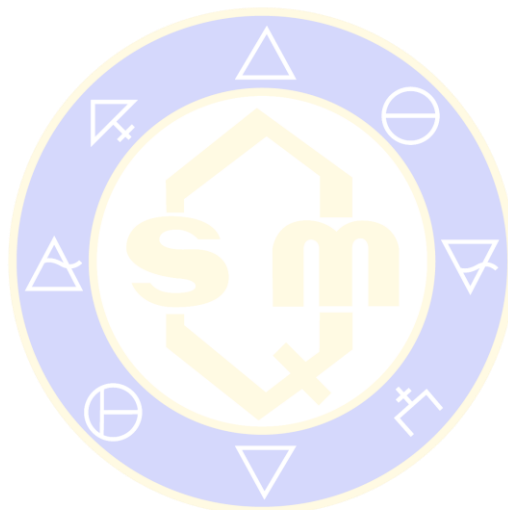


CONTENIDO

Determinación de cromo hexavalente en el suelo aledaño a fábrica curtidora en Guadalajara, Jalisco ...	496
Diseño de una técnica electroquímica para la determinación de Cr(VI) en muestras de agua	500
Evaluación del método capacidad de absorción de radicales de oxígeno (ORAC) por análisis por inyección en flujo.	503
Extracción de Ru (III) usando membranas poliméricas de inclusión	507
Estudio de especiación, por espectrofotometría y fotoluminiscencia UV-visible del 2-bencil-7-(furan-3- il)-3-N-morfolino-6-((tetrahydrofuran-2-il) metil)- 6,7-dihidro-5H-pirrolol[3,4-b]piridin-5-ona.....	510



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Determinación de cromo hexavalente en el suelo aledaño a fábrica curtidora en Guadalajara, Jalisco

Salazar Guzmán Antonio¹, Campos Camacho Sandra Patricia¹, Coral Jaime Patricia Elizabeth¹, Pizano Prado Orlando Joaquín¹ Vela Mora Diego Alejandro¹, Soltero Sánchez Jazmín del Rocío², Villanueva García Ramón Sebastián², Figueroa Ochoa Edgar Benjamín², Soto García Víctor Manuel², Chávez Hernández Karina Viridiana²

¹ Departamento de Farmacobiología, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Boulevard Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, CP: 44430 Guadalajara, Jal.

² Departamento de Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Boulevard Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, CP: 44430 Guadalajara, Jal.

antonio98salazar@hotmail.com, jazmin.soltero@hotmail.com

Resumen

La utilización de dicromatos ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-II}$) en la industria curtidora representa un peligro grave a la salud y al medio ambiente, ya que parte de estas sales altamente contaminantes llegan al suelo y agua por medio de los residuos del proceso de curtido. En el organismo el cromo hexavalente se reduce a Cr III generando intermediarios muy reactivos (Cr IV y Cr V) que tienen capacidad de alterar el ADN celular, causando mutaciones. Esta investigación se centra en la cuantificación del Cr VI en el suelo aledaño a una fábrica curtidora de la colonia Belisario Domínguez de Guadalajara; a través de un análisis espectrofotométrico por colorimetría. Las concentraciones obtenidas de cromo hexavalente en esta investigación no superaron los límites máximos permisibles planteados por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

Introducción

La contaminación por metales pesados en México es un problema que va en aumento. Entre los metales más contaminantes en el país dado su toxicidad y abundancia se encuentra el cromo. El Cromo es un elemento toxicológicamente muy importante, es un metal pesado, sin embargo, su peligrosidad depende del estado de oxidación en el que se encuentra. El cromo puede ser encontrado principalmente en tres formas, como Cr II, Cr III y Cr VI, siendo estos últimos los más destacados.

Por un lado, está el Cr VI, el cual es un oligoelemento esencial para el organismo humano que resulta indispensable en el metabolismo de la insulina, la glucosa, el colesterol y los ácidos grasos; además de que desempeña un papel importante en diferentes reacciones enzimáticas. Por otra parte, tenemos al Cr VI, o cromo hexavalente, metal de elevada toxicidad que trae consigo un amplio abanico de percances, como lo son: erupciones en la piel, irritación de garganta y nariz, llagas nasales y perforación de tabique, y en los casos más graves cáncer, especialmente de pulmón y de estómago

Los derivados del Cromo hexavalente penetran el organismo por cualquier vía, principalmente la oral, la respiratoria y la dérmica, mientras que el Cr III tiene una absorción más pobre. Una vez que se absorbió el Cr VI es tomado por los eritrocitos y es integrado a otras células. A partir de ahí se distribuye a nivel de médula ósea, pulmones, ganglios linfáticos, bazo, riñones e hígado.

El cromo hexavalente es metabolizado en seguida y se reduce intracelularmente a Cr III a nivel de núcleo y mitocondria, sin embargo, este proceso genera intermediarios muy reactivos tales como el Cr IV y Cr V, los cuales son muy susceptibles de alterar el ADN y son estas alteraciones las que devienen en la degeneración maligna de las células (Cuberos *et al.* 2009).

El cromo generalmente no permanece en la atmósfera, sino que se deposita en el suelo y el agua. Existen antecedentes, principalmente en otros países, de estudios en los que cuantificaron cromo en aguas residuales, sin embargo, los análisis realizados en tierra eran prácticamente nulos, es por eso que para este

trabajo se analizó cual sería el lugar más propicio para encontrar este contaminante en el suelo, y finalmente se eligió el suelo aledaño a una curtiduría.

Una curtiduría o tenería es la industria que se dedica a someter las pieles a diversas técnicas y sustancias con el fin de convertirlas en cuero. En México, la industria de la curtiduría es una de las que más aporta a la contaminación por este elemento, debido al uso de sales de cromo tales como dicromatos alcalinos y sulfato de cromo III para el procesamiento de las pieles, por ser un método eficiente y rápido (Covarrubias y Cabriales, 2017); sin embargo, el uso de esta técnica presenta el inconveniente de que parte del curtiente no se fija y permanece en los reflujos y los lodos de depuración, convirtiéndose finalmente en la carga residual de la tenería (Chávez, 2008). En México el 80% de las curtidurías utilizan todas las fases del proceso de producción, y el índice de descarga está en el rango de 29 - 96 L de aguas residuales por kg de materia prima. (Mijaylova *et al.*, 2003).

El presente proyecto se llevó a cabo tomando muestras de suelo en la zona residencial de la colonia Belisario Domínguez, área contigua a una curtiduría en la ciudad de Guadalajara, Jalisco, México, con el fin analizar la concentración de Cr VI y compararla con los límites establecidos por la Normatividad Oficial, para de este modo determinar si los vecinos se encuentran expuestos a algún riesgo por el depósito de cromo hexavalente en el suelo de la zona.

Objetivos

- Cuantificar a través de espectrofotometría visible la concentración de cromo hexavalente en el suelo de las zonas aledañas a curtiduría de la colonia Belisario Domínguez en Guadalajara.
- Efectuar un análisis comparativo de los resultados obtenidos con la normativa vigente del país.

Metodología

El estudio de la cuantificación de Cr VI, es de carácter descriptivo y fue realizado en los suelos aledaños a una fábrica curtidora en la zona residencial de la colonia Belisario Domínguez de Guadalajara Jalisco. El muestreo fue exploratorio en el área urbana seleccionada, de acuerdo con la NMX-AA-132-SCFI-2016 "Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra", la cual establece como mínimo seis puntos de muestreo superficial y uno de pozo vertical. La cuantificación de Cr VI se realizó mediante análisis de espectrofotometría de luz visible con una longitud de onda de 540 nm de acuerdo a los criterios establecido por la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

La primera etapa del proyecto consiste en determinar de forma cualitativa los cationes presentes en las muestras del suelo. Se colocaron 5g de cada muestra en 50 mL solución de HNO₃ a fuego directo hasta hervir, posterior se enfría y se colocan en tubos de ensayo agregando NH₄Cl y NH₄OH hasta un vire a color naranja, por medio centrifugación se obtiene el precipitado y posteriormente se agregan 10 gotas de NaOH 4M, 5 ml de H₂O₂ y se colocan nuevamente a fuego directo hasta hervir. Finalmente, se agrega por goteo Pb(CH₃COO)₂ y CH₃COOH en partes iguales hasta la formación de un precipitado amarillo pálido, el cual nos indica la presencia de PbCrO₄, que comprueba la existencia de Cr VI en las muestras.

