite de canola, a partir de su oxidación empleando NaO_4 como agente oxidante, mediante electroforesis capilar en sus modalidades de: electroforesis capilar de zona (CZE) basada en el análisis del yodato (IO_3^-) obtenido de la oxidación; y cromatografía micelar electrocinética (MEKC) evaluando la 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) y la 3-metil-2-benzotiazolinona hidrazone (MBTH) como agentes derivatizantes hacia el formaldehído obtenido de la oxidación del glicerol. La metodología empleando MBTH permitió la cuantificación indirecta de glicerol de manera eficiente, obteniendo un intervalo lineal 0.18-0.91 % m/m, un LOD de 0.06 % m/m, valores de precisión intradiaria e interdiaria menores al 6.00 % en términos de porcentaje de desviación estándar relativa (% DER) y porcentajes de recuperación de 98.45-101.05 %. La metodología óptima fue aplicada a muestras reales de biodiesel, sin presentar diferencias significativas en comparación con la metodología oficial de análisis de glicerol (% m/m), demostrando ser aplicable para la determinación de glicerol en muestras de biodiesel de acuerdo con los límites establecidos por las normas oficiales.

Palabras clave. Glicerol, Biodiesel, MEKC, Cuantificación

Abstract

Diverse strategies for indirect determination of glycerol in canola oil-based biodiesel samples were evaluated, through its oxidation employing NaO_4 as the oxidant agent, using different capillary electrophoresis modalities such as: capillary zone electrophoresis (CZE) based on yodate (IO_3^-) obtention from glycerol oxidation; and micellar electrokinetic chromatography (MEKC) using the 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) and the 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone (MBTH) as derivatizing agents of formed formaldehyde by glycerol oxidation. The methodology using MBTH permitted the indirect quantification of glycerol, obtaining a linear interval range 0.18-0.91 % w/w, LOD 0.06 % w/w, inter- and intra-day values lower than 6.00 % of relative standard deviation percentage (% RSD) and recovery percentages of 98.45-101.05 %. The optimal methodology was applied to real biodiesel samples, with no significant differences observed compared with the official standard methodology of glycerol content determination (% w/w), demonstrating applicability for the glycerol determination in biodiesel samples according with the official standard limits.

Keywords. Glycerol, Biodiesel, MEKC, Quantification

1. Introducción

El biodiesel es uno de los biocombustibles con mayor aplicabilidad en diversos sectores de interés como la agricultura, procesos energéticos y transporte. Se compone a partir de ésteres monoalquílicos de cadena larga de ácidos grasos (C₁₄-C₂₂), y su elaboración se basa en la transesterificación de materias primas con un elevado contenido de triglicéridos tales como: grasas animales, aceites vegetales y aceites de cocina usados [1]. La reacción involucra el uso de aceite o grasas en crudo con un alcohol como solvente (comúnmente metanol o etanol) en presencia de un catalizador (hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, ácido sulfúrico, entre otros) [2]. El proceso convierte los triglicéridos presentes en ésteres metílicos (componentes principales del biodiesel) y glicerol como se muestra en la Figura 1.

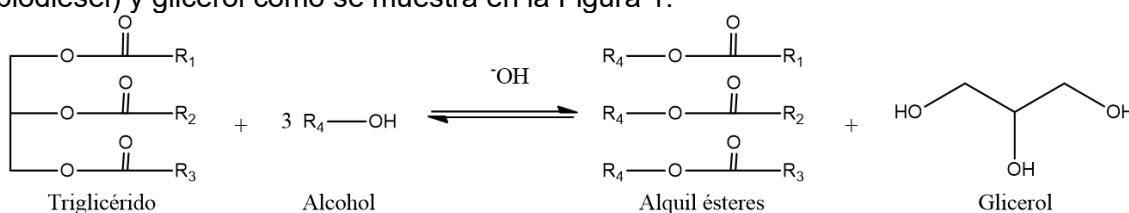


Figura 1. Reacción global de transesterificación.

De manera general, la formación de subproductos en una reacción afecta la calidad del producto final esperado. En este sentido, la presencia de glicerol en biodiesel puede ocasionar problemas severos en motores que se basan en este combustible, debido a la potencial formación de emulsiones (glicerol/agua) que propician bloqueos en los filtros de combustible [3], además la quema de este subproducto puede generar la formación de gases nocivos para la salud; tal es el caso de la acroleína, la cual es considerada como un irritante del sistema respiratorio y su exposición prolongada puede ocasionar daños irreversibles en los tejidos pulmonares [4]. Las normas EN 14214 y ASTM D6751, establecen un límite permisible de glicerol (% m/m) de 0.24 y 0.25 %, respectivamente [5].

La determinación de glicerol en biodiesel es esencial durante su producción y puede realizarse mediante diferentes métodos. Las normas ASTM D6584 y EN 14105 establecen procedimientos para la determinación de este, las cuales involucran el uso de cromatografía de gases (GC) para separar los componentes de la muestra, seguido de una detección por ionización de llama (FID) que determina la concentración de glicerol en la muestra. Existen metodologías que involucran técnicas volumétricas para la determinación de glicerol, sin embargo, estas carecen de precisión y exactitud, además dependen de una cantidad considerable de glicerol dentro de la muestra lo que las convierte en inadecuadas [6]. Métodos espectroscópicos como RMN y espectroscopía IR vuelven la determinación de este compuesto complicada debido a la naturaleza de la muestra y el posible solapamiento de las señales que los interferentes pueden causar, y finalmente, las técnicas electroquímicas suelen ser consideradas de alto costo y difícil aplicación [7, 8].

Por todo lo anterior, en el presente trabajo se propuso la evaluación de diferentes metodologías simples y de menor costo para la determinación de glicerol en muestras de biodiesel empleando la técnica de electroforesis capilar como: la electroforesis capilar de zona y la cromatografía micelar electrocinética.

2. Experimental

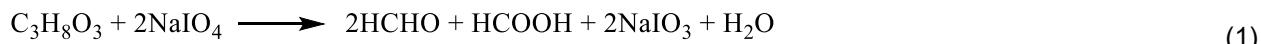
2.1. Reactivos e instrumentación

Todas las soluciones fueron preparadas utilizando agua desionizada (18.2 MΩ cm) obtenida de un equipo Milli-Q (Millipore). Se elaboraron soluciones estándar disolviendo el correspondiente reactivo analítico (todos Sigma-Aldrich): peryodato de sodio (NaIO₄, 2000.0 mg L⁻¹), yodato de sodio (NaIO₃, 2000.0 mg L⁻¹), formaldehído (1000.0 mg L⁻¹), glicerol (1000.0 mg L⁻¹), nitrato de sodio (NaNO₃, 500.0 mg L⁻¹), 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH, 500.0 mg L⁻¹) disuelta en acetonitrilo con 5.0 % v/v de ácido acético concentrado, pentanal (1000.0 mg L⁻¹), 3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona (MBTH, 2000.0 mg L⁻¹) y tartrazina (1000.0 mg L⁻¹).

Todas las evaluaciones mediante electroforesis capilar se realizaron utilizando un equipo Beckman Coulter PA 800 plus con un detector de arreglo de diodos. Los datos recolectados fueron analizados mediante el software Beckman PA sistema 10.1 versión 32 karat. Las separaciones se realizaron utilizando un capilar de sílice fundida (21.5 cm x 75 μm D. I., Agilent), a 25 °C. Previo a los análisis el capilar fue acondicionado con NaOH 1.0 M por 10 minutos, NaOH 0.1 M por 10 minutos, agua desionizada por 10 minutos y electrolito de trabajo por 10 min. El análisis por cromatografía de gases (GC) fue realizado de acuerdo con los parámetros establecidos en la norma oficial ASTM D6584, utilizando un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer, Autosystem XL, con un detector de ionización por flama (FID), columna de separación HP-2 ultra ((5.0 %-fenil)-metilpolisiloxano), temperatura de inyector de 250 °C, temperatura de detector de 260 °C y volumen de inyección de 1 μL.

2.2. Análisis por electroforesis capilar

A partir de la reacción de oxidación del glicerol con peryodato (Ecuación 1) se propusieron tres metodologías de análisis indirecto mediante electroforesis capilar.

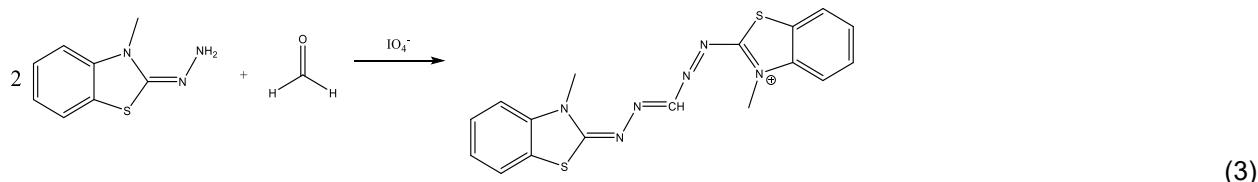
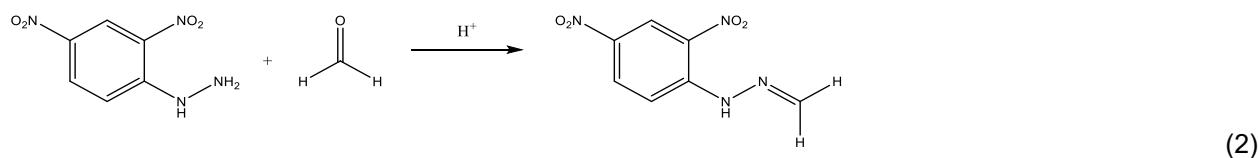


2.2.1. Electroforesis capilar de zona (CZE)

Como primer acercamiento se consideró la formación de los aniones IO₃⁻ y el exceso de IO₄⁻, y se propuso su separación mediante CZE [9]. Para ello, se pusieron en contacto volúmenes de 1.0 mL de cada solución estándar de NaIO₄, NaIO₃ y NaNO₃, la mezcla resultante se aforó a 10.0 mL con agua desionizada y la separación se evaluó utilizando diferentes electrolitos de trabajo en el intervalo de pH de 2.0, 4.0, 7.0 y 9.0 compuestos a partir de glicina, ácido acético / acetato de sodio, fosfato de sodio dibásico / fosfato de sodio y tetraborato de sodio, respectivamente en concentraciones de 20.0 mM. Además, se aplicaron voltajes de separación de 14 y 20 kV en polaridad normal y utilizando una longitud de onda de detección de 230 nm.

2.2.2. Cromatografía micelar electrocinética

Como segundo acercamiento se propuso la determinación de glicerol en biodiesel mediante la derivatización del formaldehído obtenido, utilizando la 2,4-DNPH y MBTH como agentes derivatizantes (Ec. 2 y 3), evaluando como estándares internos (E.I.) al pentanal y la tartrazina, respectivamente.



De acuerdo con las características de los productos formados en las Ecuaciones 2 y 3, se propuso la separación de los analitos mediante MEKC. En el caso del derivatizante 2,4-DNPH, soluciones estándar de formaldehído (25.0 mg L^{-1}) se pusieron en contacto con 5.0 mL del derivatizante y el estándar interno (pentanal, 12.5 mg L^{-1}), llevando a un volumen final de 10.0 mL . Posteriormente, con la finalidad de evaluar las condiciones reales de reacción, soluciones estándar de formaldehído (25.0 mg L^{-1}) obtenido a partir de la oxidación de glicerol se sometieron al procedimiento descrito anteriormente, utilizando la 2,4-DNPH. Las muestras fueron analizadas mediante el equipo de electroforesis utilizando un electrolito de trabajo compuesto por: [SDS] 20.0 mM , $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]$ 20.0 mM , pH 9.0, un voltaje de separación de 14 kV en polaridad normal y una longitud de onda de detección de 360 nm .

Para el caso del derivatizante MBTH, de acuerdo con la Ecuación 3, es necesaria la presencia de un oxidante para que se lleve a cabo la derivatización del formaldehído, por lo que se propuso su derivatización en un solo paso a partir de la oxidación del glicerol empleando un exceso del agente oxidante (IO_4^-). Por lo anterior, se elaboraron soluciones acuosas sintéticas de formaldehído (25.0 mg L^{-1}) obtenidas del proceso de oxidación del glicerol, se pusieron en contacto con 1.0 mL de MBTH y el estándar interno (tartrazina, 15.0 mg L^{-1}), se llevaron a un aforo de 10.0 mL y la reacción se dejó durante 30 min . De acuerdo con los resultados preliminares, el electrolito de trabajo fue optimizado a partir de un diseño de experimentos de Taguchi (L_93)³ evaluando las concentraciones de: SDS ($20.0\text{-}60.0 \text{ mM}$), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($15.0\text{-}25.0 \text{ mM}$) y pH (8.5-9.5), utilizando como variable de salida la suma de los platos teóricos (N_{sum}) de las señales correspondientes al agente derivatizante MBTH, el formaldehído-derivatizado y la tartrazina. Las muestras fueron analizadas aplicando un voltaje de separación de 14 kV en polaridad normal y una longitud de onda de detección de 230 nm .

2.3. Validación de la metodología

La metodología optimizada fue validada de acuerdo con el protocolo de la IUPAC [10]. Se determinaron los parámetros analíticos como: intervalo lineal, sensibilidad, límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ), mediante el método de mínimos cuadrados. Los valores de precisión intradiaria (por triplicado, durante el mismo día) e interdiaria (por triplicado, durante tres días diferentes) fueron expresadas como el porcentaje de desviación estándar relativa (% DER), al analizar tres soluciones acuosas sintéticas de glicerol, sometidas a oxidación (Ecuación 1) con concentraciones obtenidas de formaldehído de 0.29 , 0.58 y 0.87 % m/m . Dichas concentraciones fueron aplicadas para la evaluación de los ensayos de recuperación del método

propuesto. Finalmente, los resultados de la metodología optimizada fueron comparados estadísticamente con los obtenidos mediante el método oficial ASTM D6584 (GC), para ocho muestras diferentes de biodiesel a base de aceite de canola.

Las condiciones óptimas de análisis fueron aplicadas a muestras de biodiesel. Para ello, 250 μ L de biodiesel fue pesado y sometido a un proceso de separación líquido-líquido adicionando 800 μ L de agua desionizada y 200 μ L de diclorometano en agitación constante durante 10 min. Posteriormente, las fases fueron separadas por centrifugación (2000 rpm, durante 5 min) y 300 μ L de la fase acuosa se pusieron en contacto con 300 μ L de NaIO₄, 1.0 mL de MBTH y 150 μ L de tartrazina. La mezcla fue llevada a un volumen de 10.0 mL y la reacción se mantuvo durante 30 minutos hasta alcanzar el equilibrio. Finalmente, las muestras de biodiesel fueron analizadas mediante electroforesis capilar, aplicando un voltaje de separación de 14 kV y una longitud de onda de detección de 230 nm.

3. Resultados y Discusión

3.1. Análisis por electroforesis capilar

3.1.1. Electroforesis capilar de zona

De acuerdo con la literatura, es posible la determinación indirecta de glicerol en muestras biodiesel a partir de la formación del anión IO₃⁻ [9]. Por lo anterior, se propuso la separación de IO₄⁻, IO₃⁻ y NO₃⁻ mediante la evaluación de los diferentes parámetros descritos en la sección 2.2.1. Para ello, como primer acercamiento se evaluó la separación utilizando un electrolito de trabajo compuesto por glicina (20.0 mM) y ácido trifluoroacético (TFA, 15.0 mM) a un pH de 2.0, un voltaje de separación de 14 kV en polaridad normal y una longitud de onda de detección de 230 nm. De acuerdo con el electroferograma obtenido (Figura 2), no se pudo llevar a cabo la determinación de los aniones mediante electroforesis capilar de zona bajo las condiciones evaluadas. Como se observa en la Figura 2, la ausencia de señales asociadas a los aniones de interés demostró la ineffectividad en la aplicabilidad del método propuesto. Lo anterior, puede atribuirse principalmente a tres factores: i) los aniones presentan una baja absorbividad que da como resultados señales menores a la sensibilidad de la técnica por electroforesis, siendo confundibles con el ruido instrumental, ii) la baja o elevada movilidad electroforética de los aniones que se oponen al flujo, lo que promueve tiempos de migración relativamente más elevados y iii) los valores de pH relativamente ácidos que promueven la desactivación del capilar [11].

Con la finalidad de mejorar las condiciones de separación, se evaluaron diferentes valores de pH (2.0, 4.0, 7.0 y 9.0), así como voltajes de separación (14 y 20 kV). Sin embargo, bajo ninguna de las condiciones evaluadas los resultados fueron satisfactorios, por lo que se descartó la aplicación de la metodología por CZE.

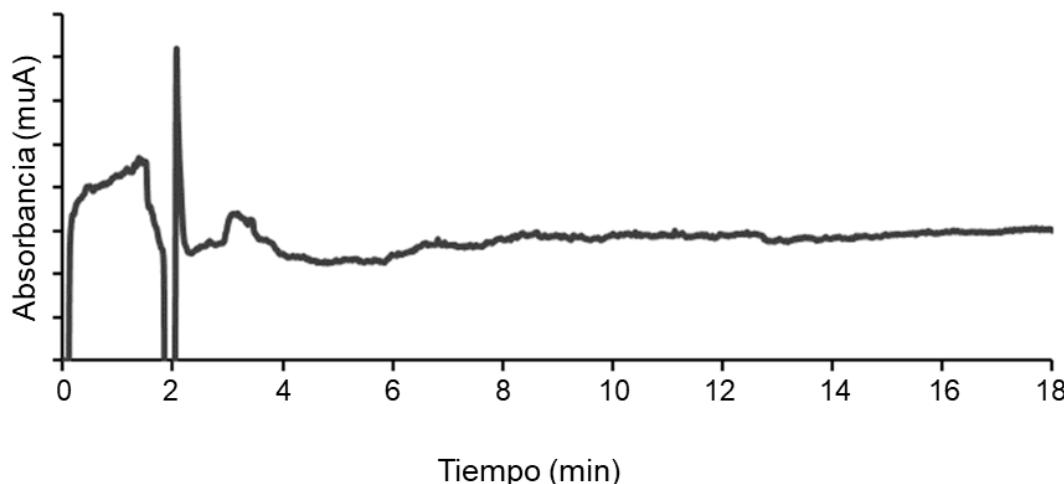


Figura 2. Electroferograma del análisis de una solución estándar de IO_4^- (200.0 mg L⁻¹), IO_3^- (200.0 mg L⁻¹), NO_3^- (50.0 mg L⁻¹), pH 9.0, 14kV y 230 nm, con un tiempo de análisis de 18 min.

3.1.2. Cromatografía micelar electrocinética

Los ensayos preliminares con 2,4-DNPH como derivatizante demostraron que se llevó a cabo de manera satisfactoria la separación entre los analitos de interés (agente derivatizante 2,4-DNPH, el formaldehído-derivatizado y el E. I. pentanal) en muestras sintéticas estándar de formaldehído, permitiendo una buena resolución entre las señales asociadas a ellos (Figura 3a). Por lo anterior la metodología fue aplicada a muestras estándar de formaldehído obtenido de la reacción de oxidación de glicerol (Ec. 1) (Figura 3b). De acuerdo con la Figura 3b, no se observa la separación de los analitos de interés, esto puede atribuirse a que la presencia de agentes oxidantes tales como IO_3^- y IO_4^- durante la oxidación del glicerol, promueve la degradación del 2,4-DNPH afectando el perfil electroforético en el análisis de muestras. Además, dentro de los productos de degradación descritos se incluyen los óxidos de nitrógeno (NOx) que pueden representar un riesgo para la salud [12].

Con base en lo anterior, se descartó el uso del 2,4-DNPH como agente derivatizante y se propuso la utilización del MBTH, el cual presenta una mayor estabilidad en condiciones oxidantes y dichas condiciones son las que permiten el proceso de derivatización hacia aldehídos de cadena pequeña (C₁-C₃), como el formaldehído [13]. Por otro lado, la composición del electrolito de trabajo resulta crítica en separaciones mediante MEKC, por lo que su optimización se realizó mediante el diseño de parámetros de Taguchi ($L_{9(3)}^3$) descrito en la sección 2.2.2 (Tabla 1), además la contribución de cada una de las variables evaluadas se muestra en la Figura 4.

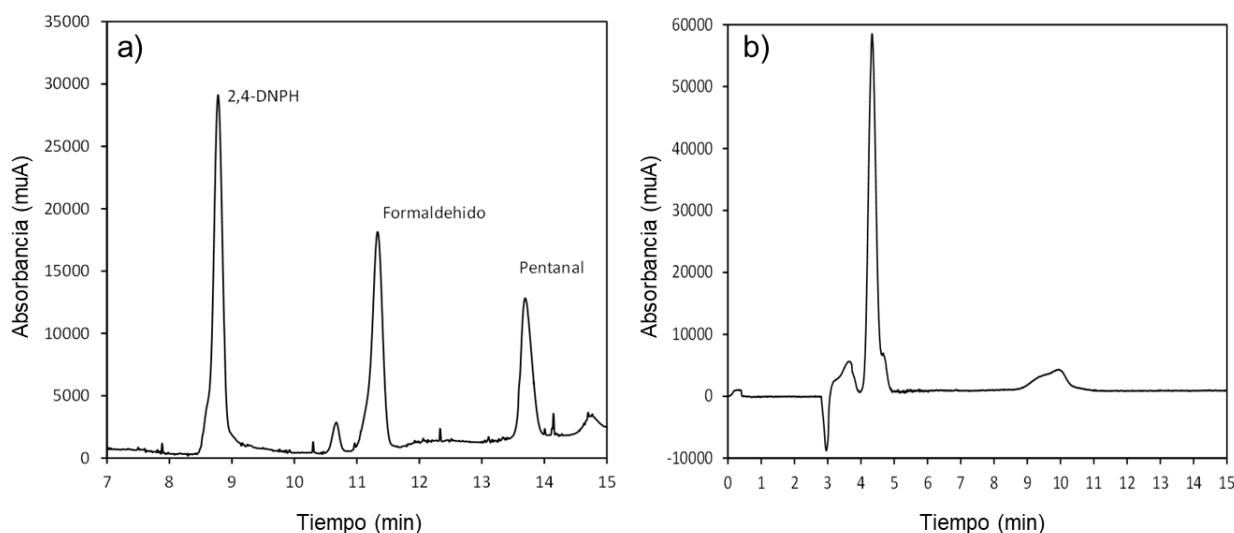


Figura 3. Electroferograma de a) la determinación de una solución estándar de 2,4-DNPH (250.0 mg L^{-1}), formaldehído (25.0 mg L^{-1}) y pentanal (12.5 mg L^{-1}) y b) la determinación de una solución de 2,4-DNPH (250.0 mg L^{-1}), formaldehído (25.0 mg L^{-1}) obtenido de la oxidación de glicerol y pentanal (12.5 mg L^{-1}): Utilizando condiciones de $[\text{SDS}] 20.0 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7] 20.0 \text{ mM}$ y $\text{pH} 9.0$, 14 kV y 360 nm .

Tabla 1. Matriz de experimentos Taguchi (L_93)³.

Experimento	SDS (mM)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (mM)	pH	Promedio de la suma del número de platos teóricos (N_{sum} , %DER)
1	20.0	15.0	8.5	1641.5 (0.6)
2	20.0	20.0	9.0	3204.5 (0.6)
3	20.0	25.0	9.5	7476.5 (0.2)
4	40.0	15.0	9.0	5421.5 (0.7)
5	40.0	20.0	9.5	3838.5 (0.9)
6	40.0	25.0	8.5	4135.5 (0.6)
7	60.0	15.0	9.5	6899.5 (0.3)
8	60.0	20.0	8.5	6146.5 (0.1)
9	60.0	25.0	9.0	11464.5 (1.5)

De acuerdo con la Figura 4, la concentración de SDS es el factor con mayor influencia en el proceso de separación (45.6%). La variación en la concentración de SDS puede modificar la viscosidad y fuerza iónica del electrolito de trabajo, así como la formación de micelas estables [14]. El tiempo de migración de los analitos por MEKC depende del coeficiente de partición de cada uno hacia las micelas formadas. Por lo anterior, una concentración mayor de SDS (60.0 mM) si bien incrementa la viscosidad del electrolito de trabajo y, por lo tanto, el tiempo de análisis, se asegura la formación de micelas estables que incrementan las interacciones analito-micela, lo que facilita la separación de las moléculas de interés [15]. Por otro lado, la concentración de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ tiene una contribución del 30.3% en el proceso de separación; su disminución (15.0 mM)

mejora la movilidad electroforética de los analitos, sin embargo, no se obtiene una resolución adecuada de las señales correspondientes. De forma contraria, un incremento de la concentración (25.0 mM) dificulta la movilidad electroforética de las moléculas cargadas, sin embargo, mejora la separación de los analitos de interés. Finalmente, el pH contribuyó un 18.3% a la varianza total del proceso. Su variación modifica la carga superficial del capilar, afectando la velocidad del flujo electroosmótico y finalmente al perfil electroforético [16].

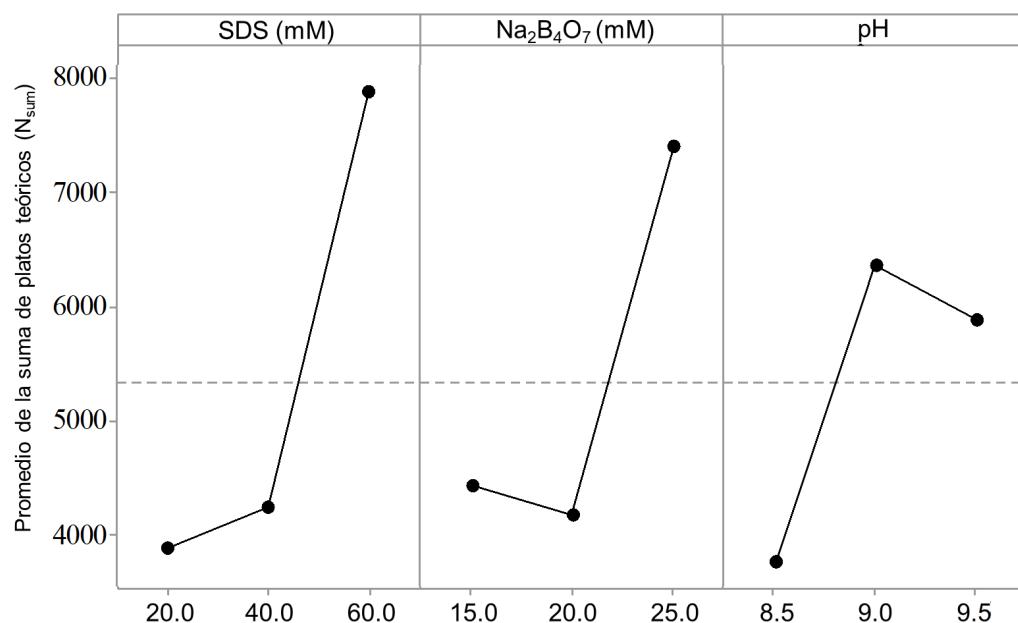


Figura 4. Efecto de la concentración de SDS, Na₂B₄O₇ y pH, en el valor promedio de la suma del número de platos teóricos (N_{sum}) de MBTH, formaldehído derivatizado y tartrazina.

Finalmente, las condiciones óptimas estimadas a partir del diseño de experimentos fueron [SDS] 60.0 mM, [Na₂B₄O₇] 25.0 mM y un valor de pH de 9.0, las cuales coincidieron con el experimento 9 de la matriz experimental, permitiendo el análisis de MBTH, formaldehído-derivatizado y tartrazina de manera eficiente. En este sentido, como se observa en la Figura 5, las concentraciones relativamente bajas de SDS y Na₂B₄O₇ (experimento 1, Figura 5a), no son suficientes para la separación y caracterización de las señales correspondientes de los analitos. Sin embargo, el aumento en la concentración de los reactivos (experimento 9, Figura 5b), incrementa la formación de micelas y la viscosidad del electrolito de trabajo lo que permite la separación y cuantificación de los analitos.

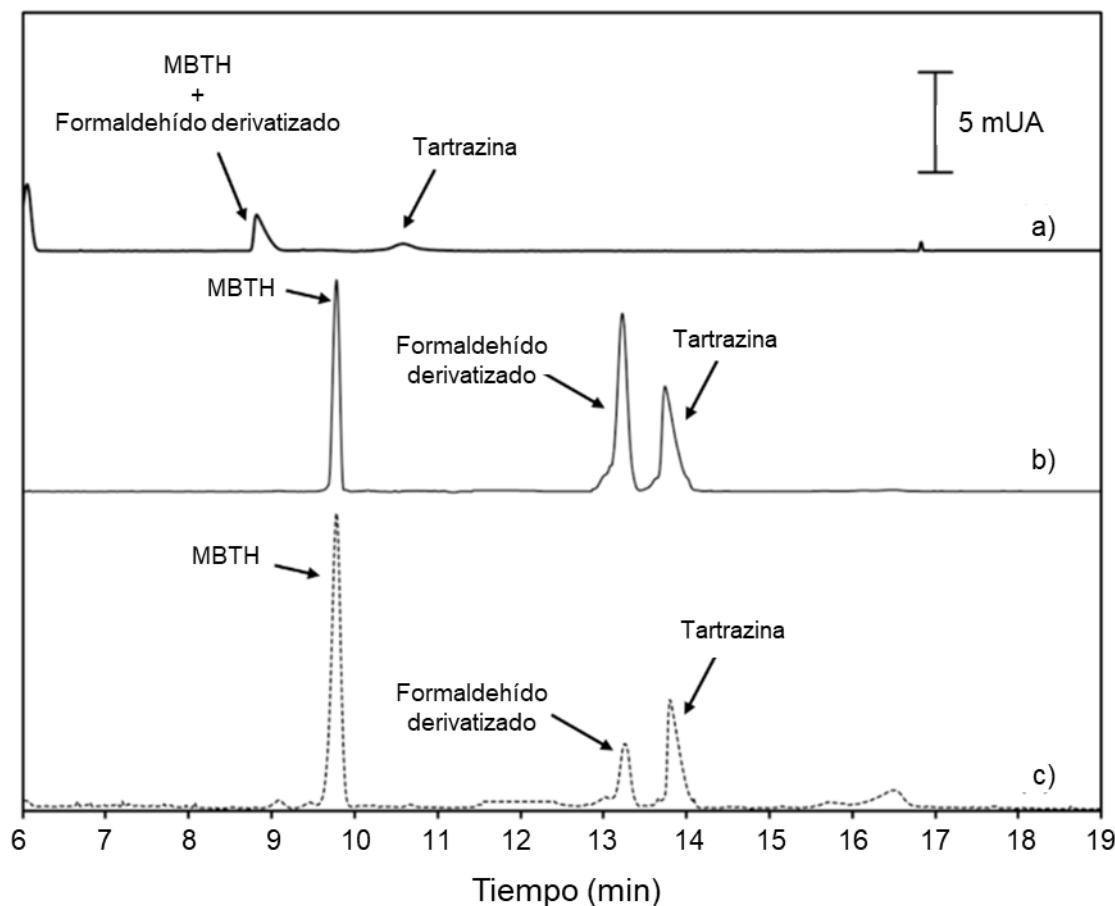


Figura 5. Electroferograma de la determinación de una solución estándar de MBTH (100.0 mg L^{-1}), glicerol (25.0 mg L^{-1}) y tartrazina (15.0 mg L^{-1}), utilizando las condiciones del electrolito de trabajo de a) el experimento 1, b) el experimento 9 y c) en una muestra de biodiesel real bajo condiciones óptimas ([SDS] 60.0 mM , $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7] 25.0 \text{ mM}$ y $\text{pH} 9.0$, 14 kV y 230 nm).

3.3. Validación de la metodología

De acuerdo con los resultados obtenidos, la determinación del MBTH, formaldehído derivatizado y tartrazina, a partir del proceso de oxidación de los estándares de glicerol, no presentó interferencias químicas o espectrales derivadas de la matriz de análisis (biodiesel). Por lo anterior, la metodología MEKC utilizando MBTH como agente derivatizante fue validada evaluando linealidad, límites de detección y cuantificación (LOD y LOQ), precisión y exactitud de las determinaciones. Para ello, soluciones acuosas sintéticas de glicerol fueron sometidas al proceso de oxidación, como se describió en la sección 2.2.2, para la obtención de soluciones de formaldehído en el intervalo de concentraciones de 0.25-0.91 % m/m. Asimismo, para la evaluación de la precisión intra e interdiaria y los ensayos de recuperación, se repitió el procedimiento previamente descrito, para la obtención de soluciones enriquecidas de formaldehído de concentraciones 0.29, 0.58 y 0.87 % m/m. Finalmente, las soluciones fueron

sometidas a la metodología propuesta de análisis por MEKC-MBTH. La Tabla 2, resume los parámetros analíticos obtenidos a partir del método propuesto.

Tabla 2. Parámetros analíticos de la metodología por MEKC utilizando MBTH como derivatizante.

Parámetro	Valor
Intervalo lineal (% m/m)	0.25-0.91
Sensibilidad analítica (Abs (% m/m) ⁻¹)	5.337±0.049
Ordenada al origen (Abs)	1.650±0.034
Coeficiente de determinación (R ²)	0.9965
Límite de detección LOD (% m/m)	0.06
Límite de cuantificación LOQ (% m/m)	0.18
Precisión intradiaria (% DER, n=3)	
0.29 % m/m (8.0 mg L ⁻¹)	3.72
0.58 % m/m (16.0 mg L ⁻¹)	0.54
0.87 % m/m (24.0 mg L ⁻¹)	1.05
Precisión interdiaria (% DER, n=9)	
0.29 % m/m (8.0 mg L ⁻¹)	5.48
0.58 % m/m (16.0 mg L ⁻¹)	2.57
0.87 % m/m (24.0 mg L ⁻¹)	3.69
Porcentaje de recuperación (%) [*]	
0.29 % m/m (8.0 mg L ⁻¹)	101.05 (2.68)
0.58 % m/m (16.0 mg L ⁻¹)	99.87 (1.73)
0.87 % m/m (24.0 mg L ⁻¹)	98.45 (1.96)

*%DER entre paréntesis.

De acuerdo con los resultados, el método propuesto demostró linealidad apropiada en el intervalo de trabajo, obteniendo un R² de 0.9965. Los LOD y LOQ fueron 0.06 y 0.18 % m/m, respectivamente, denotando la aplicabilidad en el control de calidad del biodiesel donde los límites permisibles de acuerdo a los métodos oficiales son 0.24 y 0.25 % m/m [5]. Los valores de % DER de los análisis de precisión intra e interdiaria fueron menores al 6.00 %, para cada una de las mediciones en el rango de concentraciones evaluado, demostrando que el método propuesto es preciso y competitivo respecto a los estándares oficiales. De igual forma, los porcentajes de recuperación obtenidos oscilaron entre 98.45 y 101.05 %, los cuales se encuentran dentro del intervalo de porcentajes aceptables (80.00-110.0 %) para el diseño de metodologías analíticas [17].

Por lo anterior, el método propuesto bajo las condiciones óptimas del electrolito de trabajo fue aplicado a muestras de biodiesel a base de aceite de canola de forma satisfactoria (Figura 5c). En este sentido, los resultados obtenidos de la determinación de glicerol fueron comparados estadísticamente con los resultados obtenidos a partir del método oficial ASTM D6584 por GC (Tabla 3). De acuerdo con la Tabla 3, los resultados de la metodología propuesta (MEKC-MBTH) no demostraron diferencias significativas respecto a los obtenidos por el método oficial (GC) ($t_{exp} < t_{crit}$) para la determinación de glicerol en muestras de biodiesel a base de aceite de canola, demostrando la inexistencia de efectos negativos en la cuantificación del formaldehído

derivatizado, debido a las matrices de glicerol. Además, la metodología mostró su potencial aplicabilidad como una alternativa eficiente y de menor costo para el control de la calidad en muestras de biodiesel, en comparación con los estándares oficiales.

Tabla 3. Evaluación de la exactitud entre el método oficial (GC) y el método propuesto (MEKC-MBTH).

Muestra	Contenido promedio de glicerol (%m/m),		t_{exp}	
	%DER (n=3)			
	ASTM D6584 (GC)	MEKC-MBTH		
1	0.18 (0.34)	0.19 (1.33)	0.93	
2	0.18 (0.21)	0.18 (0.57)	1.73	
3	0.19 (0.33)	0.19 (0.59)	0.43	
4	0.19 (0.21)	0.19 (0.63)	0.53	
5	0.20 (0.19)	0.20 (0.76)	1.46	
6	0.14 (0.76)	0.13 (1.37)	2.87	
7	0.12 (0.28)	0.12 (0.54)	2.35	
8	0.15 (0.55)	0.15 (0.86)	2.62	

$t_{crit} = 4.30$ (g.d.l. = 2, $\alpha = 0.025$)

Por otro lado, en la actualidad el avance y desarrollo científico y tecnológico son direccionados hacia el desarrollo de nuevas técnicas y metodologías que sean más sustentables con el medio ambiente. En este sentido, se evaluó el desempeño ambientalmente adecuado de la metodología propuesta por MEKC comparado con el método normado por GC a partir del software AGREE, el cual evalúa 12 principios y su significancia en el desarrollo de nuevos métodos analíticos (Figura 6).

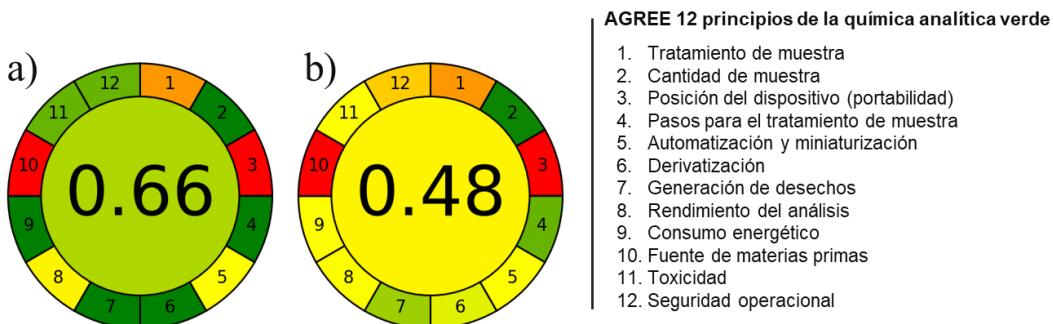


Figura 6. Evaluación del impacto ambiental del a) método propuesto (MEKC-MBTH) y los b) métodos oficiales ASTM D6584 y EN 14214 (GC).

De acuerdo con la Figura 6, la metodología propuesta (MEKC-MBTH) tiene un impacto más positivo en comparación con los métodos oficiales en una gran mayoría de las categorías evaluadas. Esto puede atribuirse al menor tratamiento de muestra, el uso de reactivos menos tóxicos, así como a la menor formación de desperdicios, lo que la convierte en una alternativa sustentable y adecuada para la determinación de glicerol en biodiesel.

4. Conclusiones

Se evaluaron diferentes metodologías para la determinación de glicerol en biodiesel a partir de la técnica por electroforesis capilar. Entre ellas, la metodología a base de cromatografía micelar electrocinética para la determinación indirecta de glicerol en biodiesel basada en la derivatización de formaldehído utilizando la 3-metil-2-benzotiazolinona hidrazone como agente derivatizante, ha sido aplicada de forma satisfactoria. La composición del electrolito de trabajo fue optimizada para la separación de los analitos siendo estas condiciones: $[SDS]$ 60.0 mM, $[Na_2B_4O_7]$ 25.0 mM, pH 9.0. La separación fue realizada utilizando polaridad normal, un voltaje de 14 kV y una longitud de onda de detección de 230 nm. De acuerdo con los resultados obtenidos, el método propuesto por MEKC-MBTH permitió una tasa de análisis de tres análisis por hora (tiempos de análisis menores a 18 min), en comparación con los métodos oficiales (dos análisis por hora). Además, la metodología propuesta obtuvo valores de %DER menores al 6.0 %, y porcentajes de recuperación del 98.45-101.05 %, demostrando una precisión y aplicabilidad adecuada para el análisis de muestras. Finalmente, el método propuesto demostró ser exacto al no presentar diferencias significativas respecto a los valores obtenidos mediante la metodología oficial por GC. Por lo anterior, el método resultó ser una potencial alternativa simple, de menor costo y sustentable para el control de calidad de muestras de biodiesel en la determinación del contenido de glicerol (%m/m), en comparación con los métodos internacionales oficiales.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero por parte de la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) (distinción SNI de investigación y beca).

6. Referencias

- [1] A.S. Elgharbawy, W.A. Sadik, O. M. Sadek, M.A. Kasaby. *Biomass and Bioenergy*. **146**, 1-7 (2021).
- [2] G. Perumal, R. Munusamy, E.C. Rajasingh, D.K. Mahendiradas. *Petroleum Science And Technology*. **43**, 1-17 (2025).
- [3] Y. Bansod, B. Crabbe, L. Forster, K. Ghasemzadeh, C. D'Agostino. *Journal Of Cleaner Production*. **437**, 1-15 (2024).
- [4] C.B.M. Tulen, P.A. Leermakers, S.E. Schrieder, F.J. van Schooten, A. Opperhuizen, A.H.V. Remels. *Toxicology Letters*. **378**, 19-30 (2023).
- [5] M.R. Monteiro, C.L. Kugelmeier, R. S. Pinheiro, M.O. Batalha, A.C. da Silva. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **88**, 109-122 (2018).
- [6] L.O. Santos, S.F. Rocha, C.M. Barra, M. Tubino, J.G. Rocha. *Brazilian Chemical Society*. **33**, 530-540 (2022).
- [7] J. Lu, P. Wang, Q. Wang, Y. Wang, M. Jiang. *Molecules*. **23**, 11117-1123 (2018).
- [8] A. Casas, M.J. Ramos, A. Pérez, A. Simón, C.L. Torres. *Fuel*. **92**, 180-186 (2012).
- [9] A. Spudeit, M.D. Piovezan, M. Azevedo, L. Vitali, M.A. Leal-Oliveira. *Electrophoresis*. **34**, 3333-3340 (2013).

- [10] M. Thompson, S.L.R. Ellison, R. Wood. *Pure and Applied Chemistry*. **74**, 835-855 (2002).
- [11] S. Terabe. *Analytical Chemistry*. **76**, 240-246 (2004).
- [12] J. Williams, H. Li, A.B. Ross, S.P. Hargreaves. *Atmospheric Environment*. **218**, 1-19 (2019).
- [13] W. Tong, M. Lin, P. Zhuang, B. Anaclet, C. Cooper. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. **2**, 1-7 (2023).
- [14] Y.F. Wong, A. Makahleh, K.M.A. Azzam, N. Yahaja, B. Saad, S.A. Sulaiman. *Talanta*. **97**, 23-31 (2012).
- [15] C. Félez, A. Molet, O. Núñez. *Chromatography*. **2**, 452-471 (2015).
- [16] J. Znaleziona, V. Maier, J. Petr, J. Chrastina, J. Sevcik. *Chromatographia*. **74**, 151-155 (2011).
- [17] I. Taverniers, M. De-Loose, E. Van-Bockstaele. *Trends in Analytical Chemistry*, **23**, 535-552 (2004).

Desarrollo de un modelo clasificadorio entrenado de aprendizaje automatizado supervisado para la detección de filamentos microplásticos en sal de mesa obtenida de la laguna de Cuyutlán, Colima

Cristian Michelle Hernández Covarrubias^a, Roberto Muñiz Valencia^a, Silvia Guillermina Ceballos Magaña^{b*}

^a Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Colima. Carretera Colima-Coquimatlán km. 9, Coquimatlán, Colima, México. C.P. 28400. e-mail: cristianmichelle_hernandez@ucol.mx (CMHC), robemuva@yahoo.com (RMV)

^b Facultad de Ciencias. Universidad de Colima. Bernal Díaz Castillo 340, Colima, Colima, México. C.P. 28045. e-mail: silvia_ceballos@ucol.mx (SGCM)

Resumen

La presencia generalizada de microplásticos (MP) en el océano impacta directamente a productos como la sal marina, representando un problema de salud pública debido al elevado consumo diario de este mineral y a los posibles efectos adversos asociados a los MP. Diversos estudios han confirmado la presencia de MP en esta matriz, y han destacado la presencia de filamentos como una morfología predominante a través de técnicas como la microscopía combinada con espectroscopía (de infrarrojos -FTIR o Raman-) son efectivas, a costa de tiempos de análisis prolongados. Por otro lado, técnicas computacionales semiautomatizadas entrenadas representan un área de oportunidad al agilizar la identificación y cuantificación de MP.

El presente trabajo propone una metodología rápida y asequible para la cuantificación de filamentos de MP mediante un modelo de aprendizaje automatizado utilizando software abierto "Ilastik" y "FIJI", Y destaca por ser replicable con equipo de microscopía óptica y un teléfono móvil para la cuantificación de filamentos de MP en sal de mesa. El modelo de detección demostró alta sensibilidad (100%) y aceptable especificidad (76.4%). Al aplicarlo a muestras de sal marina obtenidas de ocho zonas de Cuyutlán, Colima, se identificó una concentración media de 1254.2 filamentos/Kg de sal, con una desviación estándar relativa (DER) de $\pm 32.0\%$ y longitud promedio de $889 \mu\text{m} \pm 23.9\%$ (DER).

Palabras clave. *Microplásticos, aprendizaje automatizado, análisis de imágenes, estereomicroscopía.*

Abstract

The widespread presence of microplastics (MP) in the ocean has a direct impact on products such as sea salt, raising public health concerns due to the high daily consumption of this mineral and potential adverse effects associated with MP. Several studies have confirmed the presence of MP in sea salt and highlighted the predominance of microplastic filaments through techniques such as infrared (FTIR) or Raman spectroscopy combined with microscopy. While these techniques are effective, they require lengthy analysis times. On the other hand, trained semi-automated computational techniques offer a solution by streamlining the identification and quantification of MP.

This paper proposes an affordable, rapid methodology for quantifying MP filaments using an automated machine learning model incorporating open-source software 'Ilastik' and 'FIJI'. This methodology is notable for its replicability using optical microscopy equipment and images obtained via smartphone to quantify MP filaments in sea salt. The detection model demonstrated high sensitivity (100%) and acceptable specificity (76.4%). When applied to sea salt samples obtained from eight areas of Cuyutlán in Colima, a mean concentration of 1254.2 filaments per kg of salt was identified, with a relative standard deviation (RSD) of $\pm 32.0\%$ and an average length of $889 \mu\text{m}$ (RSD $\pm 23.9\%$).

Keywords. *Microplastics; machine learning; stereomicroscopy; image analysis*

7. Introducción

La contaminación por microplásticos, MP, (partículas poliméricas antropogénicas de tamaño comprendido entre 1 µm y 5 mm), [1,2] es un tópico de interés en la actualidad que afecta directamente a todos los organismos vivos y su amplia presencia en el medio ambiente tiene como origen el vasto uso de artículos de plástico durante las últimas siete décadas [3].

Debido a la presencia generalizada de MP en el medio ambiente, es un hecho que los alimentos procedentes del océano (tanto pescado como moluscos bivalvos), así como la sal marina, son susceptibles de sufrir contaminación por MP [4].

En este contexto, la sal marina para consumo humano es una matriz interesante que debe estudiarse porque es producida mediante la evaporación de salmuera, solución altamente concentrada de NaCl, gracias a condiciones ambientales como el viento y la radiación solar lo que dando lugar a la cristalización de la sal [5].

Este compuesto se utiliza de manera tradicional para consumo humano. Al respecto, la Organización Mundial de la Salud (OMS) indica que la media mundial de consumo de sal es de 10.78 g/día, siendo más del doble de la cantidad recomendada por esta (<5 g/día) [6].

De esta forma es sencillo observar cómo este mineral sirve como un indicador de contaminación ambiental para el océano y, comprender que el consumo de sal contaminada con MP es un fenómeno ya normalizado que se encuentra inherentemente ligado a un origen asociado con la presencia de estos contaminantes [7].

Una característica notable de los estudios enfocados en muestras de sal es el predominio de un tipo específico de MP de morfología presente: fibras/ filamentos microplásticos [5,8-10] utilizando principalmente FTIR combinado con microscopía óptica [5,8,10,11] con resultados positivos en identificación de MP a expensas de tiempos de análisis extensos [4].

Por otra parte, el uso de técnicas computacionales semiautomatizadas y entrenadas, como la inteligencia artificial y los modelos de aprendizaje automático para el análisis de imágenes, suponen un campo de investigación potencial para la determinación de microplásticos [12]. El uso de estas técnicas y metodologías podría facilitar y acelerar la identificación y cuantificación de MP de forma similar a como se ha utilizado como una herramienta de apoyo en el análisis de imágenes de líneas celulares [13] y múltiples tejidos biológicos [14] mediante programas informáticos como FIJI [15], scikit-learn [16], o Ilastik [17], entre otros.

Aunque su implementación en el análisis rutinario de imágenes en el campo específico de la identificación y cuantificación de MP se encuentra aún en una fase temprana, se trata de un área de oportunidad relevante a explorar para aprovechar estas herramientas y emplearlas como un recurso útil para facilitar el análisis de estas partículas antropogénicas.

Es por ello que el presente estudio pretende contribuir con una metodología rápida para la cuantificación de filamentos de MP mediante la implementación de un modelo de aprendizaje automatizado supervisado, de tipo *“random forest”*, utilizando el software gratuito Ilastik y FIJI, que puede ser fácilmente replicado utilizando equipo de microscopía óptica convencional (estereomicroscopio) obteniendo imágenes con un teléfono móvil para así analizar partículas poliméricas de morfología común como los filamentos en una matriz más compleja (sal de mesa), y evitar la limitación en términos de equipamiento, aportando a la integración de herramientas automatizadas en el análisis de MP como instrumentos de análisis complementarios a las técnicas existentes.

8. Experimental

8.1. Obtención de muestras de sal

Se recolectaron ocho muestras de sal marina, con una masa promedio de 2 kg cada una, recolectadas en distintas zonas de la subcuenca RH15Aa ubicada en Cuyutlán, Colima. Cada muestra se etiquetó según el punto de muestreo (A-G, Figura 1).



Figura 1. Mapa de la laguna de Cuyutlán, en el que se observan las ocho zonas de muestreo de sal, designadas por letras de la “A” a la “G”.

8.2. Preparación de la muestra

Para la preparación de la muestra se tomaron 20 g de sal y se disolvieron en 100 mL (proporción 5:1 v/m) de agua Milli-Q 18.2 MΩ previamente filtrada para evitar posibles contaminaciones por MP. Las soluciones se sometieron a agitación utilizando un vórtex (Genie 2 de scientific industries) hasta su completa disolución. A continuación, se filtraron a través de un filtro Whatman 934-AH (tamaño de poro de 1.5 µm) utilizando una bomba de vacío. Este proceso se realizó por triplicado para cada una de las ocho muestras. Para garantizar la retención de cualquier partícula que pudiera quedar en el matraz aforado empleado para la disolución, se enjuagó con 5 mL de agua Milli-Q filtrada y se sometió a filtración utilizando el mismo filtro. Para garantizar la integridad física de las posibles partículas MP presentes en la muestra, se decidió no tratar las muestras mediante digestión de ningún tipo.

Las imágenes se adquirieron mediante un microscopio estereoscópico (Wild Heerbrug M75) con un nivel de magnificación de 20x para obtener 15 imágenes por filtro. Para la captura de imágenes, se utilizó un teléfono móvil (modelo OnePlus 12) empleando su cámara principal de 50 MP, una resolución de 3072 x 3072 píxeles, distancia focal de 28 mm, apertura f/1.6, ISO 50, balance de blancos automático y tiempo de exposición variable.

El procesamiento de imágenes se realizó en una computadora portátil Lenovo (TM) LOQ con CPU i7-13620h a 2,4 GHz y 32 GB de RAM con sistema operativo Windows 11 de 64 bits. Las imágenes adquiridas se procesaron mediante el software FIJI, donde se redimensionaron a una resolución de 2280 x 2280 píxeles. Posteriormente, las imágenes se convirtieron al formato HDF5 y se importaron al software Ilastik para su segmentación y después ser analizadas mediante FIJI. Un resumen gráfico del flujo de trabajo se visualiza en la Figura 2.

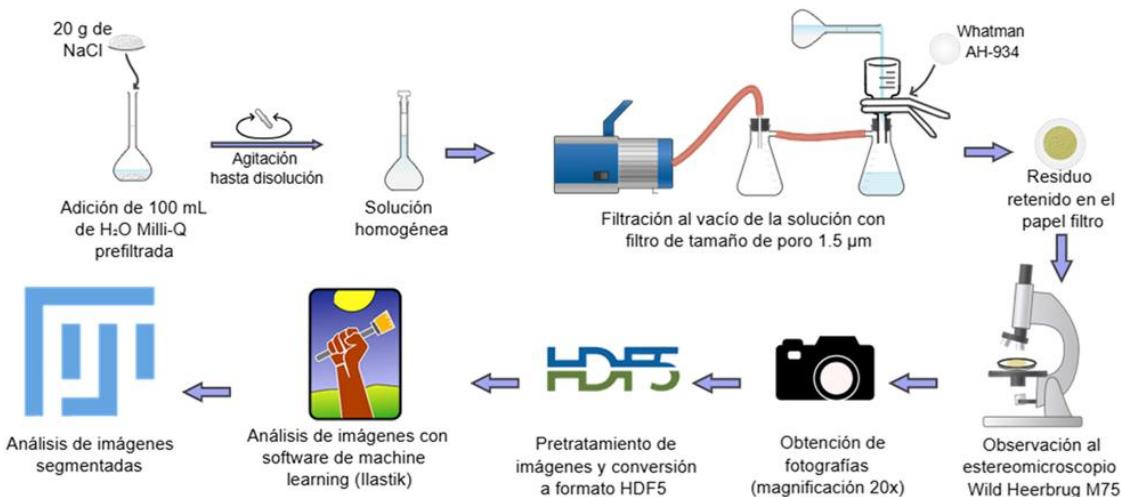


Figura 2. Flujo de trabajo general que comprende el tratamiento de la muestra y su posterior análisis mediante microscopía óptica y herramientas computacionales de análisis de imágenes y modelos de aprendizaje automatizado.

8.3. Análisis de imágenes para identificar filamentos

Se empleó Ilastik para entrenar un modelo de clasificación de tipo bosque aleatorio (*random forest*) para la detección de filamentos. El set de entrenamiento comprende un total de cien imágenes correspondientes a muestras de sal enriquecidas con filamentos de nylon de un tamaño comprendido entre 300-2000 μm , así como muestras en blanco (sin ningún microplástico) y muestras de sal que podían o no contener filamentos MP. El apartado de procesamiento de imágenes por lotes de este software permitió el análisis automatizado de todo un lote de imágenes extraídas de las muestras con el mismo número de canales, dimensiones y formato (.h5) que las imágenes de entrenamiento. Una vez obtenidas las imágenes binarizadas de un lote de imágenes, el siguiente paso es analizarlas con FIJI para determinar los MP en la muestra.

Para esto, se desarrolló un macro para el análisis de las imágenes binarizadas de interés obtenidas tras la segmentación con Ilastik (dichas imágenes correspondían a la clase “MP con forma de filamento”). Este macro permitió la conversión de píxeles a micrómetros, atenuar el ruido de fondo, convertir la imagen a un esquema de color de 8 bits y aplicar posteriormente un umbral automático con el método “Max entropy” [18], así como el análisis de partículas con una longitud mínima de 350 μm considerando la magnificación empleada en el microscopio (20x) y la cantidad de fotos requerida por muestra, circularidad en el rango de 0.00-0.30 y un recuento de filamentos de MP.

8.4. Validación del método

Para valorar el rendimiento del método, se realizaron evaluaciones: 1) recuperación de MP en muestras de sal fortificadas y 2) la evaluación del modelo de clasificación mediante el cálculo de parámetros de validación: sensibilidad, especificidad, exactitud y exactitud balanceada.

En referencia al análisis de recuperación, un total de 70 partículas de MP, (60 fragmentos y 10 filamentos) se contaron y se añadieron a una muestra de 20 g de NaCl G.R. al 99%. Posteriormente, la muestra se diluyó hasta 100 mL con agua Milli-Q previamente filtrada y se sometió al mismo tratamiento descrito en la Figura 2. Tras la filtración, el filtro se secó a

temperatura ambiente y posteriormente se examinó visualmente las imágenes obtenidas para realizar un recuento manual y automatizado de filamentos de MP mediante llastik y FIJI para evaluar el porcentaje de recuperación obtenido por el analista frente al análisis automatizado de imágenes a partir de la Ecuación 1.

$$\text{Recuperación (\%)} = 100 \times \left(\frac{\text{partículas contadas}}{\text{partículas añadidas}} \right) \quad (1)$$

La capacidad predictiva del modelo desarrollado se estableció como la diferencia de los resultados obtenidos mediante recuento visual y mediante llastik y FIJI, empleando como conjunto de evaluación 15 imágenes representativas capturadas durante el análisis de recuperación en las que el número de partículas MP ya había sido confirmado por el analista. Contando el número de falsos positivos (FP), falsos negativos (FN), verdaderos positivos (VP) y verdaderos negativos (VN) en el conjunto de evaluación, es posible realizar una matriz de confusión para determinar la capacidad predictiva del modelo (Tabla 1).

Tabla 1. Matriz de confusión y parámetros de validación empleados para determinar el rendimiento del modelo clasificatorio desarrollado.

Matriz de confusión			Parámetro	
Verdad				
	Positivo	Negativo	$Sensibilidad = \left(\frac{VP}{VP + FN} \right) \times 100$	
Predicción	Positivo	Verdadero Positivo (VP)	Falso Positivo (FP)	
	Negativo	Falso Negativo (FN)	Verdadero Negativo (VN)	$Especificidad = \left(\frac{VN}{FP + VN} \right) \times 100$
Total	Positivos (P)	Negativos (N)	$Exactitud = \frac{VP + VN}{P + N}$	$Exactitud balanceada = \frac{1}{2} \left(\frac{VP}{VP + FN} + \frac{VN}{FP + VN} \right)$

9. Resultados y Discusión

9.1. Validación del método

Debido a que la muestra de sal no presenta materia orgánica se optó por disolver 20 g de sal en 100 mL de agua. El emplear un volumen reducido de agua y menor cantidad de muestra, así como la ausencia de un tratamiento químico para digerir la materia orgánica, presenta algunas ventajas, como el hecho de que se trata de un procedimiento verde al evitar el uso de H_2O_2 y también un menor uso de agua, al igual que minimiza el riesgo a la obstrucción del filtro por parte de material insoluble presente en la muestra.

En el caso del entrenamiento del modelo de machine learning, se utilizó llastik para entrenar un modelo de clasificación de tipo bosque aleatorio para la detección de filamentos. El flujo de trabajo de llastik puede dividirse en distintas fases: adición de datos de entrada y selección de características, el entrenamiento, exportación de predicciones y procesamiento por lotes, seguido por el análisis de las imágenes binarizadas mediante FIJI.

Durante la fase inicial, cien imágenes representativas se utilizaron como datos de entrada para el entrenamiento del modelo de bosque aleatorio, estas imágenes corresponden a muestras de sal enriquecidas con filamentos de nylon de un tamaño comprendido entre 300 y 2000 μm , así como muestras blanco y muestras de sal real.

En la segunda fase, se optimizó el modelo acorde con las características de la imagen que incluyen color, la intensidad, los bordes y la textura que se visualizan como “filtros” con radios de precisión (σ) que permiten obtener información útil de los píxeles seleccionados y su área circundante. En este estudio se seleccionaron cuatro filtros diferentes para entrenar el algoritmo clasificador, incluidos el laplaciano gaussiano, la magnitud del gradiente gaussiano, la diferencia de Gaussianos y los Eigenvalores del tensor de estructura, con tres valores de σ diferentes (0.70, 1.00, y 1.60).

La fase de entrenamiento consistió en asignar manualmente rótulos a un conjunto de píxeles que presentan características morfológicas similares. Esta asignación se realizó utilizando cinco rótulos distintivos (“fondo”, “filamentos microplásticos”, “sombras”, “bordes y sedimentos” y “No-filamentos”), cada una de las cuales corresponde a una clase específica de píxeles que presentan atributos de borde y textura particulares.

La fase de exportación de predicciones permitió obtener imágenes binarizadas a partir del set de datos empleados para el entrenamiento, con estas imágenes se obtiene un mapa de probabilidad específica de correspondencia de píxeles a la pertenencia de una clase u otra. En este caso, las imágenes de interés corresponden a las etiquetas “Filamento de MP”.

El procesamiento por lotes permitió el análisis automatizado de un conjunto completo de imágenes extraídas de las muestras con el mismo número de canales, dimensiones y formato que las imágenes en el set de entrenamiento. Esta fase sencilla y sólo implica utilizar un lote de imágenes a analizar y esperar a la generación de las imágenes segmentadas resultantes para que puedan ser analizadas por el software FIJI en el siguiente paso.

El análisis de Imágenes mediante FIJI se realizó mediante un macro para agilizar el análisis de las imágenes binarizadas obtenidas a través de Ilastik y permite establecer una escala de medición en función de la magnificación, reducir el ruido, convertir la imagen a un esquema de color de 8 bits y aplicar posteriormente un umbral automático con el método “Max entropy”. También facilitó afinar detalles con las funciones “Dilate” y “Remove outliers” así como el análisis de partículas con ciertos parámetros establecidos: una longitud mínima de 350 μm , y circularidad en el rango de 0.00-0.30 para que las partículas y rocas con formas geométricas similares a esferas no se contaran como filamentos.

9.2. Recuperación de filamentos de nylon en muestras fortificadas

El cálculo del porcentaje de recuperación se calculó a través de la Ecuación 1. Tras el análisis con el método propuesto (en el que fortificó una muestra de sal con 70 partículas, 60 fragmentos y 10 filamentos de nylon), se contabilizaron un total de 76 partículas (12 filamentos y 64 fragmentos), obteniéndose una recuperación del 108.6%, valor dentro de los límites aceptables. El incremento observado en el análisis de recuperación (superior al 100%) puede atribuirse a una posible fragmentación de las partículas añadidas durante la preparación de la muestra, en especial durante la agitación en el vórtex dando lugar a partículas de menor tamaño, o en su defecto, debido a la presencia de microplásticos en el reactivo utilizado. Con estos resultados, se consideraron las 12 partículas de nylon encontradas en esta prueba como VP durante la verificación del rendimiento del modelo de aprendizaje automatizado en las 15 imágenes obtenidas durante este análisis.

9.3. Rendimiento del método de clasificación

El rendimiento del método de identificación se evaluó mediante cuatro métricas: sensibilidad, especificidad, exactitud y especificidad mediante las ecuaciones vistas en la Tabla 1. Estas métricas se calcularon comparando el recuento automatizado de partículas en 15 imágenes de una muestra fortificada con 70 partículas frente al recuento manual realizados por un analista obteniendo 12 VP, 13 FP, 0 FN, 42 VN, 12 P y 55 N. Algunos de los filamentos añadidos y recuperados capturados en imágenes que se consideraron VP, al igual que partículas erróneamente clasificadas por el modelo desarrollado se observan en la Figura 3.

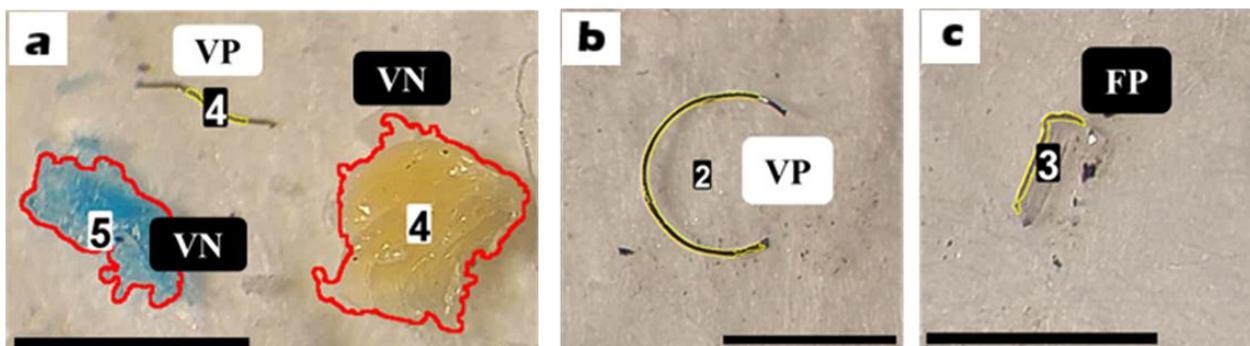


Figura 3. Ejemplos de partículas añadidas durante el proceso de fortificación de la muestra. a) 2 fragmentos de MP (VN, con borde rojo para distinción) y un filamento de nylon (VP, borde amarillo) detectado correctamente por el modelo. b) filamento de nylon detectado correctamente por el modelo y c) fragmento de plástico detectado erróneamente como filamento (FP).

La sensibilidad del modelo registró un total de 12 VP (filamentos contados) y un total de 0 FN, lo que resultó en una sensibilidad del 100%. Esto indica que el modelo es altamente sensible, detectando y contando con precisión todos los MP en el rango de tamaño de 350–1500 μm que fueron añadidos y contados manualmente.

La especificidad obtenida fue de 76.4%; debido a que el modelo clasificó de manera incorrecta 13 partículas como filamentos a pesar de no ser aquellos contados manualmente (FP) mientras que 42 fragmentos y partículas presentes en la sal fueron identificados correctamente como VN. El modelo demostró sensibilidad y especificidad aceptables, destacando su alta sensibilidad para detectar exitosamente filamentos en muestras de sal. La ausencia de falsos negativos (FN) es un resultado deseable, ya que un alto valor de FN sería perjudicial al compararse con un alto valor de falsos positivos (FP), pues un número elevado de FN podría dar lugar a la subestimación de las partículas de MP en la muestra debido a la incapacidad por parte del modelo para contabilizar las partículas no detectadas.

La exactitud del modelo fue de 0.81, lo que destaca que el modelo de detección de filamentos tiene la capacidad de predecir con precisión las clases de los objetos en las imágenes. Sin embargo, y teniendo en cuenta que existe un desequilibrio entre las clases positivas y negativas (12 P y 55 N), el valor de la exactitud se evalúa en combinación con el parámetro de exactitud balanceada para su interpretación integral.

El valor de exactitud balanceada fue de 0.88, lo que implica que la clase minoritaria (12 P; medidos por la sensibilidad) se detecta de forma correcta y consistente durante el análisis, al igual que la clase mayoritaria (55 N; medida por la especificidad) lo que indica que el modelo es robusto a la hora de identificar filamentos en la matriz a pesar de pertenecer a una clase minoritaria.

9.4. Análisis de muestras reales

En las muestras analizadas se encontró una cantidad promedio de filamentos de 1254 (32.0%) de MP/kg. La alta frecuencia de filamentos ha sido documentada en diversos estudios internacionales que emplean distintos tipos de sal y técnicas de detección [5,8-10], lo que se alinea con la tendencia de que este mineral contaminado con MP cuenta con partículas filamentosas. Por otra parte, los resultados individuales para el conteo de MP/kg para cada sitio de muestreo fueron: 1550 (44.8%), 1133 (29.4%), 1650 (37.8%), 1100 (27.6%), 1317 (13.3%), 1200 (18.2%), 1067 (29.8%) y 1017 (31.6%) encontradas en los sitios A, B, C, C1, D E, F y G, respectivamente. En la Figura 4 se observan algunos ejemplos de los filamentos microplásticos detectados por el modelo desarrollado.

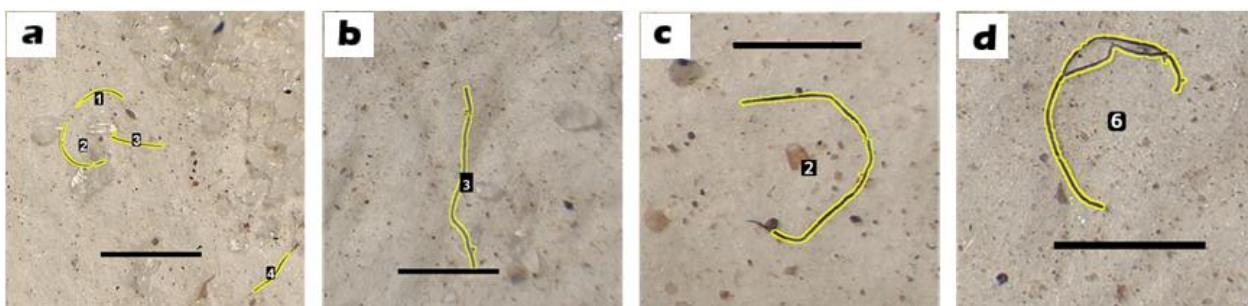


Figura 4. Filamentos de MP (con borde amarillo) detectados a través del modelo entrenado en muestras reales de sal a) 4 diferentes filamentos de MP de tamaño <1 mm. b) filamento detectado por el modelo encontrado en la muestra “C”, c) filamento detectado en la muestra “D”, d) filamento detectado en la muestra “E”

Algo notable de estos resultados es que existe una alta variabilidad dentro de cada grupo de datos, en particular en los sitios A, C y G, que supera el 30% de desviación estándar relativa. Esta elevada variabilidad se puede verificar a partir de una prueba ANOVA de 1 factor en la que se compara la presencia de filamentos entre los diferentes puntos de muestreo. El valor del estadístico F en este caso es de 0.9616 mientras que el valor crítico para F es de 2.65719, lo que demuestra que no hay diferencias significativas entre los puntos de muestreo. Por otra parte, la suma de cuadrados (SC) intergrupal es de 457.166 siendo inferior a la SC dentro de los grupos (1086.66) lo que comprueba que hay una gran variabilidad intergrupal en los resultados en comparación con la observada entre los grupos (puntos de muestreo). Esto es previsible al considerar que la presencia microplásticos es un fenómeno de contaminación difusa; es decir, que no tiene un punto de origen bien definido ni identificable, pudiendo provenir de múltiples fuentes y actividades antropogénicas, a pesar de esto es posible señalar a artículos como redes de pesca, cuerdas [10] y materiales de embalaje como botellas y bolsas plásticas [5,7] al igual que las propias lonas empleadas durante el proceso de cristalización de la sal como fuentes potenciales de esta contaminación. Estos hallazgos son congruentes con el hecho de que la contaminación por MP de este mineral es un problema inherente a su producción.

10. Conclusiones

Se desarrolló un método de preparación de muestra por filtración que es adecuado para muestras solubles en agua como la sal de mesa, evitando el uso de reactivos como KOH y H₂O₂. Este método es más respetuoso con el medio ambiente en comparación con otras metodologías gracias a la utilización de cantidades pequeñas de muestra y de agua. Asimismo, se hace uso de equipo de laboratorio de bajo costo y convencional, evitando emplear equipos de microscopía y materiales costosos como la microscopía de fluorescencia. De igual manera, se emplean herramientas computacionales gratuitas e interactivas para llevar a cabo el análisis computacional (Ilastik y FIJI), optando por la facilidad en su uso y facilidad de réplica.

El modelo clasificadorio desarrollado para detectar filamentos tiene la capacidad de detectar longitudes superiores a 175 μm y demostró un alto rendimiento y aceptable robustez en esta tarea con valores de sensibilidad, especificidad, exactitud y exactitud balanceada del 100%, 76.4%, 0.81 y 0.88, respectivamente.

Este estudio destaca el potencial de las técnicas de aprendizaje automático para analizar MP en matrices alimentarias complejas, proporcionando un marco replicable que utiliza equipos accesibles y herramientas de código abierto como Ilastik y FIJI. La flexibilidad de estas herramientas computacionales permite a los usuarios adaptar el método a diferentes técnicas de microscopía, matrices o escenarios de reentrenamiento sin necesidad de tener conocimientos avanzados en análisis de imágenes.

11. Agradecimientos

A la Universidad de Colima por el uso de infraestructura y equipos para llevar a cabo este proyecto. A SECIHTI por su apoyo económico como parte la beca de doctorado otorgada al estudiante Cristian Michelle Hernández Covarrubias.

12. Referencias

- [1] Frias, J. P. G. L.; Nash, R. Microplastics: Finding a Consensus on the Definition. *Marine Pollution Bulletin* 2019, 138, 145–147. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.022>.
- [2] Soursou, V.; Campo, J.; Picó, Y. A Critical Review of the Novel Analytical Methods for the Determination of Microplastics in Sand and Sediment Samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2023, 166, 117190. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117190>.
- [3] Garcia-Muñoz, P.; Robert, D.; Ruppert, A. M.; Keller, N. Microplastics (MPs) and Nanoplastics (NPs): Introduction. In *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*; Elsevier, 2023; pp 1–32. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99908-3.00013-0>.
- [4] Kadac-Czapska, K.; Trzebiatowska, P. J.; Knez, E.; Grembecka, M. Microplastics in Food - a Critical Approach to Definition, Sample Preparation, and Characterisation. *Food Chemistry* 2023, 418, 135985. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135985>.
- [5] Iñiguez, M. E.; Conesa, J. A.; Fullana, A. Microplastics in Spanish Table Salt. *Sci Rep* 2017, 7 (1), 8620. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09128-x>.
- [6] World Health Organization. Guideline: Sodium Intake for Adults and Children; World Health Organization: Geneva, 2022.
- [7] Nyadjro, E. S.; Webster, J. A. B.; Boyer, T. P.; Cebrian, J.; Collazo, L.; Kaltenberger, G.; Larsen, K.; Lau, Y. H.; Mickle, P.; Toft, T.; Wang, Z. The NOAA NCEI Marine Microplastics Database. *Sci Data* 2023, 10 (1), 726. <https://doi.org/10.1038/s41597-023-02632-y>.

- [8] Fadare, O. O.; Okoffo, E. D.; Olasehinde, E. F. Microparticles and Microplastics Contamination in African Table Salts. *Marine Pollution Bulletin* 2021, 164, 112006. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112006>.
- [9] Gündoğdu, S. Contamination of Table Salts from Turkey with Microplastics. *Food Additives & Contaminants: Part A* 2018, 35 (5), 1006–1014.
- [10] Nithin, A.; Sundaramanickam, A.; Surya, P.; Sathish, M.; Soundharapandian, B.; Balachandar, K. Microplastic Contamination in Salt Pans and Commercial Salts – A Baseline Study on the Salt Pans of Marakkanam and Parangipettai, Tamil Nadu, India. *Marine Pollution Bulletin* 2021, 165, 112101. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112101>.
- [11] Lee, H.-J.; Song, N.-S.; Kim, J.-S.; Kim, S.-K. Variation and Uncertainty of Microplastics in Commercial Table Salts: Critical Review and Validation. *Journal of Hazardous Materials* 2021, 402, 123743. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123743>.
- [12] Vitali, C.; Peters, R. J. B.; Janssen, H.-G.; Undas, A. K.; Munniks, S.; Ruggeri, F. S.; Nielsen, M. W. F. Quantitative Image Analysis of Microplastics in Bottled Water Using Artificial Intelligence. *Talanta* 2024, 266, 124965. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124965>.
- [13] Sheneman, L.; Stephanopoulos, G.; Vasdekis, A. E. Deep Learning Classification of Lipid Droplets in Quantitative Phase Images. *PLoS ONE* 2021, 16 (4), e0249196. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0249196>.
- [14] Moen, E.; Bannon, D.; Kudo, T.; Graf, W.; Covert, M. Deep Learning for Cellular Image Analysis. *Nat Methods* 2019, 16 (12), 1233–1246. <https://doi.org/10.1038/s41592-019-0403-1>.
- [15] Schindelin, J.; Arganda-Carreras, I.; Frise, E.; Kaynig, V.; Longair, M.; Pietzsch, T.; Preibisch, S.; Rueden, C.; Saalfeld, S.; Schmid, B.; Tinevez, J.-Y.; White, D. J.; Hartenstein, V.; Eliceiri, K.; Tomancak, P.; Cardona, A. Fiji: An Open-Source Platform for Biological-Image Analysis. *Nat Methods* 2012, 9 (7), 676–682. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2019>.
- [16] Pedregosa, F.; Varoquaux, G.; Gramfort, A.; Blondel, M.; Prettenhofer, P.; Weiss, R.; Dubourg, V.; Vanderplas, J.; Passos, A.; Cournapeau, D.; Brucher, M.; Perrot, M.; Duchesnay, É. Scikit-Learn: Machine Learning in Python. *J. Mach. Learn. Res.* 2011, 12 (null), 2825–2830.
- [17] Berg, S.; Kutra, D.; Kroeger, T.; Straehle, C. N.; Kausler, B. X.; Schiegg, M.; Ales, J.; Beier, T.; Rudy, M.; Eren, K.; Cervantes, J. I.; Xu, B.; Beuttenmueller, F.; Wolny, A.; Zhang, C.; Koethe, U.; Hamprecht, F. A.; Kreshuk, A. Ilastik: Interactive Machine Learning for (Bio)Image Analysis. *Nat Methods* 2019, 16 (12), 1226–1232. <https://doi.org/10.1038/s41592-019-0582-9>.
- [18] Kapur, J. N.; Sahoo, P. K.; Wong, A. K. C. A New Method for Gray-Level Picture Thresholding Using the Entropy of the Histogram. *Computer Vision, Graphics, and Image Processing* 1985, 29 (3), 273–285. [https://doi.org/10.1016/0734-189X\(85\)90125-2](https://doi.org/10.1016/0734-189X(85)90125-2).

Aplicación de un catalizador de CaO modificado con Sr y K en la determinación del perfil de ácidos grasos en aceites mediante cromatografía de gases

Enoch Olvera-Ureña^a, J. Andrés Tavizón-Pozos^b, José A. Rodríguez^{a*}

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Área Académica de Química. Ciudad Universitaria, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo. México. C.P. 42076. Tel: +52 (771) 717 2000 ext 40101, e-mail: josear@uaeh.edu.mx

^b IxM-SECIHTI, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Área de Química, San Pablo 420, col. Nueva rosario, Azcapotzalco, CDMX, México.

Resumen

Los lípidos son un grupo de compuestos que contienen en su mayoría triglicéridos y ácidos grasos, la identificación y determinación de la proporción entre ellos es característica de la muestra. De forma general, este análisis se le conoce como perfil de ácidos grasos y es fundamental en diversas áreas del conocimiento. Según la ISO 12966 el perfil de ácidos grasos se realiza por cromatografía de gases, empleando BF_3 en metanol para formar ésteres metílicos. El CaO es un catalizador heterogéneo que es posible obtenerlo de materiales como la piedra caliza o el cascarón de huevo, adicionado con iones Sr y K (9.0 %p/p) para mejorar la obtención de ésteres metílicos de ácidos grasos contenidos en aceite de oliva. Las condiciones de reacción: relación molar MeOH/aceite, temperatura (°C) y tiempo (h) fueron evaluadas empleando un diseño de experimentos tipo Box-Behnken observando que todas las variables son críticas. El perfil de ácidos grasos obtenido mediante la metodología oficial y la propuesta proporciona resultados similares.

Palabras clave. Aceites, Perfil de ácidos grasos, Catálisis heterogénea, Óxido de calcio, Cromatografía de gases.

Abstract

Lipids are a group of compounds that mostly contain triglycerides and fatty acids. Identification and determination of their composition are characteristics of the sample. Fatty acid profile is essential in different areas of knowledge. According to ISO 12966, fatty acid profile is performed by gas chromatography, using BF_3 in methanol to obtain methyl esters. CaO-based is a heterogeneous catalyst which can be obtained from materials such as limestone or eggshell and the addition of Sr and K ions (9.0% w/w) improves its reactivity. The reaction conditions: MeOH/oil molar ratio, temperature (°C) and time (h) were evaluated using a Box-Behnken design of experiments. It was observed that all variables were critical, and the fatty acid profile obtained using both methodologies were statically similar.

Keywords. Oils, Fatty acid profile, Heterogenous catalysis, Calcium oxide, Gas chromatography.

1. Introducción

El perfil de ácidos grasos es una herramienta que ayuda a determinar la composición y cantidades de ácidos grasos presentes en una muestra. Los lípidos están compuestos en su mayoría por triglicéridos, éstos pueden clasificarse a partir de distintas características como: el grado de insaturación, geometría, longitud de la cadena [1] y la posición de los enlaces dobles [2]. Por otra parte, los triglicéridos están compuestos por una molécula de glicerol unida a tres ácidos grasos mediante un grupo funcional éster [3].

Este análisis se emplea en distintas áreas como en el control de calidad de productos lácteos, [4], monitoreo de biomarcadores para la detección de enfermedades como el Alzheimer o hipertensión [5, 6], o en la producción y control de calidad de biocombustibles [7, 8].

Según la norma ISO 12966 el perfil de ácidos grasos se realiza mediante cromatografía de gases empleando trifluoruro de boro (BF_3) como agente derivatizante, catalizando la reacción de transesterificación entre los triglicéridos presentes en el aceite y metanol, para formar ésteres metílicos [1, 9, 10]. Particularmente, el BF_3 se puede obtener como BF_3 /metanol siendo un reactivo comercial, además de llevar a cabo la reacción en tiempos menores a 30 minutos. Por otro lado, los catalizadores heterogéneos surgen como alternativa, debido a que no son compuestos corrosivos y pueden recuperarse para emplearse en más de un ciclo [11]. Siendo el óxido de calcio (CaO) un buen candidato como catalizador heterogéneo, ya que se ha utilizado previamente en reacciones de producción de biocombustible debido a que es posible obtenerse a partir de materiales económicos como piedra caliza o de materiales formados por $Ca(OH)_2$ o $CaCO_3$ como cascarón de huevo, huesos, conchas marinas y residuos de construcción [12, 13]. Sin embargo, el CaO no presenta rendimientos competitivos con el BF_3 , por lo que se requiere la adición de especies metálicas que mejoren su reactividad, como el potasio (K) y el estroncio (Sr) que mejoran la reactividad y estabilidad del catalizador [14, 15, 16].

2. Experimental

2.1. Reactivos y equipos

Para la síntesis del catalizador se empleó piedra caliza y cascarones de huevo obtenidos en tiendas locales de Pachuca, Hidalgo, $Sr(NO_3)_2$ (CTR Scientific, 99.6%) y KNO_3 (CTR Scientific, 99.0%). Se utilizó aceite de oliva comercial obtenido de tiendas locales de Pachuca, Hidalgo, CH_3OH (J.T. Baker, 99.6%), naftaleno (Merck, 99.6%) y n-Hexano anhídrico (Merck, 99.0%). La validación de la metodología se realizó empleando BF_3 /metanol (Fluka, 10.0%) y $NaCl$ (Merck, 99.0%). El análisis del perfil de ácidos grasos se llevó a cabo con un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de ionización en llama (GC-FID) Agilent Technologies 6890N Network GC System empleando como fase móvil nitrógeno, aire e hidrógeno y como fase estacionaria una columna capilar SGE-BPX70. La caracterización del catalizador se llevó a cabo empleando difracción de rayos X en polvos en un equipo Philips X'pert Pro con fuente de radiación $Cu K\alpha$ (40 kV, 30 mA) con una longitud de onda de 0.154 nm.

2.2. Síntesis y caracterización del catalizador

El soporte de CaO se sintetizó a partir de cascarones de huevo previamente calcinados a 800 °C por 4 h en combinación con piedra caliza en una proporción de 50/50 %p/p. El sólido se mezcló con metanol empleando agitación a una temperatura de 60 °C durante 30 min. La mezcla se maceró por 12 h a 60 °C para evaporar el metanol y transcurrido este tiempo se llevó a cabo una segunda calcinación a 800 °C por 4 h.

Posteriormente se sintetizó el catalizador fortificado, empleando el soporte previamente obtenido y los iones Sr y K, que se obtuvieron a partir de sales de nitratos: Sr(NO₃)₂ y KNO₃. Donde la concentración de los iones adicionados fue de 9 %p/p y se adicionaron al soporte mediante impregnación con metanol a 60° y agitación constante por 30 min, la mezcla se maceró por 12 h y se calcinó a 800 °C por 4 h [17].

2.3. Diseño de una metodología analítica para la determinación de ácidos grasos

Las reacciones de derivatización de aceite de oliva comercial se realizaron en una ampolla de vidrio de 5 mL a la que se le adicionó el catalizador, metanol (MeOH) y aceite de oliva. Previo a la reacción, el catalizador se secó por 12 h a 120 °C para eliminar humedad adsorbida. La ampolla se selló y se introdujo a un horno precalentado a la temperatura seleccionada previamente. Al terminar la reacción se trajeron 40 µL del extracto de ésteres metílicos y se diluyeron en 400 µL de estándar interno (naftaleno 100 mg/L en hexano).

Las soluciones fueron inyectadas en un cromatógrafo de gases acoplado a FID con una rampa de temperatura de 5°C/min desde 50 °C hasta 220 °C con un tiempo de análisis total de 44 min. La reacción de transesterificación se llevó a cabo evaluando diferentes variables asociadas a las condiciones experimentales, la relación molar MeOH/aceite, la temperatura y el tiempo de reacción fueron seleccionadas [12]. Dichas variables fueron evaluadas, mediante un diseño de experimentos de superficie de respuesta tipo Box-Behnken, la Tabla 1 muestra los niveles seleccionados para cada una de las variables. Se seleccionó como variable de respuesta la relación de áreas de la señal del ácido oleico (C18:1) /estándar interno debido a que el ácido oleico es el ácido graso que se encuentra en mayor proporción en el aceite de oliva [18].

Tabla 1. Factores y niveles elegidos para la optimización del diseño de experimentos tipo Box-Behnken

Factor	-1	0	1
Relación molar MeOH/aceite	10.0	12.5	15.0
Temperatura (°C)	50.0	60.0	70.0
Tiempo (h)	0.5	1.0	1.5

2.4. Evaluación de la metodología analítica y caracterización del catalizador

La precisión de análisis se realizó mediante el análisis de una muestra de aceite de oliva tres días diferentes. Mientras que la exactitud, se realizó mediante comparación de los resultados obtenidos de la metodología desarrollada con la metodología oficial descrita en la ISO 12966-2, empleando el catalizador BF₃/Metanol como agente derivatizante.

Adicionalmente el catalizador sintetizado nuevo y tras un ciclo de uso fueron caracterizados por difracción de rayos X de polvos (DRX).

3. Resultados y Discusión

3.1. Optimización de las condiciones de derivatización

Se llevó a cabo la derivatización de los triglicéridos contenidos en aceite de oliva mediante un diseño de experimentos de 3 factores y 2 niveles, se evaluaron las siguientes variables: relación molar MeOH/aceite (A), temperatura (B) y tiempo (C), como variable de salida se eligió la relación señal C18:1/estándar interno. Posteriormente, se analizaron los resultados de los 15 experimentos obtenidos, la Tabla 2 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 2. Matriz de diseño de experimentos empleando como variable de salida a la relación señal C18:1/estándar interno y los resultados obtenidos.

Experimentos	A	B	C	C18:1
1	10	70.0	1.0	0.39
2	12.5	70.0	0.5	0.10
3	12.5	70.0	1.5	0.25
4	15.0	70.0	1.0	0.65
5	10.0	60.0	0.5	0.10
6	10.0	60.0	1.5	0.03
7	15.0	60.0	0.5	0.12
8	15.0	60.0	1.5	0.36
9	10.0	50.0	1.0	0.44
10	12.5	50.0	0.5	0.35
11	12.5	50.0	1.5	0.70
12	15.0	50.0	1.0	0.22
13	12.5	60.0	1.0	0.46
14	12.5	60.0	1.0	0.59
15	12.5	60.0	1.0	0.44

A partir del análisis del modelo se obtuvo un valor de 0.7923 para el coeficiente de determinación (R^2) y se desarrolló el análisis de varianza (ANOVA) de los modelos del sistema (Tabla 3), donde se puede observar que los valores de probabilidad (p) superan 0.05, por lo que los tres modelos evaluados son críticos, siendo el modelo de interacciones el que más contribuye al sistema, de manera que se puede describir al sistema como un modelo cuadrático completo.

Tabla 3. ANOVA del sistema obtenido mediante el diseño de experimentos

Modelo	g.l.	SS	MS	p	Contribución (%)
Lineal	3	0.09443	0.03148	0.385	15.55
Cuadrático	3	0.16299	0.05433	0.212	27.09
Interacciones	3	0.22363	0.07454	0.137	36.83
Total	14	0.60713			

Mediante la ecuación del sistema se realizaron los gráficos de superficie (Figura 1) con el objetivo de obtener los parámetros óptimos. Los gráficos muestran que a valores máximos de tiempo (1.5 h) y temperatura (70 °C) se pueden obtener los resultados óptimos para la variable de salida. Ya que, anteriormente se ha descrito que las temperaturas de reacción ideales para la formación de ésteres metílicos se encuentran entre 60 °C y 70 °C, por otro lado, las reacciones de transesterificación se llevan a cabo entre 2 y 3 horas [19], sin embargo, se busca reducir el tiempo de reacción para obtener una metodología más eficiente [20]. Contrario al tiempo y temperatura, la relación molar MeOH/aceite presenta su punto óptimo en niveles mínimos (10.7), ya que la adición de un exceso de metanol puede inhibir al catalizador, reduciendo su actividad y los rendimientos de reacción [21].

Gráfico de superficie a relación molar MeOH/aceite constante (10.7/1.0)

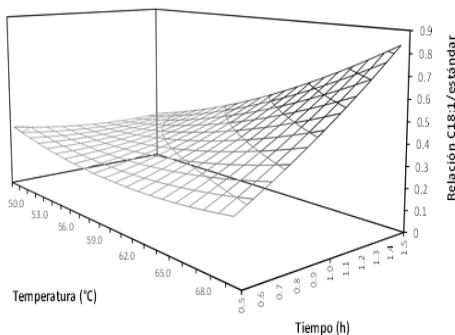


Gráfico de superficie a tiempo constante (1.5 h)

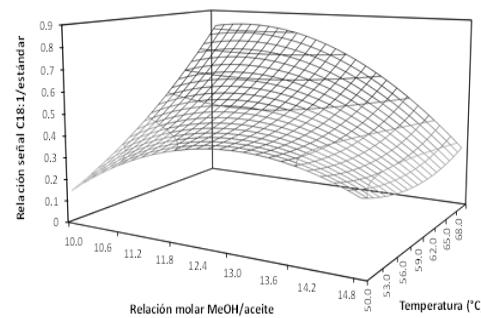


Gráfico de superficie a temperatura constante (70 °C)

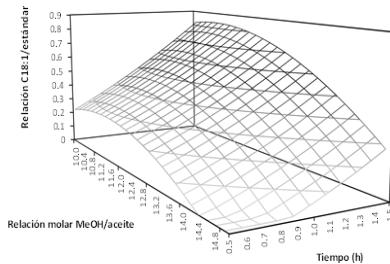


Figura 1. Gráficos de superficie que muestran las condiciones óptimas de reacción para la derivatización de triglicéridos con CaO.

Se evaluaron las condiciones de reacción óptimas por duplicado (Figura 2), obteniendo un valor óptimo de relación de área C18:1/E.I. de 0.97 ± 0.01 , que resultó superior al valor teórico predicho de 0.85. Además, se observó la presencia de los cinco ácidos grasos principales presentes en el aceite de oliva.

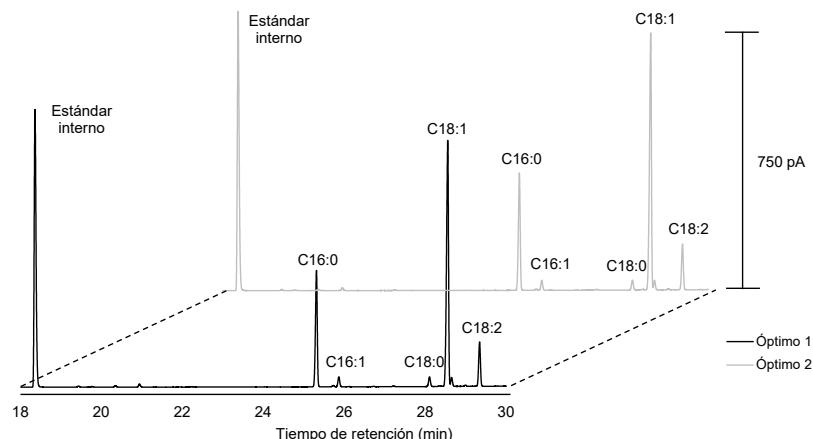


Figura 2. Cromatogramas obtenidos a partir de los valores óptimos encontrados con los gráficos de superficie, donde se observa la presencia del ácido palmítico (C16:0), ácido palmitoleico (C16:1), ácido esteárico (C18:0), ácido oleico (C18:1) y ácido linoleico (C18:2).

3.2. Validación de la metodología y caracterización del catalizador

La precisión de la metodología se estimó empleando parámetros de precisión intermedia mediante el análisis de una muestra de aceite de oliva durante tres días diferentes, se obtuvo la proporción de ácidos grasos presentes en las tres muestras (Tabla 4) con valores menores al 3.0 % en términos de desviación estándar relativa (% DER, n=3), indicando valores adecuados dentro de los descritos por la IUPAC [22].

Tabla 4. Composición de las muestras de aceite de oliva analizadas en tres días distintos.

Ácido graso	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	% DER (n=3)
C16:0	25.86	25.68	25.27	1.18
C16:1	2.20	2.20	2.26	1.56
C18:0	2.19	2.22	2.19	0.79
C18:1	60.00	60.06	60.13	0.11
C18:2	9.75	9.84	10.15	2.12

Por otro lado, la exactitud se evaluó mediante la comparación de la metodología propuesta contra la ISO 12966, obteniendo la composición característica de los ácidos grasos presentes en el aceite de oliva (Tabla 5), misma que se comparó con los intervalos descritos por el Codex Alimentarius [18], observando que la proporción del ácido palmítico es superior al reportado. Ambas metodologías se compararon mediante una prueba t-Student, observando que no existe diferencia significativa entre las proporciones de cada ácido graso, por lo que esta diferencia se le atribuye a la fabricación del aceite. Por otro lado, la altura de los picos cromatográficos obtenidos mediante la ISO 12966 (6.5 pA) resultan significativamente menores a los obtenidos empleando el catalizador de CaO adicionado con iones K y Sr (750 pA), lo que facilita la identificación de los analitos. De igual forma, la metodología propuesta resulta más económica

debido a que emplea mayormente materiales considerados como desechos, además de disminuir el uso de disolventes orgánicos volátiles y compuestos de un solo uso.

Tabla 5. Comparación de la composición entre ambas metodologías y el Codex Alimentarius.

Ácido graso	Catalizador de CaO	BF ₃ /Metanol	Codex Alimentarius
C16:0	25.85	25.42	7.5-20.0%
C16:1	2.20	1.35	0.3-3.5%
C18:0	2.19	2.71	0.5-5.0%
C18:1	60.00	61.03	55.0-83.0%
C18:2	9.75	9.48	3.5-21.0%

Adicionalmente se llevó a cabo la caracterización del catalizador nuevo y tras un ciclo de uso con el objetivo de conocer las especies involucradas en la formación de ésteres metílicos. La Figura 3 muestra la comparativa entre ambos difractogramas, donde se puede observar la presencia mayoritaria de picos característicos de Ca(OH)₂ debido a la humedad presente en el catalizador [23, 24]. Adicionalmente se observa una presencia menor de SrCO₃, CaCO₃ y una especie bimetálica; K₂Sr(CO₃)₂. La presencia de estas especies se le atribuye a la impregnación de los iones al soporte con metanol [25, 26, 27, 28]. Por otro lado, las cantidades encontradas de CaO resultan inferiores, debido a que la mayoría del calcio se encuentra en forma de hidróxido, sin embargo, tras un ciclo de uso se observa la disminución de la cantidad de CaO, por lo que se le puede atribuir una mayor actividad catalítica [29, 30].

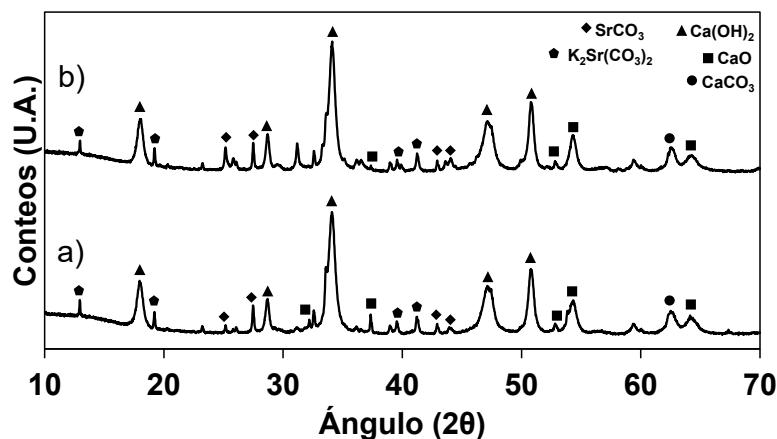


Figura 3. Patrones de DRX del catalizador de CaO adicionado con iones Sr y K nuevo (a) y el catalizador tras un ciclo de uso (b).

4. Conclusiones

La metodología desarrollada para la determinación del perfil de ácidos grasos empleando un catalizador a base de CaO adicionado con iones Sr y K no presentó diferencias significativas con los resultados obtenidos mediante BF₃, sin embargo, los cromatogramas obtenidos mediante la

metodología propuesta presentan mayor altura en un menor tiempo y con un costo de operación más bajo, ya que no requiere el uso de grandes cantidades de disolventes orgánicos ni especies de un solo uso. Por otro lado, la caracterización del catalizador mostró la presencia mayoritaria de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ además de óxido de calcio, siendo éste el compuesto activo en la transesterificación de triglicéridos, sin embargo, tras un ciclo de uso, se observa la perdida de dicho compuesto, por lo que el catalizador requeriría una calcinación adicional para poder ser reusado.

5. Agradecimientos

EOU agradece el apoyo financiero de la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por la beca de maestría número 821934.

6. Referencias

- [1] H.H. Chiu, C.H. Kuo. Gas chromatography-mass spectrometry-based analytical strategies for fatty acid analysis in biological samples. *Journal of food and drug analysis*, **28**, 60-73 (2020).
- [2] B.J. Kerr, T.A. Kellner, G.C. Shurson. Characteristics of lipids and their feeding value in swine diets. *Journal of Animal Science and Biotechnology*, **6**, 1-23 (2015).
- [3] A.C. Rustan, C.A. Drevon. Fatty Acids: Structures and Properties. *Encyclopedia of Life Sciences* (2005).
- [4] N.C. Shantha, G.E. Napolitano. Gas chromatography of fatty acids. *Journal of Chromatography A*, **624**, 37–51 (1992).
- [5] E.R. Skinner, C. Watt, J.A.O. Besson, P.V. Best. Differences in the fatty acid composition of the grey and white matter of different regions of the brains of patients with Alzheimer's disease and control subjects. *Brain*, **116**, 717–725 (1993).
- [6] R. Chaaba, A. Bouaziz, A. Ben Amor, W. Mnif, M. Hammami, S. Mehri. Fatty acid profile and genetic variants of proteins involved in fatty acid metabolism could be considered as disease predictor. *Diagnostics*, **13**, 979 (2023).
- [7] E.L. Molteberg, G. Vogt, A. Nilsson, W. Frolich. Effects of storage and heat processing on the content and composition of free fatty acids in oats. *Cereal chemistry*, **72**, 88-93 (1995).
- [8] A. Patel, N. Arora, J. Mehtani, V. Pruthi, P.A. Pruthi. Assessment of fuel properties on the basis of fatty acid profiles of oleaginous yeast for potential biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **77**, 604–616 (2017).
- [9] Z. Wu, Q. Zhang, N. Li, Y. Pu, B. Wang, T. Zhang. Comparison of critical methods developed for fatty acid analysis: A review. *Journal of separation science*, **40**, 288-298 (2017).
- [10] G. Gutnikov. Fatty acid profiles of lipid samples. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, **671**, 71–89 (1995).
- [11] D.M. Marinković, M.V. Stanković, A.V. Veličković, J.M. Avramović, M.R. Miladinović, M. O. Stamenković, V.B. Veljkovic, D.M. Jovanović. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **56**, 1387-1408 (2016).
- [12] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, J. Hidaka. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel*, **87**, 2798–2806 (2008).

- [13] E.O. Ajala, O.A. Eletta, M.A. Ajala, S.K. Oyeniyi. Characterization and evaluation of chicken eggshell for use as a bio-resource. *Arid Zone Journal of Engineering, Technology and Environment*, **14**, 26-40 (2018).
- [14] M. Khatibi, F. Khorasheh, A. Larimi. Biodiesel production via transesterification of canola oil in the presence of Na-K doped CaO derived from calcined eggshell. *Renewable Energy*, **163**, 1626-1636 (2020).
- [15] A. Tangy, I.N. Pulidindi, A. Dutta, A. Borenstein. Strontium Oxide Nanoparticles for Biodiesel Production: Fundamental Insights and Recent Progress. *Energy & Fuels*, **35**, 187–200 (2020).
- [16] K. Sudsakorn, S. Saiwuttikul, S. Palitsakun, A. Seubsai, J. Limtrakul. Biodiesel production from Jatropha Curcas oil using strontium-doped CaO/MgO catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**, 2845–2852 (2017).
- [17] S.D. Ali, I.N. Javed, U.A. Rana, M.F. Nazar, W. Ahmed, A. Junaid, M. Pasha, R. Nazir, R. Nazir. Novel SrO-CaO Mixed Metal Oxides Catalyst for Ultrasonic-Assisted Transesterification of Jatropha Oil into Biodiesel. *Australian Journal of Chemistry*, **70**, 258-264 (2017).
- [18] Alimentarius, C. codex Stan 192, 1995. Norme générale Codex pour les additifs alimentaires (2015).
- [19] R. Jambulingam, G.R. Srinivasan, S. Palani, M. Munir, M. Saeed, A. Mohanam. Process optimization of biodiesel production from waste beef tallow using ethanol as co-solvent. *SN Applied Sciences*, **2**, 1-18 (2020).
- [20] M. Jayakumar, N. Karmegam, M.P. Gundupalli, K. Bizuneh Gebeyehu, B. Tessema Asfaw, S.W. Chang, B. Ravindran, M. Kumar Awasthi. Heterogeneous base catalysts: Synthesis and application for biodiesel production – A review. *Bioresource Technology*, **331**, 125054 (2021).
- [21] M. Nurfidaus, M.N.B. Mohiddin, Y.H. Tan, Y.X. Seow, J. Kansedo, N.M. Mubarak, M.O. Abdullah, Y.S. Chan, M. Khalid. Evaluation on feedstock, technologies, catalyst and reactor for sustainable biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **98**, 60–81 (2021).
- [22] F. Raposo, C. Ibelli-Bianco. Performance parameters for analytical method validation: Controversies and discrepancies among numerous guidelines. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **129**, 115913 (2020).
- [23] Y. S. Erchamo, T.T. Mamo, G.A. Workneh, Y.S. Mekonnen. Improved biodiesel production from waste cooking oil with mixed methanol–ethanol using enhanced eggshell-derived CaO nano-catalyst. *Scientific Reports*, **11**, 6708 (2021).
- [24] S. Tanpure, V. Ghanwat, B. Shinde, K. Tanpure, S. Lawande. The Eggshell Waste Transformed Green and Efficient Synthesis of K-Ca(OH)₂ Catalyst for Room Temperature Synthesis of Chalcones. *Polycyclic Aromatic Compounds*, **42**, 1322–1340 (2022).
- [25] M.A. Hernández-Martínez, J.A. Rodriguez, G. Chavez-Esquivel, D. Ángeles-Beltrán, J.A. Tavizón-Pozos. Canola oil transesterification for biodiesel production using potassium and strontium supported on calcium oxide catalysts synthesized from oyster shell residues, *Next Materials*, **1**, 100033 (2023).
- [26] U. Guth, F. Babwisch, H. Wulff, H.-H. Möbius. Electrical Conductivity and Crystal Structure of Pure and SrCO₃-doped K₂CO₃. *Crystal Research and Technology*, **21**, 431–435 (1986).
- [27] P. Lu, X. Hu, Y. Li, M. Zhang, X. Liu, Y. He, F. Dong, M. Fu, Z. Zhang. One-step preparation of a novel SrCO₃/g-C₃N₄ nano-composite and its application in selective adsorption of crystal violet. *RSC Advances*, **8**, 6315–6325 (2018).

- [28] W. Zhang, Y. Yu, Z. Yi. Controllable synthesis of SrCO_3 with different morphologies and their co-catalytic activities for photocatalytic oxidation of hydrocarbon gases over TiO_2 . *Journal of Materials Science*, **52**, 5106–5116 (2017).
- [29] B.J. Madhu, H. Bhagyalakshmi, B. Shruthi, M. Veerabhadraswamy. Structural, AC conductivity, dielectric and catalytic behavior of calcium oxide nanoparticles derived from waste eggshells. *SN Applied Sciences*, **3**, 637 (2021).
- [30] F. Mohamed, M. Shaban, G. Aljohani, A.M. Ahmed. Synthesis of novel eco-friendly CaO/C photocatalyst from coffee and eggshell wastes for dye degradation. *Journal of Materials Research and Technology*, **14**, 3140–3149 (2021).

Fullerenos: Modelos armables y hojas de cálculo para aprender modos normales de vibración

José Antonio Guevara-García

Laboratorio de Investigación en Bioinorgánica y Biotecnología (LIByB), Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología. Universidad Autónoma de Tlaxcala. Carr. A Apizaquito S/N, Apizaco, Tlaxcala. México. e-mail: joseantonio.guevara@uatx.mx

Resumen

El enorme desarrollo de los fullerenos ha impactado en casi todas las áreas de la química, la variedad de geometrías y simetrías estructurales y la simplicidad de su composición son ideales para utilizarlos como ejercicios didácticos en la enseñanza de la simetría y la teoría de grupos aplicada a la espectroscopía. En este trabajo se desarrolla un principio de construcción de modelos con popotes y rafia para, posteriormente, utilizar estos modelos y las hojas de cálculo diseñadas ex profeso, para la determinación de los modos normales de vibración de varios miembros de esta familia. El número de bandas calculadas concuerda perfectamente con las bandas activas en IR y Raman calculadas utilizando métodos semi-empíricos y con las observadas experimentalmente en el caso del C_{60} y del C_{70} . Esta experiencia didáctica permite introducir a los estudiantes a la espectroscopía infrarroja, que fue la primera técnica mediante la cual se caracterizó el C_{60} .

Palabras clave. *Fullerenos, modelos, hojas de cálculo, cálculo vibracional.*

Abstract

The enormous development of fullerenes has impacted almost all areas of chemistry. The variety of structural geometries and symmetries and the simplicity of their composition make them ideal for use as educational exercises in teaching symmetry and group theory applied to spectroscopy. This work develops a principle for constructing models using straws and raffia. These models and specially designed spreadsheets are subsequently used to determine the normal vibration modes of various members of this family. The number of calculated bands agrees perfectly with the IR and Raman active bands calculated using semi-empyric methods and with those observed experimentally for C_{60} and C_{70} . This educational experience introduces students to infrared spectroscopy, which was the first technique used to characterize C_{60} .

Keywords. *Fullerenes, models, spreadsheet, vibrational calculation.*

1. Introducción

En 1985, un grupo de investigadores de la universidad de Rice, EU, y de la universidad de Sussex, Inglaterra, observaron una señal en el espectro de masas correspondiente a una molécula muy estable de 60 átomos de carbono (C_{60}), encontrada gracias a su espectro de absorción proveniente de polvo interestelar [1]. Basándose en un modelo hecho de papel, estos investigadores propusieron que, dada la estabilidad de la molécula, la estructura debería ser la de un cúmulo semejante a un icosaedro truncado con 12 caras pentagonales y 20 caras hexagonales y la denominaron “Buckminsterfullerene” o “Buckyball”, debido a su semejanza estructural con un domo geodésico de igual número de vértices diseñado por el arquitecto Richard Buckminster Fuller. Una estructura análoga más conocida, corresponde a la de un balón de fútbol soccer, por lo que el nombre de “futboleno” ha sido adoptado, y de hecho es así como se le conoce en español.

En el C_{60} los átomos de carbono están organizados formando estructuras hexagonales y pentagonales que se unen de una manera optimizada para formar una molécula esférica hueca con una distribución uniforme en su tensión de enlace sobre todos los átomos de carbono. Algunos electrones se encuentran deslocalizados sobre toda la molécula, de una manera mucho más pronunciada que en el benceno. Pero el benceno es plano, y muchos de sus derivados también lo son: así que el futboleno, esférico por naturaleza, prácticamente añade una nueva dimensión a la química de los compuestos aromáticos y es una nueva forma alotrópica del carbono [2].

Otra estructura interesante es la que se encontró en el hollín depositado sobre un electrodo de grafito usado para sintetizar fullerenos, este material contenía agujas de carbón formadas por tubos anidados muy delgados. Las moléculas de fullerenos en forma de tubos (tubolenos), pueden tener una sorprendente mezcla de propiedades, incluyendo gran resistencia, ya que las fibras de las formas convencionales de carbono son ya las más fuertes conocidas [3]. Además, es factible que las moléculas más grandes de fullerenos sean quirales y que tengan incorporados tubos en su estructura.

La química de los fullerenos puede convertirse en una rama industrial muy importante, ya que tiene aplicaciones potenciales en catálisis y polimerización, así como en el más distante desarrollo de su superconductividad y ferromagnetismo [4]. De entre las propiedades físicas del C_{60} que destacan por sus posibilidades están: la superconducción por tres dimensiones a 45 K del C_{60} dopado con Cs y Rb; la facilidad de su crecimiento sobre arsenuro de galio (GaAs), para producir dispositivos semiconductores; la posibilidad de atrapar a los átomos dentro de su estructura; y la posibilidad de ser el mejor lubricante nunca antes conocido [5].

El enorme desarrollo de los fullerenos ha impactado en casi todas las áreas de la química, la variedad de geometrías y simetrías estructurales y la simplicidad de su composición invitan además a utilizarlos como ejercicios didácticos en la enseñanza de la simetría y la teoría de grupos aplicada a la espectroscopia. En anteriores contribuciones [6, 7] hemos reportado el diseño de miembros de la familia de los fullerenos. En el presente trabajo utilizamos estos modelos y hojas de cálculo diseñadas ex profeso, para la determinación de los modos fundamentales de vibración de esta familia de cúmulos, que dan lugar a las bandas características de los espectros de IR y Raman, así como la construcción de modelos con popotes y rafia para su modelamiento. Cabe recordar que la espectroscopia IR fue la primera técnica mediante la cual se caracterizó el C_{60} [8], de ahí la importancia que tiene el cálculo vibracional en estas moléculas.

Además, esta actividad contribuye a la integración de herramientas tecnológicas en la educación para vencer una de las barreras más grandes para el aprendizaje de la espectroscopia, que es la construcción de una imagen mental de las moléculas, de su simetría y su movimiento vibracional.

2. Experimental

MODELOS PARA CONSTRUCCIÓN. Construya los modelos de los fullerenos según las plantillas que se muestran en la figura 1 y 2, usando la técnica de popote y rafia. Se recomienda apoyarse de los artículos [6] y [7].

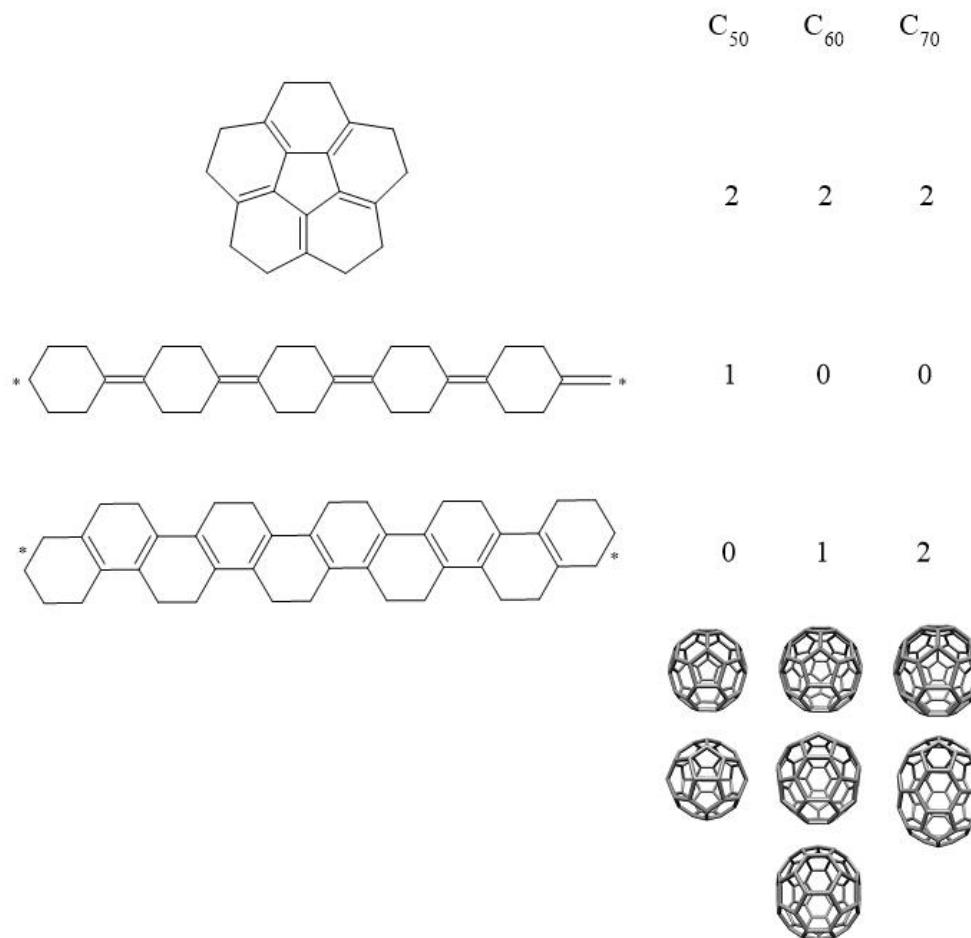


Figura 1. Fullerenos C_{50} , grupo puntual D_{5h} , C_{60} , grupo puntual I_h , y C_{70} , grupo puntual D_{5h} . Ensamble las plantillas el número de veces indicado para cada cúmulo. Conecte los extremos de los cinturones por la arista y/o el doble enlace marcados con (*). Una las dos tapas por arriba y por abajo del cinturón para formar la estructura completa. Los insertos muestran los modelos terminados (con enlaces sencillos para mejor claridad) con dos vistas: el eje de mayor orden y el plano molecular. En el caso del C_{60} , se presentan 3 vistas: un eje C_5 , un eje C_3 , y un eje C_2 .

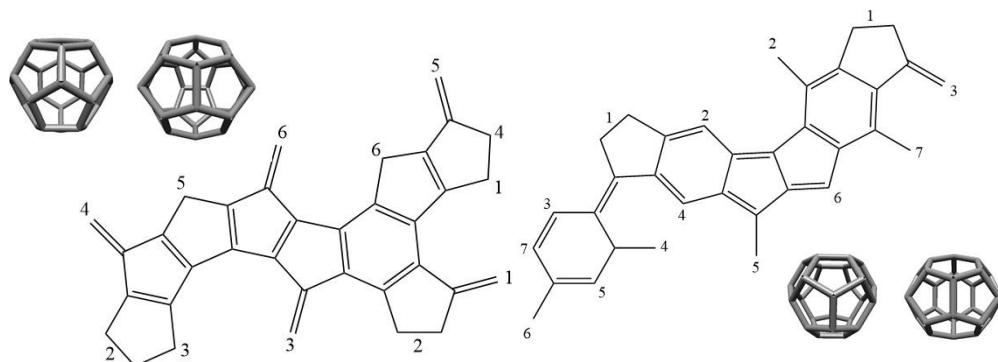


Figura 2. Fullereno C₂₈ (izquierda), grupo puntual T_d; y C₂₆ (derecha), grupo puntual D_{3h}. Construya el armazón de hexágonos y pentágonos como se muestra. Las líneas sencillas y dobles indican popotillo sencillo o doble, que en Química representan enlaces. Amarre con un tramo de rafia las aristas o los vértices que tienen el mismo número, y de manera consecutiva. La plantilla se va a ir cerrando, formando el cúmulo correspondiente. Los insertos muestran los modelos terminados (con enlaces sencillos para mejor claridad) con dos vistas: el eje de mayor orden y el plano molecular.

USO DE HOJAS DE CÁLCULO PARA LOS MODOS VIBRACIONALES. El método utilizado para calcular los modos fundamentales de vibración es el descrito por W. L. Jolly [9] y fue automatizado en hoja de cálculo usando el programa Microsoft Excel. El procedimiento se ejemplifica a continuación para el C₂₆ (grupo puntual D_{3h}, Fig. 2).

1. Se determina el grupo puntual de la molécula, con apoyo del modelo correspondiente. Figura 3.

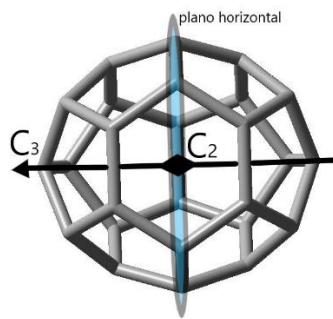


Figura 3. Fullereno C₂₆ mostrando los elementos de simetría que definen el grupo puntual D_{3h}: un eje principal, C₃, con giros de 120°; el plano horizontal, σ_h , que refleja la mitad izquierda de la molécula en la derecha; ejes C₂ perpendiculares al C₃, con giros de 180°. El elemento S₃ es la combinación del giro de 120° utilizando el eje C₃, y el plano horizontal, σ_h . Completando los elementos de simetría, los planos verticales, σ_v , se encuentran conteniendo al eje C₃, en la figura uno de estos elementos es el plano a lo largo de la flecha que señala el eje C₃. Todas estas operaciones dejan la molécula indistinguible con respecto a su posición original.

2. Para cada clase de operación de simetría \mathbf{R} , el usuario determina el número de átomos que no cambian de posición, $u_n(\mathbf{R})$, al llevarse a cabo la operación. El resultado correspondiente se teclea en la Sección 1 de la hoja de cálculo en la línea denominada No. átomos fijos (Tabla 1). En el caso del C_{2h} , estos son: 26 (E), 2 (C_3), 0 (C_2), 6 (σ_h), 0 (S_3), 4 (σ_v) (ver Figura 3).

Tabla 1. Sección 1 de la hoja de cálculo de los modos normales de vibración, correspondiente al grupo puntual D_{3h} .

SECCIÓN 1	DATOS							\mathbf{R}	$f(\mathbf{R})$	\mathbf{R}	$f(\mathbf{R})$
D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	h	E	3	C_5, C_5^2	0
No. de átomos fijos, $u_n(\mathbf{R})$	26	2	0	6	0	4		$\sigma_{v,d,h}$	1	C_6, C_6^5	2
Valores de $f(\mathbf{R})=$	3	0	-1	1	-2	1		i	-3	S_3, S_3^2	-2
$X(\mathbf{R}) = u_n(\mathbf{R}) \cdot f(\mathbf{R}) =$	78	0	0	6	0	4		C_2	-1	S_4, S_4^3	-1
Coef. de simetría=	1	2	3	1	2	3	12	C_3, C_3^2	0	S_5, S_5^3	0
$\Gamma(\mathbf{R}) =$	78	0	0	6	0	12		C_4, C_4^3	1	S_6, S_6^5	0

La hoja de cálculo multiplica cada valor de $u_n(\mathbf{R})$ por el factor apropiado $f(\mathbf{R})$, el cual es la suma de la diagonal principal en la representación matricial de la operación en cuestión [9], y que se muestra en la Tabla de contribución a la representación reducible por operación de simetría (a la derecha de la Tabla 1). Esto genera la representación reducible, $\Gamma(\mathbf{R}) = X(\mathbf{R}) \cdot \text{coef de simetría}$. Este último es el número de operaciones generadas por cada elemento de simetría, o simplemente el factor numérico de cada operación. Sección 1 de la hoja de cálculo.

Para efectuar la reducción de la representación reducible en sus representaciones irreducibles, la hoja de cálculo multiplica cada carácter de $\Gamma(\mathbf{R})$ (en nuestro ejemplo, estos caracteres son 78 0 0 6 0 12, como se ve en la última línea de la Tabla 1) por el carácter de la representación irreducible del grupo puntual (la Tabla de caracteres se muestra a la derecha de la Tabla 2).

El número de veces que una representación irreducible se encuentra contenido en la representación reducible se obtiene de la sumatoria,

$$a_i = 1/h \cdot \sum \chi_i(\mathbf{R}) \cdot X_i(\mathbf{R}) \quad (1)$$

donde $X_i(\mathbf{R})$ es el carácter i de la representación irreducible \mathbf{R} . La sección 2 de la hoja de cálculo (Tabla 2), calcula los valores $\chi_i(\mathbf{R}) \cdot X_i(\mathbf{R})$, de cada representación irreducible. El factor h es el orden del grupo, que resulta de la suma simple de los coeficientes de las operaciones de simetría del grupo puntual, en nuestro ejemplo $h = 12$.

El valor a_i para cada representación irreducible del grupo puntual se calcula en la Sección 3 (Tabla 3), en la primera columna, y corresponde a la representación de los $3N$ -grados de libertad de la

molécula, (Γ_{3N}) es decir, todas las formas en que la molécula puede moverse en el espacio tridimensional y contiene a los modos translacionales (Γ_{tras}), rotacionales (Γ_{rot}) y vibracionales (Γ_{vib}).

Tabla 2. Sección 2 de la hoja de cálculo de los modos normales de vibración, correspondiente a la reducción de las representaciones irreducibles. La Tabla a la izquierda presenta los resultados del producto $\chi_i(\mathbf{R}) \cdot \chi_i(\mathbf{R})$, a cada representación irreducible. La parte a la derecha es la Tabla de caracteres del grupo puntual (<https://es.webqc.org/symmetrypointgroup-d3h.html>).

SECCIÓN 2

D _{3h}	E	2C ₃	3C ₂	σ _h	2S ₃	3σ _v
A1'	78	0	0	6	0	12
A2'	78	0	0	6	0	-12
E'	156	0	0	12	0	0
A1''	78	0	0	-6	0	-12
A2''	78	0	0	-6	0	12
E''	156	0	0	-12	0	0

Tabla de caracteres

D _{3h}	E	2C ₃	3C ₂	σ _h	2S ₃	3σ _v
A1'	1	1	1	1	1	1
A2'	1	1	-1	1	1	-1
E'	2	-1	0	2	-1	0
A1''	1	1	1	-1	-1	-1
A2''	1	1	-1	-1	-1	1
E''	2	-1	0	-2	1	0

Tabla 3. Sección 3 de la hoja de cálculo de los modos normales de vibración, correspondiente al cálculo de los modos normales de vibración. Los valores de la 1^a columna (Γ_{3N}) son el resultado de aplicar la ec. (1) para cada representación irreducible (Tabla 2, lado izquierdo); mientras que $\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma_{3N} - \Gamma_{\text{rot}} - \Gamma_{\text{vib}}$.

SECCIÓN 3. MODOS NORMALES

Γ_{3N}	Γ_{tras}	Γ_{rot}	Γ_{vib}
8	0	0	8
6	0	1	5
14	1	0	13
5	0	0	5
7	1	0	6
12	0	1	11
total			48

Para obtener la Γ_{vib} , se hace la resta $\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma_{3N} - \Gamma_{\text{rot}} - \Gamma_{\text{tras}}$, para cada representación irreducible del grupo puntual. Si un modo translacional se transforma como una representación irreducible, entonces tiene como funciones base x, y, z ; si un modo rotacional se transforma como una representación irreducible, entonces tiene como funciones base Rx, Ry y Rz . Esto se determina por inspección del lado derecho de la Tabla de caracteres correspondiente (la Tabla completa para el grupo D_{3h} se puede consultar en el sitio <https://es.webqc.org/symmetrypointgroup-d3h.html>).

Las reglas de selección para las transiciones vibracionales requieren un cambio en el momento dipolar, es decir, para que un modo vibracional absorba luz infrarroja, debe resultar en un cambio periódico en el momento dipolar de la molécula [10]. Esto se traduce en Teoría de Grupos a que las vibraciones normales que son activadas en IR se transforman como las representaciones irreducibles que tienen como base x, y, z (penúltima columna de la Tabla de caracteres, que se encuentra en la parte derecha de la Tabla 2). Otros modos vibracionales provocan un cambio en la polarizabilidad de una molécula, es decir, distorsionan la nube de electrones que rodea a la molécula, sin que necesariamente se produzca un cambio en el momento dipolar, estas vibraciones son activas en la espectroscopía Raman, y en Teoría de Grupos, son los modos vibracionales que tienen como base cualquier función cuadrática o doble (extrema derecha de la Tabla de caracteres, <https://es.webqc.org/symmetrypointgroup-d3h.html>). Las vibraciones no activas son aquellas que no tienen funciones base en el lado derecho de la misma Tabla. Estos resultados se presentan en la Sección 4 de la hoja de cálculo (Tabla 4).

Tabla 4. Sección 4 de la hoja de cálculo de los modos normales de vibración, correspondiente al cálculo de los modos normales de vibración. Donde R representa los modos normales en Raman y I los modos normales en Infrarrojo. Los números de estas columnas son el número de funciones que tienen como base x, y, z (columna I) y/o funciones dobles (columna R) de cada representación irreducible en la Tabla de caracteres. Luego, las columnas IR activas y RAMAN activas resultan de la multiplicación simple de I y R por Γ_{vib} de la Tabla 3.

SECCIÓN 4. VIBRACIONES ACTIVAS E INACTIVAS

R	I	IR activas	RAMAN activas	inactivas
1	0	0	8	0
0	0	0	0	0
1	0	0	13	0
0	1	5	0	5
0	0	0	0	0
1	0	0	11	0
TOTAL		5	32	5

3. Resultados y Discusión

En la Figura 4 se muestra el espectro de IR de molécula C₂₆_D3h, resultado del cálculo teórico (Gaussian 19) correspondiente. Además de la imagen de la hoja de cálculo de Excel completa.

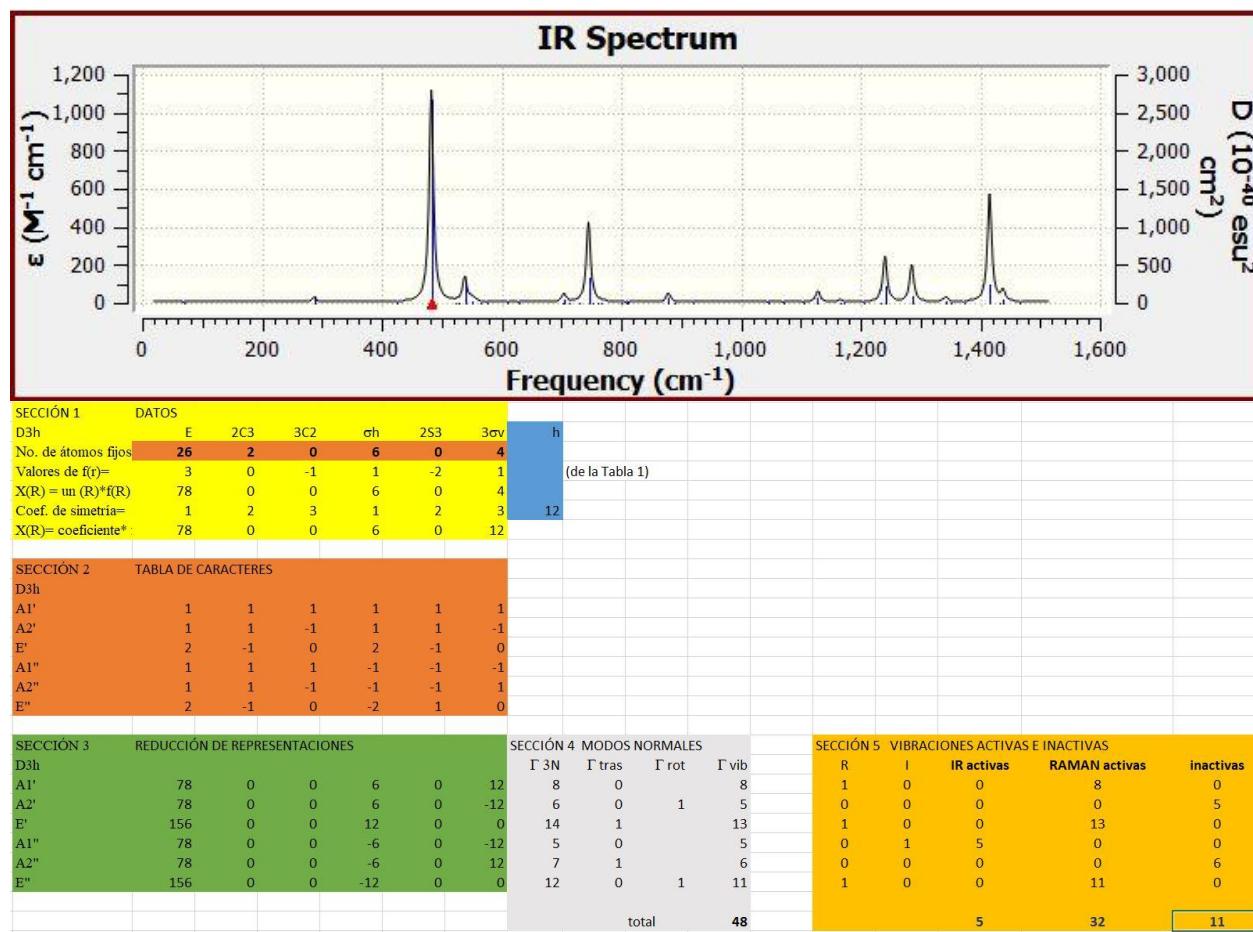


Figura 4. Arriba: Espectro IR teórico (Gaussian 19) del Fullereno C₂₆ mostrando las bandas de vibración. Nótese que las bandas observables son aquellas con valores altos de ϵ , 5 en total, en concordancia con el cálculo realizado por Teoría de Grupos. Abajo: Imagen de la hoja de Excel completa, con las secciones correspondientes. Los números de la sección 1 resaltados en naranja son los únicos valores que el usuario tiene que introducir en la hoja de cálculo automatizada.

En la Tabla 5, hacemos un resumen de los resultados obtenidos al aplicar el método a los fullerenos que se reportan en esta contribución y otros miembros de esta familia de los cuales hemos construido las correspondientes hojas de cálculo (disponibles solicitando al autor de correspondencia). El número de átomos que no cambian de posición, un(R), al llevarse a cabo la operación de simetría también puede determinarse por observación del modelo en pantalla,

utilizando el software gratuito Nanotube Modeler, Generation of Nano-Geometries, de la firma JCrystalSoft, 2005-2018 (<http://www.jcrystal.com/products/wincnt/>).

En todos los casos el número de líneas concuerda perfectamente con lo observado experimentalmente o calculado por método teóricos [8], [11] - [14].

Tabla 5. Modos normales de vibración calculados para una colección de 24 fullerenos, 12 en cada columna (en negritas se presentan los discutidos en este artículo).

átomos de C		bandas		átomos de C		bandas	
(G. puntual)		IR	Raman	(G. puntual)		IR	Raman
20(I _h)		1	4	54(D ₃)		77	79
24(D _{6d})		8	15	56(D _{3d})		42	43
26(D_{3h})	5	32		58(C _{3v})		87	87
28(T_d)	11	23		60(I_h)	4	10	
30(D _{5h})		13	23	70(D_{5h})	31	53	
32(D ₂)		44	46	76(D ₂)		165	222
34(C _{3v})		50	50	76(T _d)		29	59
38(C _{3v})		57	57	78(C _{2v})		172	228
40(T _d)		15	31	78(D ₃)		113	115
42(D ₃)		59	61	78(D _{3h})		55	97
48(D ₂)		68	70	80(I _h)		6	14
50(D_{5h})	22	38		140(I)		19	42

Una vez que el estudiante domina la técnica de construcción de estos modelos, así como el uso de las hojas de cálculo y la teoría, se encontrará motivado para abordar el estudio de otros fullerenos, implementando la construcción de su modelo y llevando a cabo el análisis de los modos normales de vibración con la hoja de cálculo correspondiente.

4. Conclusiones

El método implementado en este artículo es una herramienta didáctica que permite aplicar los conocimientos de la simetría y de la teoría de grupos, pero también el dominio de la programación en hoja de cálculo, además de la habilidad de construir modelos moleculares de bajo costo. Además, las hojas de cálculo pueden utilizarse en otras moléculas para el análisis de los modos normales de vibración. La sencillez de su manejo y la posibilidad de interactuar con la hoja cambiando los datos de entrada hacen de esta aplicación un recurso valioso en la docencia de la espectroscopía e inclusive una herramienta de investigación, conforme se van desarrollando nuevas aplicaciones de los fullerenos [15].

Esta herramienta se ha integrado al plan de estudios de la materia de espectroscopía molecular, de la licenciatura de Química Industrial, en un formato de 2 Talleres en el primero, los estudiantes realizan la construcción de un fullereno, y determinan los elementos de simetría del mismo y en

el segundo utilizan la hoja de cálculo correspondiente para determinar los modos normales vibracionales.

Estos Talleres se han impartido por varios años con excelentes resultados, que se traducen en una mejor comprensión de la Teoría de grupos, un manejo adecuado de la terminología en simetría y el manejo de hojas de cálculo.

5. Agradecimientos

El autor desea reconocer la aportación a este trabajo del estudiante Emiliano Guevara Montiel, quien se encargó de verificar las plantillas de construcción de los modelos, así como realizó observaciones valiosas para los mismos propósitos.

6. Referencias

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162 (1985).
- [2] Rodrigues, D. J., Santos, L. M., Melo, A., Lima, C. F. Theoretical study on the Diels–Alder reaction of fullerenes: analysis of isomerism, aromaticity, and solvation. *Organics*, 3(4), 364-379 (2022).
- [3] Bhakta, P., Barthunia, B. Fullerene and its applications: A review. *Journal of Indian Academy of Oral Medicine and Radiology*, 32(2), 159-163 (2020).
- [4] Gaur, M., Misra, C., Yadav, A. B., Swaroop, S., Maolmhuaidh, F. Ó., Bechelany, M., Barhoum, A. Biomedical applications of carbon nanomaterials: fullerenes, quantum dots, nanotubes, nanofibers, and graphene. *Materials*, 14(20), 5978 (2021).
- [5] Li, P., Li, H., Zhu, D. et al. Research progress on rolling superlubricity in solid lubricants. *Sci. China Technol. Sci.* 67, 1980–1990 (2024).
- [6] Pérez Benítez, A., Guevara García, J.A. Un Modelo Tridimensional para la Enseñanza de la Simetría del Fullereno $Ih-C_{20}$. *Educación Química*, 8(2), 94-96 (1997).
- [7] Vergara, E. G., Pérez Benítez, A. Un tetraedro o un tetraedro alargado a partir de un popote y una rafia. *Educación Química*, 2(4), 198-200 (1991).
- [8] Cataldo, F., Strazzulla, G., Iglesias-Groth, S. Stability of C_{60} and C_{70} fullerenes toward corpuscular and γ radiation. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 394(2), 615-623 (2009).
- [9] Jolly, W. L. Modern inorganic chemistry. McGraw-Hill. New York. 610 pp. ISBN 0070327602 (1984).
- [10] Ceulemans, A. J. Group theory applied to chemistry. Springer; 2nd 2024 ed. 348 pp. ISBN 9402422447 (2024).
- [11] Małolepsza, E., Witek, H. A., Irle, S. Comparison of geometric, electronic, and vibrational properties for isomers of small fullerenes C_{20} – C_{36} . *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(29), 6649-6657 (2007).
- [12] Jovanovic, T., Koruga, D., Jovancicevic, B. Advances in chromatographic separation on Al_2O_3 and spectroscopic characterization of the higher fullerenes. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 22(4), 384-396 (2014).

- [13] Xu, J., Li, A., Li, X., Hou, G. L. Towards a reliable prediction of the infrared spectra of cosmic fullerenes and their derivatives in the JWST era. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 525(2), 3061-3074 (2023).
- [14] Nakamoto, K., McKinney, M. A. Application of the correlation method to vibrational spectra of C₆₀ and other fullerenes: predicting the number of IR-and Raman-active bands. *Journal of Chemical Education*, 77(6), 775 (2000).
- [15] Zygouri, P., Spyrou, K., Mitsari, E. et al. A facile approach to hydrophilic oxidized fullerenes and their derivatives as cytotoxic agents and supports for nanobiocatalytic systems. *Sci Rep.*, 10, 8244 (2020).

Síntesis rápida de carbón activado a baja temperatura y una etapa

José Antonio Guevara-García y Elda Jael Olivares Martínez

Laboratorio de Investigación en Bioinorgánica y Biotecnología (LIByB), Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología. Universidad Autónoma de Tlaxcala. Carr. A Apizaquito S/N, Apizaco, Tlaxcala. México. e-mail: joseantonio.guevara@uautx.mx

Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis de Carbón Activado (CA) a partir de aserrín de diversas maderas mediante tratamiento térmico utilizando como agente activador los gases con alto contenido de azufre que se desprenden del calcinado del cascarón de huevo finamente pulverizado, aprovechando la misma reacción de calcinación para obtener CaO del cascarón. La co-síntesis se realizó en un crisol Gooch, conteniendo aserrín, sobrepuerto en otro normal, conteniendo cascarón de huevo. El CA se obtuvo a 500 °C, trescientos grados menos que los procedimientos comerciales donde utilizan temperaturas de 800 °C o mayores, y en varias etapas. En cuanto al cascarón de huevo, fue necesario un tratamiento posterior a 800 °C para obtener CaO. Se utilizó el azul de metileno en solución acuosa y agua de yodo, para estudiar las isotermas y la cinética de adsorción del CA. Los resultados demostraron que los CA son comparables con los comerciales en cuanto a superficie específica, además de tener cinéticas de adsorción rápida. El método reportado aquí reduce considerablemente los costos de obtención de CA y de CaO, puesto que no se utilizan reactivos sino residuos, se utiliza una temperatura de reacción menor y se minimiza la emisión de gases provenientes de los procesos de combustión.

Palabras clave. Carbón activado, Aserrín, Cascarón de huevo, Óxido de calcio, Adsorción.

Abstract

In this work, Activated Carbon (AC) was prepared from sawdust of various woods through heat treatment using as an activating agent the gases with high sulfur content that are released from the calcination of the finely pulverized eggshell, taking advantage of the same calcination reaction to obtain CaO from the shell. The co-synthesis was carried out in a Gooch crucible, containing sawdust, superimposed on another normal one, containing eggshells. The AC was obtained at 500 °C, three hundred degrees less than commercial procedures where they use temperatures of 800 °C or higher, and in several stages. As for the eggshell, further treatment at 800 °C was necessary to obtain CaO. Methylene blue in aqueous solution and iodine water was used to study the isotherms and adsorption kinetics of AC. The results showed that CA are comparable to commercial ones in terms of specific surface area, in addition to having fast adsorption kinetics. The method reported here considerably reduces the costs of obtaining AC and CaO, since no reagents but wastes are used, a lower reaction temperature is applied and the emission of gases from the combustion processes is minimized.

Keywords. Activated carbon, Sawdust, Eggshell, Calcium oxide, Adsorption.

1. Introducción

La demanda mundial de agua para todos los usos es actualmente de unos 4,600 km³ al año y se estima que aumentará entre 5,500 y 6,000 km³ al año para 2050, o sea un 20-30% [1]. La magnitud de este aumento es proporcional al aumento de la población mundial, que se situará entre 9,400 y 10,200 millones de personas en 2050 [1]. La escasez de agua será más grave en las megaciudades, donde se estima que el 63% de ellas sufrirá este problema [2]. Si bien entre el 56 % y el 66 % de la población mundial estará expuesta a escasez de agua potable durante al menos un mes o un año para finales de siglo [3], es urgente realizar importantes inversiones en sistemas de tratamiento de aguas residuales, en todo caso optimizar los ya existentes, y en la mejora de los sistemas de distribución.

La contaminación del agua por compuestos orgánicos es un problema mundial. Hoy en día, una contaminación de tratamiento biológico y químico y adsorción en carbón activado (CA) es cada vez más común para la eliminación de la amplia variedad de contaminantes recalcitrantes de las aguas residuales. En particular, el CA se ha utilizado ampliamente en la adsorción de especies químicas de soluciones acuosas como un adsorbente versátil con propiedades de sorción óptimas. Sin embargo, la producción y regeneración de CA comercial no son económicamente viables, por lo que la producción de CA mediante el uso de nuevos materiales y métodos con materias primas de bajo costo está cobrando mayor importancia. CA es un término común utilizado para describir materiales a base de carbón que contienen una estructura de poros internos bien desarrollada. Se produce a partir de una amplia variedad de materiales como madera, carbón, lignito y cáscara de coco. Las propiedades de adsorción únicas del CA, con fines de remoción de contaminantes, pueden verse significativamente influenciadas por la naturaleza de los grupos funcionales o átomos unidos químicamente presentes en la estructura porosa como oxígeno, hidrógeno, azufre y nitrógeno, carboxilo, carbonilo, fenoles, lactonas, quinonas y otros. [4].

Entre las materias primas, el aserrín de madera destaca por su abundancia, ya que, a pesar de su gran número de usos, se ha estimado que, por cada m³ de madera, se obtiene como subproducto aproximadamente 0.19 m³ de corteza y 0.21 m³ de aserrín. Por lo tanto, existen cantidades significativas de residuos de madera disponibles como materia prima para la producción de productos químicos y biomateriales [5].

La otra materia prima utilizada en este trabajo es el cascarón de huevo. Este es un residuo muy abundante a nivel mundial, la producción mundial de huevos de gallina es de 58.7 millones de toneladas, mientras que, considerando que la cáscara de huevo pesa aproximadamente el 10% de la masa total del huevo, el desperdicio anual de cáscara de huevo sería de aproximadamente 5.9 millones de toneladas [6]. Las cáscaras de huevo están compuestas por una red de fibras proteicas, asociadas con cristales de carbonato de calcio (96% del peso de la cáscara), carbonato de magnesio (1%) y fosfato de calcio (1%), además de sustancias orgánicas y agua. Alrededor del 70-75% de la estructura de la membrana está compuesta por proteínas, ricas en aminoácidos como lisina, prolina, alanina, cisteína y fenilalanina [7].

El objetivo de este trabajo fue incrementar la capacidad de adsorción del CA mediante su activación con compuestos emitidos por calcinación de cascarón de huevo, principalmente de azufre, ya que esto da lugar a la formación de complejos carbono-azufre cuya naturaleza facilitan la retención de gran variedad de compuestos e iones metálicos, tales como el cadmio, que forman un fuerte enlace con el azufre [8].

2. Experimental

2.1. Preparación de CA y calcinación de cáscara de huevo.

El carbón activado y el calcinado de cascarón de huevo (análisis de Rayos-X en polvo demostraron posteriormente que se trata de CaOH) se obtuvieron mediante tratamiento térmico simultáneo. El aserrín de pulpa y corteza de diferentes tipos de madera (Tabla 1) utilizado para el CA se obtuvo de trabajos previos en nuestro Laboratorio [9]. La cáscara de huevo se secó a temperatura ambiente y, una vez completamente seca, se molvió y homogeneizó con una malla de 0.125 mm. Se colocaron 3 g de cáscara de huevo, previamente molida y homogeneizada, en un crisol. Se colocaron 3 g de serrín de madera en un crisol Gooch. A continuación, el crisol Gooch con el aserrín se colocó sobre el crisol con la cáscara de huevo. Ambos crisoles se introdujeron en una mufla con una rampa de temperatura programada de 200 °C durante una hora y, posteriormente, de 500 °C durante otra hora. Transcurrido este tiempo, se dejó enfriar los crisoles y se colocaron en un desecador. Se pesó el CA y el CaOH y se calculan los porcentajes de rendimiento.

2.2. Estudios de Adsorción.

Se realizaron estudios de adsorción con diferentes concentraciones de azul de metileno (AM), CA y tiempo, a una temperatura constante de 25 °C y un pH de 6.0. Se preparó una solución madre de AM disolviendo 1.0 g del colorante en 1 L de agua bidestilada. La concentración de AM se varió entre 4 y 20 mg/L, la cantidad de CA se varió entre 0.05 y 0.25 g, y se emplearon tiempos de 30, 60 y 90 min.

La cantidad de AM adsorbida en el tiempo t , q_t (mg/g), se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{M} \quad (1)$$

Donde C_0 es la concentración inicial del colorante, C_t es la concentración dada en el tiempo t , V es el volumen de la solución de colorante en litros y M es el peso del CA en gramos.

El porcentaje de eliminación de AM se calculó según la ecuación:

$$\text{remoción}(\%) = \left(1 - \frac{C_0 - C_f}{C_i}\right) \times 100 \quad (2)$$

Donde C_0 y C_f son las concentraciones inicial y final del colorante AM.

Para ajustar la isoterma de adsorción, se utilizó la ecuación de Langmuir en su forma lineal:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_a q_m} \quad (3)$$

Donde q_e (mg/g) y C_e son las cantidades de AM adsorbidas por unidad de masa del adsorbente y la concentración de AM no absorbido en solución, respectivamente; q_m es la cantidad máxima de AM adsorbida por unidad de masa del adsorbente que forma una monocapa; y K_a (L/mg) es una constante que se relaciona con la afinidad de los sitios de adsorción [10].