La segunda etapa es de carácter cuantitativo de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, se realiza una digestión alcalina de la muestra de suelo por 1 h, con tres réplicas de cada muestra positiva del análisis cualitativo, la solución es filtrada y se ajusta el pH en el intervalo de 7.5 a 8, posteriormente se aforar con agua destilada hasta 50 mL. A cada solución se le agrega 1 mL de difenilcarbazida y 1mL de H₂SO₄ al 10%, hasta lograr un vire a color violeta. Finalmente se realiza el análisis por espectrofotometría de luz visible a una longitud de onda de 540 nm, la cual es adecuada para obtener la mayor absorbancia cuando se tiene el complejo creado por la difenilcarbazida con el Cr VI. Previamente se realiza la curva de calibración a las concentraciones de 0, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 y 1 ppm de cromo en el estándar K₂Cr₂O₇, mediante la Ley de Beer – Lambert, las soluciones para la curva de

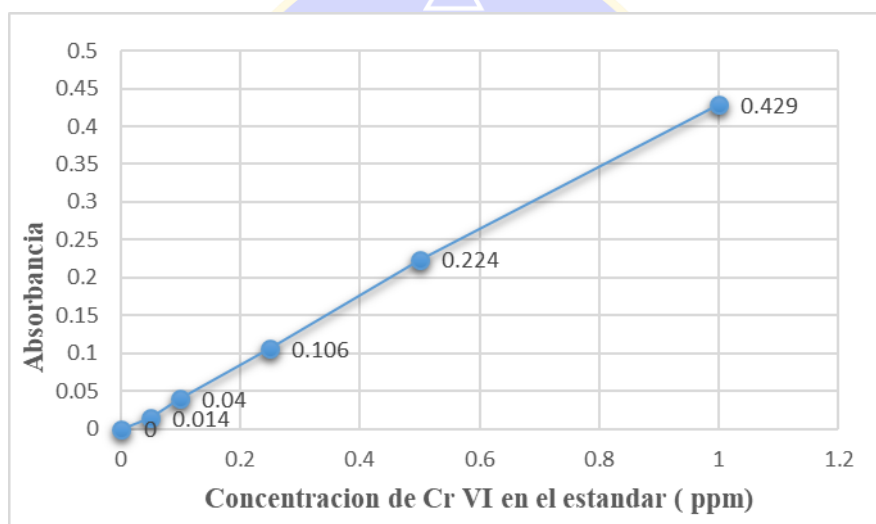
calibración fueron tratadas de manera similar que las muestras con difenilcarbazida y H_2SO_4 , para la cuantificación de Cr VI en las muestras de suelo.

Resultados y discusión.

El análisis cualitativo, demostró que de las muestras analizadas únicamente tres de ellas formaron un precipitado de color amarillo pálido, lo cual es indicativo de la presencia de Cr VI. Posteriormente se realiza el análisis cuantitativo a estas muestras con base a la curva de calibración del estándar la cual tiene un coeficiente de correlación $R^2 = 0.9991$. Del análisis cuantitativo es posible apreciar que las tres muestras analizadas contienen la presencia de Cr VI, sin embargo, únicamente una muestra arroja valores homogéneos de la concentración del Cr VI.

Para la curva de calibración se preparó una solución madre donde 14 mg de $K_2Cr_2O_7$ se aforaron en 50 ml de agua destilada, esta solución contenía 49.4935 μg de Cr VI/ ml (ppm). Después se disminuyó la concentración, preparando otra solución de 2.5 μg de Cr VI/ ml en un matraz de aforo (50 ml), Tomando 2.52 ml de la solución madre.

Con esta nueva solución madre de 2.5 μg de Cr VI/ ml se prepararon los estándares en matraces de aforo (25 ml), las concentraciones de los estándares fueron de 0, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 y 1 ppm de cromo VI.



GRAFICA 1: Curva de calibración

Esta es la ecuación de la recta, la cual obtuvimos con base a la curva de calibración: $y = 0.4351x - 0.0023$. Conociendo el valor de la absorbancia de la muestra, nosotros podremos conocer la concentración del analito.

$$x = \frac{y + 0.0023}{0.4351}$$

En donde:

x = Concentración de Cr VI en analito (mg Cr VI /L)

y = Absorbancia de la muestra

$$C_m = \frac{x}{M/0.05 L}$$

En donde:

x = Concentración de Cr VI en analito (mg Cr VI /L)

C_m = Concentración de cromo en muestra de tierra (mg Cr VI /kg tierra)

M = Muestra pesada (Kg)

TABLA 1: Cálculos de concentración de Cr VI en las muestras

Muestra	Absorbancia	Concentración de Cr ⁺⁶ mg/L	Peso de la muestra de tierra (kg)	Concentración de Cr ⁺⁶ en muestra de tierra (mg Cr ⁺⁶ /kg de tierra)
1 ^a	0.15	0.3500	0.0012499	14.0011
1B	0.167	0.3891	0.0012499	15.5652
1C	0.123	0.2880	0.0012508	11.5126

Tomando en cuenta que la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 estipula que para el suelo de uso residencial, comercial o agrícola la concentración máxima de Cr VI no puede ser mayor a 280 mg de Cr por kg de tierra, se puede comprobar que los valores obtenidos (TABLA 1) son claramente todos inferiores al límite permisible establecido por la normatividad oficial. A pesar de la presencia de la fábrica curtidora, la zona donde se tomó la muestra no cataloga como zona industrial, debido a la presencia de residencias aledañas

Aunque las investigaciones mostraron que el cromo hexavalente tendría mayor disponibilidad en el suelo debido a su inestabilidad en el aire, es posible que la mayor cuantía de cromo VI esté presente en el agua por ser la principal vía de desecho para la industria curtidora.

Resultados similares se encontraron en un estudio realizado en Ciudad Juárez, México en 2004 donde se realizó la determinación de cromo hexavalente en suelos residenciales por Espectrofotometría de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo, en donde los resultados se encontraban por debajo de la NOM, con la variante de que se llevó a cabo en una zona exclusivamente residencial.

Conclusión

A partir de los resultados obtenidos, se comprobó que el suelo aledaño a la curtiduría en la colonia Belisario Domínguez en Guadalajara, Jalisco, cumple con la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 en relación a la concentración de cromo hexavalente, presentando valores por debajo del límite permitido, por lo que no representa un riesgo serio para la población de la zona. Es recomendable realizar una prueba de Cr VI y otros metales en las aguas residuales de la industria curtidora.

Bibliografía

1. Chávez, Á. (2011). Descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre y de las posibles formas de removerlo. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 9(17), 41-49
2. Covarrubias, S., Peña Cabriales, J. (2017). CONTAMINACIÓN AMBIENTAL POR METALES PESADOS EN MÉXICO: PROBLEMÁTICA Y ESTRATEGIAS DE FITORREMEDIACIÓN. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33, 7-21.
3. Cuberos, E., Rodríguez A., Prieto, E. (2009). Niveles de Cromo y Alteraciones de Salud en una Población Expuesta a las Actividades de Curtiembres en Bogotá, Colombia., *Revista Salud Pública*, 11(2): 278-89.
4. Mijaylova, P., López, S., Cardoso, L., Ramírez, E. (2003). TRATAMIENTO DE EFLUENTES DEL PROCESO DE CURTIDO AL CROMO. *Ingeniería Hidráulica en México*. Jiutepec, Morelos, México. *Ingeniería Hidráulica en México*, 18(1): 21-37.
5. "Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra" Norma Mexicana. NMX-AA-132-SCFI-2006, Diario Oficial de la Federación. México, 2006
6. "Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio." Norma Oficial Mexicana. NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Diario Oficial de la Federación. México, 2004.

Diseño de una técnica electroquímica para la determinación de Cr(VI) en muestras de agua

T. Alexandra Ferreira¹, José A. Rodríguez^{1*}, Carlos A. Galán-Vidal¹, Yolanda Castrillejo², Enrique Barrado²

¹ Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42184, Mineral de la reforma, Hidalgo, México;

² Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid. Paseo de Belén 7, 47011, Valladolid, España

E-mail: josear@uaeh.edu.mx, alexandrafg21@gmail.com

Los poli(líquidos iónicos) poseen propiedades fisicoquímicas adecuadas para la retención de Cr(VI) mediante intercambio aniónico, por lo que se propone la modificación de un electrodo serigrafado empleando un adsorbente magnético recubierto con cloruro de poli(1-alil-3-metilimidazolio). La determinación se lleva a cabo en un sistema electroquímico en flujo mediante AdCSV. El sistema propuesto permite realizar el cambio del electrolito soporte durante las etapas de adsorción y redisolución deteniendo el flujo al momento de la determinación. Se evalúan los parámetros: pH del electrolito, velocidad de flujo, volumen de muestra y cantidad de adsorbente y bajo condiciones óptimas el método propuesto permite la detección de Cr(VI) por debajo de los límites máximos permisibles establecidos por la OMS con sensibilidad y selectividad adecuadas.