Para predecir el proceso cinético del mecanismo de adsorción, se utilizaron las ecuaciones de pseudoprimer y pseudosegundo orden de Lagergrens [10]. En este caso, se observó experimentalmente que se cumple la ecuación de pseudosegundo orden:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Donde K_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden y q_e es la cantidad de AM adsorbida en el equilibrio (mg/g).

El valor de la superficie específica S (m^2/g) de los CAs obtenidos se calculó con la ecuación propuesta por [11]:

$$IY = 0.77xS + 15 \quad (5)$$

2.3. Índice de azul de metileno (IAM) e índice de yodo (II).

La determinación del II se realizó según la norma NMX-F-152-SCFI-2011. En este sentido, las muestras de carbón activado (700-2000 mg) se ponen en contacto con 100 mL de solución acuosa de yodo (0.1 mol/l) a 25 °C, determinando la cantidad de yodo adsorbida mediante titulación con tiosulfato de sodio. Asimismo, el IAM se basa en la determinación de la cantidad máxima de una solución estándar al 0.15 % adsorbida por una muestra de 100 mg de carbón activado durante 10 horas [11].

3. Resultados y Discusión

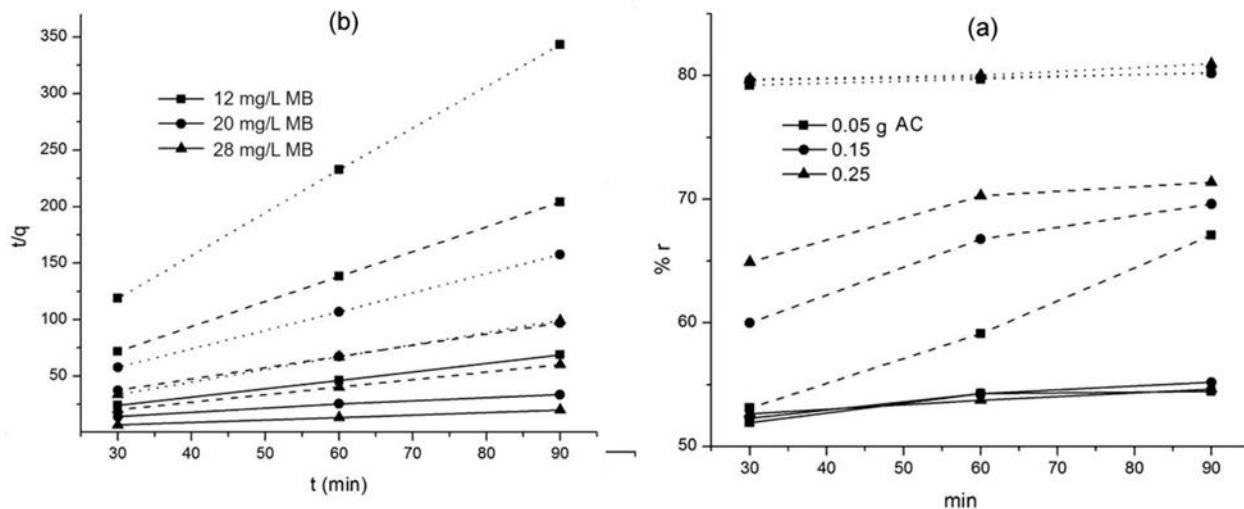
La Tabla 1 muestra los resultados experimentales. Se observa que se obtuvo CA de calidad aceptable en términos de IAM, que mide la adsorción de un colorante industrial. Los valores obtenidos son inferiores a los reportados para CA de semilla de mamey [12], por ejemplo, pero los valores de II obtenidos son comparables con estos últimos e incluso mejorados en algunos casos. El CA comercial presenta valores promedio de S de 600 m^2/g . El CA de corteza de pino alcanza este valor, y el de corteza de oyamel lo supera. El CA experimental más avanzado alcanza valores superiores a 1000 m^2/g , pero su activación se realiza mediante métodos químicos complejos [13].

En la Figura 1(a) se observa que la remoción de AM aumenta ligeramente con el tiempo, pero depende en gran medida de la concentración del colorante: a mayor concentración, mayor adsorción. Esta dependencia de la adsorción tanto de CA como de AM se manifiesta en el ajuste casi perfecto de la ecuación cinética de pseudosegundo orden (Figura 1(b), con velocidades de reacción de hasta $1.97 \text{ L}^3\text{mg}^{-1}\text{s}^{-1}$ y un q en equilibrio de $3.09 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, en comparación con los valores de 0.48 y 1.16 para CA de semilla de mamey, respectivamente [12].

Tabla 1. Resultados experimentales de IAM, II y S para CA, y rendimientos para CA y CaOH.

Tipo de madera	Rendimiento (%)		IAM (mL/g)	II (mg/g)	S (m ² /g)
	CA	CaOH			
Hule (pulpa)	15.49	78.10			
Hule (corteza)	28.78	84.65	2.27	339	421
Pino (pulpa)	15.07	82.10			
Pino (corteza)	28.79	81.08	2.04	447	565
Oyamel (pulpa)	9.66	78.85			
Oyamel (corteza)	19.18	90.70	2.56	579	733
Semilla de mamey ¹			10	430	543
GAC-1240 ²					559

 1. CA obtenido de la semilla de mamey (*Mammea americana L.*) [12].

 2. Carbón activado granular (CAG) comercializado por NORIT Laboratories, Países Bajos: www.norit-americas.com

Figura 1. (a) Efecto del tiempo en la eliminación de AM: 12, 18 y 20 (mg/L), líneas continuas, discontinuas y punteadas, respectivamente; (b) Gráfico de pseudo-segundo orden para la eliminación de AM con AC: 0.05, 0.15 y 0.25 g, líneas continuas, discontinuas y punteadas, respectivamente. %r – porcentaje de remoción.

4. Conclusiones

Se observó que el tratamiento térmico simultáneo tiene un efecto termodinámico que permite la calcinación de la cáscara y la activación del carbón a temperaturas más bajas que los procesos individuales. Por lo tanto, el CA se obtiene a 500 °C en lugar de 800 °C, mientras que la cáscara de huevo se obtiene en una forma intermedia de CaO, esto es CaOH. Además, la adsorción de los componentes gaseosos de la calcinación de la cáscara disminuye sustancialmente la emisión de gases de todo el sistema. El CA se caracterizó por IAM e II, resultando comparable con lo reportado en la literatura [10]. La superficie específica (S) del CA de corteza de pino alcanzó el valor de la de los CA comerciales, que tienen un promedio de 600 m²/g [13], y la de la corteza de oyamel fue incluso mayor.

El CA obtenido tiene alta capacidad de adsorción y altas velocidades de reacción de adsorción, pero es comparativamente menos afín al bromuro de metilo que otros CA reportados en la literatura. Se sabe que el CA activado con compuestos de azufre, como el H₂S, se utiliza como adsorbente de metales pesados como el cadmio [8]. Es necesario evaluar el CA sintetizado en la adsorción de diferentes metales en solución, puesto que la calcinación del cascarón de huevo produce gases ricos en azufre.

Los resultados obtenidos en este trabajo cumplen nuestras expectativas y ofrecen amplias perspectivas para el uso del CA preparado con esta nueva metodología. En cuanto al CaO, preparado con un tratamiento posterior del CaOH a 800 °C, los rendimientos alcanzan el 90%, lo que posiciona a este método como una ventaja para la preparación de materiales con alto valor añadido y beneficios ambientales. Este material se probará como catalizador heterogéneo en la síntesis de biodiésel [14], y como coadyuvante en la pirólisis de material celulósico residual [15].

5. Referencias

- [1] Boretti, A., & Rosa, L. Reassessing the projections of the world water development report. *NPJ Clean Water*, **2**(1), 15 (2019).
- [2] He, C., Liu, Z., Wu, J., Pan, X., Fang, Z., Li, J., & Bryan, B. A. Future global urban water scarcity and potential solutions. *Nature communications*, **12**(1), 4667 (2021).
- [3] Jones, E. R., Bierkens, M. F., & van Vliet, M. T. Current and future global water scarcity intensifies when accounting for surface water quality. *Nature Climate Change*, **14**(6), 629-635 . (2024).
- [4] Bhatnagar A., Hogland W., et al. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*. **219**, 499 - 511. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.038> (2013).
- [5] Koutinas, A. A., Vlysidis, A., Pleissner, D., Kopsahelis, N., Garcia, I. L., Kookos, I. K., ... & Lin, C. S. K. Valorization of industrial waste and by-product streams via fermentation for the production of chemicals and biopolymers. *Chemical Society Reviews*, **43**(8), 2587-2627 (2014).
- [6] Guyonnet, V. World egg production and marketing trends. *Handbook of egg science and technology*, 9-26 (2023).
- [7] Guru, P. S., & Dash, S. Sorption on eggshell waste—a review on ultrastructure, biomineralization and other applications. *Advances in colloid and interface science*, **209**, 49-67 (2014).

- [8] García, A. M., Serrano V. G., et al. Adsorption of cadmium by sulphur dioxide treated activated carbon. *J Hazard Mat.* **103**(1-2), 141 – 152. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00243-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00243-7) (2003).
- [9] Vázquez Larios, A., Valencia Cervantes, J., Tlapapal Méndez, E., y Guevara-García, J.A. Productos para la Descontaminación de Suelos y Aguas a partir de Aserrín por Reacciones en Microondas: Carbón Activado, Pulpa de Celulosa y Adsorbentes de Metales Pesados. *Environmental Biotechnology and Engineering. Proceedings of the Second International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering (2IMEBE)*. Edited by: Héctor Mario Poggi-Varaldo, Elvira Ríos-Leal, Jaime García-Mena, Fernando Esparza-García, Ma. Teresa Ponce-Noyola, Ireri Robles-González, Isabel Sastre-Conde, Hervé Macarie, José Luis Sanz, Irene Watson-Craik, Eugenio Foresti, Danny Reible, and Claudio Garibay-Orijel. 26-29 SepteAMer, 2006. México City, México. Paper IMEBE 036 (2006).
- [10] Kumar M., Tamilarasan R. Modeling studies for the removal of methylene blue from aqueous solution using Acacia fumosa seed shell activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **1**, pp. 1108 – 1116. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.027> (2013).
- [11] Medina Alvarez, B. F., Villegas Aguilar, P. J., et al. Influencia de las condiciones de activación sobre las características texturales de los carbones activados obtenidos a partir de semillas de mamey. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*. **8**, 47-51. <https://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/81568> (2004).
- [12] Serrano-Gomez, J., Vargas, C. B., Bonifacio-Martinez, J., & Olguin, M. T. Mamey (*Mammea americana L.*) husks for the removal of Cr (VI) from aqueous media. *Desalination and Water Treatment*, **74**, 207-215. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20574> (2017).
- [13] Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., & Sillanpää, M. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, **18**, 393-415. <https://link.springer.com/article/10.1007/S10311-019-00955-0> (2020).
- [14] Basumatary, S. F., Brahma, S., Hoque, M., Das, B. K., Selvaraj, M., Brahma, S., & Basumatary, S. Advances in CaO-based catalysts for sustainable biodiesel synthesis. *Green Energy and Resources*, **100032**. <https://doi.org/10.1016/j.gerr.2023.100032> (2023).
- [15] Chen, X., Li, S., Liu, Z., Chen, Y., Yang, H., Wang, X., ... & Chen, H. Pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass components in the presence of CaO. *Bioresource technology*, **287**, 121493. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121493> (2019).

Convenio y uso de la Escala de Predicción de Reacciones (EPRx) del convenio de Charlot para hacer cálculos de pH en mezclas complicadas

Alberto Rojas-Hernández, María Teresa Ramírez-Silva*

Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1era Secc., Iztapalapa, Ciudad de México, México, C.P. 09310. Tel: +52 (55) 52 17 85 89,
e-mail: suemi918@xanum.uam.mx

Resumen

Los cálculos de pH son actividades de aprendizaje frecuentes en los cursos y libros que tocan el tema ácido-base de Brønsted. Y aunque es un tema obligado, generalmente se enseña a hacer cálculos en sistemas simples, como puede ser el caso de una solución acuosa de un ácido, una base o un anfolito de un sistema poliprótico, una mezcla de ácidos monoprotícos o una mezcla del ácido y la base del mismo par ácido-base conjugado. Sin embargo, en el ejercicio profesional, los químicos utilizan soluciones acuosas mucho más complicadas, y la mayoría de los cursos y libros no ilustran este tipo de sistemas. En el presente artículo se muestra una metodología que, si se sigue paso a paso, permite obtener valores de pH muy cercanos al valor experimental, aun en el caso de soluciones acuosas de mezclas de especies de varios sistemas polidionadores de protón, utilizando para ello el método de Charlot y el concepto de equilibrio representativo. La misma metodología permite también tener una idea de los errores cometidos sobre las concentraciones de las especies en sistemas en el equilibrio termodinámico, para evaluar la bondad del modelo para los cálculos efectuados. Finalmente, se usa también un algoritmo que permite hacer el cálculo del pH en este tipo de sistemas, con un conjunto completo de equilibrios independientes (que es un modelo mucho más robusto). En este trabajo se demuestra que el cálculo de pH con el mejor modelo de un equilibrio generalmente está muy cerca del valor calculado con el modelo robusto y del valor experimental.

Palabras clave. Cálculo de pH, Equilibrios independientes, Equilibrio representativo, Método de Charlot, Escala de predicción de reacciones.

Abstract

Calculations of pH values are frequent learning activities in courses and books concerning Brønsted acid-base theory. Even though it is an obligatory topic; the teaching lies only in simple systems, like an aqueous solution of an acid, base or amphotelyte of a polyprotic system, a mixture of monoprotic acids, or a mixture of the acid and base of the same conjugated system. Nevertheless, in professional practice, chemists use aqueous solutions much more complex, not illustrated in most courses and books. The present paper shows a methodology that, if followed step by step, allows obtaining pH values very near to the experimental value, even in the case of mixtures of several polydonors of protons in aqueous solutions, using Charlot's method and the concept of the representative equilibria. The same methodology also allows evaluating the errors on the species concentrations at the thermodynamic equilibrium of the system. Finally, in the paper an algorithm is described to calculate the pH value in these systems with a complete set of independent equilibria (a much more robust model). In this work, it is demonstrated that pH determination with the best one-equilibrium model generally is almost the same compared with the pH obtained with the robust model, and to the experimental value.

Keywords. pH calculations, Independent equilibria, Representative equilibrium, Charlot's method, Reactions prediction scale.

1. Introducción

A pesar de que los cálculos de pH se tratan en cualquier curso o libro que se relacione con la teoría ácido-base de Brønsted, generalmente se presentan los cálculos en los casos más simples. Los profesionales de la química preparamos soluciones mucho más complejas, pero los libros casi nunca ilustran cálculos de pH para este tipo de sistemas.

Hace tiempo presentamos una metodología que se aplica a estos cálculos, aun en el caso de mezclas complicadas en solución acuosa [1]. En esa publicación explicamos el cálculo de pH en una solución acuosa de Alka-Seltzer clásico, pero el espacio en que se desarrolló fue muy limitado. Es por lo que decidimos escribir el presente artículo, con una explicación más detallada para dos ejemplos: una mezcla de interacción y una mezcla de reacción, buscando mayor difusión para aplicar dicha metodología.

2. Teoría, Metodología y Ejemplos de Aplicación

El método de Charlot para el estudio de los sistemas ácido-base de Brønsted involucra la construcción de una Escala de Predicción de Reacciones (EPRx). En una publicación previa se ha descrito el convenio de Charlot para construirla [2], aunque en esa publicación se ha aplicado solamente a la construcción de Diagramas de Zonas de Predominio (DZP).

Ahora bien, en el método de Charlot y para un sistema polidónador de n protones ($H_nL/ \dots /H_jL/ \dots /HL/L/H^+$), se colocan en la EPRx los n pares donador/receptor conjugados de las especies de L de formación (o de disociación) a través de los equilibrios sucesivos. También se colocan los pares del agua (H^+/H_2O y H_2O/OH^-), con lo que queda representado el equilibrio de autoprotólisis. Para construir la EPRx se ha utilizado un conjunto completo de equilibrios independientes [3]; de manera que se tiene toda la información química del sistema en ella.

Sin embargo, la filosofía del método de Charlot es identificar el equilibrio que contribuye más a las condiciones de equilibrio termodinámico del sistema. Aproximadamente en un 80 % de todos los casos de interés práctico, esto es posible, y la EPRx es esencial para proponer el equilibrio representativo, que constituye el mejor modelo de un equilibrio.

2.1. Mezclas de interacción y mezclas de reacción

Para poder identificar el equilibrio representativo, que en el método de Charlot se usa como si fuera el único presente en el sistema para determinar el estado de equilibrio, las mezclas de las especies se clasifican como *mezclas de interacción* o *mezclas de reacción*.

Se definen como mezclas de interacción aquéllas en donde las especies mezcladas, como reactivos, sólo muestran procesos químicos con constantes de equilibrio menores que uno.

Por oposición a las mezclas de interacción, se definen como mezclas de reacción aquellas en donde al menos hay un proceso químico, con especies mezcladas en reactivos, con constante de equilibrio mayor que uno.

En el algoritmo de Charlot, para determinar las condiciones de equilibrio del sistema con el equilibrio representativo y el pH de éste, las mezclas de reacción se llevan (metódicamente) a la primera mezcla de interacción que tiene la misma condición de equilibrio que la mezcla de reacción inicial. Esto es posible porque en la termodinámica las funciones de estado dependen

de la condición inicial (el estado inicial) y de la final, pero no del camino recorrido para alcanzar la condición de equilibrio (el estado final).

2.2. Metodología para proponer el estado de equilibrio del sistema con ayuda de la EPRx

1. Cálculo de las concentraciones iniciales de las especies en la mezcla por la dilución (si la hubiere).
2. Disociación completa de electrolitos fuertes en sus iones (si los hubiere) y cálculo de concentraciones iniciales de las especies disociadas.
3. Construcción de la EPRx específica para la mezcla inicial a considerar. Si la mezcla es de interacción esa EPRx inicial es la que se va a utilizar para el punto siguiente. Si la mezcla es de reacción se hacen avanzar las reacciones al 100% (una por una, empezando por la de constante de equilibrio mayor). Se construye entonces la EPRx específica después de cada reacción, hasta llegar a la primera mezcla de interacción (que es entonces equivalente a la mezcla inicial).
4. Propuesta del Equilibrio Representativo y cálculo de las condiciones de equilibrio de las especies involucradas en ese equilibrio. El Equilibrio Representativo generalmente es el de mayor constante de equilibrio, de entre los equilibrios que se presentan con especies mayoritarias.
5. Cálculo de las concentraciones de las especies mayoritarias.
6. Cálculo de concentraciones de las especies minoritarias, una a una, usando los equilibrios que completen un conjunto de equilibrios independientes.
7. Cálculo del porcentaje de error sobre las concentraciones totales de los componentes de la mezcla y sobre la carga eléctrica de la disolución, para verificar si el "mejor modelo de un equilibrio" no presenta inconsistencias y tiene un error de cálculo pequeño, o si debiera utilizarse un modelo mejor (de 2 equilibrios simultáneos o más).

Los puntos 3, 4 y 5 de la metodología representan los aspectos centrales del método de Charlot y la aplicación de la clasificación de mezclas de interacción y de reacción. Los puntos 1, 2, 6 y 7, por lo general, no se hacen en forma explícita en los cursos o en los libros; sin embargo, en este caso se consideran esenciales (sobre todo para personas que comienzan a estudiar estos temas). Los puntos 1 y 2 permiten mostrar explícitamente cálculos básicos que son indispensables, como punto de partida para determinar la condición de equilibrio del sistema. Los puntos 6 y 7 son necesarios para saber si el cálculo es autoconsistente; esto es, si la aproximación del mejor modelo de un equilibrio permite determinar las condiciones de equilibrio del sistema con un error pequeño sobre las concentraciones de las especies del sistema en equilibrio termodinámico.

2.3. Ejemplo de cálculo de condiciones de equilibrio y pH para una mezcla de interacción compleja

El citrato de oxolamina es una sal orgánica y es el principio activo de algunos antitusivos y expectorantes comerciales. Su fórmula condensada es $C_{20}H_{27}N_3O_8$, que corresponde con 1 mol del anión citrato diácido y 1 mol del catión oxolamonio (como se muestra en la Figura 1). Su masa molar es igual a 437.499 g/mol. La fórmula farmacéutica del jarabe dice que hay 1 gramo del principio activo HOxol(H_2Cit) por cada 100 mL de jarabe. Calcular las concentraciones de

equilibrio de todas las especies y el pH con el modelo del equilibrio representativo. Evaluar también el error cometido sobre los componentes y sobre la carga eléctrica con dicho modelo.

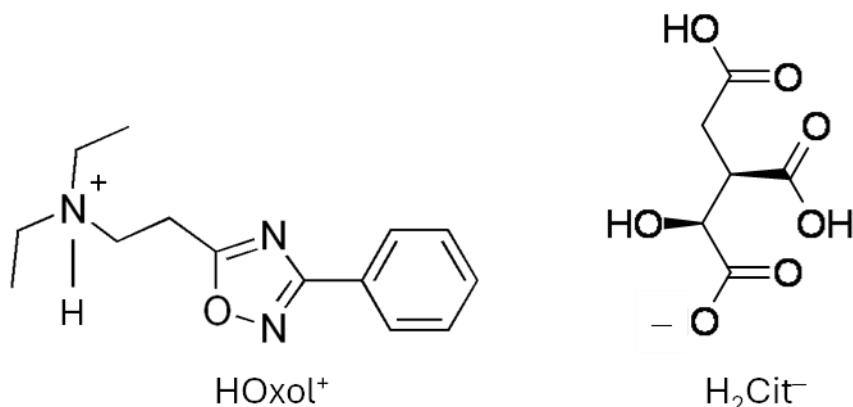


Figura 1. Fórmulas desarrolladas del oxolamonio (HOxol^+) y del citrato diácidic (H_2Cit^-).

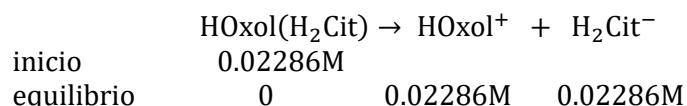
2.3.1. Cálculo de concentraciones iniciales de las especies mezcladas.

Para calcular la molaridad del citrato de oxolamina en la solución acuosa del jarabe, hay que dividir la cantidad de sustancia del citrato de oxolamina, que hay en 1 gramo, entre el volumen de 100 mL. Así:

$$[\text{HOxol}(\text{H}_2\text{Cit})] = \frac{1000.0 \text{ mg}}{100 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mmol}}{437.499 \text{ mg}} \approx 0.02286 \text{ M}$$

2.3.2. Disociación completa de electrolitos fuertes.

Suponiendo que la sal orgánica es un electrolito fuerte se tiene que:



2.3.3. Construir la EPRx específica para esta solución y señalar si la mezcla es de interacción o reacción.

La EPRx específica, para este sistema, se muestra en la Figura 2. Es la EPRx específica porque en ella se han señalado las especies que se han mezclado, después de haber considerado la disociación de electrolitos fuertes. En esa EPRx se observa que se establecen seis equilibrios en la solución, usando como reactivos las especies mezcladas: equilibrios químicos de un ácido y una base (presentes en la mezcla) que interaccionan entre sí. Estos equilibrios se muestran en la Tabla 1.

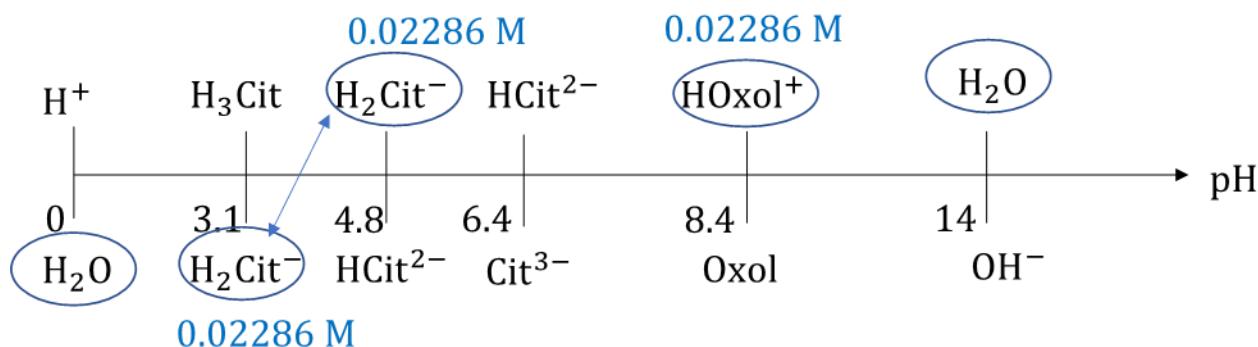


Figura 2. EPRx específica para la solución de 1 g de citrato de oxolamina, que muestra que la mezcla es de interacción. Los valores de pK_a se tomaron del trabajo final del proyecto de investigación de licenciatura de Alonso Rojas y Guerra Flores [4]. La flecha señala la interacción más importante (el equilibrio representativo), como se explica en el texto.

Tabla 1. Equilibrios que se presentan en la solución del jarabe de citrato de oxolamina, usando las especies mezcladas como reactivos.

Número de equilibrio	Interacción química	K_{eq}^*
1	$H_2Cit^- \rightleftharpoons HCit^{2-} + H^+$	$10^{(0.0-4.8)} = 10^{-4.8}$
2	$HOxol^+ \rightleftharpoons Oxol + H^+$	$10^{(0.0-8.4)} = 10^{-8.4}$
3	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$10^{(0.0-14.0)} = 10^{-14.0}$
4	$2H_2Cit^- \rightleftharpoons H_3Cit + HCit^{2-}$	$10^{(3.1-4.8)} = 10^{-1.7}$
5	$H_2Cit^- + HOxol^+ \rightleftharpoons H_3Cit + Oxol$	$10^{(3.1-8.4)} = 10^{-5.3}$
6	$H_2Cit^- + H_2O \rightleftharpoons H_3Cit + OH^-$	$10^{(3.1-14.0)} = 10^{-10.9}$

* el exponente es negativo (y la constante de equilibrio menor que la unidad) porque el ácido está a la derecha de la base al interaccionar como reactivos en ese equilibrio

Cabe señalar que, siendo el H_2Cit^- una especie perteneciente a un sistema tridonador de protones, el $HOxol^+$ una especie perteneciente a un sistema monodonador de protones y a que la solución es acuosa, deben reunirse 5 equilibrios independientes para tener toda la información química del sistema.

2.3.4. Propuesta del equilibrio representativo y planteamiento de la condición de equilibrio en la solución.

Generalmente el equilibrio representativo en el sistema (el mejor modelo de un equilibrio) es el que tiene la constante de equilibrio más grande. En este caso, de acuerdo con la Tabla 1, el equilibrio representativo debería ser la dismutación del citrato diácido, porque es la interacción de un ácido y una base mezclados que se encuentran en los pares más cercanos en la EPRx. Por lo tanto, para plantear la condición de equilibrio, se hace la Tabla de Variación de Cantidad de Sustancia que se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Tabla de Variación de Cantidad de Sustancia para el equilibrio representativo que se presenta en el jarabe de citrato de oxolamina.

	2 H ₂ Cit ⁻	↔	H ₃ Cit	+	HCit ²⁻	K _{dism1} = 10 ^{-1.7}
inicio	0.02286 M					
equilibrio	0.02286 M(1-2γ)		0.02286 M γ		.02286 M γ	

2.3.5. Cálculo de las concentraciones de equilibrio de las especies mayoritarias.

Para conocer las concentraciones de las especies mayoritarias del sistema en el equilibrio termodinámico, se sustituyen las concentraciones de equilibrio de la Tabla 2 en la constante de dismutación. Como la constante de ese equilibrio no es muy pequeña 2γ no debe ser despreciable frente a 1. Así:

$$K_{dism1} = \frac{(0.02286\gamma)(0.02286\gamma)}{[0.02286(1-2\gamma)]^2} = \frac{\gamma^2}{(1-2\gamma)^2} \Rightarrow \frac{\gamma}{(1-2\gamma)} = \sqrt{K_{dism1}} \Rightarrow \gamma = \frac{\sqrt{K_{dism1}}}{1+2\sqrt{K_{dism1}}} = \frac{\sqrt{10^{-1.7}}}{1+2\sqrt{10^{-1.7}}} \approx 0.110139$$

Y las concentraciones de equilibrio de las especies mayoritarias son:

$$[H_2Cit^-] = 0.02286 M(1 - 2\gamma) = 0.02286 M(1 - 2(0.110139)) \approx 0.017824 M,$$

$$[H_3Cit] = [HCit^{2-}] = 0.02286 M \gamma \approx 0.02286 M(0.110139) = 0.002518 M,$$

$$[HOxol^+] = 0.02286 M$$

2.3.6. Cálculo de las concentraciones de equilibrio de las especies minoritarias.

Las especies cuyas concentraciones falta conocer son: Cit³⁻, Oxol, OH⁻ y H⁺. Estas concentraciones deben ser mucho menores a las calculadas en el inciso anterior, si el equilibrio representativo basta para conocer todas las concentraciones con un error pequeño (por ejemplo, menor o igual al 5 %).

Para conocer estas concentraciones hay que utilizar cuatro equilibrios independientes, en donde sólo haya una concentración desconocida de las especies minoritarias.

Así por ejemplo:

Para conocer [Cit³⁻], se va a usar el equilibrio:

$$\begin{array}{rcl} M & 2HCit^{2-} \rightleftharpoons H_2Cit^- + Cit^{3-} & K_{dism2} = 10^{(4.4-6.1)} = 10^{-1.7} \\ & 0.002518 & 0.017824 \\ & & x \\ & \Rightarrow 10^{-1.7} \approx 0.017824x/(0.002518)^2 & \\ & \Rightarrow [Cit^{3-}] = x \approx [10^{-1.7}(0.002518)^2/0.017824] M \approx 7.10 \times 10^{-6} M & \end{array}$$

Para conocer [Oxol], se va a usar el equilibrio:

$$\begin{array}{rcl} M & Cit^{3-} + HOxol^+ \rightleftharpoons HCit^{2-} + Oxol & K_{int1} = 10^{(6.4-8.4)} = 10^{-2.0} \\ & 7.10 \times 10^{-6} & 0.02286 \\ & & 0.002518 \\ & \Rightarrow 10^{-2.0} \approx 0.002518y/[(7.10 \times 10^{-6})0.02286] & \\ & \Rightarrow [Oxol] = y \approx [10^{-2.0}(7.10 \times 10^{-6})0.02286/0.002518] M \approx 6.45 \times 10^{-7} M & \end{array}$$

Para conocer [H⁺], se va a usar el equilibrio:

$$\begin{array}{rcl} M & H_3Cit \rightleftharpoons H_2Cit^- + H^+ & K_{a1} = 10^{(0.0-3.1)} = 10^{-3.1} \\ & 0.002518 & 0.017824 \\ & & z \\ & \Rightarrow 10^{-3.1} \approx 0.017824z/0.002518 & \\ & \Rightarrow [H^+] = z \approx [10^{-3.1}(0.002518)/0.017824] M \approx 1.12 \times 10^{-4} M \Rightarrow pH = 3.95 & \end{array}$$

Para conocer $[\text{OH}^-]$, se va a usar el equilibrio:

$$\begin{array}{rcl} \text{M} \text{ H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_w = 10^{(0.0-14.0)} = 10^{-14.0} \\ & - & 1.12 \times 10^{-4} \quad w \\ \Rightarrow 10^{-14.0} & \approx & 1.12 \times 10^{-4}w \\ \Rightarrow [\text{OH}^-] = w & \approx & [10^{-14.0}/1.12 \times 10^{-4}] \text{ M} = 8.93 \times 10^{-11} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 10.05 \end{array}$$

2.3.7. Cálculo de los porcentajes de error cometidos en el mejor modelo de un equilibrio.

Cálculo del porcentaje de error sobre la concentración del componente oxolamina (PEOxol).

Del balance de cantidad de sustancia del componente oxolamina, se tiene:

$$\begin{array}{l} 0.02286 \text{ M} = [\text{Oxol}]_{\text{total}} = [\text{HOxol}^+] + [\text{Oxol}] = (0.02286 + 6.45 \times 10^{-7}) \text{ M} \\ \Rightarrow \text{PEOxol} = (6.45 \times 10^{-7}/0.02286)100 \% \approx 2.82 \times 10^{-3} \% \end{array}$$

Cálculo del porcentaje de error sobre la concentración del componente citrato (PECit).

Del balance de cantidad de sustancia del componente citrato, se tiene:

$$\begin{array}{l} 0.02286 \text{ M} = [\text{Cit}]_{\text{total}} = [\text{H}_3\text{Cit}] + [\text{H}_2\text{Cit}^-] + [\text{HCit}^{2-}] + [\text{Cit}^{3-}] = \\ = (0.002518 + 0.017824 + 0.002518 + 7.10 \times 10^{-6}) \text{ M} = (0.02286 + 7.10 \times 10^{-6}) \text{ M} \\ \Rightarrow \text{PECit} = (7.10 \times 10^{-6}/0.02286)100 \% \approx 0.03 \% \end{array}$$

Cálculo del porcentaje de error sobre la carga eléctrica (PEQ).

De la ecuación de electroneutralidad del sistema:

$$\begin{array}{l} [\text{HOxol}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{Cit}^-] + 2[\text{HCit}^{2-}] + 3[\text{Cit}^{3-}] \\ (0.02286 + 1.12 \times 10^{-4}) \text{ M} = (8.93 \times 10^{-11} + 0.017824 + 2(0.002518) + 3(7.10 \times 10^{-6})) \text{ M} \\ \Rightarrow (0.02286 + 1.12 \times 10^{-4}) \text{ M} = (8.93 \times 10^{-11} + 0.02286 + 3(7.10 \times 10^{-6})) \text{ M} \\ \Rightarrow (0.02286 + 1.12 \times 10^{-4} - 8.93 \times 10^{-11} - 2.13 \times 10^{-5}) \text{ M} = (0.02286) \text{ M} \\ \Rightarrow \text{PEQ} = (1.12 \times 10^{-4} - 8.93 \times 10^{-11} - 2.13 \times 10^{-5}/0.02286)100 \% = \\ = (0.000302/0.02286)100 \% \approx 0.40 \% \end{array}$$

Como todos los porcentajes de error sobre las concentraciones y la carga eléctrica son menores al 5 %, el modelo del equilibrio representativo (el mejor modelo de un equilibrio) basta para conocer las concentraciones de equilibrio del sistema y el pH, sin necesidad de ocupar un modelo con más equilibrios independientes simultáneos.

2.3.8. Comprobación del cálculo con un modelo robusto, a partir de establecer el cálculo iterativo con un conjunto completo de equilibrios independientes.

Se establece una ecuación que permite iterar el pH.

Así, a partir de la ecuación de electroneutralidad, las fracciones de los diagramas de distribución para las oxolaminas y los citratos, y la constante de autoprotólisis del agua (como se explica en la referencia [1]) se llega a la ecuación (1).

$$f_{\text{HOxol}^+}[\text{Oxol}]_{\text{total}} + [\text{H}^+] = K_w/[\text{H}^+] + (f_{\text{H}_2\text{Cit}^-} + 2f_{\text{HCit}^{2-}} + 3f_{\text{Cit}^{3-}})[\text{Cit}]_{\text{total}} \quad (1)$$

Iterando con la rutina Solver, preprogramada en la hoja de cálculo de Excel (Office 365 de Microsoft®) se llega a la condición de equilibrio que se muestra en la Figura 3.

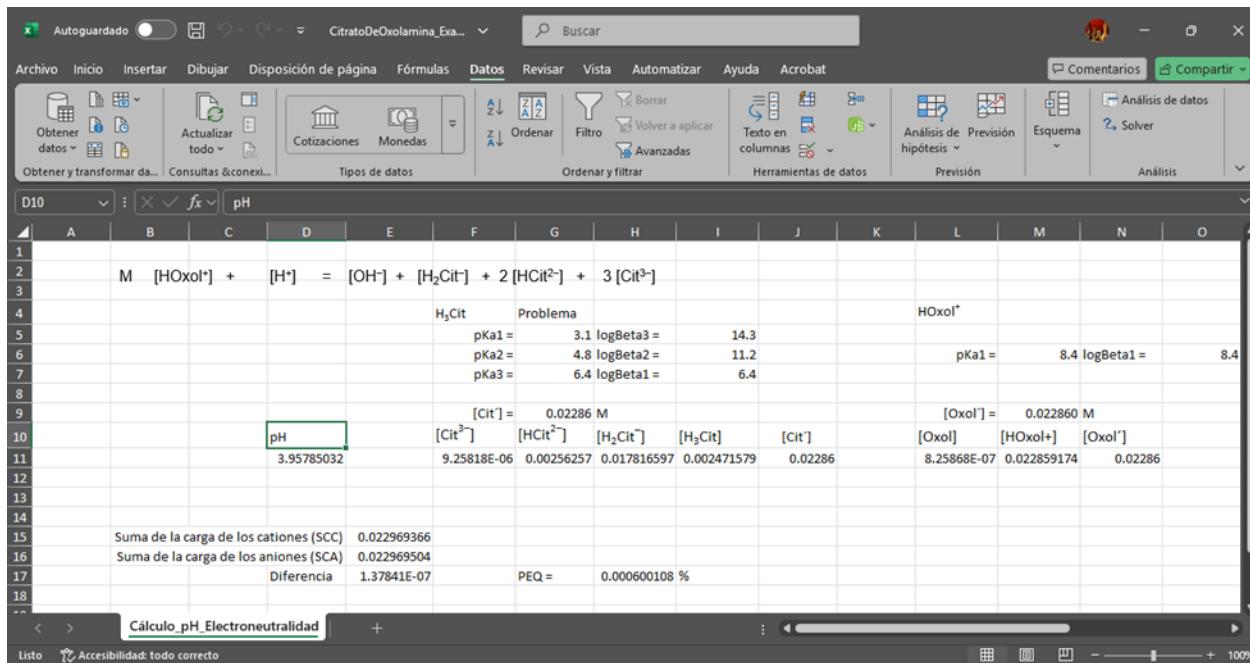


Figura 3. Hoja de cálculo que considera la ecuación (1) para iterar el valor de pH a la igualación de ambos miembros de dicha ecuación, para el jarabe de citrato de oxolamina.

Como se puede apreciar en la Figura 3, el cálculo de pH difiere solamente en 1 centésima; y las concentraciones de equilibrio también difieren muy poco. Esto demuestra que el mejor modelo de un equilibrio da un valor calculado con errores pequeños (adecuados). Aunque, por supuesto, el modelo robusto para el cálculo permite obtener errores mucho más pequeños.

2.4. Ejemplo de cálculo de condiciones de equilibrio y pH para una mezcla de reacción compleja

Se mezclan 25 mL de ácido fosfórico 0.0960 M con 25 mL de fosfato ácido disódico 0.0300 M y 25 mL de fosfato trisódico 0.0300 M.

2.4.1. Cálculo de concentraciones iniciales de las especies mezcladas.

Para calcular la molaridad de los diferentes fosfatos mezclados en la solución acuosa, se va a considerar la aproximación de que el volumen total de la solución resultante es igual a la suma de los volúmenes mezclados; esto es, 75 mL. Así:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{25 \text{ mL} (0.0960 \text{ M})}{75 \text{ mL}} = 0.0320 \text{ M}, [\text{Na}_2\text{HPO}_4] = [\text{Na}_3\text{PO}_4] = \frac{25 \text{ mL} (0.0300 \text{ M})}{75 \text{ mL}} = 0.0100 \text{ M}$$

2.4.2. Disociación completa de electrolitos fuertes.

Se han mezclado dos electrolitos fuertes, de manera que:

		$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	
inicio		0.0100 M	
DD1	0	0.0200M	0.0100M
		$\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow 3\text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	
DD1	0.0100 M	0.0200 M	
DD2	0	0.0500 M	0.0100 M

Entonces, el recuento de concentraciones de las diferentes especies después de considerar las diluciones y las disociaciones de electrolitos fuertes es:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0.0320 \text{ M}, [\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{PO}_4^{3-}] = 0.0100 \text{ M}, [\text{Na}^+] = 0.0500 \text{ M}$$

2.4.3. Construir la EPRx específica para esta solución y señalar si la mezcla es de interacción o reacción.

La EPRx específica, para este sistema, se muestra en la Figura 4. En esa EPRx inicial se observa que pueden ocurrir dos reacciones entre las especies mezcladas, que se muestran en la Tabla 3.

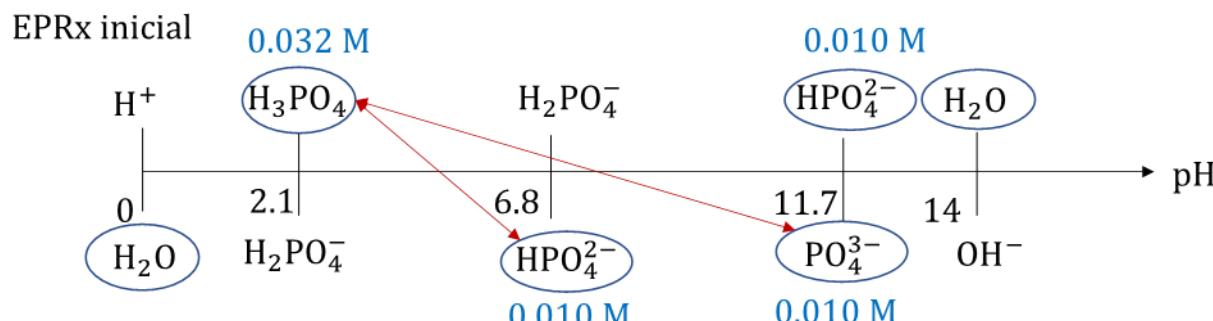


Figura 4. EPRx específica para la mezcla de fosfatos descrita en el texto. Los valores de pK_a se tomaron del artículo de Rodríguez-Laguna y col. [5], pero se redondearon a la décima. Se observa que pueden ocurrir dos reacciones, señaladas con doble flecha roja.

Como se observa en la Tabla 3, la reacción que debe considerarse primero es la de la constante de equilibrio más grande. Así, se hace avanzar al 100 %, de acuerdo con el reactivo limitante.

Tabla 3. Reacciones que se presentan en la mezcla de fosfatos descrita en el texto.

Número de reacción	Reacción química	K_{Ri}^*
1	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$	$10^{(11.7-2.1)} = 10^{9.6}$
2	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$10^{(6.8-2.1)} = 10^{4.7}$

* el exponente es positivo (y la constante de equilibrio mayor que la unidad) porque el ácido está a la izquierda de la base que reacciona, en los reactivos de ese equilibrio

R1	H_3PO_4	PO_4^{3-}	\rightarrow	$\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$	HPO_4^{2-}	$K_{R1} = 10^{9.6} > 1$
inicio	0.0320 M	0.0100 M			0.0100 M	
DR1 al 100 %	0.0220 M	0		0.0100 M	0.0200 M	

Entonces se construye la EPRx específica, después de haber considerado el avance de la reacción 1 al 100 %. Esta EPRx se muestra en la Figura 5.

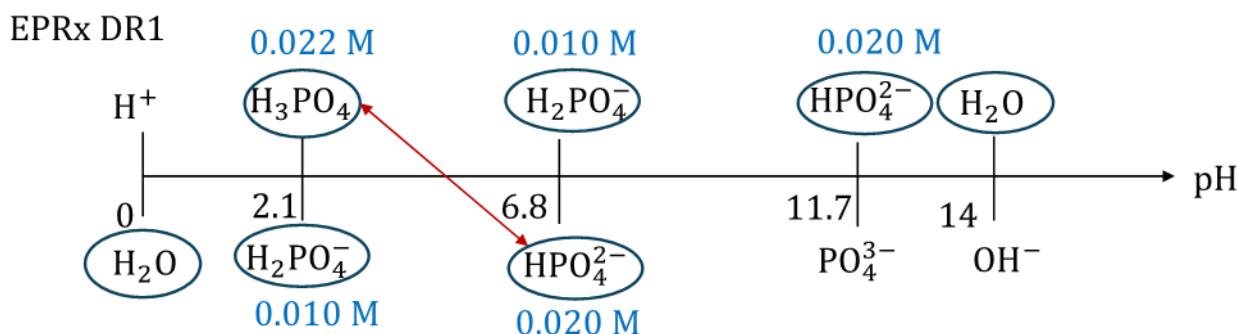


Figura 5. EPRx específica para la mezcla de fosfatos después de haber considerado la primera reacción, como si ocurriera al 100 %, de acuerdo con el reactivo limitante. Se observa que hay una segunda reacción, que también debe hacerse avanzar al 100 %, de acuerdo con el reactivo limitante.

En la Figura 5 se observa que hay una segunda reacción (que en este caso era la reacción 2 de la Tabla 3). Por la metodología, esta reacción 2 también se debe hacer avanzar al 100 %, de acuerdo con el reactivo limitante.

R2	H_3PO_4	HPO_4^{2-}	\rightarrow	$2\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K_{R2} = 10^{4.7} > 1$
DR1 al 100 %	0.0220 M	0.0200 M		0.0100 M	
DR2 al 100 %	0.0020 M	0		0.0500 M	

Entonces se construye la EPRx específica, después de haber considerado el avance de la reacción 2 al 100 %, (Figura 6), en donde se observa que la mezcla que queda ahora es de interacción. De las cinco interacciones químicas posibles entre las especies mezcladas, que se muestran en la Tabla 4, la de mayor constante de equilibrio sería la primera propuesta para el equilibrio representativo.

Cabe aclarar que, siendo los fosfatos especies pertenecientes a un mismo sistema tridonor de protones y a que la solución es acuosa, deben reunirse 4 equilibrios independientes para tener toda la información química del sistema; esto es, de los 5 equilibrios de la Tabla 4 sólo algunos podrán formar parte de un conjunto de equilibrios independientes.

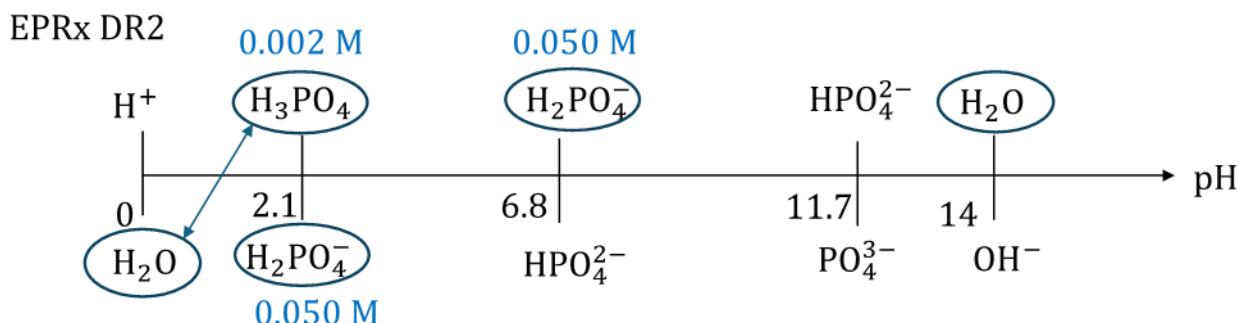


Figura 6. EPRx específica para la mezcla de fosfatos después de haber considerado la segunda reacción, como si ocurriera al 100 %, de acuerdo con el reactivo limitante. En este caso ya se observa una mezcla de interacción, en donde el equilibrio representativo se muestra con la doble flecha azul.

Tabla 4. Equilibrios que se presentan en la mezcla de fosfatos, usando las especies mezcladas como reactivos.

Número de equilibrio	Interacción química	K_{eq}^*
1	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$	$10^{(0.0-2.1)} = 10^{-2.1}$
2	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$	$10^{(0.0-6.8)} = 10^{-6.8}$
3	$2H_2PO_4^- \rightleftharpoons H_3PO_4 + HPO_4^{2-}$	$10^{(2.1-6.8)} = 10^{-4.7}$
4	$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^-$	$10^{(2.1-14.0)} = 10^{-11.9}$
5	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$10^{(0.0-14.0)} = 10^{-14.0}$

* el exponente es negativo (y la constante de equilibrio menor que la unidad) porque el ácido está a la derecha de la base que interaccionan como reactivos en ese equilibrio

2.4.4. Propuesta del equilibrio representativo y planteamiento de la condición de equilibrio en la solución.

Como el mejor modelo de un equilibrio normalmente es el de mayor constante de equilibrio, se puede partir de seleccionar el primer equilibrio de la Tabla 4 como equilibrio representativo: esto es, la disociación ácida del ácido fosfórico. Por lo tanto, para plantear la condición de equilibrio, se hace la Tabla de Variación de Cantidad de Sustancia que se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Tabla de Variación de Cantidad de Sustancia para el equilibrio representativo que se presenta la mezcla de fosfatos.

	2 H_3PO_4	\rightleftharpoons	$H_2PO_4^-$	+	H^+	$K_{a1} = 10^{-2.1}$
DR2	0.0020 M		0.0500 M			
equilibrio	0.0020 M(1- α)		0.0020 M(25 + α)		0.0020 M α	

2.4.5. Cálculo de las concentraciones de equilibrio de las especies mayoritarias.

El parámetro K_{a1}/C_0 indica que el ácido fosfórico se disocia mucho, y que es muy probable que lo siga haciendo, a pesar de la presencia del fosfato diácido que se forma después de las reacciones iniciales. Así:

$$K_{a1} = 10^{-2.1} = \frac{(0.002\alpha)(0.050+0.002\alpha)}{0.002(1-\alpha)} = \frac{\alpha(0.050+0.002\alpha)}{1-\alpha} = \frac{0.050\alpha+0.002\alpha^2}{1-\alpha} \Rightarrow 10^{-2.1} - 10^{-2.1}\alpha = 0.050\alpha + 0.002\alpha^2$$

$$\Rightarrow 0.002\alpha^2 + (0.050 + 10^{-2.1})\alpha - 10^{-2.1} = 0 \Rightarrow \alpha^2 + \frac{(0.050+10^{-2.1})}{0.002}\alpha - \frac{10^{-2.1}}{0.002} = 0$$

Como en la expresión de la solución general de ecuaciones cuadráticas, en este caso

$$A = 1, B = \frac{(0.050+10^{-2.1})}{0.002} \approx 10^{1.462} \text{ y } C = -\frac{10^{-2.1}}{0.002} \approx -10^{0.599} \Rightarrow \alpha \approx \frac{-10^{1.462} + \sqrt{(10^{1.462})^2 - 4(1)(-10^{0.599})}}{2(1)} \approx 0.136446$$

Y las concentraciones de equilibrio de las especies mayoritarias son:

$$[\text{Na}^+] = 0.0500 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0.0020 \text{ M}(1 - \alpha) \approx 0.0020 \text{ M}(1 - 0.136446) \approx 0.001727 \text{ M},$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.0500 \text{ M} + (0.0020 \text{ M})\alpha = 0.0500 \text{ M} + (0.0020 \text{ M})0.136446 = 0.050273,$$

$$[\text{H}^+] = (0.0020 \text{ M})\alpha \approx (0.0020 \text{ M})0.134664 \approx 0.000273 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} \approx 3.56$$

2.4.6. Cálculo de las concentraciones de equilibrio de las especies minoritarias.

Las especies cuyas concentraciones falta conocer son: HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} y OH^- . Estas concentraciones deben ser mucho menores que las calculadas en el inciso anterior, si el equilibrio representativo basta para conocer todas las concentraciones con un error pequeño (por ejemplo, menor o igual al 5 %).

Para conocer estas concentraciones hay que utilizar tres equilibrios independientes, en donde sólo haya una concentración desconocida de las especies minoritarias.

Así por ejemplo:

Para conocer $[\text{HPO}_4^{2-}]$, se va a usar el equilibrio:

$$\begin{array}{rcl} M & 2\text{H}_2\text{PO}_4^- & \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HPO}_4^{2-} & K_{\text{dism1}} = 10^{(2.1-6.8)} = 10^{-4.7} \\ & 0.050273 & 0.001727 & x \\ & & & x \\ \Rightarrow & 10^{-4.7} & \approx 0.001727x/(0.050273)^2 \\ \Rightarrow & [\text{HPO}_4^{2-}] & = x \approx [10^{-4.7}(0.050273)^2/0.001727] \text{ M} \approx 2.92 \times 10^{-5} \text{ M} \end{array}$$

Para conocer $[\text{PO}_4^{3-}]$, se va a usar el equilibrio:

$$\begin{array}{rcl} M & 2\text{HPO}_4^{2-} & \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{PO}_4^{3-} & K_{\text{dism2}} = 10^{(6.8-11.7)} = 10^{-4.9} \\ & 2.92 \times 10^{-5} & 0.050273 & y \\ & & & y \\ \Rightarrow & 10^{-4.9} & \approx 0.050273y/(2.92 \times 10^{-5})^2 \\ \Rightarrow & [\text{PO}_4^{3-}] & = y \approx [10^{-4.9}(2.92 \times 10^{-5})^2/0.050273] \text{ M} \approx 2.14 \times 10^{-13} \text{ M} \end{array}$$

Para conocer $[\text{OH}^-]$, se va a usar el equilibrio:

$$\begin{array}{rcl} M & \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- & K_w = 10^{(0.0-14.0)} = 10^{-14.0} \\ & & - & w \\ & & 2.73 \times 10^{-4} & w \\ \Rightarrow & 10^{-14.0} & \approx 2.73 \times 10^{-4}w \\ \Rightarrow & [\text{OH}^-] & = w \approx [10^{-14.0}/2.73 \times 10^{-4}] \text{ M} = 3.66 \times 10^{-11} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 10.44 \end{array}$$

2.4.7. Cálculo de los porcentajes de error cometidos en el mejor modelo de un equilibrio.

Cálculo del porcentaje de error sobre la concentración del componente fosfato (PEPO_4).

Del balance de cantidad de sustancia del componente fosfato, se tiene:

$$0.0520 \text{ M} = [\text{PO}_4]_{\text{total}} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = \\ = (0.001727 + 0.050273 + 2.92 \times 10^{-5} + 2.14 \times 10^{-13}) \text{ M} = (0.0520 + 2.92 \times 10^{-5} + 2.14 \times 10^{-13}) \text{ M} \\ \Rightarrow \text{PEPO}_4 = (2.92 \times 10^{-5} + 2.14 \times 10^{-13}/0.0520)100 \% \approx 0.056 \%$$

Cálculo del porcentaje de error sobre la carga eléctrica (PEQ).

De la ecuación de electroneutralidad del sistema:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] \\ (0.0500 + 2.73 \times 10^{-4}) \text{ M} = (3.66 \times 10^{-11} + 0.050273 + 2(2.92 \times 10^{-5}) + 3(2.14 \times 10^{-13})) \text{ M} \\ \Rightarrow (0.050273) \text{ M} = (3.66 \times 10^{-11} + 0.050273 + 2(2.92 \times 10^{-5}) + 3(2.14 \times 10^{-13})) \text{ M} \\ \Rightarrow \text{PEQ} = (3.66 \times 10^{-11} + 5.84 \times 10^{-5} + 6.42 \times 10^{-13}/0.050273)100 \% = \\ \approx (5.84 \times 10^{-5}/0.02286)100 \% \approx 0.12 \%$$

2.4.8. Comprobación del cálculo con un modelo robusto, a partir de establecer el cálculo iterativo con un conjunto completo de equilibrios independientes.

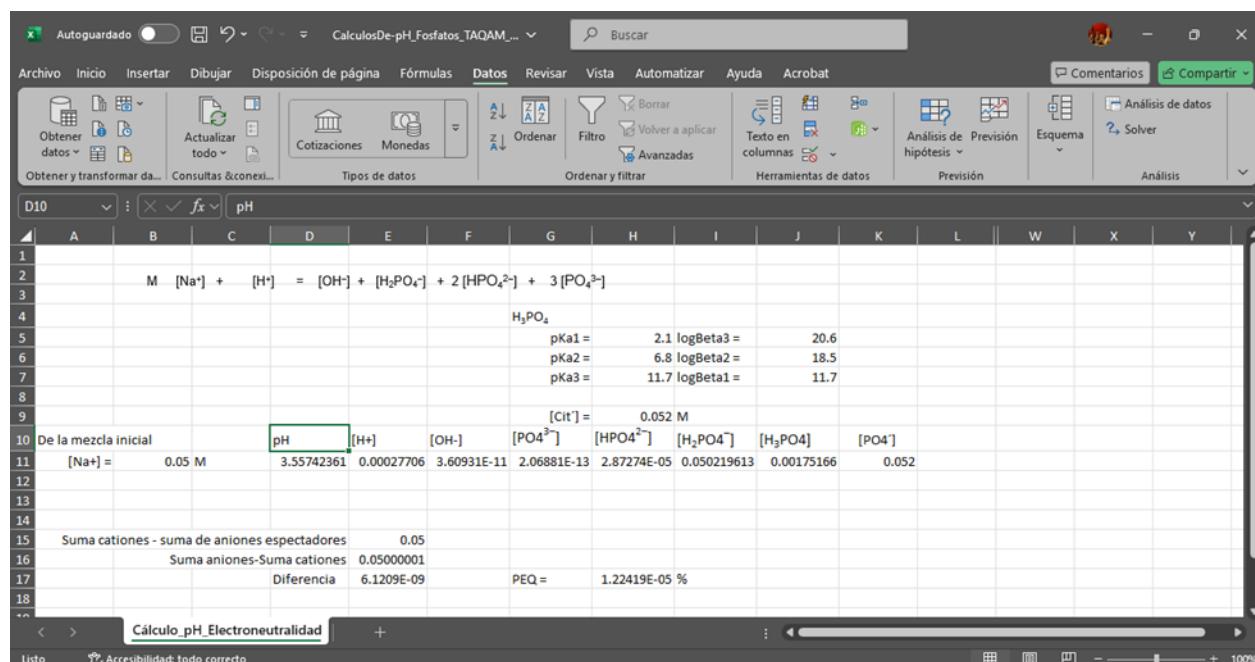


Figura 7. Hoja de cálculo que considera la ecuación (2) para iterar el valor de pH a la igualación de ambos miembros de dicha ecuación, para la mezcla de fosfatos descrita en el texto.

Nuevamente, a partir de la ecuación de electroneutralidad, las fracciones de los diagramas de distribución los fosfatos, y la constante de autorpotólisis del agua (como se explica en la referencia [1]) se llega a la ecuación (2).

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = K_w / [\text{H}^+] + (f_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + 2f_{\text{HPO}_4^{2-}} + 3f_{\text{PO}_4^{3-}})[\text{PO}_4]_{\text{total}} \quad (2)$$

Iterando con la rutina Solver, preprogramada en la hoja de cálculo de Excel (Office 365 de Microsoft[®]) se llega a la condición de equilibrio que se muestra en la Figura 7.

Como se puede apreciar en esa Figura 7, el cálculo de pH difiere solamente en menos de 1 centésima; y las concentraciones de equilibrio también difieren muy poco. Esto demuestra que, también en el caso de la mezcla de fosfatos, el mejor modelo de un equilibrio da un valor calculado con un error pequeño; aunque, por supuesto, es mucho más pequeño el error cometido con el modelo robusto.

3. Resultados y Discusión

Los ejemplos de la sección anterior muestran que la metodología propuesta (a partir del método y las herramientas desarrolladas por Gaston Charlot para la enseñanza de la Química Analítica General) es un gran auxiliar para proponer un modelo de un equilibrio que, en un alto porcentaje de casos de interés, basta para calcular condiciones de equilibrio que son cercanas a las que se obtienen con un modelo robusto (que considera un conjunto de equilibrios independientes simultáneos competo).

La metodología permite enfrentar prácticamente cualquier mezcla de sistemas polidónadores ácido-base de Brønsted, aun aquellas que no se estudian en los cursos de la licenciatura pero que pueden aparecer en la vida profesional del químico.

3.1. Comentarios acerca de las mezclas de interacción

Desde el punto de vista didáctico, en los cursos de Química Analítica en que se utiliza el método de Charlot se comienza por el estudio de este tipo de mezclas, porque es en las mezclas de interacción que se selecciona el mejor modelo de un equilibrio. Esta tarea es grandemente facilitada si se utiliza para ello la escala de predicción de reacciones del convenio de Charlot. Resulta muy interesante el hecho de que, en muchos casos de interés, el modelo de un equilibrio funciona, como si fuera el único equilibrio presente en el sistema.

Cuando se ha seleccionado correctamente el equilibrio representativo, las concentraciones de las especies que no aparecen en el mejor modelo de un equilibrio deberían ser mucho menores que las de las especies mayoritarias. Su cálculo permite verificar si esto es cierto, porque si no es así puede deberse a que se ha considerado (para el cálculo de las especies mayoritarias) un equilibrio que no es el representativo, o porque no basta el mejor modelo de un equilibrio para determinar la condición de equilibrio termodinámico.

El cálculo de todas las especies presentes en el sistema, al llegar a la condición de equilibrio, implica utilizar un conjunto completo de equilibrios independientes.

Por otra parte, la metodología propuesta permite analizar la autoconsistencia del modelo, y evaluar qué tan bueno es el cálculo, por medio de los errores cometidos con el mejor modelo de un equilibrio.

3.2. Comentarios acerca de las mezclas de reacción

El modelo utilizado en el método de Charlot es termodinámico, lo que permite que el algoritmo de transformar una mezcla de reacción en su mezcla de interacción equivalente (esto es, con el mismo estado de equilibrio termodinámico) funcione, porque para el estado de equilibrio no importa el camino recorrido para llegar a él.

Por otra parte, la metodología propuesta permite saber si después de la primera reacción considerada se puede buscar el equilibrio representativo, o si todavía hay más reacciones a considerar antes de eso. Esto se debe a que, al construir escalas de predicción de reacciones específicas para el sistema (después de cada reacción), no deja lugar a duda si la mezcla ya se puede considerar como de interacción.

Otra cosa que esta metodología combate es la idea preconcebida (casi siempre implícita y muchas veces errónea) que la reacción que se está considerando en el sistema es la única presente y que, por lo tanto, el cálculo de equilibrio se puede hacer con la constante de equilibrio de esa reacción.

El ejemplo de mezcla de reacción presentado muestra que hay más de una reacción que debe ser considerada para poder llegar a la mezcla de interacción equivalente, a partir de la cual se puede encontrar el equilibrio representativo. También muestra que, en este caso, el equilibrio representativo no es el inverso de ninguna de las dos reacciones.

3.3. Comentarios acerca del modelo robusto para el cálculo de las concentraciones de equilibrio en el sistema

En este caso se mostró, tanto para la mezcla de interacción como para la mezcla de reacción, que el modelo robusto (propuesto a partir de la ecuación de electroneutralidad parametrizada en la concentración de iones hidronio) permite determinar la condición de equilibrio con un método numérico. Y en los dos casos mostrados, como en muchos otros, el mejor modelo de un equilibrio da prácticamente los mismos resultados que el modelo robusto (que usa un conjunto completo de equilibrios independientes simultáneos).

Cuando el modelo de un equilibrio no basta para calcular el estado de equilibrio del sistema con poco error, es necesario proponer un modelo más complicado, con dos o más equilibrios independientes. Y puede usarse también el modelo robusto. Sin embargo, este último paso no se introdujo como parte de la metodología propuesta. En primer lugar, porque, si los errores calculados son pequeños entonces no es necesario utilizar el modelo robusto. En segundo lugar, porque si los alumnos se aficionan a ese cálculo pueden dejar de aprender la química necesaria para utilizar el mejor modelo de un equilibrio.

4. Conclusiones

La metodología de siete pasos propuesta en este trabajo permite hacer un primer cálculo de la condición de equilibrio del sistema, aplicando la escala de predicción de reacciones de Charlot para proponer el equilibrio representativo y el cálculo de la concentración de equilibrio de todas las especies en el sistema, lo que permite calcular los errores cometidos con este modelo y, en su caso, utilizar un modelo más robusto.

Con esto se pueden analizar mezclas más complejas que las que normalmente se proponen en los cursos y libros de texto de Química Analítica, mezclas que pueden estar presentes en el trabajo profesional cotidiano de muchos químicos.

Esperamos que este trabajo permita introducir la metodología en la enseñanza de la Química Analítica en muchas instituciones de educación superior en nuestro país y en los países de habla hispana.

5. Referencias

- [1] A. Rojas-Hernández, J. Martínez-Guerra, M. T. Ramírez-Silva. CIEQ-IED-10, Cálculos de pH en mezclas de sistemas poliácidos y polibásicos y algoritmo de cálculo robusto con un conjunto completo de equilibrios independientes, Memorias del 2do. Congreso Internacional de Educación Química – en línea, Sociedad Química de México, 219-224 (2021).
<https://sqm.org.mx/wp-content/uploads/2025/02/2oCIEQ-Memorias.pdf>. Consultado el 1 de octubre de 2025.
- [2] A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez, I. González, J. G. Ibanez. Predominance-Zone Diagrams in Solution Chemistry. J. Chem. Ed. **72**, 1099-1105 (1995).
- [3] W. R. Smith, R. V. Missen, Análisis del equilibrio en reacciones químicas: teoría y algoritmos, Limusa, México (1987).
- [4] D. Z. Alonso Rojas, R. Guerra Flores. Curvas Teóricas de Valoración de Piperazina, Citrato de Piperazina y Citrato de Oxolamina en Solución Acuosa Mediante un Método Robusto de Cálculo para Ajustar las Curvas Experimentales y Estudio de la Piperazina y Citrato de Oxolamina en Ácido Acético Glacial. Informe Final del Proyecto Terminal. Licenciatura en Química. UAM-Iztapalapa. 2023. Pág. 30.
<http://tesiuami.itz.uam.mx/uam/aspuam/presentatesis.php?recno=31001&docs=UAMII31001.pdf>
Consultado en octubre de 2025.
- [5] N. Rodríguez-Laguna, A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez-Silva. Estudio y comportamiento de la capacidad *buffer* de mezclas de especies de un mismo sistema polidonor de protones. Educ. Quím. 25, 210-222 (2014).

Variación estacional de material particulado PM_{2.5} y su contenido de sodio en la zona urbana de Saltillo, Coahuila: evidencia para la vigilancia de la contaminación del aire y la protección a la salud

Mara Sarahí Florencio Martínez^{a,d}, Edith Madaí Colunga Urbina^d, Julio Rivera Haro^b, Carlos Mario Morales Bautista^c, Iliana Margarita de la Garza Rodríguez^{d*}

^a Programa de Doctorado en Ciencias, Programa Internacional de Doctorado, Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), Madrid, 28015, España.

^b Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Unidad Monterrey (CIMAV), Parque de Investigación e Innovación Tecnológica, Apodaca, Nuevo León, 66628, México.

^c Cuerpo Académico Química Aplicada a la Gestión Ambiental. División Académica de Ciencias Básicas. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Carretera Cunduacán-Jalpa km 1 Col. La Esmeralda. 86690 Cunduacán, Tabasco, México.

^d Laboratorio de Química Analítica Ambiental, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Saltillo, Coahuila, 25280, México. 8444159534; Ext 112, lianagarza@uadec.edu.mx*

Resumen

Evaluar la variación estacional de las concentraciones de PM_{2.5} y su contenido de sodio en Saltillo, Coahuila, con el fin de generar evidencia que fortalezca la vigilancia de la contaminación del aire y la prevención de riesgos en la salud. Se recolectaron muestras de PM_{2.5} durante las cuatro estaciones del año utilizando un muestreador de bajo volumen (MiniVol, 5L/min) y membranas de nailon para análisis gravimétrico. La masa total se determinó por gravimetría y el contenido de sodio mediante espectrofotometría de absorción atómica. Las concentraciones de PM_{2.5} fueron más elevadas en invierno y otoño (107-216 µg/m³) y menores en primavera y verano (24-104 µg/m³), superando los límites establecidos por la Normatividad Mexicana (41 µg/m³) y de la Organización Mundial de la Salud (15 µg/m³). El contenido de sodio también mostró un comportamiento estacional: alcanzo los valores más altos en invierno (9.18-36.32 µg/m³), valores intermedios en otoño (6.61-12.16 µg/m³) y los niveles más bajos en primavera y verano (1.72 a 13.77 µg/m³). Las diferencias estacionales tanto en las concentraciones de PM_{2.5} como en su contenido de sodio reflejan la influencia de las condiciones meteorológicas y de las fuentes locales de emisión, lo que evidencia la necesidad de fortalecer las estrategias de monitoreo y control para proteger la salud de la población.

Palabras clave. *Material Particulado, Contaminación del Aire, Sodio, Salud Ambiental*

Abstract

To evaluate the seasonal variation of PM_{2.5} concentrations and sodium content in Saltillo, Coahuila, to generate evidence to strengthen air pollution surveillance and health risk prevention. PM_{2.5} samples were collected during the four seasons of the year using a low volume sampler (MiniVol, 5 L/min) and nylon membranes for gravimetric analysis. Total mass was determined by gravimetry and sodium content by atomic absorption spectrophotometry. PM_{2.5} concentrations were highest in winter and autumn (107-216 µg/m³) and lower in spring and summer (24-104 µg/m³), exceeding the limits established by the Mexican Standard (41 µg/m³) and the World Health Organization (15 µg/m³). Sodium content also showed seasonal behavior: it reached the highest values in winter (9.18-36.32 µg/m³), intermediate values in autumn (6.61-12.16 µg/m³) and the lowest levels in spring and summer (1.72 to 13.77 µg/m³). Seasonal differences in both PM_{2.5} concentrations and sodium content reflect the influence of meteorological conditions and local emission sources, which highlights the need to strengthen monitoring and control strategies to protect the health of the population.

Keywords. *Particulate Matter, Air Pollution, Sodium, Environmental Health.*

1. Introducción

La Organización Mundial de la Salud (OMS) define a la contaminación del aire como la presencia de agentes químicos, físicos o biológicos que alteren las características naturales de la atmósfera [1]. Esta contaminación se asocia principalmente a emisiones derivadas del crecimiento poblacional, al desarrollo industrial y al uso de combustibles fósiles, y se relaciona con efectos adversos en los ecosistemas y la salud humana, tanto por exposiciones agudas como crónicas [2,3]. Las condiciones meteorológicas como la temperatura, la precipitación, la humedad, la velocidad y dirección del viento influyen en la formación, el transporte y la dispersión de los contaminantes [4]. Entre los contaminantes criterio, el material particulado PM_{2.5} es especialmente preocupante debido a su capacidad para transportar sustancias tóxicas y por su impacto en la salud, al incrementar la morbilidad y la mortalidad en la población [5,6]. El material particulado PM_{2.5} (partículas $\leq 2.5 \mu\text{m}$) se compone de partículas sólidas y líquidas que varían en morfología y composición química, la cual incluye carbón elemental, sales inorgánicas, compuestos orgánicos, metales traza y agua [7-9]. Su origen puede ser primario (partículas provenientes de las fuentes de emisión) o secundario (formación en la atmósfera por reacciones químicas y fotoquímicas), su tamaño y tiempo de residencia en la atmósfera permiten su transporte a largas distancias. Los metales constituyen entre el 5 y 25% de la masa de las partículas PM_{2.5}, pero su toxicidad y capacidad de bioacumulación incrementan los riesgos para la salud [10-12]. Una vez inhaladas, las partículas pueden penetrar en los alveolos pulmonares, pasar al torrente sanguíneo y distribuirse por el organismo, mientras que los metales asociados interactúan con proteínas y enzimas, generando efectos adversos en sistemas como el nervioso, cardiovascular y urinario, e incluso favoreciendo procesos carcinogénicos [13,14]. El sodio, aunque esencial en pequeñas cantidades, puede resultar nocivo en concentraciones elevadas. Sus emisiones provienen de procesos industriales (automotriz, alimentario, vidrio, cerámica, etc.) y es liberado al aire como partículas (polvos de sales de sodio) o vapores. La inhalación o ingestión de sodio en exceso puede afectar principalmente al sistema cardiovascular y urinario, además de contribuir al consumo diario de sodio, lo que puede influir negativamente en la presión arterial [15,16]. La zona metropolitana de Saltillo (ZMS) ha experimentado en la última década un notable crecimiento industrial y poblacional, concentrando más de 25 parques industriales desde el 2017. Este contexto incrementa el potencial de emisiones de PM_{2.5} y metales asociados. La caracterización química del PM_{2.5} permite identificar fuentes de emisión, variaciones estacionales y períodos de mayor riesgo para la población [17]. El objetivo del presente estudio es evaluar la variación estacional de las concentraciones de PM_{2.5} y su contenido de sodio en la zona metropolitana de Saltillo, Coahuila, para generar evidencia que oriente la vigilancia de la contaminación del aire y la prevención de riesgos en la salud.