Introducción

El Cr(VI) es un elemento carcinogénico y mutagénico y debido a su solubilidad en agua se encuentra biodisponible. Las técnicas electroquímicas plantean una opción viable para la determinación de Cr(VI) ya que son simples, sensibles, requieren instrumentación menos costosa que la mayoría de las técnicas instrumentales convencionales y permiten la especiación de los estados de oxidación sin realizar un tratamiento previo de la muestra [1]. Se ha descrito la aplicación de técnicas de redisolución para la determinación de Cr(VI), lo que comúnmente involucra el uso de sistemas en discontinuo ya que el tiempo de contacto es un factor importante para la eficiencia del proceso. Las técnicas de determinación en continuo poseen una mayor flexibilidad en cuanto al volumen de muestra que puede ser introducido al sistema, lo que permite optimizar el tiempo de contacto con el analito y con ello incrementar la sensibilidad. Dentro de los métodos de determinación en continuo, ha sido descrito muy poco para su aplicación en el análisis de Cr(VI); sin embargo, se han implementado técnicas electroquímicas con electrodos de mercurio [2] acopladas a técnicas de FIA y de determinación en continuo para la determinación de otros metales. En este proyecto se propone el uso de AdCSV para la determinación en línea de Cr(VI) haciendo uso de poli(líquidos iónicos) para modificar el electrodo de trabajo, ya que poseen la capacidad de actuar como intercambiadores iónicos al ser usados como adsorbentes para Cr(VI). Por otro lado, se lleva a cabo la integración de partículas magnéticas en el sólido adsorbente para incorporar y renovar el adsorbente en el sistema electroquímico de manera sencilla con la manipulación de un campo magnético externo, aumentando la eficiencia del proceso.

Experimentación

Síntesis del adsorbente cloruro de poli(1-alil-3-metilimidazolio) magnético

El adsorbente empleado se sintetiza en dos etapas. La primera de ellas consiste en la obtención de magnetita mediante co-precipitación. Una vez obtenido el núcleo magnético, éste se recubre con la fase polimérica. Para ello se dispersa la magnetita en 15 mL de metanol y se transfiere a un matraz balón. Se añaden 4 mmol de etilenglicol dimetacrilato y 2 mmol de cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio. Se adicionan 0.5 mmol de Na₂S₂O₈ como iniciador radicalario y el sistema se coloca a reflujo empleando un baño de agua, se realiza

una rampa de temperatura de t.a. a 60°C durante las primeras dos horas de reacción, para posteriormente mantener la temperatura constante (60°C) durante dos horas para la obtención del adsorbente Fe₃O₄-IL.

Determinación electroquímica de Cr(VI)

La muestra y el electrolito soporte se hacen pasar a través de una celda de choque frontal de metacrilato (Dropsens, modelo DRP-FLWCL). En la figura 1 se muestra el sistema propuesto para la determinación en línea de Cr(VI), para lo cual se utiliza un Bipotenciostato μ Stat 200 de Dropsens (Asturias, España). Para la modificación del electrodo de trabajo se adicionan 10 μ L de una dispersión acuosa del adsorbente magnético (1.0 mg mL⁻¹) en presencia de un campo magnético externo.

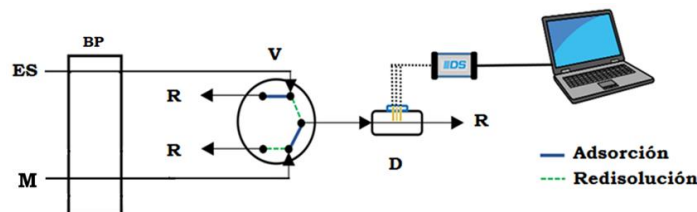


Figura 1. Sistema propuesto para determinación en línea. ES: electrolito soporte Britton-Robinson H₃BO₃, H₃PO₄ y CH₃COOH (todos 0.01 M) y NaCl 0.1 M, M: muestra, BP: bomba peristáltica, V: válvula de inyección, R: residuos, D: detector

El proceso de determinación de Cr(VI) consta de dos etapas:

- Etapas de adsorción: La válvula de inyección se coloca en posición de adsorción y 5 mL de la solución de Cr(VI) se hacen pasar a través de la celda electroquímica con una velocidad del flujo de 0.5 mL min⁻¹ aplicando un potencial de corriente nula. Bajo estas condiciones la especie de Cr(VI) (HCrO₄⁻) es intercambiada por los iones Cl⁻ contenidos en la fase polimérica del adsorbente.
- Etapas de redisolución: Una vez concluido el tiempo de adsorción, la válvula se cambia a posición de redisolución y se hace pasar el electrolito soporte (Britton Robinson pH=2.5±0.2) a través de la celda durante 30 s, permitiendo la desorción del Cr(VI) para facilitar el transporte de masa hacia la superficie del electrodo. Posteriormente se detiene el flujo y se aplica un barrido de potencial en sentido catódico (0.6 a -0.6 V vs Ag) empleando voltamperometría diferencial de pulsos. Al finalizar el análisis el adsorbente se renueva retirando el campo magnético externo.

Discusión de resultados

Caracterización del adsorbente

La evaluación de los grupos funcionales presentes en la superficie de los sólidos se realizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Se observa una banda característica a 560 cm⁻¹ para la vibración de flexión del enlace Fe-O. La reacción de polimerización en el sólido recubierto genera la presencia de bandas en 1137 cm⁻¹ y 1722 cm⁻¹ correspondientes a grupos C-O-C y C=O debidos al uso de EGDMA como agente entrecruzante. Además se observa una banda a 1635 cm⁻¹ característica del enlace doble C=C del anillo del imidazolio [8], lo que confirma la presencia del mismo en la estructura polimérica. La morfología de las partículas se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La micrografía de la Fe₃O₄ (Fig. 2a) muestra la formación de partículas esféricas. Las micrografías obtenidas luego de la reacción de polimerización (Fig. 2b) indican la formación de un recubrimiento polimérico sobre agregados de partículas magnéticas.

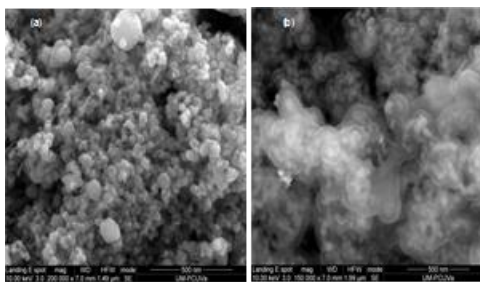


Figura 2. Micrografías de SEM obtenidas para los adsorbentes (a) Fe_3O_4 y (b) el adsorbente con el recubrimiento polimérico

Determinación de Cr(VI) mediante AdCSV en un sistema en continuo

Para la optimización del método se realizó un diseño de parámetros de Taguchi L9 (3^4) en el que se evaluó la: velocidad de flujo, el volumen de muestra la cantidad de adsorbente y el valor de pH a tres niveles, cada experimento se realizó por triplicado empleando una concentración de Cr(VI) de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Los parámetros óptimos obtenidos fueron: velocidad de flujo de 0.5 mL min^{-1} , volumen de muestra de 5 mL, cantidad de adsorbente de $10 \mu\text{g}$ y valor de pH de 2.5. La velocidad de flujo y el volumen de la muestra se relacionan directamente al tiempo de contacto del adsorbente con el analito, si la velocidad de flujo es muy grande y el volumen de la muestra es pequeño, el tiempo de contacto será insuficiente y por lo tanto la cantidad de cromo adsorbida en la superficie será pequeña y en consecuencia se obtiene una menor respuesta analítica. En cambio, si la velocidad del flujo es muy pequeña y el volumen es elevado, el tiempo de contacto será demasiado largo, llegando a la saturación del adsorbente. En cuanto a la cantidad de adsorbente, a menor cantidad de sólido en la superficie del electrodo mejora la difusión del analito, mejorando así la respuesta analítica. El valor óptimo de pH del electrolito soporte tiene influencia sobre la carga del adsorbente, grado de ionización y especiación del metal en solución [10]. Una vez optimizadas las condiciones experimentales para la determinación, se realizaron las líneas de calibrado haciéndose las determinaciones por triplicado. Se evaluó el efecto de la matriz en la determinación de Cr(VI), en: agua destilada, agua desionizada y agua potable, observándose una disminución en la sensibilidad al emplear agua potable como matriz. Debido a esta disminución en la sensibilidad se decidió realizar la determinación de Cr(VI) en las muestras empleando el método de adición patrón. La precisión fue evaluada en términos de repetitividad y reproducibilidad. La determinación muestra buena repetitividad, con un % RSD de 0.6% y buena reproducibilidad con un %RSD menor al 4.2%. La selectividad del método se evaluó en presencia de iones interferentes y así mismo se realizó la evaluación de la exactitud y precisión del método obteniendo resultados adecuados para la determinación en muestras de agua potable.