2. Experimental

2.1 Punto de muestreo

La zona Metropolitana de Saltillo (ZMS), conformada por las ciudades de Arteaga y Ramos Arizpe, se localizan al sureste del estado de Coahuila de Zaragoza (Figura 1). Cubre una superficie aproximada de 14,000 Km², con una población de 1,031,779 de habitantes, densidad de 192.8 hab/Km² y un parque vehicular de 437,450 vehículos en circulación [18]. La ZMS está delimitada al sur por la Sierra Madre Oriental, con orografía dominada por la Sierra de Zapalinamé

y al oeste por las Sierras Asta y Palma Gorda. La Altitud varía entre 400 a 2020 m.s.n.m. [19]. Una de las características más importantes es la dirección del viento en esta zona, ya que el viento predominante proviene del norte, arrastrando con él las emisiones provenientes de los parques industriales ubicados en el noreste de la ZMS [20]. El punto de muestreo se ubicó a una altitud de 1600 m (25° 26' 31" N, 100° 59' 28" O) sobre la azotea de la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la Universidad Autónoma de Coahuila (UAdEc), donde no se presentan barreras naturales o artificiales que impidan la captación del material particulado, frente al edificio se encuentra una vialidad de alto flujo vehicular. En un radio de 2.4 km se encuentran industrias manufactureras de motores de gasolina, autopartes plásticas y metálicas, accesorios automotrices, artículos cerámicos, alimentarias, de vidrio y farmacéuticas. De acuerdo con el Directorio Estadístico Nacional de Unidades Económicas, en la ZMS existen 227 industrias (Figura 1) con más de 100 trabajadores; 41.4% corresponde a la fabricación de autopartes, equipo de transporte y aeroespacial, y 13.2% a la industria del plástico y hule. El resto pertenece a sectores metálicos, alimentarios, papel, química, cementera y textil.

2.2 Recolección de material particulado

Las muestras de PM_{2.5} se recolectaron en períodos de 48 h durante las cuatro estaciones del año 2023: invierno (del 20 de febrero al 10 de marzo), primavera (del 22 de mayo al 9 de junio), verano (del 21 de agosto al 8 de septiembre) y otoño (del 20 de noviembre al 10 de diciembre). Se obtuvieron 40 membranas de las cuales 37 fueron válidas. El muestreo se realizó con un equipo MiniVol (Airmetrics) operando a un flujo constante de 5 L/min, utilizando membranas de nailon de 47 mm de diámetro y porosidad de 0.2 µm (Whatman). El equipo se instaló sobre una estructura metálica a 1.5 m por encima del nivel del techo. Fue calibrado al inicio del estudio y el flujo se verificó cada 24 horas y después de cada cambio de membrana.

2.3 Datos meteorológicos

Se midieron las variables de presión barométrica (hPa), dirección del viento y velocidad del viento (Km/h), temperatura (°C) y humedad (%) que se obtuvieron de la estación meteorológica (Davis, Vantage Pro2) ubicada en la FCQ de la UAdEc.

2.4 Análisis Gravimétrico

Previo a realizar el análisis gravimétrico cada membrana utilizada se colocó en una caja Petri de acrílico para su acondicionamiento donde se mantuvieron durante siete días a condiciones de laboratorio para tener un peso constante y se llevaron a pesar a la microbalanza electrónica (Mettler Toledo XS205 Dual Range, resolución de 0.01 mg) bajo condiciones controladas de temperatura y humedad. Despues se utilizaron las membranas ya acondicionadas y pesadas en las campañas de muestreo de cada estación del año. Una vez que se recolectó el material particulado se volvieron a realizar el acondicionamiento previo a su pesada. La concentración de PM_{2.5} se determinó pesando las membranas en la microbalanza electrónica. Ya con los pesos de cada membrana del antes y después de la recolección se utilizó la siguiente ecuación para calcular los µg de PM_{2.5} por cada m³

$$\mu\text{g}/\text{m}^3 = \frac{\text{diferencia de peso}}{\text{volumen total de aire}} * 1000$$

donde la diferencia de peso se calculó en mg, el volumen total de aire muestreado se convirtió a m^3 y el 1000 es un factor para convertir a μg .

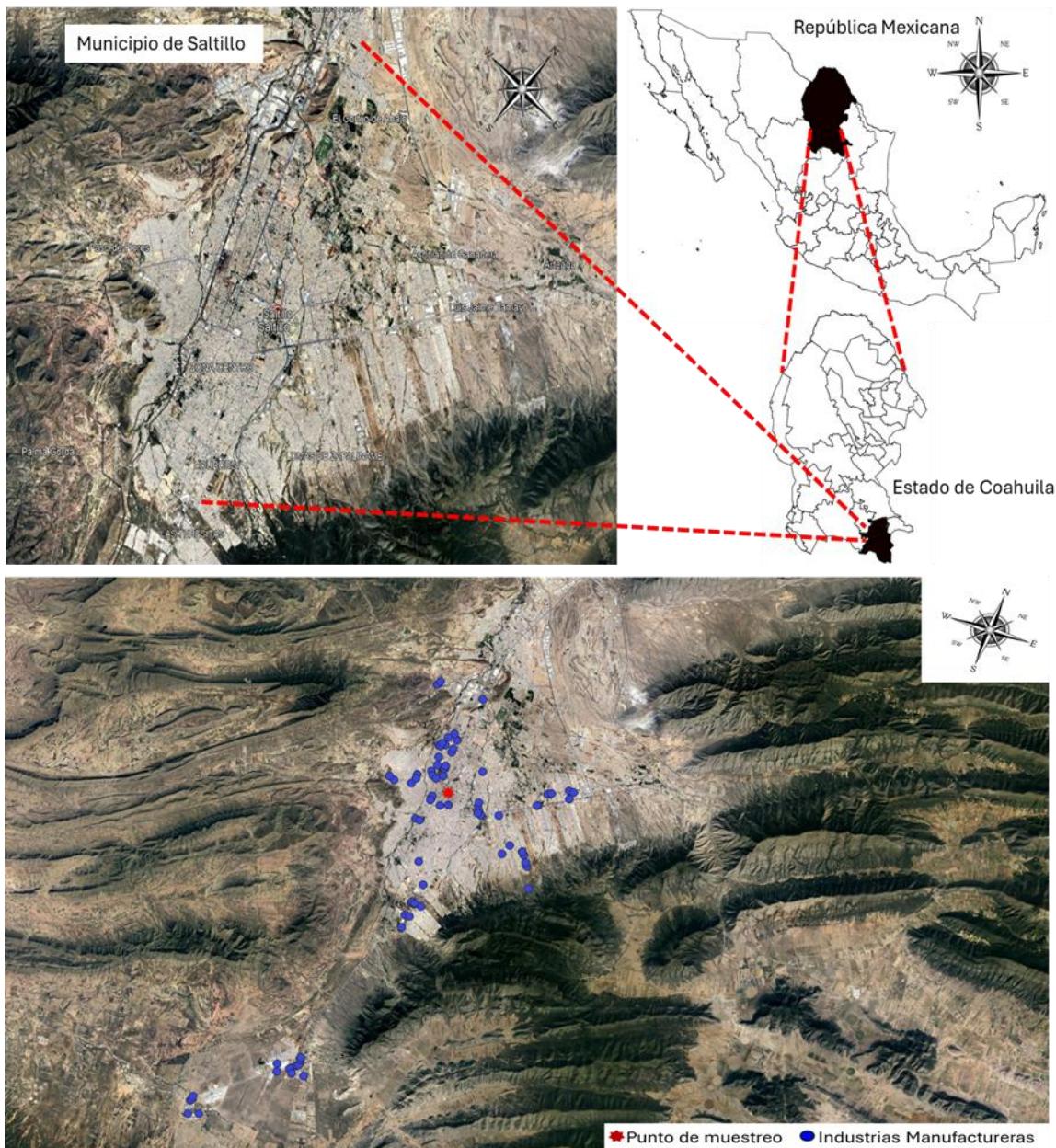


Figura 1. Mapa del punto de muestreo e industrias manufactureras en la ZMS.

2.5 Análisis Químico

Previamente se realizó la digestión de las membranas, se colocaron en vasos de precipitado de 100 mL con 5 mL de una mezcla HNO₃:HCl (1:1), se cubrieron los vasos con un vidrio de reloj y se llevaron a la parrilla de calentamiento a reflujo durante 30 minutos. Posteriormente, se filtraron con papel Whatman #40 y se aforo a 25 mL con agua desionizada. La concentración de sodio se determinó mediante espectrofotometría de absorción atómica con flama (EAAF), (modelo AA240FS de Varian). La curva de calibración se elaboró a partir de un estándar certificado de 1000 mg/L (Spectrum), utilizando cinco estándares en el intervalo de 0.4 a 1.2 mg/L. En la tabla 1, se presentan los parámetros instrumentales que se utilizaron en el EAAF.

Tabla 1. Parámetros instrumentales utilizados en el EAAF.

Metal	Tipo de llama	Flujos (L/min)	Longitud de onda (nm)	Anchura de rendija (nm)	Corriente de lámpara (mA)	LD (mg/L)
Na	Aire/C ₂ H ₂	13.88/2.29	589.0	0.5	5	0.0003

3. Resultados y Discusión

3.1 Concentración de material particulado PM_{2.5}

En la Figura 2 se presentan las concentraciones de PM_{2.5} recolectadas, estas se presentan separadas de acuerdo con la estación del año que se muestrearon.

Las concentraciones más altas se registraron en invierno alcanzando concentraciones superiores a los 200 µg/m³ durante el mes de febrero y durante marzo superiores a 100 µg/m³, seguidas del otoño con concentraciones por arriba de los 119 µg/m³ observando un aumento durante el periodo de noviembre-diciembre, mientras que en primavera y verano fueron significativamente menores alcanzando concentraciones superiores a 30 y 24 µg/m³ respectivamente y presentando poca variabilidad en las concentraciones de PM_{2.5} (Figura 2). En el 67% de los periodos muestreados las concentraciones excedieron el límite máximo permisible de la Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-2021 (41 µg/m³) y en el 100% de los casos sobrepasaron las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud (15 µg/m³).

3.2 Condiciones Meteorológicas

La dirección y velocidad del viento presentaron variaciones estacionales (Figura 3). En invierno la dirección predominante fue del N al NNW con velocidades desde 0 hasta 60 km/h, mientras que en primavera las direcciones predominantes fueron de N a ESE con velocidades desde 0 hasta ≤50 km/h. Durante el verano los vientos predominantes fueron de N a NW con velocidades desde 0 hasta ≤40 km/h y en el otoño las direcciones de viento predominantes fueron de N a WNW con velocidades desde 0 hasta ≤50 km/h. En todas las estaciones del año se observó que las velocidades del viento que más predominaron fueron desde 0 hasta 5 km/h.

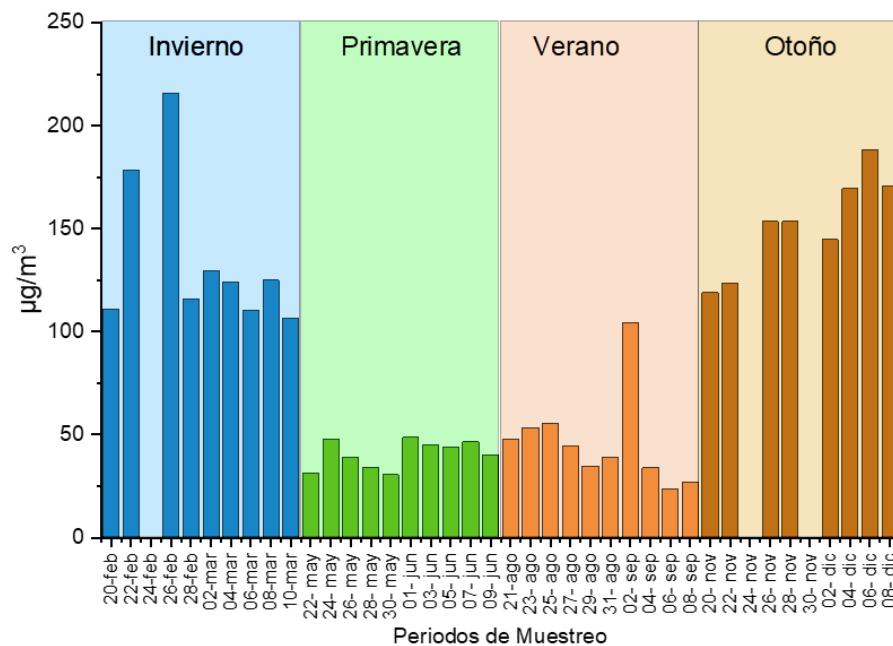


Figura 2. Concentración de material particulado PM_{2.5} durante las estaciones del año.

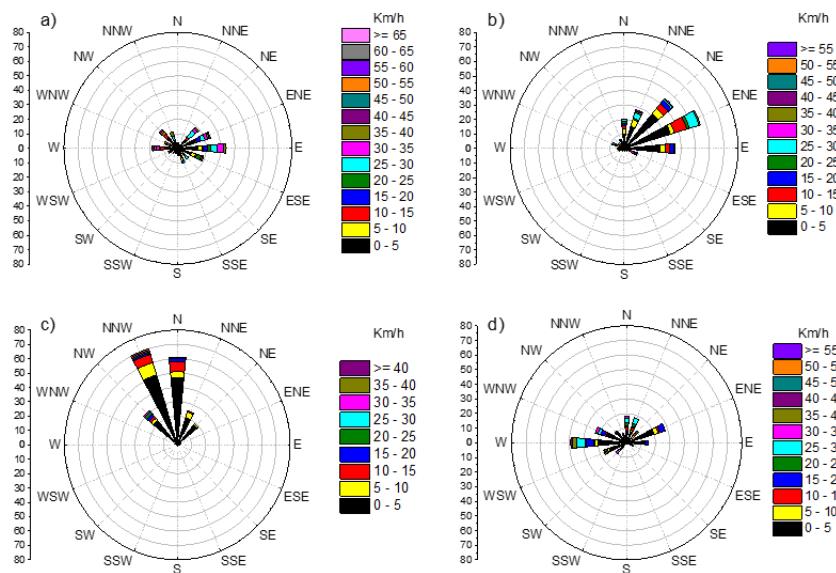


Figura 3. Dirección y velocidad del viento de: a) invierno, b) primavera, c) verano y d) otoño.

Las temperaturas durante el invierno oscilaron entre los 19°C a 25°C, junto con una humedad variable con valores entre 14 a 64%, en primavera la temperatura se ve en aumento oscilando entre 21°C a 27°C junto con la humedad que se encuentra en un rango de 47 a 72% y con períodos de precipitación durante el mes de mayo presentándose de 0.25 a 1.46 mm de precipitación, durante el verano se observaron altas temperaturas que van desde 21°C a 27°C y baja humedad con valores entre 43 a 67%, pero se presentaron períodos de lluvia durante el mes de agosto 1.40 mm y en septiembre 2.79 mm de precipitación y en el otoño se presentaron las temperaturas más bajas que oscilan entre los 9°C a los 20°C, con los porcentajes de humedad más altas que van desde el 44 al 91%, presentando durante noviembre tres períodos con precipitación entre 0.25 a 0.53 mm de lluvia, mientras que en diciembre se presentó un periodo de 0.25mm. Por último, la presión barométrica en invierno y otoño se presentó ligeramente más alta y con menor variabilidad, registrándose valores típicos entre 1000 y 1019 hPa, mientras que en primavera y verano se observaron períodos con presiones algo más bajas, en el rango de 1002 a 1009 hPa, particularmente asociados con episodios de precipitación (ver Figura 4). Este patrón estacional se puede relacionar a la temperatura y densidad del aire, ya que en épocas frías el aire se vuelve más denso y en épocas calientes el aire es más ligero [21].

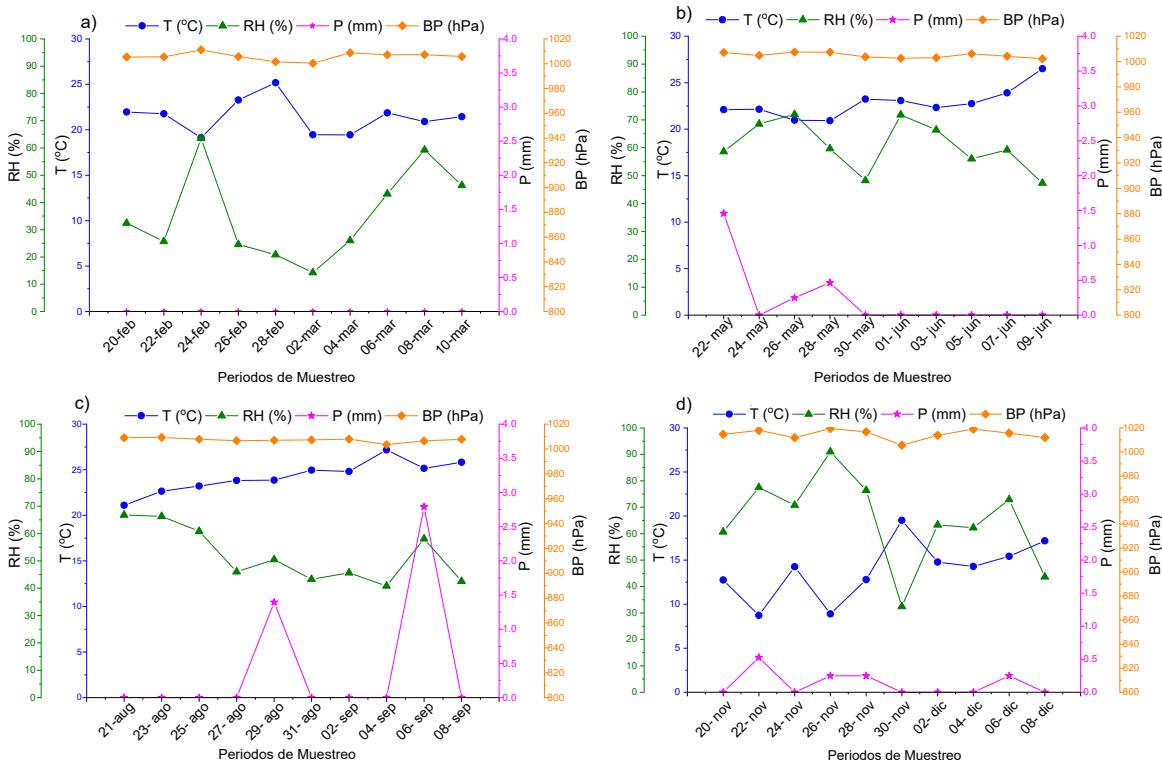


Figura 4. Promedio de cada periodo para la temperatura, humedad, precipitación y presión barométrica, durante: a) invierno, b) primavera, c) verano y d) otoño.

3.3 Concentración de sodio en las PM_{2.5}

El sodio en PM_{2.5} presento variaciones estacionales (Figura 5). Las concentraciones más altas se registraron en invierno las cuales oscilaron entre 9.18 a 36.02 µg/m³, seguidas del otoño entre 6.61 y 12.16 µg/m³, mientras que durante la primavera y verano se presentaron concentraciones inferiores oscilando entre 1.72 y 13.77 µg/m³ a 2.97 y 11.98 µg/m³ respectivamente.

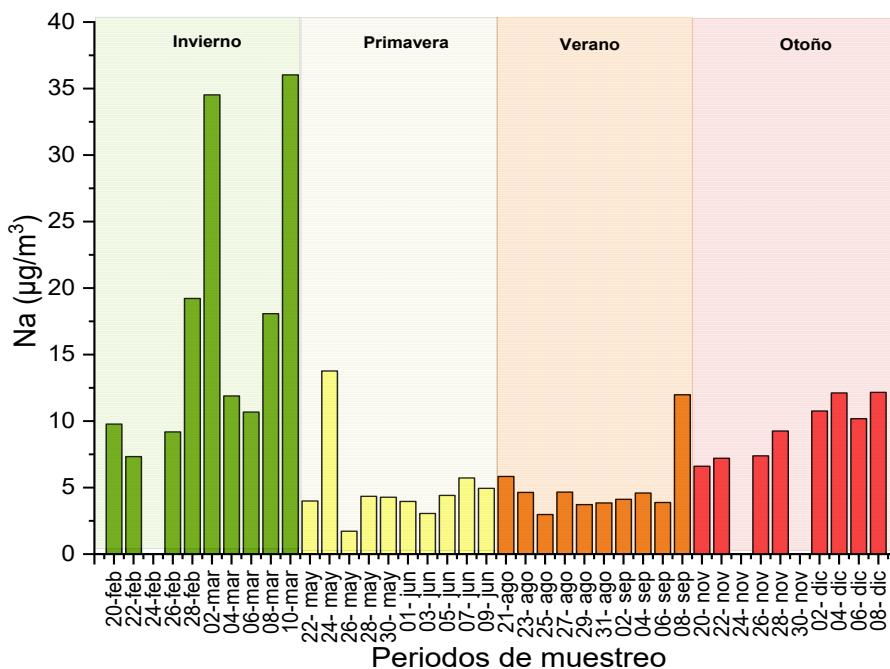


Figura 5. Concentración de sodio presente en las PM_{2.5}.

En la Zona Metropolitana de Saltillo existe únicamente una estación automática de monitoreo y sensores de bajo costo que miden la concentración de PM_{2.5}. No obstante, el presente estudio evidencio valores superiores a los datos oficiales de la estación automática del municipio (flujo de 16.5 L/min) principalmente durante el invierno y otoño (Figura 6), cuando las condiciones meteorológicas favorecen la acumulación de contaminantes en la atmósfera. Estos resultados coinciden con estudios previos que documentan como la estabilidad atmosférica e inversión térmica limitan la dispersión vertical de contaminantes y propician concentraciones elevadas de partículas PM_{2.5} durante estaciones frías, debido a la topografía de la ciudad rodeada de montañas los cual favorece el estancamiento atmosférico.

Las concentraciones de PM_{2.5} registradas durante el 2023 alcanzaron niveles críticos que superaron los valores recomendados por la OMS y a la NOM-025-SSA1-2021. Estos hallazgos reflejan un riesgo crónico para la salud de la población, dada la evidencia epidemiológica que

vincula la exposición a PM_{2.5} con incrementos en la mortalidad y morbilidad por enfermedades cardiovasculares y respiratorias [22].

Si bien la mayoría de los reportes oficiales se han centrado en la determinación gravimétrica de PM_{2.5}, este trabajo aporta evidencia sobre su concentración química, en particular la presencia de sodio. Se identificaron concentraciones más altas en invierno y en otoño, lo que sugiere una relación con las condiciones atmosféricas que limitan la dispersión y con la escasa precipitación durante estas estaciones, lo cual redujo los procesos de remoción.

La presencia de sodio en las PM_{2.5} se puede asociar a diversas actividades industriales presentes en la ZMS, entre ellas la fundición en la industria automotriz [23,24], la refinación de metales, la producción de cemento [25], así como la manufactura de vidrio, cerámica, detergentes y síntesis de fármacos [26,27]. Estas fuentes contribuyen no solo a la presencia de sodio, sino al deterioro general de la calidad del aire de la región.

Aunque el sodio es un elemento esencial, su inhalación en forma de partículas emite riesgos, dado que puede ingresar al torrente sanguíneo y contribuir al desarrollo de hipertensión (ingesta diaria de 1500 mg), enfermedades cardiovasculares, renales y óseas [28,29]. De este modo, los resultados refuerzan la necesidad de que las evaluaciones de calidad del aire en México incluyan análisis de composición química de PM_{2.5}, lo que permitiría identificar las fuentes predominantes y valorar con mayor precisión los riesgos asociados para la población expuesta.

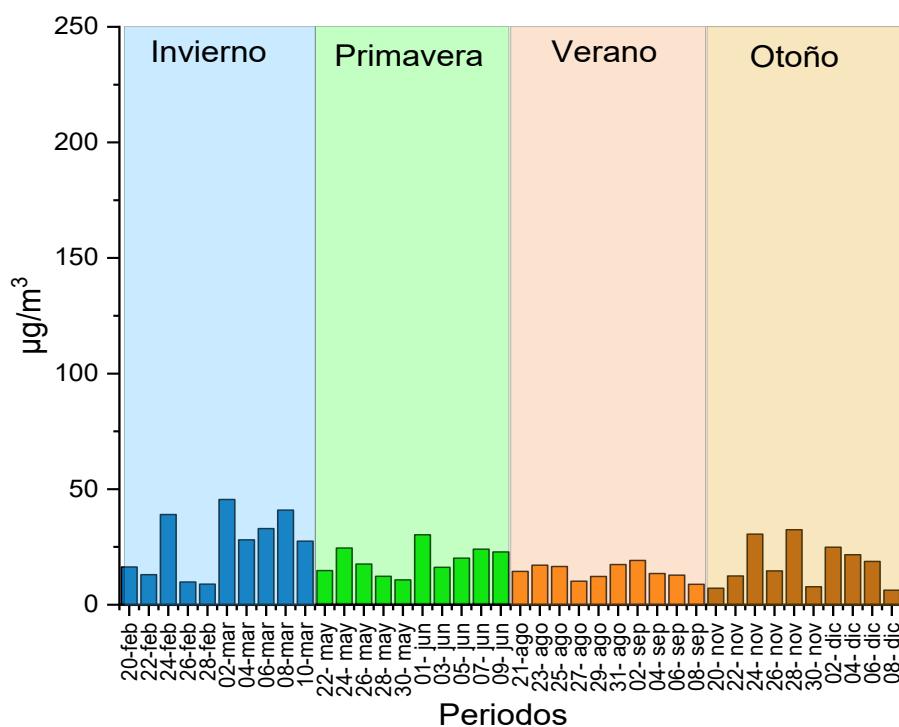


Figura 6. Concentración de material particulado PM_{2.5} reportada por la estación automática del municipio.

4. Conclusiones

La calidad del aire en la ZMS ha sido objeto de estudio debido a las condiciones geográficas que favorecen la acumulación de contaminantes, así como al crecimiento industrial observando en los últimos años. En este contexto, la contaminación por PM_{2.5} representa un problema ambiental y de salud, ya que en este estudio se observó un incremento en las concentraciones durante las estaciones de invierno y otoño. Esto se relaciona con las condiciones meteorológicas y la topografía de la región, que propician una menor dispersión, mayor acumulación y una exposición más prolongada a este contaminante.

Las concentraciones registradas durante la campaña superaron los límites permisibles establecidos por la normatividad mexicana y las directrices de la OMS, lo que evidencia la necesidad de fortalecer e implementar regulaciones que controlen las emisiones de PM_{2.5}.

El análisis químico mostró la presencia de sodio en concentraciones elevadas durante el invierno, lo que sugiere un posible origen de fuentes antropogénicas o la influencia de procesos atmosféricos estacionales. Estos hallazgos subrayan la importancia de fortalecer la vigilancia ambiental, incorporando la caracterización química de contaminantes atmosféricos. Asimismo, se recomienda implementar estrategias de mitigación enfocadas en la reducción de emisiones industriales y vehiculares, además de acciones preventivas dirigidas a proteger a las poblaciones vulnerables, con el fin de disminuir los impactos en la salud asociados a la exposición a PM_{2.5} en la ciudad.

5. Agradecimientos

A los responsables del Laboratorio de Química Analítica Ambiental de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila por proporcionar todos los insumos utilizados en este trabajo. Al M.C. Julio Rivera Haro por el apoyo brindado para realizar el estudio gravimétrico en las instalaciones del Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Unidad Monterrey.

6. Referencias

- [1] WHO. *Air pollution*. (2025). <https://www.who.int/health-topics/air-pollution>
- [2] A. A. Almetwally, M. Bin-Jumah, A. A. Allam. Ambient air pollution and its influence on human health and welfare: An overview. *Environmental Science and Pollution Research*, **27** [20], 24815-24830 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09042-2>
- [3] R. D. Arias-Pérez, N. A. Taborda, D. M. Gómez, J. F. Narváez, J. Porras, J. C. Hernández. Inflammatory effects of particulate matter air pollution. *Environmental Science and Pollution Research*, **27** [34], 42390-42404 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10574-w>
- [4] M. A. Correa, S. A. Franco, L. M. Gómez, D. Aguiar, H. A. Colorado. Characterization Methods of Ions and Metals in Particulate Matter Pollutants on PM2.5 and PM10 Samples from Several Emission Sources. *Sustainability*, **15** [5], 4402 (2023). <https://doi.org/10.3390/su15054402>

- [5] S. Achilleos, M.-A. Kioumourtzoglou, C.-D. Wu, J. D. Schwartz, P. Koutrakis, S. I. Papapetrou. Acute effects of fine particulate matter constituents on mortality: A systematic review and meta-regression analysis. *Environment International*, **109**, 89-100 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.09.010>
- [6] H. R. Bae, M. Chandy, J. Aguilera, E. M. Smith, K. C. Nadeau, J. C. Wu, D. T. Paik. Adverse effects of air pollution-derived fine particulate matter on cardiovascular homeostasis and disease. *Trends in Cardiovascular Medicine*, **32** [8], 487-498 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.tcm.2021.09.010>
- [7] M. Ogrizek, A. Kroflič, M. Šala. Critical review on the development of analytical techniques for the elemental analysis of airborne particulate matter. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, **33**, 155 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.teac.2022.e00155>
- [8] J.-W. Shin, H.-S. Lee, J.-I. Na, C.-H. Huh, K.-C. Park, H.-R. Choi. Resveratrol Inhibits Particulate Matter-Induced Inflammatory Responses in Human Keratinocytes. *International Journal of Molecular Sciences*, **21**[10], 34-46 (2020). <https://doi.org/10.3390/ijms21103446>
- [9] Sówka, Chlebowska-Styś, Pachurka, Rogula-Kozłowska, & Mathews. (2019). Analysis of Particulate Matter Concentration Variability and Origin in Selected Urban Areas in Poland. *Sustainability*, **11**(20), 5735. <https://doi.org/10.3390/su11205735>
- [10] S. Feng, D. Gao, F. Liao, F. Zhou, X. Wang. The health effects of ambient PM2.5 and potential mechanisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **128**, 67-74 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.01.030>
- [11] F. Li, J. Yan, Y. Wei, J. Zeng, X. Wang, X. Chen, C. Zhang, W. Li, M. Chen, G. Lü. PM2.5-bound heavy metals from the major cities in China: Spatiotemporal distribution, fuzzy exposure assessment and health risk management. *Journal of Cleaner Production*, **286**, 924-967 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124967>
- [12] N. Singh, A. Singh, T. Banerjee, A. Chakraborty, K. Deboudt, M. Mohan. Source specific health risks of size-segregated particulate bound metals in an urban environment over northern India. *Atmospheric Environment*, **314**, 120091 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.120091>
- [13] S. Chifflet, L. Guyomarc'h, P. Dominutti, L.-E. Heimbürger-Boavida, B. Angeletti, P. Louvat, J.-L. Jaffrezo, C. T. Vu, G. Uzu, X. Mari. Seasonal variations of metals and metalloids in atmospheric particulate matter (PM2.5) in the urban megacity Hanoi. *Atmospheric Pollution Research*, **15** [1], 101961 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.apr.2023.101961>
- [14] Z. Lin, X. Fan, G. Chen, Y. Hong, M. Li, L. Xu, B. Hu, C. Yang, Y. Chen, Z. Shao, J. Chen. Sources appointment and health risks of PM2.5-bound trace elements in a coastal city of southeastern China. *Journal of Environmental Sciences*, **138**, 561-571 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.03.009>
- [15] S. Dsoke, N. Sabi. Chemistry and Electrochemistry | Sodium. En *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* 838-851 (2025). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-96022-9.00084-0>
- [16] W. B. Farquhar, D. G. Edwards, C. T. Jurkowitz, W. S. Weintraub. Dietary Sodium and Health. *Journal of the American College of Cardiology*, **65** [10], 1042-1050 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jacc.2014.12.039>
- [17] Dirección General de Desarrollo Económico de Saltillo. *Guía de Parques Industriales*. (2017).

- [18] INEGI. *Banco de indicadores*. (2025). <https://www.inegi.org.mx/app/indicadores/>
- [19] Dirección de Desarrollo Urbano del municipio. *Plan Municipal de Desarrollo Urbano Saltillo 2019-2021*. (2019).
- [20] IMPLAN. Guia de Lineamientos de diseño para espacios publicos en Saltillo. (2021).
- [21] A. Pico Gallego. Contaminacion Atmosferica. Madrid, España. (2012).
- [22] M. Alwadei, D. Srivastava, M. S. Alam, Z. Shi, W. J. Bloss. Chemical characteristics and source apportionment of particulate matter (PM2.5) in Dammam, Saudi Arabia: Impact of dust storms. *Atmospheric Environment*: 14, 100-164 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2022.100164>
- [23] Barona López, G. Guilcamaigua Padilla, J. Albarracín Álvarez, M. Velasteguí López, E. Arenas de moldeo aglomeradas con resinas: orgánicas sintéticas, inorgánicas y orgánicas naturales biopolímeros, aplicadas en la industria automotriz. *Ciencia Digital*, 2 [3], 619-641. (2018). <https://doi.org/10.33262/cienciadigital.v2i3.178>
- [24] A., Dańko, R., Holtzer, M., Dańko, J., Drożyński, D., Skrzyniak, M., Rocznak, A., Gruszka, D. R., Jakubski, S. Tapola. Eco-Friendly Inorganic Binders: A Key Alternative for Reducing Harmful Emissions in Molding and Core-Making Technologies. *International Journal of Molecular Sciences*, 25 [10], 54-96 (2024). <https://doi.org/10.3390/ijms25105496>
- [25], M. Á. S. Barbudo. *Introducción a la fabricación y normalización del cemento Portland*. (2004).
- [26] Jiang, M., Liu, M., Li, W., Xia, Y., & Chen, F.-E. (2024). An Eight-Step Continuous-Flow Total Synthesis of Vitamin B1. *Engineering*, 32, 226-232. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2023.01.016>
- [27] E. A. Orlando, A. P. Rebellato, J. G. S. Silva, G. C. Andrade, J. A. L. Pallone. Sodium in different processed and packaged foods: Method validation and an estimative on the consumption. *Food Research International*, 129, 108-136 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108836>
- [28] G. S. Aljuraiban, A. P. Jose, P. Gupta, K. Shridhar, D. Prabhakaran. Sodium intake, health implications, and the role of population-level strategies. *Nutrition Reviews*, 79 [3], 351-359 (2021). <https://doi.org/10.1093/nutrit/nuaa042>
- [29] E. Veniamakis, G. Kaplanis, P. Voulgaris, P. T. Nikolaidis. Effects of Sodium Intake on Health and Performance in Endurance and Ultra-Endurance Sports. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19 [6], 36-51 (2022).
<https://doi.org/10.3390/ijerph19063651>

Valorización de la cáscara de naranja mediante la extracción eficiente y caracterización analítica de D-limoneno con un enfoque de economía circular

Aldo Joaquín Pérez Rodríguez^a, Anayeli Carrasco-Ruiz^{a*}, Lidia Patricia Jaramillo-Quintero^a, Lorena Pérez Sánchez^b, Víctor Manuel Gutiérrez García^b

^a Universidad Autónoma de Tlaxcala, Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología, Carretera Apizaquito S/N, San Luis Apizaquito, Apizaco, Tlaxcala, C.P. 90401. Tel: +52 (241) 100 90 01, e-mail: anayeli.carrasco@uatx.mx.

^b Polaquinia S.A. de C.V. Carretera Federal México Veracruz Km 144, San Cosme Xaloztoc, Tlaxcala C.P. 90460.

Resumen

En este trabajo se presenta la extracción y caracterización del aceite esencial de cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) mediante el método de hidrodestilación asistida, promoviendo los principios de la química verde y la economía circular. Las cáscaras fueron sometidas a un pretratamiento de despulpado, secado con flujo de aire y molienda mecánica para mejorar la eficiencia del proceso. Se utilizó una solución salina para favorecer la separación de fases y aumentar el rendimiento, aprovechando el efecto de "salting out". El proceso de hidrodestilación bajo una temperatura controlada permitió la obtención de 4.44 g de aceite esencial por cada 100 g de cáscara seca, con una densidad de 0.82 g/ml. A través del análisis por Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS) se identificaron varios compuestos volátiles del tipo terpenoide, siendo el D-limoneno el componente principal (98.2 ± 0.5%). La identidad del D-limoneno se confirmó mediante Espectrometría de Masas, Espectroscopía Infrarroja (IR) y Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (1H-RMN), con estos resultados se realizó la asignación inequívoca de la estructura del monoterpeno cíclico. Esta investigación, además de valorizar un residuo de la industria alimentaria a nivel laboratorio, propone a futuro un proceso a escala industrial, fomenta una economía circular y promueve el aprovechamiento sostenible de los productos obtenidos para aplicaciones en la industria alimentaria, cosmética y farmacéutica.

Palabras clave. Economía circular, GC-MS, D-limoneno, Aceite esencial, Cáscara de naranja.

Abstract

This research displays the extraction and characterization of orange peel (*Citrus sinensis*) essential oil using the assisted "hydrodistillation method", encouraging the principles of green chemistry and the circular economy. The peels underwent a pretreatment of pulping, airflow drying, and mechanical grinding to improve process efficiency. A saline solution was used to promote both phase separation and high yield, taking advantage of the "salting out" effect. The hydrodistillation process under controlled temperature allowed obtaining 4.44 g of essential oil per 100 g of dry peel, with a density of 0.82 g/ml. Through analysis by Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry (GC-MS), several volatile terpenoid compounds were identified, with D-limonene being the main component (98.2 ± 0.5%). The identity of D-limonene was confirmed by Mass Spectrometry (MS), Infrared Spectroscopy (IR), and Proton Nuclear Magnetic Resonance (1H-NMR). These results unambiguously assigned the structure of the cyclic monoterpenene. This research, in addition to valorizing a food industry waste product at the laboratory level and proposing a future industrial-scale process, raises a circular economy and promotes the sustainable use of the products obtained for applications in the food, cosmetics, and pharmaceutical industries.

Keywords. Circular economy, GC-MS, D-limonene, Essential oil and Orange peel.

1. Introducción

La economía circular, como concepto económico, se interrelaciona con la sostenibilidad en el objetivo de mantener el valor de los productos, los materiales y los recursos durante el mayor tiempo posible, reduciendo al mínimo la generación de residuos. Como su nombre lo dice, se establece un uso “circular”, basado en el principio de «cerrar el ciclo de vida» de los productos, los servicios, los residuos, los materiales, el agua y la energía [1]. En este sentido, la economía circular es un modelo de producción y consumo que además de promover la regla de las 3R’s (reducir, reutilizar y reciclar) implementada desde 2004 en la cumbre del G8, implica compartir, alquilar, reparar y renovar materiales y productos existentes todas las veces que sea posible para crear un valor añadido. De esta forma, el ciclo de vida de los productos se extiende tratando de darles siempre un valor adicional en cada etapa [2].

Una de las operaciones de la economía circular es la valorización de los residuos, la cual se entiende como el principio y conjunto de acciones asociadas para recuperar el valor remanente o el poder calorífico de los materiales que componen los residuos, mediante su reincorporación en procesos productivos, bajo criterios de responsabilidad compartida, manejo integral y eficiencia ambiental, tecnológica y económica [3].

Los beneficios de este modelo con todas sus variantes incluyen entre otras cosas la protección al medio ambiente, reducción en la dependencia de materias primas, crear empleos, reducir la cantidad de residuos, etc. Con estos antecedentes resulta evidente que se requieren evaluar aspectos ambientales, económicos y sociales para asegurar la eficiencia en el uso de los recursos. De manera particular, la química resulta de gran importancia para desarrollar procesos y elaborar productos bajo este modelo.

Un residuo con alto potencial de valorización, tanto por la cantidad generada como por su composición rica en materiales de importancia económica es la cáscara de la naranja. La producción de este fruto en el mundo se cuenta por arriba de cincuenta millones de toneladas anuales, de las cuales más del 20% son consideradas residuos para la industria alimentaria. El manejo de grandes cantidades de esta cáscara es un problema económico y ambiental importante, ya que representa un riesgo de contaminación debido a su descomposición y a la generación de lixiviados [4]. Por esta razón, es relevante proponer rutas alternas para la valorización de este residuo, que incluyen tanto la extracción de metabolitos con valor agregado y una nueva aplicación de los mismos.

Dentro de la extracción se proponen metodologías que cumplen aspectos de la química verde, estos métodos buscan minimizar la generación de residuos y la contaminación. En este sentido, la hidrodestilación asistida utilizando agua y cloruro de sodio, seguida de la desecación con sulfato de sodio anhídrico, permite cumplir al menos con cuatro de los principios de esta filosofía, entre ellos destacan el número cinco al utilizar disolventes y condiciones de reacción seguras, el número siete al utilizar materias primas renovables, el ocho por evitar los derivados químicos y el diez por diseñar productos químicos y sustancias que se degradan después de su uso [5].

1.1 D-Limoneno

Uno de los principales metabolitos secundarios presentes en la cáscara de naranja es el limoneno, (4-isopropenil-1-metilciclohexeno), cuya estructura química permite clasificarlo como monoterpeno con fórmula molecular $C_{10}H_{16}$. Existen los isómeros ópticos R (D) y S (L), lo que permite que sea un compuesto ópticamente activo. El D-limoneno es el principal componente en el aceite esencial de las cáscaras de *Citrus spp* [6]. El limoneno es ampliamente utilizado como aditivo de sabor y aroma en diferentes industrias (cosmética, alimentos, limpieza, etc.), pero también se usa para sintetizar varios productos naturales, tales como carvona, p-cimeno, alcohol perilílico y ácido perílico. Otro uso potencial de este metabolito recae en su propiedad antimicrobiana, con reportes de inhibición de crecimiento en *Salmonella senftenberg*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Pseudomonas spp*. Con rangos de inhibición de 58% para aceite de pomelo (en *E. coli*) a 99% para D-limoneno puro en el mismo microorganismo [6].

Actualmente se plantea su uso como método de preservación post-cosecha en algunos frutos aplicándolo en forma de una película comestible a base de una nanoemulsión. En este sentido, Hou *et al.* [7] evaluaron este efecto en plátanos (*Musa sapientum L.*), concluyendo que el D-limoneno y la nanoemulsión tuvieron una concentración mínima inhibitoria de 0.336 mg/ml, inhibiendo el crecimiento de *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella enterica* y *Escherichia coli*.

En este trabajo se plantea la obtención de D-limoneno a partir de residuos de cáscara de naranja provenientes de puestos ambulantes de jugos del municipio de Apizaco en el estado de Tlaxcala, mediante hidrodestilación y su caracterización por técnicas de cromatografía y espectroscopía, con un enfoque de química verde y economía circular.

1.2 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)

Un cromatógrafo de gases (GC) es un instrumento que se utiliza para separar compuestos volátiles de una mezcla. La muestra se introduce en el GC, donde se vaporiza y se transporta a través de una columna capilar por un gas portador, generalmente helio o hidrógeno. Los diferentes compuestos en la muestra se separan en la columna según sus interacciones con el material de la columna y su volatilidad [11].

La espectrometría de masas (MS) es una técnica analítica que mide la relación masa-carga (m/z) de iones para identificar y cuantificar moléculas en una muestra. Cuando se acopla un GC a un MS, los compuestos separados por el GC se introducen en el MS, donde se ionizan, se fragmentan y se analizan en función de su m/z [11].

De esta forma, una GC-MS es una técnica instrumental que combina la capacidad de separación de la cromatografía de gases con la capacidad de identificación de la espectrometría de masas. Esta poderosa herramienta es ampliamente utilizada en diversas áreas, incluyendo la química ambiental, la industria farmacéutica, la investigación forense y la seguridad alimentaria, entre otras. El uso de esta técnica analítica permite determinar el número de sustancias químicas en la muestra inyectada y la proporción de éstas, determinando así su pureza. La caracterización de los compuestos químicos obtenidos se puede realizar mediante varias técnicas espectroscópicas,

entre las que destacan IR y ^1H -RMN, permitiendo tanto la identificación de grupos funcionales como el comportamiento de los protones en las moléculas analizadas [11].

2. Experimental

Todos los reactivos químicos fueron adquiridos en Sigma Aldrich® y utilizados sin purificación previa. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear fueron adquiridos en el equipo JEOL ECA 500 MHz. El análisis cromatográfico fue realizado en un equipo de GC-MS Clarus 500. Los espectros de IR fueron adquiridos en un espectrofotómetro de Infrarrojo Spectrum 100 con ATR de diamante de la marca Perkin Elmer.

2.1 Extracción del aceite esencial de cáscara de naranja

La extracción del aceite esencial se realizó por triplicado empleando el procedimiento de hidrodestilación de acuerdo con el método reportado por Farahmandfar *et al.* [8] haciendo algunas adecuaciones y complementando con operaciones unitarias previas que involucran el tratamiento y limpieza adecuada de la materia prima. Las cáscaras de naranja se obtuvieron de puestos de jugos ambulantes del municipio de Apizaco del estado de Tlaxcala, las cuales se secaron en un horno provisto de flujo de aire a 45 °C durante 7 h. Posteriormente se procedió a la molienda de la cáscara seca y se colocaron 100 g de muestra en un matraz de fondo plano para llevar a cabo una destilación simple durante 3.5 h. La destilación se realizó en medio acuoso (700 ml) agregando cloruro de sodio al 5 %. El aceite se separó por decantación, y se filtró a través de sulfato de sodio anhídrico que funciona como un agente de secado. El aceite esencial se analizó por GC-MS para separar e identificar compuestos volátiles utilizando el método de integrales relativas, FT-IR para grupos funcionales y ^1H -RMN para confirmar la estructura del D-limoneno.

2.2 Análisis GC-MS del aceite esencial de cáscara de naranja

Para el análisis GC-MS se preparó una solución del aceite esencial al 0.5 % (v/v) en un disolvente orgánico polar de grado analítico, con el fin de garantizar una resolución óptima de los analitos y evitar la saturación de la columna cromatográfica. En cuanto a las condiciones instrumentales, el análisis se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 500, equipado con un automuestreador y un detector de masas Clarus 500. La separación se realizó utilizando una columna capilar ZB-5MS (5% fenil-arileno, 95% dimetilpolisiloxano) de 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y 0.25 μm de espesor de fase estacionaria. Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

- Gas portador: Helio ultra alta pureza con un flujo constante de 1 ml/min.
- Inyección: Volumen de 1 μl a una temperatura de 250 °C.
- Programa de temperatura del horno: Temperatura inicial de 80 °C, incrementando a razón de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura final de 200 °C.
- Parámetros del detector de masas: Temperatura de la fuente de ionización y de la línea de transferencia de 200 °C, operando bajo un potencial de ionización de 70 eV (impacto electrónico).

La identificación de los componentes se realizó mediante la comparación de los espectros de masas obtenidos con la base de datos NIST Mass Spectral Library (versión 2.3). El análisis cuantitativo se efectuó mediante el método de normalización de áreas de los picos cromatográficos como demostraron Zhang *et al.* [9].

2.3 Análisis FT-IR y 1H-RMN del aceite esencial de cáscara de naranja

El análisis mediante espectrofotometría de infrarrojo por transformada de Fourier FT-IR se realizó directamente sobre la muestra pura (aceite esencial) sin preparación previa, aprovechando las ventajas de la técnica de reflexión total atenuada. Se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo Perkin Elmer Spectrum 100 equipado con un accesorio de Reflexión Total Atenuada (ATR) de diamante. Los espectros se adquirieron bajo las siguientes condiciones: Rango espectral en intervalo de 4000 a 650 cm⁻¹, una resolución de 4 cm⁻¹ y diecisésis barridos por muestra para optimizar la relación señal/ruido. El análisis de RMN de 1H se efectuó en un equipo JEOL ECA 500 MHz a 22°C al preparar una disolución 5 mM del aceite esencial en CDCl₃. El número de señales, desplazamientos, multiplicidad e integrales relativas fueron comparados con el espectro de 1H-RMN de un estándar de D-limoneno de la marca Sigma-Aldrich en las mismas condiciones de análisis.

3. Resultados y Discusión

El aceite esencial de cáscara de naranja (AECN) obtenido por hidrodestilación muestra un rendimiento del 4.44 %, valor que se encuentra entre los reportados por Farahmandfar *et al.* [8], quienes obtuvieron 1 % en el caso de material fresco y 6.9 % para material secado por liofilización, el rendimiento obtenido es mayor al que estos autores reportan para el secado en horno a 45°C, cuyo valor fue menor al 4 %. Este incremento se atribuye al secado controlado a 45 °C, que minimiza la degradación térmica de compuestos volátiles; la molienda fina, que aumentó la superficie de contacto; y la adición de NaCl al 5%, que provocó un efecto “salting-out”, favoreciendo la migración del D-limoneno a la fase oleosa y facilitando la separación de fases. Los resultados de la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) mostraron la presencia de trece compuestos volátiles (Tabla 1), clasificados en dos grupos: monoterpenos hidrocarbonados (como α-pineno, sabineno, β-mirceno y D-limoneno) y monoterpenos oxigenados (como octanal, octanol, linalool, nonanal y terpineol). Cabe destacar que los monoterpenos oxigenados poseen mayores propiedades bioactivas [6]. En la Tabla 1 se muestran los porcentajes relativos de cada componente encontrado en el aceite esencial de cáscara de naranja, es claro que el compuesto mayoritario fue D-limoneno, con 98.2 ± 0.5 % como resultado de tres extracciones independientes y cuantificación de cada una por GC-MS. Este resultado es significativamente mayor que los que obtuvieron Farahmandfar *et al.* [8] y Liu *et al.* [10] cuyos valores fluctúan entre 81.19 % y 88.7 % con diferentes técnicas de secado en el primer caso y de 96 % para 11 monoterpenos, incluyendo D-Limoneno en el segundo trabajo.

Tabla 1. Análisis GC-MS del aceite esencial de cáscaras de naranja extraído por hidrodestilación asistida.

Número de Señal	Tiempo de retención (minutos)	Compuesto Identificado	%
1	3.43	Alfa Pineno	0.25
2	3.85	Sabineno	0.04
3	3.94	Beta-mirceno	1.27
4	4.1	Octanal	0.07
5	4.24	Alfa fenandreno	0.02
6	4.29	Alfa pineno	0.07
7	4.55	D-Limoneno	97.59
8	4.58	B-Tujeno	0.33
9	4.93	1-Octanol	0.02
10	5.27	3-metil-6-(1-metildietildieno)	0.02
11	5.37	Linalool	0.17
12	5.42	Nonanal	0.01
13	6.64	Terpinen-4-ol	0.02

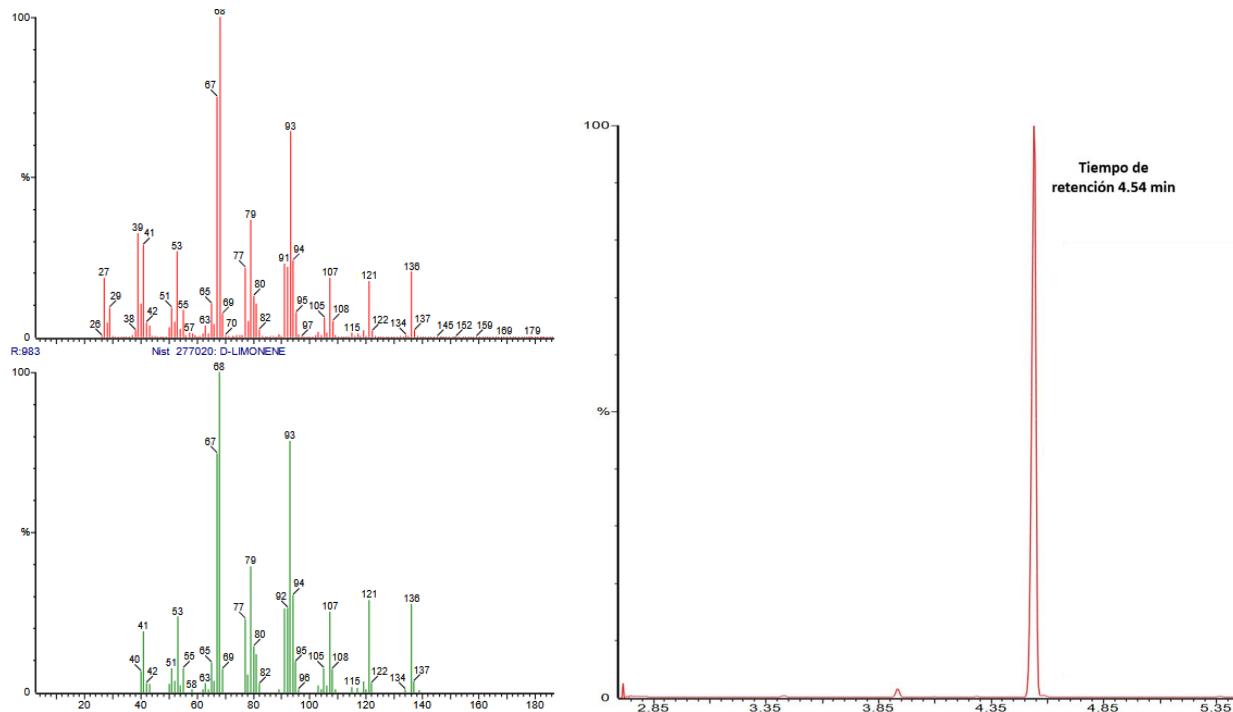


Figura 1. Análisis del aceite esencial de cáscara de naranja mediante GC acoplada a masas. Experimental (en color rojo) y de la base de datos (en color verde).

En la **Figura 1** se visualiza el cromatograma correspondiente al AECN con una señal prominente correspondiente al tiempo de retención del de D-limoneno en 4.54 minutos. En el espectro de masas experimental se observan picos con las relaciones m/z características del D-limoneno (m/z= 68, 93, 94 y 136) el cual concuerda de forma adecuada con el espectro de masas del D-Limoneno proveniente de la base de datos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología.

Los espectros de IR de la **Figura 2** muestran un estándar® de D-limoneno (línea negra) y el aceite esencial de cáscara de naranja extraído en tres experimentos independientes (líneas roja, azul y verde). Todos los espectros presentan bandas características de monoterpenos hidrocarbonados (~ 1650 , ~ 3000 y $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$). El estándar muestra señales adicionales de O-H ($\sim 3250\text{ cm}^{-1}$), indicando presencia de humedad, mientras que el AECN carece de estas bandas, lo que confirma la eficacia de la técnica de hidrodestilación empleada con NaCl y Na_2SO_4 anhidro como agente secante.

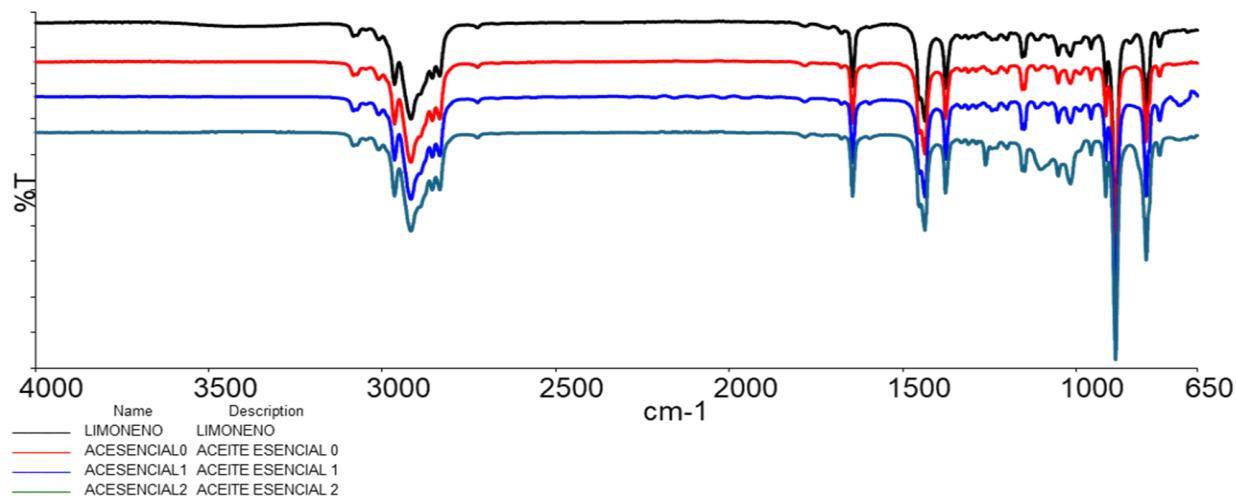


Figura 2. Espectros de IR correspondientes a un estándar de D-limoneno marca registrada Sigma Aldrich® (línea negra) y de aceite esencial de cáscara de naranja extraído en tres lotes por hidrodestilación (líneas roja, azul y verde).

Las señales e integrales correspondientes a los núcleos activos presentes en la estructura del D-Limoneno en el espectro de ^1H -RMN del AECN (**Figura 3**) fueron asignadas de manera inequívoca, con base en la literatura reportada.

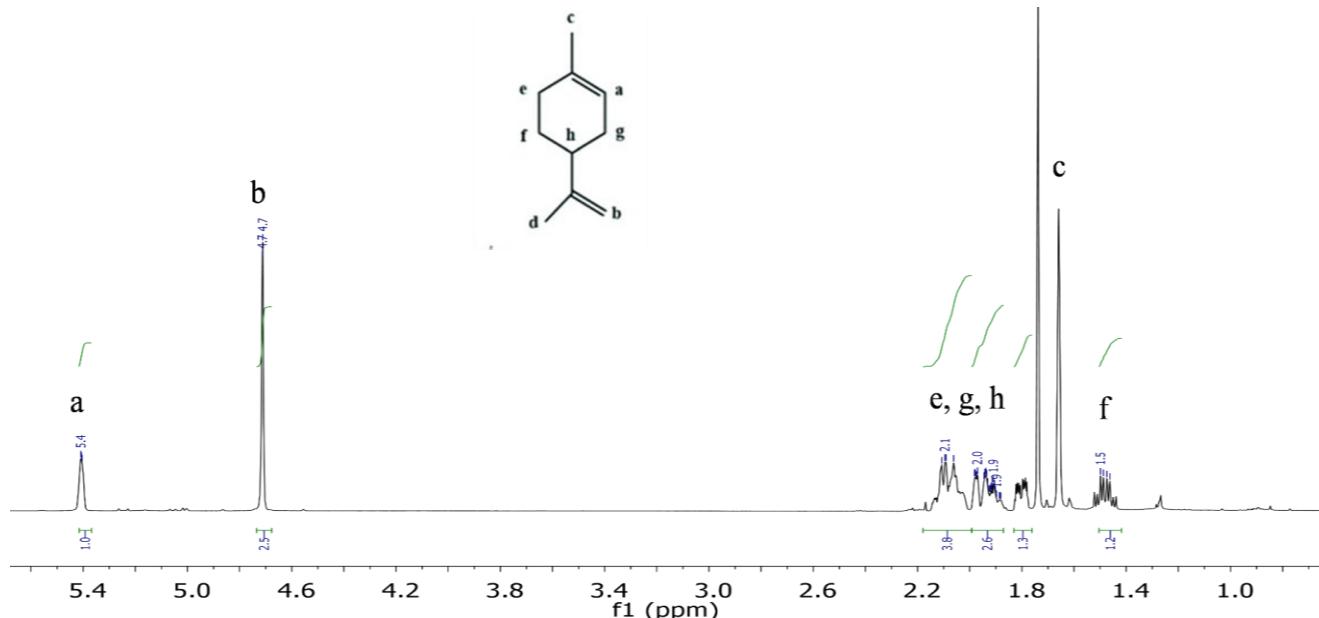


Figura 3. Espectro de ^1H -RMN de D-Limoneno en CDCl_3 .

4. Conclusiones

La investigación presenta un método efectivo para la valorización del residuo de cáscara de naranja, un importante problema económico y ambiental para la industria alimentaria. Mediante un proceso de hidrodestilación asistida, e incluyendo *salting out* con cloruro de sodio al 5 % y eliminación de agua con sulfato de sodio anhidro, se promueve la química verde y la economía circular, se logró la extracción de aceite esencial con un alto rendimiento 4.4 % y una pureza notable 98.2 % (± 0.5), identificando al D-limoneno como su componente principal. Este hallazgo también fomenta el aprovechamiento de un producto de alto valor para su potencial aplicación en diversas industrias, como la nanotecnológica, la alimentaria, la cosmética y la farmacéutica, contribuyendo así a una gestión sostenible de los recursos.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (Cinvestav) por proporcionar los datos de Resonancia Magnética Nuclear.

6. Referencias

- [1] <https://economiacircular.org/economia-circular/>. Consultado 13 de octubre 2025.
- [2] <https://www.europarl.europa.eu/topics/es/article/20151201STO05603/economia-circular-definicion-importancia-y-beneficios>. Consultado 13 de octubre 2025.
- [3] <https://www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/clasificacion-reciclaje-y-valoracion-de-los-rsu>. Consultado 13 de octubre 2025.
- [4] <https://www.gob.mx/agricultura/articulos/detrás-de-la-naranja?idiom=es> Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural. (2024, 18 de marzo). Detrás de la naranja. Gobierno de México. Consultado 13 de octubre 2025.
- [5] https://www.epa.gov.translate.goog/greenchemistry/basics-green-chemistry?x_tr_sl=en&x_tr_tl=es&x_tr_hl=es&x_tr_pto=tc Consultado 13 de octubre 2025.
- [6] P. Erasto, A.M. Viljoen. Limonene-A Review: Biosynthetic, Ecological and Pharmacological Relevance. *Natural Product Communications* (2008). **3**(7), 1193-1202.
- [7] Hou, C.-Y.; Hazeena, S.H.; Hsieh, S.-L.; Li, B.-H.; Chen, M.-H.; Wang, P.-Y.; Zheng, B.Q.; Liang, Y.S. Effect of D-Limonene Nanoemulsion Edible Film on Banana (*Musa sapientum* Linn.) Post-Harvest Preservation. *Molecules* (2022), **27**, 6157. <https://doi.org/10.3390/molecules27196157>.
- [8] R. Farahmandfar, B. Tigrarian, B. Dehghan, A. Nemati. Comparison of different drying methods on bitter orange (*Citrus aurantium* L.) peel waste: changes in physical (density and color) and essential oil (yield, composition, antioxidant and antibacterial) properties of powders. *Food Measure.* (2019) , **14**, 862–875. <https://doi.org/10.1007/s11694-019-00334-x>.
- [9] H. Zhang, F. Chen, X. Wang, H.-Y. Yao. Evaluation of antioxidant activity of parsley (*Petroselinum crispum*) essential oil and identification of its antioxidant constituents. *Food Res. Int.* (2006). **39**(8), 833–839. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2006.03.007>
- [10] K. Liu, W. Deng, W. Hu, S. Cao, B. Zhong, J. Chun. Extraction of “Gannanzao” orange peel essential oil by response surface methodology and its effect on cancer cell proliferation and migration. *Molecules.* (2019) **24**[3], 499; <https://doi.org/10.3390/molecules24030499>.
- [11] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch. *Fundamentos de Química Analítica.* (2015). 9a edición. CENGAGE Learning Editores S.A. de C.V.

Resonancia Magnética Nuclear en la Cuantificación de Metanol en Productos Líquidos Obtenidos por Hidrogenación Catalítica de Bióxido de Carbono

Jorge Alberto García Martínez^{a*}, María Antonia Cortés Jácome^a, José Antonio Toledo Antonio^a

^aInstituto Mexicano del Petróleo, Dirección de Investigación, Gerencia de Investigación en Catalizadores y Productos Químicos. Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, San Bartolo Atepehuacan, Gustavo A. Madero, 07730, Ciudad de México, México. +525591758209 jgarcia@imp.mx

Resumen

En este trabajo se presenta el desarrollo y aplicación de dos métodos de análisis para cuantificar metanol (ML) en productos líquidos (PLs) obtenidos por conversión catalítica de CO₂. Estos métodos, el relativo y el absoluto, están basados en la resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹H. El primero considera la proporción de integración entre las señales de los protones metílicos del ML y los del agua, obtenida como subproducto, así como el número de protones que originan estas dos señales. En el segundo, se agrega nitrometano (NM) como estándar de referencia a la muestra y se toma en cuenta la integración de las señales de los protones metílicos del ML y del NM en conjunto con el número de protones que las producen, además del peso de la muestra y del estándar. Ambos métodos probaron ser simples, rápidos y confiables en el intervalo de concentración de 10 a 50 % mol de ML.

Palabras clave. *Metanol, Cuantificación, RMN ¹H, Productos líquidos, Hidrogenación catalítica.*

Abstract

This work presents the development and application of two analytical methods to quantify methanol (ML) in liquid products (LPs) obtained by catalytic conversion of CO₂. These methods, the relative and the absolute, are based on ¹H nuclear magnetic resonance (¹HNMR). The first one considers the integration ratio between the signals of the methyl protons of the ML and those protons of the water, obtained as byproduct, as well as the number of protons that originate these two signals. In the second, nitromethane (NM) is added as a reference standard to the sample and the integration of the methyl proton signals of the ML and NM together with the number of protons that produce them, in addition to the weight of the sample and the standard, are considered. Both methods proved to be simple, fast and reliable for quantifying ML in the concentration range of 10 to 50 % mol of ML.

Keywords. *Methanol, Quantification, ¹H NMR, Liquid Products, catalytic hydrogenation.*

1. Introducción

La RMN es una técnica espectroscópica que se ha usado tradicionalmente en la elucidación estructural de compuestos orgánicos. Sin embargo, su aplicación en el área de análisis cuantitativo no es usual a pesar de que es una herramienta de cuantificación rápida y precisa cuando el método analítico se encuentra bien diseñado y se lleva a cabo apropiadamente [1]. La eficiencia de la RMN cuantitativa (RMNc) es similar a la de técnicas de cuantificación alternativas. Cuando se compara con técnicas clásicas de análisis cuantitativo como la cromatografía de gas y de líquidos, las espectroscopías de infrarrojo y ultravioleta así como la espectrometría de masas, la RMNc tiene como desventaja el alto costo del equipo pero en contraste presenta ventajas tales como: 1) preparación simple de muestra, 2) posibilidad de determinar simultáneamente dos o más analitos en una mezcla, 3) no es necesario contar con el compuesto que se desea cuantificar para emplearlo como referencia en la determinación, 4) tiempo de análisis relativamente corto, 5) carácter no destructivo, 6) no requiere que el analito de interés sea aislado de la mezcla en la que se encuentra para cuantificarlo, 7) requiere cantidad mínima de muestra (mg o μ g), 8) es un detector prácticamente universal, 9) alta sensibilidad y 10) no siempre se requiere preparar curvas de calibración con el analito de interés [2,3].

A diferencia de otras técnicas instrumentales de análisis, la RMNc es considerada un método de medición de proporción primario debido a que el porcentaje de compuestos químicos en una mezcla puede determinarse directamente a partir del espectro de RMN sin referencia a otra sustancia. Por otra parte, la cantidad absoluta puede conocerse por medio de materiales de referencia simples diferentes del analito de interés [4,5]. Su aplicación como herramienta cuantitativa se basa en el principio fundamental de que la intensidad de una señal de resonancia es directamente proporcional al número de núcleos que la originan [6,7]. Usualmente el espectro de RMN de una sustancia consiste en diversas señales. Para efectuar la determinación cuantitativa de un analito en una mezcla de compuestos químicos es necesario seleccionar una línea de resonancia que sea específica de éste en el espectro de la matriz que lo contiene [2]. La eficiencia de la RMNc depende, en gran medida, de la habilidad para medir la respuesta de las señales en el espectro de RMN. La información cuantitativa puede ser extraída de los espectros de diferentes maneras: 1) integración o área de la señal, 2) altura de la señal y 3) perfiles de resonancia. Las integrales de las señales son los datos utilizados más ampliamente en la RMNc [3].

A parte del método convencional de cuantificación a través de una curva de calibración construida con el analito que se desea determinar existen, en general, dos modos de conocer la concentración de sustancias químicas por RMN [3,5]. El método relativo, también llamado de normalización o del 100%, es el más sencillo. Para emplearlo es necesario conocer todos los componentes de la muestra y elegir, al menos, una señal de RMN para cada uno de ellos. El proceso de cálculo se sintetiza de la siguiente manera: la suma de las integrales por núcleo observado (^1H , ^{13}C , etc.), de las señales seleccionadas para cada constituyente de la muestra, se toma como el 100%. El porcentaje molar de cada especie química es la integral, por núcleo, de su señal, relativa al 100%. Una característica importante de esta metodología es que no se requiere pesar la muestra; basta con disolverla en un disolvente apropiado para obtener su espectro y efectuar la cuantificación. El método absoluto permite la determinación de la masa de

un analito en una muestra pesada con exactitud. Involucra el uso de un estándar de referencia cuyo peso y pureza son conocidos. Esta sustancia es, desde luego, diferente a la que se desea valorar. La cuantificación absoluta de más de un compuesto en la misma muestra puede llevarse a cabo simultáneamente [3].

La emisión antropogénica continua de emisiones de CO₂ y los problemas medioambientales que este compuesto trae consigo han desafiado a la sociedad mundial para buscar mecanismos que disminuyan su concentración en el entorno atmosférico. Entre ellos, el principal es la transición del uso de la energía fósil a energías limpias renovables para reducir las emisiones de CO₂. Mientras tanto, las tecnologías de captura de este gas y su transformación en sustancias químicas y combustibles de alto valor agregado como ML, ácido fórmico, etanol, policarbonatos y metano, por ejemplo, están adquiriendo atención considerable por su enfoque económico y eficiente para reducir emisiones a la atmósfera provenientes de plantas de energía alimentadas por combustibles fósiles y de industrias como la de cemento y la siderúrgica, entre otras [8]. Al presente, en el Instituto Mexicano del Petróleo se está desarrollando un proyecto donde el CO₂ se utiliza como una fuente de carbono para la obtención de ML.

En esta comunicación se presenta un par de métodos analíticos capaces de monitorear la concentración de ML en PLs obtenidos por transformación catalítica de CO₂ a este alcohol. Ambos están basados en la RMN¹H. En los dos casos la muestra se disuelve en dimetilsulfóxido hexadeuterado (DMSO-d₆). En el método relativo el único paso de preparación de la muestra es su disolución en este disolvente. En el método absoluto se emplea NM como referencia interna y se pesan tanto la muestra como el estándar de referencia. Se compara la eficiencia de ambos métodos y se presentan sus parámetros de validación. Se encontró que el tiempo de recuperación (*t_r*) entre pulsos de radiofrecuencia es un parámetro crítico en la adquisición de espectros de RMN¹H con información cuantitativa. A consecuencia de la simplicidad del método relativo éste se seleccionó para realizar el monitoreo de ML en los PLs.

2. Experimental

Los experimentos de RMN se realizaron en un espectrómetro marca Bruker, modelo Avance NEO 600, con campo magnético de 14.1 T y capacidad tanto para efectuar experimentos pulsados como para convertir espectros en el dominio del tiempo en espectros en el dominio de frecuencia por medio de transformada de Fourier. La detección de ¹H se efectuó en la frecuencia de 600 MHz. Se empleó DMSO-d₆ como disolvente. Los espectros se obtuvieron con ángulo de excitación de 90°; *t_r*, 30 s; tiempo de adquisición de la señal de decaimiento por inducción libre (FID por sus siglas en inglés: Free Induction Decay), 1.47 s; amplitud espectral, 12 000 Hz; número de transientes, 16. El tiempo total de adquisición de cada espectro fue de 8.40 min. Como referencia del desplazamiento químico (δ) se utilizó el protón del DMSO-Hd₅ presente en el DMSO-d₆. Los ensayos se llevaron a cabo con la sonda a temperatura de 25 °C. Cuando la determinación se realizó con el método relativo las muestras se analizaron como disoluciones al 10 % vol en DMSO-d₆. En el caso del método absoluto, se mezclaron 100 mg de muestra con 80 mg de NM, aproximadamente, y la mezcla se diluyó a 1 mL con el disolvente deuterado. En ambos casos, las muestras preparadas se depositaron en tubos de vidrio de 5 mm de diámetro externo para adquirir sus espectros.

3. Resultados y Discusión

Los componentes de los PLs obtenidos por reducción catalítica de CO₂ bajo diversas condiciones de temperatura, presión, tiempo de reacción y composición de catalizador, son ML y agua. En la Figura 1 se encuentra el espectro de RMN¹H de un producto líquido disuelto en DMSO-d₆. Los protones metílicos del alcohol se encuentran como un doblete centrado en 3.16 ppm mientras que su protón hidroxílico se observa como un cuarteto centrado en 4.22 ppm. El singulete en 3.59 ppm se debe a los protones del agua. Las señales de ambos compuestos son definidas e intensas y se encuentran bien separadas entre sí. Estas características permiten integrarlas de manera confiable y obtener datos de utilidad en la cuantificación del ML.