El método propuesto es una optativa viable para la determinación en continuo de Cr(VI) permitiendo la detección de concentraciones por debajo del límite máximo permisible (LOD $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$) establecido por la Organización Mundial de la Salud ($50 \mu\text{g L}^{-1}$). El método propuesto se aplicó a 10 muestras de agua potable y los resultados obtenidos fueron comparados con la metodología oficial (NMX-044-SSA1-1994) sin encontrar diferencias significativas.

Referencias

- [1] Ouyang, R., Zhang, W., Zhou, S., Xue, Z., Xu, L., Gu, Y., Miao, Y., Improved Bi film wrapped single walled carbon nanotubes for ultrasensitive electrochemical detection of trace Cr(VI). *Electrochim. Acta* 113 (2013) 686-693.
- [2] T.A. Ferreira, J.A. Rodríguez, C.A. Galán-Vidal, Y. Castrillejo, E. Barrado, *Talanta*. 183 172-176 (2018).
- [3] Al-bishri, H. M., Abdel-Fattah, T. M., Mahmoud, M. E., Immobilization of [Bmim+Tf2N-] hydrophobic ionic liquid on nano-silica-amine sorbent for implementation in solid phase extraction and removal of lead. *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 1252–1257.

Evaluación del método capacidad de absorción de radicales de oxígeno (ORAC) por análisis por inyección en flujo.

Willmann Antonio Jiménez Morales, María del Pilar Cañizares Macias.

¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria 04510. Ciudad de México, México.

qfb.willmann.antonio@gmail.com

Resumen

El método ORAC (capacidad de absorción de radicales libres de oxígeno) permite comparar alimentos de naturaleza muy diversa en cuanto a su riqueza antioxidante, dicho ensayo es la forma más empleada de evaluar la actividad antioxidante de alimentos. En este trabajo se desarrolló una metodología por análisis por inyección en flujo (FIA) para determinar la capacidad antioxidante de ácido cafeico, ácido gálico, ácido tánico y Trolox usando el principio del ensayo ORAC. Los resultados mostraron una correlación, superior a 0.995, entre el método ORAC en lote y el método propuesto, disminuyendo el tiempo de análisis de 90 min a 2 min.

Introducción

El consumo de alimentos ricos en antioxidantes desempeña un papel importante en el mantenimiento de la salud y en la prevención de enfermedades¹. Estudios epidemiológicos han demostrado una asociación inversa entre la ingesta de antioxidantes de frutas y verduras, y la morbilidad y mortalidad por enfermedades coronarias² y cáncer³. Se han introducido una serie de ensayos para determinar la actividad antioxidante total (capacidad acumulativa de los componentes de los alimentos para eliminar radicales libres) de extractos, bebidas y alimentos⁴. El ensayo ORAC (capacidad de absorción de radicales libres de oxígeno) es el método más utilizado para determinar capacidad antioxidante por su alta sensibilidad, precisión y reproducibilidad. Dicho ensayo mide la actividad antioxidante de un analito contra el radical peroxilo, inducido por el dihidrocloruro de 2,2'-azobis-(2-amidino-propano) (AAPH), a 37 ° C. La fluoresceína se usa como analito de referencia fluorescente y la pérdida de fluorescencia es un indicador de degradación de la reacción con el radical peroxilo. La concentración de antioxidante es calculada en relación con la reactividad de un estándar antioxidante analizado en las mismas condiciones, generalmente Trolox.

Debido a que las técnicas en lote requieren mucho tiempo de análisis y equipos especiales, en este trabajo se implementó el ensayo ORAC a un sistema de inyección en flujo, con la finalidad de obtener una técnica sencilla, sensible y rápida. La metodología se basó en la inyección directa de la fluoresceína y el antioxidante de interés, en un flujo de solución de AAPH. El método se evaluó con ácido cafeico, ácido tánico, ácido gálico y Trolox y los resultados se compararon con los obtenidos en lote.

Parte experimental

Reactivos

El ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico (trolox), ácido cafeico, ácido tánico, fluoresceína y 2,2'-azobis(2-metilpropianamidino)dihidrocloruro (AAPH) se adquirieron de Sigma - Aldrich. Las soluciones madre de los fenoles, tanto para el análisis por flujo continuo como en lote, fueron de 0.2 mmol/L en 10 % de etanol, con excepción de ácido tánico que se preparó con agua destilada. Las soluciones se almacenaron a 4 °C durante 1 mes.

Método ORAC por análisis por análisis por inyección en flujo

Con base en la metodología ORAC propuesta por Rojas y Cañizares en 2013 para determinar la capacidad antioxidante en extractos de vainilla⁵, se propuso la adaptación de dicha metodología a un sistema de análisis por inyección en flujo (figura 1). Las soluciones de trabajo de ácido cafeico y ácido tánico se

prepararon diariamente disueltas en agua destilada a concentraciones de 1.1–5.5 $\mu\text{mol/L}$ y las de Trolox entre 1.0 y 7.0 $\mu\text{mol/L}$. Se preparó una solución madre de fluoresceína (0.6 mmol/L) disuelta en solución amortiguadora de fosfatos 0.05 mol/L pH 7 (SAF); a partir de ésta se preparó un estándar de 301 nmol/L. La solución portadora fue AAPH 0.11 mol/L en SAF. Por medio de una válvula de inyección (Rheodyne) se inyectaron 150 μL de una mezcla de fluoresceína y antioxidante (SAF para el blanco), que confluyeron previamente en el punto A de la configuración de la Figura 1, con el reactivo AAPH (radical) que actuó como portador a un caudal de 0.25 mL/min. La reacción se llevó a cabo en la celda de extracción la cual estaba acondicionada a 37 °C y tenía una membrana de polietileno de 0.45 μm con el objetivo de eliminar el N_2 que se forma durante la reacción evitando que éste llegara al detector de fluorescencia (PMT-FL FIAlab configurado a 486 nm, λ excitación, y 500 nm, λ emisión). La señal obtenida (pico) estaba formada por dos partes: una señal positiva y una negativa. La señal negativa es la parte central del análisis, debido a que en esta zona es donde podremos medir la capacidad antioxidante. Cuando se introduce el antioxidante al sistema la parte negativa del pico va disminuyendo cuando incrementa la concentración del antioxidante.

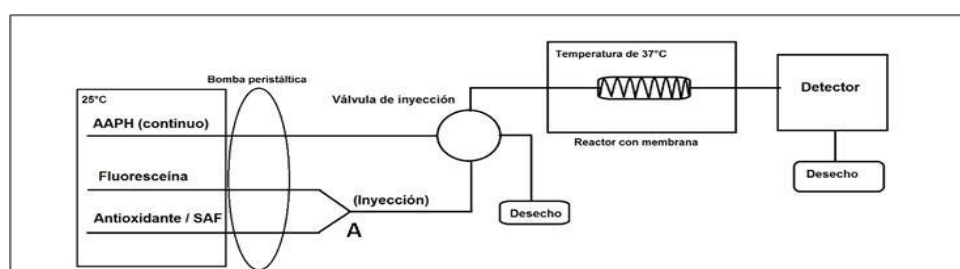


Figura 1.-Configuración FIA para determinar la capacidad antioxidante por el método ORAC.

Método ORAC en Lote

Para el análisis en lote se utilizó un detector de fluorescencia en microplaca Cytation 3 Biotek bajo una temperatura programada de 37°C. Las soluciones de trabajo de ácido cafeico y ácido tánico se prepararon diariamente en un intervalo de concentraciones de 1.11 a 5.5 $\mu\text{mol/L}$. Las soluciones de trabajo de Trolox fueron de 10 a 50 $\mu\text{mol/L}$. a partir de la solución madre de fluoresceína (0.3 mmol/L) la solución de trabajo 50 nmol/L en SAF 0.075 mol/L pH 7. Se usó AAPH a 0.153 mol/L en SAF. El análisis se hizo por triplicado: 25 μL de antioxidante, 25 μL de AAPH y 150 μL de fluoresceína; la placa se colocó en el equipo de fluorescencia por un tiempo de 90 minutos para su medición.