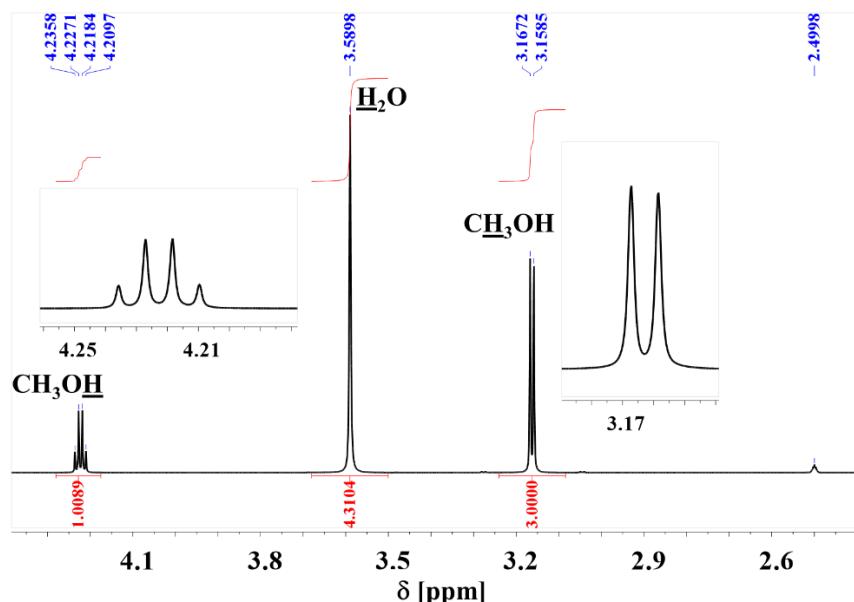


Figura 1. Espectro de RMN¹H típico de una muestra de producto líquido generado por conversión catalítica de CO₂ a ML. Los únicos componentes detectados son este alcohol y agua. La señal en 2.50 ppm corresponde al protón residual en el DMSO-d₆. La constante de acoplamiento vecinal (³J_{HH}) observada entre los protones del alcohol es 5.22 Hz. Las integraciones de las señales se encuentran debajo de éstas, en color rojo.

Los parámetros experimentales decisivos en la adquisición de espectros de RMN con información cuantitativa son el ángulo de excitación, el número de transientes y el *t_r*. Los dos primeros tienen influencia en la sensibilidad del experimento mientras que el tercero define la condición cuantitativa en la que los valores de integración de las señales representan con exactitud el número de núcleos que las originan. El *t_r* debe ser, al menos, cinco veces el tiempo de relajación longitudinal (*T*₁) del núcleo que relaja más lentamente para tener datos de integración cuantitativos [9]. El *T*₁ de los protones del agua, en DMSO-d₆, es de 1.1 s [10] mientras que el de los protones metílicos del ML encontrado en la literatura, sin especificación del disolvente, es de 3.2 s [11]. Ante esta incertidumbre, y aunque el *T*₁ de los protones del ML en DMSO-d₆ puede conocerse por medio del experimento de Inversión-Recuperación [12] se prefirió establecer el *t_r*

más apropiado para este trabajo por medio de la variación de este parámetro de adquisición en el intervalo de 10 a 30 s, con incrementos de 5 s, y su correlación con los resultados obtenidos al analizar un estándar de concentración conocida de ML. El t_r de 30 s dio el mejor resultado cuantitativo al evaluar una mezcla de ML y agua donde la concentración del alcohol fue 48.20 % mol.

Para valorar las condiciones de adquisición de espectros, en el aspecto cuantitativo, se preparó una mezcla sintética de ML y agua en concentración de 34.48 y 65.52 % mol, respectivamente. De esta mixtura se tomaron dos fracciones. Una porción de 0.1 mL se llevó a un volumen de 1 mL con DMSO-d₆ en un matraz volumétrico. En esta disolución se determinó la concentración de ML con el método relativo. Por otra parte, a una fracción de 0.1015 g se agregaron 0.0787 g de NM y esta combinación se llevó a un volumen de 1 mL en un matraz aforado con DMSO-d₆. En esta preparación se cuantificó el ML por el método absoluto. La concentración de la muestra en el disolvente deuterado fue de 10 % vol para su análisis por el método relativo mientras que en el caso del método absoluto fue de, aproximadamente, 17 % vol. La adquisición de ambos espectros se realizó bajo las mismas condiciones experimentales. En la Figura 2 se encuentran sobrepuertos los espectros de RMN¹H de la mezcla ML-agua, con concentración conocida de ambos compuestos, preparada de diferente forma para su análisis por el método relativo y el absoluto. Con los datos de integración de las señales de los protones metílicos del ML y de los protones del agua se determinó la concentración del alcohol en la muestra por medio del método relativo. La determinación del ML a través del método absoluto se llevó a cabo con la información de integración de los protones metílicos tanto del ML como del NM. En este caso también se tomó en cuenta el peso de la muestra y el del estándar de referencia.

La concentración de ML en los PLs estudiados en este trabajo, a través del método relativo y el absoluto, se calculó con las ecuaciones 1 y 2, respectivamente. La primera está basada en el concepto de Malz y Pauli [2,3] mientras que la segunda, en el de Williams [13].

$$\text{ML [% mol]} = [(I_{\text{CH}_3\text{OH}}/3) / (I_{\text{CH}_3\text{OH}}/3 + I_{\text{H}_2\text{O}}/2)] \times 100 \quad (1)$$

donde: $I_{\text{CH}_3\text{OH}}$, integración de los protones metílicos del ML; $I_{\text{H}_2\text{O}}$, integración de los protones del agua.

$$\text{ML [% mol]} = [(W_{\text{NM}} I_{\text{CH}_3\text{OH}} N_{\text{NM}} PM_m) / (PM_{\text{NM}} N_{\text{ML}} I_{\text{CH}_3\text{NO}_2} W_m)] \times 100 \quad (2)$$

donde: W_{NM} , peso de NM [g]; $I_{\text{CH}_3\text{OH}}$, integración de los protones metílicos del ML; N_{NM} , número de protones del metilo del NM; PM_m , peso molecular de la muestra [g/mol]; PM_{NM} , peso molecular del NM [g/mol]; N_{ML} , número de protones del metilo del ML; $I_{\text{CH}_3\text{NO}_2}$, integración de los protones metílicos del NM; W_m , peso de muestra [g].

En la Tabla 1 se encuentra la confrontación de los resultados obtenidos en el cálculo de la concentración de ML en diversas mezclas sintéticas de ML-agua, con concentraciones conocidas de estas sustancias, por medio de los métodos relativo y absoluto de RMN¹H. Los resultados obtenidos a través de los dos métodos son semejantes y están en concordancia con la concentración real.

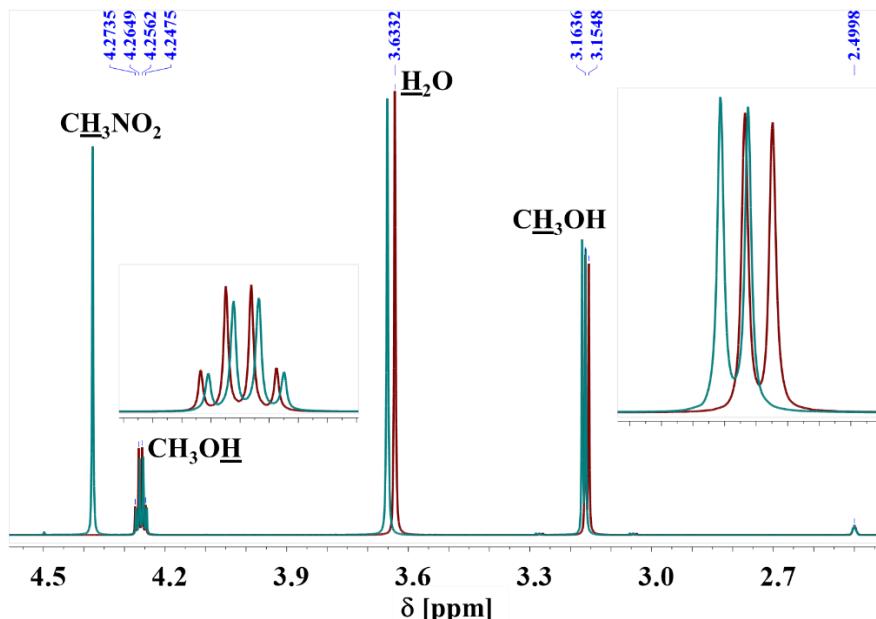


Figura 2. Espectros de RMN¹H de una mezcla ML-agua con 34.48 % mol del alcohol. Los dos espectros corresponden a la misma muestra. En color café se encuentra la fracción de ésta que solo se disolvió en DMSO-d₆ para efectuar la determinación de ML por el método relativo. En color verde está el espectro de la porción de la mezcla que se pesó y a la que se agregó una cantidad conocida de NM para fungir como estándar de referencia en el método de cuantificación absoluta. La única señal del NM es el singulete que se localiza en 4.38 ppm. El hecho de que la ³J_{HH} experimental en las señales del ML sea de 5.24 Hz significa que bajo las condiciones de preparación de muestra utilizadas en los dos métodos no se presenta o se minimiza el fenómeno de transferencia química entre los protones lábiles del alcohol y del agua.

Tabla 1. Comparación de la concentración calculada de ML en mezclas de ML-agua a través de los métodos relativo y absoluto de RMN¹H.

Real	Concentración de ML [% mol]	
	Calculada	
	Método Relativo	Método absoluto
49.65	51.01	51.21
34.48	34.56	34.72
19.71	19.78	20.26
9.91	9.90	10.38

La Tabla 2 presenta los parámetros de validación del par de métodos. La desviación estándar relativa se estableció mediante el análisis por septuplicado de una misma muestra sintética de ML y agua con concentración de 34.84 % mol del alcohol. El porcentaje de recuperación se determinó por medio del análisis de siete diferentes mezclas sintéticas de ML y agua con una concentración del primero igual a la que se empleó en el experimento de precisión. El límite de

detección se estableció por diluciones sucesivas de una mezcla de ML-agua con concentración conocida del primero [14].

Tabla 2. Parámetros de validación de los métodos relativo y absoluto de RMN¹H en la determinación de ML en mezclas de ML-agua.

Parámetros de validación	Método Relativo	Método Absoluto
Precisión ^{a,b}	0.51	1.57
Recuperación ^b	97.45-98.46	96.03-99.09
Límite de detección ^c [% mol]	2E-04	2E-04

^aComo desviación estándar relativa, en experimento de repetibilidad. ^bEn el nivel de confianza del 95%. ^cseñal/ruido = 3.

Los resultados del análisis de algunos PLs obtenidos por transformación de CO₂ a ML por medio del uso de diversos catalizadores y condiciones de reacción se encuentran en la Tabla 3.

Tabla 3. Concentración de ML en diversos PLs generados por hidrogenación catalítica de CO₂. Estos PLs fueron obtenidos con diferente catalizador bajo las mismas condiciones de tiempo de reacción, temperatura y presión. La determinación se efectuó con el método relativo.

Catalizador	Concentración de ML [% mol]
A	26.67
B	<10
C	18.17
D	<10
E	32.30

4. Conclusiones

La RMN¹H fue apropiada para efectuar la determinación de ML en PLs derivados de la hidrogenación catalítica de CO₂. Los métodos relativo y absoluto desarrollados para cuantificar ML en este tipo de muestras son confiables, precisos y requieren pequeña cantidad de muestra para el análisis. El método relativo es más simple que el absoluto ya que no es necesario pesar la muestra ni añadirle algún compuesto de referencia; es suficiente con disolver la muestra en DMSO-d₆. El NM fue adecuado como estándar de referencia en el método absoluto. El *t_r* entre pulsos es un factor experimental crucial para obtener espectros de RMN con datos cuantitativos. La proporción muestra/disolvente de 10 a 17 % vol fue acertada para ralentizar el fenómeno de intercambio químico entre los protones lábiles de los componentes de los PLs. La información obtenida por medio la RMNc permitió evaluar la eficiencia de diversos catalizadores en cuanto a la conversión y selectividad en la transformación de CO₂ a ML.

5. Agradecimientos

Se agradece al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo a este trabajo desarrollado en el marco del proyecto D.72046.

6. Referencias

- [1] S. Mahagan, I.P. Singh. Determining and reporting purity of organic molecules: why qNMR. *Magn. Res. Chem.*, **51**, 76-81 (2013).
- [2] F. Malz, H. Jancke. Validation of quantitative NMR. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **38**, 813-823 (2005).
- [3] G.F. Pauli, S-N. Chen, Ch. Simmler, et al. Importance of purity evaluation and the potential of quantitative ^1H NMR as a purity assay. *J. Med. Chem.*, **57**, 9220-9231 (2014).
- [4] B.W.K. Diehl, F. Malz, U. Holzgrabe. Quantitative NMR spectroscopy in the quality evaluation of active pharmaceutical ingredients and excipients. *Spectroscopy Asia*, **3**, 15-19 (2007).
- [5] S.K. Barthi, R. Roy. Quantitative ^1H NMR spectroscopy. *Trends in Analytical Chemistry*, **35**, 5-26 (2012).
- [6] Simmler, Ch.; Napolitano, J.G.; McAlpine, J.B.; Chen, S-N.; Pauli, G.F. Universal quantitative NMR of complex natural samples. *Current Opinion in Biotechnology*, **25**, 51-59 (2014).
- [7] T. Rundolof, et. al. Survey and qualification of internal standards for quantification by ^1H NMR spectroscopy. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **52**, 645-651(2010).
- [8] J. Kothandaraman, R.A. Dagle, D.J. Heldebrant, et al. Integrated capture and conversion of CO_2 to methanol in a post-combustion capture solvent: heterogeneus catalysts for selective C-N bond cleavage. *Adv. Energy Mater.*, **12**, 46, 2202369, 2-14 (2022).
- [9] T. Saito, et al. Practical guide for accurate quantitative solution state NMR analysis. *Metrologia*, **41**, 213-218 (2004).
- [10] Y.B. Monakhova, B.W.K. Diehl. Rapid ^1H NMR determination of hydrogen peroxide in cosmetic products and chemical reagents. *Analytical Methods*, **8**, 4632-4639 (2016).
- [11] D. Mallamace. Proton NMR relaxation times allow to study molecular correlations within water/methanol solutions. *Il Nuovo Cimento 43C*, **128**, 1-10. <https://DOI: 10.1393/ncc/i2020-20128x> (2020).
- [12] T.D.W. Claridge. *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, pp. 13-44. Pergamon. (1999).
- [13] D.A.R. Williams. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, pp. 149-178. John Wiley & Sons. (1986).
- [14] A. Shrivastava, V.B. Gupta. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chronicles of Young Scientists*, **2**, 21-25 (2011).

Desarrollo de un sistema de extracción en fase sólida basado en la aplicación de polímeros molecularmente impresos para la cuantificación de antiinflamatorios no esteroideos

David Aurelio Soria^a, María Elena Páez Hernández^a, Irma Pérez Silva^a, Giaan Arturo Álvarez Romero^a, Gabriela Islas Guerrero^b, Israel Samuel Ibarra Ortega^{a*}

^aUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Área Académica de Química. Ciudad Universitaria, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo. México. C.P. 42076. Tel: +52 (771) 717 2000 ext 40100, email: Israel_ibarra@uaeh.edu.mx*

^bUniversidad Politécnica de Francisco I. Madero, Área de Ingeniería Agroindustrial, Domicilio Conocido, 42640 Tepatepec, Hgo, México.

Resumen

Se desarrolló una técnica de preconcentración simple, rápida y económica, basada en la aplicación de polímeros molecularmente impresos multi plantilla (mt-MIP) en un sistema de extracción en fase sólida (SPE) acoplado con electroforesis capilar (CE) para la determinación de naproxeno (NPX), diclofenaco (DCF) e ibuprofeno (IBP) en muestras de agua ambientales. Bajo condiciones óptimas, la técnica propuesta proporcionó límites de detección (LODs) de 3.00 a 12.00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para los fármacos estudiados. La precisión de la técnica fue evaluada en términos de repetibilidad y reproducibilidad, con %RSD < 10% en todos los casos. La técnica se aplicó con éxito al análisis de muestras de agua ambientales (agua embotellada, grifo, cisterna, pozo, y río), obteniendo porcentajes de recuperación superiores al 95.52 %.

Palabras clave. *Polímeros molecularmente impresos, AINEs, Extracción en Fase Sólida*

Abstract

A simple, fast, and cost-effective pre-concentration technique based on the application of multi-template molecularly imprinted polymers (mt-MIP) in a solid-phase extraction system coupled with capillary electrophoresis (CE) was developed for the determination of naproxen (NPX), diclofenac (DCF), and ibuprofen (IBP) in environmental water samples. Under optimal conditions, the proposed technique provides limits of detection (LODs) ranging from 3.00 to 12.00 $\mu\text{g L}^{-1}$ for the studied non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs). The technique's precision was evaluated in terms of repeatability and reproducibility, with %RSD < 10% in all cases. Finally, the proposed technique was successfully applied in the analysis of environmental water samples (bottled, tap, cistern, well, and river water samples) with recovery rates over 95.52%.

Keywords. *Molecularly imprinted polymers, NSAIDs, Solid-phase extraction*

1. Introducción

Los antiinflamatorios no esteroideos (AINEs) presentan propiedades analgésicas, antipiréticas y antiinflamatorias. La acción farmacológica de los AINEs se basa en la inhibición de la ciclooxigenasa, enzima clave en la biosíntesis de prostaglandinas en los sitios de inflamación [1]. La razón detrás de su amplia prescripción reside en que, a diferencia de los opioides, no causan sedación, depresión respiratoria ni adicción [2]. El ibuprofeno (IBP), naproxeno (NPX), y diclofenaco (DCF) son ejemplos de los AINEs más comúnmente utilizados [3].

La presencia de AINEs en el medio ambiente se debe a su uso extensivo como medicamentos recetados y de venta libre. Además, la disposición inadecuada de residuos, y efluentes de sitios de producción son fuentes considerables, mientras que sus propiedades fisicoquímicas, como alta polaridad, estabilidad y baja biodegradabilidad, han contribuido a su amplia dispersión en diversos cuerpos de agua incluyendo ríos, lagos, y presas [4,5]. Los AINEs son considerados fármacos seguros; no obstante, su uso continuo e inadecuado puede dañar la salud humana, causando disfunción renal, complicaciones gastrointestinales y cardiovasculares; además, se han reportado efectos negativos en la biota, como cambios citológicos en el hígado, riñones y branquias de algunas especies de peces [6,7]. De acuerdo con los efectos adversos asociados con los AINEs, estos fármacos han sido incluidos en el Método 1694 de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), mientras que el DCF se ha incorporado a la lista de vigilancia de la última revisión de la Directiva Marco del Agua de la Unión Europea (EU-WFD) para su determinación o monitoreo en muestras ambientales a concentraciones de $\mu\text{g L}^{-1}$ y ng L^{-1} [7].

El análisis de AINEs se lleva a cabo mediante técnicas electroquímicas [8], cromatografía de gases (GC) [9], cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) [10] y electroforesis capilar (CE) [11]. Entre las técnicas analíticas, la CE ha encontrado profunda aplicación en el campo de las separaciones analíticas, debido a sus numerosas bondades, como el análisis multianalito, tiempos cortos de análisis, elevada resolución en las separaciones, requerimientos mínimos de muestra y reactivos químicos. Desde el punto de vista analítico, el análisis de AINEs presenta dos problemas principales: la sensibilidad y la selectividad, debido a que los analitos están presentes en concentraciones traza ($\mu\text{g L}^{-1}$ y ng L^{-1}), y a la gran cantidad de componentes que pueden interferir con el análisis. Por lo que, es necesario implementar una etapa de pretratamiento de muestra como: centrifugación, homogeneización, destilación y extracción, [12], en sistemas de aislamiento, limpieza y preconcentración de analitos.

Entre las técnicas de extracción, la extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés) es la configuración más versátil, permitiendo el tratamiento de elevados volúmenes de muestra, lo que mejora la sensibilidad analítica [13,14]. Típicamente, la SPE se lleva a cabo utilizando adsorbentes comerciales (C8, C18, HLB, etc.), materiales carbonáceos [15], materiales basados en celulosa [16] y marcos metal-orgánicos [17], sin embargo, en años recientes se ha explorado el uso de polímeros molecularmente impresos (MIPs) [18]. Los MIPs son materiales sintéticos altamente selectivos, diseñados específicamente para reconocer y unirse a moléculas plantilla [19]. La selectividad de los MIPs se confiere durante el proceso de síntesis en el cual se crean cavidades que son complementarias, en forma, tamaño y funcionalidad a la molécula plantilla, a través de interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas [20].

La versatilidad de los MIPs reside en la amplia combinación de monómeros funcionales y agentes entrecruzantes que se pueden usar en su síntesis, lo que les confiere propiedades únicas como alta selectividad, estabilidad, reutilización, facilidad de síntesis y almacenamiento [21]. Estas características hacen de los MIPs excelentes adsorbentes, con aplicaciones en el análisis de antibióticos [18], pesticidas [22] e iones metálicos [23]. Recientemente, los polímeros molecularmente impresos con multi plantilla (mt-MIP) han recibido atención debido a su capacidad para generar múltiples sitios de reconocimiento en un solo material polimérico [24].

El presente trabajo describe la síntesis y aplicación de un mt-MIP en un sistema SPE acoplado a CE para el análisis de IBP, NPX, y DCF en muestras de agua ambientales. El mt-MIP se sintetizó a partir de 4-vinilpiridina (4VP) y ácido metacrílico (MAA) como monómeros funcionales, y etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) como agente entrecruzante. Este adsorbente se caracterizó mediante espectroscopia infrarroja (IR), análisis termogravimétrico (TGA), análisis de tamaño de partícula (PS) e isotermas de adsorción (Langmuir y Dubinin-Radushkevich).

2. Experimental

2.1. *Materiales y reactivos*

El tetraborato de sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl) fueron obtenidos de J.T. Baker (Phillipsburg, NJ, USA). Acetaminofén, ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco y ácido α -naftalenacético utilizado como estándar interno (IS) fueron obtenidos de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Las soluciones se prepararon diluyendo el respectivo reactivo de grado analítico en agua desionizada, proporcionada por un sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). La solución electrolito soporte (BGE) consistió en 30 mM $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y 2 mM de β -ciclodextrina, ajustada a un pH de 10 [25]. El MAA, 4VP, EGDMA, y el persulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) empleados en la síntesis del mt-MIP fueron obtenidos de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). El metanol de grado HPLC utilizado en la síntesis y elución se obtuvo de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA).

2.2. *Síntesis del mt-MIP*

El mt-MIP se sintetizó mediante polimerización por precipitación. Primero, se mezclaron 0.025 mmol de IBP, ACE, NPX y DCF (moléculas plantilla) con 2.40 mmol de MAA y 3.60 mmol de 4VP (monómeros funcionales) en metanol (solvente porógeno) y la mezcla se agitó (3000 rpm) durante 2 horas. Una vez completada la etapa de prepolymerización, se añadieron 23.00 mmol de EGDMA (agente entrecruzante) y 350 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Con el objetivo de eliminar el contenido de oxígeno, la mezcla de reacción se purgó con nitrógeno durante 15 minutos. Posteriormente, la reacción de polimerización se llevó a cabo a 60 °C durante 8 horas. Finalmente, las moléculas plantilla se eliminaron de la matriz polimérica a través de extracción Soxhlet durante 24 horas, utilizando metanol como solvente. Finalmente, el mt-MIP obtenido se secó a 60 °C durante 12 horas [18]. El polímero no impreso (NIP) se sintetizó bajo las mismas condiciones experimentales descritas anteriormente, excluyendo la molécula plantilla.

2.3. *Instrumental*

La caracterización del mt-MIP se realizó mediante un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (Perkin Elmer, modelo Spectrum Two) equipado con un accesorio ATR Pike Gladiator con cristal de diamante. El pH de las soluciones se ajustó utilizando un potenciómetro (Corning Science Products, modelo 440, NY, USA). La separación electroforética se llevó a cabo empleando un sistema de electroforesis capilar (Beckamn Coulter, modelo P/ACE 5500-UV, Fullerton, CA, USA), utilizando un capilar de sílice fundida (41.7 cm de longitud total x 75 μ m de diámetro interno). La morfología del adsorbente se evaluó mediante un equipo de microscopía electrónica de barrido (JEOL, modelo JSM-820). El tamaño de partícula se determinó mediante un analizador de tamaño de partícula por difracción láser (Beckman Coulter, modelo LS I3 32). La estabilidad térmica del adsorbente se evaluó mediante análisis termogravimétrico utilizando un equipo (TA Instruments, modelo TGA 2000), en un intervalo de temperatura de 35 a 600 °C (10 °C min⁻¹).

2.4. *Electroforesis capilar*

Al inicio de cada día de trabajo, el capilar se acondicionó siguiendo la siguiente secuencia: NaOH 1.0 M durante 15 minutos, NaOH 0.1 M durante 10 minutos, agua desionizada durante 10 minutos y BGE durante 10 minutos. Con el objetivo de mejorar la reproducibilidad de la separación y prevenir la adsorción de los analitos en la pared del capilar, entre cada análisis, el capilar se lavó secuencialmente con NaOH 1.0 M durante 4 minutos, NaOH 0.1 M durante 2 minutos, agua desionizada durante 2 minutos y BGE durante 4 minutos. La inyección se realizó de forma hidrodinámica (0.5 psi, 10 s) y se aplicó un voltaje de 18 kV para separar los analitos [25].

2.5. *Experimentos de adsorción*

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en configuración batch, primero se colocaron 10 mg de mt-MIP en un tubo Eppendorf de 1.5 mL y se acondicionó con 1.0 mL de metanol seguido de 1.0 mL de agua desionizada (tres veces). Posteriormente, se añadió 1.0 mL de una solución que contenía AINEs a una concentración de 20.0 mg L⁻¹, ajustada a pH = 3.5 con una solución de HCl 0.1 M, y se agitó en vortex durante 5 minutos. La separación de fases se completó a través de centrifugación (3 minutos, 5000 rpm) y la solución remanente se dopó con IS (1.0 mg L⁻¹) y se analizó mediante CE. La cantidad de AINEs adsorbida por gramo de adsorbente (q_e) se calculó como la diferencia entre la concentración inicial (C_0) y la concentración de equilibrio (C_e). Con el objetivo de estimar la capacidad máxima de adsorción y la energía asociada al proceso de adsorción, los datos experimentales se ajustaron a los modelos teóricos de las isotermas de Langmuir y Dubinin-Radushkevich.

2.6. *Tratamiento de muestra*

Se empacaron 20 mg de mt-MIP en un cartucho de SPE. El acondicionamiento del adsorbente se llevó a cabo con 3 mL de metanol, seguido de 5 mL de agua desionizada (1 mL min⁻¹). Posteriormente, se hizo circular a través del cartucho 50 mL de muestra ajustada a pH = 3.5. El cartucho de SPE se lavó con 5 mL de agua desionizada para eliminar el contenido de sales de la muestra. Los analitos se eluyeron con 1 mL de una solución de metanol/NaOH (0.01 M).

Finalmente, el eluato se evaporó a sequedad y se reconstituyó con 0.5 mL de estándar interno 0.5 mg L⁻¹ y se analizó mediante CE.

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización del mt-MIP

Se obtuvo el espectro FTIR del mt-MIP y de los precursores (Figura 1). El espectro FTIR del mt-MIP (Figura 1d) muestra una banda centrada alrededor de 3000 cm⁻¹, correspondiente a los enlaces O-H provenientes de los grupos -COOH del MAA. Una banda débil cerca de 2900 cm⁻¹ se atribuye al estiramiento de los enlaces C-H de los grupos metíleno (-CH₂-) en la cadena polimérica, la banda intensa centrada alrededor de 1730 cm⁻¹ corresponde a los grupos carbonilo provenientes del EGDMA y MAA; y las bandas en 1068 y 993 cm⁻¹ se atribuyen a la flexión de los anillos en el plano y fuera del plano de los enlaces C-H de la 4VP [26-28]. Finalmente, en los espectros FTIR del agente entrecruzante y los monómeros funcionales (Figura 1a-c), se observa una banda intensa cerca de 1630 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento del enlace C=C de los grupos vinilo; sin embargo, en el espectro del mt-MIP (Figura 1d), se observó la ausencia total de esta banda. Este comportamiento confirma la incorporación de los monómeros funcionales a la cadena polimérica mediante la conversión de los enlaces C=C en enlaces C-C [26,27].

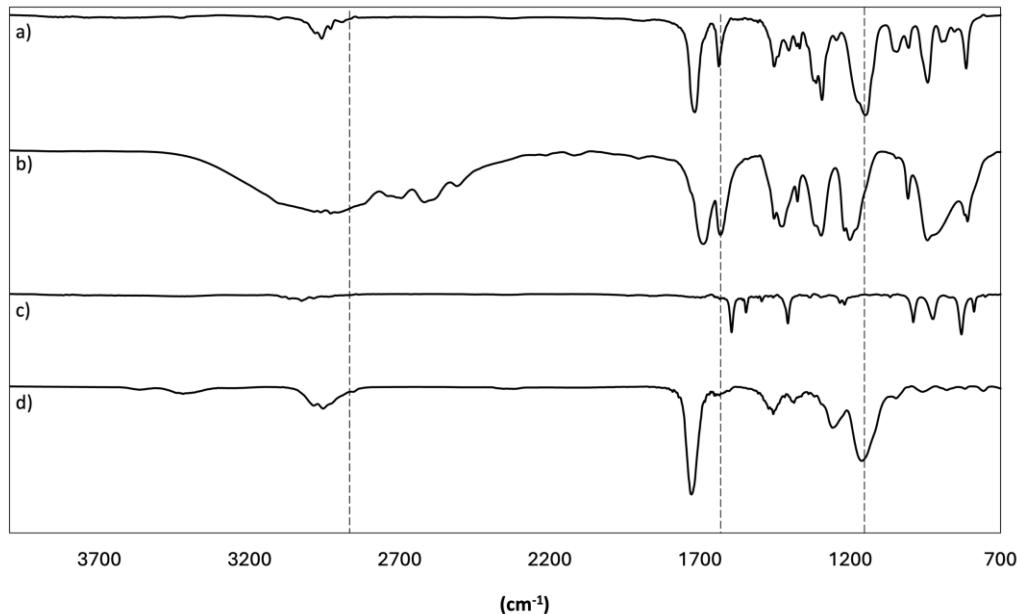


Figura 1. Espectros FTIR. a) EGDMA, b) MAA, C) 4VP, y d) mt-MIP.

Para evaluar la estabilidad térmica, se realizó el análisis termogravimétrico del mt-MIP y del NIP. En ambos casos, se identificó una etapa de degradación en el rango de temperatura de 256 a 447 °C para el NIP y de 278 a 479 °C para mt-MIP. Este comportamiento se atribuye a la mayor estabilidad térmica del mt-MIP debido al proceso de impresión molecular [18,24,29]. Por otra

parte, el análisis de tamaño de partícula reveló que las partículas de mt-MIP miden 3.47 μm más con respecto al NIP. La diferencia en el tamaño de partícula se atribuyó a las cavidades de reconocimiento molecular generadas durante el proceso de síntesis [18,29].

Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas inglés) del mt-MIP y NIP se muestran en la Figura 2. En dichas micrografías se observa que, se obtuvieron sólidos con una superficie rugosa, sin embargo, la morfología de ambos sólidos es diferente, el mt-MIP presenta una morfología semi-esférica uniforme, mientras que el NIP exhibe una morfología irregular, descrita como una flor, caracterizada por un núcleo del que se extienden protuberancias delgadas en forma de aguja. Estas diferencias se atribuyen a la etapa de prepolimerización durante la síntesis del mt-MIP [18,29].

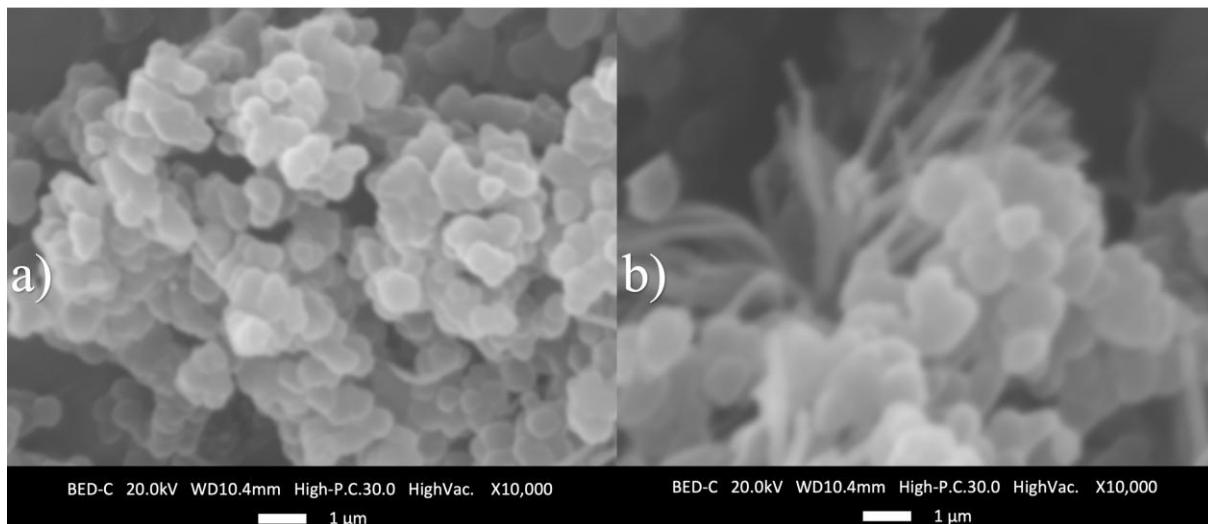


Figura 2. Micrografía SEM: a) mt-MIP y b) NIP.

El modelo de Langmuir (ecuaciones 1 y 2) describe el proceso de adsorción en superficies sólidas bajo las siguientes consideraciones: 1) las moléculas se adsorben en una monocapa, 2) todos los sitios activos tienen la misma probabilidad de ser ocupados y 3) no hay interacción entre moléculas adsorbidas [30]. El modelo de Langmuir se utilizó para determinar la capacidad máxima de saturación (Q_{\max}) y para evaluar la viabilidad del proceso de adsorción a través del parámetro R_L : si $0 < R_L < 1$, el proceso de adsorción es favorable; si $R_L > 1$, el proceso de adsorción no es viable; y, finalmente, si $R_L = 0$, el proceso de adsorción es irreversible [30].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (1)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2)$$

El modelo de Dubinin-Radushkevich (ecuaciones 3-5) se utiliza para determinar el mecanismo de adsorción en superficies sólidas homogéneas y heterogéneas. La constante β representa la energía libre asociada con el proceso de adsorción, ϵ es el potencial de Polanyi, R denota la constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T es la temperatura absoluta del sistema. Con base en los valores de energía obtenidos, es posible clasificar el proceso de adsorción: adsorción física si $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ y adsorción química si $8 < E < 16 \text{ kJ mol}^{-1}$ [30].

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \epsilon^2 \quad (3)$$

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{ce} \right) \quad (4)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (5)$$

La tabla 1 resume los resultados obtenidos: se obtuvieron valores de Q_{\max} entre 2.71 y 5.73 mg g^{-1} , mientras que los valores de R_L , de 0.17 a 0.67 , confirman la viabilidad del proceso de adsorción. El modelo de Dubinin-Radushkevich indica que el proceso de adsorción químico, según los valores de energía obtenidos (8.33 a $14.43 \text{ kJ mol}^{-1}$). En todos los casos, los datos experimentales se ajustan a ambos modelos con coeficientes de determinación $r^2 > 0.96$.

Tabla 1. Parámetros de adsorción para IBP, ACE, NPX y DCF.

Módelo	Parámetros	Analitos			
		ACE	IBP	NPX	DCF
Langmuir	$Q_{\max} (\text{mg g}^{-1})$	2.71	2.97	5.46	5.73
	R_L	0.38	0.39	0.17	0.67
	r^2	1.00	1.00	0.96	0.99
Dubinin-Radushkevich	$E (\text{kJ mol}^{-1})$	12.91	11.95	14.43	8.33
	r^2	0.98	0.99	0.96	1.00

3.2. Efecto del pH en la eficiencia de extracción

El pH en el proceso de extracción determina la carga neta de los analitos y del adsorbente. Los analitos y monómeros presentan propiedades ácido-base debido a los grupos funcionales presentes en sus estructuras, tales como grupos de ácido carboxílico en IBP, NPX, DCF y MAA, con valores de pK_a de 4.4 , 4.2 , 4.0 y 4.5 , respectivamente. Mientras que, un grupo fenólico en el caso de ACE con un pK_a de 9.5 [31]. En todos los casos, a valores de $\text{pH} < pK_a$ los compuestos están neutros o no ionizados y a valores de $\text{pH} > pK_a$, los compuestos adquieren carga neta negativa. Por otra parte, las propiedades ácido-base de la 4VP se deben al grupo amino en su estructura, por tanto, a valores de $\text{pH} < pK_a$, la 4VP presenta una carga neta positiva, mientras que a valores de $\text{pH} > pK_a$, tiene carga neta cero. De acuerdo con lo anterior, se evaluó el efecto

del pH en el proceso de extracción en un intervalo de 3.5 a 11.5. La Figura 3a muestra los resultados obtenidos. Se observó que el proceso de extracción está fuertemente influenciado por el pH. Para IBP, NPX y DCF, se observó una disminución drástica en la eficiencia de extracción, de 98.50 % a 17.03 % ($n=3$, %RSD < 5 %), a medida que el medio se volvía más alcalino. Este fenómeno se atribuye a la repulsión electrostática entre la base conjugada de los analitos y los monómeros funcionales en el mt-MIP. En el caso de ACE, se observó una eficiencia de extracción homogénea (57.13 %, $n=3$, %RSD < 5 %) en todo el intervalo de pH. Este comportamiento se explica por el grupo fenólico en su estructura, que puede estabilizar la carga negativa mediante resonancia en el anillo aromático, minimiza la repulsión electrostática con la base conjugada de los monómeros funcionales en el mt-MIP. Debido a lo anterior, se puede mencionar que el proceso de extracción está gobernado por interacciones hidrofóbicas que predominan en medios ácidos [31]. En consecuencia, se seleccionó un pH de 3.5 como el valor óptimo para estudios posteriores.

3.3. Optimización del sistema SPE

3.3.1 Efecto de la cantidad de mt-MIP

La cantidad de mt-MIP determina la disponibilidad de sitios activos en el sistema. Por lo tanto, se investigó el efecto de la cantidad de mt-MIP en la eficiencia de extracción en un intervalo de 10.0 a 30.0 mg. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3b. Se observó que el equilibrio se alcanzó a partir de 20.0 mg, con porcentajes de extracción de 85.87 % a 98.50 % ($n=3$, %RSD < 5 %) y no se observaron diferencias significativas para cantidades mayores de mt-MIP evaluadas. Para minimizar la cantidad de mt-MIP utilizada, se seleccionó 20.0 mg como la cantidad óptima para estudios posteriores.

3.3.2 Composición del eluyente

La eficiencia de elución se evaluó mediante la recuperación absoluta, empleando una solución estándar de AINEs y soluciones alcalinas de metanol en tres niveles de concentración (0.001, 0.01, y 0.1 M). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3c. De acuerdo con los resultados, se obtuvieron porcentajes de recuperación absoluta superiores al 97.67 % ($n=3$, %RSD < 5 %) cuando se utilizó una solución de MeOH/NaOH (0.01 M) como eluyente, por lo tanto, esta solución fue seleccionada como el eluyente óptimo en el sistema SPE. Durante los experimentos de elución, se observó que, tras completar la adsorción de ACE, el proceso de elución no fue cuantitativo. Esto se atribuye al comportamiento de adsorción en función del pH. Como se muestra en la Figura 3a, la eficiencia de extracción permanece constante en todo el intervalo de pH, lo que limita la capacidad de elución. El MIP es adecuado para la preconcentración de IBP, NPX y DCF. Como resultado de esta etapa, se determinó que las condiciones óptimas del sistema SPE son pH de 3.5, 20.0 mg de mt-MIP y 1 mL de una solución MeOH/NaOH (0.01 M) como eluyente.

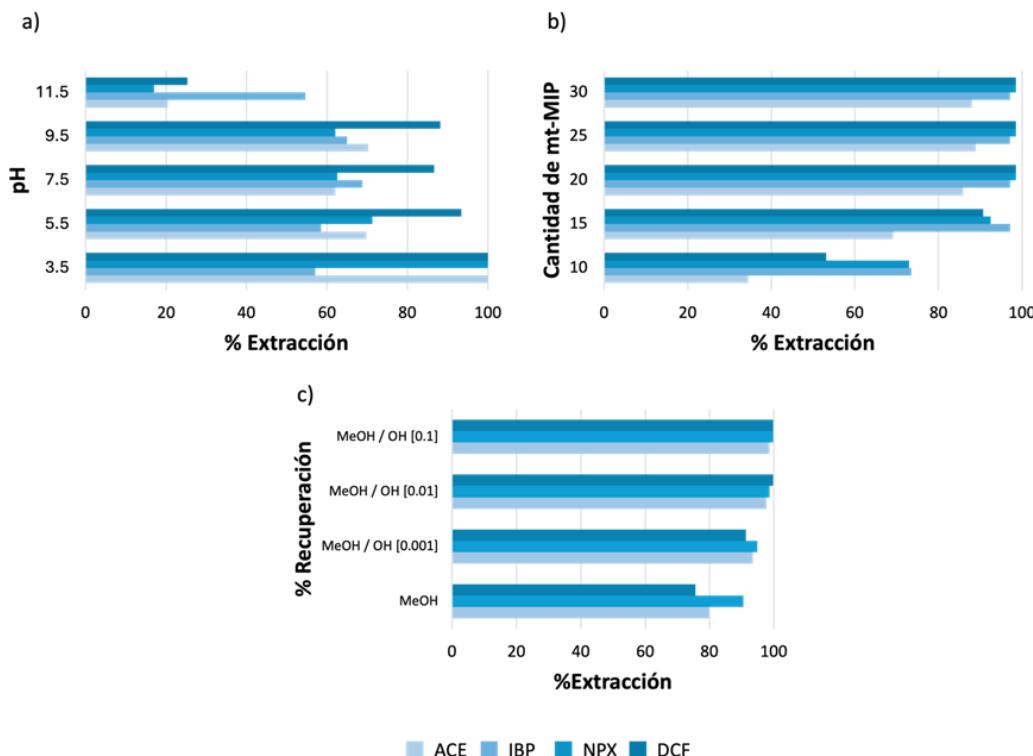


Figura 3. Optimización univariable del sistema SPE: a) efecto del pH, b) efecto de la cantidad del mt-MIP y c) composición del eluyente.

3.4. Parámetros analíticos

Bajo las condiciones óptimas del sistema SPE, se trataron 50 mL de muestra y se determinaron los parámetros analíticos, los límites de detección (LODs), los límites de cuantificación (LOQs), el intervalo lineal, así como la repetitividad y reproducibilidad de la metodología, de acuerdo con las recomendaciones de la IUPAC [32]. Bajo las condiciones óptimas, la técnica propuesta proporciona LODs de 3.00 a 12.00 $\mu\text{g L}^{-1}$. La precisión de la técnica propuesta se evaluó en términos de repetitividad y reproducibilidad (100.00 $\mu\text{g L}^{-1}$), obteniendo en todos los casos %RSD < 10.00 %. Los resultados se resumen en la tabla 2.

3.1. Efecto de la fuerza iónica

De acuerdo con la composición de la matriz analítica, es necesario evaluar el efecto de la fuerza iónica sobre la eficiencia de extracción. Este efecto se evaluó empleando una solución estándar de AINEs en presencia de diferentes concentraciones de NaCl. Se observó que la eficiencia de extracción no se ve afectada por la presencia de NaCl en el intervalo de concentraciones de 1×10^{-5} a 1×10^{-1} M. Este resultado indica la aplicabilidad del método en muestras de agua, considerando el contenido de sales esperado en diferentes muestras de agua ambientales [33].

Tabla 2. Parámetros analíticos de la técnica mt-MIP-SPE-CE.

	IBP	NPX	DCF
r^2	0.9989	0.9999	0.9999
Ordenada			
$b_0 \pm ts(b_0)$	0.3796 ± 0.1284	0.4705 ± 0.1929	0.3558 ± 0.0938
Sensibilidad			
$b_1 \pm ts(b_1)$	21.7960 ± 1.1198	79.4721 ± 2.0442	52.7654 ± 0.7321
Repetibilidad (RSD %, n=3)	$100.00 \mu\text{g L}^{-1}$	3.97	2.89
Reproducibilidad (RSD %, n=3)	$100.00 \mu\text{g L}^{-1}$	6.13	6.21
Intervalo lineal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	36.00-200.00	12.00-150.00	10.00-200.00
Límite de detección ($\mu\text{g L}^{-1}$)	12.00	4.00	3.00
Límite de cuantificación ($\mu\text{g L}^{-1}$)	36.00	12.00	10.00

3.2. Análisis de interferentes

La eficiencia de extracción de IBP, ACE, NPX y DCF se evaluó en presencia de interferentes orgánicos, tales como cafeína (CAF), oxitetraciclina (Oxy) y ácido salicílico (SA) e inorgánicos, como Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ que de acuerdo a reportes previos, pueden coexistir con AINEs en muestras de agua [34-36]. Los experimentos se realizaron en dos niveles de concentración (10 mg L^{-1} y 20 mg L^{-1}). Se observó que el mt-MIP exhibe una alta afinidad hacia los analitos y la eficiencia de extracción no se ve afectada, incluso en concentraciones altas de interferentes, proporcionando porcentajes de extracción de 50.71 % a 98.50 % (n=3, %RSD < 5 %).

3.3. Análisis de muestras reales

La técnica propuesta se aplicó en la determinación de AINEs en diez muestras de agua, incluyendo agua embotellada, de grifo, de manantial, de pozo y de río, recolectadas en el estado de Hidalgo, México. Sin embargo, no se encontraron muestras positivas para AINEs. Esto puede atribuirse a varios factores, como efectos de dilución, baja descarga regional de AINEs o la ausencia de contaminación cruzada en el área de estudio. Para demostrar la aplicabilidad de la técnica desarrollada, se llevó a cabo el análisis de una muestra blanco de grifo, fortificada a dos niveles de concentración (50 y 75 $\mu\text{g L}^{-1}$). En todos los casos, se obtuvieron porcentajes de recuperación superiores al 95.52 % con %RSD < 10.00 %. Los resultados se resumen en la tabla 3.

Tabla 3. Análisis de recuperación en muestras de agua.

Analito	%	Agregado ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
		NF	50	75
IBP	R	ND	97.02	98.38
	RSD	-	7.21	4.37
NPX	R	ND	96.31	99.63
	RSD	-	8.01	5.24
DCF	R	ND	95.52	97.82
	RSD	-	7.34	5.06

R: recuperación, RSD: desviación estándar relativa, NF: no fortificado, ND: no detectado

La figura 4 muestra los electroferogramas obtenidos en el análisis de muestras fortificadas. La figura 4a corresponde a una muestra de agua de grifo, mientras que la figura 4b corresponde al análisis de la muestra de agua de grifo fortificadas con los analitos y estándar interno bajo las condiciones óptimas de la técnica propuesta.

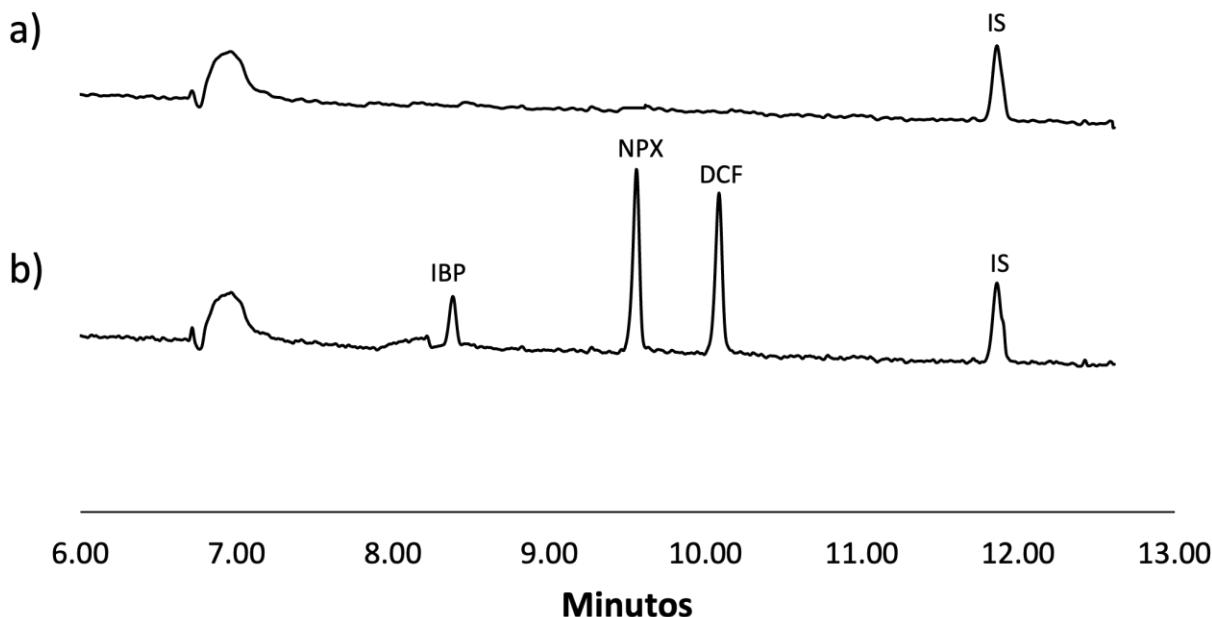


Figura 4. Electroferogramas obtenidos de los análisis de muestras de agua reales: a) muestra de agua de grifo fortificada con estándar interno ($500 \mu\text{g L}^{-1}$) y b) muestra de agua de grifo fortificada con estándar interno ($500 \mu\text{g L}^{-1}$) y AINEs ($50 \mu\text{g L}^{-1}$).

4. Conclusiones

La utilización de MAA y 4VP como monómeros funcionales en la síntesis de un mt-MIP y su implementación en la SPE acoplado a CE, proporciona un método eficiente para la determinación de AINEs en muestras de agua. Mediante espectroscopía IR, microscopía SEM, y análisis termogravimétrico se demostró el exitoso proceso de impresión molecular. Además, el mt-MIP mostró una capacidad de extracción hasta 9.8 veces superior en comparación con el NIP. La técnica propuesta proporciona resultados satisfactorios en términos de selectividad, exactitud y precisión en la determinación de AINEs, con %RSD inferiores a 10.0 % en todos los casos. Bajo las condiciones óptimas, la técnica proporciona LODs competitivos (3.00 a 12.00 $\mu\text{g L}^{-1}$), comparables o mejores con los reportados en la literatura, y puede aplicarse con éxito al análisis de muestras de agua reales.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al SECIHTI por las becas de posgrado y nombramientos del SNI otorgados.

6. Referencias

1. P. N. Patel, G. Samanthula, V. Shrigod, S. C. Modh, J. R. Chaudhari. RP-HPLC Method for Determination of Several NSAIDs and Their Combination Drugs. **1**, 242868-242882 (2013).
2. M. Farré, M. Petrovic, D. Barceló. Recently developed GC/MS and LC/MS methods for determining NSAIDs in water samples. **387**, 1203-1214 (2007).
3. Y. Zhou, J. Y. Lin, Y. Bian, C. J. Ren, N. Xiao-Li, C. Y. Yang, X. S. Feng. Non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in the environment: Updates on pretreatment and determination methods. **267**, 115624-115634 (2023).
4. B. Petrie, D. Camacho-Muñoz. Analysis, fate and toxicity of chiral non-steroidal anti-inflammatory drugs in wastewaters and the environment: a review. **19**, 43-75 (2021).
5. S. Tanwar, M. Di Carro, E. Magi. Innovative sampling and extraction methods for the determination of nonsteroidal anti-inflammatory drugs in water. **106**, 100-106 (2015).
6. T. Martinez-Sena, S. Armenta, M. De la Guardia, F. A. Esteve-Turrillas. Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in water and urine using selective molecular imprinted polymer extraction and liquid chromatography. **131**, 48-53 (2016).
7. P. Paíga, A. Lolić, F. Hellebuyck, L. H. Santos, M. Correia, C. Delerue-Matos. Development of a SPE-UHPLC-MS/MS methodology for the determination of non-steroidal anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in seawater. **106**, 61-70 (2015).
8. C. M. Hung, C. P. Huang, S. K. Chen, C. W. Chen, C. D. Dong. Electrochemical analysis of naproxen in water using poly (L-serine)-modified glassy carbon electrode. **254**, 126686-126694 (2020).

9. Hložek, T.; Bursová, M.; Čabala, R. Fast ibuprofen, ketoprofen and naproxen simultaneous determination in human serum for clinical toxicology by GC-FID. **47**, 109-111 (2014).
10. M. R. Payán, M. Á. B. López, R. F. Torres, M. V. Navarro, M. C. Mochón. Electromembrane extraction (EME) and HPLC determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in wastewater samples. **85**, 394-399 (2011).
11. R. Hamoudová, M. Pospíšilová. Determination of ibuprofen and flurbiprofen in pharmaceuticals by capillary zone electrophoresis. **41**, 1463-1467 (2006).
12. I. Murray, I. Cowe. Sample preparation. *Near-infrared spectroscopy in agriculture*. **44**, 75-112 (2004).
13. D. E. Raynie. Modern extraction techniques. **78**, 3997-4004 (2006).
14. B. Buszewski, M. Szultka. Past, present, and future of solid phase extraction: a review. **42**, 198-213 (2012).
15. Q. Jiang, S. Zhang, M. Sun. Recent advances on graphene and graphene oxide as extraction materials in solid-phase (micro) extraction. **168**, 117283-117301 (2023).
16. H. M. Marwani, E. Y. Danish, M. A. Alhazmi, S. B. Khan, E. M. Bakhsh, A. M. Asiri. Cellulose acetate-iron oxide nanocomposites for trace detection of fluorene from water samples by solid-phase extraction technique. **53**, 887-895 (2018).
17. M. E. Badawy, M. A. El-Nouby, S. M. Marei. Development of a Solid-Phase Extraction (SPE) Cartridge Based on Chitosan-Metal Oxide Nanoparticles (Ch-MO NPs) for Extraction of Pesticides from Water and Determination by HPLC. **2018**, 3640691-3640707 (2018).
18. J. F. Aguilar, J. M. Miranda, J. A. Rodriguez, M. E. Paez-Hernandez, I. S. Ibarra. Selective removal of tetracycline residue in milk samples using a molecularly imprinted polymer. **27**, 176-188 (2020).
19. E. Turiel, A. Martín-Esteban. Molecularly imprinted polymers for sample preparation: A review. **668**, 87-99 (2010).
20. A. Tlili, G. Attia, S. Khaoulani, Z. Mazouz, C. Zerrouki, N. Yaakoubi, N. Fourati. Contribution to the understanding of the interaction between a polydopamine molecular imprint and a protein model: Ionic strength and pH effect investigation. **21**, 619-632 (2021).
21. J. Wackerlig, R. Schirhagl. Applications of molecularly imprinted polymer nanoparticles and their advances toward industrial use: a review. **88**, 250-261 (2016).
22. S. Farooq, J. Nie, Y. Cheng, Z. Yan, J. Li, S. A. S. Bacha, H. Zhang. Molecularly imprinted polymers' application in pesticide residue detection. **143**, 3971-3989 (2018).
23. Ö. Erdem, Y. Saylan, M. Andaç, A. Denizli. Molecularly imprinted polymers for removal of metal ions: An alternative treatment method. **3**, 38-56 (2018).
24. S. Wang, L. Zhang, J. Zeng, X. Hu, X. Wang, L. Yu, Zhang, Z. Multi-templates molecularly imprinted polymers for simultaneous recognition of multiple targets: From academy to application. **166**, 117173-117197 (2023).
25. D. Aurelio-Soria, X. H. Canales, I. Vázquez-Garrido, G. Islas, G. A. Álvarez-Romero, I. S. Ibarra. Design of Selective Nanoparticles of Layered Double Hydroxide (Mg/Al-LDH) for the Analysis of Anti-Inflammatory Non-Steroidal Agents in Environmental Samples, Coupled with Solid-Phase Extraction and Capillary Electrophoresis. **11**, 259-273 (2024).

26. P. Sikiti, T. A. Msagati, B. B. Mamba, A. K. Mishra. Synthesis and characterization of molecularly imprinted polymers for the remediation of PCBs and dioxins in aqueous environments. **12**, 1-8 (2014).
27. W. Zhang, X. She, L. Wang, H. Fan, Q. Zhou, X. Huang, J. Z. Tang. Preparation, characterization and application of a molecularly imprinted polymer for selective recognition of sulpiride. **10**, 475-491 (2017).
28. L.T. Nguyen, H.Q. Pham, D.A.S. Nguyen, L.T. Nguyen, K.P.H. Huynh, H. Le Tran, P.T. Mai, H.T. Nguyen, T.T. Truong. 10-(pyren-1-yl)-10h-phenothiazine and pyrene as organic catalysts for photoinitiated ATRP of 4-vinylpyridine, **31**, 2021001-2021008 (2021).
29. J. F. Flores-Aguilar, G. Islas, J. A. Rodríguez, M. E. Paez-Hernandez, C. A. Galán-Vidal, I. S. Ibarra. Selective Pb (II)-imprinted polymer for solid phase extraction in the trace determination of lead in infant formula by capillary electrophoresis. **66**, 221-236 (2022).
30. A.O. Dada, A.P. Lekan, A.M. Olatunya, O. Dada. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. **3**, 38-45 (2012).
31. M. Yamin, Z.K. Ghouri, N. Rohman, J.A. Syed, A. Skelton, K. Ahmed. Unravelling pH/pKa influence on pH-responsive drug carriers: Insights from ibuprofen-silica interactions and comparative analysis with carbon nanotubes, sulfasalazine, and alendronate. **128**, 108720-108736 (2024).
32. L. A. Currie. (1995). Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **67**, 1699-1723 (1995).
33. G. A. Burlingame, A. M. Dietrich, A. J. Whelton. Understanding the basics of tap water taste. **99**, 100-111 (2007).
34. V. Akhter, A. Nag, M. E. E. Alahi, H. Liu, S. C. Mukhopadhyay. Electrochemical detection of calcium and magnesium in water bodies. **305**, 111949-111959 (2020).
35. I.L. Costa Junior, C.S. Machado, A.L. Pletsch, Y.R. Torres. Simultaneous HPLC-PDA determination of commonly prescribed antidepressants and caffeine in sludge from sewage treatment plants and river sediments in the Itaipu reservoir region, Paraná, Brazil. **100**, 1004-1020 (2020).
36. B. McCarthy, S.O. Apori, M. Giltrap, A. Bhat, J. Curtin, F. Tian. Hospital effluents and wastewater treatment plants: A source of oxytetracycline and antimicrobial-resistant bacteria in seafood. **13**, 13967-13989 (2021).

Estudio polarográfico para la cuantificación diferenciada de metabisulfito y sulfito de sodio

D.Valente^a, U. Briones Guerash-Silva^{a,b}, E. Islas-Ortiz^a, A.M. Reyes-Salas^c,
E.O. Reyes-Salas^{a*}

^aUniversidad Nacional Autónoma de México, UNAM, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, Cto. Escolar S/N, C.U., Coyoacán, 04510 Ciudad de México, CDMX, Tel: +52 (55) 5622 3787, e-mail: islasortize@gmail.com
octavio_reyessalas@yahoo.de

^bServicios Públicos de Salud del Instituto Mexicano del Seguro Social para el Bienestar, Av. Insurgentes Sur 1940, Piso 3, Florida, Álvaro Obregón, 01030 Ciudad de México, CDMX.

^cUniversidad Nacional Autónoma de México, UNAM, Instituto de Geología, Ciudad Universitaria

Resumen

El metabisulfito de sodio y el sulfito de sodio son compuestos con propiedades redox; tienen múltiples aplicaciones, entre ellas, se usan como antioxidantes y agentes antimicrobianos en una variedad de productos farmacéuticos y funciona como conservadores alimenticios. Ambos compuestos tienen propiedades redox, por lo que pueden buscarse métodos electroanalíticos que permitan su determinación. Existen varias formas de cuantificar el metabisulfito, pero en realidad, casi todas consideran la reacción de metabisulfito de sodio con agua para dar sulfito. Por ello, los estudios están dirigidos a la determinación del sulfito e indirectamente la del metabisulfito. Otros métodos determinan el azufre total y lo expresan como sulfito, es decir, no distinguen entre ambos.

Este trabajo muestra que la estabilidad del metabisulfito en agua depende de la concentración y de la presencia de oxígeno. Los resultados indican que tanto el metabisulfito como el sulfito pueden ser cuantificados por polarografía con límites de detección bajos, del orden de 7 mg/L .

Palabras clave. Metabisulfito, Sulfito, Polarografía

Abstract

Sodium metabisulfite and sodium sulfite are compounds with redox properties; they have multiple applications; they are used as antioxidants and antimicrobial agents in a variety of pharmaceuticals and works as a food preservative. Both compounds have redox properties, so electroanalytical methods can be sought that allow their determination. There are several ways to quantify metabisulfite, but in reality, almost all of them consider the reaction of sodium metabisulfite with water to give sulfite. Therefore, the studies are aimed at the determination of sulfite and indirectly that of metabisulfite. Other methods determine total sulfur and express it as sulfite, that is, they do not distinguish between them.

This work shows that the stability of metabisulfite in water depends on the concentration and presence of oxygen. The results obtained show that both metabisulfite and sulfite can be quantified by polarography with low detection limits, in the order of 7 mg/L.

Keywords. Metabisulfite, Sulphite, Polarography.

1. Introducción

Las propiedades redox del metabisulfito de sodio y del sulfito de sodio permiten darles múltiples aplicaciones, entre ellas, como antioxidantes y preservativos en alimentos.

El metabisulfito de sodio es un compuesto formado por dos iones sodio Na^+ y un ion metabisulfito o disulfito $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$. Su fórmula química es $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Es un sólido blanco cristalino. Se usa como antioxidante y agente antimicrobiano en una variedad de productos farmacéuticos y funciona como conservante en muchas preparaciones alimenticias [1].

Ambos compuestos tienen propiedades redox, por lo que pueden buscarse métodos electroanalíticos que permitan su determinación. Existen varias formas de cuantificar el metabisulfito, pero en realidad, casi todas consideran la reacción de metabisulfito de sodio con agua para producir sulfitos o bisulfitos y no plantean una determinación directa ni las propiedades redox. Los estudios están dirigidos a la determinación del sulfito e indirectamente la del metabisulfito.

Otros métodos determinan el azufre total y lo expresan como sulfito, es decir, no distinguen entre ambos; por ejemplo, la Agencia de Alimentos y medicamentos en los Estados Unidos (“Food and Drug Administration, FDA”) emplea el método oficial AOAC 990.28, basado en el método de Monier-Williams y se basa en la destilación ácida del SO_2 seguida de la titulación con sosa del ácido sulfúrico generado [2]. También existen métodos espectrofotométricos y cromatográficos [3].

Estos otros métodos encontrados en la literatura resultan no solo costosos sino más laboriosos pues implican o separaciones cromatográficas o varias reacciones para poder determinar el contenido de azufre en el sulfito y el metabisulfito.

No se encontró ningún método que fuese directo ni que pudiese distinguir entre el monómero y el dímero. Sin embargo, es importante distinguir entre ellos pues el metabisulfito tiene un mayor poder como conservador, los precios de estos compuestos son diferentes y su reactividad también es diferente.

Así pues, en el presente trabajo se plantea un método polarográfico para diferenciar compuestos inorgánicos de azufre con interés en la industria alimentaria (sulfito y metabisulfito de sodio).

Además, se presentan los resultados de la estabilidad del metabisulfito de sodio en disolución acuosa a través del tiempo.

2. Experimental

2.1 Metodología

Los experimentos fueron realizados con el equipo 797 VA Computrace Metrohm con módulo polarográfico (electrodo de trabajo de gota de mercurio, electrodo de referencia Ag/AgCl , $\text{KCl}_{(\text{sat.})}$ y electrodo auxiliar de platino) con el software Metrohm CT97 application (1.2). Todas las disoluciones se realizaron con material volumétrico grado A y se prepararon con agua desionizada.

Los reactivos empleados se encuentran mencionados en la Tabla 1.

Tabla 1. Reactivos utilizados

Reactivos	Marca	Pureza
Hidróxido de sodio	Meyer	97 %
Ácido acético glacial	Drotasa	99.7 %
Nitrato de potasio	Meyer	98 %
Metabisulfito de sodio	Diquitra	98.7 % al 100 %
Sulfito de sodio	Mallinckrodt	98.8 %
Nitrógeno	Praxair	99.997 %

2.2 Determinación polarográfica de sulfitos totales

Para la determinación por polarografía diferencial de impulsos (PDI), se colocan 20 mL del electrolito soporte, en los que se burbujea nitrógeno durante 300 s para eliminar cualquier interferencia del oxígeno; se agregan 50 μ L de la disolución de sulfito de sodio para realizar su polarograma correspondiente, se continúa con las adiciones del mismo volumen hasta obtener un volumen total agregado de 150 μ L. al terminar estos polarogramas se agregan 50 μ L de la disolución de metabisulfito de sodio, se continúa con las adiciones del mismo volumen hasta obtener un volumen total agregado de 150 μ L.

Las condiciones del trabajo polarográfico se presentan a continuación en la tabla 2.

Tabla 2. Condiciones experimentales

Técnica	Intervalo	Aplitud del pulso	Tiempo del pulso	Velocidad de barrido	Electrolito soporte	pH
Polarografía Diferencial de Impulsos	- 0.200 a – 1.000 V	- 0.005 V	0.05 s	4.2 mV/s	$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$	4.58

2.3 Determinación polarográfica diferenciada de sulfitos y metabisulfitos de sodio

Como en el caso anterior, para la determinación polarográfica por (PDI), se colocan 20 mL del electrolito soporte, al cual se burbujea nitrógeno por 300 s de para eliminar cualquier interferencia del oxígeno; se agregan 500 μ L de la disolución de metabisulfito de sodio para realizar su polarograma correspondiente, se continúan con las adiciones del mismo volumen hasta obtener un volumen total agregado de 2500 μ L. al terminar estos polarogramas se agregan 500 μ L de la disolución de sulfito de sodio, se continúan con las adiciones del mismo volumen hasta obtener un volumen total agregado de 2500 μ L.

Las condiciones del trabajo polarográfico se presentan a continuación en la tabla 3.

Tabla 3. Condiciones experimentales

Técnica	Intervalo	Aplitud del pulso	Tiempo del pulso	Velocidad de barrido	Electrolito soporte	pH
Polarografía Diferencial de Impulsos	0.250 V a – 1.650 V	- 0.005 V	0.05 s	4.2 mV/s	KNO_3	7

2.4 Determinación polarográfica de la estabilidad del metabisulfito de sodio

Los experimentos se realizaron con diferentes concentraciones de metabisulfito (cercanas a 1000, 5000 y 10 000 mg/L) tanto para los sistemas sin oxígeno (eliminado por burbujeo previo de nitrógeno) como para los que contenían oxígeno. La concentración del metabisulfito se determinó polarográficamente como se describió previamente y durante un cierto periodo de tiempo (0-240 horas). Durante el tiempo de reposo las disoluciones se mantuvieron al abrigo de la luz.

3. Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestran los polarogramas PDI amplificados en la zona en que ambas especies se reducen a un mismo potencial de -0.680 V

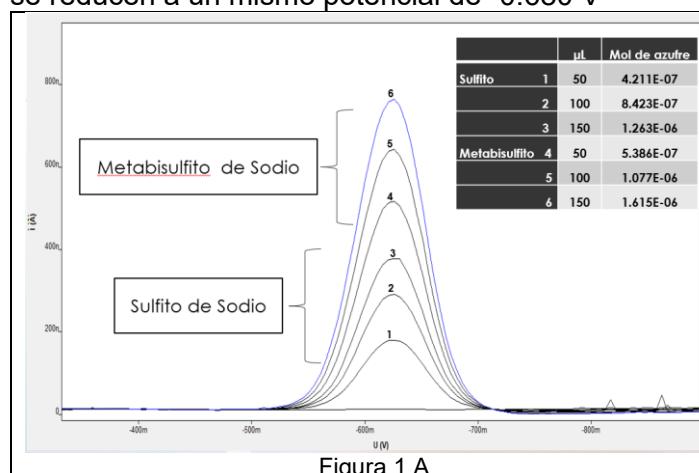


Figura 1 A

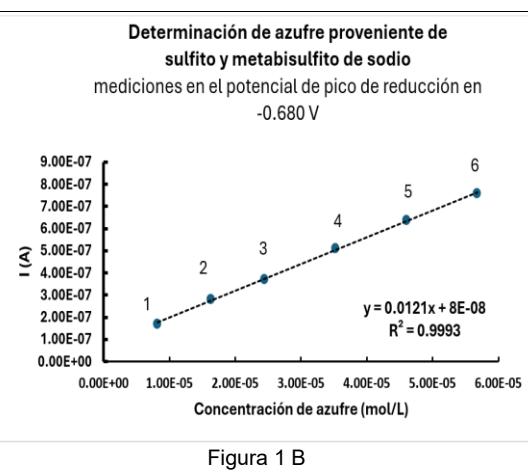


Figura 1 B

Figura 1 A. Polarogramas representativos de adiciones de sulfito (curvas 1, 2 y 3) y metabisulfito de sodio (4, 5 y 6). en medio amortiguado a pH 4.58 (zona de potenciales recortada a la zona de estudio). Condiciones de trabajo indicadas en la Tabla 2. Figura 1 B: Representación de la linealidad de la intensidad de corriente de pico de reducción a -0.680 V y la concentración de azufre total.

Este experimento corrobora que, aunque en este medio no se diferencian las sustancias entre sí; es posible obtener una determinación con respecto al azufre contenido en ambos analitos; la señal medida corresponde al azufre presente, independientemente de que provenga del sulfito o del metabisulfito.

Este método propuesto aquí, con la determinación total de azufre, es equivalente al empleado por la FDA (Food and Drugs Administration) de los Estados Unidos, solo que ellos emplean una metodología más laboriosa y costosa (una destilación especial, transformación del azufre total a ácido sulfúrico y valoración subsecuente con sosa, conocido como método de Monier-Williams).

En la Figura 2 se muestran los polarogramas de la determinación simultánea de sulfitos y metabisulfitos a pH = 7

En la Figura 2A se muestran los polarogramas experimentales del metabisulfito en medio neutro. Se observan tres señales, aunque la primera, que corresponde a una oxidación, es la más grande y, por tanto, donde se tendrá mayor sensibilidad.

En la Figura 2B los polarogramas corresponden a las adiciones de sulfito a la disolución que ya contenía el metabisulfito (curva 5 de la figura 2A). Puede apreciarse que las correspondientes

señales se presentan a diferentes valores de potencial de pico: a +0.150 V la del metabisulfito y a -0.012 V la del sulfito; esta diferencia de potenciales de pico permite muy bien diferenciar ambas señales.

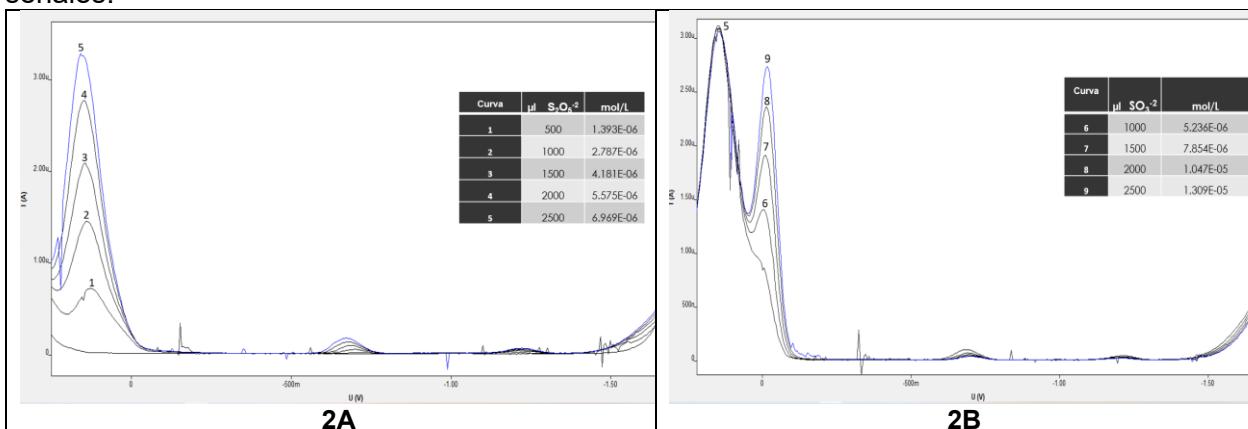


Figura 2. Polarogramas del estudio simultáneo de sulfito y metabisulfito de sodio a pH 7. **A)** adiciones de metabisulfito de sodio (curvas 1 a 5). **B)** adiciones de sulfito de sodio a la disolución 5 de metabisulfito (curvas 6 a 9).