Resultados y discusión

Método ORAC por FIA

En la figura 2 se muestra la señal analítica obtenida por la metodología propuesta. Para determinar la capacidad antioxidante se utilizó la parte negativa de la señal, ya que debido a la dispersión de la fluoresceína y la muestra (esquema de dispersión mostrado en la parte inferior izquierda de la Figura 2), es en la zona de la cola del bolo inyectado donde el AAPH reacciona con la zona más diluida de fluoresceína y el polifenol puede retardar la oxidación de la fluoresceína dependiendo de la capacidad antioxidante del fenol. Mientras menos sea la bajada de esta zona del pico mayor capacidad antioxidante del fenol. El transporte por difusión debido a la formación de gradientes de concentración (horizontales y/o verticales) representado en la figura 2, es lo que nos permite cuantificar la reacción en la zona más diluida del bolo de inyección, sin la necesidad de requerir un decaimiento total de la señal analítica. Para determinar la actividad antioxidante se utilizó el método de trapecios formados por dos valores de la función en los extremos del subintervalo ($\Delta x=10$ seg).⁶

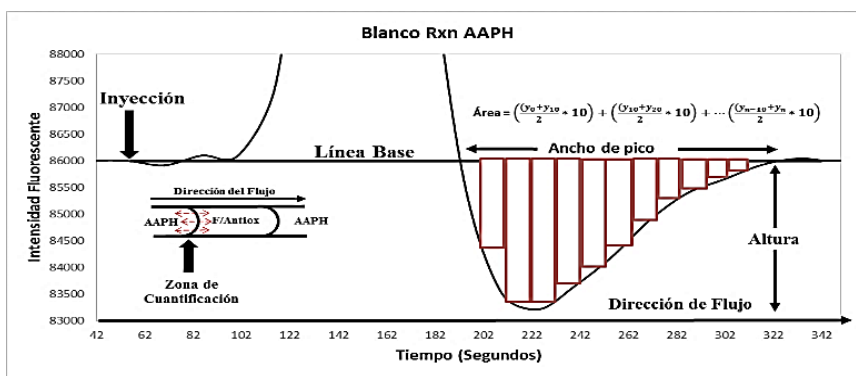


Figura 2.- Aspectos a destacados de la señal obtenida en la configuración FIA.

La curva de calibración para Trolox por FIA presentó una R^2 de 0.9915 con una ecuación de la recta $y = 11,877 \pm 658.661(x) + 70,714 \pm 2,945.62$. La curva de calibración para Trolox por lote tuvo una R^2 de 1 y una ecuación de la recta $y = 121764 \pm 1051.7(x) + 648767 \pm 34881.0$. Ambas curvas nos permitieron realizar el cálculo de equivalentes Trolox para cada método.

Correlación entre el método FIA propuesto y el método convencional en lote.

Para cada polifenol evaluado se realizaron gráficos de áreas obtenidas por el método FIA vs áreas obtenidas por el lote, dichos gráficos presentaron una correlación cercana al 99% dando una R^2 de 0.9959 para ácido cafeico y R^2 de 0.9895 para ácido tánico, debido a esta correlación se pudo calcular la capacidad antioxidante que daría por lote partiendo de los resultados por FIA y compararlos con los resultados experimentales en lote. Para este cálculo se siguió el siguiente procedimiento para cada polifenol: 1) se graficaron las áreas experimentales obtenidas en lote contra las áreas experimentales obtenidas por FIA; 2) se determinó la ecuación de la recta del gráfico área por lote vs área por FIA; 3) se calculó el área teórica en lote a partir del área obtenida experimentalmente por FIA; 4) el área teórica en lote se interpoló en la curva de calibración experimental de Trolox por lote. En la Tabla 2 se muestran los resultados calculados Trolox a partir de los datos por FIA para ácido cafeico y ácido tánico y los resultados obtenidos experimentalmente por lote.

Tabla 2.-Comparación de valores equivalentes trolox del método en lote y el calculado a partir de FIA

[μM]	Ác. Cafeico			Ác. Tánico		
	Calculado [μM]Eq. Trolox	Experimental [μM]Eq. Trolox	Error (%)	Calculado [μM]Eq. Trolox	Experimental [μM]Eq. Trolox	Error (%)
3.33	14.65 +/- 1.53	13.40 +/- 0.09	8.53	11.52 +/- 0.29	11.91 +/- 0.14	3.39
4.44	19.92 +/- 0.85	18.79 +/- 0.13	5.67	17.04 +/- 1.01	16.11 +/- 0.12	5.46
5.55	24.95 +/- 0.96	24.18 +/- 0.17	3.09	19.61 +/- 0.00	20.32 +/- 0.10	3.62

*Los equivalentes trolox fueron calculados a partir de áreas por FIA y comparados con los datos experimentales en lote.

*El % error fue calculado dividiendo la diferencia del valor calculado con el experimental entre el valor calculado.

Conclusiones

La metodología de análisis por inyección en flujo para determinar la capacidad antioxidante de ácido cafeico, ácido tánico y Trolox usando el principio del ensayo ORAC mostró una correlación superior al 99 % con respecto a la determinación en lote demostrándose que dicho análisis puede ser llevado a cabo por FIA y correlacionarse directamente con la determinación en lote. El análisis por FIA redujo el tiempo de análisis de 90 min a 2 min. Debido a que el método por FIA permite operar de manera continua, es posible analizar aproximadamente 30 muestras h^{-1} , lo que hace que el ensayo sea particularmente adecuado para la cuantificación de muestras de manera inmediata.

Bibliografía.

- (1) Ziegler, R. G. Vegetables, fruits, and carotenoids and the risk of cancer. *Am. J. Clin. Nutr.* 1991, 53, 251S-259S.
- (2) Stephens, N. G.; Parsons, A.; Schofield, P. M.; Kelly, F.; Cheeseman, K.; Mitchinson, M. J. Randomised controlled trial of vitamin E in patients with coronary disease: Cambridge Heart Antioxidant Study (CHAOS). *Lancet* 1996, 347, 781-786.
- (3) La Vecchia, C.; Altieri, A.; Tavani, A. Vegetables, fruit, antioxidants and cancer: a review of Italian studies. *Eur. J. Nutr.* 2001, 40, 261-267.
- (4) Pellegrini, N.; Simonetti, P.; Gardana, C.; Brenna, O.; Brighenti, F.; Pietta, P. G. Polyphenol content and total antioxidant activity of Vini noVelli (young red wines). *J. Agric. Food Chem.* 2000, 48, 732-735.
- (5) Rojas, A. and Cañizares, M. P. (2013). Antioxidant Capacity in Vanilla Extracts Obtained by Applying Focused Microwaves. *Food and Nutrition Sciences*, 4, 244-253.
- (6) Mochón S. (1994). Quiero entender el cálculo. Un enfoque diferente basado en conceptos y aplicaciones. Grupo Editorial Iberoamérica. México. 368 pp.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) (Proyecto IT200718) y al Facultad de Química (Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado, PAIP 5000-9029) por el apoyo financiero para la realización de este proyecto.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Extracción de Ru (III) usando membranas poliméricas de inclusión

Q. Mariana Itzel Benítez Guzmán, Dra. Ana Lilia Ocampo Flores, M. en C. Vicente Esquivel Peña, Dra. Josefina de Gyves Marciniak m_a_itzel@hotmail.com

Facultad de Química, Departamento de Química Analítica, Universidad Nacional Autónoma de México.

En la actualidad se ha incrementado el uso de rutenio como catalizador en celdas de combustible, al ser un metal que junto con platino tiene una alta eficiencia en la aplicación mencionada. Sin embargo, debido a que su abundancia es baja y su costo es alto, se hace necesaria su recuperación. Existen diferentes métodos para recuperación de metales, un método que ha sido estudiado recientemente son las membranas poliméricas de inclusión (PIMs). En este trabajo se presentan resultados obtenidos de la extracción de Ru (III) usando PIMs que tienen como soporte polimérico acetato de celulosa, como extractante Cyanex 272 y como plastificante TBEP. Los resultados indican una alta extracción de Ru (III) (mayor al 80%), siendo este porcentaje altamente influenciado por la composición de la membrana y de las fases de alimentación y recuperación.

Introducción

El rutenio es un metal con poca abundancia y alto costo, es usado en la joyería, como catalizador para producción de amoníaco y recientemente se ha usado junto con platino como catalizador en celdas de combustible tipo DMFC. Debido a la alta demanda que ha tendido en los últimos años es necesaria su recuperación, existen diferentes métodos de recuperación de metales y entre los más usados se encuentra la extracción líquido-líquido, el intercambio iónico y la precipitación. Recientemente se han estudiado las membranas poliméricas de inclusión (PIMs) las cuales están formadas principalmente de un soporte polimérico, un extractante y un plastificante. Las PIMs se han aplicado en la extracción de diferentes metales, entre los cuales se encuentra cadmio, hierro, níquel y cobre, sin embargo, hasta la fecha no se ha encontrado reporte alguno para la extracción de rutenio usando este método, por esta razón en este trabajo se plantea usar PIMs con diferentes composiciones para la extracción de Ru (III).

Exposición

Se han reportado pocos estudios (comparado con otros metales) para la extracción de Ru (III), siendo la extracción líquido-líquido la más empleada para este metal, donde se utilizan extractantes como, Alamina 336, Aliquat 336 y Cyanex 293, además se ha estudiado su separación de metales del grupo de platino con extractantes como Cyphos IL 101 y 104. Sin embargo, no se ha encontrado reporte alguno para su extracción usando PIMs, este método tiene diferentes ventajas sobre la extracción líquido-líquido, una de ellas es un menor uso de disolventes orgánicos. En este sistema la extracción y la reextracción ocurren simultáneamente y dependen de la composición adecuada de la membrana y de las fases usadas en la alimentación y recuperación.