En las gráficas de la Figura 3 se muestra que existe una buena correlación lineal entre la intensidad de corriente de pico y la concentración tanto del metabisulfito (determinado en el potencial de pico de 0.150 V) como del sulfito (determinado en el potencial de pico de -0.012 V). Se indican también los valores de límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LDC), similares para ambos analitos, aunque la sensibilidad es mayor para la determinación del metabisulfito.

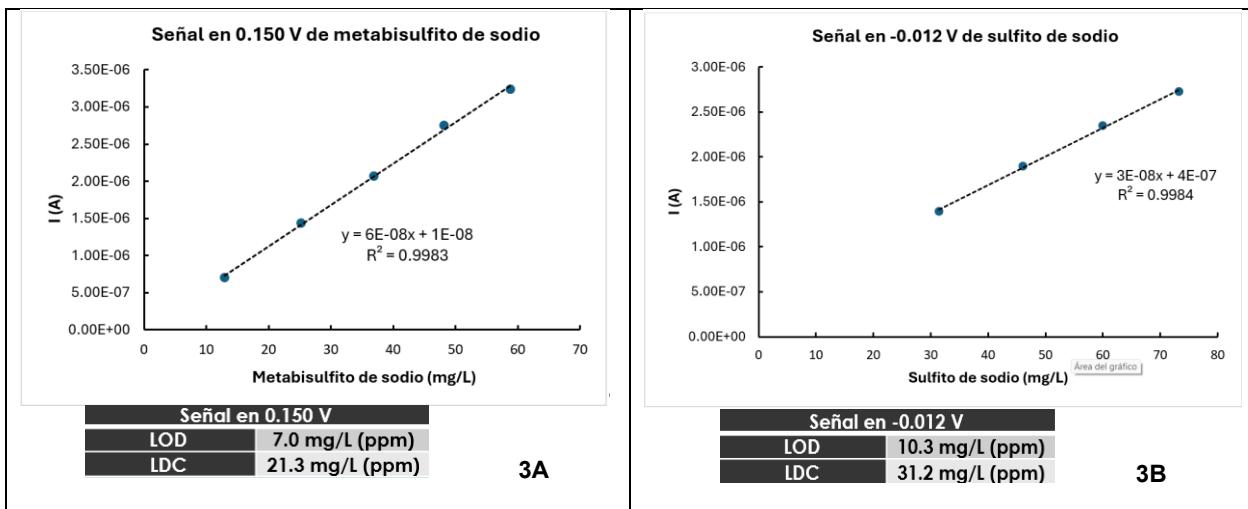


Figura 3. Relación entre la intensidad de corriente de pico por PDI (en Amperios) y la concentración del analito de estudio (mg/L) en medio neutro. 3A para el metabisulfito de sodio; 3B para el sulfito de sodio.

En estas condiciones es posible la determinación de los 2 analitos simultáneamente, con un límite de detección de aproximadamente de 10 ppm y de cuantificación de 20-30 ppm para las sustancias de estudio (metabisulfito y sulfito).

En la Figura 4 se muestra la estabilidad de las disoluciones de metabisulfito de sodio en diferentes condiciones de concentración, tiempo y presencia o ausencia de oxígeno.

Estabilidad del metabisulfito de sodio

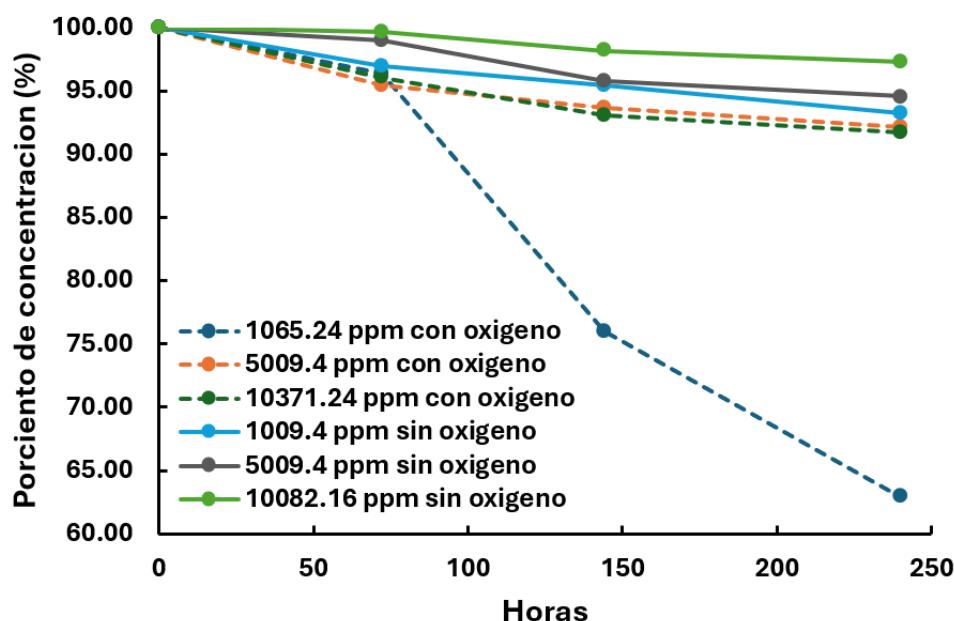


Figura 4. Variación de la concentración de metabisulfito en disoluciones de diferente concentración en función del tiempo, tanto en presencia como en ausencia de oxígeno.

Como puede observarse en la Figura 4, el metabisulfito es bastante estable, aún en presencia de oxígeno. Solamente la combinación de una baja concentración de metabisulfito (del orden de 1000 ppm) en presencia de oxígeno produce una descomposición del orden de un 35 % en el curso de 250 h (poco más de 10 días).

Puede deducirse de las gráficas de la Figura 4 que el metabisulfito sí se oxida por el oxígeno del medio, pero solamente en concentraciones relativamente bajas (1000 ppm o menos).

Se observa que en las disoluciones sin oxígeno en el sistema (burbujeados con nitrógeno), la degradación es mínima, y después de más de diez días, se tiene más del 95 % del metabisulfito inicial.

Estos resultados permiten prever las condiciones de preparación de disoluciones de metabisulfito como antioxidante o conservador en productos comerciales.

4. Conclusiones

Este trabajo ha mostrado que el metabisulfito es un compuesto estable; cuando está en alta concentración casi no se degrada por más de diez días.

También ha sido posible mostrar que puede ser cuantificado por polarografía diferencial de impulsos ya que presenta dos señales de reducción y una de oxidación.

La señal de reducción a -0.68 V (en medio amortiguado de pH = 4.8) coincide con la reducción del sulfito, por lo que es posible la determinación de azufre total.

En medio neutro es posible la determinación simultánea diferenciada del metabisulfito y del sulfito. Estos resultados permitirán desarrollar una metodología de control de calidad en la elaboración y aplicación de estos antioxidantes, que son importantes aditivos alimentarios. Los límites de detección son muy bajos, del orden de pocos mg/L (ppm), muy por debajo de los niveles de concentración en que suelen ser comercializados.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a AEasociados y a Klara Foods por las becas otorgadas para la elaboración de este trabajo.

6. Referencias

- [1] N. Nubero, A. Monferrer, J. Villalta . Tecnología de alimentos . Serie. “Aditivos alimentarios” Ediciones Mundi-Prensa (2002)
- [2] Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration, 21 CFR Parts 101 and 130, [Docket No. FDA-2019-N-0463], RIN 0910-AI02.
- [3] Y. Li, M. Zhao. Food Control. Volume 17, Issue 12, 975-980 (2006)

Desarrollo de métodos analíticos para la cuantificación de ácido acetilsalicílico, diclofenaco y paracetamol con Espectrofotometría UV-Visible

América Regina Gómez Galindo, Mara Sarahí Florencio Martínez, Iliana Margarita de la Garza Rodríguez*

Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Analítica, Blvd. Venustiano Carranza y Cárdenas Valdez S/N, Col. República Oriente, Saltillo, Coahuila CP: 25280, México
ilianagarza@uadec.edu.mx

Resumen

En la actualidad, las actividades industriales y domésticas han favorecido la presencia de contaminantes emergentes, entre los cuales destacan los fármacos contaminantes de interés ambiental. Estos compuestos no se encuentran regulados por las normativas nacionales vigentes de aguas residuales; sin embargo, su presencia ha sido reportada en efluentes industriales hospitalarios y domésticos, los cuales pueden alcanzar las fuentes de agua superficiales y subterráneas utilizadas para el consumo humano. Las técnicas analíticas empleadas para su identificación y cuantificación, como la cromatografía líquida, suelen implicar altos costos y requerimientos técnicos más avanzados. El presente trabajo tiene como objetivo diseñar un método Espectrofotométrico UV-Vis que permita la cuantificación individual de ácido acetilsalicílico, diclofenaco y paracetamol en muestras de agua de grifo fortificadas, considerando la posible interferencia de los componentes presentes en el agua de la red municipal. Las concentraciones obtenidas de las tres muestras fortificadas utilizando los métodos propuestos son de 152.5 ± 1.6 mg/L de ácido acetilsalicílico, 9.95 ± 0.14 mg/L de diclofenaco y 11.98 ± 0.32 mg/L de paracetamol.

Palabras clave. Espectrofotometría UV-Vis, Contaminantes emergentes. Fármacos.

Abstract

As of today, domestic and industrial activities have favored the presence of emergent pollutants, in which pharmaceutical drugs serve as pollutants of environmental interest. These compounds aren't regulated by current national norms for sewage; still, their presence has been reported on industrial, domestic and hospital effluents, all of which can reach superficial and underground sources of water used for human consumption. The analytical techniques used for their identification and quantification, such as liquid chromatography, tend to be high cost while also requiring advanced technical knowledge. The aim of this work is to design a UV-Vis spectrophotometry method for the individual quantification of acetylsalicylic acid, diclofenac and acetaminophen on fortified tap water samples; considering the possible interference of the different components present on the water supplied by the municipal water network. The concentrations found for the three fortified samples with the proposed methods were: 152.5 ± 1.6 mg/L of acetylsalicylic acid, 9.95 ± 0.14 mg/L of diclofenac and 11.98 ± 0.32 mg/L of acetaminophen.

Keywords. UV-Vis spectrophotometry, emergent pollutants, pharmaceutical drugs.

1. Introducción

En la actualidad, una de las problemáticas ambientales más importantes es la contaminación del agua; la alta demanda de este recurso hídrico derivada del aumento en la actividad antropogénica y el crecimiento poblacional ha favorecido la presencia de contaminantes en diversos cuerpos de agua, alterando su equilibrio y características fisicoquímicas [1]. Entre los contaminantes ya estudiados se encuentran los componentes orgánicos e inorgánicos, sedimentos y recientemente los denominados contaminantes emergentes [2].

Los contaminantes emergentes comprenden una amplia gama de moléculas derivadas de productos de uso cotidiano, detectadas en los cuerpos de agua en concentraciones traza, que van desde los mg/L hasta los ng/L, incluyendo aditivos industriales, plaguicidad, productos de higiene personal, surfactantes, retardantes de llama, colorantes y fármacos [3]. La principal fuente de contaminante farmacéuticos son las aguas residuales de la industria farmacéutica, hospitalaria y domésticas ya que las plantas tratadoras no están diseñadas para eliminarlos, debido a que no existen normativas específicas que regulen los límites permisibles, como consecuencia una fracción importante de estos componentes ya sea en su forma original o como metabolito, son liberados a los cuerpos de agua durante las descargas residuales [4].

Entre los contaminantes emergentes de mayor interés se encuentran los fármacos de alta actividad biológica ya que a bajas concentraciones siguen interactuando con los organismos biológicos, varios de estos fármacos presentan una alta estabilidad en los medios acuosos o, en caso de degradarse generan metabolitos persistentes y potencialmente tóxicos para el medio ambiente [5].

De acuerdo con la función terapéutica, los fármacos pueden clasificarse en distintos grupos, tales como los antiinflamatorios no esteroideos (AINEs) un grupo de especial preocupación ya que engloba fármacos utilizados para tratamiento del dolor y la inflamación, estos se consumen de manera casi cotidiana debido a que se dispensan sin necesidad de receta médica; en México se estima que el 15% de fármacos encontrados en aguas residuales, superficiales y subterráneas corresponden a principios activos de este grupo de medicamentos [6]. El incremento de los AINEs en el medio ambiente se asocia con la automedicación y abuso en el consumo, elevando su producción industrial, junto con la liberación de metabolitos a través de las descargas de aguas residuales doméstica u hospitalarias, y así pueden incorporarse a los cuerpos de agua mediante la escorrentía o infiltración, alcanzando las aguas subterráneas [7].

El ácido acetilsalicílico (AAS), diclofenaco (Diclo) y paracetamol (ACT), son tres fármacos del grupo de los AINEs ampliamente utilizado para el tratamiento de dolor, fiebre e inflamación [8]. El AAS es considerado el antiinflamatorio modelo del grupo de los salicilatos, posee un pKa de 3.49 y sufre un proceso de degradación fuertemente influido por el pH; aproximadamente el 20% de la dosis administrada se excreta sin metabolizar [9]. El diclofenaco, generalmente se administra como una sal sódica, presenta un pKa de 4.15 y cerca del 25% de la dosis ingerida se excreta de forma inalterada [10].

Por otra parte el paracetamol (ACT) es un ácido débil con un pK_a de 9.2, del cual entre 1 y 10% se excreta sin modificar, un consumo excesivo de este medicamento propicia la formación del metabolito NAPQI (N-acetil-p-benzoquinoneimina), el cual es tóxico y genera necrosis en los hepatocitos. La exposición crónica a los tres fármacos ya sea intencional o accidental, se asocia con alteraciones en los órganos involucrados en el proceso de excreción y metabolización, debido a su inhibición no selectiva de la ciclooxygenasa lo cual afecta el flujo renal, induciendo ulceraciones gástricas y concentraciones plasmáticas elevadas, presentando un potencial carcinógeno [10].

En el medio ambiente, estos fármacos se relacionan con efectos adversos en los organismos acuáticos, incluyendo la citotoxicidad de moluscos y peces, alterando su reproducción, también disminuyen la síntesis de pigmentos fotosintéticos en algas y aumentan la generación de especies de oxígeno [11]. Para la detección y cuantificación de fármacos en el medio ambiente, la cromatografía líquida de alta resolución acoplada a espectrometría de masas (HPLC-MS) es una de las técnicas más empleadas debido a su alta sensibilidad y selectividad [12].

Sin embargo, a pesar de ser una técnica muy sensible, presenta desventajas como el alto costo de análisis (reactivos y equipos), la preparación de la muestra y la necesidad de contar con analistas capacitados para el manejo y mantenimiento de la instrumentación [13]. En contraste, la espectrofotometría UV-Vis representa una alternativa analítica accesible, versátil y de menor costo utilizada para análisis cualitativos y cuantitativos. Esta técnica permite la identificación y cuantificación de compuestos farmacológicos mediante la medición de la absorción de luz ultravioleta o visible por los distintos grupos funcionales presentes en las estructuras de las moléculas ya que cada fármaco tiene una señal de absorción máxima a una longitud de onda específica derivada de la presencia de estos distintos grupos que los conforman [14].

Además, esta técnica permite establecer una relación lineal entre la absorbancia y la concentración de la muestra (Ley de Lambert-Beer), lo que facilita la cuantificación precisa en sistemas acuosos con una instrumentación sencilla y de bajo costo operativo [15]. El objetivo de este trabajo es diseñar métodos Espectrofotométricos UV-Vis que permitan la cuantificación individual de ácido acetilsalicílico, diclofenaco y paracetamol en muestras de agua de grifo, considerando la posible interferencia de los diferentes componentes presentes en el agua de la red municipal.

2. Experimental

En este trabajo se realizaron pruebas de solubilidad, variación de pH, rango de trabajo y efecto de matriz de cada uno de los fármacos estudiados.

2.1 Pruebas de Solubilidad

Se prepararon tres disoluciones para cada fármaco con tres solventes distintos: agua desionizada, etanol al 10% y metanol al 10%. Para lo cual se pesaron 0.01 g, que después se disolvieron en 100 mL del medio seleccionado; posteriormente, utilizando el mismo medio, se diluyeron hasta lograr una concentración de 10 mg/L, para al final, leer cada una de las soluciones en el espectrofotómetro UV-Vis.

2.2 Variación de pH

A partir de una solución de 100 mg/L de AAS, Diclo o ACT, se realizaron diluciones a 10 mg/L de cada fármaco, a las cuales se les modificó el pH de 1 a 12 utilizando soluciones de HCl 0.1M y NaOH 0.1M, cada una de las soluciones con el pH ajustado se leyó en el espectrofotómetro UV-Vis.

2.3 Rango de trabajo

De manera individual, se elaboraron disoluciones con etanol al 10% de cada fármaco. Para el AAS se probaron disoluciones desde 0.5 a 1000 mg/L y para Diclo y ACT se probaron disoluciones desde 0.2 a 20 mg/L, después las disoluciones se llevaron a su lectura al espectrofotómetro UV-Vis y se realizó un barrido de 200 a 700 nm, en la tabla 1, se presentan los rangos de trabajo y la longitud de onda que se utilizaron para cada fármaco manteniendo el pH=7 utilizando HCl o NaOH 0.1M. Después se obtuvieron las curvas de calibrado para cada fármaco utilizando cinco disoluciones.

De acuerdo con la IUPAC, se llevó a cabo la determinación del límite de detección (L.D.) utilizando la ecuación 1, y el límite de cuantificación (L.C.) por medio de la ecuación 2, donde S_B es la desviación típica del blanco y m la pendiente de la curva de calibración externa.

$$L.D. = \frac{3S_B}{m} \quad (1)$$

$$L.C. = \frac{10S_B}{m} \quad (2)$$

Tabla 1. Rango de trabajo utilizado para la curva de calibrado de cada fármaco y longitud de onda (λ) en la que se llevó a cabo la lectura en el espectrofotómetro UV-Vis.

Fármaco	Rango de Trabajo (mg/L)	λ máx. de absorbancia (nm)	L.D.	L.C
AAS	100 a 300	268	2.086	6.955
Diclo	1 a 20	273	0.314	1.045
ACT	1 a 20	243	0.113	0.378

2.4 Curva de Adición de estándar

Las curvas de adición de estándar nos permiten determinar si el método propuesto para cada fármaco presenta un efecto de matriz, por lo cual se realizó una curva de adición para cada fármaco. Previamente se prepararon tres muestras de agua de grifo fortificadas, a la muestra 1 (M1) se le anadieron 150 mg/L de AAS, a la M2 se añadieron 10 mg/L de Diclo, y a la M3 se añadieron 12 mg/L de ACT.

Para realizar las curvas de adición de estándar se realizó la misma serie de disoluciones que en la curva de calibrado externa, pero antes de llevar al aforo a las disoluciones se les añadió 1 mL de la muestra de agua de grifo previamente fortificada con una concentración conocida del fármaco estudiado a cada estándar.

3. Resultados y Discusión

3.1 Pruebas de Solubilidad y Variación de pH

En las Figuras 1, 2 y 3 se presentan los espectros de absorción que se obtuvieron en las pruebas de solubilidad y variación de pH de los tres fármacos estudiados.

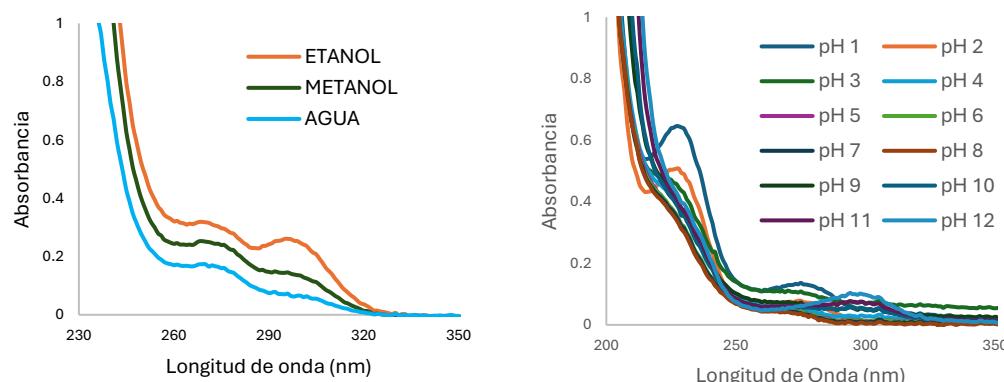


Figura 1. a) Espectros de solubilidad para ácido acetilsalicílico. b) Variaciones de pH con soluciones de 10mg/L de ácido acetilsalicílico con HCl y NaOH 0.1M.

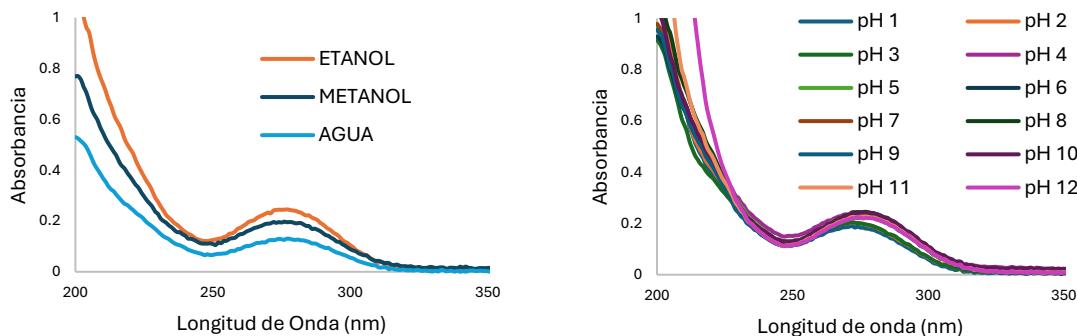


Figura 2. a) Espectros de solubilidad para diclofenaco. b) Variaciones de pH con soluciones de 10 mg/L de diclofenaco con HCl y NaOH 0.1M.

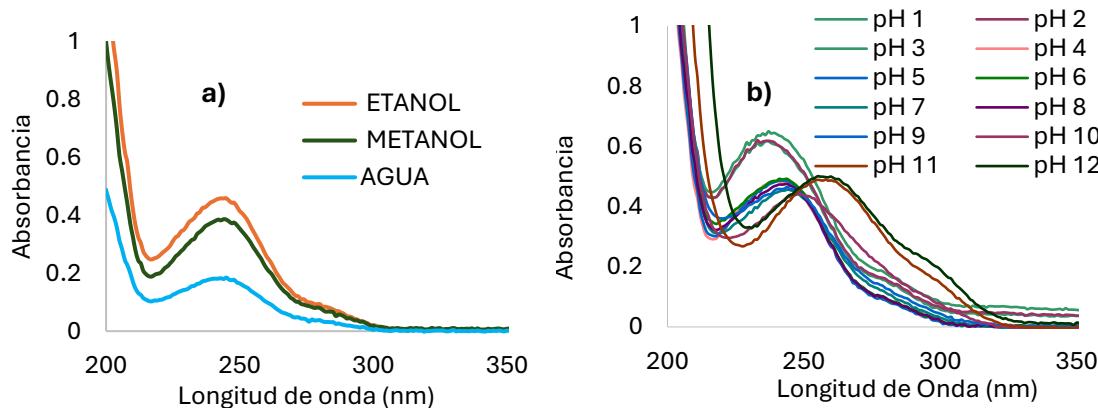


Figura 3. a) Espectros de solubilidad con Paracetamol. b) Variaciones de pH con soluciones de 10 mg/L de paracetamol con HCl y NaOH 0.1M.

Al realizar las pruebas de solubilidad se observó que el AAS y el Diclo, se tardaron en disolverse en agua, mientras que el ACT se disolvió rápidamente en los tres solventes; al realizar los barridos en el UV-Vis (Figuras 1a, 2a y 3a) se encontró que las señales de máxima absorción de cada fármaco fueron mayores utilizando etanol al 10%, por lo que, en todos los casos se seleccionó el etanol al 10% como el solvente óptimo.

En la Figura 1b se presentan los espectros que se obtuvieron de AAS variando el pH desde 1 a 12, donde se observa que a pH<3 se presentan dos señales de absorción (230 nm y 270 nm) indicándonos que el AAS se encuentra en su forma protonada, a partir de pH 4 hasta pH 6 se presenta una disminución de la intensidad de las señales en 230 nm y 270 nm y a partir de pH 7 las señales en 230 nm y 270 nm se mantienen constantes pero aparece una nueva señal en 297 nm, al aumentar el pH>7 se siguen manteniendo constantes las señales en 230 nm y 270 nm y en la señal de 297 nm se va incrementando la señal analítica.

El comportamiento espectral del Diclo, se presenta en la Figura 2b donde se observa que a pH de 1 a 4 se presenta un máximo de absorción en 271 nm y la intensidad de absorción va incrementando y a pH \geq 5 se presenta un desplazamiento de la señal analítica hasta 275 nm. En la Figura 3b se presenta el comportamiento espectral del ACT y podemos observar que a pH<3 presenta un máximo de absorción en 235 nm, mientras que en el rango de pH de 4 a 9 se presenta una disminución de la intensidad de la señal analítica así como un desplazamiento de esta a 243 nm y a partir de pH \geq 10 la señal analítica se desplaza hasta 260 nm.

3.2 Curva de calibrado y adición de estándar.

En las Figuras 4a a la 6a se presentan los espectros de absorción de la curva de calibrado y en las Figuras 4b a la 6b se presentan las curvas de calibrado así como las curvas de adición de estándar de los fármacos estudiados.

• Ácido acetilsalicílico (AAS)

Para obtener la curva de calibrado y la curva de adición de estándar del AAS (Figura 4b) se utilizó la longitud de onda de máxima absorción de 268 nm de los espectros (Figura 4a), las curvas se realizaron por triplicado.

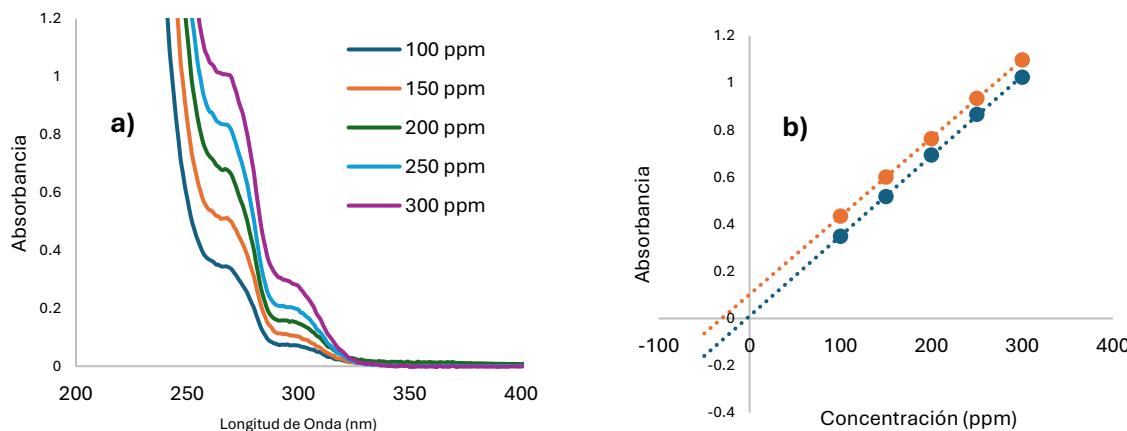


Figura 4. a) Espectros obtenidos de la curva de calibrado externa de ácido acetilsalicílico. b) Comparación de la curva de calibración externa (azul) con la curva de adición de estándar (naranja).

Tabla 2. Valores promedio de pendientes y ordenadas al origen de las curvas de calibrado de ácido acetilsalicílico.

Curva	$m (\bar{X} \pm S)$	$b (\bar{X} \pm S)$
Calibrado	$0.0033 \pm 5.8 \times 10^{-5}$	$0.0142 \pm 3.03 \times 10^{-3}$
Adición de Estándar	$0.0033 \pm 2.3 \times 10^{-5}$	$0.1004 \pm 4.042 \times 10^{-4}$

n=3; m= pendiente; b=ordenada al origen; \bar{X} = promedio; S= desviación estándar.

En la tabla 2 se presentan los valores promedio de: pendientes (m) y ordenadas al origen (b) de las curvas de calibrado. Al observar las curvas y las pendientes podemos decir que las rectas son paralelas, esto nos indica que la presencia de diferentes componentes en la muestra del agua no interfiere con la cuantificación del AAS y al extrapolar la curva de adición de estándar encontramos la concentración real de la muestra obteniendo una concentración de 152.5 ± 1.6 mg/L.

● **Diclofenaco (Diclo)**

Para obtener la curva de calibrado y la curva de adición de estándar del Diclo. (Figura 5b), se utilizó la longitud de onda de máxima absorción de 273 nm de los espectros (Figura 5a), las curvas se realizaron por triplicado.

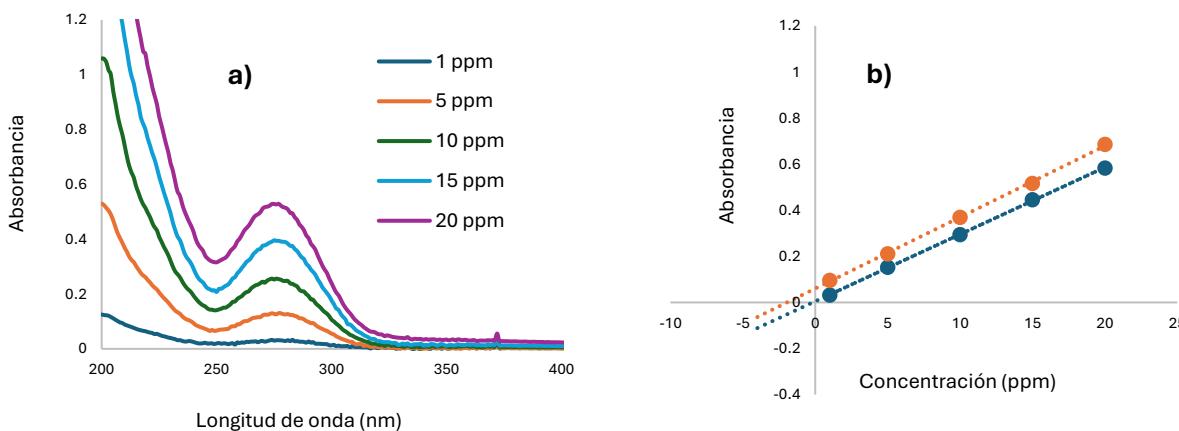


Figura 5. a) Espectros obtenidos de la curva de calibrado externa de diclofenaco. b) Comparación de la curva de calibrado externa (azul) con la curva de adición de estándar (naranja).

Tabla 3. Valores obtenidos para la pendiente y ordenada al origen de las curvas de calibrado de diclofenaco, así como el promedio y desviación estándar calculado.

Curva	$m (\bar{X} \pm S)$	$b (\bar{X} \pm S)$
Calibrado	$0.0274 \pm 9.64 \times 10^{-4}$	$0.0042 \pm 6.0 \times 10^{-3}$
Adición de Estándar	$0.0307 \pm 2.65 \times 10^{-4}$	$0.0611 \pm 4.00 \times 10^{-3}$

n=3; m= pendiente; b=ordenada al origen; \bar{X} = promedio; S= desviación estándar.

En la tabla 3 al igual que en la tabla 2 se presentan los valores promedio de: pendientes (m) y ordenadas al origen (b) de las curvas de calibrado, las rectas también son paralelas, indicando que la presencia de diferentes componentes en la muestra del agua no interfiere con la cuantificación del Diclo., y al extrapolar la curva de adición de estándar encontramos la concentración real de la muestra obteniendo una concentración de 9.95 ± 0.14 mg/L.

● **Paracetamol (ACT)**

Para obtener la curva de calibrado y la curva de adición de estándar del ACT (Figura 6b) se utilizó la longitud de onda de máxima absorción de 243 nm de los espectros (Figura 6a), las curvas se realizaron por triplicado.

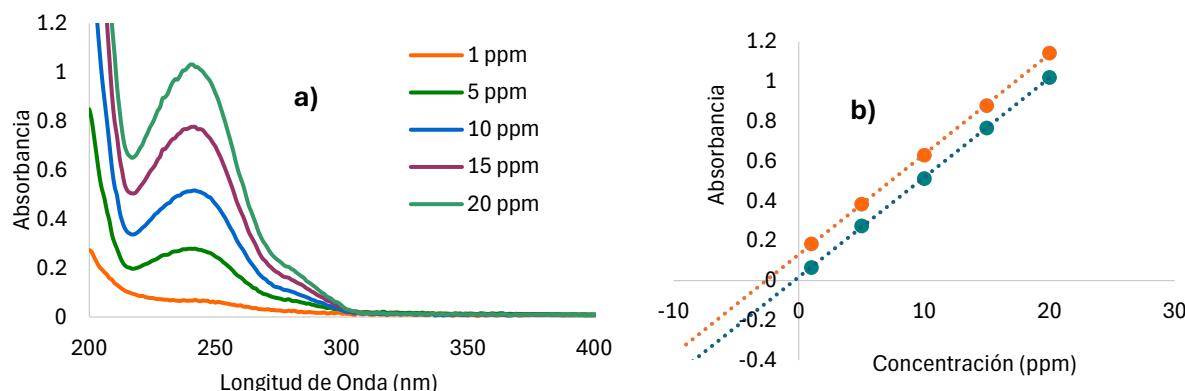


Figura 6. a) Espectros obtenidos de la curva de calibrado externa de paracetamol. b) Comparación de la curva de calibrado externa (azul) con la curva de adición de estándar (naranjal).

Tabla 4. Valores obtenidos para la pendiente y ordenada al origen de las curvas de calibrado de paracetamol, así como el promedio y desviación estándar calculado.

Curva	$m (\bar{X} \pm S)$	$b (\bar{X} \pm S)$
Calibrado	$0.0493 \pm 2.08 \times 10^{-4}$	$0.1191 \pm 2.684 \times 10^{-4}$
Adición de Estándar	$0.0493 \pm 2.10 \times 10^{-4}$	$0.1233 \pm 8.093 \times 10^{-3}$

n=3; m= pendiente; b=ordenada al origen; \bar{X} = promedio; S= desviación estándar.

Por último, en la tabla 4 al igual que en la tabla 2 y 3 se presentan los valores promedio de: pendientes (m) y ordenadas al origen (b) de las curvas de calibrado, las rectas también son paralelas, indicando que la presencia de diferentes componentes en la muestra del agua no interfiere con la cuantificación del ACT, y al extrapolar la curva de adición de estándar encontramos la concentración real de la muestra obteniendo una concentración de 11.98 ± 0.32 mg/L.

4. Conclusiones

A partir de las discusiones de los resultados obtenidos en este trabajo, se desarrollaron métodos espectrofotométricos para la cuantificación de cada uno de los tres fármacos considerados como contaminantes emergentes. Los resultados obtenidos en este trabajo nos permiten determinar dichos fármacos en muestras de agua de grifo fortificadas, la presencia de los distintos componentes que se encuentran en el agua de grifo como iones mayoritarios (Ca y Mg), gases, oligoelementos, contaminantes como metales pesados, compuestos orgánicos como fármacos

hasta microorganismos [16] que se distribuye por la red municipal no interfieren en el análisis, alcanzando así el objetivo de determinar la concentración de ácido acetilsalicílico, diclofenaco y paracetamol en muestras de agua de grifo utilizando métodos espectrofotométricos de forma rápida y sencilla. Las perspectivas de este trabajo son seguir desarrollando métodos donde se puedan cuantificar la mezcla de los tres fármacos en la misma muestra utilizando herramientas químiométricas que permitan el análisis de una mezcla compleja.

5. Agradecimientos

A la Facultad de Ciencias Químicas de la UAdeC por permitir utilizar las instalaciones para efectuar este trabajo.

Al departamento de Química Analítica Ambiental por proporcionar los reactivos y el asesoramiento para culminar este trabajo.

6. Referencias

- [1] Rodríguez, J. Contaminación del Agua. *Contaminación ambiental en Colombia*, 255. (2010).
- [2] Torres, A., Rodríguez, H., & Ayala, M. Contaminantes emergentes en México: panorama actual, retos y una posible solución biotecnológica. *TIP. Revista especializada en ciencias químico-biológicas*, 26, 32-37. (2023).
- [3] Tejada, C., Quiñonez, E., & Peña, M. Contaminantes emergentes en aguas: metabolitos de fármacos. Una revisión. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 10(1), 80-101. (2014).
- [4] García Gómez, C., Gortáres Moroyoqui, P., & Drogui, P. Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Química viva*, 10(2), 96-105. (2011).
- [5] Urbina, J., & Solano, J. Los contaminantes emergentes de las aguas residuales de la industria farmacéutica y su tratamiento por medio de la ozonización. *Informador técnico*, 84(2). (2020).
- [6] Peñalver Romero, M. Eliminación de los contaminantes emergentes ibuprofeno, diclofenaco y paracetamol mediante procesos de membrana. Repositorio UPCT. (2020).
- [7] Sanabria Pérez, F., Alanís Méndez, J., Pech-Canché, J., & Solis Maldonado, C. Principales residuos de medicamentos generados en los hogares *Acta universitaria*, 29, 133-138. (2019).
- [8] Davis, A., & Robinson, J. The dangers of NSAIDs: look both ways. *The British journal of general practice*, 66(645), 172. (2016).
- [9] Bianconi, V., Fallarino, F., Pignatelli, P., Sahebkar, A., & Pirro, M. Is acetylsalicylic acid a safe and potentially useful choice for adult patients with COVID-19? *Drugs*, 80(14), 1383-1396.
- [10] Small, R. (1989). Diclofenac sodium. *Clinical pharmacy*, 8(8), 545-558. (2020).
- [11] Ramachandran, A., & Jaeschke, H. Acetaminophen toxicity: novel insights into mechanisms and future perspectives. *Gene expression*, 18(1), 19-22. (2018).
- [12] Singh, D., & Pflugmacher, S. Ecotoxicological assessments of over-the-counter NSAID (diclofenac, ibuprofen, aspirin) and antipyretic (acetaminophen) pharmaceuticals: A review of their

toxicity effects on aquatic crustaceans. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 3, 174-182. (2025).

[13] Snyder, L., Kirkland, J., & Dolan, J. *Introduction to modern liquid chromatography*. John Wiley & Sons. (2011).

[14] Sooväli, L., Rõõm, E., Kütt, A., Kaljurand, I., & Leito, I. (s.f.). Uncertainty sources in UV-Vis spectrophotometric measurement. *Accreditation and quality assurance*, 11(5), 246-255. (2006).

[15] Shard, A., Schofield, R., & Minelli, C. Ultraviolet-visible spectrophotometry. *Characterization of Nanoparticles* (4), 185-196. (2020).

[16] Figueroa, J. A. L., Ojeda, A. G., Wrobel, K., & Wrobel, K. Perfil de elementos metálicos y de algunos metaloides en aguas de grifo de la ciudad de Guanajuato. *Acta Universitaria*, 18(2), 5-10. (2008).

Desarrollo de un sistema de remoción de alfa-naftol y beta-naftol en muestras de agua basado en la aplicación de un LDH MgAl

David Aurelio Soria^a, María Elena Páez Hernández^a, Irma Pérez Silva^a, José Antonio Rodríguez Ávila, Israel Samuel Ibarra Ortega^{a*}

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Área Académica de Química. Ciudad Universitaria, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo. México. C.P. 42076. Tel: +52 (771) 717 2000 ext 40100, email: israel_ibarra@uaeh.edu.mx*

Resumen

El presente trabajo describe el desarrollo de una técnica de remoción de α -naftol y β -naftol de muestras de agua de interés ambiental basada en la aplicación de hidróxidos dobles laminares (LDHs). Mediante un estudio univariante se optimizaron los factores críticos del sistema de remoción (pH, cantidad de LDH, y tiempo de contacto). Bajo las condiciones óptimas de trabajo; pH: 4-10, 5 mg de LDH y 2.5 min de tiempo de contacto, el método fue aplicado con éxito en 17 muestras de agua, permitiendo la remoción de NAPs en niveles traza.

Palabras clave. α -naftol, β -naftol, hidróxidos dobles laminares

Abstract

The present work describes the development of a new removal technique for α -naphthol and β -naphthol from environmental water samples based on the application of layered double hydroxides (LDHs). A systematic study of the critical factors (pH, LDH amount, and contact time) was performed using the one-at-a-time method. Under optimal conditions; pH: 4-10, 5 mg of LDH, and 2.5 min of contact time, the method was successfully applied to 17 real water samples, removing NAP isomers at trace concentrations.

Keywords. α -naphthol, β -naphthol, layered double hydroxides

1. Introducción

El α -naftol (α -NAP) y β -naftol (β -NAP) son contaminantes orgánicos derivados del naftaleno (NAP), isómeros que difieren entre sí por la posición del grupo hidroxilo [1]. Estos son precursores en diversas industrias, producción de fármacos, pesticidas; sin embargo, su aplicación más importante se encuentra en la producción de colorantes azoicos, grupo de colorantes de mayor importancia en la industria [1]. Debido a su extensa aplicación, estos compuestos son liberados al medio ambiente y distribuidos a través del aire, suelo y agua [2]. Estudios han demostrado que el α -NAP y β -NAP son persistentes en agua y presentan toxicidad similar al NAP, el cual es conocido por ser un agente teratogénico, mutagénico y potencialmente carcinógeno, de acuerdo a datos de la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) [3]. De acuerdo con los efectos adversos, es necesario el desarrollo de estrategias que permitan la remoción efectiva de estos contaminantes orgánicos.

La remoción de contaminantes orgánicos se lleva a cabo a través de tratamientos biológicos, reacciones enzimáticas, procesos de coagulación-flocculación y adsorción [4]. Entre estas estrategias, la adsorción presenta algunas ventajas debido a su simplicidad. Esta se describe como un proceso físico o químico mediante el cual, las moléculas de una sustancia son retenidas en la superficie de un material sólido. Este fenómeno se debe a interacciones analito-adsorbente, entre las que se incluyen fuerzas de van der Waals, interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno, entre otras [5]. La adsorción se lleva a cabo mediante el uso de diferentes nanomateriales como grafeno [6], carbón activado [7], marcos metal-orgánicos [8], y polímeros [9]; sin embargo, en años recientes se ha explorado el uso de los hidróxidos dobles laminares (LDHs) [10]. Los LDHs son una clase de nanomateriales (2D) representados por la fórmula general $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_n \cdot mH_2O$, donde M^{2+} y M^{3+} son cationes metálicos divalentes y trivalentes, x representa la relación molar de los cationes metálicos, y A^{n-} son los aniones que están en la región interlaminar [11]. La versatilidad de los LDHs reside en la gran cantidad de cationes divalentes y trivalentes, así como de aniones que pueden ser utilizados durante la síntesis, mientras que su elevada área superficial, porosidad, estabilidad y elevada capacidad de intercambio aniónico los hacen materiales aptos para ser aplicados en sistemas de remoción [12].

El presente trabajo describe el desarrollo de una técnica de remoción de α -NAP y β -NAP en muestras de agua mediante la aplicación de un LDH de composición Mg_3Al_1Cl . El LDH fue caracterizado a través de microscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM) e isotermas de adsorción. Finalmente, la evaluación de la eficiencia de remoción en cantidades traza se realizó mediante una técnica de pre-concentración en línea por electroforesis capilar (CE) de tipo apilamiento de muestras de gran volumen (LVSS).

2. Experimental

2.1. Reactivos

NaOH (98 %), HCl (36%) y $Na_2B_4O_7$ (99%) fueron obtenidos de J.T. Baker. α -NAP (99%), β -NAP (99%) y ácido α -naftalenacético (99%) utilizado como estándar interno (EI) fueron obtenidos de Sigma-Aldrich. La síntesis de los LDH se llevó a cabo a partir de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (99%), $AlCl_3 \cdot 9H_2O$ (99%) obtenidos de Sigma-Aldrich.

2.2. Síntesis del LDH

Los LDHs fueron obtenidos a través del método de coprecipitación: 0.6099 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.2413 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ fueron solubilizados en 40 mL de agua desionizada, y el pH de la solución se ajustó a 11, con una con una solución 6 mol L^{-1} de NaOH. La reacción se mantuvo bajo agitación constante y en una atmósfera inerte provista por un flujo constante de nitrógeno a 80 °C durante 1 hora. Finalmente, los LDHs obtenidos se lavaron en 5 ocasiones con 10 mL de agua desionizada para remover el exceso de sales remanente [13].

2.3. Instrumental

La caracterización del LDH se realizó empleando un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier PerkinElmer 400 FT-IR (MA, EE.UU.) con un Pike GladiATR (Pike Technologies, Inc., EE.UU.). La morfología del LDH se evaluó con un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-820. La separación electroforética se llevó a cabo utilizando un equipo Beckman Coulter P/ACE 5500 (CA, EE.UU.) con detector de arreglo de diodos (DAD).

2.4. Electroforesis capilar

La separación se llevó a cabo en un capilar de sílice fundida (41.7 cm x 75 μm de diámetro interno), la inyección se realizó de forma hidrodinámica (0.5 psi, 10 s) y las determinaciones se llevaron a cabo a una longitud de onda de 214 nm. El electrolito soporte (BGE) consistió de una solución de 10 mmol L^{-1} de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ajustada a pH 9.5.

2.5. Experimentos de adsorción

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en configuración batch ($n=3$); Se colocaron 5 mg de LDH en un tubo Eppendorf de 1.5 mL. El LDH se acondicionó con 1.0 mL de agua desionizada (tres veces). Posteriormente, se añadió 1.0 mL de una solución estándar que contenía α -NAP y β -NAP en concentraciones desde 10.0 mg L^{-1} hasta 100 mg L^{-1} ajustadas a pH 7 y se mantuvo en agitación mediante vórtex por 5 min. La separación de fases se completó a través de centrifugación (3 min, 5000 rpm), y la solución remanente se dopó con EI (5.0 mg L^{-1}) y se analizó mediante CE. La cantidad de α -NAP y β -NAP adsorbida por gramo de adsorbente (q_e) se calculó como la diferencia entre la concentración inicial (C_0) y la concentración de equilibrio (C_e) (Ecuación 1).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

2.6. Tratamiento de muestra

Se colocaron 5 mg de LDH en un tubo Eppendorf de 1.5 mL, y se acondicionó con 1.0 mL de agua desionizada (tres veces). Posteriormente, se añadió 1.0 mL de muestra y se agitó mediante un vortex durante 2.5 min. La separación de fases se completó mediante centrifugación (3 min, 5000 rpm). La solución remanente se dopó con EI en una concentración de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ y se analizó mediante LVSS.

2.7. Evaluación de la eficiencia de remoción

La eficiencia de remoción en concentraciones traza se evaluó a través del análisis de la solución remanente mediante LVSS, una vez que había sido tratada bajo las condiciones óptimas de la técnica de remoción propuesta. Las condiciones del sistema de pre-concentración LVSS fueron: tiempo de inyección: 3 min, tiempo de pre-concentración: 3 min y 6 kV de voltaje de pre-concentración. Bajo estas condiciones, la técnica proporciona límites de detección de 6.56 y 4.63 $\mu\text{g L}^{-1}$ para α -NAP y β -NAP, respectivamente [14].

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización del LDH

El espectro infrarrojo del LDH $\text{Mg}_3\text{Al}_1/\text{Cl}^-$ se muestra en la Figura 1. En el espectro se observa una banda centrada entre 3465 y 3500 cm^{-1} , correspondiente a los grupos hidroxilo (O-H) presentes en las esferas de coordinación de los centros metálicos Mg^{2+} y Al^{3+} , así como de las moléculas de agua presentes en la región interlaminar del LDH. Las bandas alrededor de 950 y 555 cm^{-1} se asocian al estiramiento de los enlaces Al-O. Finalmente, la banda en la región de 1370 cm^{-1} corresponde a los aniones carbonato en la intercapa debido al método de síntesis [15,16].

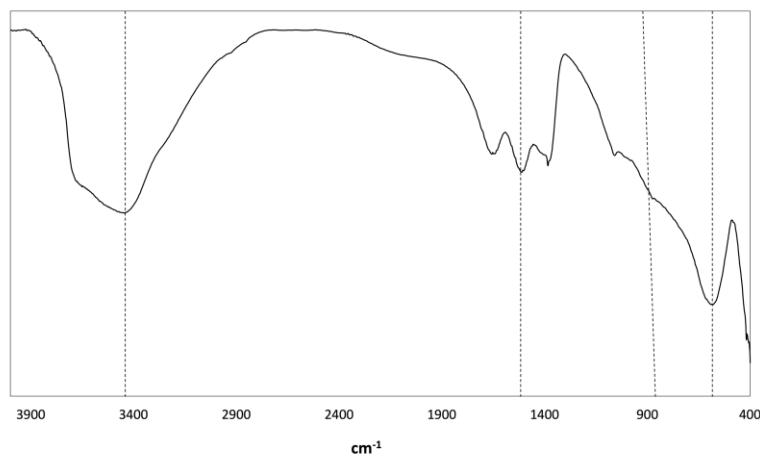


Figura 1. Espectro FTIR del LDH.

La morfología del LDH fue investigada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La Figura 2 muestra la micrografía obtenida, en las que se observa una morfología laminar con forma hexagonal, característica de los LDHs [17,18].

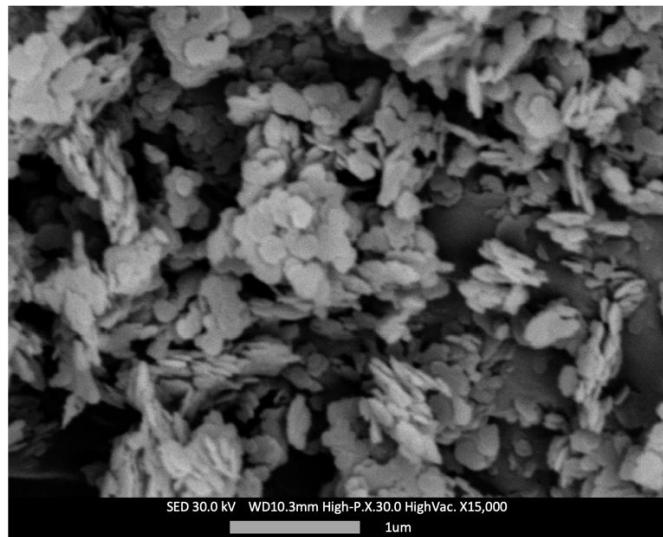


Figura 2. Micrografía del LDH.

Se construyeron las isotermas de adsorción de acuerdo con lo establecido en la sección 2.5 (Experimentos de adsorción). Los resultados se resumen en la Tabla 1. En todos los casos, los datos experimentales se ajustan los modelos de las isotermas con coeficientes de determinación superiores a 0.94. Se determinó que la capacidad máxima de adsorción (Q_{\max}) es de 3.766 a 4.020 mg g⁻¹, mientras que los valores de R_L de 0.620 - 0.674 corroboran la factibilidad del proceso de adsorción. De acuerdo con los valores de energía obtenidos, se concluyó que el proceso de adsorción, es un proceso químico [19,20].

Tabla 1. Parámetros de adsorción α -NAP y β -NAP.

Modelo	Parámetros	Analitos	
		α -NAP	β -NAP
Langmuir	Q_{\max} (mg g ⁻¹)	3.766	4.020
	R_L	0.620	0.674
	r^2	0.991	0.996
Dubinin-Radushkevich	E (kJ mol ⁻¹)	11.471	10.783
	r^2	0.999	0.941

3.2. Optimización del sistema de remoción

3.2.1. Efecto del pH

El α -NAP, β -NAP y el LDH pueden adquirir diferentes cargas netas dependiendo del pH de trabajo, y esta carga neta es determinante en la forma en que interaccionan los analitos con el adsorbente. De esta manera, el efecto del pH se evaluó en el intervalo de pH 4 a 12. Los resultados se muestran en la Figura 3a. Se observa que en el intervalo de pH 4 a 10 se obtienen porcentajes

de extracción superiores al 92.80 % (% RSD < 10%). Este comportamiento se explica por el grupo hidroxilo presente en la estructura de los NAPs, el cual es capaz de polarizar la molécula, permitiendo así la interacción con los grupos hidroxilo presentes en la superficie del LDH a través de fuerzas de van der Waals y puentes de hidrógeno [21]. Por otra parte, a valores de pH superiores a 10, se observa un drástico descenso en la eficiencia de la extracción, lo que se atribuye a las repulsiones electrostáticas entre las bases conjugadas de los NAPs y la superficie negativamente cargada del LDH, de acuerdo al pH de punto de carga cero ($pH_{pzc}=9.6$) y los valores de pK_a de 9.30 y 9.76 para el α -NAP y β -NAP, respectivamente [22]. De acuerdo con lo anterior, se concluyó que el proceso de remoción es factible en el intervalo de pH 4-10, lo cual representa una ventaja, ya que las muestras de agua superficiales típicamente presentan un pH entre 6.5 y 8.5 [23].

3.2.2. *Efecto de la cantidad de LDH*

La cantidad de LDH se evaluó en el intervalo de 1 a 30 mg. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3b. Se observó que el equilibrio se alcanza a partir de 5 mg, y no se observan diferencias significativas para cantidades superiores de masa. De esta manera, para minimizar la cantidad de LDH utilizada, se seleccionó 5 mg de LDH como la cantidad óptima para estudios posteriores.

3.2.3. *Efecto del tiempo de dispersión*

La eficiencia de remoción está influenciada por el tiempo de contacto, el cual es el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Es por esto que se realizó un estudio en el intervalo de tiempo de 1 a 15 min. Los resultados se muestran en la Figura 3c. Se observó que el equilibrio se alcanzó a partir de 2.5 min. Para maximizar el número de análisis en el tiempo, se seleccionó 2.5 min como tiempo de dispersión óptimo.

Como resultado de esta etapa, se determinó, que las condiciones óptimas del sistema de remoción son: pH 4-10, 5 mg de LDH y 2.5 min de tiempo de contacto.

3.3. *Efecto de la fuerza iónica*

De acuerdo a la naturaleza de la matriz analítica, es necesario evaluar el efecto de la fuerza iónica sobre la eficiencia de la remoción. Para este fin, se emplearon soluciones estándar que contenían los NAPs y concentraciones conocidas de NaCl en el intervalo de 1×10^{-5} a 1×10^{-1} M. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3d. Se observó que el porcentaje de remoción disminuye desde 92.80 hasta 29.42 % (%RSD < 10%, n=3) cuando la concentración de NaCl es 1×10^{-1} M. Este comportamiento se atribuye a la saturación de los sitios activos por el alto contenido de iones Cl^- [24].

Como resultado de esta etapa, se verificó que la fuerza iónica es una limitante de la técnica propuesta y proporcionó una idea de la aplicabilidad. De acuerdo con los parámetros de fuerza iónica esperados en diferentes muestras ambientales de agua, la técnica desarrollada puede aplicarse en muestras de agua de grifo, río y manantial; no obstante, no podría ser aplicada en muestras de agua de mar [23].

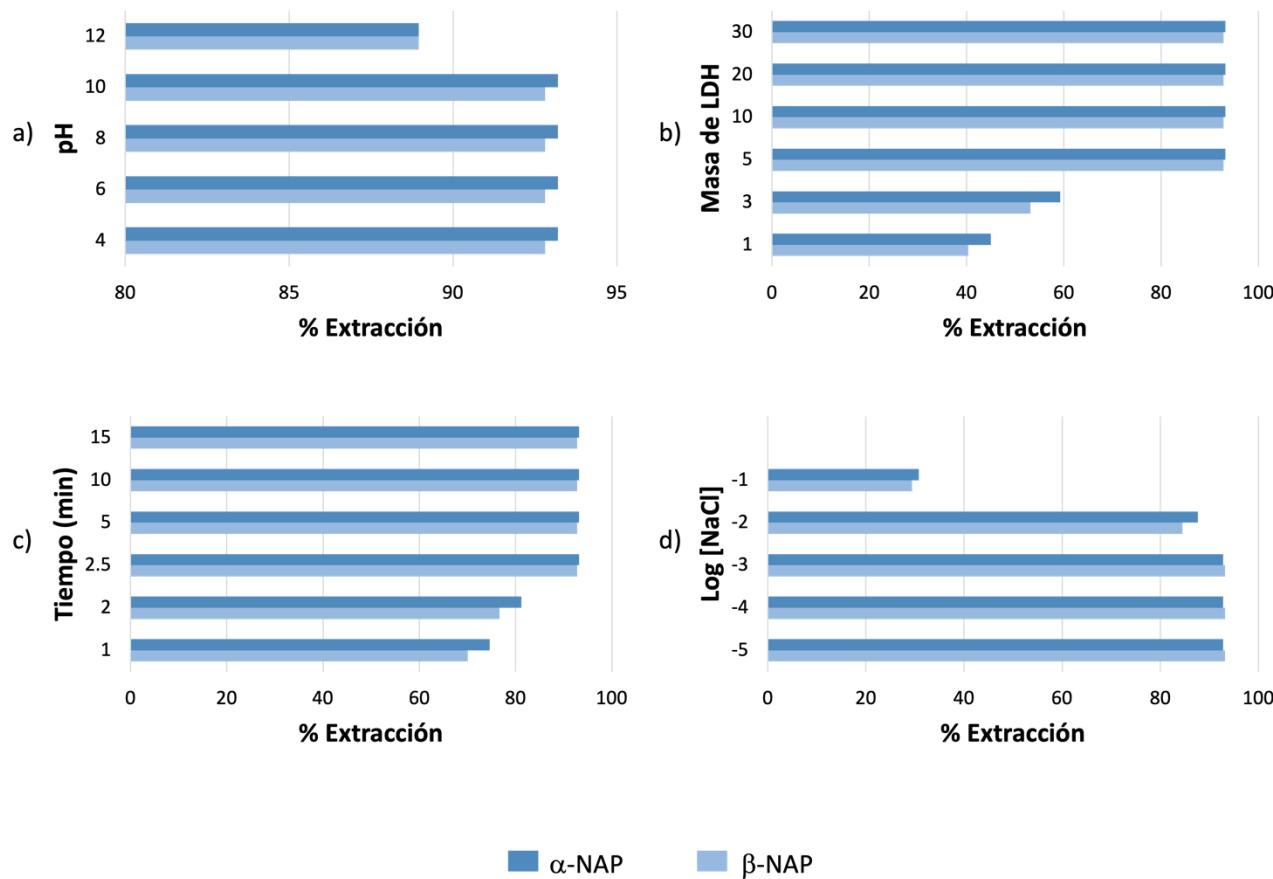


Figura 3. Optimización univariable de la técnica de remoción: a) efecto del pH, b) efecto de la cantidad de LDH, c) efecto del tiempo de dispersión y d) efecto de la fuerza iónica.

3.4. Aplicación en muestras reales

17 muestras de agua (grifo, manantial y río) fueron dopadas con $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de α -NAP y β -NAP y tratadas bajo las condiciones óptimas de la técnica de remoción propuesta. La solución remanente se analizó mediante la técnica LVSS. La Figura 4 muestra los electroferogramas obtenidos, donde se evidencia el abatimiento total de las señales correspondiente a los NAPs, demostrando así la eficiencia de remoción incluso en concentraciones traza, de acuerdo con los límites de detección provistos por la técnica.

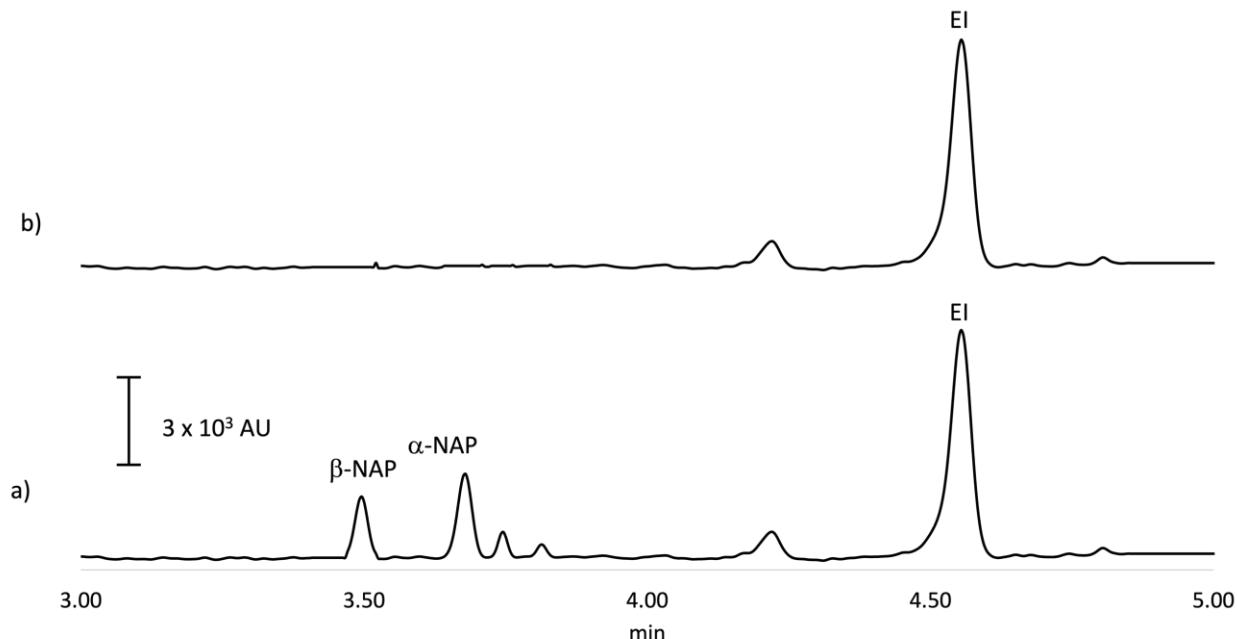


Figura 4. Electroferogramas obtenidos en la remoción de α -NAP y β -NAP : a) muestra de agua de grifo dopada con α -NAP 25 $\mu\text{g L}^{-1}$, β -NAP 25 $\mu\text{g L}^{-1}$, y EI 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ analizada por LVSS, y b) muestra de agua de grifo dopada con α -NAP 25 $\mu\text{g L}^{-1}$, β -NAP 25 $\mu\text{g L}^{-1}$, y EI 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, tratada por la técnica de remoción propuesta y analizada por LVSS.

4. Conclusiones

La metodología propuesta provee una alternativa eficaz, rápida y económica para la remoción de los isómeros α -NAP y β -NAP de muestras ambientales de agua. La técnica de remoción es competitiva cuando se compara con reportes previos en la literatura y tiene como principales ventajas la simplicidad del adsorbente, el cual puede sintetizarse bajo condiciones suaves de reacción con reactivos asequibles para cualquier laboratorio de química analítica y prescinde del uso de solventes tóxicos. La técnica propuesta ofrece un amplio intervalo de trabajo de pH (4-10), y el proceso se completa en 2.5 min empleando solo 5 mg de adsorbente. Finalmente, la metodología tiene como principal limitante el efecto de la fuerza iónica; sin embargo, la metodología puede ser aplicada con éxito en muestras de agua de río, pozo y manantial, de acuerdo a los parámetros de fuerza iónica esperados.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al SECIHTI por las becas de posgrado y los nombramientos del SIN otorgados.

6. Referencias

- [1] R.Preuss, J.Angerer,H.Drexler. Naphthalene-anenvironmental and occupational toxicant. **76**, 556-576 (2003).
- [2] R. Heydari, A. Shakarami, M. Kaykhaii. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples using ultrasonic probe and salt-assisted liquid-liquid extraction coupled with high-performance liquid chromatography. **64**, 4332-4336 (2019).
- [3] Y. Liu, R. Wang, H. Wang, X. Yu, X. Liu, P. He, T. Zhan. Electrochemical sensing for naphthol isomers based on the *in situ* growth of zeolitic imidazole framework-67 on ultrathin CoAl layered double hydroxide nanosheets by a reaction-diffusion technique. **599**, 762.772 (2021).
- [4] M.F. Hanafi, N. Sapawe. A review on the current techniques and technologies of organic pollutants removal from water/wastewater. **31**,158-165 (2020).
- [5] X. Chen, M. F. Hossain, C. Duan, J. Lu, Y. F. Tsang, M. S. Islam, Y. Zhou. Isotherm models for adsorption of heavy metals from water-A review. **307**, 135545-135567 (2022)
- [6] W. T. Tee, N. Y. L. Loh, K. C. Lai, B. Y. Z. Hiew, S. Gan, L. Y. Lee. Application of 3D heteroatom-doped graphene in adsorptive removal of water pollutants: Review on hydrothermal synthesis and its influencing factors. **320**, 124072-124087 (2023).
- [7] X. Wang, H. Cheng, G. Ye, J. Fan, F. Yao, Y. Wang, D. Ye. Key factors and primary modification methods of activated carbon and their application in adsorption of carbon-based gases: A review. **287**, 131995-13208 (2022).
- [8] B. Zhang, Z. Zhu, X. Wang, X. Liu, F. Kapteijn. Water adsorption in MOFs: structures and applications. **34**, 2304788-2304799 (2024).
- [9] Y. Tian, L. Liu, F. Ma, X. Zhu, H. Dong, C. Zhang, F. Zhao. Synthesis of phosphorylated hyper-cross-linked polymers and their efficient uranium adsorption in water. **419**, 126538-126549 (2021).
- [10] M. Sajid, C. Basheer. Layered double hydroxides: emerging sorbent materials for analytical extractions. **75**, 174-182 (2016).
- [11] A.L. Johnston, E. Lester, O. Williams, R.L. Gomes. Understanding Layered Double Hydroxide properties as sorbent materials for removing organic pollutants from environmental waters. **9**, 105197-105210 (2021).
- [12] Farhan, A. Khalid, N. Maqsood, S. Iftekhar, H. M. A. Sharif, F. Qi, M. B. Asif. Progress in layered double hydroxides (LDHs): Synthesis and application in adsorption, catalysis and photoreduction. **912**, 169160-169176 (2024).
- [13] H.S. Panda, R. Srivastava, D. Bahadur. Synthesis and *in situ* mechanism of nuclei growth of layered double hydroxides. **34**, 1599-1604 (2011).
- [14] D. Aurelio-Soria, J.A. Rodriguez, M.E. Paez-Hernandez, I. Perez-Silva, R. Camacho-Mendoza, I.S. Ibarra. Determination of α -Naphthol and β -Naphthol in water samples by capillary electrophoresis coupled with large volume sample stacking. **105**, 1566-1576 (2024).
- [15] Violante, M. Pucci, V. Cozzolino, J. Zhu, M. Pigna. Sorption/desorption of arsenate on/from Mg-Al layered double hydroxides: influence of phosphate. **333**, 63-70 (2009).

- [16] E. Conterosito, V. Gianotti, L. Palin, E. Boccaleri, D. Viterbo, M. Milanesio. Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques. **470**, 36-50 (2018).
- [17] Q. Tao, Y. Zhang, X. Zhang, P. Yuan, H. He. Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio. **179**, 708-715 (2006).
- [18] N. Iyi, T. Matsumoto, Y. Kaneko, K. Kitamura. A novel synthetic route to layered double hydroxides using hexamethylenetetramine. **33**, 1122-1123 (2004).
- [19] A.O. Dada, A.P. Olalekan, A.M. Olatunya, O.J.I.J.C. Dada. Langmuir, freundlich, temkin and dubinin-radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk. **3**, 38-45 (2012).
- [20] J.F. Flores-Aguilar, J.M. Miranda, J.A. Rodriguez, M.E. Paez-Hernandez, I.S. Ibarra. Selective removal of tetracycline residue in milk samples using a molecularly imprinted polymer. **27**, 176-188 (2020).
- [21] P. Sirajudheen, P. Karthikeyan, S. Meenakshi. Mechanistic performance of organic pollutants removal from water using Zn/Al layered double hydroxides imprinted carbon composite. **20**, 100581-100593 (2020).
- [22] E. Li, L. Liao, G. LV, Z. Li, C. Yang, Y. Lu, The interactions between three typical PPCPs and LDH. **6**, 16-25 (2018).
- [23] G.A. Burlingame, A.M. Dietrich, A.J. Whelton. Understanding the basics of tap water taste. **99**, 100-111 (2007).
- [24] K. Nava-Andrade, G.G. Carbajal-Arígaga, S. Obregon, V. Rodríguez-Gonzalez. Layered double hydroxides and related hybrid materials for removal of pharmaceutical pollutants from water. **288**, 112399-112417 (2021).

Optimización de técnica de modificación química de membranas de PVDF para la inserción de partículas de TiO₂ y su aplicación en la degradación de colorante

Isaac Damián Hernández González, Flavio César Rodríguez Núñez, Emilse Priscilla Gutiérrez Martínez, Guadalupe Falcón Millán, Gustavo Rangel Porras, María del Pilar González Muñoz, Fabiola Valeria Arias Ruiz*

Universidad de Guanajuato, División de ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química, Cerro de la Venada s/n. Pueblito de Rocha, C.P. 36040. Guanajuato, Guanajuato. +52 473 7327555 ext. 5404, e-mail: fv.arias@ugto.mx

Resumen

El soporte de óxido de titanio (TiO₂) sobre superficies de membranas poliméricas es una estrategia para aumentar su actividad photocatalítica y desarrollar procesos híbridos de tratamiento de agua, uno de los inconvenientes es la pérdida del catalizador durante el desarrollo de los procesos debido a que la deposición del TiO₂ sobre la membrana se realiza por recubrimiento superficial, es por eso que se busca tener modificaciones químicas en la membrana que permitan anclar de manera permanente el catalizador. En este trabajo, membranas de fluoruro de polivinilideno (PVDF) se modificaron previamente mediante tratamientos básico y básico /ácido, para posteriormente realizar la síntesis in situ de TiO₂ sobre la membrana. Las membranas se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja, Raman y ángulo de contacto, así como en la degradación photocatalítica del naranja de metilo. Los resultados obtenidos indican que el pretratamiento básico/H₂SO₄ permite el mejor anclaje del TiO₂ sobre la membrana alcanzando un porcentaje de degradación del 98,2 % después de 450 min; al utilizar la membrana en un segundo ciclo, se obtiene un porcentaje de degradación del 82,0 %, que se mantiene constante durante los tres ciclos posteriores. Este método, representa un procedimiento de inserción de bajo coste y fácil preparación, con buenos porcentajes de degradación, lo que permite su utilización en estudios posteriores en sistemas de filtración para el tratamiento de efluentes.

Palabras clave. PVDF; Tratamiento básico/ácido; TiO₂; degradación.

Abstract

The titanium oxide (TiO₂) support on polymeric membrane surfaces is a strategy to increase their photocatalytic activity and develop hybrid water treatment processes, one of the disadvantage is the loss of the catalyst during the development of the processes because the deposition of TiO₂ on the membrane is carried out by surface coating, that is why chemical modifications in the membrane are sought to allow permanent anchoring of the catalyst. In this work, polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes were previously modified by basic and basic / acid treatments, to subsequently carry out the synthesis of TiO₂ on the membrane. The membranes were characterized by infrared, Raman spectroscopy and contact angle, as well as in the photocatalytic degradation of methyl orange. The results obtained indicate that the basic / H₂SO₄ pretreatment allows the best anchoring of TiO₂ on the membrane, reaching a degradation percentage of 98.2 % after 450 min. Using the membrane in a second cycle, a degradation percentage of 82.0% is obtained, which remains constant throughout the three subsequent cycles. This method represents a low-cost and easy-to-prepare insertion procedure, with good and important degradation percentages, allowing its use in subsequent studies in filtration systems for effluent treatment.

Keywords. PVDF, basic / acid treatment, TiO₂, degradation.

1. Introducción

La escasez de recursos hídricos se ha vuelto un problema considerable el cual se ha intensificado en los últimos años, principalmente como resultado de las descargas de aguas residuales industriales y domésticas. Esto ha llevado a la búsqueda y generación de tecnologías de tratamiento de aguas residuales las cuales sean efectivas y amigables con el medio ambiente. En la actualidad muchas de las investigaciones se han dirigido a procesos de oxidación avanzada (POA) [1], que posiblemente en un futuro sean de los más utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas, pues presentan grandes ventajas en comparación a otros métodos ya que son capaces de llevar a cabo una mineralización de los contaminantes orgánicos hasta dióxido de carbono y una oxidación de compuestos inorgánicos, así como iones cloruros y nitratos además de que su reactividad es no selectiva tratándose de compuestos orgánicos. Lo cual los hace especialmente interesantes si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos procedentes de los contaminantes originales, que podrían originarse mediante otros métodos que no consiguen la completa oxidación [2].