Resultados y discusión

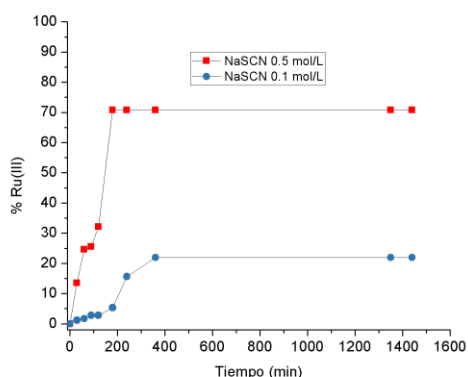
Se realizaron experimentos para la extracción de Ru (III) con PIMs que tienen como soporte polimérico acetato de celulosa (CA), como extractante Cyanex 272 y como plastificante TBEP. Los experimentos se realizaron en una celda de transporte que está constituida por dos compartimentos separados por la membrana, un compartimento contiene la disolución de alimentación del metal que se pretende extraer (fase de alimentación) y el otro compartimento contiene una disolución a la que se pretende que pase el metal (fase de recuperación). Ambas fases fueron modificadas de acuerdo a la composición de la membrana, en la tabla 1 se muestra el porcentaje de extracción de Ru (III) teniendo diferentes composiciones en la membrana. El experimento se realizó empleando en la fase de alimentación 20 ppm de Ru (III) en HCl 0.1 mol/L, mientras que la fase de recuperación una disolución de NaSCN 0.5 mol/L para las PIMs estudiadas que contienen como extractante Cyanex 272.

Tabla 1. Porcentajes de extracción y el tiempo en que se llevaron a cabo para la extracción de Ru (III) usando PIMs que tienen como extractante Cyanex 272.

PIM	% máximo de Ru (III) extraído	Tiempo (min)
CA/TB40/Cy20	70.8	180
CA/TB40/Cy40	53.6	120
CA/TB20/Cy20	80.9	120
CA/TB20/Cy40	32.4	120

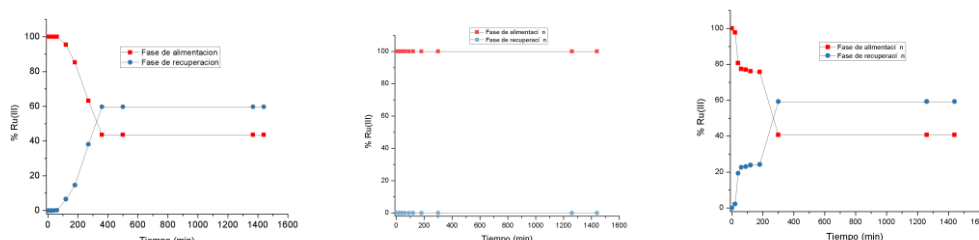
Al estudiar las diferentes composiciones de las PIMs se encontró que la que contiene 20 mg tanto de extractante (cyanex 272) así como de plastificante (TBEP) es la que extrae en mayor cantidad Ru (III), posiblemente porque al aumentar la cantidad de estos componentes exista un exceso que impide el paso del metal hacia la membrana.

También se estudió el efecto que tiene la fase de recuperación utilizando la PIM que tiene como composición 40 y 20 mg de plastificante y extractante respectivamente, los resultados se muestran en la gráfica 1.



Gráfica 1. Extracción de Ru (III) en función de la composición de fase de recuperación usando la membrana CA/TB40/Cy20. Fase de alimentación 20 ppm de Ru (III) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación SCN 0.5 ó 0.1 mol/L

La gráfica 1 muestra el porcentaje de extracción de Ru (III) usando la PIM CA/TB40/Cy20 y como fases de alimentación y recuperación HCl 0.1 mol/L y NaSCN 0.1 ó 0.5 mol/L respectivamente. Se observa que la extracción del metal depende de la concentración de NaSCN, debido a que cuando tiene una mayor concentración (0.5 mol/L) extrae 70.8% en 180 minutos y al disminuir la concentración (0.1 mol/L), disminuye la extracción. La gráfica 2 muestra cómo cambia el porcentaje de re-extracción de Ru (III) al cambiar la naturaleza de esta fase.



Gráfica 2. Extracción de Ru (III) en función de la composición de fase de recuperación usando la membrana CA/TB40/Cy20. Fase de alimentación 20 ppm de Ru (III) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación a) HCl 0.5, b) EDTA 0.01 mol/L pH 4 y c) EDTA 0.01 mol/L pH 7

De acuerdo a la gráfica 2, es posible notar que al tener HCl 0.5 mol/L y EDTA 0.01 mol/L a pH 7, Ru (III) es transportado a la fase de recuperación (re-extracción) pero no de forma cuantitativa, el máximo porcentaje del metal que se logra re-extraer es del 59.8% en 360 minutos (en HCl 0.5 mol/L en la fase de recuperación). Con el fin de obtener un mayor porcentaje de re-extracción se usó EDTA en la fase de recuperación, es posible notar que al tener un pH 4 no existe extracción ni re-extracción, pero al cambiar el pH a 7 existe una re-extracción del 59.3% en 360 minutos, posiblemente porque el complejo formado entre Ru (III)-EDTA a pH 7 está más favorecido.

Materiales

Los reactivos empleados en la preparación de las membranas fueron acetato de celulosa (CA), ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Cyanex 272), 2-nitrofenil octil éter (NPOE) de Aldrich, Adogen 364 de Witco y tetrahidrofurano (THF) de J.T. Baker. Las disoluciones usadas en los experimentos de transporte se prepararon con los siguientes reactivos: cloruro de rutenio (III) RuCl_3 Fluka, ácido clorhídrico (HCl), ácido (N-morfolino) etanosulfónico (MES) de Sigma-Aldrich, etilendinitrilotetracetato disódico dihidratado (EDTA), tiocianato de sodio (NaSCN) de J.T. Baker, estándar de Pt (IV) 1001 ppm en HCl al 5.1% w/w (Fluka).

Métodos

Para preparar las membranas se mezclaron 100 mg del soporte polimérico CA, 40 ó 20 mg del extractante y 20 ó 40 mg del plastificante, la mezcla se disolvió en 5 mL de THF, se vertió en una caja Petri y dejó evaporando durante 24 horas. Posteriormente se realizaron los experimentos de transporte en una celda de dos compartimentos separados por la membrana, en un compartimiento se encuentra la disolución del metal que es extraído y en el otro una disolución a la que se pretende que pase en metal, los experimentos se llevaron a cabo durante 24 horas tomando alcuotas en diferentes intervalos de tiempo. Al terminar el experimento de transporte se cuantificó el metal por medio de espectroscopia de absorción atómica de flama (FAAS). Las condiciones para los experimentos de transporte fueron diferentes, estas se muestran en la tabla 2.

Extractante	Fase de alimentación	Fase de recuperación
Cyanex 272	HCl 0.1 mol/L + 20 ppm de Ru (III)	NaSCN 0.1 mol/L
		NaSCN 0.5 mol/L
		EDTA 0.1 mol/L pH=7 ó 4

Tabla 2. Condiciones usadas en los experimentos de transporte.

Conclusiones

La composición de la membrana y las fases de alimentación y recuperación son importantes para la extracción y re extracción de Ru (III). Se obtuvo máximo porcentaje de extracción de Ru (III) empleando la PIM CA/TB20/Cy20, teniendo una recuperación del metal del 80.9% en la membrana. Al cambiar la fase de recuperación por EDTA 0.01 mol/L a pH 4 no existe extracción ni re extracción del metal, sin embargo, al tener un pH 7 se reextrae en un 59.3% en 360 minutos.

Referencias

- Nghiem, L. D., Mornane, P., Potter, I. D., Perera, J. M., Cattrall, R. W., y Kolev, S. D. (2006). *J. Membr. Sci.*, 281 (1–2), 7–41.
- Panigrahi, S., Dash, T., Nathsarma, K. C., y Sarangi, K. (2014). Extraction of Ruthenium using Both Tertiary and Quaternary Amine from Chloride Media. *Sep. Purif. Technol.*, 49 (4), 545–552.
- Kedari, C. S., Coll, M. T., Fortuny, A., Goralska, E., y Sastre, A. M. (2006). Recovery and partitioning of Ir(IV) and Ru(III) from chloride solutions by solvent extraction using Cyanex 923/kerosene. *Hydrometallurgy*, 82 (1–2), 40.

Estudio de especiación, por espectrofotometría y fotoluminiscencia UV-visible del
2-bencil-7-(furan-3-il)-3-N-morfolino-6-((tetrahidrofuran-2-il) metil)-
6,7-dihidro-5H-pirrolo[3,4-b]piridin-5-ona.

Linda Alzucena Luna-Ortega¹, Ivette Morales-Salazar², Annia Galano-Jiménez¹, Alberto Rojas-Hernández¹, Alejandro Islas-Jacome², Eduardo Gonzáles-Zamora².

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Área de Química Analítica. Laboratorio R-105. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, AP 55-534. México, D.F. C.P. 09340. Tel: +52 (55) 58 04 46 70. e-mail: alzu.iaf1416@gmail.com, suemi918@xanum.uam.mx.

²Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Área de Química Inorgánica. Laboratorio R-103. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, AP 55-534. México, D.F. C.P. 09340. Tel: +52 (55) 58 04 46 70 Ext 4913.

Resumen

Se determinaron las constantes de los equilibrios ácido base que pueden ser obtenidos experimentalmente en metanol del compuesto 2-bencil-7-(furan-3-il)-3-N-morfolino-6-((tetrahidrofuran-2-il)metil)-6,7-dihidro-5H-pirrolo [3,4-b]piridin-5-ona (simbolizado como PP en este trabajo), el cual tiene una estructura de pirrolo[3,4-b]piridin-5-ona. El estudio se hizo por espectrofotometría de absorción UV-visible. Además, una propiedad interesante en estos compuestos es su fotoluminiscencia, por ello se obtuvieron las condiciones experimentales óptimas (intervalo dinámico lineal, rendijas (*slits*) de excitación y emisión y longitudes de onda de emisión y excitación) para un estudio de especiación posterior por medio de esta técnica.

Introducción

Las pirrolo[3,4-b]piridin-5-onas son compuestos heterocíclicos pertenecientes al grupo de las pirrolopiridinas, cuya estructura está presente en diversos productos que exhiben propiedades benéficas para la salud ^[1,2], además de ser análogos de las isoindolin-1-onas (Figura 1).

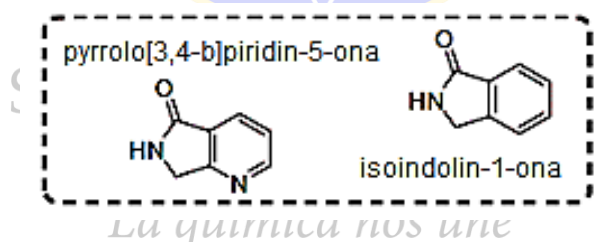


Figura 1. Estructura molecular de las pirrolo[3,4-b]piridin-5-onas y de las isoindolin-1-onas.

Además de las posibles propiedades benéficas a la salud, también se le pueden atribuir propiedades ópticas y tecnológicas, debido a que compuestos como el llamado PP (Figura 2) tienen propiedades luminiscentes

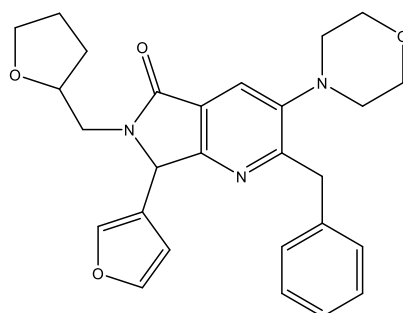


Figura 2. Estructura del compuesto 2-bencil-7-(furan-3-il)-3-N-morfolino-6-((tetrahidrofuran-2-il) metil)-6,7-dihidro-5H-pirrolo[3,4-b]piridin-5-ona, que en este trabajo se simboliza por PP.

Exposición

La finalidad de estudiar este compuesto experimentalmente es obtener algunas condiciones a las cuales se pueden trabajar este tipo de compuestos y esencialmente estudiar si es posible evidenciar las propiedades ácido base del núcleo pirrolo[3,4-b]piridin-5-ona y sus sustituyentes.

El estudio experimental se realizó en metanol, debido a que es un compuesto que no es soluble en agua, el compuesto tiene una pureza del 99%, fue sintetizado por el grupo de trabajo de Química Orgánica de la UAM-Iztapalapa (Morales-Salazar, González-Zamora, Islas-Jácome).

1. Obtener las condiciones experimentales óptimas de su estudio
2. Caracterización fisicoquímica en metanol

Discusión de resultados

Espectroscopia de absorción UV-visible

Los espectros de absorción mostrados en la Figura 3 fueron tratados con el algoritmo de análisis de componentes principales que muestra que es suficiente tomar 3 o 4 componentes para reconstruir prácticamente toda la información relevante en dichos espectros. Con esta información podemos concluir que están presentes en el sistema 3 o 4 especies que tiene un coeficiente de absorptividad diferente.

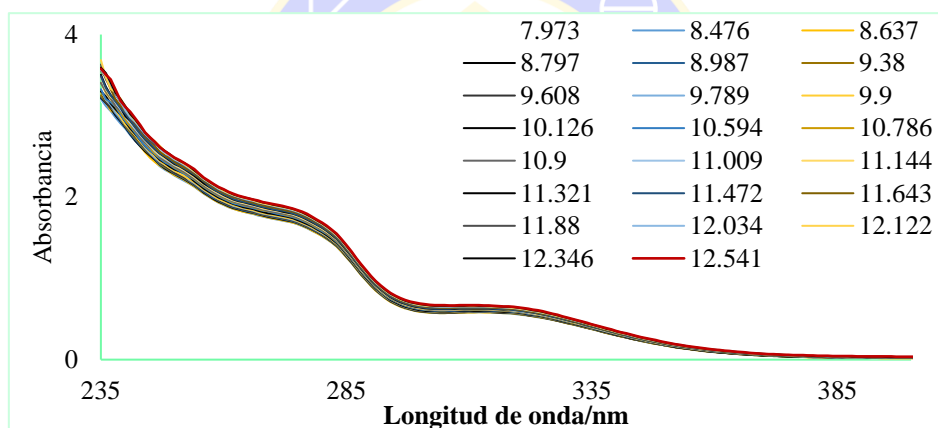


Figura 3. Espectros de absorción de la valoración de una solución 3.58×10^{-4} M del compuesto H_2PP^{2+} en metanol con adiciones de NaOH 1M, el pH inicial es el pH de disolución.

Entonces los mismos espectros de absorción se alimentaron al programa SQUAD [3]. Con dicho programa se ajustan los espectros de absorción a partir de un modelo químico propuesto, la ley de aditividad y las leyes de Beer para cada especie que absorbe luz.

Equilibrios considerados para el ajuste en el programa computacional SQUAD.

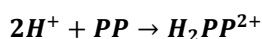
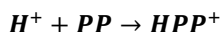


Tabla 1. Constantes de equilibrio obtenidas para el ajuste de los espectros de absorción de la Figura 3

Equilibrio	Log β	σ ajuste
$H^+ + PP \rightarrow HPP^+$	11.302±0.018	6.7843e-03
$2H^+ + PP \rightarrow H_2PP^{2+}$	20.365±0.072	

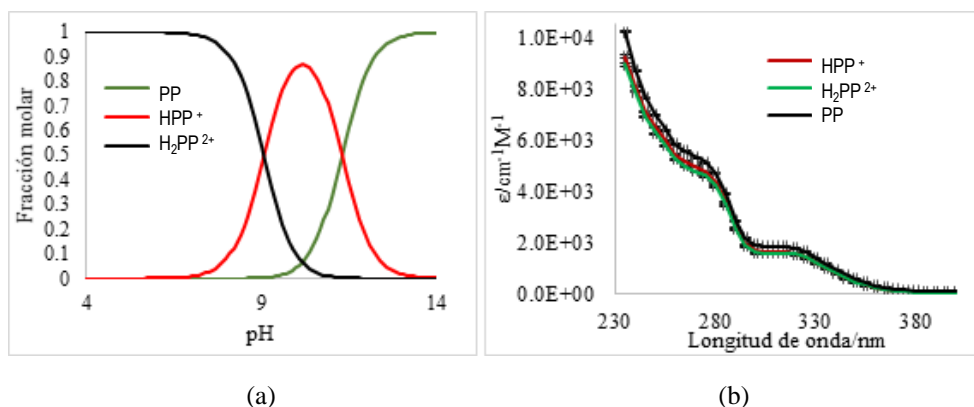


Figura 4. a) Diagrama de distribución de las especies de PP. b) Coeficientes de absorptividad molar de las especies de PP.

Se obtienen buenos ajustes con un modelo de dos equilibrios, las constantes de equilibrio obtenidas para dicho modelo se muestran en la Tabla 1, en tanto que el diagrama de distribución de especies para las condiciones de las disoluciones preparadas y las constantes de equilibrio de la Tabla 1, así los coeficientes de absorptividad calculados para las especies que se encuentran en el sistema se presentan en la Figura. 4.