Dentro de los procesos de oxidación avanzada (POA) destaca la fotocatálisis heterogénea con TiO_2 . Este compuesto ha demostrado que numerosos contaminantes químicos son susceptibles de oxidarse mediante procesos fotocatalíticos. Además, el TiO_2 presenta ventajas relevantes, como su alta estabilidad química, baja toxicidad y amplia disponibilidad. Sin embargo, su implementación presenta un importante inconveniente, ya que al ser utilizado en forma dispersa se dificulta su recuperación y reutilización tras el proceso fotocatalítico. Para superar esta limitación, se ha propuesto la inmovilización del TiO_2 sobre diferentes sustratos. Recientemente, diversas investigaciones se han centrado en la inserción de TiO_2 en membranas poliméricas mediante un pretratamiento químico, el cual permite la unión covalente de modificadores a la superficie de la membrana, lo que proporciona una estabilidad química a largo plazo, en contraste con los recubrimientos físicos superficiales. De este modo, la membrana actúa como soporte del fotocatalizador, eliminando la etapa de recuperación del catalizador al finalizar el proceso. Asimismo, la membrana puede actuar como una barrera selectiva para las moléculas que experimentan la degradación, así como los productos y subproductos generados durante el proceso de degradación [3], [4].

2. Experimental

Las membranas de microfiltración utilizadas para el desarrollo de este trabajo son membranas comerciales poliméricas, hidrófilas y asimétricas con un tamaño de poro de 0.22 μm , marca Millipore.

Se realizó la modificación química mediante un tratamiento básico poniendo en contacto la membrana en una solución de NaOH al 5% por 24 horas, para llevar a cabo el tratamiento básico/ácido finalizado el tratamiento básico se pone en contacto con una solución al 5% de los diferentes ácidos probados (HCl , H_2SO_4 y HNO_3) por 24 horas.

Una vez realizada la modificación química de las membranas, se procedió con la inserción de óxido de titanio, el cual fue preparado mediante el método sol-gel directamente sobre la membrana, de acuerdo con el siguiente procedimiento: sobre la membrana polimérica se mezcló una solución de isopropóxido de titanio (IV) en etanol, en una proporción 1:50. Posteriormente,

se añadieron gota a gota 5 mL de una solución acuosa de HNO_3 1 mol/L. La membrana se mantuvo en contacto con la suspensión bajo agitación durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, la membrana se secó a temperatura ambiente, y posteriormente, se sometió a un proceso de secado en autoclave durante 1 hora.

La caracterización se llevó a cabo para las diferentes membranas estudiadas: membrana prística, membranas modificadas y membranas con partículas de TiO_2 ensambladas. Para ello, se emplearon diversas técnicas de caracterización: espectroscopia Raman, espectroscopia infrarroja de reflectancia total atenuada (IR/ATR) y medición de ángulo de contacto. Asimismo, se evaluó la eficiencia de las membranas con partículas de TiO_2 ensambladas en la degradación del colorante naranja de metilo.

Para el seguimiento de la degradación de colorante, se empleó una solución inicial con una concentración 10 mg/L a un pH de trabajo de 2. Para llevar a cabo el proceso de degradación, un área de 17.32 cm² de la membrana a evaluar se introduce en 50 mL de la solución de colorante y se mantuvo en contacto bajo agitación magnética por 2 horas, irradiando luz ultravioleta con una longitud de onda de 254 nm. La cuantificación del colorante en las diferentes soluciones se realizó mediante espectrofotometría UV-Vis, a una longitud de onda de 507 nm.

3. Resultados y Discusión

3.1. Espectroscopia Infrarroja

La modificación química de la membrana se llevó a cabo mediante un tratamiento básico o básico/ácido, con el fin de generar sitios activos que permitieran un anclaje estable de las partículas de TiO_2 . Se realizó un análisis mediante espectroscopia infrarroja para verificar los cambios producidos en la superficie de la membrana tras la modificación química y la inserción de TiO_2 .

La Figura 1 muestra que, para la membrana prística y membranas con tratamiento básico-ácido los picos observados desde 750 a 981 cm⁻¹ se asocian a las fases α y β del PVDF [5], mientras que la banda ubicada a 1070 cm⁻¹ corresponde a la vibración del enlace C-F. La fase α de PVDF se distingue en espectroscopia infrarroja por las bandas de vibración en 1427, 1070, 875 y 765 cm⁻¹, mientras que la fase β presenta picos a 1400, 1273, 1171 y 840 cm⁻¹ [6]. En el mismo intervalo, en los espectros infrarrojos muestran otras bandas que corresponden a los grupos funcionales de las fases α o β que interactúan con las cadenas poliméricas, como las ubicadas en 796, 855, 975 y 1214 cm⁻¹ para la fase α y en 812, 1231 y 1455 cm⁻¹ a la fase β . Las señales a 1382 y 1453 cm⁻¹ se atribuyen a defectos en las cadenas de polímero producidas por el enlace cabeza a cabeza y cola a cola [7]. Los espectros tanto de la membrana prística como de las membranas tratadas son similares entre los 650 y 1500 cm⁻¹, donde no se observan cambios significativos después del procedimiento básico y básico/ácido. La banda a 1730 cm⁻¹ presente en la membrana prística, se atribuye al aditivo responsable de la hidrofilicidad de la membrana [8], el cual es el único en desaparecer durante los tratamientos básicos, básico/ácido.

Una vez realizada la modificación química, se procede con la inserción TiO_2 sobre las diferentes membranas (Figura 2), los espectros no muestran cambios considerables en la región entre 650 y 1500 cm⁻¹, lo que indica que el esqueleto del polímero no se altera.

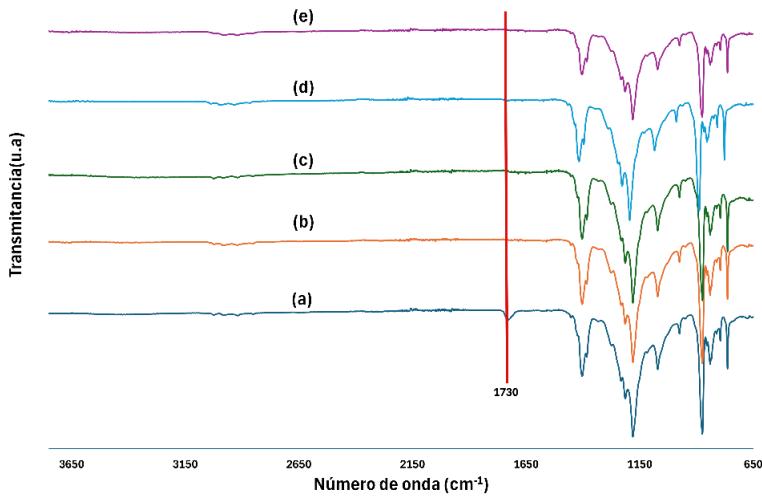


Figura 1. Espectro infrarrojo de (a) PVDF, (b) PVDF/OH, (c) PVDF/OH/ H_2SO_4 , (d) PVDF/OH/ HNO_3 , (e) PVDF/OH/HCl.

Las vibraciones correspondientes al TiO_2 no se observan debido a que las señales de la fase polimérica predominan en el espectro infrarrojo. Solamente para la membrana PVDF/ TiO_2 y PVDF/OH/ TiO_2 se aprecian picos en el rango de 2862 y 2922 cm^{-1} asociados a la vibración C-H de los grupos de alcóxido residual del precursor de titanio y presencia de grupos OH (νOH a 3310 cm^{-1} y δOH a 1644 cm^{-1}) que se asocian a grupos Ti-OH, así como al agua adsorbida. Mediante espectroscopía infrarrojo no se observan cambios significativos en la estructura de las membranas por lo que se recurrió a espectroscopía Raman para su análisis.

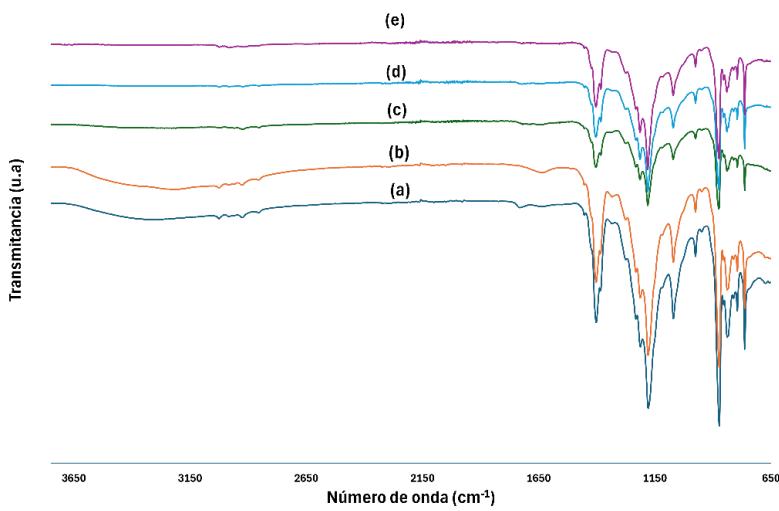


Figura 2. Espectro infrarrojo de (a) PVDF/TiO₂, (b) PVDF/OH/TiO₂, (c) PVDF/OH/H₂SO₄/TiO₂, (d) PVDF/OH/HNO₃/TiO₂, (e) PVDF/OH/HCl/TiO₂

3.1. Espectroscopia Raman

La Figura 3 muestra los espectros Raman de la membrana prístina, así como de las membranas tratadas con base y base/ácido. En la Figura 3(a) el espectro muestra una señal de flexión a 1430 cm⁻¹ atribuida al grupo CH₂, esta banda se reporta característica para todas las formas cristalinas de PVDF [9], se observan dos señales débiles a 841 y 813 cm⁻¹ asociadas a la fase β y γ de PVDF respectivamente, sin embargo en el espectro se aprecian las señales a 676 cm⁻¹ y 796 cm⁻¹ y una señal de alta intensidad a 879 cm⁻¹, estas son características de la fase α [10], lo que indica que la membrana presenta una mezcla de fases, predominando la fase α . Una vez realizada la modificación básica de la membrana el espectro Raman (Figura 3(b)) presenta dos nuevas señales a 1130 y 1520 cm⁻¹ que son representativas del enlace C-C y C=C respectivamente, demostrando que la modificación básica da como resultado la deshidrofluoración en la superficie de la membrana. La membrana PVDF/OH/H₂SO₄ y PVDF/OH/HNO₃ presentan picos característicos de la membrana prístina lo cual sugiere una reticulación de la estructura de la membrana eliminando los dobles enlaces formados durante el tratamiento básico, por el contrario, la membrana PVDF/OH/HCl mantiene los picos característicos a 1130 y 1520 cm⁻¹ representativos del C-C y C=C resultado de la deshidrofluoración por parte del hidróxido.

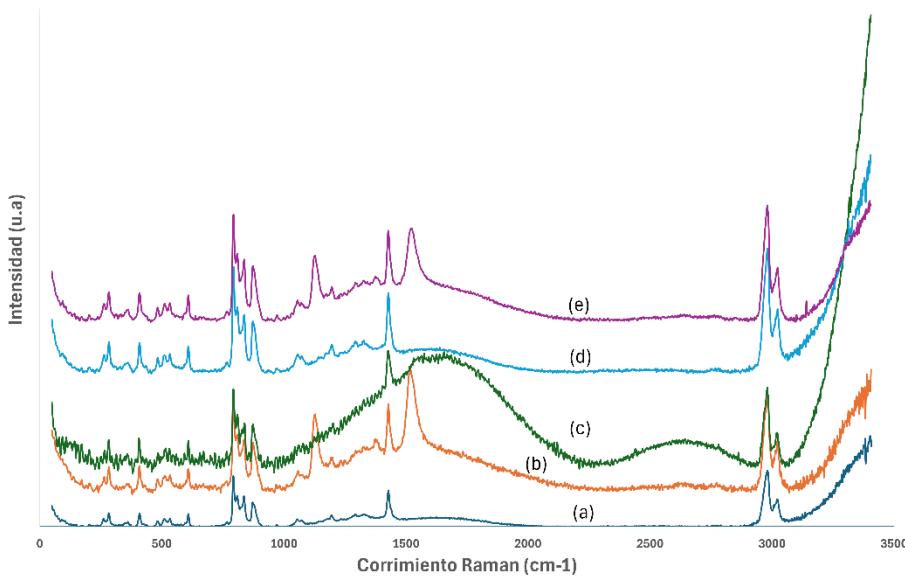


Figura 3. Espectro Raman de (a) PVDF, (b) PVDF/OH, (c) PVDF/OH/H₂SO₄, (d) PVDF/OH/HNO₃, (e) PVDF/OH/HCl

Para las membranas con TiO_2 insertado (Figura 4), se puede apreciar que los espectros Raman presentan muchas características similares entre ellas, donde las bandas en 3010, 2978, 1430, 839, 834 y 795 cm^{-1} corresponden a los grupos funcionales de la estructura de la membrana, como se mencionó anteriormente. Para la membrana PVDF/OH/ TiO_2 y PVDF/OH/HCl/ TiO_2 desaparecen los picos a 1520 y 1130 correspondientes a la formación del doble enlace $\text{CH}=\text{CF}$ que se aprecian en las membranas PVDF/OH y PVDF/OH/HCl, indicando que las especies de titanio ocuparon este tipo de sitios para anclarse a la estructura de la membrana. las bandas correspondientes a la anatasa se pudieron detectar en todas las membranas con TiO_2 con máximos a 657, 522, 410 y 149 cm^{-1} donde estas señales se superpusieron con la presencia de otras, presentando más intensidad para la membrana PVDF/OH/ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TiO}_2$.

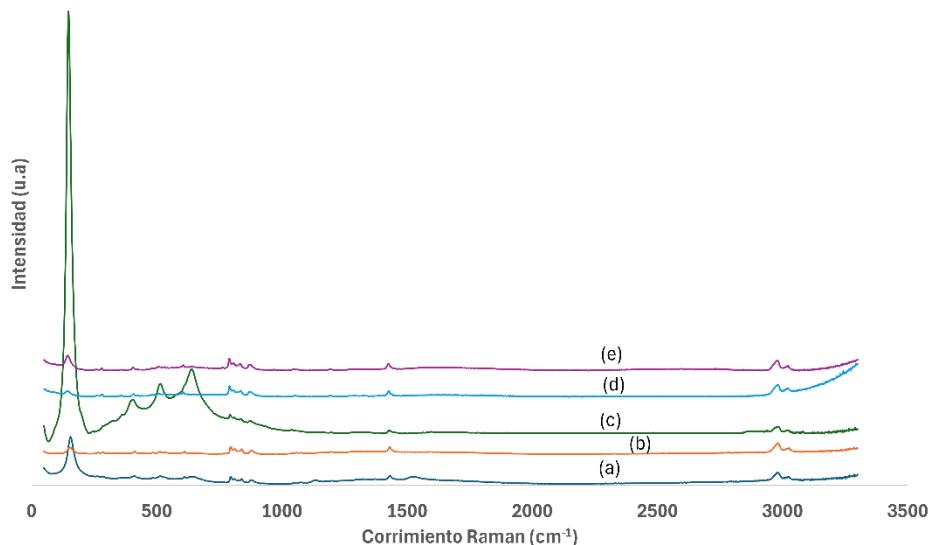


Figura 4. Espectro Raman de (a) PVDF/ TiO_2 , (b) PVDF/OH/ TiO_2 , (c) PVDF/OH/ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TiO}_2$, (d) PVDF/OH/ $\text{HNO}_3/\text{TiO}_2$, (e) PVDF/OH/HCl/ TiO_2

3.2. Ángulo de contacto

El rechazo de contaminantes, así como el ensuciamiento o modificación de la superficie de una membrana está estrechamente relacionado con la interacción interfacial entre la membrana y el contaminante, estos parámetros pueden obtenerse a partir de medidas de ángulo de contacto, los valores obtenidos para las diversas membranas se muestran en la Tabla 1.

Se observa un incremento del valor de ángulo de contacto en las membranas a las que se realizó un tratamiento básico y básico/ácido con respecto a la membrana PVDF, teniendo un valor mayor para la membrana PVDF/OH Y PVDF/OH/HCl 111.91° Y 121.26° respectivamente, esto se atribuye a la deshidrofluoración lo que conlleva a la formación del enlace C=C tal como se menciona en el análisis de espectroscopía Raman.

Una vez insertado el TiO_2 , los ángulos de contacto disminuyen con respecto a los de las membranas previamente modificadas mediante tratamiento básico o básico/ácido, con excepción de la membrana prística, en la cual el ángulo de contacto aumenta de 71.21° a 102° tras la inserción de TiO_2 . Si bien el espectro Raman confirma la presencia de TiO_2 en la membrana, lo que en principio debería favorecer un incremento de la hidrofilicidad, este efecto no se observa. Este comportamiento puede atribuirse a la forma en la que se deposita el TiO_2 sobre la superficie de la membrana, ya que la formación de aglomerados puede incrementar la rugosidad superficial, dando lugar a una humectación más lenta y, por consiguiente, una disminución de la hidrofilicidad. Este fenómeno ha sido descrito por otros autores. Teow Y. H. *Et al.* [11] proponen que el incremento de ángulo de contacto se debe a una mayor rugosidad superficial generada por un incremento de la concentración de TiO_2 , lo que impide el contacto directo de la gota de agua con la superficie de la membrana, pues los aglomerados de TiO_2 construirán una barrera entre ellos, afectando negativamente la humectabilidad de la superficie.

Para la membrana PVDF/OH/ H_2SO_4 / TiO_2 , el ángulo de contacto decrece considerablemente hasta 86.65° , en comparación con las membranas PVDF/OH/H/ HNO_3 / TiO_2 (100.07°) y PVDF/OH/H/ HCl / TiO_2 (102.27°). En este caso, el análisis mediante espectroscopia Raman muestra que esta membrana presenta la mayor proporción de la fase anatasa.

Tabla 1. Ángulo de contacto de membranas tratadas con y sin TiO_2

Membrana	Ángulos de contacto ($^\circ$)
PVDF	71.21
PVDF/OH	111.91
PVDF/OH/ H_2SO_4	101.72
PVDF/OH/ HNO_3	108.59
PVDF/OH/ HCl	121.26
PVDF/ TiO_2	102.00
PVDF/OH/ TiO_2	107.00
PVDF/OH/ H_2SO_4 / TiO_2	86.65
PVDF/OH/ HNO_3 / TiO_2	100.07
PVDF/OH/ HCl / TiO_2	102.27

3.3. Degradación de colorante NM

La membrana PVDF/OH/ H_2SO_4 / TiO_2 mostró la actividad fotocatalítica más elevada con una degradación del 50.1 % para 120 min de contacto, seguida de PVDF/OH/ HNO_3 / TiO_2 y PVDF/ TiO_2 con porcentajes de degradación de 27.15 y 22.7 % respectivamente. Estos resultados se atribuyen a la distribución del TiO_2 en la membrana y a la fase catalítica presente en cada una de ellas, la membrana PVDF/OH/ H_2SO_4 / TiO_2 según lo observado en el espectro Raman presenta una fase catalítica anatasa mejor definida y en mayor proporción pues los picos se observan bien definidos y con mayor intensidad.

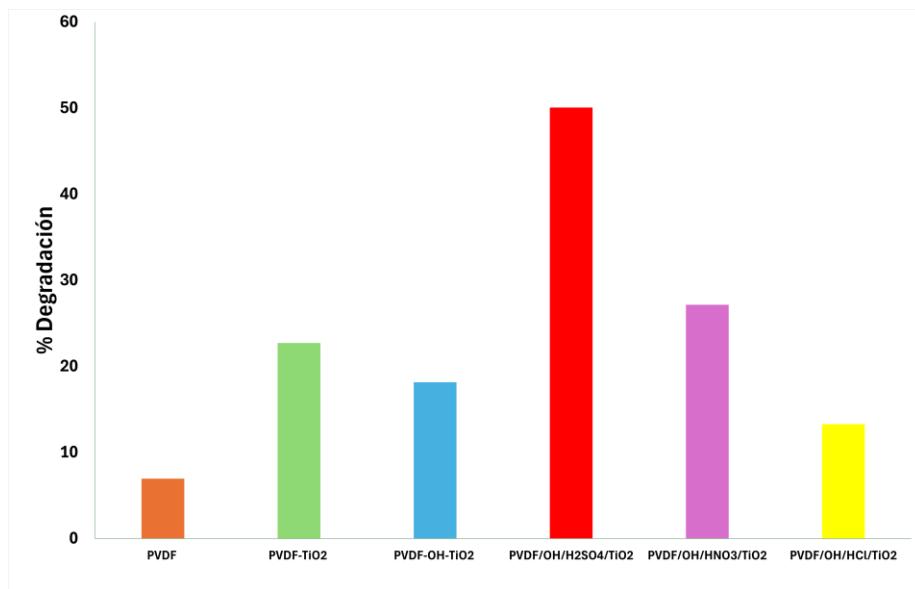


Figura 5. Porcentaje de degradación del colorante naranja de metilo por membranas con TiO₂ insertado, pH de trabajo 2, 10 mg/l naranja de metilo, tiempo de reacción 120 minutos, área de membrana 17.32 cm²

A partir de los resultados anteriores, se seleccionó la membrana PVDF/OH/H₂SO₄/TiO₂ como la más eficiente para la degradación del colorante naranja de metilo, y se llevó a cabo un estudio cinético de degradación durante 9 horas. Los resultados se muestran en la Figura 6, donde se puede observar que se alcanzar una eficiencia de degradación del 98.2% tras 450 minutos desde el inicio de la reacción.

Posteriormente, se realizaron experimentos reutilizando la membrana, con el objetivo de evaluar la estabilidad del TiO₂ anclado en la misma. El procedimiento consistió en que, una vez concluida la reacción de degradación, la membrana se lavó y se volvió a poner en contacto con una solución nueva de colorante. Este proceso se repitió tres ocasiones adicionales, completando un total de 4 ciclos consecutivos de uso de la membrana. En la Figura 6 se observa una disminución del porcentaje de degradación entre el primer ciclo y los posteriores, este decremento fue del 18% a las 7.5 horas de contacto. Esta disminución puede ser atribuida a pérdida de partículas de TiO₂ que estaban débilmente unidas a la membrana durante el proceso de inserción y que, por lo tanto, son removidas por la agitación propia del sistema fotocatalítico. El comportamiento observado en los tres ciclos posteriores es similar en todos los casos, lo que indica que la remoción de partículas ocurre principalmente durante el primer uso, mientras que aquellas partículas de TiO₂ que se encuentran fuertemente ancladas presentan buena estabilidad y permanecen unidas a la membrana.

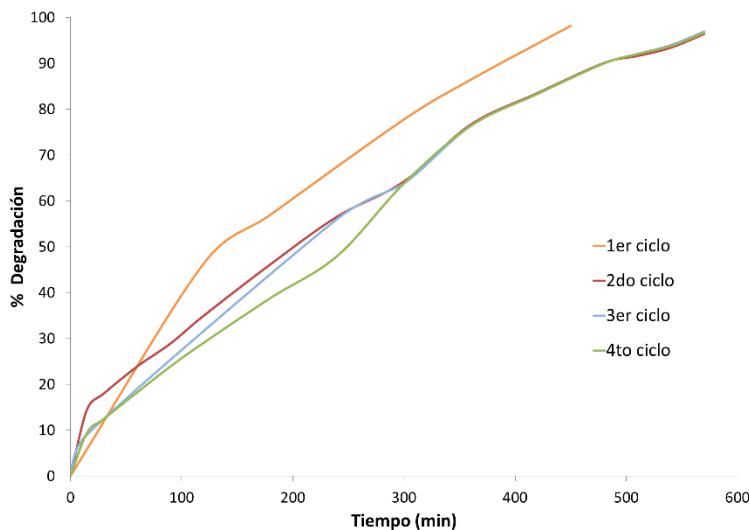


Figura 6 Cinética de degradación del colorante naranja de metilo 10 mg/l, pH 2, área de membrana 17.32 cm²

4. Conclusiones

El tratamiento con NaOH y H₂SO₄ permite una inserción más estable de partículas de TiO₂ sobre la misma obteniendo porcentajes de degradación del 98.2% transcurridos 450 minutos. Al reutilizar la membrana por segunda vez, se obtiene un porcentaje de degradación del 82 %, que se mantiene constante en los ciclos posteriores. Estos resultados sugieren que las membranas comerciales de microfiltración de PVDF modificadas mediante un tratamiento básico/ácido pueden actuar como soporte estable para las partículas de TiO₂.

5. Agradecimientos

Universidad de Guanajuato, Proyecto CIIC convocatoria 2025.
Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Fisicoquímicas y Estructura Molecular (LACAPFEM) de la Universidad de Guanajuato por permitir la caracterización de las membranas.

6. Referencias

- [1] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, and R. Marotta, “Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery,” *Catal Today*, vol. 53, no. 1, pp. 51–59, Oct. 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00102-9.
- [2] Cáceres Vázquez Julia, “Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar,” Tesis Doctoral, Universidad de Almería, Madrid, 2002.
- [3] S. Mozia, D. Darowna, A. Orecki, R. Wróbel, K. Wilpiszewska, and A. W. Morawski, “Microscopic studies on TiO₂ fouling of MF/UF polyethersulfone membranes in a

- photocatalytic membrane reactor,” *J Memb Sci*, vol. 470, pp. 356–368, Nov. 2014, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2014.07.049.
- [4] S. Mozia *et al.*, “Performance of two photocatalytic membrane reactors for treatment of primary and secondary effluents,” *Catal Today*, vol. 236, no. PART A, pp. 135–145, Nov. 2014, doi: 10.1016/J.CATTOD.2013.12.049.
- [5] H. Wang, S. W. Tay, R. S. Hong, P. K. Pallathadka, and L. Hong, “From the solvothermally treated poly(vinylidenefluoride) colloidal suspension to sticky hydrophobic coating,” *Colloid Polym Sci*, vol. 292, no. 4, pp. 807–815, 2014, doi: 10.1007/s00396-013-3126-3.
- [6] J. González-Benito, J. Teno, G. González-Gaitano, S. Xu, and M. Y. Chiang, “PVDF/TiO₂ nanocomposites prepared by solution blow spinning: Surface properties and their relation with *S. Mutans* adhesion,” *Polym Test*, vol. 58, pp. 21–30, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2016.12.005.
- [7] N. Awanis Hashim, Y. Liu, and K. Li, “Stability of PVDF hollow fibre membranes in sodium hydroxide aqueous solution,” *Chem Eng Sci*, vol. 66, no. 8, pp. 1565–1575, Apr. 2011, doi: 10.1016/J.CES.2010.12.019.
- [8] P. Martins, A. C. Lopes, and S. Lanceros-Mendez, “Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications,” *Prog Polym Sci*, vol. 39, no. 4, pp. 683–706, Apr. 2014, doi: 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2013.07.006.
- [9] T. Boccaccio, A. Bottino, G. Capannelli, and P. Piaggio, “Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy,” *J Memb Sci*, vol. 210, no. 2, pp. 315–329, Dec. 2002, doi: 10.1016/S0376-7388(02)00407-6.
- [10] H. Wang *et al.*, “Preparation of gamma-PVDF with controlled orientation and insight into phase transformation,” *Polymer (Guildf)*, vol. 123, pp. 282–289, Aug. 2017, doi: 10.1016/J.POLYMER.2017.07.004.
- [11] Y. H. Teow, A. L. Ahmad, J. K. Lim, and B. S. Ooi, “Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ mixed matrix membrane via in situ colloidal precipitation method,” *Desalination*, vol. 295, pp. 61–69, Jun. 2012, doi: 10.1016/J.DESAL.2012.03.019.

Desarrollo de fases estacionarias para cromatografía de líquidos de alto desempeño

Juan Rolando Vázquez Miranda*, Minerva Monroy-Barreto, Hugo Enrique Bayona Méndez.

Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química, Departamento de Química Analítica. Circuito Exterior S/N, Coyoacán, Cd. Universitaria, 04510 Ciudad de México, CDMX Ciudad de México, CDMX Tel: +52* (5556223751) correo: labs3e3f@quimica.unam.mx

Resumen

El presente trabajo se centra en la síntesis, funcionalización química y empacado de partículas de sílice para su aplicación como fase estacionaria C18 en cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). El soporte de sílice se obtuvo mediante un método de crecimiento por etapas (semilla-crecimiento) basado en la hidrólisis y condensación controlada de ortosilicato de tetraetilo (TEOS), logrando un elevado rendimiento de reacción. Posteriormente, tanto el material sintetizado como un lote de sílice comercial de referencia fueron funcionalizados con clorodimetiloctadecilsilano mediante silanización en fase líquida para obtener la selectividad de fase reversa.

Se desarrolló un método de empacado a presión moderada (4000 psi) asistido por ultrasonido. El desempeño de las columnas resultantes se evaluó de manera comparativa mediante el trazado de curvas de Van Deemter y la determinación de factores de selectividad (α). Los resultados demostraron que el protocolo de funcionalización y el método de empacado desarrollados son altamente efectivos, logrando una calidad química equiparable a los estándares comerciales e identificando los retos morfológicos del soporte sintético para optimizar su eficiencia analítica.

Palabras clave. *Cromatografía de líquidos de alto desempeño, Fases estacionarias para cromatografía de líquidos, Síntesis de partículas de sílice.*

Abstract

This research focuses on the synthesis, chemical functionalization, and packing of silica particles for use as a C18 stationary phase in High-Performance Liquid Chromatography (HPLC). The silica support was obtained through a multi-stage growth method (seed-growth) based on the controlled hydrolysis and condensation of tetraethyl orthosilicate (TEOS), achieving a high reaction yield. Subsequently, both the synthesized material and a commercial reference silica batch were functionalized with chlorodimethyloctadecylsilane via liquid-phase silanization to obtain reverse-phase selectivity.

A column packing method assisted by ultrasound at moderate pressure (4000 psi) was developed. The performance of the resulting columns was evaluated comparatively through Van Deemter plots and the determination of selectivity factors (α). The results demonstrated that the developed functionalization protocol and packing method are highly effective, achieving chemical quality comparable to commercial standards, while identifying the morphological challenges of the synthetic support required to optimize its analytical efficiency.

Keywords. *High-Performance Liquid Chromatography (HPLC), Stationary phases for liquid chromatography, Silica particle synthesis, Bonded phases for chromatography.*

1. Introducción

La Cromatografía de Líquidos de Alto Desempeño (HPLC) es una herramienta fundamental de la química analítica contemporánea, con aplicaciones críticas en las industrias farmacéutica, alimentaria, petroquímica y ambiental. Sin embargo, la eficacia de esta técnica reside intrínsecamente en la tecnología de las columnas, específicamente en el diseño y desarrollo de las fases estacionarias. Actualmente, en México, este sector presenta una marcada dependencia tecnológica del extranjero, donde prácticamente la totalidad de las columnas de alto desempeño son importadas. Esta situación no solo implica una vulnerabilidad económica frente a los costos de adquisición y logística, sino que también limita la soberanía científica y tecnológica del país. Ante este panorama, el desarrollo nacional de métodos para la síntesis y funcionalización de fases estacionarias a base de sílice se posiciona como una prioridad estratégica. En la última década, este campo ha experimentado una "revolución" impulsada por la exigencia de mayores niveles de eficiencia y selectividad [1, 2]. Las estrategias de vanguardia se centran en la modificación química de la superficie de sílice para manipular con precisión las interacciones soluto-fase estacionaria [3], destacando dos vertientes principales: la innovación en la morfología de las partículas y la incorporación de grupos funcionales polares.

En cuanto a la innovación morfológica, las partículas de núcleo sólido y superficie porosa (*core-shell*) representan un avance disruptivo al ofrecer una alta eficiencia pero con una contrapresión significativamente menor. Esta característica técnica facilita su implementación en diversos ámbitos, incluyendo entornos académicos y de enseñanza universitaria [4]. Paralelamente, la investigación se ha enfocado hacia el diseño de fases con grupos polares incrustados. La inserción de grupos como amidas, éteres o sulfonamidas cerca de la superficie de la sílice permite proteger los silanoles residuales, mejorando la simetría de los picos para analitos básicos [5] y garantizando la estabilidad de la fase en condiciones de alta fase móvil acuosa [6]. Recientemente, el éxito de los grupos amida en la separaciones de macromoléculas [7] y la combinación de grupos polares con selectividad tipo pentafluorofenilo [8] subrayan que el futuro de la técnica reside en fases híbridas altamente especializadas.

Por las razones anteriores el presente trabajo tiene como objetivo central establecer las bases metodológicas para la síntesis y funcionalización de soportes de sílice empleando tecnología de desarrollo nacional. Se busca evaluar la viabilidad de producir columnas cromatográficas de alta eficiencia con una dependencia mínima de insumos importados y, finalmente, validar el desempeño de estas fases estacionarias frente a los estándares internacionales. Con ello, se pretende ofrecer una alternativa económica y accesible que fortalezca la infraestructura científica e industrial en México. El desarrollo de tecnologías propias para la síntesis de partículas C18 sigue siendo hoy en día un reto tecnológico, aun cuando países desarrollados ya cuentan con dichas tecnologías.

2. Experimental

2.1 Materiales y Reactivos

Para la síntesis de las partículas de sílice se utilizaron los siguientes reactivos: ortosilicato de tetraetilo (TEOS, 98%, Sigma-Aldrich), agua destilada, alcohol etílico absoluto (grado ACS, J.T. Baker), amoniaco (28-30%, J.T. Baker), urea (99-100.5%, Sigma-Aldrich), polietilenglicol (PEG) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, 98%, Sigma-Aldrich).

La funcionalización de la superficie de sílice se realizó empleando clorodimetiloctadecilsilano (95%, Sigma-Aldrich) y trietilamina (99%, Sigma-Aldrich) como catalizador. Como medio de reacción se utilizó tolueno (grado ACS, Mallinckrodt), el cual fue sometido a un proceso de secado previo mediante reflujo con gel de sílice con indicador de humedad (azul de cobalto).

Para fines comparativos y de preparación de una de las columnas de referencia, se emplearon partículas de sílice esféricas de alta pureza LiChrospher® Si 100 (5 μm , Merck/EM Reagents).

Las pruebas de desempeño cromatográfico se llevaron a cabo con una fase móvil compuesta por una mezcla de agua desionizada y acetonitrilo (grado HPLC) en proporción 50:50 (v/v). Todos los disolventes fueron filtrados a través de membranas de nylon de 0.45 micras y desgasificados antes de su uso. Se preparó en acetonitrilo, una disolución de tolueno (200 mgL^{-1}), y una mezcla de fenol, tolueno y benzofenona (50 mgL^{-1} de cada analito). Estos estándares se utilizaron para la evaluación de eficiencia y selectividad de las columnas desarrolladas.

2.2 Equipos

Para la caracterización morfológica de las partículas de sílice sintetizadas, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo JSM-5600LV (JEOL). El análisis de los grupos funcionales en la superficie de la sílice se realizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) en un equipo Cary 630 (Agilent Technologies), equipado con una unidad de reflectancia total atenuada (ATR).

La separación y lavado de las partículas durante la síntesis se llevó a cabo mediante una centrífuga modelo PRO-4M (VELAB). Para el empaquetado de las fases estacionarias, se utilizaron columnas vacías de acero inoxidable (8 a 10 x 4.6 mm d.i.) adquiridas comercialmente. Las pruebas de desempeño y el registro de los cromatogramas se realizaron en un sistema HPLC Waters Alliance 2695, equipado con un detector de arreglo de diodos (PDA) y el software Empower.

2.3 Síntesis de partículas de sílice

La obtención de las partículas de sílice se basó en el proceso sol-gel mediante la hidrólisis y condensación controlada de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) en un medio alcohólico catalizado por amoniaco. Se implementó una metodología de crecimiento por etapas (crecimiento con semilla) para asegurar la obtención de partículas con elevada uniformidad y tamaño controlado, siguiendo el protocolo reportado por [4].

2.3.1 Preparación de la disolución A

Se preparó una solución madre consistente en una mezcla de amoniaco, agua destilada y etanol absoluto en una proporción de 1:4:10 (v/v/v). Esta mezcla proporciona las condiciones de pH y la relación agua/precursor necesarias para la formación de los núcleos de sílice.

2.3.2 Etapas de crecimiento (Adición de semilla y expansión)

El proceso se dividió en etapas consecutivas de adición para favorecer el crecimiento sobre los núcleos preexistentes y minimizar la formación de nuevas poblaciones de partículas (nucleación secundaria).

1. Etapa de nucleación: En un matraz de 100 mL, se añadieron 10.5 mL de la Disolución A y 0.75 mL de TEOS. La mezcla se mantuvo bajo agitación vigorosa durante 30 minutos para permitir la formación de los núcleos iniciales o "semillas".
2. Etapas de crecimiento: Al producto de la etapa anterior se le adicionaron 73.5 mL de Disolución A y 6.0 mL de TEOS bajo agitación constante durante 30 minutos. Posteriormente, la mezcla se transfiere a un matraz de 500 mL para continuar con las adiciones volumétricas crecientes. Este procedimiento de expansión controlada se detalla en la Tabla 1, donde se especifican los volúmenes de reactivos y los tiempos de agitación para cada etapa de crecimiento.

Tabla 1. Proporción de reactivos para el crecimiento de las partículas de sílice.

Etapa	Matraz	TEOS (mL)	Disolución A	Tiempo (min.)
Nucleación	100 mL	0.75	10.5	30
Crecimiento	100 mL	6	73.5	30
	500 mL	24	220.5	30
	2000 mL	49	661.5	30
	Total	79.75	966	2 hrs

2.3.3 Aislamiento, secado y calcinación del producto

Una vez finalizado el proceso de crecimiento, las partículas de sílice se recuperaron y purificaron mediante el siguiente procedimiento:

1. Separación y purificación: Se suspendió la agitación y la mezcla se sometió a centrifugación a 1000 rpm durante 3 minutos para sedimentar las esferas. Tras decantar el sobrenadante para eliminar el exceso de reactivos y subproductos, el sólido se lavó con etanol absoluto para asegurar la limpieza de la superficie.
2. Tratamiento térmico: El producto sólido se secó inicialmente en una estufa a 120 °C durante 4 horas para eliminar los disolventes volátiles. Posteriormente, se llevó a cabo un proceso de calcinación a 550 °C durante 4 horas con el fin de consolidar la estructura de la sílice y eliminar cualquier residuo orgánico proveniente de los precursores o agentes directores de estructura.

Se obtuvo un rendimiento final de 19.3 g, lo que representa un porcentaje de recuperación del 89.32% respecto a la masa teórica esperada de SiO₂ calculada a partir del TEOS.

2.4 Funcionalización de la superficie de sílice (Fase C18)

La funcionalización se realizó de manera paralela en dos lotes: un estándar de sílice comercial (5 μm) y las partículas sintetizadas previamente (calcinadas a 650 °C).

2.4.1 Activación y dispersión

En un matraz de fondo redondo de tres bocas (100 mL), se suspendieron 2.0 g de esferas de SiO₂ en 24 mL de tolueno anhídrico. Se adicionaron 0.6 mL de trietilamina, la cual actúa como catalizador y aceptor del ácido clorhídrico liberado durante la reacción. La mezcla se sometió a ultrasonido hasta obtener una suspensión homogénea.

2.4.2 Silación y reflujo

Se añadieron 0.8 mL de clorodimetiloctadecilsilano (agente C18). La reacción se llevó a cabo a 115 °C bajo reflujo constante durante 10 horas, permitiendo el anclaje químico de las cadenas alquílicas a los grupos silanol (Si-OH) de la superficie de las partículas.

2.4.3 Bloqueo de silanoles (End-capping)

Finalizado el tiempo de reflujo, se adicionó 1.0 mL de cloro(trimetil)silano y se mantuvo la reacción por una hora adicional. Este paso es crítico para minimizar las interacciones secundarias no deseadas con analitos básicos.

2.4.4 Purificación y secado

El material funcionalizado se aisló por centrifugación y se sometió a una secuencia de lavados: tres ciclos con tolueno (10 mL) y tres ciclos con metanol (10 mL) para eliminar subproductos y reactivos remanentes. El producto final se secó a 40 °C durante 4 horas, tras lo cual se consideró listo para su caracterización y posterior empacado en la columna cromatográfica.

2.5 Caracterización de las partículas

2.5.1 Análisis morfológico y estructural

La morfología superficial y la uniformidad de tamaño de las partículas de sílice sintetizadas se determinaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). El análisis de las micrografías permitió evaluar la morfología y el grado de monodispersidad de las partículas, factores críticos para garantizar un empacado homogéneo y una baja contrapresión en la columna cromatográfica.

2.5.2 Verificación de la funcionalización mediante FTIR-ATR

El éxito de la reacción de silanización y el posterior *end-capping* se verificó mediante espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). El análisis se centró en la detección de las bandas de vibración características de los enlaces C-H de las cadenas de octadecilsilano, comparando el espectro de la sílice "pura" con el de la sílice funcionalizada para confirmar la modificación química de la superficie de las partículas.

2.6 Empacado de las columnas analíticas

El proceso de empacado se realizó mediante un arreglo de dos columnas de acero inoxidable conectadas en serie. El diseño consistió en una columna superior (reservorio o columna de precarga) y una columna inferior, la cual constituye el cuerpo de la columna analítica final.

2.6.1 Carga del material

Las partículas secas de sílice funcionalizada se introdujeron en el sistema de columnas unidas. Una vez cargado el material, el extremo superior se selló herméticamente y se conectó a una bomba de HPLC (Figura 1). Este montaje permite aplicar la presión requerida para la compactación uniforme de las partículas dentro del cuerpo de la columna analítica.



Figura 1: Arreglo de columnas para empaque en seco con partículas de sílice comerciales y sintetizadas, previamente funcionalizadas.

2.6.2 Humectación y degasificación

Se inició el flujo de metanol a 0.2 mL/min mientras el arreglo completo se mantenía en un baño de ultrasonido por 10 minutos. Este paso es fundamental para asegurar el desplazamiento del aire y la inundación total del lecho, evitando espacios muertos o canales preferenciales.

2.6.3 Compactación a alta presión

Posteriormente, se hizo pasar una mezcla de metanol:agua (50:50 v/v), incrementando gradualmente el flujo hasta alcanzar los 4.0 mL/min. Durante un periodo de 10 minutos, el sistema alcanzó una presión de compactación de 4000 psi, garantizando un lecho estacionario denso y uniforme.

2.6.4 Acondicionamiento

Finalizado el proceso, se separaron las columnas y se selló la columna inferior. Finalmente, ambas columnas —la de sílice comercial derivatizada y la de sílice sintetizada con el proceso descrito, se sometieron a una etapa de acondicionamiento con una mezcla de acetonitrilo:agua (50:50 v/v) antes de su evaluación.

2.7 Evaluación del desempeño cromatográfico

Para evaluar el desempeño de las columnas desarrolladas, se realizaron inyecciones de 10 μ L de una solución de tolueno (200 mgL^{-1}). Este análisis se llevó a cabo de manera comparativa entre tres columnas con funcionalidad C18. Tabla 2.

1. Columna 1: Columna comercial C18 (Referencia).
2. Columna 2: Empacada en el laboratorio con partículas comerciales funcionalizadas.
3. Columna 3: Empacada con las partículas sintetizadas y funcionalizadas íntegramente en el laboratorio.

Se registraron los cromatogramas a diversos flujos de fase móvil para construir las curvas de Van Deemter, trazando la altura equivalente de plato teórico (H) en función de la velocidad lineal de la fase móvil (u). Todas las mediciones se realizaron en un sistema HPLC Waters con detector PDA a una longitud de onda de 260 nm.

Tabla 2. Características de las columnas evaluadas.

Columna	Longitud (mm)	Diámetro (mm)	Tamaño de partícula (μm)
*1	50	4.6	5
2	100	4.6	5
3	80	4.6	10 (promedio)

* Columna comercial marca Fenomenex.

2.7.1 Evaluación de la selectividad

La capacidad de separación se evaluó mediante la inyección de una mezcla ternaria compuesta por fenol, tolueno y benzofenona (50 mgL⁻¹ por analito). Las condiciones de análisis consistieron en una fase móvil de acetonitrilo:agua (50:50 v/v) a un flujo constante de 1.0 mLmin⁻¹. A partir de los cromatogramas obtenidos, se calculó el factor de selectividad (α) para los picos de tolueno y benzofenona.

3. Resultados y Discusión

3.1 Caracterización morfológica y estructural

La morfología y el tamaño de partícula del material sintetizado se examinaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 2, se observa que las partículas de sílice obtenidas presentan una marcada polidispersidad, con una distribución de tamaños que oscila entre micras menores a 10 μm hasta fragmentos de aproximadamente 50 μm. A diferencia de los soportes comerciales altamente esféricos, el material sintetizado muestra una geometría irregular y amorfa.

Esta heterogeneidad en el tamaño y la forma sugiere que las condiciones de hidrólisis y condensación durante el crecimiento por etapas favorecieron una nucleación secundaria o una agregación descontrolada, lo cual es un factor crítico que podría influir en la permeabilidad y la eficiencia de la columna final.

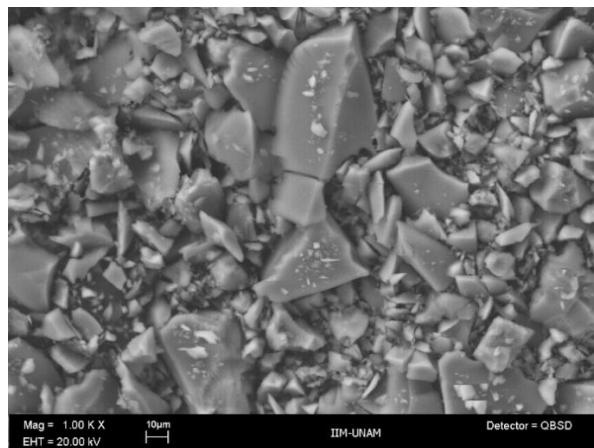


Figura 2. Imagen de microscopía electrónica de barrido de las partículas de sílice sintetizadas.

3.2 Verificación de la funcionalización mediante FTIR

La Figura 3 presenta los espectros de infrarrojo para la sílice pura (rojo) y la sílice funcionalizada (azul). El espectro de la sílice pura muestra la banda característica de los grupos silanol y el esqueleto de siloxano. Por el contrario, en el espectro de la fase funcionalizada (azul), se identifican claramente las bandas de tensión del enlace C-H en la región de 2900 cm^{-1} .

Estas señales confirman la incorporación exitosa de las cadenas hidrocarbonadas C18 sobre la superficie del soporte. De acuerdo con los datos de SEM y FTIR, se concluye que, aunque el proceso de funcionalización química fue efectivo, el soporte físico obtenido es un material amorfo con alta polidispersidad, lo que representa un área de oportunidad para la optimización de los parámetros de síntesis en etapas posteriores del proyecto.

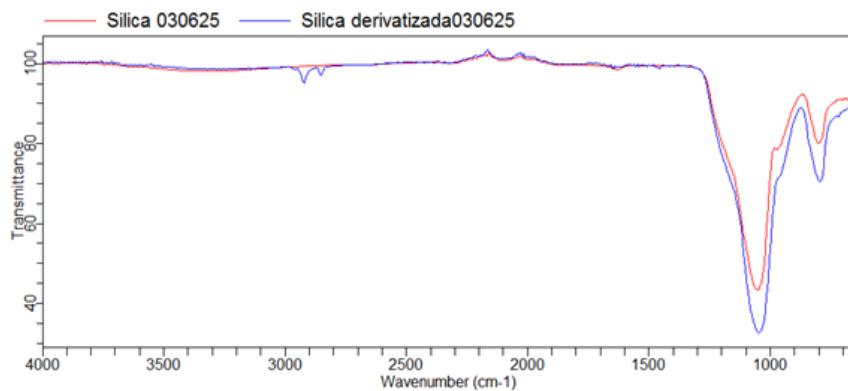


Figura 3. Espectros de infrarrojo de un lote de sílice pura (rojo) y el mismo lote después del proceso de funcionalización (azul).

3.3 Evaluación del desempeño cromatográfico y curvas de Van Deemter

El análisis de los cromatogramas superpuestos de tolueno (200 mgL^{-1}), obtenidos a diferentes flujos de fase móvil, se presenta en la Figura 4. Tanto la Columna 1 (referencia comercial) como la columna 2 (partículas comerciales funcionalizadas en el laboratorio) exhibieron un comportamiento cromatográfico muy similar. Esta similitud valida que el método de funcionalización química y el protocolo de empacado desarrollados en este trabajo son altamente efectivos.

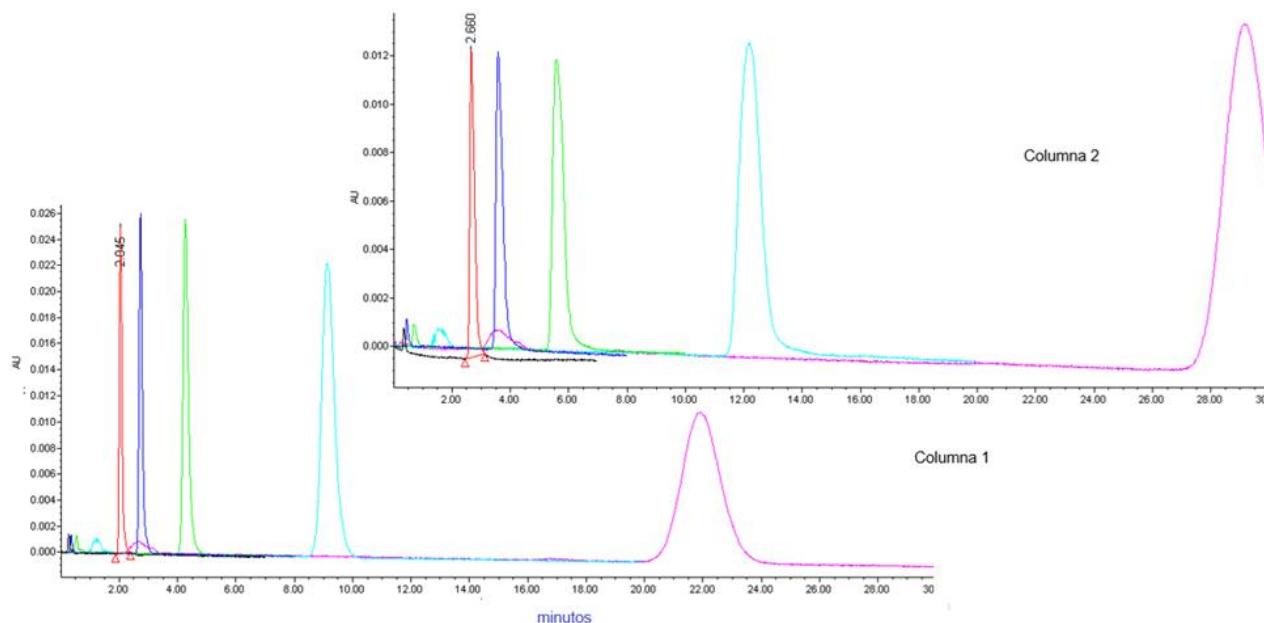


Figura 4. Cromatogramas superpuestos obtenidos tras la inyección de tolueno (200 mgL^{-1}) a distintos flujos de fase móvil para las columnas 1 (referencia comercial) y 2 (partículas comerciales funcionalizadas en el laboratorio). Los parámetros cromatográficos derivados de este análisis se resumen en la **Tabla 3**.

En contraste, la Columna 3 (sílice sintetizada y funcionalizada íntegramente en el laboratorio) presentó una eficiencia cromatográfica significativamente menor (Figura 5). Este fenómeno es una consecuencia directa de la alta polidispersidad y la morfología amorfa de las partículas observadas en el SEM. El ensanchamiento de las bandas en esta columna sugiere una mayor heterogeneidad en las trayectorias del flujo. No obstante, cabe destacar que el método de empaque resultó eficiente y presentó la ventaja operativa de no requerir bombas de ultra alta presión (UHPLC) para lograr la consolidación del lecho.

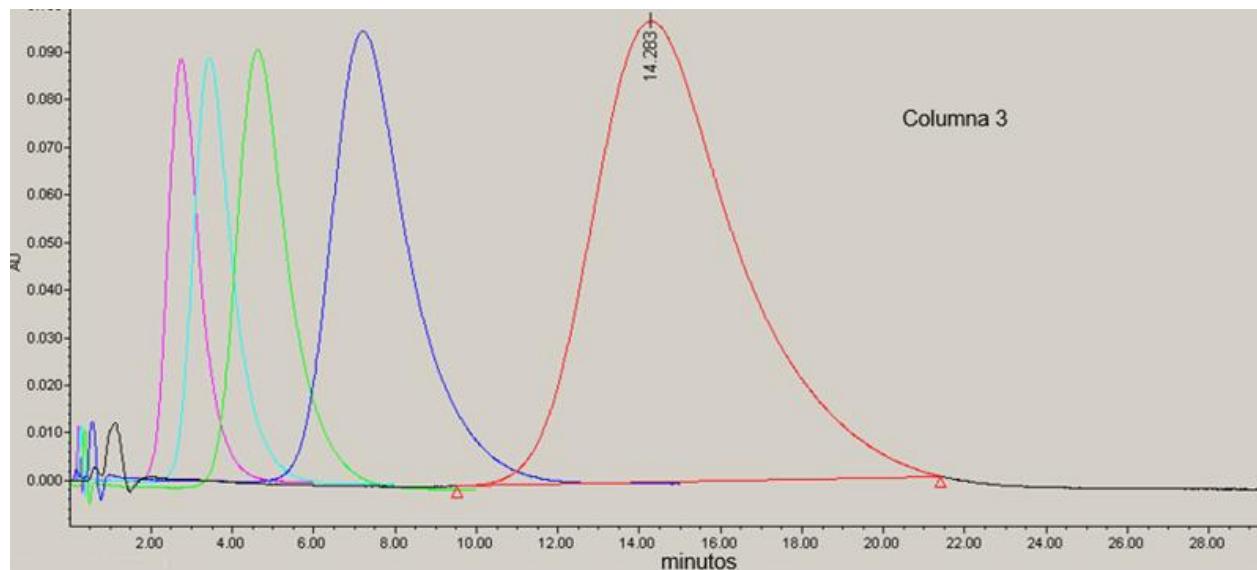


Figura 5. Cromatogramas obtenidos de la inyección de tolueno (200 mgL^{-1}) a diferentes flujos de fase móvil para la columnas 3. Los parámetros cromatográficos derivados de este análisis se resumen en la **Tabla 3**.

3.3.1 Análisis de la Ecuación de Van Deemter

A partir de los datos de la Tabla 3 y la Ecuación 1, se construyeron las curvas de eficiencia (H vs. flujo), Figura 6.

$$H = A + \frac{B}{v} + Cv \quad (1)$$

Donde :

H : Altura de plato

v : Velocidad de flujo.

A : Dispersión por caminos distintos.

B : Ensanchamiento por difusión lenta.

C : Resistencia al equilibrio rápido.

Se observó que las tres columnas alcanzan la menor altura de plato teórico (H) a valores de flujo elevados. Esto indica que los factores A (difusión por remolinos) y B (difusión longitudinal) son los contribuyentes dominantes al ensanchamiento de los picos, ambos factores están relacionados con la difusión del soluto en la fase móvil [9] y la disminución de la eficiencia cromatográfica.

De acuerdo con la teoría cromatográfica, el factor C (resistencia a la transferencia de masa) no mostró una contribución significativa, lo que sugiere que el equilibrio entre las fases se alcanza rápidamente. Sin embargo, en la Columna 3, el mayor tamaño de partícula y la irregularidad geométrica facilitan una difusión más rápida del soluto fuera de la banda central, incrementando el valor de H . Como se observa en la Tablas 3 y Figura 6, mientras que las Columnas 1 y 2 muestran un desempeño casi idéntico, la Columna 3 presenta una curva desplazada hacia valores de H más altos, explicando la pérdida de resolución.

Tabla 3. Valores de altura de plato obtenidos para las columnas 1, 2 y 3.

Columna	Flujo (F) (mL/min)	t_R (min)	W_b (s)	N (Platos)	H (mm)
1	0.2	29.67	146	39.46	2.5342
	0.5	12.17	104	123.63	0.8088
	1	5.57	59	288.6	0.3465
	1.5	3.57	47	373.91	0.2674
	2	2.66	40	425.77	0.2349
2	0.2	21.92	262	13.04	3.8344
	0.5	9.13	91	106.6	0.469
	1	4.26	49	233.19	0.2144
	1.5	2.73	38	330.01	0.1515
	2	2.045	31	430.79	0.1161
3	0.5	14.28	712	2.31	34.58
	1	7.21	379	3.23	24.77
	1.5	4.62	263	3.93	20.35
	2	3.43	212	4.67	17.13
	2.5	2.74	177	5.5	14.53

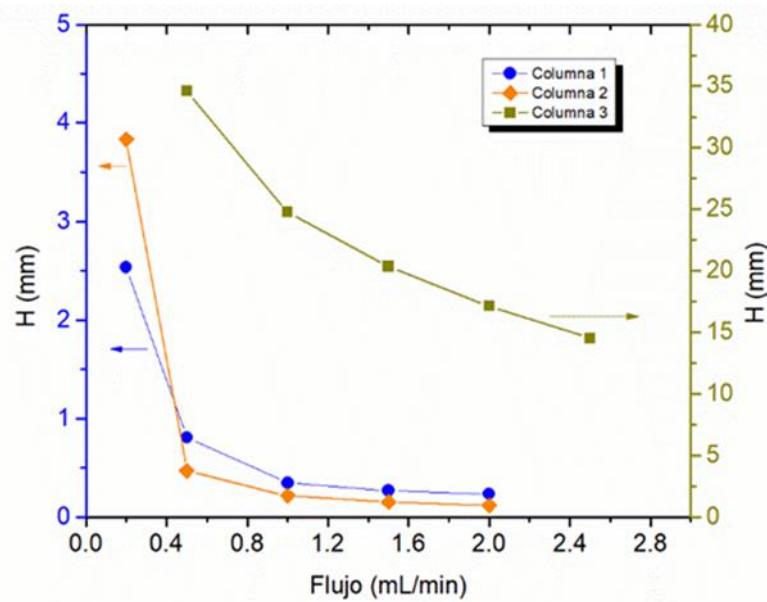


Figura 6. Curvas de Van Deemter para las columnas 1, 2 y 3

3.3.2 Selectividad y Capacidad de Separación

En la Figura 7 se comparan los cromatogramas de la mezcla de fenol, tolueno y benzofenona obtenidos con la Columna 1 (referencia comercial) y la Columna 3 (sintetizada y funcionalizada localmente). A pesar de las disparidades en la eficiencia —atribuidas al ensanchamiento de banda en la Columna 3—, los resultados revelan un hallazgo significativo; la Columna 3 exhibe factores de selectividad (α) similares a los de la columna comercial. En consecuencia, se concluye que por el momento, el desafío crítico no radica en la química de superficie, sino en el control riguroso de la morfología y la monodispersidad durante la síntesis del soporte de sílice.

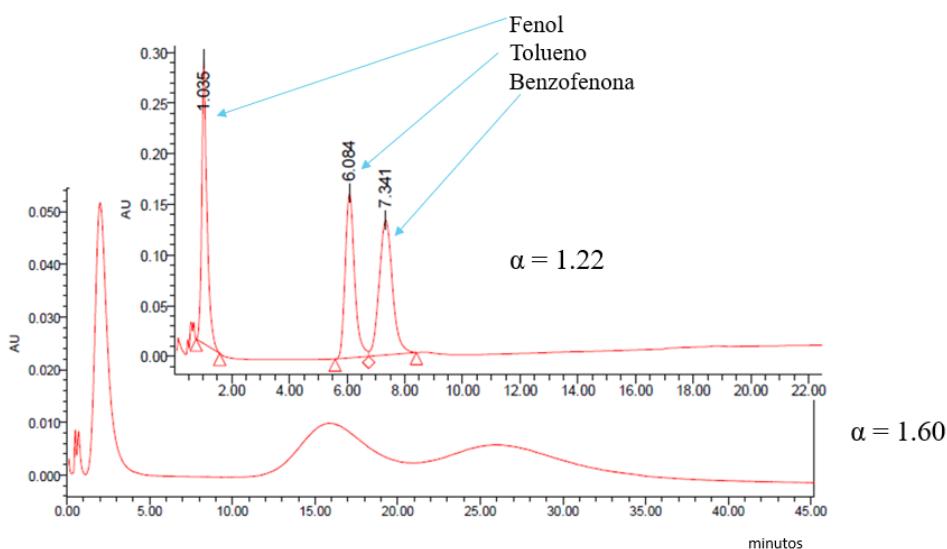


Figura 7. Cromatogramas obtenidos de la inyección de una mezcla de Fenol, Tolueno y Benzofenona (50 mg/mL cada uno) en las columnas 1 y 3 con sus respectivos valores de selectividad.

4. Conclusiones

Se completó exitosamente la síntesis y funcionalización de material de sílice con grupos octadecilo (C18), demostrando su viabilidad para la preparación de fases estacionarias capaces de realizar separaciones cromatográficas. El estudio permitió validar dos pilares fundamentales:

- Efectividad del empaque y funcionalización: Se desarrolló un método de empacado asistido por ultrasonido que es sencillo, accesible y eficiente. La equivalencia en el desempeño cromatográfico entre la Columna 1 y la Columna 2 demuestra la validez del método de empacado asistido por ultrasonido y del protocolo de funcionalización química desarrollados. Este enfoque sencillo y accesible permite obtener dispositivos de separación con una calidad comparable a las columnas comerciales de referencia
- Viabilidad de la síntesis: Se demostró la capacidad de sintetizar y funcionalizar soportes de sílice empleando materias primas disponibles y tecnología propia. Si bien la fase obtenida mostró una selectividad química adecuada, su eficiencia se vio limitada por la

alta polidispersidad y la morfología no esférica. Este hallazgo identifica con precisión que el reto para futuras optimizaciones radica en el control morfológico durante la etapa de síntesis (proceso sol-gel) para obtener partículas esféricas y monodispersas.

Finalmente, este trabajo presenta avances significativos en el desarrollo de tecnología para la preparación de insumos cromatográficos. Al reducir la dependencia de infraestructura de ultra alta presión y optimizar el uso de recursos locales, se establecen las bases para producir columnas analíticas y preparativas de bajo costo, facilitando el acceso a esta herramienta crítica para la investigación y el control de calidad en el país.

5. Agradecimientos

Se agradece a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico por el apoyo recibido para la realización del presente trabajo con el proyecto PAPIME PE 216424.

Se agradece al Dr. José Luz González Chávez, Jefe del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química, UNAM, por el apoyo brindado.

6. Referencias

- [1] Gritti, F., & Guiochon, G. (2012). The current revolution in column technology: How it began, where is it going? *Journal of Chromatography A*, 1228, 2–19. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.07.014>
- [2] Wu, Y., Zhang, N., Luo, K., Liu, Y., Bai, Z., & Tang, S. (2022). Recent advances of innovative and high-efficiency stationary phases for chromatographic separations. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 153, 116647. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116647>
- [3] Buszewski, B., Gadzała-Kopciuch, R. M., Markuszewski, M., & Kaliszan, R. (1997). Chemically Bonded Silica Stationary Phases: Synthesis, Physicochemical Characterization, and Molecular Mechanism of Reversed-Phase HPLC Retention. *Analytical Chemistry*, 69(16), 3277–3284. <https://doi.org/10.1021/ac970104t>
- [4] Wan, X., Wang, D., He, Y., Wang, J., Xu, Q., Zhao, D., Xie, F., & Qu, Q. (2023). Simple Preparation Method of Silica Core–Shell Spheres for HPLC in Undergraduate Chemistry. *Journal of Chemical Education*, 100(6), 2175–2181. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.2c00956>
- [5] Liu, X., Bordunov, A., Tracy, M., Slingsby, R., Avdalovic, N., & Pohl, C. (2006). Development of a polar-embedded stationary phase with unique properties. *Journal of Chromatography A*, 1119(1–2), 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.12.097>
- [6] Cheng, X.-D., Zhang, Z., Li, Y.-P., & Dai, X. (2025). Design and evaluation of C18 stationary phases with different polar-embedded groups for liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 1333, 343585. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2024.343585>
- [7] Ali, A., Alharthi, S., Shad, S., Al-Shaalan, N. H., & Iqbal, M. (2022). Preparation of polar embedded C18 stationary phase for efficient separation of peptides and proteins in high

performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1684, 463534.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463534>

[8] Mallik, A. K., Montero, L., Meckelmann, S. W., & Schmitz, O. J. (2024). Facile preparation of embedded polar group-containing pentafluorophenyl stationary phases for highly selective separations of diverse analytes. *Journal of Chromatography A*, 1719, 464688.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2024.464688>

[9] Gritti, F., & Guiochon, G. (2013). The van Deemter equation: Assumptions, limits, and adjustment to modern high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1302, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.06.032>

Extracción de lupeol asistida por ultrasonido de los pétalos de la flor de Cempasúchil (*Tagetes erecta* Linn), determinación usando extracción en fase sólida como etapa de clean-up y cuantificación por HPLC-DAD

Lourdes Heredia Márquez*, Ingrid Hernández Alonso, Jennifer Rodríguez Bautista, Juan González Barrón, Alejandro Núñez Vilchis

Laboratorio de Instrumentación Analítica, Parque Biotecnológico UAQ, Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro, Cerro de las Campanas S/N Querétaro, Qro. C. P. 76010, * e-mail: lheredia15@alumnos.uaq.mx

Resumen

La flor de cempasúchil (*Tagetes erecta* Linn) es emblemática de México, ampliamente utilizada en celebraciones culturales como el Día de Muertos. No obstante, gran parte de su producción anual se desperdicia, pese a contener compuestos bioactivos como el lupeol, un triterpeno con propiedades antiinflamatorias, antimicrobianas y antitumorales (D. L. Estrada, et.al. 2024., Gobierno de México, 2024). Este estudio optimizó la extracción de lupeol a partir de pétalos de cempasúchil mediante extracción asistida por ultrasonido (UAE) y cuantificación por cromatografía líquida de alta resolución con detector de arreglo de diodos (HPLC-DAD). Adicionalmente, utilizamos extracción en fase sólida (SPE) para aislar al compuesto mediante un tren de elución con mezclas de hexano y acetato de etilo. Las condiciones óptimas de extracción fueron una relación masa disolvente de 1:20 (g/mL) y 40 minutos de ultrasonido, obteniendo un rendimiento de 3.73 mg/g de lupeol. Se analizaron cinco fracciones; cuatro contenían lupeol y solo las fracciones 4 y 5 fueron cuantificadas. Los resultados muestran que la UAE es un método eficiente, rápido y sostenible para extraer lupeol, lo que resalta su potencial como fuente farmacológica.

Palabras clave: Lupeol, EFS, cempasúchil

Abstract

The marigold flower (*Tagetes erecta* Linn) is emblematic of Mexico, widely used in cultural celebrations such as the Day of the Dead. However, much of its annual production is wasted, despite containing bioactive compounds such as lupeol, a triterpene with anti-inflammatory, antimicrobial, and antitumor properties (D. L. Estrada, et.al. 2024., Gobierno de México, 2024). This study optimized the extraction of lupeol from marigold petals using ultrasound-assisted extraction (UAE) and quantification by high-performance liquid chromatography with a diode array detector (HPLC-DAD). In addition, we used solid-phase extraction (SPE) to isolate the compound using an elution train with mixtures of hexane and ethyl acetate. The optimal extraction conditions were a cartridge mass ratio of 1:20 (g/mL) and 40 minutes of ultrasound, obtaining a yield of 3.71 mg/g of lupeol. Five fractions were analyzed: Four contained lupeol, and only fractions 4 and 5 were quantified. The results show that UAE is an efficient, rapid, and sustainable method for extracting lupeol, highlighting its potential as a pharmacological source.

Keywords. Lupeol, SPE, marigold

1. Introducción

El cempasúchil (*Tagetes erecta* Linn) es una flor originaria de México, reconocida principalmente por su uso cultural en la celebración del día de muertos [1]. Al año se cosechan alrededor de 20,000 toneladas de esta flor [2], los cuales después de su uso terminan en desecho y sólo una poca cantidad se utiliza como composta, sin embargo, es una flor rica en compuestos con potencial farmacológico, que se encuentran principalmente en los pétalos de la flor, como el lupeol [1].

El lupeol es un triterpeno estable a temperatura ambiente y de naturaleza apolar que se encuentra en diversos árboles, frutos y flores como el cempasúchil [3]. Este compuesto presenta propiedades farmacológicas antiinflamatorias, antimicrobianas y antitumorales, ya que se ha reportado su efecto en la inhibición del crecimiento de varios tipos de tumores *in vivo* e *in vitro*, además de que no presenta efectos tóxicos en las células sanas. [4]

Para tener la acción farmacológica deseada, los compuestos se extraen de las plantas con métodos generalmente convencionales, sin embargo, la UAE, requiere de menos tiempo y menos cantidades de solvente para tener buenos rendimientos [5], es por ello que se plantea que la extracción asistida por ultrasonido es capaz de extraer lupeol de los pétalos de la flor de cempasúchil.

Debido a que de un extracto se obtienen múltiples compuestos, se utiliza una técnica de SPE para separar estos compuestos, esta técnica es con cartuchos de fases estacionarias de diferente polaridad y utilizando como fase móvil un tren de elución, es decir, mezclas de solventes en distintas proporciones, con la finalidad de tener en las fracciones la menor cantidad de compuestos. [6]

De esta manera el objetivo del proyecto es obtener al compuesto de interés, el Lupeol de los pétalos de la flor del cempasúchil con una menor cantidad de compuestos interferentes al utilizar la técnica de SPE y de igual manera cuantificar la cantidad del lupeol mediante cromatografía líquida de alta resolución HPLC, ya que esta no ha sido reportada en la literatura.

2. Experimental

2.1. Extracción asistida por ultrasonido

El material vegetal seco en polvo que consistió en los pétalos de la flor, se mezcló en las siguientes proporciones con hexano: 1 gramo del material vegetal en 20 mililitros del solvente (1:20 m/v) y 3 gramos en 20 mililitros (3:20 m/v). Estas cantidades y proporciones se eligieron para tener diferentes condiciones y así realizar un análisis de variables de los parámetros. Cada mezcla se sometió a sonicación a 40 kHz durante 20 y 40 minutos, respectivamente, utilizando un baño ultrasónico Branson modelo 5510. Posteriormente, los extractos se filtraron para separar el sólido del líquido. Finalmente, se concentró el extracto crudo dejando evaporar tres cuartas partes del disolvente en una campana de extracción.

Tabla 1. Condiciones evaluadas.

Proporción (m/v)	Tiempo (minutos)
1:20	20
	40
3:20	20
	40

*Las pruebas se realizaron por duplicado (n=2)

2.2. Evaluación de la extracción en fase sólida

Se llevó a cabo la SPE al vacío utilizando un tren de elución que sirvió para eluir distintas fracciones de la muestra, este tren consistió en diferentes proporciones de los solventes acetato de etilo y hexano: acetato de etilo (100), acetato de etilo-hexano (70:30), acetato de etilo-hexano (50:y50), acetato de etilo-hexano (30:70) y hexano (100), para de esta forma por la polaridad obtener al lupeol en la menor cantidad de fracciones. Para iniciar la extracción se utilizó el cartucho SPE C18 de la marca Agilent de una capacidad de 6 mL y con 500 mg de adsorbente C18, el cuál se acondicionó con 5 mL de agua destilada y 5 mL de metanol. Como siguiente paso se colocó 1 mL de cada extracto y 5 mL de cada mezcla de solventes en el orden planteado para llevar a cabo la elución, añadiendo cada solución por las paredes del cartucho para evitar dañar la fase estacionaria. Las fracciones fueron recolectadas continuamente en tubos Falcon de 15 mL. Posteriormente, se evaporó totalmente el disolvente de cada fracción utilizando nitrógeno y se reconstituyó en 0.5 mL de acetonitrilo de grado HPLC.

2.3. Análisis instrumental

Se inyectaron 5 μ L de las fracciones individuales en acetonitrilo en un equipo de cromatografía líquida HPLC-DAD (marca Agilent, modelo 1200 series) con una columna modelo Eclipse XDB-C18 HPLC (5 μ m x 150 mm x 4.6 mm), aplicando una temperatura de 40 °C y un flujo de 1.0 mL/min. La fase móvil consistió en acetonitrilo de grado HPLC al 70 % con un 30 % de metanol en modo isocrático con detección a 210 nm.