Con los coeficientes de absorptividad molar, proporcionados por el programa computacional SQUAD se obtienen los espectros de absorción ajustados y por ende las curvas de absorbancia en función del pH que se muestran en la Figura 5

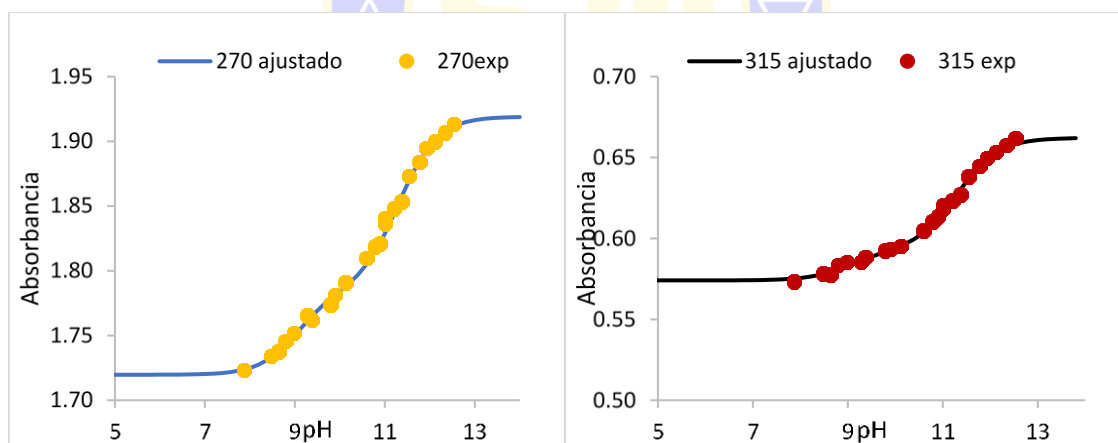


Figura 5. Comparación de curvas absorbancia como función de pH, calculados a partir del modelo refinado por el programa computacional SQUAD (líneas continuas) con los datos de absorbancia obtenidos experimentalmente (marcadores); a dos longitudes de onda: a) 270 nm. b) 315 nm.

Como podemos verificar existe un buen ajuste a concentraciones diferentes, aunque los valores de pK_a son altos hay que tomar en cuenta que el medio de disolución no es acuoso por lo tanto las reacciones ácido-base también se verán afectadas.

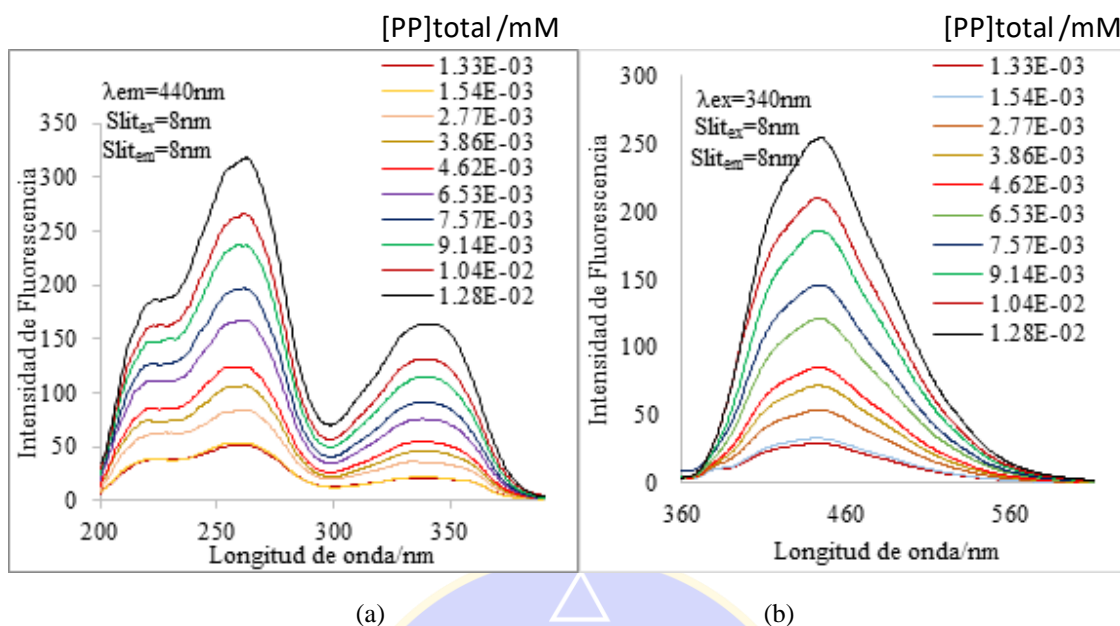


Figura 5. Espectros de fotoluminiscencia del compuesto PP, en el intervalo de concentraciones $1.33 \times 10^{-3} \text{mM} < [\text{PP}]_{\text{total}} < 1.28 \times 10^{-2} \text{mM}$ (a) Espectros de excitación, (b) Espectros de emisión.

Fluorescencia molecular

Otra opción fue el uso de Espectroscopia de fluorescencia molecular, debido a que es un equipo de alta sensibilidad se realizó primero una curva de calibración para verificar la relación lineal entre el factor de respuesta (intensidad de fluorescencia) y la concentración, es decir el intervalo dinámico lineal.

A continuación, se muestran los espectros de excitación y emisión del compuesto PP a diferentes concentraciones.

Al estudiar el comportamiento de la relación de la intensidad de fluorescencia con la concentración, por medio del ajuste de dicha relación por medio regresión lineal usando mínimos cuadrados, en diferentes intervalos de concentración, se obtienen los mejores resultados de ajuste en la Tabla 2.

Tabla 2. Intervalo dinámico lineal a partir de espectros de excitación y emisión de fluorescencia del compuesto PP.

Espectro	Longitudes de onda (λ)	Intervalo de concentraciones / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Coefficiente de correlación (R^2)
Excitación	$\lambda_{\text{ex}} = 260 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 445 \text{ nm}$	$1.33 < [\text{PP}]_{\text{total}} < 6.53$	0.9994
Emisión	$\lambda_{\text{ex}} = 260 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 445 \text{ nm}$	$1.33 < [\text{PP}]_{\text{total}} < 6.53$	0.9991

El intervalo lineal puede considerarse tal que: $1.33 \mu\text{M} < [\text{PP}]_{\text{total}} < 6.53 \mu\text{M}$. Éste será el intervalo a considerar para estudios posteriores de especiación por fotoluminiscencia utilizando el programa SQUAD.

Conclusiones

Se ha obtenido una primera evaluación de las constantes de acidez del compuesto PP, que contiene el núcleo pirrolo[3,4-b]piridin-5-ona, en metanol a partir de datos espectrofotométricos; con ayuda del programa computacional SQUAD.

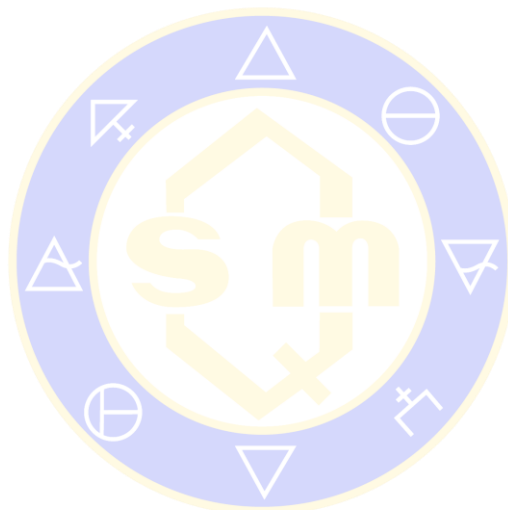
Se han obtenido las condiciones experimentales de concentración, así como longitud de onda de excitación y emisión óptimas para una posterior evaluación de las constantes de acidez.

Bibliografía

[1] Panarese J, Cho H, Adams J, Garcia-Barrantes P, Chang S, Morrison R, Blobaum A, Niswender C, Stauffer S, Conn J, Lindsley , Further optimization of the M1 PAM VU0453595: Discovery of novel heterobicyclic core motifs with improved CNS penetration *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 26, **2016**. 3822–3825.

[2] Islas-Jácome A, Rentería-Gómez A, González-Zamora E, Jiménez-Halla O, Gámez-Montaña R. Selective reaction route in the construction of the pyrrolo[3,4-b]pyridin-5-one core from a variety of 5-aminoxazoles and maleic anhydride. A DFT study. *Tetrahedron Letters*. 57, **2016**, 3496–3500.

[3] Leggett, D. J., *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*. Chap. 6. Plenum. Nueva York (1985)



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”