Con la solución madre, se obtuvo el tiempo de retención correspondiente al lupeol. Posteriormente se inyectó cada una de las fracciones resultantes de la solución de lupeol en hexano y el extracto de prueba. De esta forma, se determinó la presencia de lupeol en el extracto de la flor de cempasúchil y las fracciones que lo contienen en mayor cantidad.

Se utilizó el estándar de lupeol para proponer una curva de calibración mediante el método de estándar externo, a concentraciones calculadas a partir de las pruebas previas de 0 μ g/mL, 0.85 μ g/mL, 1.70 μ g/mL, 2.56 μ g/mL, 3.41 μ g/mL y 4.26 μ g/mL.

2.4. Análisis estadístico

Para el análisis estadístico del lupeol se emplearon las 8 muestras para cada una de las fracciones con mayor concentración de lupeol, con un total de 16 muestras bajo diferentes combinaciones de condiciones, que incluyen el tiempo de baño ultrasónico y la relación de muestra pulverizada-solvente.

Se llevó a cabo un análisis de varianza (ANOVA) de dos factores, con un nivel de significancia del 5%, utilizando el paquete estadístico “MiniTab”. Además, se aplicó una comparación de medias mediante la prueba post hoc de “Tukey”.

3. Resultados y Discusión

3.1. Análisis instrumental

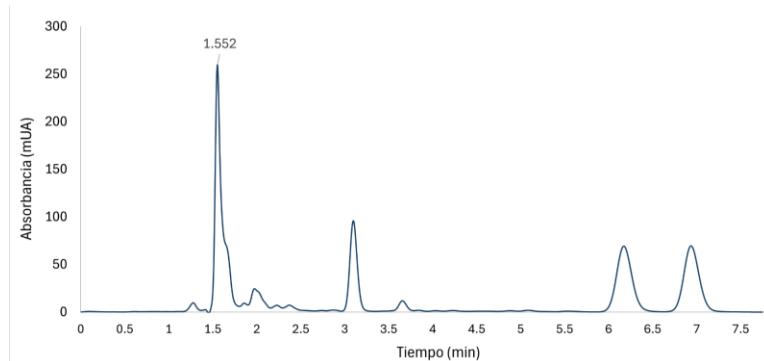


Figura 1. Cromatograma de un extracto de materia vegetal en hexano a un flujo de 1 ml/min, tiempo de retención del lupeol de 1.552 minutos.

Se realizó un extracto previo el cual se inyectó en el HPLC a las condiciones mencionadas en la metodología únicamente variando el flujo para lograr una mejor separación.

Se evaluaron dos flujos: el primero de 0.4 ml/min en donde se registró un tiempo de retención del lupeol de 3.70 minutos, el análisis completo duró 22 minutos hasta el último pico registrado. Y el segundo con un flujo de 1 ml/min en donde el tiempo de retención para el lupeol fue de 1.552 minutos y el análisis completo duró 8 minutos.

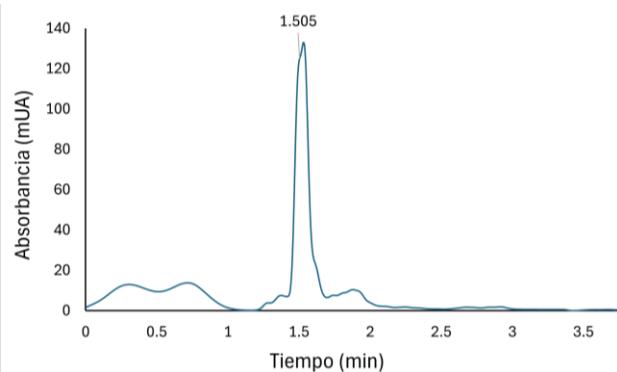


Figura 2. Cromatograma del estándar de lupeol en acetonitrilo. El tiempo de retención correspondiente al pico del lupeol es de 1.505 minutos.

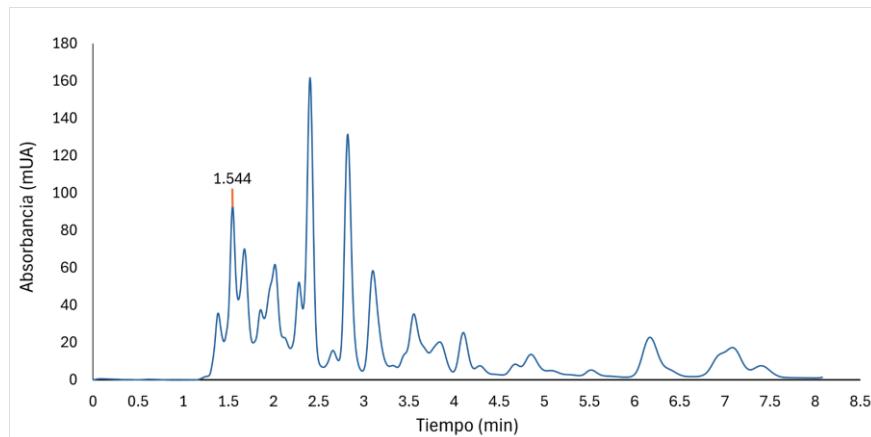


Figura 3. Cromatograma de un extracto crudo a condiciones 3 g: 40 minutos.

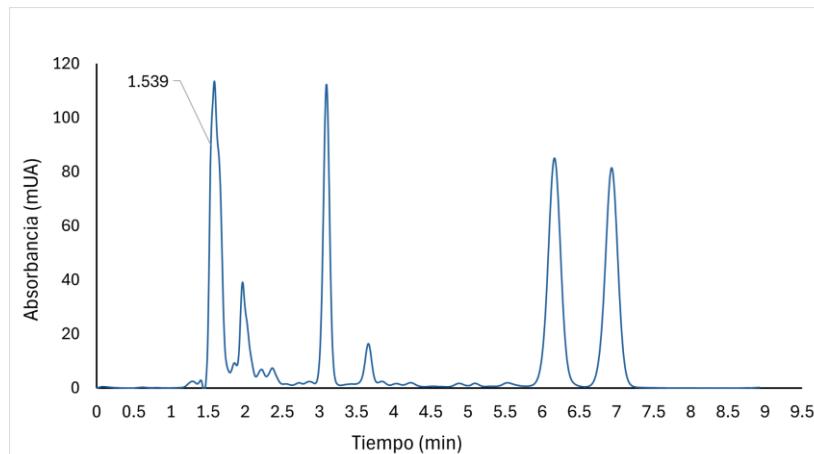


Figura 4. Cromatograma de un extracto a condiciones 3g:40 minutos, utilizando la extracción en fase sólida y el tren de elución.

La **Figura 2** nos muestra el chromatograma correspondiente al estándar de lupeol disuelto en acetonitrilo, del tiempo de retención para este compuesto, siendo de 1.505 minutos.

El extracto previo pasó por la SPE utilizando el tren de elución mencionado en la metodología, de este se obtuvieron 5 fracciones que fueron analizadas en el HPLC. De estas 5 fracciones 4 contenían lupeol, sin embargo, se pudo identificar a la fracción número 4 como aquella con más concentración de lupeol debido al área máxima que presentó el pico perteneciente a este compuesto, respecto a las demás. Sin embargo, al evaluar las fracciones del extracto de prueba, se encontró un comportamiento diferente, en el que la fracción 5 presentó la mayor área, es decir, la concentración más alta de lupeol en comparación a las demás; de esta forma, se optó por analizar ambas fracciones del total de muestras a realizar.

La importancia de la extracción en fase sólida y del tren de elución se ve reflejada en la **Figura 3**, un chromatograma de un extracto crudo que no pasó por el proceso de SPE, por lo que se

observan todos los compuestos extraídos de los pétalos de la flor de cempasúchil, dificultando la identificación y cuantificación del compuesto analizado, el lupeol. En este caso se alcanza a ver un pico en un tiempo de retención de 1.544 minutos, el cual se considera es lupeol, sin embargo, no existe una suficiente separación del pico para la cuantificación. Esto a comparación de la **Figura 4**, en donde el extracto sí pasó por la extracción en fase sólida y se puede observar una menor cantidad de compuestos presentes en el extracto; el pico correspondiente al lupeol presenta una mejor separación, lo cual hace posible obtener su área y realizar la cuantificación.

Se considera que la extracción en fase sólida y el tren de elución, son factores fundamentales para poder cuantificar el lupeol presente en los pétalos de la flor de cempasúchil, sin embargo, de las 5 fracciones que se obtuvieron para cada muestra, 4 contenían lupeol, lo que sugiere que podría utilizarse otro tren de elución, para tratar de concentrar en solo dos fracciones, como máximo, el lupeol presente.

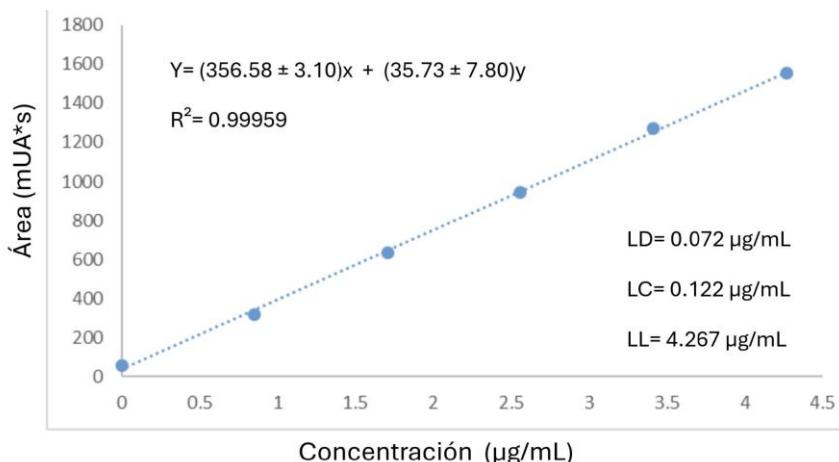


Figura 5. Curva de calibración por estándar externo de lupeol.

La curva de calibración, Figura 5, mostró una buena linealidad, con un coeficiente de determinación de 0.99918. Esta se realizó preparando distintas concentraciones de la solución madre del estándar de lupeol de concentración inicial $1 \times 10^{-3} M$, estas concentraciones se mencionan en metodología. También se obtuvo la ecuación que se utilizó para la cuantificación de los extractos, se determinaron los límites de detección y cuantificación permitidos para la curva obtenida. El intervalo lineal del método se estableció entre 0.5 y 4 µg/mL, donde se observó una relación lineal entre el área y la concentración.

3.2. Cuantificación y análisis estadístico de las fracciones 4 y 5.

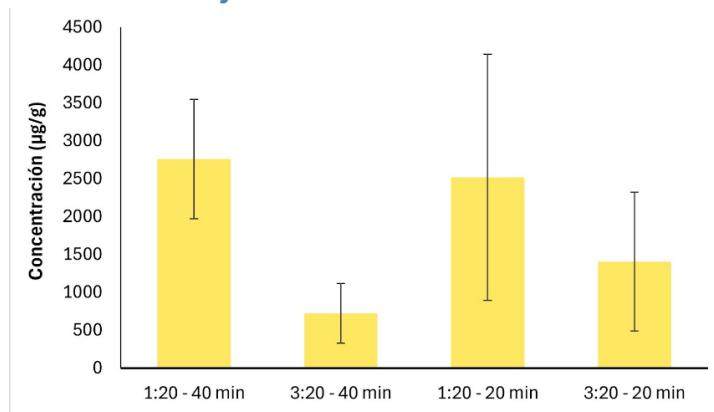


Figura 6. Gráfico de barras del análisis estadístico por factoriales. Relación de medias y desviación estándar entre las concentraciones resultantes de la fracción 4.

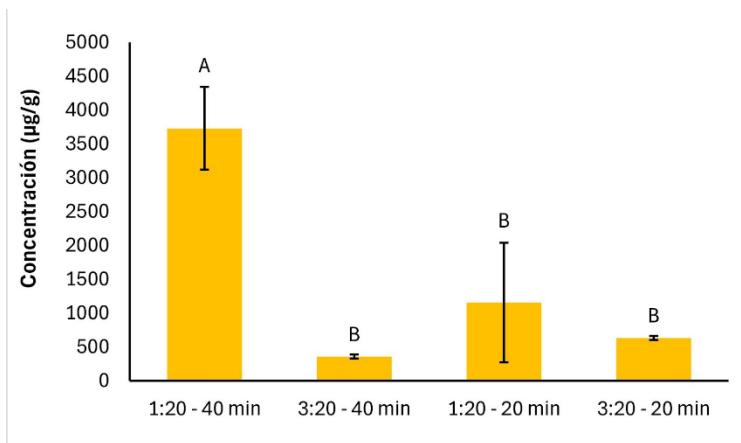


Figura 7. Gráfico de barras de análisis estadístico por factoriales. Relación de medias y desviación estándar entre las concentraciones resultantes de la fracción 5.

La **Figura 6** muestra gráficamente la cuantificación de la concentración de lupeol presente en las fracciones 4 para los diferentes tratamientos evaluados, lo cual se obtuvo con la ecuación de la curva de calibración sustituyendo el área de los picos resultantes en cada análisis, y realizando un promedio con su desviación estándar debido al duplicado de las muestras. Del mismo modo se llevó a cabo la cuantificación para las fracciones 5, obteniendo en la **Figura 7** las concentraciones de lupeol en promedio y sus desviaciones estándar.

El análisis estadístico de las fracciones 4 y 5 se evaluó por separado, por tanto, contemplando un intervalo de confianza del 95% se realizó el análisis de varianza (ANOVA) para la fracción 4 en donde no se encontró diferencia significativa en ninguno de los factores evaluados (cantidad, tiempo, cantidad*tiempo), lo cual se observa en la **Figura 6** con un gráfico de barras que muestra

las medias respecto a sus desviaciones estándar para cada uno de los tratamientos, y se visualiza una gran amplitud de las barras de error interpretadas por la elevada variabilidad de resultados obtenidos, lo cual se puede explicar por factores experimentales implicados en el manejo y separación de los extractos. Por otro lado, al realizar el análisis de varianza para la fracción 5 se determinó una diferencia significativa en todos los factores (cantidad, tiempo, cantidad*tiempo); debido a ello, se elaboró una prueba post-hoc de “Tukey” en donde se planteó que en base a la cantidad se obtenía una mayor concentración de lupeol cuando la extracción se realizaba con 1 g que con 3 g de pétalos de flor de cempasúchil secos y pulverizados; respecto al tiempo se determinó que una extracción con 40 minutos de ultrasonido era más eficiente en comparación a 20 minutos de ultrasonido; y finalmente, la relación de cantidad-tiempo mostró que las condiciones más óptimas de extracción de lupeol de los pétalos de la flor de cempasúchil fueron 1 g de muestra vegetal con 40 minutos de ultrasonido, lo cual se representa en la **Figura 7** que muestra un gráfico de barras que relaciona las medias de las concentraciones de lupeol de las fracciones 5 con sus desviaciones estándar, en donde se observa una mayor concentración promedio en las condiciones más óptimas (barra marcada con la letra “A”), en cambio, el resto de tratamientos se marcan con la letra “B”.

4. Conclusiones

La EAU demostró ser una técnica eficiente para obtener lupeol a las condiciones óptimas de: 1 g en 20 mL de solvente (hexano) y tiempo de sonicación de 40 minutos.

Se obtuvieron 5 fracciones en la extracción en fase sólida, de las cuales 4 fracciones contenían con lupeol, por lo que se recomienda evaluar un nuevo tren de elución para la cuantificación total de lupeol en los pétalos de la flor de cempasúchil.

A las condiciones mencionadas se logró extraer en promedio una concentración de 3.73 mg de lupeol/g de pétalos de flor de cempasúchil, siendo una fuente viable para la extracción de este compuesto.

5. Agradecimientos

A las y los docentes de la asignatura del Laboratorio Integral de Básicas, así como a la Facultad de Química de la UAQ por permitirnos realizar el proyecto en sus instalaciones, y a los profesores Dr. Francisco Javier Luna Vázquez, M. en C. Isidro Reséndiz López y Dr. Sósimo Isaac Benítez Barrios por hacer posible el desarrollo del mismo. Finalmente, agradecemos a nuestros amigos y familiares que nos alentaron cada día.

6. Referencias

- [1] D. L. Estrada, W. Chang, M. Heinrich. From “traditional” to modern medicine: A medical and historical analysis of *Tagetes erecta* L. (Cempasúchil). *JTCM.* **15**, 6-14. (2024).
- [2] Gobierno de México. Disponible en línea: <https://www.gob.mx/agricultura/prensa/promueve-agricultura-proteccion-y-mejora-de-variedades-de-flor-de-cempasuchil-y-sus-beneficios-en-la-salud-y-alimentacion#:~:text=Precis%C3%B3nque%20para%20este%20a%C3%B3n,y%20basto%20a%20nive%20nacional.> (2024).

- [3] C.N. Cruz, Z. Evtoski, M. Calderón, J.M. Lagarón, C. Prieto, J.A. Ragazzo, Isolation, characterization, and encapsulation of a lupeol-rich fraction obtained from the hexanic extract of *Coccoloba uvifera* L. leaves. *EFF*. **1**, 115–29. (2023).
- [4] Siddique, H.R.; Saleem, M. Beneficial health effects of lupeol triterpene: A review of preclinical studies. 2011. *Life Sciences*. **88**, 285-293.
- [5] Z. Kazibwe, D. Kim, S. Chun, J. Gopal. Ultrasonication assisted ultrafast extraction of *Tagetes erecta* in water: cannonading0 antimicrobial, antioxidant components. *J. Mol. Liq.*: **229**, 453-458. (2016)
- [6] A. Andrade, M. Canle, V. Leroy, V. Cerdà. Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review. part ii. *TrAC*: **80**, 655-667. (2015)
- [7] M. Martelanc, I. Vovk, B. Simonovska. Separation and identification of some common isomeric plant triterpenoids by thin-layer chromatography and high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr A*: **1216**(38), 6662-6670. (2009)

Determinación de la calidad del agua proveniente de la Sierra de Arteaga, Coahuila

Jonathan Adrián Villarruel Reyes^a, Iliana Margarita de la Garza Rodríguez^a, Carlos Arturo Hernández Hernández^b, Felipe de Jesús Ruiz Flores^b, Ramón Yosvanis Batista Cruz^c, Mara Sarahí Florencio Martínez^{a*}

^a Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Analítica., Blvd. Venustiano Carranza y Cárdenas Valdez S/N, Col. República Oriente, Saltillo, Coahuila. CP: 25280, México. mara_florencio@uadec.edu.mx*

^b Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas (CONANP) del Área de Protección de Recursos Naturales Cuenca Alimentadora del Distrito Nacional de Riego 026 Bajo Río San Juan, ubicada en Coahuila y Nuevo León.

^c Universidad Autónoma de Coahuila, Escuela Superior de Ingeniería Lic. Adolfo López Mateos, Boulevard Adolfo López Mateos S/N, Independencia, Nueva Rosita, Coahuila, CP: 26800, México.

Resumen

Las cuencas hidrográficas de regiones montañosas cumplen funciones hidrológicas y ecológicas esenciales, ya que regulan la disponibilidad y calidad de los recursos hídricos, siendo sensibles a los cambios naturales y a las actividades antropogénicas. El presente trabajo tiene como objetivo generar datos para dar inicio al primer inventario de la calidad de agua en la Sierra de Arteaga, Coahuila, en colaboración con la Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas (CONANP). Se seleccionaron cinco puntos de muestreo a diferentes altitudes los cuales son utilizados por la población para actividades domésticas, ganadera y agricultura, las muestras se recolectaron en mayo y junio del 2025 conforme a la NOM-023-SSA1-2002 y se le analizaron dieciocho parámetros fisicoquímicos mediante técnicas potenciométricas, volumétricas, gravimétricas y espectrofotométricas, siguiendo las Normas Mexicanas correspondientes. Los resultados se compararon con los límites permisibles que establece la NOM-127-SSA1-2021, encontrando que los valores de pH en las muestras indican que son ligeramente alcalinas, mientras que el resto de los parámetros para las muestras Vigas, Pozo Vigas, Aguaje y Sra. Cecilia (Mta1 a Mta4) están dentro de los límites permisibles. Sin embargo, la muestra Carretera (Mta5) presentó los valores más altos, conductividad de 911.1 μ S, Solidos Totales Disueltos (TDS) de 601.1 mg/L, Solido Totales (ST) de 803.3 mg/L y Dureza Total de 396.7 mg/L, debido a su cercanía a la carretera y posible influencia de actividades antropogénicas. En general, los resultados indican que la calidad del agua en la Sierra de Arteaga es adecuada, estableciendo una línea para el monitoreo continuo de estos cuerpos de agua.

Palabras clave. Sierra, Calidad del agua, Arteaga, Fisicoquímicos.

Abstract

Watersheds in mountainous regions fulfill essential hydrological and ecological functions, since they regulate the availability and quality of water resources, being sensitive to natural changes and anthropogenic activities. The present work aims to generate data to initiate the first inventory of water quality in the Sierra de Arteaga, Coahuila, in collaboration with the National Commission of Natural Protected Areas (CONANP). Five sampling points at different altitudes were selected, which are used by the local population for domestic, livestock, and agricultural activities. Samples were collected in May and June 2025 in according with NOM-023-SSA1-2002 and analyzed for eighteen physicochemical parameters using potentiometric, volumetric, gravimetric, and spectrophotometric techniques, following the corresponding Mexican Standards. The results were compared with the permissible limits established by NOM-127-SSA1-2021, finding that the pH values in the samples indicate that they are slightly alkaline, while the rest of the parameters for the samples Vigas, Pozo Vigas, Aguaje and Ms. Cecilia (Mta1 to Mta4) are within the permissible limits. However, the sample Carretera (Mta5) presented the highest values, conductivity of 911.1 μ S, Total Dissolved Solids (TDS) of 601.1 mg/L, Total Solids (TS) of 803.3 mg/L and Total Hardness of 396.7 mg/L, due to its proximity to the road and possible influence of anthropogenic activities. In general, the results show that the water quality in the Sierra de Arteaga is adequate, setting up a line for continuous monitoring of these water bodies.

Keywords. Sierra, Water quality, Arteaga, Physicochemical.

1. Introducción

Las cuencas hidrográficas son unidades naturales de planificación ambiental que determinan la disponibilidad y calidad del recurso hídrico. Todas las actividades humanas que se desarrollan en su interior inciden directamente en la dinámica y funcionamiento de las cuencas hidrográficas. Las cuencas hidrográficas cumplen funciones hidrológicas, ecológicas y socioeconómicas esenciales, cuya evaluación debe considerar factores como la delimitación, cobertura vegetal, uso del suelo, procesos de erosión y la calidad del agua [1,2] En las montañas y sierras, la captación de agua inicia con la precipitación, que alimenta ríos y acuíferos mediante infiltración, dependiendo de la porosidad del suelo y la cubierta vegetal [3]. La infiltración está condicionada por la pendiente, textura y vegetación del suelo, ya que suelos más porosos y cubiertos favorecen la recarga hídrica subterránea, mientras que los suelos compactos o desnudos aumentan la escorrentía superficial [4]. En la Sierra de Arteaga, Coahuila, los suelos muestran diferencias notables entre las zonas altas y bajas. En las zonas superiores, por encima de 2,500 msnm, predominan los suelos tipo Litosoles, suelos someros, pedregosos y con escasa retención de agua, adecuados principalmente para conservación forestal y pastoreo [5]. En las zonas bajas e inter montañas se encuentran suelos tipo Feozem Calcáricos y Rendzinas, con mayor cantidad de materia orgánica y mayor fertilidad, aptos para cultivos y huertos. También aparecen Xerosoles hápicos y cálcicos, de baja fertilidad y presencia de caliche o yeso, lo que limita su uso agrícola [6]. Estos suelos presentan una estratificación en horizontes bien definida: el Horizonte O con materia orgánica en descomposición, el Horizonte A rico en humus, el Horizonte B con acumulación de arcillas y óxidos, el Horizonte C con fragmentos rocosos y el Horizonte R o roca madre [7]. Esta estructura edáfica regula la retención de agua, fertilidad y estabilidad ecológica de los ecosistemas serranos. El clima templado subhúmedo de la región y la textura media de los suelos favorecen una humedad moderada y constante, especialmente en los horizontes superficiales, contribuyendo a la productividad biológica y a la prevención de incendios [8]. Sin embargo, los incendios forestales recurrentes representan una amenaza grave para el equilibrio hidrológico. Estos eventos, en su mayoría causados por actividades naturales y antropogénicas provocan: deforestación, pérdida de cobertura vegetal y erosión del suelo, reduciendo la infiltración y la recarga de acuíferos [9]. La eliminación de la vegetación también genera arrastre de cenizas y sedimentos, deteriorando la calidad del agua y afectando tanto ecosistemas acuáticos como la disponibilidad hídrica regional. La fauna y flora locales sufren consecuencias severas: la pérdida de hábitat, humedad y recursos disminuye la supervivencia de especies dependientes de ambientes húmedos, alterando la biodiversidad y los procesos naturales del ciclo del agua [10]. Debido a esto es importante realizar el monitoreo y control de calidad del agua en la Sierra, algunos de los parámetros fisicoquímicos que nos permitan determinar la calidad del agua son: la cantidad de sólidos presentes, cationes y aniones más comunes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} y Cl^-), pH, acidez, alcalinidad, durezas y conductividad presentes en las muestras [11]. Entre las técnicas analíticas más utilizadas para la determinación los parámetros fisicoquímicos antes mencionados se encuentra la volumetría, gravimetría, potenciometría y espectrofotometría de absorción atómica, sin embargo, la elección del método depende del analito y del propósito del análisis [12]. Este trabajo se realizó en colaboración con la Comisión

Nacional de Áreas Naturales Protegidas (CONANP), tiene como objetivo generar datos para iniciar el primer inventario de calidad del agua comenzando con un muestreo de cinco puntos diferentes dentro de la Sierra de Arteaga, y realizando el análisis de dieciocho parámetros fisicoquímico de las muestras de agua recolectadas.

2. Experimental

2.1. Selección de puntos de muestreo

En coordinación con el personal de la Cuenca Alimentadora del Distrito Nacional de Riego 026 Bajo Río San Juan de la Comisión Nacional de Áreas Protegidas, se seleccionaron cinco puntos para el monitoreo de la calidad del agua de la Sierra de Arteaga, Coahuila, la cual es utilizada por los habitantes de las zonas para diversas actividades domésticas.

2.2. Recolección de muestras

Las primeras tres muestras de agua fueron recolectadas el 15 de mayo de 2025 y las últimas dos muestras se recolectaron el 2 de junio de 2025, siguiendo las recomendaciones establecidas por la NOM-230-SSA1-2002 [13], utilizando recipientes de polietileno tereftalato (PET) con capacidad de 1.5 L., previamente enjuagados con la misma agua del sitio. Posteriormente, las muestras se transportaron en hieleras hasta el laboratorio y se mantuvieron a una temperatura de 4°C hasta su análisis.

2.3. Análisis fisicoquímicos de las muestras

La determinación de los dieciocho parámetros fisicoquímicos se realizó conforme a los métodos establecidos en las Normas Mexicanas (NMX) [14-20] aplicables, las cuales se presentan en la tabla 1. Los métodos establecidos consisten en técnicas analíticas potenciométricas, gravimétricas, volumétricas y espectrofotométricas, las muestras se realizaron por triplicado. Los resultados serán comparados con los límites permisibles presentes en la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021 Agua para uso y consumo humano y así determinar la calidad del agua (ver tabla 2) [21]. Algunos de los parámetros se obtienen mediante cálculos que están establecidos en la NMX como los carbonatos, bicarbonatos, calcio y magnesio.

Tabla 1. Normas Mexicanas para los procedimientos de los análisis de cada parámetro fisicoquímico.

Parámetros	Norma Mexicana
pH	NMX-AA-008-SCFI-2016
Conductividad	NMX-AA-093- SCFI-2000
Sólidos Totales Disueltos (TDS)	NMX-AA-034- SCFI-2015
Sólidos Totales (ST)	NMX-AA-034- SCFI-2015
Dureza Temporal	NMX-AA-072- SCFI-2001
Dureza Permanente	NMX-AA-072- SCFI-2001
Dureza Total	NMX-AA-072- SCFI-2001
Alcalinidad total y Alcalinidad a la FF*	NMX-AA-036-SCFI-2001
Acidez	NMX-AA-036-SCFI-2001
Sulfatos	NMX-AA-074-SCFI-2014
Cloruros	NMX-AA-073-SCFI-2014
Sodio (Na^+) y Potasio (K^+)	NMX-AA-051-SCFI-2001

* FF=fenolftaleína

Tabla 2. Límites permisibles, de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021.

No. Parámetros	Parámetros	Límite permisible
1	pH	6.5 a 8.5
2	Conductividad	NR
3	Sólidos Totales Disueltos (TDS)	1000 mg/L
4	Sólidos Totales (ST)	NR
5	Dureza Temporal	NR
6	Dureza Permanente	NR
7	Dureza Total	500 mg/L de CaCO_3
8	Alcalinidad a la FF	NR
9	Alcalinidad total	NR
10	Acidez	NR
11	Carbonatos (CO_3^{2-})	NR
12	Bicarbonatos (HCO_3^-)	NR
13	Sulfatos (SO_4^{2-})	400 mg/L
14	Cloruros (Cl^-)	250 mg/L
15	Calcio (Ca^{2+})	NR
16	Magnesio (Mg^{2+})	NR
17	Sodio (Na^+)	200 mg/L
18	Potasio (K^+)	NR

* NR= No Reportado

3. Resultados y Discusión

3.1. Mapa de los puntos de muestreo

En la Figura 1 se presenta el mapa con los puntos de muestreo ubicados dentro de las zonas de 1980 a 2578 m.s.n.m de la Sierra de Arteaga, Coahuila, mientras que en la tabla 3 se presentan la identificación de los puntos de muestreo, claves de muestras, altitud y coordenadas.



Figura 1. Mapa de los puntos de muestreo dentro de la Sierra de Arteaga, Coahuila.

Tabla 3. Identificación de los puntos de muestreo, claves de las muestras, altitud y coordenadas

Nombre del punto de muestreo	Rotulo	Altitud	Coordenadas
Muestra Vigas	Mta1	2274 m.s.n.m	25°29'11"N 100°37'19"W
Muestra Pozo Vigas	Mta2	2270 m.s.n.m	25°29'09"N 100°37'22"W
Muestra Aguaje	Mta3	2578 m.s.n.m	25°27'09"N 100°33'28"W
Muestra Sra. Cecilia	Mta4	2207 m.s.n.m	25°23'21"N 100°37'55"W
Muestra Carretera	Mta5	1980 m.s.n.m	25°22'33"N 100°47'42"W

3.2. Resultados de los análisis fisicoquímicos

En la Figura 2 se presentan los valores de pH de cada una de las muestras recolectadas. Los resultados oscilan entre 7.23 y 7.90, intervalo que se encuentra dentro de los límites establecidos (6.5 y 8.5) NOM-127-SSA1-2021, considerando las muestras de agua ligeramente alcalinas.

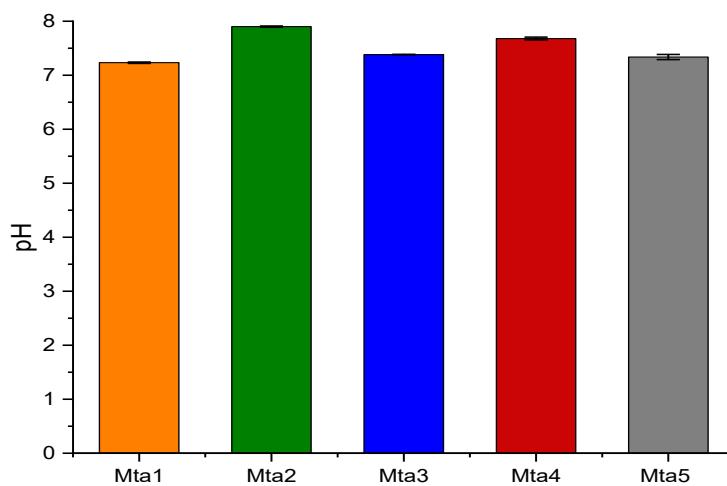


Figura 2. Valores de pH de las muestras analizadas.

La Figura 3 muestra los valores de acidez de las muestras donde se observa una variación entre los 14 y 57 mg/L de CaCO_3 . Siendo la Mta3 la que presenta la mayor concentración (57 mg/L), mientras que la Mta5 presenta el valor más bajo (14 mg/L). Aunque la acidez es un parámetro no regulado por la NOM-025-SSAI-2021, indica un equilibrio acido-base, ya que se cuantifica la presencia de protones libres y especies carbonatadas capaces de neutralizar bases [22]. En esta misma Figura, también se presenta la alcalinidad de las muestras, ninguna de las muestras presenta alcalinidad a la FF, lo cual descarta la presencia de carbonatos (CO_3^{2-}) en las muestras, sin embargo, la presencia de alcalinidad total se debe a la presencia de bicarbonato (HCO_3^-), la concentración se encuentra dentro de un intervalo de 24-60 mg/L siendo la Mta1 la que presenta la mayor concentración y la Mta2 la concentración más baja. La alcalinidad suele ser inferior a 50 mg/L en aguas cercanas a zonas húmedas con suelos altamente lixiviados, pero es mayor en suelos más fértiles, con formaciones en calizas o climas áridos [23].

En la Figura 4 se observan los valores de conductividad, TDS y ST. Los valores de conductividad eléctrica oscilan entre 398 a 911 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El incremento observado en la Mta5 se refiere a una mayor presencia de sales disueltas, las cuales se pueden asociar a la influencia de actividades antropogénicas, siendo la zona más baja donde se realizó el muestreo. Mientras que los valores de TDS se encuentran entre los 262 a los 601 mg/L todas las muestras se encuentran por debajo del límite máximo permisible de 1000 mg/L establecido por la NOM-127-SSA1-2021. Por otro lado, los sólidos totales presentaron valores entre 263 a 803 mg/L, observando que la Mta5 presenta el valor más alto lo cual se le puede atribuir a que se encuentra en la zona más baja

donde se arrastran un mayor número de partículas, así como a una mayor actividad antropogénica que se desarrollan cercas de la carretera.

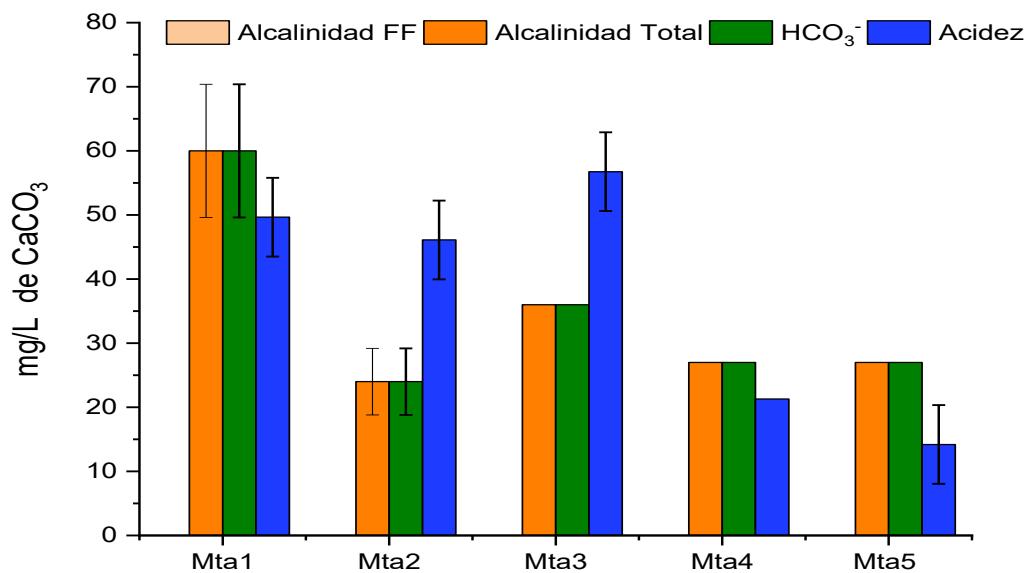


Figura 3. Valores de alcalinidad y acidez de las muestras analizadas.

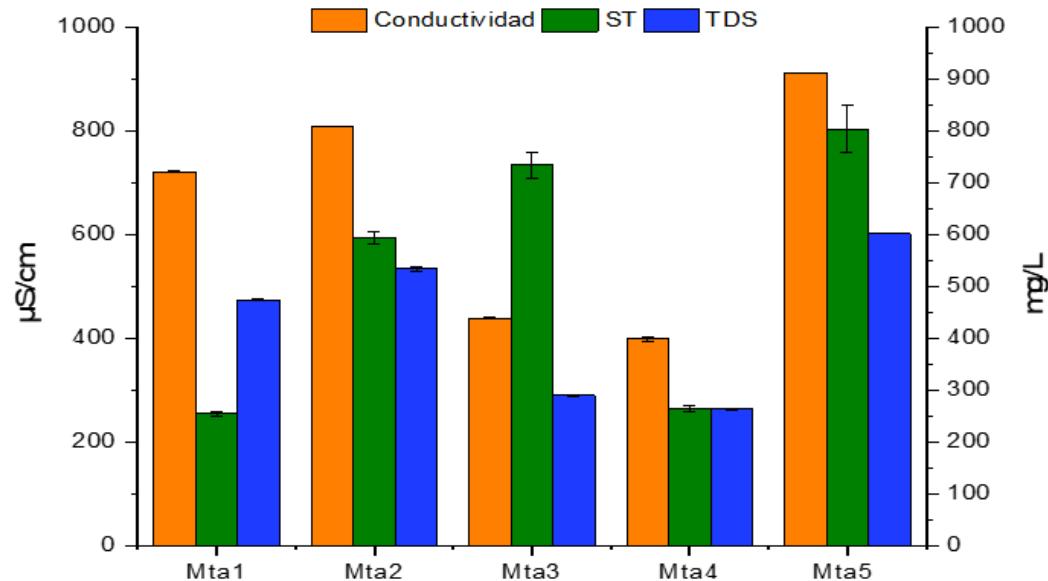


Figura 4. Valores de conductividad, TDS y ST muestras analizadas.

La dureza total resulta de cationes divalentes, principalmente de calcio y magnesio, expresados como carbonato de calcio, esta es menos importante que la alcalinidad como factor biológico, pero es bastante importante en el suministro y uso del agua, la alta concentración de calcio y magnesio conducen a la formación de incrustaciones cuando el agua se calienta o aumenta su pH [24]. La Figura 5 muestra los valores correspondientes a la dureza total, temporal y permanente, así como la concentración de calcio y magnesio. Se observa que la dureza total, asociada principalmente a la concentración de carbonatos de calcio, no supera el límite permisible de 500 mg/L establecido por la NOM-127-SSA1-2021 ya que los valores registrados oscilan entre los 180 a 397 mg/L, el valor más alto lo presenta la Mta5. En cuanto a la dureza temporal, se observan valores inferiores a la dureza total, indicando que la dureza principalmente se debe a la presencia de bicarbonatos de calcio y magnesio, echo que se comprueba con los valores de la dureza permanente y la concentración de los iones calcio y magnesio.

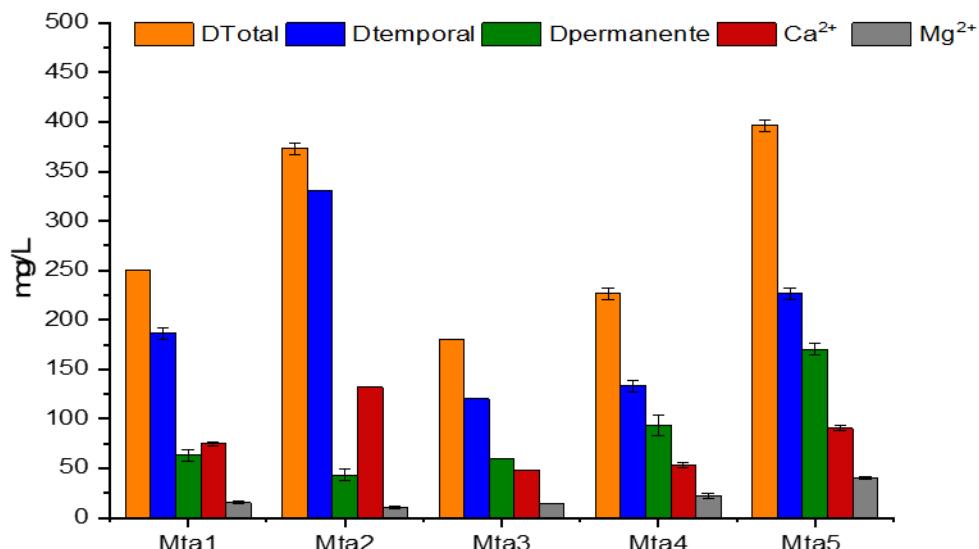


Figura 5. Valores de la Dureza total (Dtotal), temporal (Dtemporal), permanente (Dpermanente) y la concentración de Ca²⁺ y Mg²⁺ de las muestras analizadas.

En la Figura 6 se muestran los valores de sulfatos y cloruros en las muestras analizadas. La concentración de cloruros presentó valores entre los 20 a los 75 mg/L, mientras que los sulfatos oscilaron entre los 56 y los 211 mg/L. Ninguno de los dos parámetros sobrepasaron los límites permisibles (250 mg/L para cloruros y 400 mg/L para sulfatos) de la NOM-127-SSA1-2021. Los suelos sulfatados presentan una alta solubilidad al contacto con el agua de lluvias y estos son arrastrados fácilmente [25].

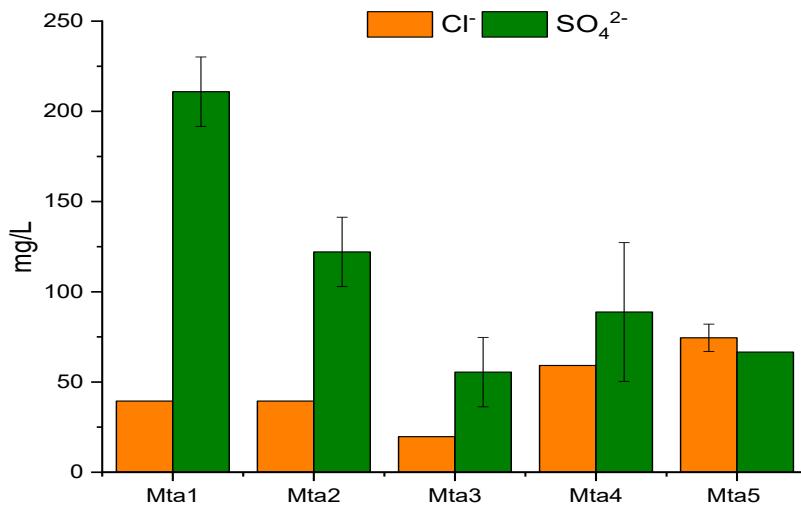


Figura 6. Valores de cloruros y sulfatos presentes en las muestras analizadas.

La Figura 7 muestra los valores de sodio y potasio observando que el sodio presenta las concentraciones más elevadas, con valores que varían entre 6 y 18 mg/L valores que no superaron el límite permisible de 200 mg/L establecido por la NOM-127-SSA1-2021. Mientras que el potasio se presentó en menor concentración con valores entre 0.7 a 2 mg/L. Estas concentraciones bajas indican una mínima influencia de fuentes salinas o de contaminantes antropogénicos como las descargas domésticas y las actividades agrícolas. Observando que la Mta3 presenta las concentraciones más elevadas de estos iones.

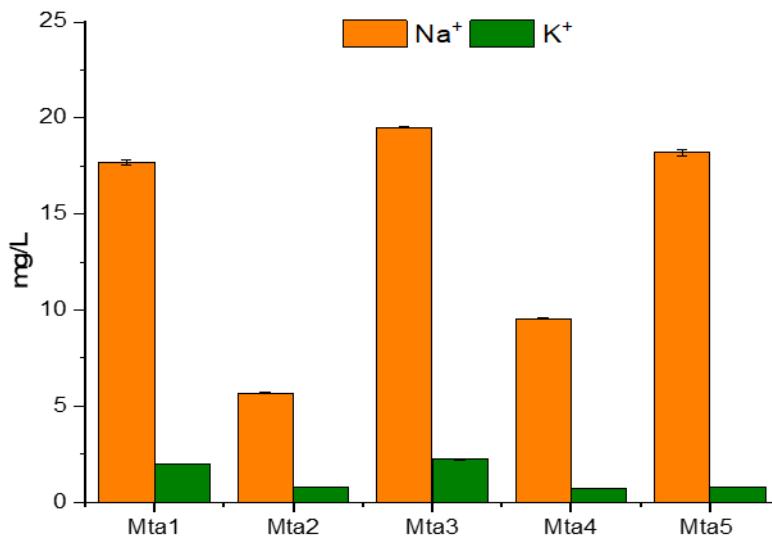


Figura 7. Valores de sodio y potasio presentes en las muestras analizadas

4. Conclusiones

El análisis fisicoquímico de las muestras de agua de la Sierra de Arteaga demuestra que en general, la calidad del agua se mantiene dentro de los límites permisibles según la NOM-127-SSA1-2021. Esto subraya la efectividad de este ecosistema montañoso como regulador y filtro natural. Sin embargo, los resultados de la Mta5 revelan una clara correlación entre la proximidad de las actividades humanas muy cercana a la zona de muestreo, siendo la zona más baja por lo cual se presenta una mayor presencia de sólidos. Con el análisis de los dieciocho parámetros fisicoquímicos se tiene una descripción de la calidad del agua lo cual permitirá estar evaluando el comportamiento del ecosistema montañoso. El muestreo se estará realizando al menos cuatro veces al año durante tres años para evaluar la calidad de esta, y así empezar el inventario de la calidad del agua en los cinco puntos de muestreo el cual quedará al resguardo del personal de la CONANP, responsable de la Cuenca Alimentadora del Distrito Nacional de Riego 026 Bajo Río San Juan.

5. Agradecimientos

A los responsables del Laboratorio de Química Analítica Ambiental por facilitar todos los insumos que se utilizaron en este trabajo. A la Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas (CONANP) del Área de Protección de Recursos Naturales Cuenca Alimentadora del Distrito Nacional de Riego 026 Bajo Río San Juan, ubicada en Coahuila y Nuevo León por la logística de los puntos de monitoreo.

6. Referencias

- [1] J. Vélez, A. Vargas. Gestión ambiental de cuencas hidrográficas: fundamentos y estrategias sostenibles. (2012).
- [2] R. Villavicencio, L. Hernández, J. Ramírez. Evaluación de la calidad del agua y cobertura vegetal en cuencas montañosas de México. (2018).
- [3] J. L. Hood, M. Hayashi. Characterization of water recharge and percolation in mountain catchments. *Hydrological Processes*, **29** [3], 623–635 (2015).
- [4] Q. Huang, J. Wang, S. Liu. Soil infiltration and hydrological response under different vegetation covers. *Journal of Hydrology*, **631**, 129–145 (2024).
- [5] Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI). Estudio edafológico del estado de Coahuila. (1983).
- [6] Arteaga, Municipio de. Diagnóstico ambiental y edafológico del municipio de Arteaga, Coahuila. (2025).
- [7] M. Caldas. Formación de suelos y desarrollo de horizontes en ecosistemas montañosos. *Revista de Edafología y Medio Ambiente*, **22** [2], 115–128 (2011).
- [8] Gobierno del Estado de Coahuila de Zaragoza. Informe sobre el estado del medio ambiente y los recursos naturales de Coahuila. (2011).

- [9] D. A. Rodríguez-Trejo. Incendios forestales: su ecología, manejo e impacto ambiental. México: Universidad Autónoma Chapingo. (2012).
- [10] J. Mataix-Solera, C. Guerrero. Efectos de los incendios forestales sobre la calidad del suelo y el ciclo hidrológico. *Revista de Ciencia del Suelo*, **45** [1], 87–102 (2007).
- [11] Secretaría de Medio Ambiente (SEMA). Impacto ecológico de los incendios forestales en la Sierra de Arteaga. Gobierno del Estado de Coahuila. (2023).
- [12] J. Velez, A. Vargas. Métodos analíticos para la caracterización del agua y su aplicación en gestión ambiental. *Revista de Ciencia y Tecnología Ambiental*, **5** [1], 35–49 (2012).
- [13] Secretaría de Salud. NOM-230-SSA1-2002. Agua para uso y consumo humano, requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua. Procedimientos sanitarios para el muestreo. (2002).
- [14] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. NMX-AA-008-SCFI-2016. Análisis de agua- medición de pH en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – método de prueba. Ciudad de México. (2016).
- [15] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. NMX-AA-093-SCFI-2000. Análisis de agua - determinación de la conductividad electrolítica - método de prueba. (2000).
- [16] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. NMX-AA-034-SCFI-2015. Análisis de agua - medición de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – método de prueba. Ciudad de México. (2015).
- [17] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. NMX-AA-072-SCFI-2001. Análisis de agua - determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba. Ciudad de México. (2001).
- [18] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. NMX-AA-036-SCFI-2001. Análisis de agua – determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – método de prueba. Ciudad de México. (2001).
- [19] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. NMX-AA-073-SCFI-2001. Análisis de agua - determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba. Ciudad de México. (2001).
- [20] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. NMX-AA-051-SCFI-2001. Análisis de agua determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba. Ciudad de México. (2001).
- [21] Secretaría de Salud. NOM-127-SSA1-2021. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua. Ciudad de México. (2021).
- [22] A. Barroso, T. Valente, A. Martinho Reis, I. R. Antunes. A New Acidity-Based Approach for Estimating Total Dissolved Solids in Acidic Mining Influenced Water. *Water*, **15** [16] 1-14 (2023).
- [23] C. Boyd. Carbon Dioxide, pH, and Alkalinity. In: *Water Quality*. Springer, Cham. (2020).
- [24] C.E. Boyd. Total Hardness. In: *Water Quality*. Springer, Cham. (2020).
- [25] García IR. Cuantificación y valoración económica del uso directo de la biodiversidad en la Sierra de Arteaga, Coahuila. (2023).

Simulador de espectrofotometría UV-Vis: complemento para lograr competencias integradoras

Eugenia Gabriela Carrillo Cedillo* ^a

^a Universidad Autónoma de Baja California, FCQI, Universidad 14418, UABC, Parque Industrial Industrial Tijuana, 22390 Tijuana, B.C. Tel. 686 233 5035 email: gaby@uabc.edu.mx.

Resumen

La enseñanza de la química analítica, tanto en modalidad virtual como presencial, presenta ventajas y limitaciones particulares. La modalidad virtual ofrece flexibilidad, reduce las barreras asociadas al desplazamiento y posibilita la simulación de experimentos mediante herramientas tecnológicas, favoreciendo un aprendizaje interactivo. Por su parte, la enseñanza presencial promueve la práctica experimental directa, la retroalimentación inmediata y la interacción entre docentes y estudiantes, aunque requiere mayor inversión de tiempo e infraestructura. La integración de ambas modalidades permite un enfoque formativo más completo, al combinar la flexibilidad del entorno virtual con la experiencia práctica del laboratorio. En este contexto, el presente trabajo tiene como objetivo desarrollar una competencia integradora mediante el uso de un simulador de espectrofotometría UV-Vis, articulando fundamentos teóricos, práctica virtual, análisis de datos y toma de decisiones sustentada en evidencia científica.

Palabras clave. *Simuladores, Enseñanza Virtual, Espectrofotometría UV-Vis.*

Abstract

Teaching analytical chemistry, both online and in person, has its own advantages and limitations. Online learning offers flexibility, reduces barriers associated with travel, and enables the simulation of experiments using technological tools, promoting interactive learning. Face-to-face teaching, on the other hand, promotes direct experimental practice, immediate feedback, and interaction between teachers and students, although it requires a greater investment of time and infrastructure. The integration of both modalities allows for a more comprehensive educational approach, combining the flexibility of the virtual environment with the practical experience of the laboratory. In this context, the present work aims to develop an integrative competency through the use of a UV-Vis spectrophotometry simulator, articulating theoretical foundations, virtual practice, data analysis, and decision-making based on scientific evidence.

Keywords. *Simulators, Virtual Teaching, UV-Vis Spectrophotometry.*

1. Introducción

De acuerdo con la UNESCO las habilidades digitales son la suma de conocimientos, capacidades, destrezas, actitudes y estrategias que se requieren para el uso de las tecnologías e Internet. Por otro lado, es de suma importancia promover un buen manejo de la tecnología para que adquieran las habilidades digitales instrumentales fortaleciendo el pensamiento crítico y la comprensión sobre cómo funciona el entorno digital [1]. De acuerdo con Cordero “existe una necesidad marcada de que los estudiantes adquieran habilidades digitales sólidas que les permitan prosperar en un entorno laboral cada vez más centrado en la tecnología. Los educadores deben estar preparados para brindar esta educación integral en competencias digitales y ser capaces de adaptarse a medida que la tecnología avanza y cambia” [2].

Barradas y colaboradores mencionan que los simuladores son una herramienta de gran utilidad en la enseñanza universitaria, estos favorecen los procesos de experimentación y representación que construyen el conocimiento, con esto, el docente genera escenarios reales y desarrolla el pensamiento crítico y reflexivo en la resolución de problemas [3]. Como señalan García y colaboradores, los simuladores educativos constituyen programas que reproducen aspectos del mundo real y posibilitan la manipulación de parámetros por parte del estudiante, favoreciendo así la comprensión experimental de los fenómenos [4].

Cabero-Almenara y Costas señalan que el uso de simuladores favorece el aprendizaje por descubrimiento, al exigir al estudiante demostrar lo aprendido y ejercitarse de forma independiente. Además, permite reproducir experiencias múltiples veces bajo las mismas condiciones de control, propiciando reacciones similares a las del entorno profesional. De igual manera, fomentan la creatividad, optimizan tiempo y recursos, promueven una enseñanza individualizada y facilitan la autoevaluación [5].

Por otro lado, Ortiz-Velásquez y colaboradores señalan que la implementación de recursos educativos digitales permite a los estudiantes contextualizar los contenidos teóricos con situaciones reales, facilitando la aplicación del conocimiento adquirido y mejorando su rendimiento académico dentro de un entorno virtual de aprendizaje [6].

La enseñanza presencial de la química analítica ofrece oportunidades para realizar prácticas experimentales, recibir retroalimentación inmediata y participar en una interacción directa con instructores y compañeros, lo que favorece un entorno de aprendizaje colaborativo y activo. Sin embargo, puede plantear problemas logísticos, como el tiempo de desplazamiento y la necesidad de instalaciones de laboratorio específicas. Lograr un equilibrio entre estas modalidades, aprovechando los puntos fuertes de cada una de ellas, podría dar lugar a un enfoque educativo integral que combine la flexibilidad con el aprendizaje práctico y experimental en química analítica.

El objetivo de este trabajo es desarrollar una competencia integradora a través del uso de un simulador de espectrofotometría UV-Vis, mediante el diseño de experiencias de aprendizaje que articulen la teoría con la práctica virtual, el análisis de datos y la toma de decisiones basada en evidencia científica, en una secuencia coherente, activa y centrada en el estudiante. De esta forma las actividades prácticas virtuales permiten demostrar los principios teóricos asociadas a las metodologías analíticas.

2. Experimental

Se promueve el uso de dos simuladores de espectrofotometría UV-VIS, diseñados por la Universidad de Alcalá en España por Ángel Herráez, el primero tiene nombre de “Simulador de Espectros Ultravioleta de Proteínas y DNA” [7] y el segundo “Espectrofotómetro UV-VIS Virtual” [8].

Mediante el uso del **Simulador de Espectros Ultravioleta de Proteínas y DNA**, obtenga los espectros correspondientes siguiendo las instrucciones de trazado que se indican a continuación:

Trace el espectro de la línea base utilizando el color morado y establezca **0 %** tanto de proteína como de DNA. Marque las longitudes de onda correspondientes y superponga todas las curvas en un mismo gráfico. Asigne los colores de acuerdo con la siguiente codificación: **azul** para el espectro correspondiente al **100 % de proteína**, **rojo** para el **100 % de DNA**, **rosa** para la **muestra 1**, **verde** para la **muestra 2**, **amarillo** para la **muestra 3** y **naranja** para la **muestra 4**.

A continuación, utilice el **Espectrofotómetro UV-Vis Virtual** y lleve a cabo las siguientes instrucciones:

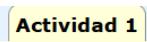
Recomendaciones para el llenado y vaciado de las cubetas o celdas con muestra o estándares:

- Asegurarse de la ausencia de manchas en la cubeta o celda, líquido en su exterior, burbujas en el interior, suciedad o turbidez en la muestra o estándar. Si la muestra está fría, las paredes externas de la cubeta podrían empañarse. Todo ello conduce a una medida de absorbancia alterada.
- Introducir la cubeta o celda al espectrofotómetro siempre en la misma orientación.
- Nunca tocar las caras transparentes, especialmente su mitad inferior.
- A la hora de medir varias muestras o estándar, comenzar por las de menos color e ir pasando a las de color progresivamente más intenso en el caso de la región visible, para la región UV medir las menor a mayor concentración. Esto reduce la alteración de la medida debida a la pequeña cantidad de líquido residual que pueda quedar tras vaciar la cubeta o celda.
- Al retirar una muestra o estándar de la cubeta o celda, nunca tirar su contenido; devolverlo al matraz volumétrico original. Sólo deben desecharse las muestras o estándares una vez se haya comprobado que las medidas de absorbancia no muestran anomalías. (Siempre se podrá repetir la medida si no se han tirado las muestras o estándares).

Recomendaciones para el uso del espectrofotómetro:

- Ubicar el compartimento de muestras o estándares: Se abre la tapa, se saca el soporte portador de celdas, se coloca en él la celda, se introduce de nuevo soporte con la celda y se cierra la tapa para poder realizar la medida del blanco o de muestras o estándares.
- Control de la modalidad: Absorbancia o % Transmitancia.
- Control de la longitud de onda: Seleccionar la longitud de onda deseada (en nanómetros), acorde a la sustancia que se quiere medir o seleccionar un intervalo de longitudes de onda cuando se quiere obtener un espectro de absorción en cualquiera de las dos regiones UV (200-400 nm) o Visible (400-800 nm).

- Control de ajuste del blanco: Pulse para conseguir cero de absorbancia o 100% de transmitancia.

Ahora seleccione el ícono de absorbancia y concentración  y realice la :

Primero: Ir a la actividad 1 y colocar en las celdas 1, 2 y 3 mL de paranitrofenol, completa el volumen con agua hasta un máximo de 3 mL.

Segundo: Conecta el espectrofotómetro pulsando el conector

Conejor apagado



Conejor encendido



Tercero: Coloca la celda 1 y pulsa la tecla de espectro  para determinar el espectro de absorción en un intervalo de 200 a 800 nm.



Cuarto: Pulse la tecla de la cámara para obtener el espectro  realice captura de pantalla.



Quinto: Use la tecla  para borrar toda la información mostrada en la pantalla.

Sexto: Realice los espectros de absorción para las celdas 2 y 3, repitiendo los pasos del tres al quinto.

Séptimo: Compare los espectros de absorción, observe como se incrementa la absorbancia al incrementar la concentración.



Octavo: Seleccione cada celda y realice el vaciado de las mismas usando el ícono.

█ Utilizando Espectrofotómetro UV-VIS virtual realice una curva de calibración:

Primero: Selecciona la longitud de onda máxima en el espectrofotómetro utilizando las flechas



Segundo: Llene una celda con 3 mL de agua, colóquela en el espectrofotómetro y pulse la tecla de cero absorbancias 

Tercero: Colocar en las celdas 1, 2 y 3 mL de paranitrofenol, completa el volumen con agua hasta un máximo de 3 mL.

Cuarto: Determine la absorbancia insertando cada celda al espectrofotómetro, con la tecla de la



impresora obtenga el valor de absorbancia y con el icono de la cámara obtendrá los datos, aparecerá la longitud de onda, la fecha hora y el valor de la absorbancia:

13/10/2025, 10:54:01 a
 $\lambda=405 \text{ nm}; A= 0.544$ 
 $\lambda=405 \text{ nm}; A= 1.074$ 
 $\lambda=405 \text{ nm}; A= 1.625$ 

Quinto: Determine la concentración del paranitrofenol de cada una de las celdas y con sus respectivas absorbancias realice una curva de calibración, obteniendo la ecuación de regresión lineal.

A partir de la gráfica, resuelve esta pregunta:

Se mezcla 1 mL de una muestra problema con 2 mL de agua. Calcula la concentración de pNF en la muestra de partida si el ensayo ha proporcionado un valor $A_{405} = 0.689$

Escribe tu resultado: $c = 101.3 \mu\text{M}$ y [verifica](#) si es correcto. [correcto](#)

Sexto: Coloca todos los datos obtenidos y contesta la pregunta, la absorbancia que seleccionas debe de estar entre los valores de tu curva de calibración, ejemplo:

Séptimo: Todas sus operaciones las debe de realizar mediante el uso de Excel y pegue las capturas de pantalla cuando corresponda.

3. Resultados y Discusión

Cuando se usa el “Simulador de Espectros Ultravioleta de Proteínas y DNA” y se traza el espectro de línea base, de acuerdo la Figura 1 se observa que las absorbancias a 260 y 280 nm son iguales a cero.

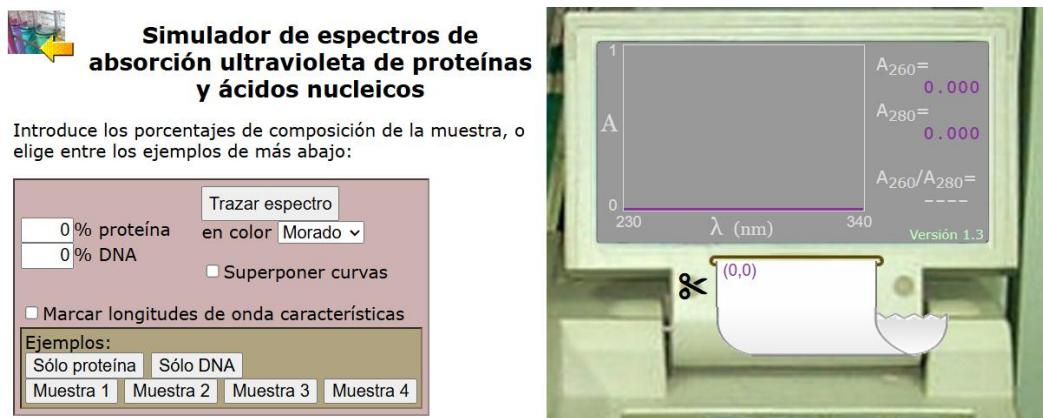


Figura 1. Espectro de Línea base utilizando el “Simulador de Espectros Ultravioleta de Proteínas y DNA”.

Para el caso de la proteína, el DNA y las muestras, se obtiene el gráfico de la Figura 2, en donde las absorbancias mostradas corresponden a la muestra 4 cuya composición es 10 % de proteína y 90 % de DNA, $A_{260\text{ nm}} = 0.563$ y $A_{280\text{ nm}} = 0.341$.

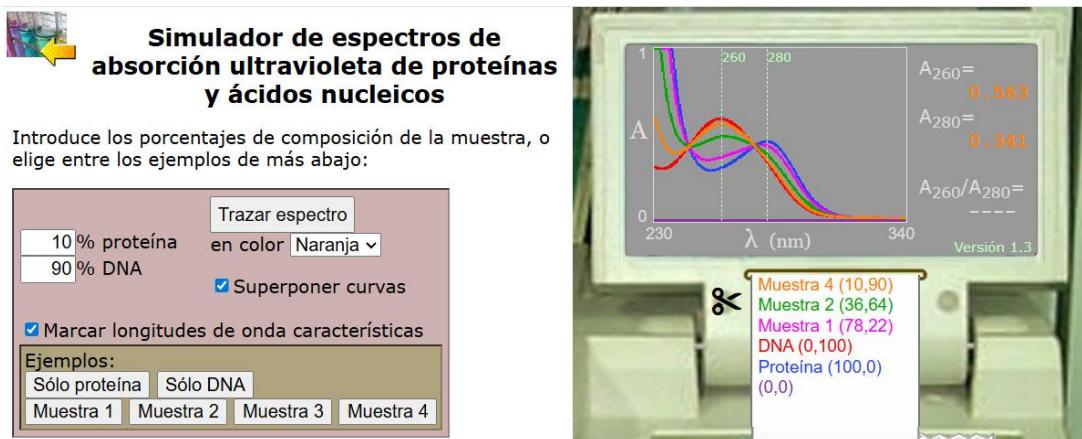


Figura 2. Espectros de la proteína, el DNA y las muestras utilizando el “Simulador de Espectros Ultravioleta de Proteínas y DNA”.

Al usar el simulador “Espectrofotómetro UV-VIS Virtual”, se obtienen los espectros de absorción para el caso de p-nitrofenol, en la Figura 3a se realizó la dilución de 1 mL p-nitrofenol y 2 mL de agua, en la Figura 3b está la dilución 2 mL p-nitrofenol y 1 mL de agua, y por último en la Figura 3c están 3 mL de p-nitrofenol.

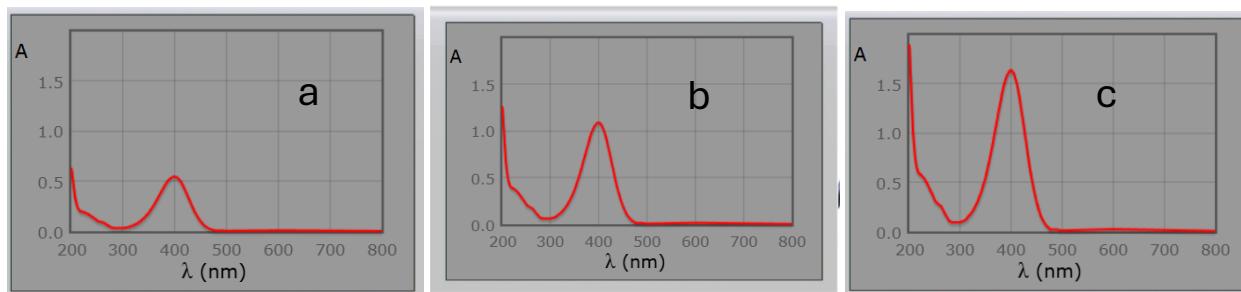


Figura 3. Espectros para el p-nitrofenol a diferentes diluciones, utilizando el simulador “Espectrofotómetro UV-VIS Virtual”.

Al realizar la medición para la curva de calibración para el p-nitrofenol fijando la longitud de onda a 405 nm utilizando el simulador “Espectrofotómetro UV-VIS Virtual” obtenemos los siguientes valores de absorbancia, en la Figura 4a se realizó la dilución de 1 mL p-nitrofenol y 2 mL de agua, en la Figura 4b esta la dilución 2 mL p-nitrofenol y 1 mL de agua y por último en la Figura 4c están 3 mL de p-nitrofenol.



Figura 4. Valores de absorbancia para cada dilución del p-nitrofenol utilizando el simulador “Espectrofotómetro UV-VIS Virtual”

En la Tabla 1 se muestran los valores de absorbancia obtenidos con el simulador “Espectrofotómetro UV-VIS Virtual”, se hizo las mediciones por duplicado.

Tabla 1. Valores de absorbancia para cada dilución del p-nitrofenol utilizando el simulador “Espectrofotómetro UV-VIS Virtual” con su respectiva concentración.

mL de p-nitrofenol	μM p-nitrofenol	Absorbancia a 405 nm	Absorbancia a 405 nm
1	26.67	0.539	0.544
2	53.33	1.077	1.074
3	80.00	1.589	1.625

Utilizando los datos de la Tabla 1 se realiza la curva de calibración para el caso de p-nitrofenol y se obtiene la respectiva ecuación de regresión lineal $A_{405\text{ nm}} = 0.02 * [\mu\text{M p-nitrofenol}] + 0.0092$ con sus respectivos coeficientes de regresión lineal (r^2) y de correlación lineal (r), ver Figura 5.

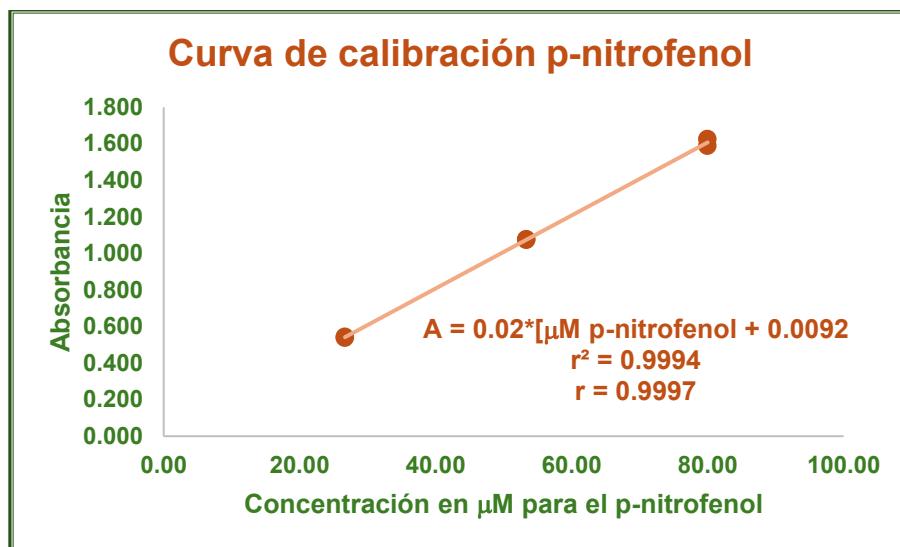


Figura 5. Curva de calibración para p-nitrofenol utilizando los valores de la Tabla 1

4. Conclusiones

En conclusión, aunque el uso de software de simulación no sustituye la experiencia directa con equipos reales, representa una herramienta valiosa que se aproxima significativamente a las condiciones prácticas del laboratorio. Su implementación contribuye al fortalecimiento del proceso de aprendizaje, favorece la adquisición de competencias disciplinares y transversales, y estimula tanto la atención del estudiante como la productividad del docente. Además, los resultados de evaluación evidencian que los estudiantes alcanzan un nivel superior de comprensión y capacidad para tomar decisiones orientadas al desarrollo sostenible, reflejándose en un impacto positivo en la calidad de vida de la comunidad global. Asimismo, el empleo de simuladores fomenta el trabajo colaborativo, promoviendo una formación más integral y participativa.

5. Agradecimientos

La autora agradece a la Universidad Autónoma de Baja California (<https://ror.org/05xw cq167>) y a la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería ubicada en Zona Costa.

6. Referencias

- [1] UNESCO, Competencias y habilidades digitales, Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura, (2021).
- [2] J. R. Cordero Cordero, Simuladores en el aprendizaje de competencias digitales para estudiantes y educadores, Revista Internacional de Administración de Oficinas y Educación Comercial, **9**, 2, 30-40, (2024).
- [3] U. D. Barradas-Arenas, J. F. Cocón-Juárez, D. Pérez- Cruz y M. d. R. Vázquez-Aragón, El Impacto de los Simuladores en el Aprendizaje de los Sistemas Digitales, Revista Tecnológica-Educativa Docentes 2.0, **16**, 1, 67-76, (2023).
- [4] A. L. García Hernández, D. R. Velázquez Valle y R. M. Rodríguez Quintal, Pertinencia en el aprendizaje a partir de simuladores multimedia, para el aprendizaje de Inglés III en el bachillerato del IPN, Congreso de Tecnologías Inmersivas en el Aula, Experiencias Vivenciales para una Aprendizaje Significativo. México: IPN., 617-630, (2015).
- [5] J. Cabero-Almenara y J. Costas, La utilización de simuladores para la formación de los alumnos, Prisma Social, **17**, 343-372, (2016).
- [6] N. Ortiz-Velásquez, Y. S. Valencia-Cabrera, G. M. Campoverde-Martínez, R. A. Flores-Cumbicus y A. F. Núñez-Naranjo, El uso de Simuladores Digitales para la Enseñanza de Ciencias Sociales, 593 Digital Publisher CEIT, vol. **10**, 1-2, 97-112, (2025).
- [7] A. Herráez, Simulador de espectros de absorción ultravioleta de proteínas y ácidos nucleicos, Universidad de Alcalá, España, [En línea]. Available: <https://biomodel.uah.es/lab/abs/uvProtDNA/inicio.htm>. [Último acceso: 12 octubre 2025].
- [8] A. Herráez, Espectrofotómetro UV-VIS virtual, Universidad Alcalá, [En línea]. Available: <https://biomodel.uah.es/lab/abs/espectro.htm>. [Último acceso: 12 octubre 2025].